

Dissertation

Über die Ethoxylierung von Octanol im Mikrostrukturreaktor

Von der Fakultät 4: Energie-, Verfahrens- und Biotechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Matthias Michael Rupp
geboren am 11. Dezember 1983 in Karlsruhe

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Elias Klemm

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Ulrich Nieken

Tag der mündlichen Prüfung: 18.03.2015

Institut für Technische Chemie, Universität Stuttgart

2015

Zusammenfassung

Die basisch katalysierte ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid mit Octanol (Ethoxylierung) wurde in einem kontinuierlich betriebenen Mikrostrukturreaktor untersucht um die Kinetik dieser Reaktion unter intensivierten Bedingungen zu bestimmen. Die Reaktion wurde homogen in der Flüssigphase durchgeführt, bei Drücken bis 100 bar und Temperaturen im Bereich von 130 °C bis 240 °C.

Für die Propagationsreaktion wurde eine Aktivierungsenergie von 73 kJ/mol gefunden. Es wurde gezeigt, dass die Produktverteilung im Mikrostrukturreaktor von Protonenübertragungsreaktionen beeinflusst wird. Diese können im konventionellen Semibatchverfahren nicht beobachtet werden.

Weiterhin wurde die Anwendbarkeit der Mikroreakorttechnologie für die industrielle Produktion von Alkohol-Ethoxylaten ausgelotet. Potentiell kann damit die Raum-Zeit-Ausbeute dieser Reaktion um den Faktor 500 gesteigert werden.

Abstract

The base catalyzed ring opening polymerization of ethylene oxide with octanol (ethoxylation) was investigated in a continuous microstructured reactor in order to determine the kinetics of this reaction under intensified conditions. The reaction was studied in homogeneous liquid phase, at pressures up to 100 bar and temperatures from 130 °C to 240 °C.

An activation energy of 73 kJ/mol was found for the propagation reaction. It could be shown that the product distribution is influenced by proton transfer reactions, which cannot be observed in the conventional semibatch process.

In addition, the feasibility of microreaction technology for the industrial production of alcohol ethoxylates was evaluated. The use of this technology promises a 500-fold increase in space time yield.

Danksagung

Zu der vorliegenden Arbeit haben viele Personen beigetragen, denen ich an dieser Stelle danken möchte:

Zu besonderem Dank bin ich Prof. Dr. Elias Klemm verpflichtet, der es mir ermöglichte, diese Dissertation an seinem Institut anzufertigen. Wenn Probleme auftraten, nahm er sich stets Zeit für ausführliche und hilfreiche Diskussionen, er ermöglichte ein unkompliziertes Arbeiten und unterstützte mich mit hilfreichen Anmerkungen und Korrekturen bei der Veröffentlichung zweier Paper und bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt weiterhin Dr. Wulf Ruback, der maßgebliche Impulse für die Richtung der Arbeit gab und wertvolle Unterstützung bei Planung, Aufbau und Betrieb der Versuchsanlage leistete. Er steuerte Daten und Arbeitsanweisungen aus der betrieblichen Praxis bei und lieferte in Diskussionen wichtige Anregungen. Außerdem danke ich Uwe Kaltwasser sowie Berthold Breman und insgesamt Sasol Germany für die fruchtbare und sehr angenehme Zusammenarbeit und für die Hilfe, auf die ich jederzeit zählen konnte.

Danken möchte ich auch den Studenten, die mich während meiner Zeit am Institut unterstützten. Insbesondere Felix Neher, der mir im Rahmen seiner Diplomarbeit viele experimentelle Arbeiten abnahm, Pascal Hermann, der als Hiwi an der Fertigstellung der Versuchsausrüstung mitwirkte und im Forschungspraktikum das kinetische Modell weiterentwickelte, sowie Nicole Taylor, die im Rahmen eines DAAD-Rise Studentenaustauschs wichtige theoretische Arbeit leistete. Außerdem danke ich Maria Dulneva, die ihre Bachelorarbeit bei mir anfertigte, Luke Zhu, ebenfalls DAAD-Rise, und Nancy Cantu, die mir als Hiwi bei der Versuchsdurchführung half.

Ich danke allen Mitarbeitern des Instituts, die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben. Insbesondere danke ich Andreas Stieber für die Werkstattarbeiten, Ingo Nägele für den IT-Support, Matthias Wustlich, der für die Elektrik meiner Versuchsanlage verantwortlich war, Herrn Röhm für die Glasbläserarbeiten, Matthias Scheibe für die institutsinterne Logistik, Heike Fingerle für die ICP-Messungen, Dr. Michael Hunger für anregende Diskussionen und den Sekretärinnen Frau Albrecht und Frau Favaro, für ihre organisatorische Unterstützung.

Meinen Mit-Doktoranden danke ich für die schöne Zeit, die ich mit ihnen am Institut und auch in der Freizeit hatte, für die Feierabendbiere, die hilfreichen Gespräche und für die praktische Unterstützung. Allen voran Tobias Holl, Gregor Näfe, Matthias Aimer, Frank Salzbauer und Dominic Santi, aber auch allen anderen, ohne die das Anfertigen dieser Arbeit

wesentlich weniger Spaß gemacht hätte.

Zu guter Letzt danke ich meinen Eltern, die mich während meines gesamten Studiums und während der Zeit meiner Doktorarbeit stets ermunterten und unterstützt haben. Ein besonderer Dank gilt meiner Mutter für das Korrekturlesen.

Abbildungsverzeichnis	ix
Tabellenverzeichnis	xi
Symbole und Abkürzungen	xii
Griechische Symbole	xii
Symbole	xiii
Abkürzungen	xv
Indizes	xv
1. Einleitung	1
2. Theorie und Stand des Wissens	3
2.1. Alkohol-Ethoxylate	3
2.1.1. Historischer Überblick	3
2.1.2. Technik des Ethoxylierungsprozesses	4
2.1.3. Mechanismus der Ethoxylierungsreaktion	6
2.1.4. Verteilung der Ethoxylat-Homologen im Produkt	9
2.1.5. Kinetik der Ethoxylierungsreaktion	12
2.1.6. Reaktionsenthalpie	15
2.1.7. Mischbarkeit Ethylenoxid–Fettalkohol	15
2.1.8. Dichte der Reaktionsmischung	16
2.1.9. Analyse von Alkohol-Ethoxylaten	17
2.2. Mikrostrukturreaktoren zur Prozessintensivierung	18
2.2.1. Auslegung von Mikrostrukturreaktoren	19
2.2.2. Wärmetransport in Mikrostrukturreaktoren	20
2.2.3. Thermisches Durchgehen exothermer Reaktionen	21
2.2.4. Kriterien zur Reaktorstabilität	22
2.3. Numerische Reaktormodellierung	24
2.3.1. Modellannahmen	25
2.3.2. PFR-Verhalten	25

2.3.3. Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten	26
2.3.4. Bilanzgleichungen	27
3. Experimenteller Teil	29
3.1. Apparaturen und Methoden	29
3.1.1. Reaktorauswahl	29
3.1.2. Versuchsapparatur für die Ethoxylierungsreaktion	30
3.1.3. Bedienung der Versuchsanlage	33
3.1.4. Analyse der Ethoxylate mittels Gaschromatographie	34
3.1.5. Verwendete Chemikalien	34
3.2. Kinetisches Modell und Reaktormodell	35
3.2.1. Modellannahmen	35
3.2.2. Protonentransfer-Modell	36
3.2.3. Protonentransfergleichgewicht-Modell	37
3.3. Durchgeführte Versuche	37
3.3.1. Validierung des Versuchsaufbaus	38
3.3.2. Mischbarkeit Ethylenoxid–Fettalkohol	39
3.3.3. Dichte der Reaktionsmischung	41
3.3.4. Einfluss der Reaktorgeometrie	41
3.3.5. Kinetische Messungen	43
4. Ergebnisse und Diskussion	47
4.1. Physikalische Eigenschaften der Reaktionsmischung	47
4.1.1. Mischbarkeit von Ethylenoxid mit Fettalkoholen	47
4.1.2. Dichte der Ethylenoxid/Octanol/Ethoxylatmischung	47
4.2. Validierung des Versuchsaufbaus	50
4.2.1. Produktanalytik	50
4.2.2. Reproduzierbarkeit der Messergebnisse	51
4.3. Überprüfung der Modellannahmen zum Reaktor	53
4.3.1. Mischergeometrie und Mischtemperatur	53
4.3.2. Reaktorlänge und Volumenstrom	58
4.3.3. Reaktordurchmesser	60
4.3.4. Grenzen des stabilen Reaktorbetriebs	62
4.4. Produktverteilung im kontinuierlichen Reaktor	64
4.4.1. Vergleich von Semibatch und Rohrreaktor	64
4.5. Reaktionskinetik der Ethoxylierung	67
4.5.1. Einfluss der Katalysatorkonzentration	68
4.5.2. Bestimmung der Kinetikparameter	69
4.5.3. Temperaturabhängigkeit der Homologenverteilung	76
4.6. Robustheit der Ergebnisse	76
4.6.1. Einfluss der GC-Responsefaktoren	78
4.6.2. Einfluss des Eduktstromverhältnisses	79
4.7. Stabilitätskriterien zur Abschätzung des Hotspot-Verhaltens	80
4.8. Potential zur Prozessintensivierung	83
4.9. Komplexierung des Kations durch Kronenether	84

5. Zusammenfassung	89
Literatur	91
Anhang A. Abschätzung des PFR-Verhaltens	A1
Anhang B. Zusätzliche Berechnungen für die Abschätzkriterien	A2
Anhang C. Verwendete Stoffdaten	A4
C.1. Wärmekapazität c_P der Reaktionsmischung	A4
C.2. Wärmeleitfähigkeit	A4
C.3. Viskosität	A5
Anhang D. Matlab-Programmcode	A6
D.1. Main.m	A6
D.2. lsq_isotherm.m	A9
D.3. ddz_isotherm.m	A10
D.4. rho.m	A12
D.5. rhoP.m	A13
D.6. Daten.m	A14
Anhang E. Retentionszeiten und Responsefaktoren	A15
Anhang F. Originaldaten der Ethoxylierungsversuche	A16

Abbildungsverzeichnis

2.1. Reaktoren zur Ethoxylierung	5
2.2. Intramolekulare Komplexbildung des Kalium-Kations	9
2.3. Literaturwerte zur Produktverteilung	10
2.4. Homologenverteilung für die sauer und die basisch katalysierte Ethoxylierung	11
2.5. Arrheniusplots der Alkohol-Ethoxylierung: Literaturwerte	14
2.6. Dampfdruckkurve von Ethylenoxid	16
2.7. Semenov-Diagramm zum thermischen Durchgehen	21
2.8. Modellvorstellung des Temperaturverlaufs im Reaktor	22
2.9. Schematischer Temperaturverlauf als Funktion der Reaktorlänge bei exothermen Reaktionen.	24
2.10. Geschwindigkeitsprofil der verschiedenen Strömungsformen im Rohrreaktor	25
2.11. Schema des differentiellen Bilanzraums im idealen PFR	28
3.1. Fließbild des Versuchsaufbaus	31
3.2. Fertiger Versuchsaufbau im Abzug	32
3.3. Interdigital-Mikromischer SIMM-V2	32
3.4. Druckkammer mit Schaugläsern	40
4.1. Mischbarkeit von Ethylenoxid mit Octanol bzw. Octadecanol bei 200 °C	48
4.2. Dichte von Ethylenoxid/Octanol-Mischungen bei 100 bar	49
4.3. Typisches Gaschromatogramm von Alkohol-Ethoxylaten	51
4.4. Bestimmung der GC-Responsefaktoren	52
4.5. Responsefaktoren berechnet nach Geissler [68]	52
4.6. Relative Messabweichungen der einzelnen Ethoxylat-Homologen	54
4.7. Vergleich des Umsatzes von Interdigital-Mikromischer und T-Mischer	55
4.8. CFD-Simulation des verwendeten T-Mischers	56
4.9. Vergleich der Produktverteilung von Interdigitalmischer und T-Mischer	57
4.10. Einfluss der Mischtemperatur auf den Ethylenoxid-Umsatz im Interdigitalmischer	58
4.11. Einfluss der Mischtemperatur auf die Homologenverteilung	59
4.12. Einfluss der Mischtemperatur auf die Produkteigenschaften	59
4.13. Umsatz-Verweilzeit-Verlauf für verschiedene Volumenströme	60

4.14. Stoffmengenanteile ausgewählter Ethoxylat-Homologen als Funktion der Verweilzeit	61
4.15. Einfluss des Reaktordurchmessers	63
4.16. Thermisches Durchgehen	64
4.17. Einfluss der Reaktionsführung auf die Produktverteilung	65
4.18. Simulation der Reaktionsgeschwindigkeiten von Propagation und Protonenübertragung am Reaktoreinlass	66
4.19. Vergleich des Gleichgewichts-Modells („Sim EQ“) mit dem Protonentransfermodell („Sim PT“)	67
4.20. Umsatz-Verweilzeitkurven für verschiedene Katalysatorkonzentrationen	68
4.21. Anfangssteigungen aus Tabelle 4.3 als Funktion der Katalysatormenge κ	70
4.22. Anteil der verschiedenen Ethoxylatspezies als Funktion der Verweilzeit	71
4.23. Gemessene und simulierte Molanteile der verschiedenen Alkoholspezies als Funktion der Verweilzeit	72
4.24. Arrheniusplot der Propagationsreaktion	73
4.25. Vergleich der Kinetikdaten aus der Literatur mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten	74
4.26. Arrheniusplot der Protonenübertragungsreaktion	75
4.27. Aktivierungsenergie des Protonentransfers als Funktion von ε_0	76
4.28. Verhältnis r_{PT}/r_P in Abhängigkeit von der Temperatur	77
4.29. Gemessene Produktverteilungen für verschiedene Temperaturen	77
4.30. Responsefaktoren R_i aus der Literatur und angepasst an gemessene Daten	78
4.31. Einfluss der GC-Responsefaktoren auf den Arrheniusplot	79
4.32. Arrheniusplots der Geschwindigkeitskonstanten bei Annahme von abweichenden ε_0	81
4.33. Temperaturverlauf im Reaktor in Abhängigkeit vom Kapillardurchmesser	83
4.34. Simulierter Ethylenoxid-Umsatz als Funktion der Verweilzeit	84
4.35. Ethylenoxidumsatz mit und ohne Kronenetherzugabe	85
4.36. Umsatzverläufe in Anwesenheit von Kronenether	86
4.37. Arrheniusplot der Ethoxylierung mit und ohne Kronenether	87
4.38. Aktivierungsenergie der Polymerisation von Propylenoxid	87
4.39. Protonenübertragung zwischen Alkohol und Alkoholat-Anion	87

Tabellenverzeichnis

2.1. Propagationskinetik der Alkohol-Ethoxylierung: Literaturwerte	13
2.2. Standardbildungsenthalpien	15
2.3. Spezifische Wärmeabfuhrleistung verschiedener Reaktoren	20
4.1. Ermittelte Dichten für Octanol-Ethylenoxid-Mischungen	49
4.2. Versuchsbedingungen und Umsätze der Reproduktionsmessungen	53
4.3. Anfangssteigung der Umsatz-Verweilzeitkurven für verschiedene Versuchsbedingungen	69
4.4. Geschwindigkeitskonstanten k_P und k_{PT}	71
4.5. Kinetische Parameter der Ethoxylierung von Octanol	74
4.6. Kinetische Parameter, bestimmt mit modifizierten GC-Responsefaktoren	79
4.7. Kinetische Parameter, bestimmt mit Annahme von abweichenden ε_0	80
4.8. Kritische Reaktordurchmesser für die Hotspot-Bildung	82
4.9. Geschwindigkeitskonstanten k_P und k_{PT} bei Kronenetherzugabe	86
E.1. Retentionszeiten und Responsefaktoren der Ethoxylat-Homologen im Gaschromatogramm.	A15
F.1. Versuchsbedingungen der einzelnen Messpunkte	A17
F.2. Molanteile der einzelnen Ethoxylatspezies	A26

Symbole und Abkürzungen

Griechische Symbole

Kurzzeichen	Einheit	Bedeutung
ΔH_f^0	J/mol	Standardbildungsenthalpie
ΔH_r^0	J/mol	Standardreaktionsenthalpie
Δp	Pa	Druckverlust
ε	-	Ethoxyierungsgrad, Verhältnis Ethylenoxid zu Octanol
ε_0	-	Verhältnis Ethylenoxid zu Octanol $\dot{n}_{EO,0}/\dot{n}_{Oct,0}$ am Reaktoreinlass, theoretischer Ethoxyierungsgrad bei Vollumsatz
ε_{akt}	-	aktueller, mittlerer Ethoxyierungsgrad
η	kg/m/s	dynamische Viskosität
κ	mol-%	Octanolat-Anteil in der Octanol/Octanolat-Mischung
λ	W/m/K	spezifische Wärmeleitfähigkeit
ρ	kg/m ³	Dichte
τ	s	Verweilzeit
ϑ	°C	Celsius-Temperatur

Symbole

Kurzzeichen	Einheit	Bedeutung
A	m^2	Fläche
A_{Peak}	a. u.	Peakfläche im Chromatogramm
B_o	-	Bodensteinzahl
c	mol/m^3	Molare Konzentration
c_P	$\text{J}/\text{kg}/\text{K}$	Wärmekapazität
D	m^2/s	Diffusionskoeffizient
d	m	Durchmesser, Reaktordurchmesser
E_A	kJ/mol	Aktivierungsenergie
$E_{A,P}$	kJ/mol	Aktivierungsenergie der Propagationsreaktion
$E_{A,PT}$	kJ/mol	Aktivierungsenergie der Protonenübertragung
f	-	Faktor
i	-	Spezies i
K	-	Gleichgewichtskonstante
k	$m^3/\text{mol}/\text{s}$	Geschwindigkeitskonstante
k_P	$m^3/\text{mol}/\text{s}$	Geschwindigkeitskonstante der Propagationsreaktion
k_{PT}	$m^3/\text{mol}/\text{s}$	Geschwindigkeitskonstante der Protonenübertragung
k_∞	$m^3/\text{mol}/\text{s}$	Präexponentieller Faktor
k_W	$\text{W}/m^2/\text{K}$	Koeffizient des Wärmeübergangs an die Reaktorwand
L	m	Reaktorlänge
M	kg/mol	Molare Masse
M_{Prod}	kg/mol	Mittlere Molmasse der Produktmischung
m	kg	Masse
N	-	Anzahl
n	mol	Stoffmenge
n_i	mol	Stoffmenge der Spezies i in der GC-Probe
\dot{n}	mol/s	Stoffmengenstrom
N_K	-	Anzahl an Reaktionskanälen
$\left[\frac{O}{C}\right]_i$	-	Sauerstoff- zu Kohlenstoff-Verhältnis im Molekül i
p	Pa	Druck
Pe_{ax}	-	axiale Péclet-Zahl
R	$\text{J}/\text{mol}/\text{K}$	allgemeine Gaskonstante
R	-	Responsefaktor für die Gaschromatographie
r	$\text{mol}/m^3/\text{s}$	Reaktionsgeschwindigkeit
r_P	$\text{mol}/m^3/\text{s}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Propagationsreaktion
$r_{P,i}$	$\text{mol}/m^3/\text{s}$	Reaktionsgeschwindigkeit des i -ten Propagationsschritts
r_{PT}	$\text{mol}/m^3/\text{s}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Protonenübertragung
Re	-	Reynoldszahl
T	K	Absolut-Temperatur
t	s	Zeit, Zeitkonstante
t_{Diff}	s	Zeitkonstante der Diffusion
t_{WL}	s	Zeitkonstante der Wärmeleitung

Symbole

u	m/s	Geschwindigkeit
V	m ³	Volumen
V_R	m ³	Reaktionsvolumen
\dot{V}	m ³ /s	Volumenstrom
\dot{V}_0	m ³ /s	Volumenstrom am Reaktoreinlass
X	-	Umsatz
x	-	Massenanteil
X_{EO}	-	Ethylenoxid-Umsatz
x_i	-	Massenanteil der i-ten Spezies
z	m	axiale Koordinate

Abkürzungen

Kurzzeichen	Bedeutung
AO	Alkylenoxid (Ethylenoxid oder Propylenoxid)
ECN	effektive Kohlenstoffzahl
EG	Ethylenglycol
EO	Ethylenoxid
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas
PFR	idealer Rohrreaktor mit Pfropfenströmung
RI-Detektor	Brechungsindexdetektor
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute
SFC	überkritische Fluidchromatographie
TEG	Triethylenglycol
UV/Vis	UV/Vis-Detektor

Indizes

Kurzzeichen	Bedeutung
0	Reaktoreingang
akt	aktueller Wert
ax	axiale Richtung
calc	berechnete Größe
char	charakteristische Abmessung
crit	kritische Größe
Diff	Diffusion
EO	Ethylenoxid
exp	experimentell bestimmte Größe
<i>i</i>	Spezies <i>i</i>
IP	Ionenpaar
K	Reaktionskanal
K ⁺	Kalium-Kation
Krone	Kronenether
Lit	Literaturwert
Mess	Messstrecke
Misch	Mischung
Mix	Reaktionsmischung
mod	modifiziert
Oct	Octanol
P	Propagationsreaktion

PT	Protonenübertragungsreaktion
Peak	Peak im Chromatogramm
Prod	Produkt
R	Reaktor
r	Reaktion
rel	relativ
R[EO] _i OH	Alkoholspezies i
R[EO] _i O ⁻ K ⁺	Alkoholatspezies i
St	Interner Standard
W	Wand
WL	Wärmeleitung

Die Produktivität schneller, exothermer Flüssigphasenreaktionen lässt sich deutlich steigern, wenn diese vom konventionellen Semibatchbetrieb auf eine kontinuierliche Prozessführung unter intensivierten Bedingungen umgestellt werden. Dabei werden die Reaktionen bei höheren Temperaturen und Drücken durchgeführt als im konventionellen Fall; es wird versucht, auf Lösemittel zu verzichten und die Edukte nach Möglichkeit stöchiometrisch einzusetzen. Für diese Art der Reaktionsführung wurde von Hessel et al. [1] der Begriff „neue Prozessfenster“ geprägt. Ziel dieser Maßnahmen ist eine Steigerung der spezifischen Produktionsrate.

Die Produktivität konventioneller Rührkesselreaktoren ist oftmals durch die darin maximal erzielbare Wärmeabfuhrleistung limitiert. Schnelle exotherme Reaktionen müssen durch geeignete Maßnahmen so verlangsamt werden, dass die Wärmeentwicklung kontrollierbar bleibt. Eine Erhöhung der Reaktionsraten durch die oben beschriebenen „neuen Prozessfenster“ kann daher nur zu Produktivitätssteigerungen führen, wenn gleichzeitig die spezifische Wärmeabfuhrleistung verbessert wird.

Eine Möglichkeit dafür stellen mikrostrukturierte Reaktoren dar. Dabei handelt es sich um Reaktoren, die mindestens eine charakteristische Abmessung, dies ist in der Regel der Kanaldurchmesser, im Bereich kleiner als 1 mm besitzen. Dies bewirkt, dass das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis A_W/V_R von Mikrostrukturreaktoren um mehrere Größenordnungen höher ist als das von konventionellen Rührkesseln oder Rohrreaktoren. Die damit einhergehenden hohen spezifischen Wärmeabfuhraten und die kleinen Mengen an Reaktanden im Reaktor verbessern die Prozesssicherheit in Bezug auf Explosionsschutz, thermisches Durchgehen und Gefährdung durch eventuell austretende toxische Verbindungen [2, 3].

In der vorliegenden Arbeit wurde die anionische ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid („Ethoxylierung“) mit Octanol untersucht, um das Potential der „neuen Prozessfenster“ zu testen. Dazu wurde die Reaktion kontinuierlich in einem Mikrostrukturreaktor betrieben. Die Reaktion ist stark exotherm mit einer Reaktionsenthalpie von $\Delta H_r^0 = -95$ kJ pro Mol umgesetzt Ethylenoxid. Da der Prozess ohne Lösemittel abläuft, werden theoretisch adiabate Temperaturerhöhungen von einigen 100 K erreicht.

Diese Reaktion wird im industriellen Maßstab zur Produktion von Ethoxylaten, einer Klasse von nichtionischen Tensiden, eingesetzt. Nach dem konventionellen Verfahren werden sie im

Semibatchprozess in einem gekühlten Rührkessel bei moderaten Drücken bis maximal 5 bar und Temperaturen im Bereich von 130 °C bis 180 °C hergestellt. Dabei wird die Geschwindigkeit der Wärmefreisetzung kontrolliert, indem Ethylenoxid langsam in den Reaktor eindosiert wird. Dies führt zu langen Batchzeiten und einer niedrigen spezifischen Produktivität der Reaktoren.

In der Literatur gibt es nur sehr wenige Veröffentlichungen, die sich mit kontinuierlichen Ethoxylierungen befassen. In verschiedenen Arbeiten wurden Rohrreaktoren mit einem Innendurchmesser von mehreren Millimetern bei höheren Drücken (30 bar bis 200 bar) betrieben. Dabei wurden starke Hotspots von deutlich über 100 °C beobachtet [4–6], die sich sehr nachteilig auf die Produktqualität auswirken. Ein konstanter stabiler Reaktorbetrieb ist so nicht möglich.

In jüngerer Zeit wurden in mehreren Patenten Hochdruckprozesse in mikrostrukturierten Reaktoren für die Produktion von Ethoxylaten vorgeschlagen. Dabei geht man davon aus, dass die deutlich verbesserte Wärmeübertragung in Mikrokanälen einen effizienten und kontrollierbaren Betrieb ermöglicht [7–9]. Wissenschaftliche Veröffentlichungen, die diese Behauptung stützen, konnten allerdings nicht gefunden werden.

Die Kinetik der Ethoxylierungsreaktion wurde bisher in der Literatur stets in Semibatch-Reaktoren bis zu einer Temperatur von maximal 200 °C untersucht. Theoretisch kann die Reaktion auch bei wesentlich höheren Temperaturen bis 250 °C stabil betrieben werden, wenn sie in Mikroreaktoren durchgeführt wird. Durch diese Temperaturerhöhung kann eine deutliche Prozessintensivierung erreicht werden.

Ziel dieser Arbeit war es, die basisch katalysierte Ethoxylierung von Octanol im Mikrostruktureaktor zu untersuchen. Dabei sollte die Kinetik der Reaktion für den kontinuierlichen Hochdruckprozess ermittelt werden, insbesondere bei Temperaturen oberhalb von 200 °C. Für dieses Prozessfenster gibt es bisher keinerlei Daten in der Literatur. Die kontinuierliche Fahrweise im Mikroreaktor ermöglicht außerdem eine detaillierte Betrachtung des Reaktionsmechanismus.

Um aus den Messdaten Kinetikparameter bestimmen zu können, sollte der Prozess in einem numerischen Modell abgebildet werden. Dazu war die Kenntnis des Reaktionsnetzes, aber auch die der Stoffdaten im untersuchten Druck- und Temperaturbereich erforderlich. Sofern letztere nicht aus Literaturdaten ermittelt werden konnten, mussten sie experimentell bestimmt werden.

Die erhaltenen Kinetikparameter sollten genutzt werden, um das Intensivierungspotential von Mikrostruktureaktoren für die Ethoxylierung von Fettalkoholen unter hohem Druck zu ermitteln. Es sollten insbesondere die Grenzen für einen stabilen Reaktorbetrieb sowohl experimentell als auch durch Computersimulationen bestimmt werden und mit entsprechenden Abschätzkriterien verglichen werden.

Theorie und Stand des Wissens

In diesem Kapitel werden der Stand des Wissens in Bezug auf die Ethoxylierungsreaktion sowie die theoretischen Grundlagen für die in dieser Arbeit verwendeten Methoden erläutert. In Abschnitt 2.1 wird detailliert auf die Ethoxylierungsreaktion eingegangen, Abschnitt 2.2 beleuchtet Werkzeuge zur Prozessintensivierung und führt in die Mikroreaktionstechnik ein und Abschnitt 2.3 befasst sich mit der numerischen Modellierung der Ethoxylierung.

2.1. Alkohol-Ethoxylate: Die wichtigste Klasse nichtionischer Tenside

Alkohol-Ethoxylate sind die wichtigsten Vertreter der Klasse der nichtionischen Tenside. Im Vergleich zu ionischen Tensiden haben sie mehrere Vorzüge. Besonders hervorzuheben sind ihre Unempfindlichkeit gegenüber der Wasserhärte und die gute biologische Abbaubarkeit (insbesondere bei unverzweigten Fettalkohol-Ethoxylaten). Außerdem lassen sich ihre Eigenschaften in einem weiten Bereich durch Variation des hydrophoben Molekülteils und der Länge der EO-Kette einstellen [10]. Konventionell werden Alkohol-Ethoxylate diskontinuierlich im Semibatchbetrieb hergestellt, indem Fettalkohole mit Ethylenoxid (EO) bei erhöhten Drücken von 2 bar bis 5 bar und Temperaturen von 140 °C bis 180 °C zur Reaktion gebracht werden.

Im Folgenden werden zunächst kurz die Geschichte der Ethoxylatproduktion und das aktuelle Verfahren zur Ethoxylatherstellung dargestellt (Abschnitte 2.1.1 und 2.1.2), bevor in den Abschnitten 2.1.3 bis 2.1.6 detailliert auf den Mechanismus und die Kinetik der Ethoxylierungsreaktion eingegangen wird.

2.1.1. Historischer Überblick

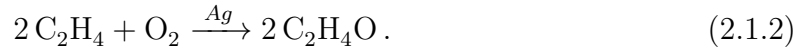
1859 Ethylenoxid wird erstmals von Wurtz [11] beschrieben. Er hatte es durch die Reaktion von 2-Chlorethanol mit KOH hergestellt:



1863 Dem selben Forscher gelingt durch Erhitzen die Polymerisation von Ethylenoxid [12].

1914 Erste industrielle Produktion von Ethylenoxid im Chlorhydrin-Verfahren nach Gleichung (2.1.1) bei der BASF.

1931 Lefort [13] findet einen Katalysator für die direkte Oxidation von Ethylen zu Ethylenoxid:



Dieses Verfahren ersetzt in der Folge den älteren Chlorhydrinprozess.

1933 Die Polymerisation von Ethylenoxid wird als schrittweiser Mechanismus erkannt [14]; erste systematische Katalysatortests [15].

1934 Ethoxylierung von Fettsäuren und Fettalkoholen [16]; die Produkte sind das erste Beispiel für die neue Klasse der nichtionischen Tenside.

1940 Flory [17] leitet eine Formel für die Homologen-Verteilung der Ethoxylate her.

1943 Ein kontinuierlicher Ethoxylierungsreaktor wird patentiert [4]. Das Verfahren kann sich nicht durchsetzen.

2003 Der Verbrauch an Alkohol-Ethoxylaten beträgt ca. $1,1 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$ [18]; etwa 13% der Ethylenoxid-Produktion werden zur Tensidherstellung verwendet.

2005 Patent auf einen kontinuierlichen Mikrostruktureaktor zur Herstellung von Ethoxylaten [9].

2.1.2. Technik des Ethoxylierungsprozesses

2.1.2.1. Reaktionstechnik

Industriell wird die Ethoxylierungsreaktion in der Regel im Semibatchbetrieb durchgeführt. Dabei kommen Rührkesselreaktoren mit einem Volumen von bis zu 50 m^3 zum Einsatz.

Eine Produktionscharge läuft normalerweise folgendermaßen ab [10]:

- Einfüllen des Alkohols in den Rührkessel und Zugabe von wässriger KOH-Lösung.
- Abtrennen des Wassers durch Aufheizen auf ca. 70°C und Anlegen von Vakuum oder Durchspülen mit Stickstoff.
- Inertisieren des Gasraums über der flüssigen Reaktionsmischung mit Stickstoff und Aufheizen auf Reaktionstemperatur. Typische Temperaturen liegen im Bereich von 130°C bis 180°C bei Drücken von maximal 5 bar.
- Die Reaktion wird durch Zugabe des Ethylenoxids gestartet. Dies wird flüssig unterhalb der Oberfläche der Reaktionslösung („unter Spiegel“) eingebracht.
- Nach dem Ende der Ethylenoxid-Zugabe wird die Reaktionstemperatur noch für einige Zeit gehalten, um weitgehend vollständigen Umsatz an Ethylenoxid sicherzustellen. Da Ethylenoxid gesundheitsschädlich ist, müssen Rückstände aufwändig aus dem Produkt entfernt werden.
- Der Reaktor wird entleert, gereinigt und steht dann für die nächste Charge zur Verfügung.

Durch den Betrieb im Rührkessel kann ein weites Spektrum unterschiedlicher Produkte im selben Reaktor hergestellt werden. So können unterschiedlichste Substrate (Fettalkohole und Fettalkoholgemische, Fettsäuren, Phenole und Amine) eingesetzt werden. Es können verschiedenste, auch heterogene Katalysatoren verwendet werden, und es ist möglich, Ethylenoxid und Propylenoxid gemeinsam zur Reaktion zu bringen.

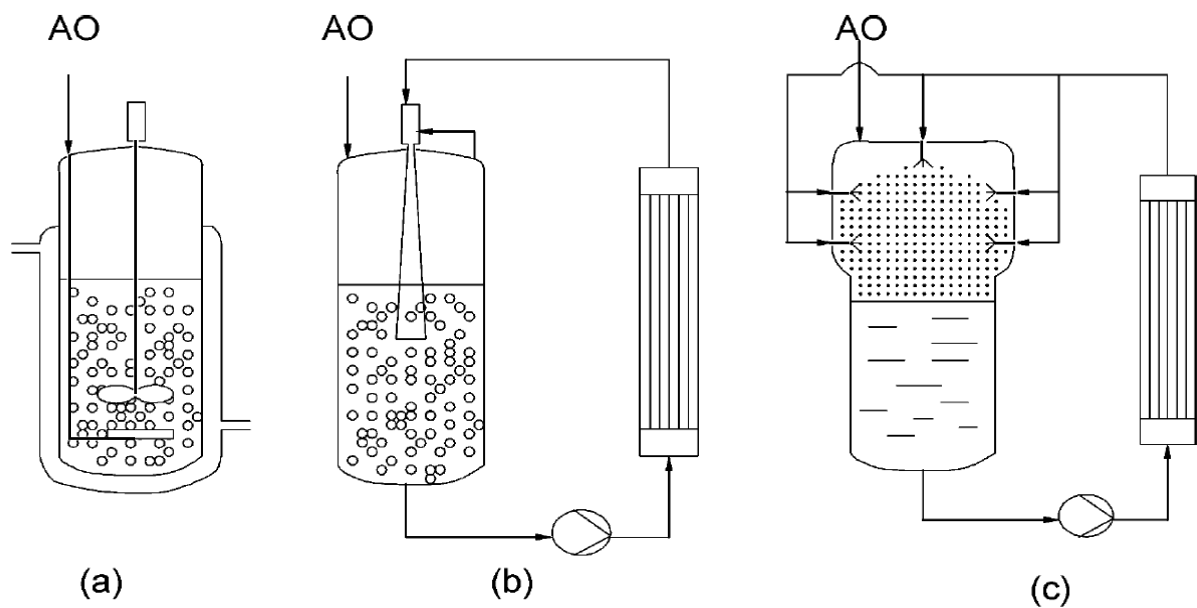


Abbildung 2.1.: Reaktoren zur Ethoxylierung, aus [19].
 (a) Rührkessel, (b) Venturi-Kreislaufreaktor, (c) Sprüh-Kreislaufreaktor

Ein großer Nachteil dieses Verfahrens ist die geringe spezifische Wärmeabfuhrleistung von großen Rührkesselreaktoren. Da die Ethoxylierungsreaktion mit einer Reaktionsenthalpie von $\Delta H_r^0 = -95 \text{ kJ mol}^{-1}$ stark exotherm ist, muss die Reaktionsgeschwindigkeit gering gehalten werden, um ein übermäßiges Aufheizen des Reaktorinhalts zu vermeiden. Praktisch wird dazu die Flussrate von Äthylenoxid geregelt, so dass die Temperatur im Reaktor einen Maximalwert nicht übersteigt. Dadurch ergeben sich lange Reaktionszeiten von mehreren Stunden. Die Raum-Zeit-Ausbeute ist entsprechend gering, außerdem kann sich bei hohen Reaktionstemperaturen bereits gebildetes Produkt nach Gleichung (2.1.10) zersetzen, was zu einer Verfärbung des Produkts führt. Dies ist in aller Regel unerwünscht und muss gegebenenfalls vor dem Verkauf durch geeignete Bleich-Schritte behoben werden.

Gleichzeitig ist der Prozess sicherheitstechnisch problematisch: Gasförmiges Äthylenoxid ist in weiten Bereichen explosiv. Daher muss sichergestellt werden, dass der Gasraum oberhalb der Reaktionsmischung stets mit einem ausreichenden Stickstoff-Partialdruck inertisiert ist. Wird versehentlich zu viel Äthylenoxid in den Reaktor dosiert, besteht die Gefahr eines thermischen Durchgehens. Dabei heizt sich der Reaktorinhalt durch die einsetzende Reaktion unkontrolliert auf, und es kann zu einer Beschädigung oder Zerstörung des Apparates kommen.

Andere Konzepte sehen einen Schlaufenreaktor mit externem Wärmetauscher vor, in dem das Produktgemisch ständig umgepumpt wird. Die Vermischung von Gas und Flüssigkeit erfolgt dabei durch Versprühen der Flüssigkeit (Pressindustria-Prozess) oder mit einer Venturi-Düse (Buss Loop Reactor) [19]. Diese Reaktoren bieten insbesondere Verbesserungen bei der Betriebssicherheit und Wärme- und Stofftransportproblematik. Sie werden ebenfalls bei moderaten Drücken bis 5 bar betrieben. Bei den verwendeten Bedingungen ist Äthylenoxid nur schlecht in der Reaktionsflüssigkeit löslich [20]. Die Äthylenoxid-Konzentration ist gering und limitiert die maximal erzielbare Reaktionsgeschwindigkeit. Dies macht auch in diesem Fall eine große Verweilzeit notwendig.

2.1.2.2. Katalysatoren

In Abwesenheit eines Katalysators polymerisiert reines Ethylenoxid erst bei Temperaturen oberhalb von 200 °C [21]. Wasser oder Alkohole senken die Temperatur, bei der erstmals Polymerisation eintritt, deutlich. Allerdings ist die resultierende Reaktion zu langsam für technische Anwendungen, daher werden verschiedene Katalysatoren verwendet, um sie zu beschleunigen.

In der industriellen Produktion werden meist starke Basen (Kaliumhydroxid oder Kalium-Methanolat) als homogene Katalysatoren eingesetzt. Vorteilhaft sind die geringen Kosten für das Katalysatormaterial, die geringe Menge an gebildeten Nebenprodukten und die Möglichkeit, den Katalysator am Ende der Reaktion zu neutralisieren und im fertigen Produkt zu belassen. Allerdings wird eine relativ breite Homologenverteilung der Ethoxylate erhalten, die wegen des relativ hohen Anteils an nicht umgesetztem Alkohol in manchen Anwendungen Nachteile hat (vgl. Abschnitt 2.1.4).

Prinzipiell kann die Reaktion auch sauer katalysiert ablaufen. Dabei wird zunächst das Ethylenoxid aktiviert (durch Protonierung bei Brønsted-Säuren bzw. durch Elektronentransfer bei Lewis-Säuren), bevor es den Alkohol oder ein weiteres Ethylenoxidmolekül angreift [22]. Zwar erreicht man damit eine wesentlich engere Homologenverteilung im Produkt (siehe Abb. 2.4, S. 11), gleichzeitig entstehen aber große Mengen an Polyethylenglycolen als unerwünschte Nebenprodukte.

Verschiedene Katalysatoren wurden entwickelt, um eine engere Homologenverteilung bei einer geringeren Menge an Nebenprodukten zu erhalten [23–29], siehe Review [30]. Neben homogenen wurden auch heterogene Katalysatoren getestet: Sowohl Metallhalogenide, z. B. KF [31] als auch -oxide wie z. B. CaO [32], ZrO₂ [33], aber auch Ionenaustauscherharze (Amberjet) [34] und Hydrotalcite [35] sind katalytisch aktiv.

2.1.3. Mechanismus der basenkatalysierten Ethoxylierungsreaktion

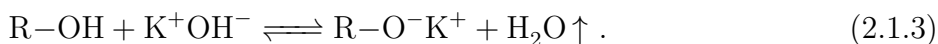
Bei der Ethoxylierung handelt es sich um eine (Poly-)Additionsreaktion von Ethylenoxid an eine OH-Gruppe. Der Mechanismus hängt vom verwendeten Katalysator ab.

In dieser Arbeit wurde ausschließlich Kalium-Octanolat als Katalysator eingesetzt, weshalb hier nur die basisch katalysierte Reaktion ausführlich beschrieben wird. Die Addition von Ethylenoxid erfolgt dabei an eine aktivierte O⁻-Gruppe (Alkoxygruppe), wobei dieses Alkoholat-Anion das Ethylenoxidmolekül S_N2-artig nukleophil angreift und den Ring öffnet.

Zur besseren Übersichtlichkeit werden im Folgenden Ethylenoxid und die C₂H₄O-Gruppe mit „EO“ abgekürzt und die unpolare Alkankette (C₈H₁₇) mit „R-“.

2.1.3.1. Hauptreaktionen

Katalysatorherstellung Die aktive Spezies bei der basisch katalysierten Ethoxylierung ist das Alkoholat-Anion O⁻. Dieses wird vor der eigentlichen Reaktion erzeugt, indem Kaliumhydroxid in 1-Octanol aufgelöst wird. Das entstehende Wasser wird im Vakuum bei erhöhter Temperatur aus der Mischung entfernt. So lässt sich das Gleichgewicht auf die Seite des Alkoholats verschieben:



Propagationsreaktion Die eigentliche Ethoxylierung ist eine S_N2 -artige Polyaddition von Ethylenoxid an das Alkoholat [36]. Dabei reagieren sowohl Octanolat- als auch Ethoxylat-Alkoholatanionen auf die gleiche Weise:



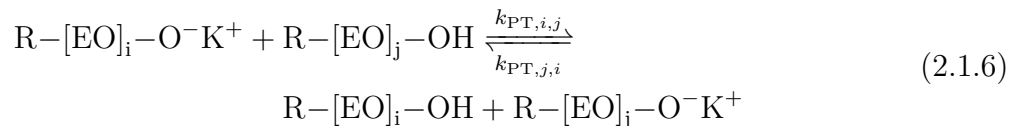
Da es keine Kettenabbruchreaktion gibt, können Ethoxylierungsreaktionen als Spezialfall der „lebenden anionischen Polymerisation“ betrachtet werden.

Für die Geschwindigkeit des Additionsschritts wird in der Literatur in der Regel ein Ansatz erster Ordnung in Bezug auf die Ethylenoxid- wie auch auf die Alkoholat-Konzentration angegeben (z. B. in [37]):

$$r_{\text{P},i} = k_{\text{P},i} \cdot c_{\text{EO}} \cdot c_{\text{R}[\text{EO}]_i\text{O}^-\text{K}^+} . \quad (2.1.5)$$

In anderen Arbeiten wurde allerdings eine etwas niedrigere Reaktionsordnung für die Octanolat-Konzentration beobachtet [38, 39].

Protonenübertragung Die Protonenübertragungsreaktion



sorgt dafür, dass das Kettenwachstum an einer anderen Stelle fortgeführt wird, indem ein bis dahin inertes Alkoholmolekül aktiviert wird. Damit reicht eine katalytische Menge der Base aus, um eine wesentlich größere Menge an Alkohol zu ethoxylieren. Dieser Übertragungsschritt und das Reservoir an unreaktiven Alkoholen ist der wichtigste Unterschied zwischen der Ethoxylierungsreaktion und der klassischen lebenden anionischen Polymerisation. Bei dieser werden die Ketten zu Beginn der Reaktion mittels Initiator gestartet, und auch nur diese können mit den Monomeren reagieren.

In der Literatur wird meist angenommen, dass die Protonenübertragung (2.1.6) sehr schnell ist im Vergleich zur Propagation (2.1.4), so dass sich ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Alkohol- und Alkoholatspezies einstellt:

$$K_{i,j} = \frac{c_{\text{R}[\text{EO}]_i\text{OH}} \cdot c_{\text{R}[\text{EO}]_j\text{O}^-\text{K}^+}}{c_{\text{R}[\text{EO}]_i\text{O}^-\text{K}^+} \cdot c_{\text{R}[\text{EO}]_j\text{OH}}} . \quad (2.1.7)$$

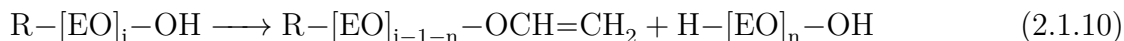
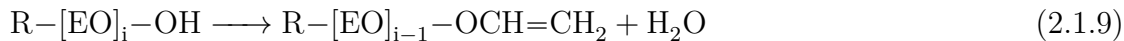
In der vorliegenden Arbeit wurde diese Gleichgewichtsannahme nicht zugrunde gelegt. Stattdessen wurden die einzelnen Übertragungsreaktionen getrennt betrachtet und modelliert (siehe Abschnitt 2.3.3):

$$r_{\text{PT},i,j} = k_{\text{PT},i,j} \cdot c_{\text{R}[\text{EO}]_i\text{O}^-\text{K}^+} \cdot c_{\text{R}[\text{EO}]_j\text{OH}} . \quad (2.1.8)$$

2.1.3.2. Weitere mögliche Reaktionen

Bildung von Ethylenglycolen Neben der eigentlichen Ethoxylierung können weitere Reaktionen auftreten, die teilweise zu unerwünschten Nebenprodukten führen. Wichtigste Nebenprodukte in der industriellen Produktion sind Ethylenglycole, die entstehen, wenn Wasser in

die Reaktionsmischung gelangt. Dies kann passieren, wenn der Ausgangsalkohol nicht ausreichend getrocknet wird. Alternativ kann Wasser oder Ethylenglycol durch Zersetzung bereits gebildeter Ethoxylatmoleküle entstehen:



Die in Wasser und Ethylenglycolen enthaltenen OH-Gruppen reagieren mit Ethylenoxid analog zu Gleichung (2.1.4):

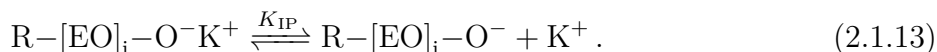


Unkatalysierte Addition Es ist bekannt, dass Alkohole gegenüber Ethylenoxid nicht völlig inert sind, sondern dass sie mit einer geringen Reaktionsgeschwindigkeit $k_{\text{P,OH},i} \ll k_{\text{P},i}$ reagieren. Bei hohen Temperaturen $> 200^\circ\text{C}$ kann auch ohne Katalysator eine entsprechende Reaktion beobachtet werden:



Diese wird aber in der Regel gegenüber der katalysierten Propagationsreaktion (2.1.4) vernachlässigt.

Komplexierung des Kations In verschiedenen Veröffentlichungen wird postuliert, dass K-Alkoholate sowohl als Ionenpaar als auch als freie Ionen vorliegen können. Beide Formen stehen miteinander im Gleichgewicht:



Da die Basenstärke der freien Ionen deutlich höher ist als die des Ionenpaares, sollten auch die Reaktionen der freien Ionen mit Ethylenoxid entsprechend schneller ablaufen als die der Ionenpaare. Dieser Effekt wird Weibull-Törnquist-Effekt [40] genannt.

Es konnte gezeigt werden, dass die Kalium-Kationen der Alkoholate durch die Polyetherketten der Ethoxylate ähnlich wie durch Kronenether komplexiert werden können [41, 42] (siehe Abb. 2.2). Nach Hreczuch et al. [43] kann das Kation dabei nur vom jeweils zugehörigen Alkoholatmolekül komplexiert werden, d. h. intermolekulare Komplexe sind nicht möglich. Durch diese Komplexierung wird die $\text{O}^- \text{K}^+$ -Ionenpaarbindung geschwächt. Die Basenstärke des Alkoholat-Anions nimmt zu, und in der Folge steigt die Geschwindigkeitskonstante der Ethylenoxid-Addition mit steigender Kettenlänge des reagierenden Alkoholats.

Außerdem ändert sich die Polarität der Reaktionsmischung während der Reaktion, da die Ethylenoxidkonzentration abnimmt. Auch dies hat einen Einfluss auf die Stärke der Ionenpaarbindung, und damit auf die Geschwindigkeitskonstante der Ethoxylierungsreaktion.

Isomerisierung von Ethylenoxid Reines Ethylenoxid kann bei Temperaturen über 400°C irreversibel zu Acetaldehyd isomerisieren:



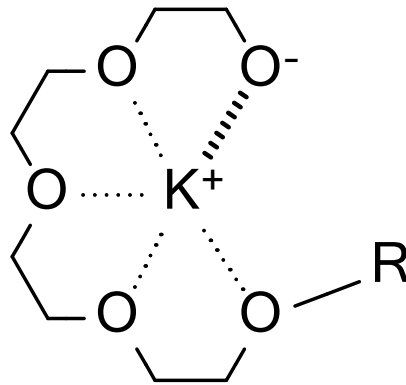


Abbildung 2.2.: Intramolekulare Komplexierung des Kalium-Kations (nach [44]).

In Anwesenheit eines Katalysators setzt die Reaktion schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen ein. Dies führt zu einem Verlust an Edukt.

2.1.4. Verteilung der Ethoxylat-Homologen im Produkt

Der in Abschnitt 2.1.3 beschriebene Mechanismus der Ethoxylierungsreaktion führt dazu, dass im Produkt eine statistische Verteilung von Ethoxylaten verschiedener Kettenlängen vorliegt. In Abb. 2.3 sind beispielhaft Homologenverteilungen für die basenkatalysierte Ethoxylierung im Batchreaktor dargestellt.

Die Form der Verteilungskurve hängt dabei vom verwendeten Katalysatorsystem ab: Während die sauer katalysierte Reaktion in guter Näherung eine Poisson-Verteilung liefert, wird im basisch katalysierten Fall eine deutlich flachere Verteilungskurve erhalten (Abb. 2.4).

Die KOH-katalysierten Produkte haben eine sehr breite Verteilung mit einem großen Anteil an nicht abreagiertem Startalkohol. Das lokale Minimum bei der ersten Ethoxylatspezies ist charakteristisch für Alkalialkoholat-katalysierte Produkte und deutet darauf hin, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der ein- oder mehrfach ethoxylierten Produkte größer ist als die des Ausgangsalkohols.

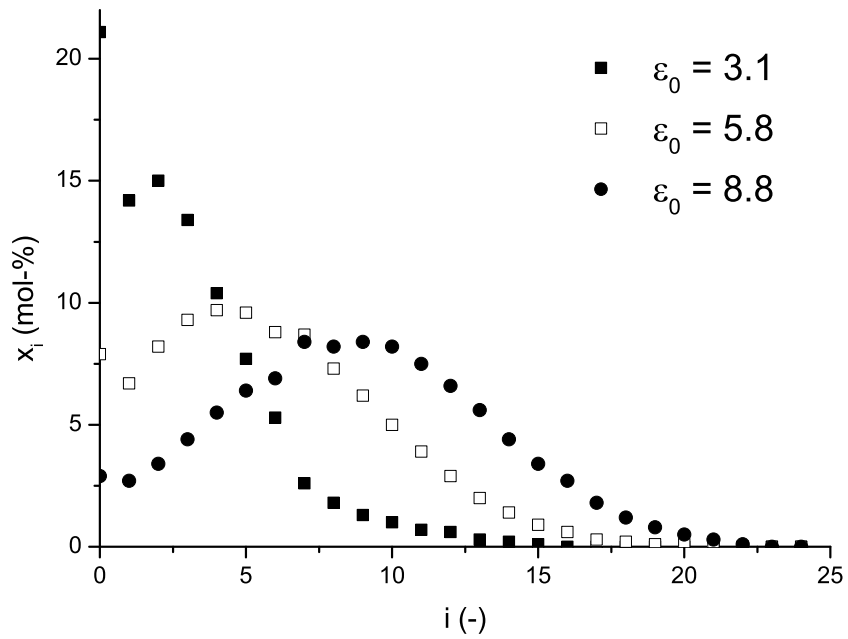
In der Literatur sind viele Versuche dokumentiert, diese Verteilung zu erklären und gegebenenfalls vorherzusagen.

Frühe Arbeiten [17, 40, 48–51], in denen von einem einfachen konsekutiven Mechanismus ausgegangen wurde, waren meist theoretischer Natur. Die Protonenübertragungsreaktion (2.1.6) wurde insofern vernachlässigt, als angenommen wurde, dass der gesamte Startalkohol in Alkoholatform vorliegt.

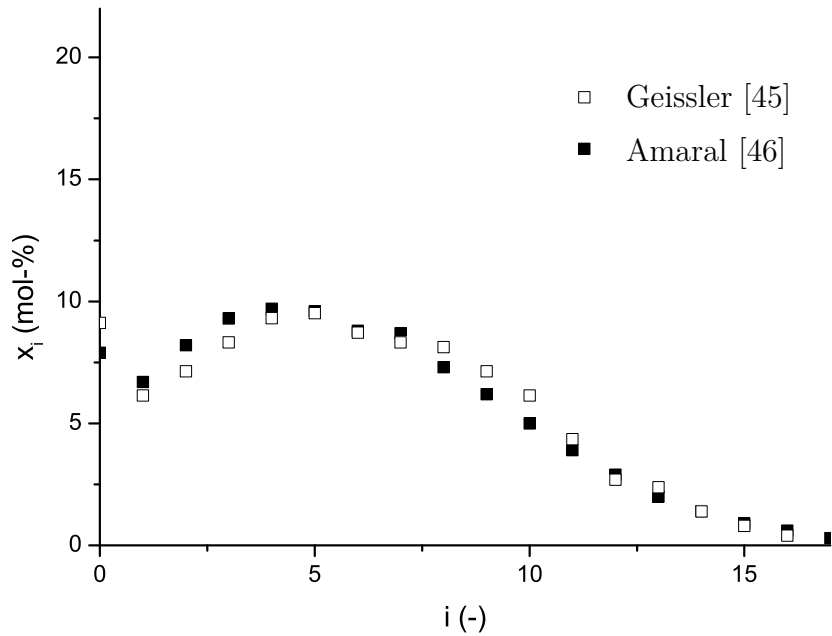
Von Flory [17] wurde gezeigt, dass sich für den Fall, dass alle Propagationskonstanten $k_{P,i}$ in Reaktion (2.1.4) den gleichen Wert haben, die Poisson-Verteilung

$$x_i = e^{-\varepsilon_0} \cdot \frac{\varepsilon_0^i}{i!} \quad (2.1.15)$$

ergibt. Da diese Verteilung bei der basenkatalysierten Reaktion nicht beobachtet wird, nehmen andere Autoren an, dass die erste Geschwindigkeitskonstante einen anderen Wert hat ($k_{P,0} \neq k_P$) [49] oder dass alle Konstanten $k_{P,i}$ unterschiedliche Werte haben können [40, 48, 50, 51].



(a) Homologenverteilung für verschiedene Ethoxylierungsgrade (Daten aus [45]).



(b) Vergleich der Ergebnisse verschiedener Autoren für $\epsilon_0 = 5,8$ (Daten aus [45] und [46]).

Abbildung 2.3.: Literaturwerte zur Produktverteilung

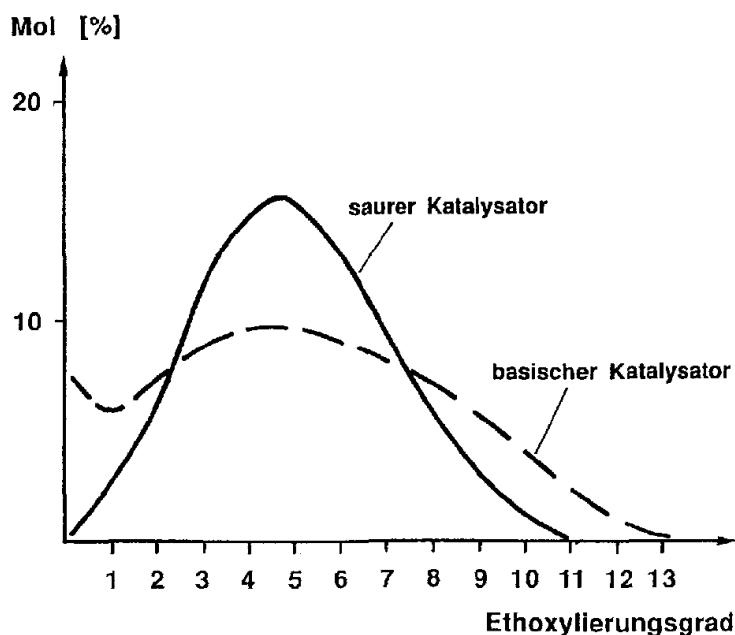


Abbildung 2.4.: Homologenverteilung für die sauer und die basisch katalysierte Ethoxylierung von Dodecanol. (Abbildung aus [47])

Während schon früh die Bedeutung der Protonenübertragungsreaktion für die Ethoxylierung erkannt wurde [38], dauerte es lange, bis verbesserte Modelle diesem Umstand Rechnung trugen. In einem in der Literatur häufig verwendeten Modell von Santacesaria et al. [37] wird eine Anpassung der simulierten Werte an gemessene Verteilungen erreicht, indem die Geschwindigkeitskonstante der Propagation k_P und die Gleichgewichtskonstanten $K_{0,i} = k_{PT,i,0}/k_{PT,0,i}$ variiert werden. Dabei wird angenommen, dass sowohl k_P als auch die Gleichgewichtskonstante $K_{0,i}$ für alle Ethoxylatspezies (nicht jedoch für den Startalkohol) jeweils den gleichen Wert haben. Dieses einfache Modell mit nur drei anpassbaren Parametern kann eine gegebene Verteilung meist gut wiedergeben, allerdings wird insbesondere die Menge an nicht abreagiertem Alkohol oft stark überschätzt.

In dem Modell von Santacesaria wird, wie in einigen anderen, davon ausgegangen, dass die Protonenübertragungsreaktion sehr schnell abläuft, so dass sich zwischen den verschiedenen Alkohol- und Alkoholatspezies in der Mischung ein Gleichgewicht einstellt [37, 39, 52]. Diese Annahme ist plausibel, da die Protonenübertragungsreaktion in wässrigen Medien eine der schnellsten Reaktionen überhaupt darstellt. So beträgt die Geschwindigkeitskonstante der Neutralisation $1,3 \cdot 10^8 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [53]. Die Protonenübertragungsraten in wässrigen Medien werden durch den sogenannten Grotthuss-Mechanismus [54] stark beschleunigt. Im hier vorliegenden Fall der Ethoxylierung ist die Protonenmobilität jedoch stark eingeschränkt, da kein Wasser vorhanden ist.

In [39] werden sogenannte Reaktivitätskoeffizienten (ORCs: “Oligomer reactivity coefficients”) verwendet, um die Produktverteilung anzupassen:

$$k_{P,i} = f_i \cdot k_P \quad . \quad (2.1.16)$$

Die Koeffizienten f_i sind abhängig von der Kettenlänge des entsprechenden Ethoxylats.

Dadurch lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen gemessener und simulierter Verteilung erzielen. Allerdings enthält das Modell damit sehr viele Anpassparameter, die je nach Versuchsbedingungen andere Werte annehmen. Es gelang den Autoren nicht, einen konsistenten Satz an Parametern f_i für alle Experimente zu bestimmen.

Einfluss der Verteilung auf die Produkteigenschaften Die Breite der Homologenverteilung beeinflusst die Produkteigenschaften. Die Produkte mit einer breiten Homologenverteilung enthalten im Vergleich zu Produkten mit einer engen Verteilung deutlich mehr von dem Ausgangsalkohol, außerdem mehr kurzkettige und gleichzeitig auch mehr langkettige Homologe. Aus diesem Grund sind Produkte mit einer engen Verteilung besser in Wasser löslich, haben eine geringere Flüchtigkeit, weniger Geruch und einen niedrigeren Schmelzpunkt [55].

Andererseits setzen Produkte mit breiter Homologenverteilung die Oberflächenspannung von Wasser [55] stärker herab, und es wurden Vorteile bei der Emulsionsbildung beobachtet [56].

2.1.5. Kinetik der Ethoxylierungsreaktion

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit war es, die Reaktionskinetik der basenkatalysierten Ethoxylierung im neuen Prozessfenster (hoher Druck und hohe Temperatur) zu bestimmen.

In der Literatur finden sich verschiedene Publikationen, in denen die Reaktionskinetik untersucht wurde. Die meisten dieser Untersuchungen wurden in einem Rührautoklaven im Labormaßstab durchgeführt, vereinzelt wurde auch ein Schlaufen-Sprühreaktor eingesetzt. Allen gemeinsam ist, dass die Versuche batchweise durchgeführt wurden, der Druck war stets kleiner als 10 bar.

In Abb. 2.5 sind die bisher veröffentlichten Kinetiken für die basenkatalysierte Ethoxylierung zusammengefasst, die zugehörigen Kinetikparameter können Tabelle 2.1 entnommen werden.

Eine Ungewissheit besteht bei den präexponentiellen Faktoren $k_{\infty,P}$ aus [6, 57], da diese Veröffentlichungen die verwendete Einheit nicht explizit angeben. Eine gute Übereinstimmung mit den übrigen Daten ergibt sich, wenn man annimmt, dass dort für $k_{\infty,P}$ die Einheit $\text{ml mol}^{-1} \text{h}^{-1}$ verwendet wurde. Die ermittelten Aktivierungsenergien werden davon in jedem Fall nicht beeinflusst.

In den zitierten Arbeiten wurden verschiedene Alkohole und Carbonsäuren mit Ethylenoxid zur Reaktion gebracht. Ein systematischer Einfluss des Startalkohols ist nicht erkennbar. Nach Addition des ersten Ethylenoxidmoleküls ist die elektronische Umgebung des Alkoholat-Anions praktisch identisch, so dass ein Einfluss auch nicht zu erwarten ist.

In den gezeigten Arbeiten wurden für die Propagationsreaktion Aktivierungsenergien von 52 kJ mol^{-1} bis 108 kJ mol^{-1} beobachtet. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten weichen insbesondere bei höheren Temperaturen stark voneinander ab. Eine Extrapolation der Reaktionsgeschwindigkeit auf Temperaturen oberhalb von 200°C ist damit unmöglich, Messwerte liegen in diesem Bereich nicht vor.

Die starke Streuung der gemessenen Kinetiken kann verschiedene Ursachen haben.

Die meisten der Versuche wurden in Rührautoklaven im Labormaßstab im Semibatchbetrieb durchgeführt. Da Ethylenoxid bei den verwendeten Drücken gasförmig vorliegt, könnte ungenügender Stofftransport von Ethylenoxid in die Reaktionsmischung die Messung beeinflusst

Veröffentlichung	$E_{A,P}$ kJ mol ⁻¹	$\ln(k_{\infty,P})$ ln(m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	Startalkohol	Gegenion	Reaktor
Gee (1959) [38]	74.5	12.2	Methanol	Na ⁺	
Santacesaria (1990) [58]	108.0	24.0	Nonylphenol	K ⁺	Semibatch
Hall (1990) [57], laut [6]	55.2	8.3	1-Dodecanol	K ⁺	Spray-Loop
Santacesaria (1992) [37]	55.6	6.5	1-Dodecanol	K ⁺	Semibatch
DiSerio (1994) [59]	62.8	8.6	Dodecansäure	K ⁺	Semibatch
DiSerio (1995) [20]	52.3	6.8	Dodecansäure	K ⁺	Semibatch
DiSerio (1995) [20]	81.2	14.9	Nonylphenol	K ⁺	Semibatch
DiSerio (1995) [20]	55.2	6.4	1-Dodecanol	K ⁺	Semibatch
DiSerio (1996) [52]	54.3	6.7	1-Dodecanol	K ⁺	Semibatch
Fan (2000) [6]	82.8	15.8	1-Dodecanol	K ⁺	Rohrreaktor
DiSerio (2002) [60]	79.8	14.5	Ethylenglycol	K ⁺	Semibatch
Amaral (2011) [46]	71.6	11.3	1-Dodecanol	K ⁺	Semibatch

Tabelle 2.1.: Zusammenfassung der in der Literatur veröffentlichten kinetischen Parameter für die Propagationsreaktion der Ethoxylierung.

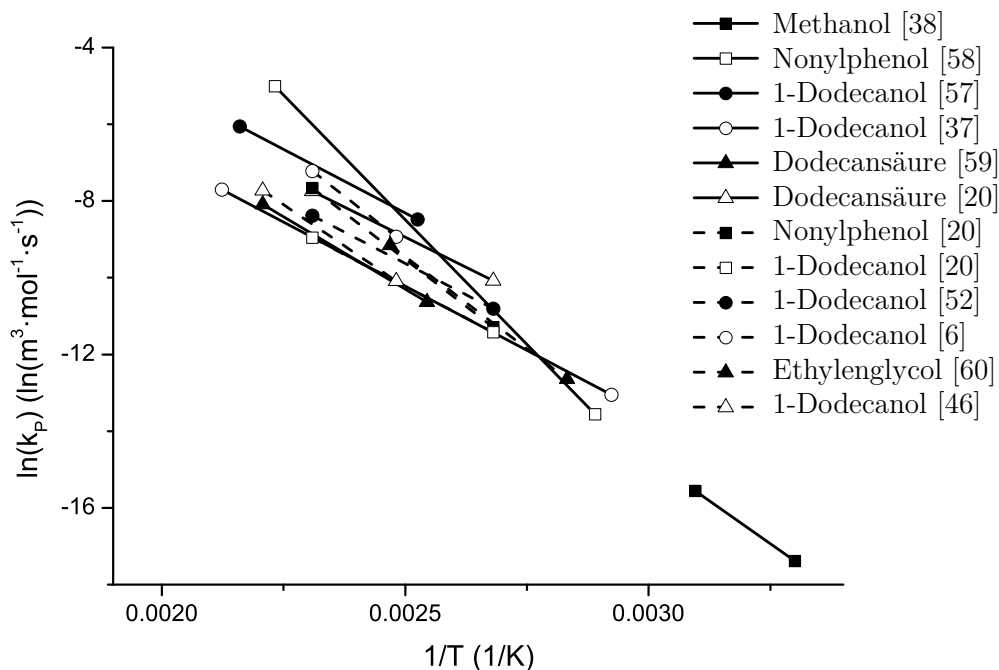


Abbildung 2.5.: Arrheniusplot der Kinetiken für die basenkatalysierte Propagationsreaktion der Ethoxylierung in verschiedenen Veröffentlichungen. Anfang und Ende der Linien im Diagramm ergeben sich aus der maximalen und minimalen Temperatur, bei der in der entsprechenden Veröffentlichung kinetische Experimente durchgeführt wurden.

haben. Allerdings wurde in [57] mit hohem apparativen Aufwand versucht, eine Stofftransportlimitierung auszuschließen.

Problematisch ist im Semibatchbetrieb auch die Bestimmung der Ethylenoxidkonzentration in der Reaktionsmischung. Eine direkte Messung unter Reaktionsbedingungen ist schwierig und Abschätzungen (z. B. in [20]) bilden die Realität nur ungenügend ab. Einerseits ändert sich die Polarität der Reaktionsmischung während der Reaktion, andererseits muss sich nicht zwangsläufig ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Gasphase und Flüssigkeit einstellen. Eine falsche Konzentration sollte allerdings nur den präexponentiellen Faktor beeinflussen. Die Aktivierungsenergie lässt sich unabhängig davon aus der Verbrauchsrate an Ethylenoxid bestimmen. Trotzdem wurden auch bei der Aktivierungsenergie stark unterschiedliche Werte beobachtet.

Darüber hinaus hängt die ermittelte Kinetik davon ab, welches Modell der Versuchsauswertung zu Grunde gelegt wird. Am einfachsten können die Kinetikparameter der Additionsreaktion aus der Verbrauchsrate an Ethylenoxid ermittelt werden. Dabei nimmt man an, dass die Geschwindigkeitskonstante für alle Ethoxylat-Homologen gleich ist und sich nicht mit dem Reaktionsfortschritt ändert. Liegen Daten zur Homologenverteilung vor, kann mit dem bereits genannten Modell von Santacesaria et al. [58] gearbeitet werden. Darin wird dem ersten Additionsschritt (Reaktion von Ethylenoxid mit Octanolat) eine von den weiteren Schritten abweichende Geschwindigkeitskonstante zugewiesen.

Wie oben beschrieben kann teilweise eine deutlich bessere Anpassung der gemessenen Homo-

	ΔH_f^0 (kJ mol ⁻¹)
Ethylenoxid (EO)	-78
Ethylenglycol (EG)	-460
Triethylenglycol (TEG)	-804
[C ₂ H ₄ O]-Gruppe	-174

Tabelle 2.2.: Standardbildungsenthalpien

logenverteilung erreicht werden, wenn man annimmt, dass die Geschwindigkeits“konstante“ der Propagation nicht konstant ist, sondern dass sie sich während der Reaktion verändert. Dies kann durch intramolekulare Komplexierung des Kalium-Kations geschehen (siehe Abschnitt 2.1.3.2), aber auch durch eine Änderung der Polarität der Reaktionsmischung während der Reaktion. Beides beeinflusst die Basenstärke des aktiven Alkoholat-Anions und damit die Reaktionsgeschwindigkeit.

2.1.6. Reaktionsenthalpie

Die Ethoxylierungsreaktion läuft unter starker Wärmefreisetzung ab. Der entscheidende Reaktionsschritt ist dabei die Propagationsreaktion (2.1.4), in der der Epoxidring des Ethylenoxids geöffnet wird. Diese Reaktion ist irreversibel.

In der Literatur werden für die Propagation Standardreaktionsenthalpien von $\Delta H_r^0 = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$ [61] bis $\Delta H_r^0 = -102 \text{ kJ mol}^{-1}$ [62] bezogen auf Ethylenoxid angegeben. Aus den Standardbildungsenthalpien für Ethylenoxid und für die C₂H₄O-Gruppe (siehe Tabelle 2.2) berechnet sich die Standardreaktionsenthalpie der Propagation zu $\Delta H_r^0 = -96 \text{ kJ mol}^{-1}$. Dabei wurde die Standardbildungsenthalpie von C₂H₄O aus den Bildungsenthalpien von Ethylenglycol und Triethylenglycol berechnet.

Die Protonenübertragungsreaktion (Gleichung (2.1.6)) kann als isenthalp angenommen werden, da sich die beteiligten funktionellen Gruppen energetisch sehr ähnlich verhalten. Die Reaktion ist reversibel, daher stellt sich nach kurzer Zeit ein Gleichgewicht zwischen den in der Mischung vorhandenen Alkoholen und Alkoholaten ein, sofern der Prozess nicht durch Ethylenoxid-Zugabe gestört wird.

2.1.7. Mischbarkeit von Ethylenoxid und Fettalkoholen

Wie in Abbildung 2.6 gezeigt, wird beim Übergang vom Semibatchprozess zu dem in dieser Arbeit verwendeten Druck- und Temperaturbereich die Dampfdruckkurve von Ethylenoxid überschritten: Bei Temperaturen über 200 °C wird mit überkritischem Ethylenoxid gearbeitet.

In [20] wird die Löslichkeit von Ethylenoxid in Octanol bei Drücken bis 5 bar untersucht. Über das Phasenverhalten des Systems Octanol-Ethylenoxid bei höheren Drücken konnten in der Literatur keine Daten gefunden werden. Da Ethylenoxid ein deutliches Dipolmoment aufweist, ist unklar, in welchem Ausmaß flüssiges oder überkritisches Ethylenoxid mit eher unpolarem Octanol (und gegebenenfalls mit anderen Fettalkoholen) mischbar ist. In [63] wird angenommen, dass eine homogene Phase erhalten wird, wenn der Druck hinreichend hoch

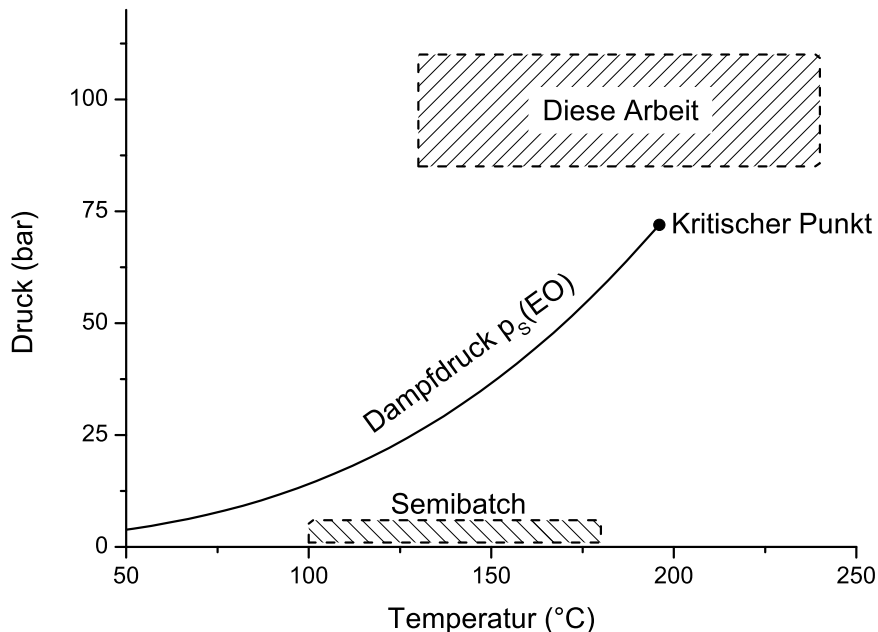


Abbildung 2.6.: Dampfdruckkurve von Ethylenoxid bis zum kritischen Punkt und Vergleich mit den bei der Ethoxylierung verwendeten Bedingungen.

gewählt wird. Eine Bestätigung dieses Sachverhalts ist jedoch wünschenswert. Deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit entsprechende Experimente durchgeführt, deren Ergebnisse in Kapitel 4.1.1 vorgestellt werden.

2.1.8. Dichte der Reaktionsmischung

Weil bei den hier untersuchten Ethoxylierungsreaktionen kein Lösemittel verwendet wird, kann eine Änderung der Gemischzusammensetzung durch die chemische Reaktion einen starken Einfluss auf die Stoffeigenschaften der Mischung haben. Insbesondere nimmt die Dichte der Reaktionsmischung mit steigendem Ethylenoxid-Umsatz zu, da Ethylenoxid verbraucht wird und die Dichte der gebildeten Ethoxylate höher ist als die von Octanol.

Die Dichte der Ethylenoxid/Octanol/Produkt-Mischung ist ein wichtiger Parameter bei der Bestimmung der Reaktionskinetik. Sie beeinflusst sowohl die Verweilzeit der Reaktanden im Reaktor als auch die Konzentration der Edukte. Damit geht sie direkt in die Reaktionsgeschwindigkeit ein.

Für die Dichte von flüssigen Mischungen aus Octanol oder Octanol-Ethoxylaten mit Ethylenoxid bei hohen Drücken und Temperaturen oberhalb von 200 °C sind in der Literatur keine Daten verfügbar. Die Interpolation aus den Reinstoffdaten ist nicht zulässig, da das Mischen eines überkritischen Fluids (Ethylenoxid oberhalb von 196 °C und 72 bar) mit einer Flüssigkeit ein hochgradig nichtlinearer Prozess ist. In der Literatur fand sich keine Korrelation, die die Dichte eines solchen Systems vorhersagt. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb die Gemischdichte bei den geplanten Bedingungen experimentell ermittelt (siehe Kapitel 4.1.2).

2.1.9. Analyse der Homologenverteilung von Alkohol-Ethoxylaten

Wie in Abschnitt 2.1.4 beschrieben, kommt es durch den Mechanismus der Ethoxylierungsreaktion zu einer statistischen Verteilung der Homologen im Produkt. In der Literatur wird eine Vielzahl an Methoden zur Analyse dieser Gemische vorgeschlagen. Einen umfassenden Überblick bieten die Reviews [64–66] sowie die Dissertation [67].

Bei Fettalkohol-Ethoxylaten erweist sich die quantitative Analyse der Verteilung als besonders schwierig. Chromatographische Standardmethoden zur Auftrennung und Analyse von Stoffgemischen (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), Gelpermeationschromatographie (GPC) und Gaschromatographie (GC)) weisen jeweils spezifische Schwächen bei der Untersuchung dieser Moleküle auf:

HPLC: Da Alkohol-Ethoxylate keine chromophoren Gruppen enthalten, können diese nicht direkt mit einem gebräuchlichen UV/Vis-Detektor nachgewiesen werden. Ein Brechungsindexdetektor (RI-Detektor) ist prinzipiell geeignet, allerdings kann dann die Polarität der mobilen Phase nicht mehr durch einen Lösemittelgradienten variiert werden, weshalb eine Trennung der einzelnen Homologen damit nicht möglich ist.

GPC: Die Gelpermeationschromatographie ist ein Standardverfahren zur Analyse von Polymeren, bei dem diese nach ihrem hydrodynamischen Durchmesser getrennt werden. Die hier untersuchten Oligomere sind allerdings mit mittleren Molmassen bis $M_{\text{Prod}} = 530 \text{ g mol}^{-1}$ zu klein, um sie effektiv zu trennen.

GC: Gaschromatographie in Kombination mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) ist für die Analyse von Alkoholethoxylaten prinzipiell geeignet. Allerdings nimmt die Flüchtigkeit der Homologen mit steigender Länge der Polyetherkette schnell ab, so dass die Anwendung auf relativ kleine Molmassen beschränkt ist.

Es existieren weitere Methoden, die erfolgreich angewendet wurden, beispielsweise überkritische Fluidchromatographie (SFC) [68–70], Gelelektrophorese [71, 72] und HPLC gekoppelt mit Massenspektrometrie [73–75] oder Lichtstredetektoren [76–78]. Wegen des hohen apparativen Aufwandes wurden sie hier nicht weiter berücksichtigt.

In der Industrie werden Fettalkoholethoxylate heute zur Analyse standardmäßig derivatisiert. Beispielsweise kann durch Umsetzung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid [79] oder 1-Naphthoylchlorid [65] ein Chromophor in das Ethoxylatmolekül eingefügt werden, so dass die Analyse per HPLC-UV/Vis möglich wird. Wird mit Trimethylsilylchlorid derivatisiert, steigert dies die Flüchtigkeit der Verbindungen, so dass ein größerer Molmassenbereich mittels Hochtemperatur-Gaschromatographie untersucht werden kann [70, 80, 81]. Dabei muss bei jeder Derivatisierung sichergestellt sein, dass die Reaktion vollständig abläuft, um systematische Fehler zu vermeiden. Außerdem sind diese Methoden mit hohem Zeit- und Arbeitsaufwand verbunden, was eine regelmäßige Analyse einer großen Anzahl Proben schwierig macht.

Da in der vorliegenden Arbeit meist mit relativ geringen Ethoxylierungsgraden gearbeitet wurde, wurden die Produktproben nicht derivatisiert, sondern direkt mittels GC-FID untersucht (siehe Abschnitt 3.1.4).

Die Antwort des FID ist in weiten Bereichen proportional zur Menge der eingesetzten Substanz:

$$A_i = R_i \cdot m_i. \quad (2.1.17)$$

Der Proportionalitätsfaktor R_i wird als Responsefaktor bezeichnet. Für verschiedene Stoffe werden in der Regel unterschiedliche Responsefaktoren beobachtet. Für eine quantitative Auswertung der Analyse müssen die Faktoren für alle Analyten bekannt sein. Dazu werden Proben bekannter Konzentration vermessen und der Proportionalitätsfaktor bestimmt.

Wird ein interner Standard verwendet, werden alle Responsefaktoren auf diesen bezogen:

$$R_{i,\text{rel}} = \frac{R_{\text{St}}}{R_i}. \quad (2.1.18)$$

Damit ergibt sich die Stoffmenge eines Analyten in der Probe nach der Gleichung

$$n_i = \frac{m_{\text{St}}}{M_i} \cdot \frac{A_i}{A_{\text{St}}} \cdot R_{i,\text{rel}}. \quad (2.1.19)$$

In dieser Arbeit wurde stets mit internem Standard gearbeitet, daher wird im Folgenden auf den Zusatz „rel“ verzichtet, alle gezeigten Responsefaktoren sind als relative Responsefaktoren zu lesen.

In [68] sind FID-Responsefaktoren für Octanol-Ethoxylate, bezogen auf Octanol als internem Standard angegeben.

$$R_{i,\text{Lit}} = \left(1.12 - 1.054 \cdot \left[\frac{O}{C} \right]_i \right)^{-2}. \quad (2.1.20)$$

Die mit dieser empirischen Formel berechneten Werte für R_i stimmen gut mit den in [70] vorgeschlagenen überein. Letztere basieren auf dem Konzept der „effektive Kohlenstoffzahl (ECN)“. Aus den ermittelten Stoffmengen ergibt sich der gemessene mittlere Ethoxylierungsgrad des Produkts ε_{akt} zu

$$\varepsilon_{\text{akt}} = \frac{\dot{n}_{\text{EO},0} - \dot{n}_{\text{EO},\text{end}}}{\dot{n}_{\text{Oct},0}} = \frac{\sum_{i=0}^I (i \cdot n_i)}{\sum_{i=0}^I n_i}. \quad (2.1.21)$$

Dabei wird vorausgesetzt, dass Ethylenoxid nur zu den im GC detektierten Produkten abreagiert. Der Ethylenoxidumsatz X_{EO} entspricht dann dem Verhältnis

$$X_{\text{EO}} = \frac{\varepsilon_{\text{akt}}}{\varepsilon_0}. \quad (2.1.22)$$

Die Molanteile der verschiedenen Homologen im Produkt berechnen sich zu:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=0}^I n_i}. \quad (2.1.23)$$

2.2. Mikrostrukturreaktoren als Werkzeug zur Prozessintensivierung

Unter dem Begriff Prozessintensivierung ist ein ganzes Bündel an Methoden zusammengefasst, mit denen Prozesse der chemischen Industrie effizienter gestaltet werden können [82]. Entsprechende Aktivitäten sind meist ökonomisch motiviert, allerdings können auch stren-

gere Umweltschutzaufgaben eine Verbesserung bestehender Prozesse notwendig machen. Eine Methode besteht darin, die Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) chemischer Reaktoren durch verschiedene Maßnahmen zu erhöhen.

In der Vergangenheit lag der Fokus meist auf der Verbesserung des Katalysators, um höhere Aktivitäten und Selektivitäten zu erzielen. In den letzten Jahren wurde erkannt, dass sich auch durch veränderte Prozessführung dramatisch erhöhte Raum-Zeit-Ausbeuten erzielen lassen. Hessel et al. [1] haben dafür den Begriff „neue Prozessfenster“ geprägt. Die Prozessintensivierung wird dabei durch die Übertragung von bisher batchweise betriebenen Prozessen auf eine kontinuierliche Fahrweise sowie durch die Verwendung nicht-konventioneller Prozessbedingungen und Reaktorkonzepte erreicht. So werden Reaktionen unter anderem bei wesentlich höheren Drücken und Temperaturen durchgeführt, wenn möglich wird auf den Einsatz von Lösemitteln verzichtet. Auf diesem Weg kann die Reaktionsgeschwindigkeit meist deutlich gesteigert werden.

In konventionellen Reaktoren begrenzt jedoch häufig die Wärmeabfuhr die zulässige Reaktionsrate. Eine Prozessintensivierung mit den oben genannten Mitteln ist nur möglich, wenn gleichzeitig die spezifische Wärmeabfuhrleistung erhöht wird.

In den letzten 20 Jahren wurden große Fortschritte auf dem Gebiet der Mikroreaktionstechnik erzielt. Unter diesem Begriff werden Systeme zusammengefasst, bei denen chemische Reaktionen innerhalb sehr kleiner Kanäle durchgeführt werden. Dabei liegt mindestens eine charakteristische Abmessung des Reaktors (in der Regel der Kanaldurchmesser) im Bereich von $0,1\ \mu\text{m}$ bis $1000\ \mu\text{m}$ [83]. Diese mikrostrukturierten Reaktoren eignen sich prinzipiell, um große Wärmemengen schnell abzuführen.

2.2.1. Auslegung von Mikrostruktureaktoren

Flüssigkeitsströmungen in Kanäle mit einem Durchmesser von mehr als $50\ \mu\text{m}$ lassen sich vollständig im Rahmen der klassischen Kontinuumsmechanik beschreiben [84]. Während aber in makroskopischen Kanälen konvektive Transportvorgänge vorherrschen, sind in Mikrostruktureaktoren Wärmeleitung und Diffusion die dominierenden Transportmechanismen. Aufgrund der kleinen Durchmesser werden in der Regel Reynoldszahlen im Bereich von 10 bis 500 beobachtet. Strömungen durch Mikrostrukturen sind praktisch immer laminar, das Geschwindigkeitsprofil ist somit parabolisch.

Mikrostrukturierte Reaktoren stellen hohe Anforderungen an die Fertigungstechnik und sind daher, bezogen auf das Reaktionsvolumen, im Vergleich zu konventionellen Reaktoren sehr teuer. Der erste Schritt bei der Auslegung von Mikroreaktoren besteht deshalb darin, den maximalen Durchmesser der Reaktionskanäle zu ermitteln, bei der die Funktion noch erfüllt wird. Dazu muss sichergestellt werden, dass Wärme- und Stofftransport hinreichend schnell ablaufen, so dass es im Reaktor nicht zu radialen Temperatur- oder Konzentrationsgradienten kommt (siehe Abschnitt 2.2.2 bzw. 2.3.2).

Ist die Reaktionskinetik bekannt, kann aus der Verweilzeit τ , die für den gewünschten Umsatz benötigt wird, und dem gewünschten Gesamtvolumenstrom das benötigte Reaktionsvolumen berechnet werden:

$$V_R = \dot{V} \cdot \tau \quad . \quad (2.2.1)$$

Die Länge eines Reaktionskanals und die benötigte Anzahl an Reaktionskanälen hängen über

$$N_K \cdot L = \frac{4}{\pi} \cdot \frac{V_R}{d^2} \quad (2.2.2)$$

voneinander ab und müssen so gewählt werden, dass die Gesamtkosten der Anlage minimiert werden.

Dabei werden die Investkosten hauptsächlich von der Kanalanzahl N_K beeinflusst. Für die Betriebskosten ist der Druckverlust in den Reaktionskanälen (Gleichung (2.2.3)) maßgeblich, der nach dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz von der Kanallänge L abhängt [83]:

$$\Delta p = \frac{128}{\pi} \cdot \eta \cdot \frac{L}{d^4} \cdot \dot{V}. \quad (2.2.3)$$

2.2.2. Wärmetransport in Mikrostrukturreaktoren

Die spezifische Wärmeabfuhrleistung von Mikrostrukturreaktoren ist deutlich höher als bei konventionellen Reaktoren (siehe Tabelle 2.3). Die Wärmeübergangskoeffizienten von Mikrokanälen liegen aufgrund der kleinen Reynoldszahlen nur bei etwa $1000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ bis $5000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$, allerdings skaliert das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen mit $1/d$. Ein runder Kanal mit einem Durchmesser von $0,4 \text{ mm}$ kommt so bereits auf ein Oberfläche- zu Volumenverhältnis von $A/V = 10\,000 \text{ m}^{-1}$ und damit zu spezifischen Wärmeabfuhrleistungen von bis zu $100\,000 \text{ kW m}^{-3}$.

Im Mikrokanal kann entstehende Wärme in radialer Richtung nur durch Wärmeleitung transportiert werden, da in der laminaren Strömung kein konvektiver Transport zur Reaktorwand möglich ist. Allerdings ist die Wärmeleitung aufgrund der kleinen Abmessungen stark beschleunigt. Die Zeitkonstante der Wärmeleitung

$$t_{WL} = \frac{d^2}{4} \cdot \frac{\rho \cdot c_P}{\lambda} \quad (2.2.4)$$

verringert sich proportional zum Quadrat des Kanaldurchmessers.

Der Kanaldurchmesser muss so klein gewählt werden, dass die Reaktion stets stabil betrieben werden kann; insbesondere darf es nicht zum thermischen Durchgehen der Reaktion (Reaktor-Runaway) kommen (siehe nächsten Abschnitt). Dazu können verschiedene Abschätzkriterien verwendet werden, die in Abschnitt 2.2.4 dargestellt sind.

Bauart	Wärmeübergangs-koeffizient ($\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$)	Spezifische Wärmeabfuhrleistung (kW m^{-3})
Rührkessel [85]	100 bis 800	10
Rohrreaktor [86]	1000 bis 45 000	5000
Mikrostrukturreaktor	1000 bis 5000	100 000

Tabelle 2.3.: Spezifische Wärmeabfuhrleistung verschiedener Reaktoren

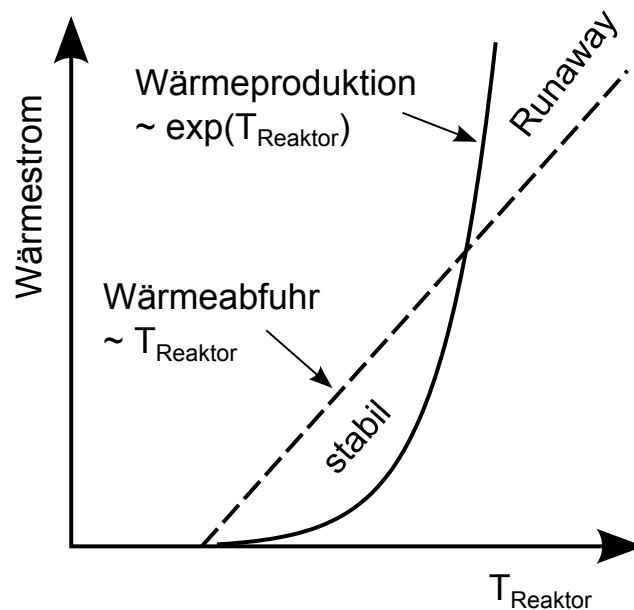


Abbildung 2.7.: Semenov-Diagramm zum thermischen Durchgehen von Reaktionen (nach [87]). Runaway tritt auf, wenn die Wärmeproduktion durch Reaktion größer ist als die Wärmeabfuhr.

2.2.3. Thermisches Durchgehen exothermer Reaktionen

Ist die Wärmeabfuhr aus dem Reaktionskanal deutlich geringer als die Wärmeproduktion, kommt es zum „thermischen Durchgehen“ des Reaktors. Dabei wird die Reaktion durch die steigende Temperatur beschleunigt, was dazu führt, dass die Temperatur weiter ansteigt. Dieses Verhalten tritt beispielsweise dann auf, wenn für eine stark exotherme Reaktion ein zu großer Kanaldurchmesser gewählt wurde.

Ein solches Verhalten kann im Semenov-Diagramm (siehe Abb. 2.7) visualisiert werden. Diesem Diagramm liegt die Annahme zugrunde, dass der Wärmeübergang an die Kanalwand den Wärmetransport limitiert, d. h. im Reaktionskanal selbst treten keine Temperaturgradienten auf („Semenov-Modell“). Die Alternativvorstellung, dass die Wärmeleitung der limitierende Faktor ist, wird „Barkleew-Modell“ genannt (siehe Abb. 2.8).

Der Betriebsbereich, in dem ein Reaktor-Runaway auftreten kann, wird „parametrisch sensibler Bereich“ genannt, da hier schon kleine Änderungen in den Reaktionsbedingungen extreme Veränderungen der Reaktionstemperatur nach sich ziehen können.

In Rohrreaktoren äußert sich ein thermisches Durchgehen in sogenannten „Hotspots“, an denen die Reaktortemperatur lokal stark überhört ist. In einem solchen Hotspot werden die Edukte schlagartig vollständig umgesetzt. Durch die hohen Temperaturen können Zersetzungsreaktionen auftreten, die sich negativ auf die Produktqualität auswirken.

Werden mikrostrukturierte Reaktoren eingesetzt, wird häufig angenommen, dass durch die stark erhöhte Wärmeabfuhrleistung (siehe vorheriger Abschnitt) keine Hotspots auftreten können. Unter bestimmten Umständen kann es allerdings auch in Kanälen mit einem Durchmesser von weniger als 1000 μm zum Reaktor-Runaway kommen (siehe Kapitel 4.3.4).

Ethoxylierungsreaktionen sind besonders anfällig für thermisches Durchgehen, da sie eine hohe adiabatische Temperaturerhöhung, gekoppelt mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten und hohen Aktivierungsenergien, aufweisen. In frühen Arbeiten zur kontinuierlichen Ethoxy-

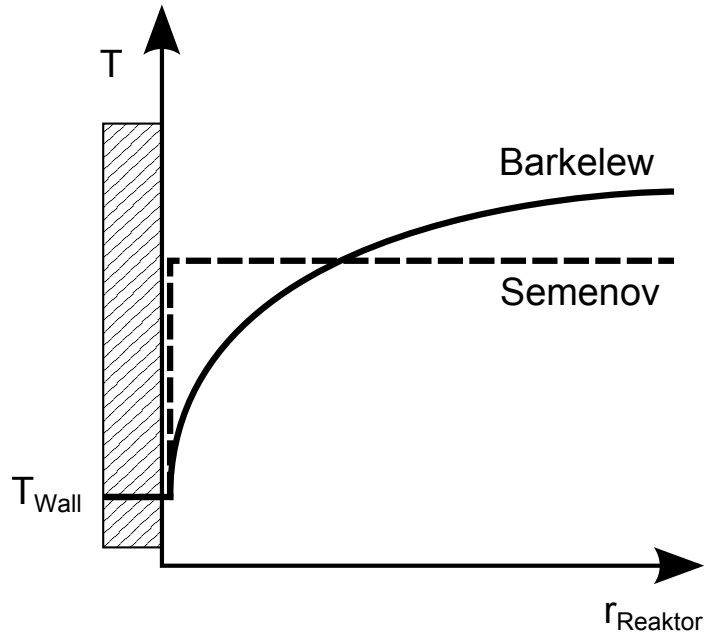


Abbildung 2.8.: Modellhafte Vorstellung des Temperaturverlaufs im Reaktor. Semenov-Bedingung: Wärmeübergang zur Wand ist limitierend, Barkelaw-Bedingung: Wärmeleitung im Fluid ist limitierend.

lierung in Rohrreaktoren wurden regelmäßig starke Hotspots beobachtet [4, 5, 88]: Hier wurden Reaktionsrohre mit einem Durchmesser von mehreren Millimetern eingesetzt. Dabei war die spezifische Wärmeabfuhr offenbar zu gering, um den Reaktor stabil zu betreiben. Daher ist diese Reaktion gut geeignet, um Abschätzkriterien für die thermische Reaktorstabilität (siehe nächster Abschnitt) zu überprüfen.

2.2.4. Kriterien zur Reaktorstabilität

In der Literatur wurde eine Vielzahl an Kriteriengleichungen entwickelt, mit denen anhand weniger Reaktionsparameter eine Aussage darüber getroffen werden kann, ob für die gewählten Reaktionsbedingungen die Gefahr des thermischen Durchgehens vorliegt. Einige davon wurden auf die hier untersuchte Reaktion angewendet und mit experimentellen Befunden sowie mit den Ergebnissen des in Abschnitt 2.3 beschriebenen numerischen Reaktormodells verglichen.

Die untersuchten Kriterien wurden jeweils so umgeformt, dass der kritische Reaktordurchmesser auf der linken Seite steht. Die in den verschiedenen Arbeiten verwendeten Symbole wurden vereinheitlicht. Dadurch wurde ersichtlich, dass diese Gleichungen eine ähnliche Grundstruktur haben, von der sie in Details abweichen. Thermisches Durchgehen ist jeweils dann zu erwarten, wenn die Ungleichung erfüllt ist. Die verwendeten Symbole sind im Anhang B näher erläutert.

Balakotaiah

$$D^2 > \frac{8 \cdot a_f}{2.72 \cdot S'} \cdot t_R \cdot \text{Nu} \quad (2.2.5)$$

Das Kriterium von Balakotaiah [89] basiert auf dem Semenov-Modell der Wärmeübertragung. Indem eine Reaktion nullter Ordnung angenommen wird, wird für höhere Reaktionsordnungen eine konservative Abschätzung erhalten.

Baerns

$$D^2 > \frac{8 \cdot a_f}{2.72 \cdot S' - B \cdot \sqrt{S'}} \cdot t_R \cdot \text{Nu} \quad (2.2.6)$$

Das Baerns-Kriterium [90, 91] ist eine empirische Beziehung, die auf den Arbeiten von Barkelew [92] beruht. Es wird ebenfalls das Semenov-Modell für den Wärmeübergang eingesetzt. Im Falle einer Reaktion nullter Ordnung ist dieses Kriterium identisch mit dem von Balakotaiah.

Frank-Kamenetskii

$$D^2 > \frac{8 \cdot a_f}{S'} \cdot t_R \quad (2.2.7)$$

Das Kriterium von Frank-Kamenetskii [93] geht vom Barkelew-Modell des Wärmeübergangs mit einem radialen Temperaturprofil aus. Dabei werden Auswirkungen der Strömung im Reaktor vernachlässigt.

Klemm

$$D^2 > \frac{8 \cdot a_f}{S'} \cdot t_R \cdot \frac{\Delta T_{\text{rad}}}{T_C} \cdot \gamma_0 \quad (2.2.8)$$

Das Kriterium von Klemm [83] wurde ursprünglich entwickelt, um die Höhe von radialen Temperaturgradienten in Rohrreaktoren abzuschätzen bzw. um sicherzustellen, dass diese Gradienten einen bestimmten Wert (z. B. $\Delta T_{\text{rad}} = 3 \text{ K}$) nicht übersteigen. Das Kriterium ist nur für kleine Werte von ΔT_{rad} gültig.

Axiale Temperaturunterschiede sind in aller Regel kleiner als radiale, da der Wärmetransport in axialer Richtung durch Konvektion erfolgt, die wesentlich schneller abläuft als die Wärmeleitung zur Reaktorwand. Daher kann dieses Kriterium verwendet werden, um die Stabilität des Gesamtreaktors sehr konservativ sicherzustellen.

Hagan

$$D^2 > \frac{4 \cdot a_f}{S'} \cdot t_R \cdot \left(1 + \frac{1}{\gamma_0}\right) \cdot f \cdot \left(1 + 2.946 \cdot \left(1 + \frac{1}{\gamma_0}\right) \cdot \left| \frac{g}{S' \cdot r_{p,0}} \cdot \left(\frac{dr_p}{dX}\right)_0 \right|^{\frac{2}{3}}\right) \quad (2.2.9)$$

Das Hagan-Kriterium [94] unterscheidet sich von den vorhergehenden insofern, als zunächst der Einfluss der radialen Wärmeleitung auf das Runaway-Verhalten mittels CFD-Simulationen eines Reaktionsrohrs erfasst wurde. Die Ergebnisse wurden anschließend so auf ein einfacheres, eindimensionales Modell übertragen, dass dieses die selben Ergebnisse liefert.

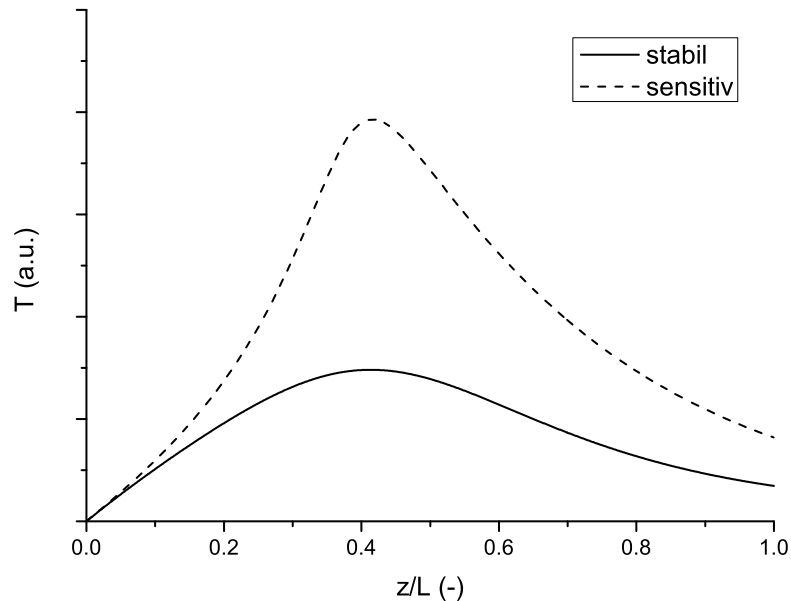


Abbildung 2.9.: Schematischer Temperaturverlauf als Funktion der Reaktorlänge bei exothermen Reaktionen.

Numerisches Reaktormodell Auch mit dem in Abschnitt 3.2.2 vorgestellten numerischen Reaktormodell wurde der parametrisch sensitive Bereich dieser Reaktion untersucht. Dazu wurde der Temperaturverlauf als Funktion der Reaktorlänge für verschiedene Kanaldurchmesser und Reaktionsbedingungen simuliert.

Als Kriterium für das Einsetzen von Runawayverhalten wurde der Verlauf der Temperaturkurve betrachtet. Ist die Eintrittstemperatur der Edukte gleich der Wand- bzw. Kühltemperatur, so steigt bei exothermen Reaktionen die Temperatur im Reaktionskanal zunächst an und fällt nach Erreichen eines Maximums wieder ab, da sich die Konzentration der Reaktanden während der Reaktion verringert. Ist die Wärmeabfuhr hinreichend schnell, so nimmt die Steigung der Temperaturkurve bis zum Maximum stetig ab. Dominiert hingegen die Wärmeproduktion, gibt es vor Erreichen der Maximaltemperatur einen Bereich, in dem die Temperaturkurve steiler wird. Die zweite Ableitung der Temperatur nach der Reaktorlänge wird dabei positiv. Dies ist in Abb. 2.9 veranschaulicht. Von einem stabilen Betriebspunkt ausgehend, wurde das erstmalige Auftreten dieses Verhaltens als Grenze definiert, ab der mit parametrischer Sensitivität zu rechnen ist.

2.3. Numerische Reaktormodellierung

In dieser Arbeit wurde ein kontinuierlich betriebener, mikrostrukturierter Reaktor im Integralbetrieb verwendet, um die Kinetik der Ethoxylierungsreaktion zu ermitteln. Ein solcher Reaktor ist im Idealfall stationär, d. h. die verschiedenen Reaktionsparameter wie Temperatur, Druck und Konzentrationen sind unabhängig von der Zeit. Allerdings treten räumliche Gradienten auf, da sich die Reaktionsbedingungen im Allgemeinen mit der axialen und radialen

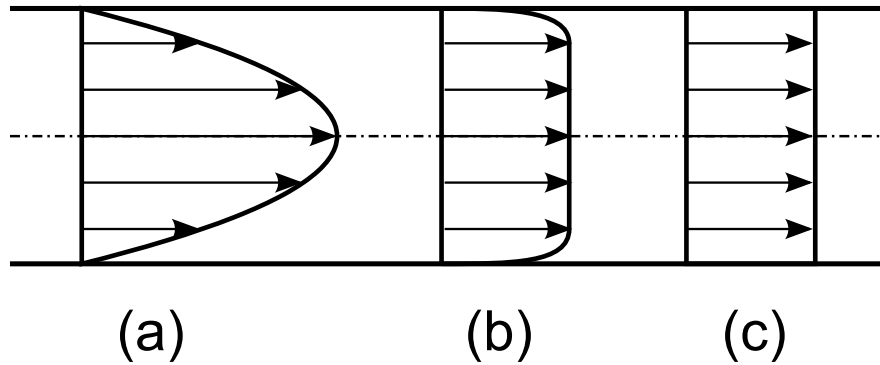


Abbildung 2.10.: Geschwindigkeitsprofil der verschiedenen Strömungsformen im Rohrreaktor: (a) laminare Strömung: parabolische Geschwindigkeitsverteilung, (b) turbulente Strömung, (c) idealer Plug Flow (Pfropfen-/Kolbenströmung)

Position im Reaktor ändern. Zur Modellierung eines solchen Systems müssen die entsprechenden Stoff- und Energie-Bilanzgleichungen differentiell aufgestellt werden. Die Auswertung erfolgt numerisch, da das resultierende System nichtlinearer Differentialgleichungen in der Regel nicht analytisch lösbar ist. Die in dieser Arbeit verwendeten Gleichungen sind in den Abschnitten 2.3.3 und 2.3.4 beschrieben.

2.3.1. Modellannahmen

Es wurden verschiedene vereinfachende Annahmen getroffen:

PFR-Verhalten: Es treten keine radialen Gradienten auf und der Reaktor kann eindimensional modelliert werden.

Stationarität: Die Bedingungen im Reaktor ändern sich nicht mit der Zeit.

Anfangsbedingung: Die Reaktanden treten homogen vermischt in den Reaktor ein.

Diese Annahmen wurden experimentell überprüft (siehe Kapitel 4.3). Für das PFR-Verhalten existiert außerdem ein Abschätzkriterium (siehe nächster Abschnitt).

2.3.2. PFR-Verhalten

Aufgrund der kleinen Durchmesser ist die Reynoldszahl Re in Mikrostrukturreaktoren in der Regel sehr klein (im Bereich von 10 bis 500), so dass laminare Strömung vorliegt. Sie geht mit einem parabolischen Geschwindigkeitsprofil einher (Abb. 2.10). Dies kann zu unterschiedlichen Umsatzgraden auf einzelnen Stromlinien und damit zu radialen Konzentrationsgradienten führen, sofern der radiale Stofftransport durch Diffusion nicht ausreichend schnell abläuft. Als Maß dafür ist die Zeitkonstante der Diffusion

$$t_{\text{Diff}} = \frac{d^2}{4 \cdot D} \quad (2.3.1)$$

geeignet [83]. Diese hängt quadratisch vom Kanaldurchmesser d ab.

In konventionellen Rohrreaktoren mit Durchmessern von mehr als 1 cm ist die Diffusionsgeschwindigkeit zu gering, um radiale Konzentrationsgradienten, die durch die Reaktion entstehen, auszugleichen. Im Mikrokanal werden wesentlich kleinere Zeitkonstanten erzielt. Daher können in solchen Systemen radiale Konzentrationsgradienten teilweise vernachlässigt werden.

Die Auswertung kinetischer Versuche im Rohrreaktor wird wesentlich vereinfacht, wenn man annehmen kann, dass sich der Reaktor wie ein idealer Rohrreaktor mit Pfropfenströmung (PFR) verhält. Dies bedeutet, dass in axialer Richtung keinerlei Rückvermischung auftritt, radial aber vollständige Vermischung herrscht. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde das Bodenstein-Kriterium herangezogen: Der Reaktor kann in guter Näherung als idealer PFR angenommen werden, wenn die Bodensteinzahl Bo einen Wert von 100 oder mehr aufweist. Die Bodensteinzahl beschreibt das Verhältnis von Konvektionsstrom zu Dispersionsstrom:

$$Bo = \frac{u \cdot L}{D_{ax}} \quad (2.3.2)$$

Nach [83] gilt für laminare Strömungen:

$$Bo = Pe_{ax} \cdot \frac{L}{d} = 192 \cdot \frac{L \cdot D}{u \cdot d^2} \quad (2.3.3)$$

Das Ergebnis dieser Abschätzung ist in Anhang A dargestellt.

2.3.3. Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten

Ausgehend von dem in Abschnitt 2.1.3 vorgestellten Mechanismus wurden die Bilanzgleichungen für die einzelnen an der Reaktion beteiligten Spezies (Ethylenoxid, Octanol, Octanolat, Ethoxylate und Ethoxylat-Alkoholate) formuliert (siehe nächster Abschnitt). Dabei wurde für die einzelnen Additionsschritte die auf Gleichung (2.1.5) basierende Beziehung der Form

$$r_{P,i} = f_i \cdot k_P \cdot c_{EO} \cdot c_{R[EO]_iO-K^+} \quad (2.3.4)$$

verwendet. Dabei hängt der Faktor f_i von der Kettenlänge des Alkoholats ab, k_P ist dagegen konstant.

Die chemische Umgebung der reagierenden Alkoholat-Gruppe ist in Ethoxylatmolekülen unabhängig von der Kettenlänge stets eine C_2H_4O -Gruppe. Ein direkter Einfluss der Kettenlänge auf f_i ist damit nicht zu erwarten. Eine Ausnahme ist der Anfangsalkohol (Octanol); die Nachbaratome bilden hier eine reine Alkankette. Es ist also anzunehmen, dass die Reaktivität des Octanolats von den Ethoxylat-Alkoholaten abweicht (siehe auch Abschnitt 3.2.1). In [58] wurde gezeigt, dass damit eine gute Anpassung an die gemessenen Daten möglich ist.

Für den Protonentransfer wurde die folgende Gleichung verwendet:

$$r_{PTi,j} = k_{PT} \cdot c_{R[EO]_iO-K^+} \cdot c_{R[EO]_jOH} \quad (2.3.5)$$

Diese entspricht der allgemeineren Gleichung (2.1.8), allerdings wird angenommen, dass die Geschwindigkeitskonstante k_{PT} nicht von der Länge der beteiligten Moleküle beeinflusst ist.

Modelle aus der Literatur, die geeignet sind, Ethylenoxidumsatz und die Verteilung der Ethoxylat-Homologen im Produkt zu simulieren, gehen häufig davon aus, dass sich zwischen den verschiedenen Alkoholat- und Alkohol-Spezies Gleichgewicht einstellt (siehe Ab-

schnitt 2.1.4). Dies entspricht der Annahme, dass die Protonenübertragungsreaktion im Vergleich zur Propagation sehr schnell abläuft.

In dieser Arbeit wurde nicht *a priori* vorausgesetzt, dass der Protonentransfer wesentlich schneller ist als die Propagation. Stattdessen wurde jede mögliche Reaktion zwischen Alkoholen und Alkoholaten explizit berücksichtigt. Aus den Geschwindigkeitsgleichungen für die einzelnen Reaktionsschritte (2.3.4) und (2.3.5) ergeben sich für die Änderungsgeschwindigkeiten der verschiedenen molekularen Spezies:

$$r_{\text{EO}} = \frac{dc_{\text{EO}}}{dt} = - \sum_{i=0}^I r_{\text{P},i} \quad (2.3.6)$$

$$r_{\text{R}[\text{EO}]_i\text{OH}} = \frac{dc_{\text{R}[\text{EO}]_i\text{OH}}}{dt} = \sum_{j=0}^J (r_{\text{PT},i,j} - r_{\text{PT},j,i}) \quad (2.3.7)$$

$$r_{\text{R}[\text{EO}]_i\text{O}^- \text{K}^+} = \frac{dc_{\text{R}[\text{EO}]_i\text{O}^- \text{K}^+}}{dt} = r_{\text{P},i-1} - r_{\text{P},i} - \sum_{j=0}^J (r_{\text{PT},i,j} - r_{\text{PT},j,i}), \quad (2.3.8)$$

mit $i = 0 \dots I$, $j = 0 \dots J$ und $r_{\text{P},-1} = 0$.

I bzw. J bezeichnen dabei die Anzahl der im Modell berücksichtigten Ethoxylatspezies und haben den Wert 15. In der Praxis können beliebig lange Ketten erreicht werden. Da aber die Anzahl der Terme $r_{\text{PT},i,j}$ in den Gleichungen (2.3.7) und (2.3.8) proportional zum Quadrat von I bzw. J anwächst, mussten diese im Modell auf einen relativ kleinen Wert begrenzt werden, um die Rechenzeit für die numerische Integration ausreichend niedrig zu halten. Da ferner mit der verwendeten Produktanalytik mittels Gaschromatographie nur die ersten 14 Homologe REO_iOH beobachtet werden konnten, wurden I und J auf den Wert 15 festgelegt. Um die Verbrauchsgeschwindigkeit an Ethylenoxid korrekt zu beschreiben, wurde $\text{R}[\text{EO}]_{15}\text{OH}$ als Sammelspezies für alle schwereren Homologe modelliert mit:

$$r_{\text{R}[\text{EO}]_{15}\text{O}^- \text{K}^+} = \frac{dc_{\text{R}[\text{EO}]_{15}\text{O}^- \text{K}^+}}{dt} = r_{\text{P},14} - \sum_{j=0}^J (r_{\text{PT},15,j} - r_{\text{PT},j,15}). \quad (2.3.9)$$

2.3.4. Bilanzgleichungen

Grundlage des numerischen Reaktormodells sind die Bilanzgleichungen für die beteiligten Spezies sowie (im polytropen Modell) für die Enthalpie im verwendeten Reaktor. Der in dieser Arbeit verwendete Kapillarreaktor ist nicht gradientenfrei, so dass der Bilanzraum $dV = A \cdot dz$ differentiell gewählt werden (Abb. 2.11) muss. Der Reaktor wurde als stationärer, idealer PFR modelliert.

Die Komplexität des resultierenden Differentialgleichungssystems reduziert sich durch diese Annahme erheblich. In den zu lösenden Gleichungen treten keine zeitlichen Ableitungen auf (Stationarität), und es müssen nur Gradienten in einer Raumrichtung, der axialen Koordinate z , berücksichtigt werden (1D-Modell).

Die differentielle Stoffmengenbilanz für eine an der Reaktion beteiligte Spezies x ($x =$ Ethylenoxid, $\text{REO}_i\text{O}^- \text{K}^+$ oder REO_iOH) lautet:

$$\frac{d\dot{n}_x}{dz} = \frac{\pi}{4} \cdot d \cdot r_x, \quad (2.3.10)$$

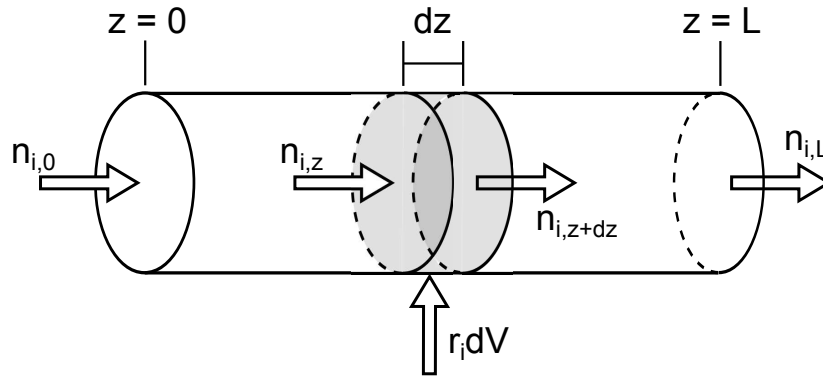


Abbildung 2.11.: Schema des differentiellen Bilanzraums im idealen PFR

wobei r_x die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit dieser Spezies ist (siehe Abschnitt 2.3.3).

Dieses System gekoppelter Differentialgleichungen bildet das **isotherme** Reaktormodell, mit dem in Kapitel 4.5 die kinetischen Parameter bestimmt werden.

Wird als weitere Gleichung die (axiale) Enthalpiebilanz

$$\frac{dT_R}{dz} = \frac{1}{u \cdot \rho \cdot C_p} \cdot \left(r_p \cdot (-\Delta_R H) - k_W \cdot \frac{A_W}{V} \cdot (T_R - T_C) \right) \quad (2.3.11)$$

in das Modell integriert, so erhält man das **polytrophe** Reaktormodell, das verwendet wurde, um die Grenzen des sicheren Reaktorbetriebs zu untersuchen (Kapitel 4.3.4).

In Gleichung (2.3.11) wird die axiale Wärmeleitung vernachlässigt, und es wird angenommen, dass die Reaktorwand konstant die Temperatur des Ölbad hat. Weiterhin wird angenommen, dass der Wärmeübergang von der Flüssigkeit zur Reaktorwand dominiert und in der Flüssigkeit keine radialen Gradienten auftreten (Semenov-Bedingung, siehe Abschnitt 2.2.2). Der entsprechende Wärmeübergangskoeffizient k_W wird mit der Nusselt-Korrelation für erzwungene Rohrströmungen berechnet [95].

Die für diese Gleichungen notwendigen Stoffparameter (Wärmekapazität, Viskosität und Wärmeleitfähigkeit) werden aus Literaturdaten abgeschätzt, das Vorgehen ist im Anhang C beschrieben.

Das hier vorgestellte Differentialgleichungssystem wurde mit dem Programm Matlab ausgewertet (siehe Kapitel 3.2).

In diesem Kapitel werden zunächst die verwendeten Apparaturen und Methoden vorgestellt. Anschließend wird in Abschnitt 3.2 auf die Reaktions- und Reaktormodellierung eingegangen. Darauf folgt eine Übersicht über die durchgeführten Versuche und das jeweilige experimentelle Vorgehen.

3.1. Apparaturen und Methoden

3.1.1. Reaktorauswahl

Bei der Auswahl einer geeigneten Reaktorgeometrie wurde berücksichtigt, dass die Untersuchungen in einem System durchgeführt werden sollten, das einem möglichen großtechnischen Prozess ähnlich ist. In Hinblick auf die vorgesehenen Reaktionsbedingungen und auf Grund von sicherheitstechnischen Überlegungen wurde ein Rohrreaktor im Integralbetrieb verwendet. Es ist bekannt, dass konventionelle Rohrreaktoren mit Innendurchmessern von deutlich über 1 mm nicht geeignet sind, die Ethoxylierungsreaktion sicher und stabil zu betreiben. Daher wurde ein mikrostrukturierter Reaktor eingesetzt. Dieser hat im Betrieb folgende Vorteile:

- Die Reaktionsbedingungen entsprechen weitgehend einer möglichen späteren Anwendung im Produktionsmaßstab.
- Durch das kleine interne Volumen ist das Gefahrenpotential (hoher Druck, Zersetzung von Ethylenoxid, Freisetzung von Ethylenoxid) deutlich reduziert.
- Kleine Volumenströme von $100 \mu\text{L min}^{-1}$ bis $1000 \mu\text{L min}^{-1}$, dadurch geringer Materialeinsatz und geringe laufende Kosten.
- Bei geeigneter Auslegung des Mikrostrukturreaktors: Isothermer Prozess.
- Möglichkeit, hohe Drücke sicher zu handhaben.
- Schnelle Variation der Parameter möglich, so dass viele Messpunkte generiert werden können.

Allerdings hat ein solcher Mikrostrukturreaktor auch Nachteile:

- Im Integralreaktor kann die Reaktionsgeschwindigkeit nicht direkt gemessen werden, sondern muss aus den Messdaten mittels numerischer Integration ermittelt werden.
- Die Erfordernis zur numerischen Integration der Messwerte macht verschiedene vereinfachende Annahmen notwendig, die sich experimentell nicht oder nur schwer überprüfen lassen:
 - Isothermie
 - Ideale Vermischung der Edukte am Reaktoreintritt
 - Keine Rückvermischung im Reaktor/PFR-Verhalten
 - Schneller Aufheiz- und Abkühlvorgang des Reaktionsgemischs
- Durch die kleinen Volumina und Volumenströme wirken sich Ungenauigkeiten in der Kalibrierung der Förderpumpen stark auf die Gemischzusammensetzung aus.

3.1.2. Versuchsanlage für die Ethoxylierungsreaktion

Ausgehend von den Überlegungen im vorherigen Abschnitt wurde zur Durchführung der Ethoxylierungsversuche eine kontinuierliche Mikroreaktorapparatur konzipiert und aufgebaut. In Abb. 3.1 ist das Fließbild der verwendeten Versuchsanlage gezeigt, Abb. 3.2 gibt einen Eindruck des fertigen Aufbaus. Die Apparatur kann in verschiedene Funktionseinheiten gegliedert werden, die im Folgenden näher beschrieben sind.

Bereitstellung der Edukte Als Edukte kamen Ethylenoxid sowie eine vorbereitete Octanol/Octanolat-Mischung zum Einsatz (siehe Abschnitt 3.1.5). Beide Edukte wurde mittels Hochdruck-Spritzenpumpen (260D von Teledyne-Isco) auf den benötigten Druck von $p = 90$ bar bis 100 bar gebracht und flüssig in den Reaktor gefördert. Konstruktionsbedingt war ein echt kontinuierlicher Betrieb nicht möglich, da zum Befüllen des Zylinders die Förderung unterbrochen werden musste. Allerdings war das Fördervolumen der Pumpen pro Hub mit 250 mL aufgrund der kleinen Volumenströme ($100 \mu\text{L min}^{-1}$ bis $500 \mu\text{L min}^{-1}$) ausreichend, um einen konstanten Fluss für bis zu 8 h aufrechtzuerhalten.

Da handelsübliche Massendurchflussmesser und -regler nicht für die vorgesehenen kleinen Volumenströme geeignet waren, wurde die Flussrate der Edukte direkt über die Pumprate eingestellt. Um sicherzustellen, dass die eingestellten Volumenströme den tatsächlich geförderten entsprachen, wurden die Pumpen kalibriert, indem die in einer bestimmten Zeit geförderte Menge gewogen wurde (Abschnitt 3.3.1.1).

Zwischen Pumpen und Mischer waren Rückschlagventile angebracht, um ein Rückströmen von Katalysatormischung in die Ethylenoxidpumpe zu verhindern.

Mischelement Um eine homogene Mischung der Reaktanden am Reaktoreinlass zu gewährleisten, wurde ein statischer Mikromischer (Interdigital-Mikromischer SIMM-V2, IMM Mainz) eingesetzt (Abb. 3.3). Dieser erzielt eine hohe Mischeffizienz durch den Einsatz kleiner Strukturelemente mit Abmessungen im Bereich von $45 \mu\text{m}$. Im Mischer werden die zu mischenden Komponenten in einer mehrlagigen Lamellenstruktur angeordnet und anschließend in einem Konstriktor vermischt.

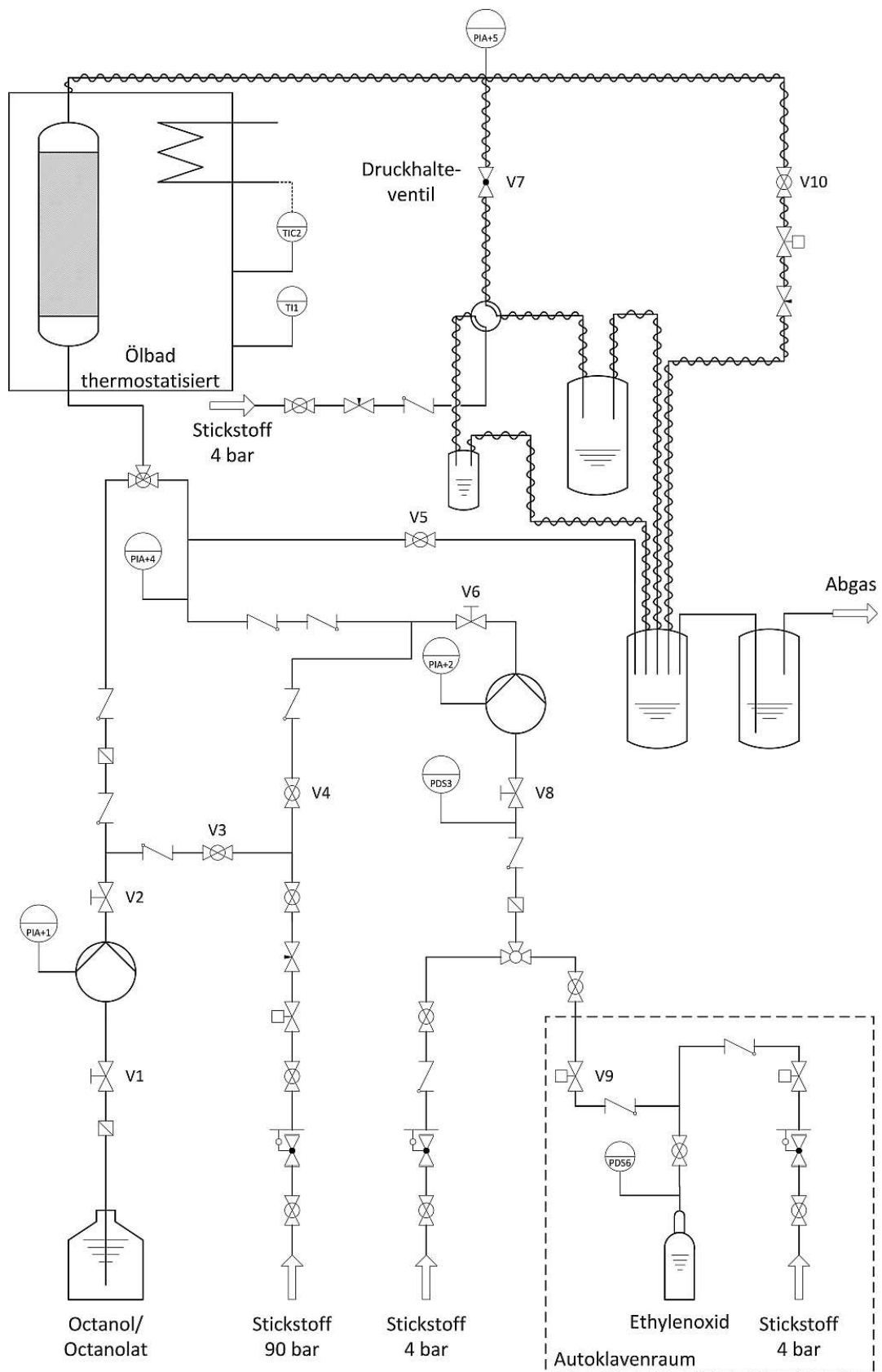


Abbildung 3.1.: Fließbild des Versuchsaufbaus



Abbildung 3.2.: Fertiger Versuchsaufbau im Abzug



(a) Foto des Mixers



(b) Mischprinzip

Abbildung 3.3.: Interdigital-Mikromischer SIMM-V2, Bilder: Produktkatalog des Herstellers (Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH).

Der Mischer war außerhalb des Ölbad es angebracht und wurde bei Umgebungstemperatur betrieben. Er war über eine Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0,25 mm mit dem beheizten Reaktor verbunden.

Reaktor Als mikrostrukturierter Reaktor wurde eine handelsübliche 1/16" Kapillare aus V4A-Stahl verwendet. Es kamen verschiedene Innendurchmesser (180 μm , 250 μm , 500 μm , 750 μm , 876 μm und 1000 μm) zum Einsatz. Die meisten Versuche, insbesondere die isothermen Kinetikversuche, wurden in einer Kapillare mit einem Innendurchmesser von 250 μm durchgeführt.

Die Länge der Kapillaren betrug 0,5 m bis 4 m; sie wurde zur Einstellung der Verweilzeit systematisch variiert.

Die Verwendung einer handelsüblichen Kapillaren als Reaktor erwies sich als vorteilhaft, da Änderungen an Reaktorabmessungen schnell und kostengünstig umgesetzt werden konnten

und der Reaktor bei einer Verstopfung des Reaktionskanals problemlos ersetzt werden konnte.

Die Kapillare wurde in einem Ölbad temperiert. Ein Magnetrührer sorgte für eine gleichmäßige Temperatur im gesamten Ölbad und verbesserte den Wärmeübergang zum Reaktionsrohr.

Der Druck im Reaktor wurde über je einen digitalen Druckaufnehmer (PAA-33X, Keller) vor und nach dem Reaktor überwacht. Im normalen Betrieb war der Druckabfall über die Reaktorkapillare kleiner als 1 bar. Der Druck im Reaktor wurde über ein federbelastetes Rückdruckregelventil (JR-BPR2, Vici) nach dem Reaktor eingestellt.

Probennahme Die Reaktionsprodukte wurden am Auslass des Reaktors auf 60 °C abgekühlt. Damit wurde eine Weiterreaktion von bis dahin nicht umgesetzttem Ethylenoxid verhindert. Über das Rückdruckregelventil wurde das Produktgemisch auf Umgebungsdruck entspannt und zur Probennahme geleitet.

Sämtliche Leitungen und Instrumente nach dem Reaktor wurden elektrisch auf 60 °C bis 75 °C geheizt, um ein Festwerden der Produkte zu verhindern und Verstopfungen zu vermeiden.

Ein 4-Wege-Ventil ermöglichte es, zu Beginn einer Messung anfallendes Produkt zu verwerfen, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hatte. Danach wurden etwa 1,5 g als Probe aufgefangen. Nicht umgesetztes Ethylenoxid wurde in Gaswaschflaschen mit verdünnter Schwefelsäure eingeleitet, wo es zu Ethylenglycol abreagierte.

Überwachung und Regelung der Versuchsanlage Die Versuchsanlage war mit einem Steuer-PC verbunden, über den verschiedene Parameter ausgelesen, überwacht und geregelt wurden. Die Leittechnik-Software war in LabVIEW programmiert.

Damit konnte der Druck in der Anlage über zwei Druckaufnehmer (PAA-33X, Keller) und die Temperatur des Ölbad über ein entsprechendes Thermoelement (Typ K, Omega) ausgelesen und gespeichert werden. Außerdem wurde die elektrische Beheizung der Produktleitungen darüber geregelt. In dem Programm waren verschiedene Überwachungsrouitinen implementiert, die bei unzulässigen Betriebszuständen automatisch Abschaltmaßnahmen auslösten. Eine Vollautomation des Versuchsstandes war nicht möglich. Der Reaktordruck musste manuell durch Einstellen des Rückdruckregelventils geregelt werden. Die Pumpen wurden über ein separates Steuergerät bedient.

3.1.3. Bedienung der Versuchsanlage

Anfahren Die Anlage konnte nicht längere Zeit unbeaufsichtigt betrieben werden, insbesondere konnten über Nacht keine Versuche durchgeführt werden. Daher musste die Anlage zu Beginn eines Versuchstages zunächst aus dem Ruhezustand angefahren werden. Dazu wurde zunächst das Ölbad auf die gewünschte Temperatur gebracht, gleichzeitig wurde die Octanol/Octanolat-Mischung durch die Anlage gepumpt, um die Apparatur auf den Betriebsdruck von 90 bar bis 100 bar zu bringen.

Erst im Anschluss wurde Ethylenoxid in den Reaktor dosiert. Dadurch wurde vermieden, dass eine große Menge an Ethylenoxid in den Reaktor gelangt und dort zu Verstopfungen führt. Vor Versuchsbeginn musste gewartet werden, bis sich stationäre Bedingungen eingestellt hatten.

Versuchsdurchführung Da die Versuchsanlage kontinuierlich betrieben wurde, konnten die Betriebsbedingungen schnell variiert werden, indem die Flussraten einer oder beider Pumpen angepasst wurden oder indem die Ölbadtemperatur verändert wurde.

Nach jeder Parametervariation mussten stationäre Bedingungen abgewartet werden, bevor eine Probe genommen werden konnte. Dazu waren je nach eingestelltem Volumenstrom 15 min bis 45 min notwendig (siehe Abschnitt 3.3.1.2). Zur Probennahme wurde der 4-Wege-Hahn umgelegt und der Produktstrom in ein GC-Vial geleitet. Die erhaltenen Proben wurden offline mittels Gaschromatographie auf ihre Zusammensetzung untersucht (siehe Abschnitt 3.1.4).

Herunterfahren der Versuchsanlage Am Ende eines Versuchstages musste die Anlage in einen sicheren Zustand überführt werden. Dazu wurde die Ölbadbeheizung ausgestellt, die Ethylenoxid-Pumpe gestoppt und das noch im Reaktor befindliche Ethylenoxid mit der Alkohol-Mischung herausgespült. Der Druck im Reaktor wurde langsam verringert und bis auf Umgebungsdruck abgesenkt. Die Pumpe für Alkohol wurde angehalten, im Anschluss wurden alle Leitungen mit Stickstoff freigeblasen.

3.1.4. Analyse der Ethoxylate mittels Gaschromatographie

Die Analyse von Alkohol-Ethoxylaten ist mit einigen Schwierigkeiten behaftet (siehe Abschnitt 2.1.9). In dieser Arbeit wurden die Ethoxylat-Homologe mittels Gaschromatographie [70] getrennt und in einem FID quantitativ bestimmt. Dazu wurden etwa 20 mg einer Produktprobe zusammen mit etwa 20 mg n-Dodecan als internem Standard eingewogen und in ca. 1 mL Aceton gelöst. Diese Mischung wurde per Autosampler in den Gaschromatographen eingespritzt. Es wurde folgende GC-Methode verwendet:

Gerät:	Agilent 7890A,
Säule:	Agilent HP-5 (30 m x 320 μ m),
Trägergas:	2 ml min ⁻¹ H ₂ ,
Split:	50,
Inlet und FID:	320 °C,
T-Gradient:	10 K min ⁻¹ von 40 °C bis 120 °C, dann 15 K min ⁻¹ bis 325 °C, halten für 20 min.

Damit war es möglich, Ethoxylat-Homologe mit bis zu 14 Ethylenoxid-Einheiten ($M_p = 750 \text{ g mol}^{-1}$) zu trennen. Höhere Homologe konnten nicht analysiert werden, da sie bei den verwendeten Bedingungen nicht ausreichend flüchtig waren. Die Maximaltemperatur war durch die Betriebstemperatur der Trennsäule beschränkt.

3.1.5. Verwendete Chemikalien

Ethylenoxid (CAS 75-21-8) Ethylenoxid 3.0 von GHC, mit 4 bar Stickstoff inertisiert, wurde ohne weitere Behandlung verwendet.

1-Octanol (CAS 111-87-5) > 99 % wurde von Sasol Germany zur Verfügung gestellt (Handelsname NACOL[®] 8-99).

K-Octanolat Eine wasserfreie Mischung aus K-Octanolat und 1-Octanol wurde hergestellt, indem die jeweils benötigte Menge an Kaliumhydroxid (KOH) in 1-Octanol aufgelöst und das Gemisch im Vakuum getrocknet wurde (20 mbar bei 65 °C für 3 h). In der Regel wurde für die kinetischen Untersuchungen (Abschnitt 3.3.5) ein Octanolat-Anteil von $\kappa = 0,66 \pm 0,01$ mol-% verwendet; in anderen Versuchsreihen kamen teilweise abweichende Konzentrationen zum Einsatz.

Der Restwassergehalt wurde mit Karl-Fischer-Titration gemessen und betrug weniger als 0,1 Gew.-%. Durch Verdünnen der erhaltenen Mischung mit wasserfreiem Octanol konnten weitere Konzentrationen schnell eingestellt werden. Der tatsächliche Wert von κ wurde durch Titration mit organischer HCl-Lösung bestimmt. Zur Validierung wurde der Kaliumgehalt einiger Proben zusätzlich mit optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES) überprüft.

Hexaethylenglycol-monoctylether (CAS 4440-54-4) Homologenreines Hexaethylenglycol-monoctylether $C_8H_{17}(OC_2H_4)_6OH$, Reinheit $\geq 99\%$, als 50 Gew.-%-Lösung in Wasser, von Affymetrix.

n-Dodecan (CAS 112-40-3) $> 99\%$, von Merck.

1-Octadecanol (CAS 112-92-5) $> 98\%$ wurde von Sasol Germany zur Verfügung gestellt.

Kronenether [18]Krone-6 (CAS 17455-13-9) $> 99\%$, von abcr.

3.2. Kinetisches Modell und Reaktormodell

Die kinetischen Parameter der Ethoxylierungsreaktion wurden durch Auswertung der Messdaten geeigneter Ethoxylierungsversuche bestimmt. Dazu wurden numerische Modelle der Reaktion und des Reaktors eingesetzt. In Kapitel 2.3 wurden die Modelle mathematisch formuliert, im Folgenden wird auf Details der Implementierung eingegangen.

3.2.1. Modellannahmen

Um das Modell so einfach wie möglich zu halten, wurden zunächst die folgenden Annahmen getroffen:

- Außer dem ersten Schritt (der Addition von Ethylenoxid an Octanolat) haben alle Propagationsschritte dieselbe Geschwindigkeitskonstante k_P :

$$k_{P,i} = f_i \cdot k_P \quad (3.2.1)$$

$$f_0 \neq f_i = 1 \quad \forall i = 1, \dots, I. \quad (3.2.2)$$

- Alle Protonentransfer-Reaktionen haben dieselbe Geschwindigkeitskonstante k_{PT} :

$$k_{PT,i,j} = k_{PT} \quad . \quad (3.2.3)$$

- Während der Reaktion verändern sich bestimmte Eigenschaften des Reaktionsmediums (z. B. die Polarität). Dies beeinflusst die Geschwindigkeitskonstanten nicht.
- Die in Abschnitt 2.1.3.2 dargestellten Nebenreaktionen können vernachlässigt werden.
- Die Edukte werden als homogen und molekular vermischt in den Reaktor gefördert.
- PFR-Verhalten: Im Reaktor herrscht ideale Kolbenströmung ohne axiale Rückvermischung der Reaktanden. Der Reaktor kann eindimensional modelliert werden.
- Im isothermen Modell: Die Wärmeabfuhr ist hinreichend hoch, so dass keine radialen oder axialen Temperaturgradienten auftreten.

Zur Überprüfung der mit diesen Annahmen erzielten Ergebnisse wurden in verschiedenen Simulationsstudien auch abweichende Voraussetzungen getestet (Kapitel 4.6).

Das Modell hat prinzipiell drei variable Parameter: f_0 , k_P und k_{PT} . Allerdings wurde f_0 auf den konstanten Wert $f_0 = 0.55$ festgelegt, nachdem dieser durch numerische Anpassung einer Untergruppe der Produktverteilungen mittels Least-Square-Schätzverfahren bestimmt wurde. Somit verbleiben nur zwei anpassbare Parameter, die Geschwindigkeitskonstanten k_P und k_{PT} .

3.2.2. Protonentransfer-Modell

Das System gekoppelter Differentialgleichungen, das in Kapitel 2.3.4 beschrieben ist, wurde in Matlab implementiert. Der vollständige Programmcode ist im Anhang D wiedergegeben.

Matlab enthält verschiedene Solver, um Differentialgleichungen numerisch zu integrieren. In dieser Arbeit wurde die Matlab-Funktion „`ode23tb`“ verwendet. Dabei handelt es sich um ein implizites Runge-Kutta-Verfahren nach dem TR-BDF2-Algorithmus.

Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten an Messdaten Zur Ermittlung der Kinetikparameter aus gemessenen Produktverteilungen wurde das isotherme Reaktormodell verwendet (siehe Kapitel 2.3.4). Dementsprechend mussten die Versuchsparameter so gewählt werden, dass im Reaktor Isothermie sichergestellt war. Insbesondere durfte der Kanaldurchmesser nicht zu groß sein.

Mit dem Modell wurde der Konzentrationsverlauf der verschiedenen, an der Reaktion beteiligten Spezies simuliert. Dabei wurden die im Experiment eingestellten Eingangskonzentrationen von Ethylenoxid, Octanol und Octanolat als Startwerte und die Ölbad- bzw. Wandtemperatur als Randbedingungen für die numerische Integration verwendet.

Der in Matlab vorhandene, nichtlineare Least-Square-Schätzer „`lsqnonlin`“ wurde gewählt, um nach dem „Trust-Region-Reflective“-Verfahren die Summe der Abweichungen zwischen gemessenen Daten und den zugehörigen simulierten Produktverteilungen zu minimieren. Die Geschwindigkeitskonstanten k_P und k_{PT} waren dabei die variablen Parameter. Aus den optimierten Konstanten lassen sich durch Auftragung im Arrheniusplot jeweils die Aktivierungsenergie und die präexponentiellen Faktoren ermitteln.

Simulation der Temperaturverläufe im Reaktor Mit Hilfe des polytropen Reaktormodells (Gleichungen (2.3.10) und (2.3.11) aus Kapitel 2.3.4) konnte der Verlauf der Temperatur, des Umsatzes und der verschiedenen Ethoxylatspezies über die Reaktorlänge simuliert werden.

Dies ist insbesondere interessant für Betriebspunkte, bei denen die Annahme, dass isotherme Bedingungen herrschen, nicht mehr gegeben ist (z. B. großer Kanaldurchmesser, hohe Katalysatorkonzentration).

Dabei sind die Geschwindigkeitskonstanten nicht mehr variabel, sondern es wird jeweils ein Arrheniusansatz der Form

$$k = k_{\infty} \cdot \exp \frac{-E_A}{R \cdot T} \quad (3.2.4)$$

verwendet. Als Aktivierungsenergien und präexponentielle Faktoren können dabei entweder Literaturwerte oder die in dieser Arbeit ermittelten Kinetikparameter (Tabelle 4.5) verwendet werden.

Auch das polytrope Reaktormodell wurde in Matlab implementiert. Wie im isothermen Modell wurde die Funktion „ode23tb“ verwendet, um das Differentialgleichungssystem numerisch zu integrieren.

3.2.3. Protonentransfergleichgewicht-Modell

Bei der Modellierung der Ethoxylierungsreaktion wird in der Literatur häufig angenommen, dass Alkohole und Alkoholate während der Reaktion im dynamischen Gleichgewicht vorliegen. Mit den hier vorgestellten Bilanzgleichungen kann schnelle Gleichgewichtseinstellung simuliert werden, indem die Geschwindigkeitskonstante des Protonentransfers k_{PT} wesentlich größer gewählt wird als die der Propagation k_P . Eine Parameterstudie ergab, dass die simulierte Produktverteilung der Gleichgewichtsverteilung entspricht, wenn k_{PT} mindestens um den Faktor 200 größer ist als k_P .

3.3. Durchgeführte Versuche

In diesem Abschnitt werden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche vorgestellt und die jeweilige experimentelle Vorgehensweise erläutert. Zunächst wurde der oben beschriebene Versuchsaufbau validiert. Außerdem wurde der Einfluss verschiedener experimenteller Faktoren auf die gemessenen Daten ermittelt. Insbesondere musste sichergestellt sein, dass die im numerischen Reaktormodell getroffenen Annahmen und Vereinfachungen (z. B. PFR-Verhalten, Isothermie, Mischbarkeit von Ethylenoxid und Octanol) die Realität hinreichend genau beschreiben. Außerdem war zunächst die Dichte der Reaktionsmischung aus Ethylenoxid und Ethoxylaten unter den verwendeten Reaktionsbedingungen unbekannt und es konnten auch keine Literaturwerte oder Korrelationen zur Berechnung gefunden werden.

Die folgenden Versuche wurden durchgeführt:

- Validierung des Versuchsaufbaus (Abschnitt 3.3.1)
- Mischbarkeit von flüssigem oder überkritischem Ethylenoxid und Fettalkoholen (Abschnitt 3.3.2)
- Dichte der Reaktionsmischung bei hohen Temperaturen und Drücken (Abschnitt 3.3.3)
- Einfluss der Reaktorgeometrie (Abschnitt 3.3.4)
- Kinetische Messungen (Abschnitt 3.3.5)

3.3.1. Validierung des Versuchsaufbaus

Die Versuchsanlage für die Ethoxylierungsexperimente wurde im Rahmen dieser Arbeit neu konzipiert und aufgebaut. Daher musste zunächst sichergestellt werden, dass die damit erhaltenen Ergebnisse nicht durch apparative Effekte systematisch verfälscht werden. Es wurden drei potentielle Fehlerquellen identifiziert und experimentell überprüft:

- Die Pumpraten der verwendeten Spritzenpumpen (Abschnitt 3.3.1.1).
- Die Zeit bis zur Stationarität (Abschnitt 3.3.1.2).
- Die Produktanalyse mittels Gaschromatographie (Abschnitt 3.3.1.3).

3.3.1.1. Kalibrierung der Pumpen

Der Gesamtvolumenstrom und das Verhältnis von Ethylenoxid zu Octanol wurde über die Pumprate der jeweils verwendeten Spritzenpumpe eingestellt. Es musste also sichergestellt sein, dass der geförderte Volumenstrom dem eingestellten genau entspricht. Dazu wurden verschiedene Volumenströme im Bereich von $50 \mu\text{L min}^{-1}$ bis $500 \mu\text{L min}^{-1}$ eingestellt und die jeweils geförderte Menge über einen bestimmten Zeitraum aufgefangen und gewogen. Die Flussrate ergibt sich daraus zu

$$\dot{V} = \frac{m}{t \cdot \rho}. \quad (3.3.1)$$

Die Pumpe für Octanol wurde direkt mit dieser Flüssigkeit getestet. Da Ethylenoxid bei Umgebungsbedingungen gasförmig ist, wurde die entsprechende Pumpe stattdessen mit Wasser überprüft. Jede Einstellung wurde mehrfach wiederholt.

3.3.1.2. Stationarität

Nach der Variation eines Versuchsparameters (Temperatur, Volumenstrom) muss mit der Probenahme gewartet werden, bis sich im Reaktor ein stationärer Zustand eingestellt hat und bis das Produkt nicht mehr durch das Produkt des vorherigen Betriebspunktes verunreinigt ist.

Die Zeit bis zur Stationarität wurde in einer Versuchsreihe ermittelt, indem nach einer schnellen Änderung der Versuchsparameter regelmäßig alle 5 Minuten eine Probe genommen wurde. Stationäre Bedingungen sind erreicht, wenn sich die Zusammensetzung der Probe über die Zeit nicht mehr ändert.

3.3.1.3. Validierung der Produktanalytik mittels Gaschromatographie

Die Analyse der Ethoxylatproben erfolgte mittels Gaschromatographie (siehe Kapitel 2.1.9 und 3.1.4). Dabei muss sichergestellt sein, dass die so ermittelten Werten die wahre Zusammensetzung der Probe widerspiegeln. Normalerweise werden dazu Proben der Reinsubstanzen bekannter Konzentration hergestellt und vermessen. So kann die Retentionszeit im System und der Responsefaktor des verwendeten FI-Detektors bestimmt werden.

Für Octanol-Ethoxylate ergibt sich die Schwierigkeit, dass die verschiedenen Ethoxylat-Homologe in der Regel nicht als Reinsubstanz erhältlich sind. Daher ist eine direkte Identifizierung der Peaks und eine Kalibrierung zur Umrechnung von Peakfläche in die eingesetzte Stoffmenge nicht ohne Weiteres möglich.

Octanol sowie Hexaethylenglycol-monooctylether $R-[EO]_6-OH$ lagen als Reinstoffe vor. Daneben standen verschiedene Ethoxylatproben mit einer kontinuierlichen Homologenverteilung aus der Ethoxylierungsreaktion zur Verfügung. Damit konnten alle Produktpeaks eindeutig den entsprechenden Homologen zugeordnet werden: Der Siedepunkt eines Ethoxylat-Homologen steigt mit steigender Kettenlänge stetig an. Damit erhöht sich auf der verwendeten, unpolaren Säule auch die Retentionszeit monoton mit der Länge der Etherkette. Wird also ein Ethoxylatgemisch analysiert, so folgen auf den Octanol-Peak der Reihe nach aufsteigend die höheren Homologen in regelmäßigen Abständen. Dies wurde durch eine GC-Analyse von homologenreinem $R-[EO]_6-OH$ bestätigt.

Wie in Abschnitt 2.1.9 beschrieben, können zur Quantifizierung der erhaltenen Peakflächen Kalibrierfaktoren aus der Literatur verwendet werden. Allerdings muss sichergestellt werden, dass diese mit dem hier verwendeten Detektorsystem die korrekten Ergebnisse liefern. Dazu wurden Proben von Octanol und Hexaethylenglycol-monooctylether mit verschiedenen, bekannten Konzentrationen nach der Vorschrift in Abschnitt 3.1.4 hergestellt und untersucht. Jede Probe wurde 10-mal analysiert und der Mittelwert gebildet.

Aus der Einwaage und den erhaltenen Peakflächen im Chromatogramm werden die relativen Responsefaktoren von Octanol bzw. Hexaethylenglycol-monooctylether bezogen auf den internen Standard n-Dodecan wie folgt berechnet:

$$R_i = \frac{A_{\text{Peak},i}}{A_{\text{Peak,St}}} \cdot \frac{m_{\text{St}}}{m_i} \quad (3.3.2)$$

mit $i = \text{Octanol}, R-[EO]_6-OH$.

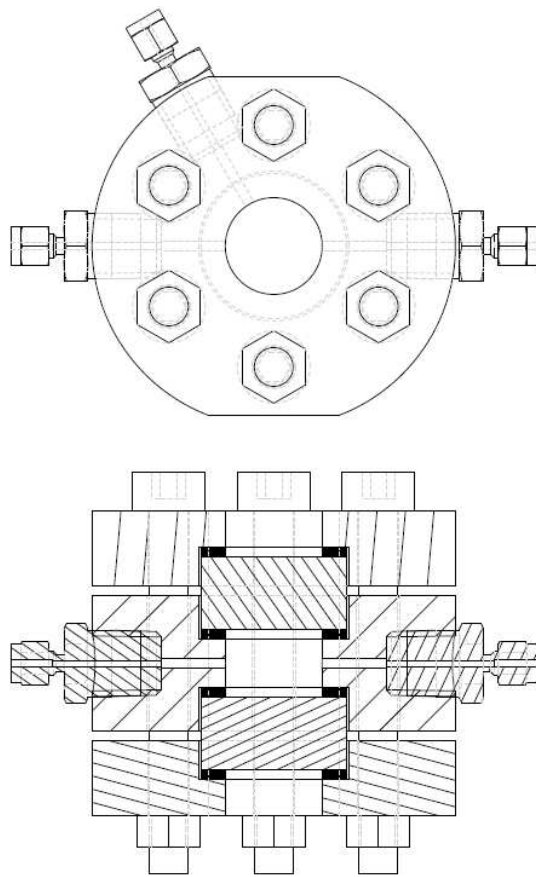
3.3.2. Mischbarkeit von flüssigem/überkritischem Ethylenoxid und Fettalkoholen

In dem in dieser Arbeit verwendeten Druck- und Temperaturbereich ist Ethylenoxid, im Gegensatz zu konventionellen Bedingungen, flüssig oder überkritisch (bei Drücken oberhalb von 95 bar und Temperaturen größer als 195 °C, siehe Kapitel 2.1.7). Da das Ethylenoxidmolekül polar ist, Fettalkohole aber eher unpolar, war unklar, ob diese Stoffe in jedem Verhältnis mischbar sind. Literaturdaten wurden nicht gefunden, weshalb das Phasenverhalten des Systems experimentell untersucht werden musste. Dazu wurde eine Druckkammer mit Sichtscheiben verwendet, mit der die Mischung direkt beobachtet werden konnte.

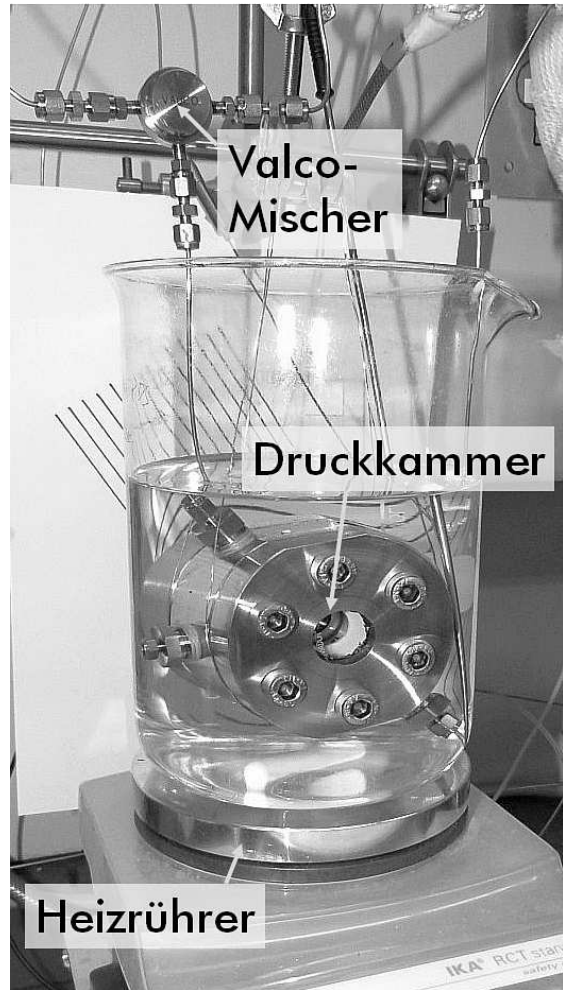
Es wurde die Mischbarkeit von Ethylenoxid sowohl mit Octanol als auch mit Octadecanol getestet. Octadecanol ist weniger polar als Octanol. Ist dieses mit Ethylenoxid mischbar, so sind für Alkohole mit kürzeren Kettenlängen keine Probleme zu erwarten. Ethoxylierte Alkohole konnten nicht untersucht werden. Allerdings sind diese Moleküle aufgrund der darin enthaltenen Ethergruppen polarer als der jeweilige Ausgangsalkohol, so dass die Mischbarkeit mit steigendem mittleren Ethoxylierungsgrad zunehmen sollte.

3.3.2.1. Versuchsaapparatur

Abb. 3.4 zeigt die verwendete Druckkammer. Diese kann bei Temperaturen bis 200 °C und Drücken bis 100 bar betrieben werden. Der Körper der Kammer ist aus rostfreiem Edelstahl gefertigt und die Sichtscheiben bestehen aus Borosilicatglas. Das Probenvolumen beträgt etwa



(a) Schnittzeichnung



(b) Bild der einsatzbereiten Kammer.

Abbildung 3.4.: Druckkammer mit Schaugläsern zur Beobachtung der Mischbarkeit.

3 mL.

Problematisch ist die Abdichtung zwischen Schauglas und Metallkörper. Mit Graphit-Flachdichtungen wurde keine vollständige Dichtigkeit erreicht, daher kamen Teflon-Dichtungen zum Einsatz.

Die Mischkammer kann in der Versuchsanlage anstelle des Kapillarreaktors eingesetzt werden (siehe Fließbild Abb. 3.1) und wird im Ölbad beheizt. Der Druck in der Kammer wurde über einen digitalen Druckaufnehmer (PAA-33X, Keller) aufgezeichnet.

3.3.2.2. Versuchsdurchführung

Zunächst wurde die Kammer im Ölbad auf die gewünschte Temperatur gebracht und bei niedrigem Druck mit gasförmigem Ethylenoxid gespült. Dann wurde die Kammer zur Hälfte mit Octanol gefüllt. Anschließend wurde der Auslass verschlossen und der Druck durch Eindosieren von Ethylenoxid langsam bis zum gewünschten Enddruck gesteigert. Die sich bildenden Phasen wurde durch die Sichtscheiben beobachtet. Dieses Vorgehen wurde bei verschiedenen Temperaturen wiederholt.

3.3.3. Dichte der Reaktionsmischung

Insbesondere in der Nähe und oberhalb des kritischen Punkts von Ethylenoxid ist es nicht möglich, die Dichte von Mischungen aus Ethylenoxid und Octanol aus den Reinstoffdichten zu interpolieren (siehe Abschnitt 2.1.8). Zur korrekten Interpretation der Versuchsergebnisse zur Reaktionskinetik ist die Kenntnis der Dichte der Reaktionsmischung im Reaktor bei Reaktionsbedingungen unerlässlich. Sie wurde daher experimentell bestimmt, indem die Masse eines bekannten Volumens der Mischung gemessen wurde.

3.3.3.1. Versuchsausrüstung

Eine Modifikation des in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Versuchsaufbaus wurde verwendet, um die Dichte von Ethylenoxid/Octanol-Mischungen zu ermitteln. Der Kapillar-Mikroreaktor wurde dabei durch einen Messabschnitt ersetzt. Dieser bestand aus einem 1/4"-Rohr mit einem Innendurchmesser von 1,75 mm, welches mit zwei Kugelhähnen vom Rest der Versuchsausrüstung abgetrennt werden konnte. Die Hähne mussten außerhalb des Temperierbads platziert werden und waren durch 1/16"-Kapillaren mit dem 1/4"-Rohr verbunden, um das unbeheizte Volumen zu minimieren. Der Druck im Messvolumen wurde über ein manuelles Rückdruckregelventil eingestellt und mit einem digitalen Druckaufnehmer vor dem ersten Kugelhahn aufgezeichnet.

Das Innenvolumen des Messabschnitts wurde zu $V = 4,31$ ml bestimmt, indem der Abschnitt leer und gefüllt mit verschiedenen Flüssigkeiten bekannter Dichte (Wasser, Aceton, Isopropanol) gewogen wurde.

3.3.3.2. Versuchsdurchführung

Um die Gemischdichte zu bestimmen, wurde das 1/4"-Rohr zunächst im Ölbad auf Versuchstemperatur gebracht. Octanol (ohne Katalysator) und Ethylenoxid wurden im gewünschten Verhältnis ($\dot{n}_{EO}/\dot{n}_{Alkohol} = 3, 6$ und 9) durch den Messabschnitt gepumpt. Der Druck wurde mit dem Rückdruckregelventil auf 100 bar eingestellt. Nachdem ein stationärer Zustand erreicht war, wurde der Hahn nach dem Reaktor geschlossen, die Pumpen wurden angehalten und der Druck in der Messstrecke abgelesen. Dann wurde der zulaufseitige Hahn geschlossen und der Messabschnitt aus der Versuchsanlage ausgebaut. Nach Reinigen mit Ethylacetat und Aceton und gründlichem Trocknen wurde das Gewicht des gefüllten Abschnitts gemessen. Die Masse der Flüssigkeit im Inneren ergab sich aus der Differenz zur Masse des leeren Rohrs. Daraus berechnet sich die Dichte wie folgt:

$$\rho_{\text{Misch}} = \frac{m_{\text{Misch}}}{V_{\text{Mess}}} . \quad (3.3.3)$$

3.3.4. Einfluss der Reaktorgeometrie

Der in Abschnitt 3.1.2 beschriebene Versuchsaufbau wurde in mehreren Versuchsreihen getestet, um systematische Fehler bei der Messung der Reaktionskinetik auszuschließen. Es wurde insbesondere der Einfluss der Reaktorgeometrie auf die erhaltenen Ergebnisse untersucht.

3.3.4.1. Mischergeometrie und Mischtemperatur

Effektive Vermischung der Edukte vor der eigentlichen Reaktion ist die Voraussetzung dafür, dass aus den erhaltenen Messdaten die intrinsische Reaktionskinetik abgeleitet werden kann. Eine ungenügende Vermischung führt dazu, dass die Edukte nicht homogen in den Reaktor eintreten, wie es von dem hier verwendeten Modell gefordert ist. Bei der anionischen Polymerisation können Inhomogenitäten in der Reaktionsmischung dazu führen, dass die Produktqualität sinkt: Die Molmassenverteilung der Produkte wird breiter, teilweise entstehen unerwünschte Nebenprodukte.

Um verschiedene Mischparameter zu testen, wurden jeweils Ethoxylierungsversuche durchgeführt und der Einfluss dieser Parameter auf die Produktzusammensetzung und die Nebenproduktbildung untersucht. Der Versuchsablauf entspricht dabei dem für die kinetischen Untersuchungen (siehe Abschnitt 3.1.3).

Mischergeometrie In dieser Arbeit wurde für Ethoxylierungsexperimente standardmäßig ein statischer Interdigital-Mikromischer (SIMM-V2) eingesetzt, um Ethylenoxid mit der Octanol/Katalysatormischung effektiv zu vermischen. Allerdings ist ein Scale-Up mit diesem Mischertyp schwierig: Er weist bei größeren Volumenströmen einen hohen Druckverlust auf, und die kleinen Mischstrukturen sind anfällig für Verstopfungen. Heterogene Katalysator-Suspensionen („Slurries“) können mit diesem Mischertyp nicht verwendet werden.

Es wurde getestet, ob auch mit einfacheren Mischern eine ausreichende Mischqualität erzielt werden kann. Dazu wurde statt des Mikromischers ein handelsübliches T-Stück als Mischstruktur verwendet. Dabei kamen zwei unterschiedliche Innendurchmesser zum Einsatz: ein Swagelok-T-Stück mit einem Durchmesser von $d = 1,27$ mm und ein Valco-T-Stück mit $d = 0,25$ mm.

Mischtemperatur Auch die Mischtemperatur kann einen Einfluss auf die Produktqualität haben. Wird der Mischer bei erhöhter Temperatur betrieben, kann die Reaktion bereits teilweise ablaufen, bevor die Reaktanden vollständig vermischt sind. Andererseits wäre es technisch aufwändig, in einem Mikroreaktor für größere Produktionsmengen mehrere Zonen mit unterschiedlichen Temperaturniveaus zu realisieren.

Daher wurde untersucht, ob es möglich ist, die Reaktanden zunächst auf Reaktionstemperatur zu bringen und erst anschließend zu vermischen. Dazu wurde der Mischer wahlweise direkt am Reaktoreingang angebracht und im Ölbad mitbeheizt, oder es wurde ein zusätzliches Kapillarstück zwischen Mischer und Reaktor eingefügt und bei Umgebungstemperatur vorgemischt. Damit wurden verschiedene Ethoxylierungsversuche bei jeweils gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt und Ethylenoxidumsatz sowie Produktzusammensetzung verglichen.

3.3.4.2. Reaktorlänge

Zur Bestimmung der Reaktionskinetik wurde die Verweilzeit $\tau = V_R/\dot{V}$ der Reaktanden im Reaktionskanal variiert. Dies war sehr einfach über eine Änderung des Gesamtvolumenstroms \dot{V} möglich, alternativ konnte die Reaktorlänge und damit das Reaktionsvolumen V_R angepasst werden.

Dabei ist zu beachten, dass sich eine Veränderung der Durchflussmenge auf das Strömungsprofil auswirkt. Im verwendeten Mikrostrukturreaktor ($d = 0,25 \text{ mm}$) liegt für alle Betriebspunkte laminare Strömung mit einer parabolischen Geschwindigkeitsverteilung vor. Höhere Flussraten führen allerdings zu größeren Geschwindigkeitsgradienten zwischen Wand und Kanalmitte. Ein daraus möglicherweise resultierender Einfluss des Volumenstroms auf die Versuchsergebnisse sollte experimentell ausgeschlossen werden.

Dazu wurden bei sonst gleichen Bedingungen ($\vartheta = 200 \text{ °C}$, $\varepsilon_0 = 3$, $\kappa = 0,66 \text{ mol-}\%$) systematisch die Länge der Reaktionskapillare und der Volumenstrom variiert ($L = 1 \text{ m}$, $1,5 \text{ m}$, $2,5 \text{ m}$, 3 m , $3,5 \text{ m}$ und 4 m ; $\dot{V}_0 = 198 \text{ }\mu\text{L min}^{-1}$, $394 \text{ }\mu\text{L min}^{-1}$ und $592 \text{ }\mu\text{L min}^{-1}$). Es wurden jeweils der Ethylenoxidumsatz am Reaktorausgang und die Homologenverteilung im Produkt ermittelt.

3.3.4.3. Reaktordurchmesser

Der Durchmesser des Reaktionskanals ist eine wichtige Größe bei der Auslegung von Mikrostrukturreaktoren. Neben einer Beeinflussung des Strömungsprofils hängt insbesondere die Wärmeabfuhr stark vom Reaktordurchmesser ab. Ist der Durchmesser zu groß, so bildet sich im Reaktor ein radiales Temperaturprofil, wobei die Temperatur auf der Längsachse des Reaktors am höchsten ist. Im Extremfall kommt es zum thermischen Durchgehen des Reaktors und es bildet sich ein Hotspot (siehe Abschnitt 2.2.3). Um die Auswertung der Kinetikversuche zu vereinfachen, sollte in den entsprechenden Experimenten der Reaktordurchmesser so klein gewählt werden, dass sowohl axiale als auch radiale Temperaturgradienten im Reaktor vernachlässigbar klein sind (quasi-isotherme Bedingungen).

Um dies zu überprüfen, wurden Reaktoren mit verschiedenen Innendurchmessern $0,18 \text{ mm}$, $0,25 \text{ mm}$, $0,5 \text{ mm}$ und $0,75 \text{ mm}$ bei konstantem Reaktionsvolumen $V_R = 0,196 \text{ ml}$ eingesetzt und der Ethylenoxid-Umsatz als Funktion der Verweilzeit ermittelt. Es wurde erwartet, dass bei sonst gleichen Bedingungen bei gegebener Verweilzeit der Umsatz mit steigendem Reaktordurchmesser ansteigt, da sich aufgrund der geringeren Wärmeabfuhrleistung bei größerem Durchmesser eine höhere Reaktorinnentemperatur einstellen sollte.

Um thermisches Durchgehen der Reaktion zu provozieren, wurde eine Octanolanteile $\kappa = 1,35 \text{ mol-}\%$ bei einem Reaktorinnendurchmesser von $d = 0,75 \text{ mm}$ verwendet. Das Ethylenoxid-Octanol-Verhältnis betrug dabei $\varepsilon_0 = 6$, die Reaktorlänge $L = 0,44 \text{ m}$.

3.3.5. Kinetische Messungen

Zur Messung der intrinsischen Kinetik wurden Ethoxylierungsversuche im kontinuierlichen Mikrostrukturreaktor durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Parameter (z. B. Temperatur ϑ , Ethylenoxid-Octanol-Verhältnis ε_0 , Katalysatorkonzentration κ) systematisch variiert, während Druck und Reaktorgeometrie im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten konstant gehalten wurden. Bei jeder Einstellung wurden mehrere Verweilzeiten getestet, indem jeweils der Volumenstrom und die Reaktorlänge schrittweise variiert wurden (siehe Kapitel 3.1.3). Die Produkte wurden mittels Gaschromatographie auf ihre Zusammensetzung untersucht.

Normalerweise wurde mit einem Reaktordurchmesser $d = 0,25 \text{ mm}$ und einer Katalysatorkonzentration von $\kappa = 0,66 \text{ mol-}\%$ gearbeitet. Der Mischer (Interdigital-Mikromischer SIMM-V2) und die Verbindung zwischen Mischer und beheiztem Reaktor wurden nicht verändert.

Isothermie Um die Auswertung der experimentellen Ergebnisse zu erleichtern, wurden die kinetischen Versuche unter quasi-isothermen Bedingungen durchgeführt, d. h. die Temperaturen im Reaktor sollten weniger als 3 K von der Ölbadtemperatur abweichen. Die Reaktorinnentemperatur konnte aufgrund der kleinen Kanaldurchmesser nicht gemessen werden; daher wurde die Isothermie mit dem polytropen Reaktormodell (siehe Abschnitt 2.3.4) iterativ überprüft. Es zeigte sich, dass ein Reaktor mit einem Innendurchmesser von 0,25 mm bis 240 °C geeignet ist, dieses Ziel zu erreichen. Bei einer Reaktionstemperatur von 130 °C konnte ein größerer Durchmesser gewählt werden, da die Reaktion bei dieser Temperatur wesentlich langsamer abläuft. Hier ist ein Durchmesser von 0,876 mm ausreichend, um die Isothermie sicherzustellen.

Auswertung der Versuchsdaten Aus den Signalflächen der erhaltenen Chromatogramme wurden die Molanteile der verschiedenen Ethoxylat-Homologen nach der Gleichung (2.1.23) berechnet und als Funktion der Verweilzeit im Reaktor aufgetragen. Das in Kapitel 2.3.4 beschriebene isotherme Reaktormodell wurde verwendet, um die Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Reaktionen mittels nichtlinearer Least-Square-Schätzung so anzupassen, dass die simulierten Werte möglichst gut den gemessenen entsprachen (siehe Abschnitt 3.2.2). Aus den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten wurden durch Auftragung im Arrhenius-Diagramm die Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren der entsprechenden Reaktion bestimmt.

3.3.5.1. Katalysatorkonzentration

In der Literatur wird meist angenommen, dass die Propagationsgeschwindigkeit der Ethoxylierungsreaktion direkt proportional zur Katalysator- bzw. Alkoholatkonzentration ist. Es konnte allerdings kein direkter Nachweis dieser an sich plausiblen Annahme gefunden werden. Einige Publikationen berichten auch von einer Reaktionsordnung kleiner als 1 (siehe Abschnitt 2.1.3.1).

Um zu testen welche Reaktionsordnung tatsächlich vorliegt, wurde die Katalysatorkonzentration variiert und damit eine Reihe von Ethoxylierungsversuchen bei jeweils vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Es kamen die Konzentrationen $\kappa = 0,38$ mol-%, 0,66 mol-% und 0,92 mol-% zum Einsatz

3.3.5.2. Ethylenoxid-Octanol-Verhältnis ε_0

In dieser Arbeit wurden die kinetischen Parameter für drei verschiedene Ethylenoxid-Octanol-Verhältnisse ($\varepsilon_0 = 3, 6$ und 9) bestimmt, um den Einfluss der Ethylenoxidkonzentration zu ermitteln. Es wurde überprüft, ob die Geschwindigkeit der Ethoxylierungsreaktion tatsächlich direkt proportional zur Ethylenoxidkonzentration ist.

3.3.5.3. Reaktionstemperatur

Die korrekte Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ist zentral für die Kinetikbestimmung. Je größer das untersuchte Temperaturintervall ist, desto genauer können die kinetischen Parameter im Arrhenius-Diagramm bestimmt werden. In dieser Arbeit wurden Versuche im Bereich von 130 °C bis 240 °C bei den Temperaturen $\vartheta_R = 130$ °C, 180 °C, 200 °C, 220 °C und 240 °C durchgeführt.

3.3.5.4. Zusatz von Kronenether

Die Polyetherkette der Ethoxylate kann Kalium-Ionen in Kronenether-ähnlichen Komplexen binden. Um den Effekt solcher Komplexe auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen, wurde einer Octanol-Octanolatmischung der Kronenether [18]Krone-6 zugegeben.

Die verwendete Octanolatkonzentration betrug $\kappa = 0,66$ mol-%, und die Menge an Kronenether wurde so gewählt, dass das Verhältnis $n_{\text{Krone}}/n_{\text{K}^+} = 1$ betrug. Mit dieser Mischung wurden nach der in 3.1.3 beschriebenen Vorgehensweise Ethoxylierungsexperimente durchgeführt und die Ergebnisse mit denen von entsprechenden Versuchen ohne Kronenether verglichen.

Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten und der numerischen Reaktorsimulationen vorgestellt und diskutiert. Die hier dargestellten Resultate wurden in zwei Publikationen des Autors im Journal „Chemical Engineering and Processing: Process Intensification“ veröffentlicht [96, 97].

Die Daten aller in dieser Arbeit verwendeten Ethoxylierungsversuche sind im Anhang F aufgeführt.

4.1. Physikalische Eigenschaften der Reaktionsmischung

4.1.1. Mischbarkeit von Ethylenoxid mit Fettalkoholen

Mit der in Kapitel 3.3.2 vorgestellten Druckkammer wurde das Phasenverhalten des Systems Ethylenoxid–Fettalkohol bei hohen Temperaturen und Drücken untersucht.

Abbildung 4.1 zeigt, dass Ethylenoxid sowohl mit Octanol als auch mit Octadecanol eine homogene, flüssige Phase bildet. Dazu muss der Druck den Dampfdruck bzw. den kritischen Druck von Ethylenoxid übersteigen. Ethylenoxid ist also mit diesen beiden Alkoholen vollständig mischbar. Die linearen Fettalkohole bilden eine homologe Reihe, daher ist auch für alle Kettenlängen zwischen C8 und C18 vollständige Mischbarkeit gegeben.

Die Polarität von Alkohol-Ethoxylaten ist stets höher als die des Ausgangsalkohols. Die Mischbarkeit mit Ethylenoxid sollte demnach besser sein als mit den entsprechenden Fettalkoholen. Eine zweite Flüssigphase ist nicht zu erwarten.

In den Ethoxylierungsversuchen wurde mit Reaktordrücken von 90 bar bis 100 bar gearbeitet, um sicherzustellen, dass die Reaktanden stets als homogene Flüssigphase vorliegen.

4.1.2. Dichte der Ethylenoxid/Octanol/Ethoxylatmischung

Es war nicht möglich, bei Reaktionsbedingungen aus den Reinstoffdaten auf die Gemischdichte zu interpolieren, da die dazu verwendeten Korrelationen in der Nähe des kritischen Punkts

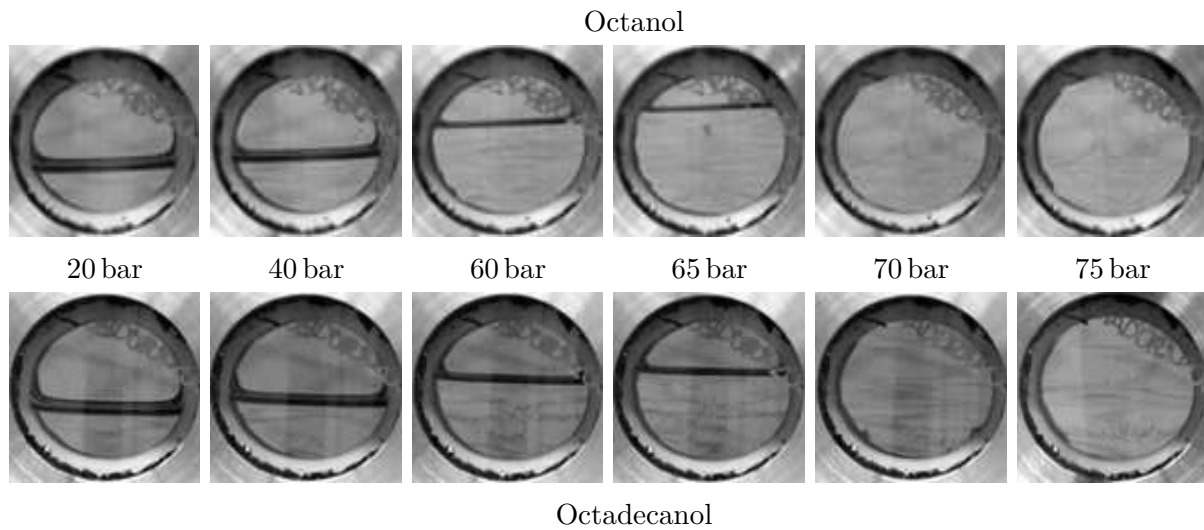


Abbildung 4.1.: Mischbarkeit von Ethylenoxid und Octanol (oben) und Octadecanol (unten) bei 200 °C: Der Druck wurde von 20 bar auf 75 bar gesteigert, indem Ethylenoxid in die Druckkammer dosiert wurde. Das Volumen der flüssigen Phase steigt an, da Ethylenoxid darin absorbiert wird, bis oberhalb des kritischen Drucks (Foto 6, 75 bar) nur noch eine homogene, flüssige Phase beobachtet wird.

einer Komponente nicht angewendet werden können. Daher wurde die Dichte der während der Reaktion vorliegenden Mischung experimentell ermittelt. Dazu wurde durch Differenzwägung die Masse für ein bekanntes Probenvolumen bestimmt (siehe Abschnitt 3.3.3).

Die so gemessenen Dichten sind in Tabelle 4.1 aufgelistet und in Abbildung 4.2 in Abhängigkeit von Temperatur und Ethylenoxid- zu Octanolverhältnis ε_0 dargestellt. Bei 20 °C liegen Ethylenoxid und Octanol als Flüssigkeit vor, hier wurden die Gemischdichten durch Interpolation zwischen der Dichte von reinem Octanol und Ethylenoxid abgeschätzt. Dabei wurde eine ideale Mischung der zwei Flüssigkeiten angenommen. Alle Daten wurden bei einem Druck von 100 bar ermittelt.

Es wurde die empirische Gleichung (4.1.1) gefunden, mit der die Daten aus Tabelle 4.1 als Funktion der Gemischzusammensetzung und der Temperatur beschrieben werden können:

$$\frac{\rho_{\text{Misch}}}{\text{kg m}^{-3}} = \rho_0 + a \cdot \frac{\dot{n}_{\text{EO}}}{\dot{n}_{\text{Oct}}} + b \cdot \left(\frac{\dot{n}_{\text{EO}}}{\dot{n}_{\text{Oct}}} \right)^2 + c \cdot \vartheta + d \cdot \vartheta^2 + f \cdot \vartheta \cdot \frac{\dot{n}_{\text{EO}}}{\dot{n}_{\text{Oct}}} \quad (4.1.1)$$

mit:

$$\rho_0 = 830.5, a = 8.6942, b = -0.35856, c = -0.10289, \\ d = -0.00212, f = -0.10076.$$

Die Parameter a bis f wurden durch nichtlineare Regression von Gleichung (4.1.1) an die Messdaten ermittelt. Eine Extrapolation dieser Gleichung zu einem Wert $\dot{n}_{\text{EO}}/\dot{n}_{\text{Oct}} > 10$ ist nicht sinnvoll.

Die gezeigten Messdaten für Mischungen aus Ethylenoxid und Octanol entsprechen nicht der im Reaktor vorliegenden Mischung: Der Feedstrom enthält neben Ethylenoxid und Octanol auch Kalium-Octanoat. Bei der Reaktion entstehen aus Ethylenoxid und Octanol verschiedene Ethoxylate. Gleichung (4.1.1) muss entsprechend angepasst werden, um die tatsächlichen

$\dot{n}_{EO}/\dot{n}_{Oct}$	ϑ	ρ_{Misch}	
-	°C	kg m ⁻³	
0	20	828	Messung
0	100	808	Messung
0	150	760	Messung
0	180	741	Messung
0	200	728	Messung
0	221	706	Messung
0	241	684	Messung
3	180	712	Messung
3	200	679	Messung
3	220	664	Messung
6	200	647	Messung
3	20	848	Interpolation
6	20	855	Interpolation
9	20	858	Interpolation
∞	20	870	Literatur [98]

Tabelle 4.1.: Ermittelte Dichten für Octanol-Ethylenoxid-Mischungen

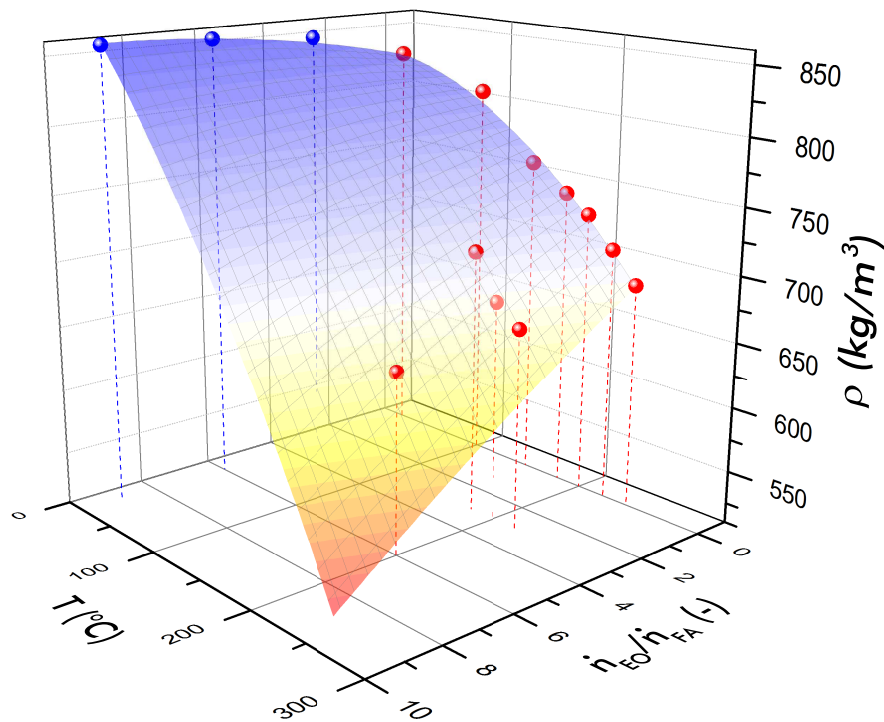


Abbildung 4.2.: Dichte von Ethylenoxid/Octanol-Mischungen bei 100 bar. Die Datenpunkte entsprechen den Werten in Tabelle 4.1. Die eingezeichnete Hyperfläche ist eine Darstellung der angepassten Gleichung (4.1.1).

Verhältnisse abzubilden.

Da die Menge an Alkoholaten sehr niedrig ist (unter 0,17 mol-% für $\dot{n}_{\text{EO}}/\dot{n}_{\text{Oct}} = 3$ und unter 0,07 mol-% für $\dot{n}_{\text{EO}}/\dot{n}_{\text{Oct}} = 9$), wurde angenommen, dass ihr Einfluss auf die Mischungsdichte vernachlässigt werden kann.

Mit steigendem Umsatzgrad sinkt die Menge an Ethylenoxid im Reaktor:

$$\dot{n}_{\text{EO}} = (1 - X_{\text{EO}}) \cdot \dot{n}_{\text{EO},0} \quad . \quad (4.1.2)$$

Dabei werden Ethoxylate gebildet, die eine höhere Dichte als Octanol aufweisen. Die Dichte dieser Produkte bei Umgebungsbedingungen wurde in Abhängigkeit des mittleren Ethoxylierungsgrades mit der empirischen Gleichung (4.1.3) modelliert und an Literaturdaten angepasst:

$$\frac{\rho_{\text{Prod}}}{\text{kg m}^{-3}} = A + B \cdot C^{X_{\text{EO}} \cdot \frac{\dot{n}_{\text{EO},0}}{\dot{n}_{\text{Oct},0}}} \quad (4.1.3)$$

mit: $A = 1062$, $B = -231.2$, $C = 0.8206$.

Es wurde angenommen, dass sich die Dichte einer Ethylenoxid-Ethoxylatmischung linear mit der mittleren Dichte der Ethoxylate bei 20 °C ändert. Verknüpft man Gleichung (4.1.1) mit (4.1.2) und (4.1.3), so erhält man die gesuchte Gleichung (4.1.4). Diese beschreibt die Dichte einer Mischung aus Ethylenoxid, Octanol und den ethoxylierten Produkten während der Reaktion in Abhängigkeit vom Ethylenoxidumsatz.

$$\begin{aligned} \frac{\rho_{\text{Misch}}}{\text{kg m}^{-3}} = & \rho_{\text{Prod}} + a \cdot (1 - X_{\text{EO}}) \cdot \frac{\dot{n}_{\text{EO},0}}{\dot{n}_{\text{Oct},0}} + b \cdot \left((1 - X_{\text{EO}}) \cdot \frac{\dot{n}_{\text{EO},0}}{\dot{n}_{\text{Oct},0}} \right)^2 \\ & + c \cdot \vartheta + d \cdot \vartheta^2 + f \cdot \vartheta \cdot (1 - X_{\text{EO}}) \cdot \frac{\dot{n}_{\text{EO},0}}{\dot{n}_{\text{Oct},0}} \end{aligned} \quad (4.1.4)$$

mit den Parametern a bis f aus Gleichung (4.1.1).

Damit können nun die Verweilzeit und die Konzentrationen im numerischen Reaktormodell (Kapitel 2.3.4) korrekt berechnet werden.

Diese Korrelation wurde im Versuchsaufbau bei 240 °C mit einem Ethylenoxid- zu Octanolverhältnis von $\varepsilon_0 = 3$ und einem Ethylenoxidumsatz $X_{\text{EO}} = 0,33$ getestet. Die mit Gleichung (4.1.4) berechnete Dichte $\rho_{\text{calc}} = 694 \text{ kg m}^{-3}$ weicht weniger als 2 % von der experimentell bestimmten Dichte $\rho_{\text{exp}} = 702 \text{ kg m}^{-3}$ ab.

4.2. Validierung des Versuchsaufbaus

4.2.1. Produktanalytik

Die Ethoxylatproben wurden nach der in Abschnitt 3.1.4 beschriebenen Methode mittels Gaschromatographie analysiert.

Ein typisches Chromatogramm ist in Abb. 4.3 dargestellt. Die Retentionszeiten von Octanol, Dodecan und R-[EO]₆-OH wurden durch Vergleich mit der jeweiligen Reinsubstanz ermittelt. Die übrigen Ethoxylat-Homologen sind leicht zu erkennen. Da die Retentionszeit mit steigender Kettenlänge inkrementell zunimmt, können diese eindeutig identifiziert werden. Eine Liste der Retentionszeiten ist in Anhang E zu finden.

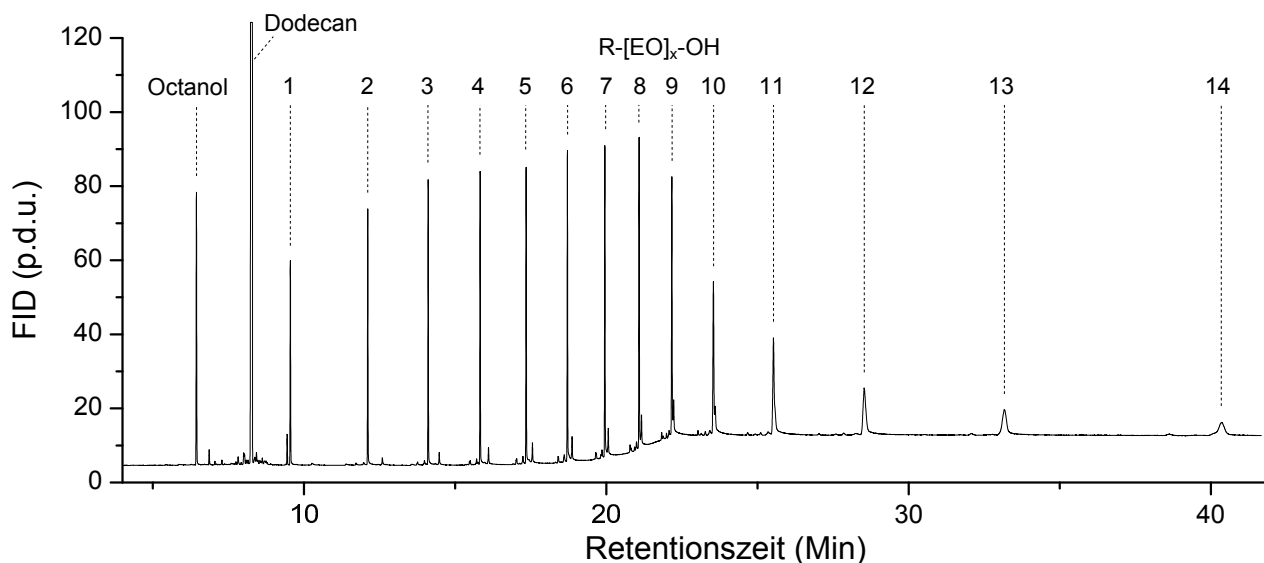


Abbildung 4.3.: Typisches Gaschromatogramm von Alkohol-Ethoxylaten. Das hier untersuchte Ethoxylat hat einen mittleren Ethoxylierungsgrad von 5,8, die entsprechende Verteilung ist in Abb. 4.17 gezeigt.

Für Octanol und $R\text{-[EO]}_6\text{-OH}$ wurden die Responsefaktoren experimentell ermittelt, indem Proben bekannter Konzentration vermessen wurden. Das entsprechende Vorgehen ist in Abschnitt 3.3.1.3 beschrieben. Für Octanol ergab sich ein Responsefaktor $R_{\text{Oct}} = 1,218$, für $R\text{-[EO]}_6\text{-OH}$ der Faktor $R_{R\text{[EO]}_6\text{OH}} = 1,88$ (siehe Abb. 4.4). Der Responsefaktor für Octanol entspricht sehr genau dem nach Silver und Kalinoski [70] berechneten Faktor von $R_{\text{Oct}} = 1,223$.

Die relativen Responsefaktoren nach Gleichung (2.1.20) wurden auf Dodecan als internen Standard umgerechnet, indem sie mit dem gemessenen Responsefaktor für Octanol multipliziert wurden:

$$R_i = R_{i,\text{Lit}} \cdot R_{\text{Oct,exp}} \quad (4.2.1)$$

Sie sind in Abb. 4.5 dargestellt.

Der aus den Literaturdaten berechnete Wert für $R\text{-[EO]}_6\text{-OH}$ ist mit $R_{R\text{[EO]}_6\text{OH}} = 2,143$ etwa 10 % größer als der experimentell ermittelte. Allerdings wurden nur wenige Datenpunkte gemessen, und die Messwerte für $R\text{-[EO]}_6\text{-OH}$ streuen recht stark. Die Tatsache, dass $R\text{-[EO]}_6\text{-OH}$ als wässrige Lösung mit 50 Gew.-% vorlag, könnte den gemessenen Wert ebenfalls beeinflusst haben. Leider konnte keine andere Produktspezies homologenrein beschafft werden, so dass keine zusätzlichen Vergleichswerte zu ermitteln waren. Daher wurden in dieser Arbeit die Responsefaktoren nach Gleichung (4.2.1) verwendet. In Abschnitt 4.6.1 wird der Einfluss der verwendeten Responsefaktoren auf die erhaltenen Ergebnisse diskutiert.

4.2.2. Reproduzierbarkeit der Messergebnisse

Um den experimentellen Fehler abzuschätzen, wurde eine Versuchsreihe im Abstand von einer Woche mit den selben Versuchsbedingungen (siehe Tabelle 4.2) wiederholt, und die Abweichungen zwischen zwei Messungen wurden ermittelt. Die gemessene relative Abweichung im Ethylenoxid-Umsatz beträgt dabei maximal 3,4 %.

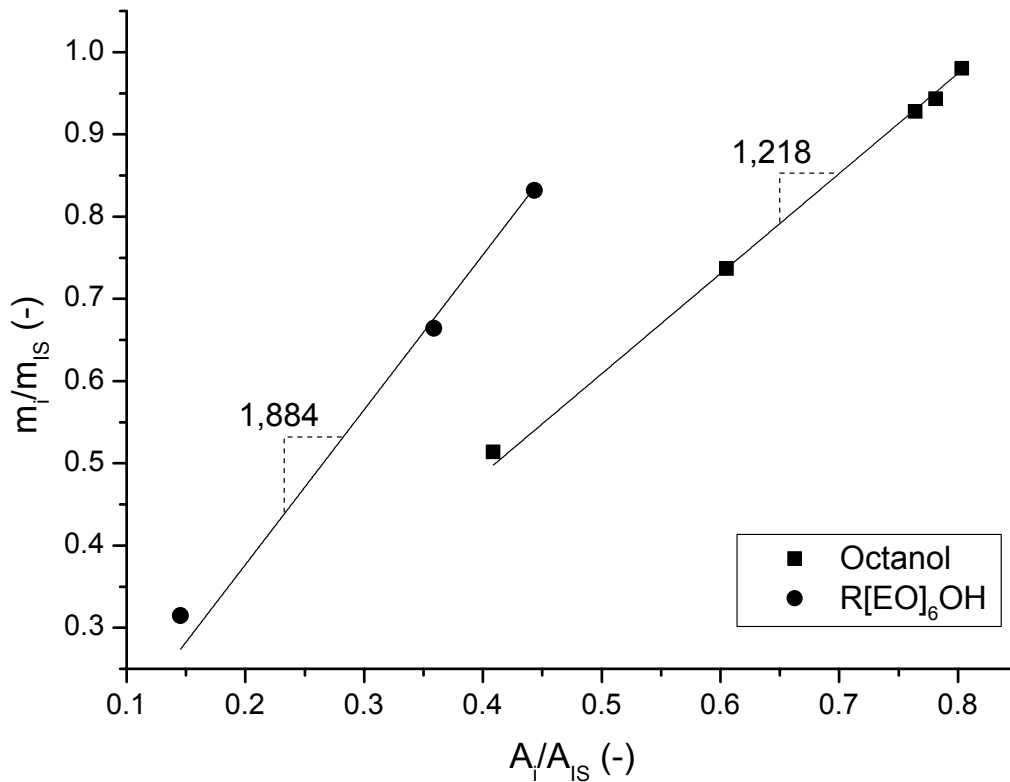


Abbildung 4.4.: Verhältnis der Peakflächen als Funktion des Massenverhältnisses in der Probe. Die Steigung der jeweiligen Ausgleichsgeraden entspricht dem Responsefaktor.

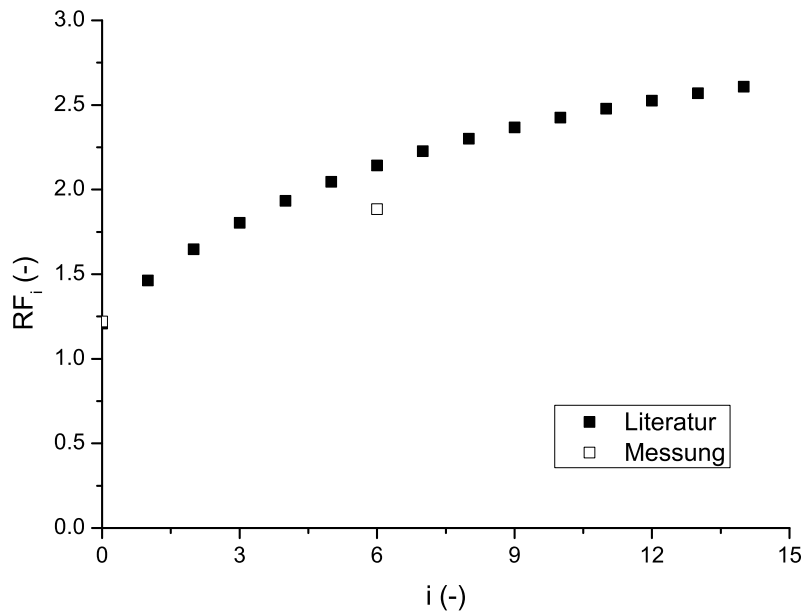


Abbildung 4.5.: Responsefaktoren nach Gleichung 4.2.1 und Vergleich mit Messwert für $R-[EO]_6-OH$.

	ε_0	\dot{V} ($\mu\text{l min}^{-1}$)	$X_{\text{EO},1}$	$X_{\text{EO},2}$	ΔX_{EO} (%)
(a)	3	394	0.337	0.334	0.9
(b)	3	592	0.227	0.219	3.4
(c)	6	589	0.133	0.133	-0.1
(d)	6	442	0.188	0.184	2.5
(e)	6	294	0.287	0.284	1.1

Tabelle 4.2.: Versuchsbedingungen und ermittelte Umsätze der Reproduktionsmessungen. Alle Versuche wurden bei $\vartheta = 200\text{ }^\circ\text{C}$, $\kappa = 0,66\text{ mol-}\%$ und $L_{\text{R}} = 3\text{ m}$ durchgeführt.

In Abb. 4.6 sind die erhaltenen relativen Abweichungen der Stoffmengenanteile der einzelnen Homologe gezeigt. Die meisten Abweichungen sind kleiner als 5 %. Dabei wurden die größten Abweichungen für die langkettigen Homologen beobachtet, die nur in geringen Mengen im Produkt vorhanden sind. Nur 8 % der Abweichungen sind größer als 10 %; diese stammen alle aus Experiment (a). Bei der Wiederholungsmessung wurde diese Einstellung direkt zu Beginn des Versuchstages getestet. Möglicherweise war hier noch kein stationärer Zustand erreicht.

Demnach können verschiedene Versuche gut miteinander verglichen werden, sofern sichergestellt ist, dass sich stationäre Bedingungen eingestellt haben. Die Tatsache, dass bei höheren Ethoxylat-Homologen teilweise größere Abweichungen auftreten, beeinflusst das Gesamtergebnis wenig, da hier nur kleine absolute Mengen anfallen.

4.3. Überprüfung der Modellannahmen zum Reaktor

In der vorliegenden Arbeit wurde ein numerisches Reaktormodell verwendet, um die Kinetikparameter der Ethoxylierung zu ermitteln. In diesem Modell wurden verschiedene vereinfachende Annahmen getroffen (z. B. ideale Mischung am Reaktoreintritt, PFR-Verhalten). Um aus den gemessenen Daten die intrinsische Kinetik zu ermitteln, muss sichergestellt sein, dass der reale Reaktor nicht wesentlich von diesen Annahmen abweicht.

Die getroffenen Annahmen wurden daher experimentell überprüft, die Ergebnisse der entsprechenden Versuche werden im Folgenden diskutiert.

4.3.1. Mischergeometrie und Mischtemperatur

In dieser Arbeit wurde für die meisten Ethoxylierungsexperimente ein Interdigital-Mikromischer verwendet. Es wurde getestet, welchen Einfluss die Mischstruktur sowie die Mischtemperatur auf den Umsatzgrad von Ethylenoxid und die Produktzusammensetzung hat. Erwartet wird, dass eine ungenügende Vermischung zu einer breiteren Homologenverteilung führt, da in diesem Fall Domänen mit einem Überschuss bzw. Mangel an Ethylenoxid vorliegen. Das experimentelle Vorgehen ist in Abschnitt 3.3.4.1 beschrieben.

Mischergeometrie Zunächst wurde untersucht, welchen Einfluss die Mischergeometrie hat. Dazu wurde ein Interdigital-Mikromischer mit einem einfachen T-Mischer verglichen. Die Vermischung im Interdigitalmischer sollte aufgrund der deutlich kleineren Mischstruktur ($L_{\text{char}} = 45\text{ }\mu\text{m}$) effizienter sein als im T-Stück ($L_{\text{char}} = 1,27\text{ mm}$).

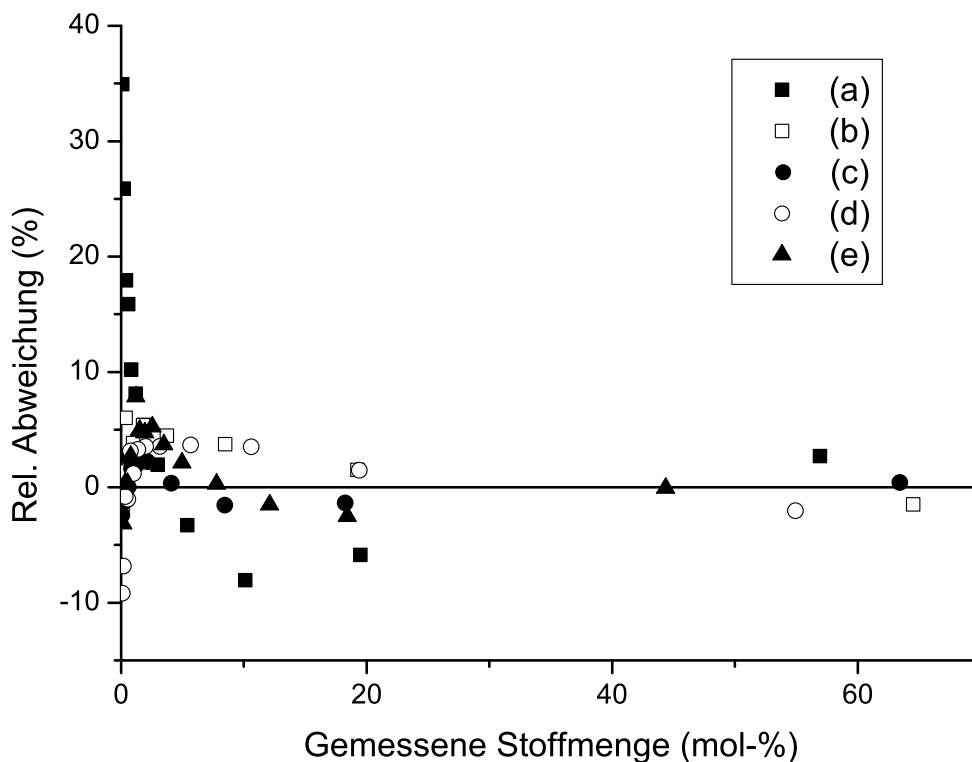


Abbildung 4.6.: Relative Messabweichungen der einzelnen Ethoxylat-Homologen als Funktion der gemessenen Stoffmenge der jeweiligen Ethoxylatspezies. Die Benennung der Reihen entspricht Tabelle 4.2.

Wurden die Mischer bei Raumtemperatur betrieben, wurden mit dem Interdigitalmischer bei sonst gleichen Versuchsbedingungen deutlich höhere Ethylenoxid-Umsätze erzielt als im T-Mischer (Abb. 4.7). Dieser Effekt ist bei einer Reaktortemperatur von 180 °C stärker ausgeprägt als bei 200 °C. Dies deutet darauf hin, dass ein Teil des Ethylenoxids im Reaktor nicht mit Katalysator in Kontakt kommt.

Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist, dass die Edukte im T-Stück nicht ausreichend schnell vermischt werden: Bei den hier verwendeten Volumenströmen im Bereich von $0,2 \text{ mL min}^{-1}$ bis 1 mL min^{-1} liegt die Reynoldszahl im T-Mischer deutlich unter $Re = 50$, die Strömung im Mischer ist laminar. Dabei verlaufen die Stromlinien im Mischer und in der Reaktionskapillare parallel (Abb. 4.8). Die Reaktion ist in diesem Fall stark durch Stofftransport limitiert, da Vermischung ausschließlich über Diffusion stattfindet. Diese erfolgt aufgrund der langen Diffusionswege sehr langsam.

Es ist nicht ohne Weiteres möglich, die gemessenen Homologenverteilungen zu vergleichen. Sinnvolle Aussagen können nur bei jeweils gleichem Ethylenoxidumsatz getroffen werden. Im Versuch bei 180 °C wurden für eine Verweilzeit von 37 s im Mikromischer und 74 s im T-Mischer ähnliche Umsätze beobachtet. In Abb. 4.9 sind die erhaltenen Verteilungen abgebildet. Es zeigt sich, dass die Verteilung im T-Mischer breiter ausfällt als im Mikromischer: Im Produkt findet sich mehr unreaktiertes Octanol und gleichzeitig mehr länger-kettige Ethoxylate.

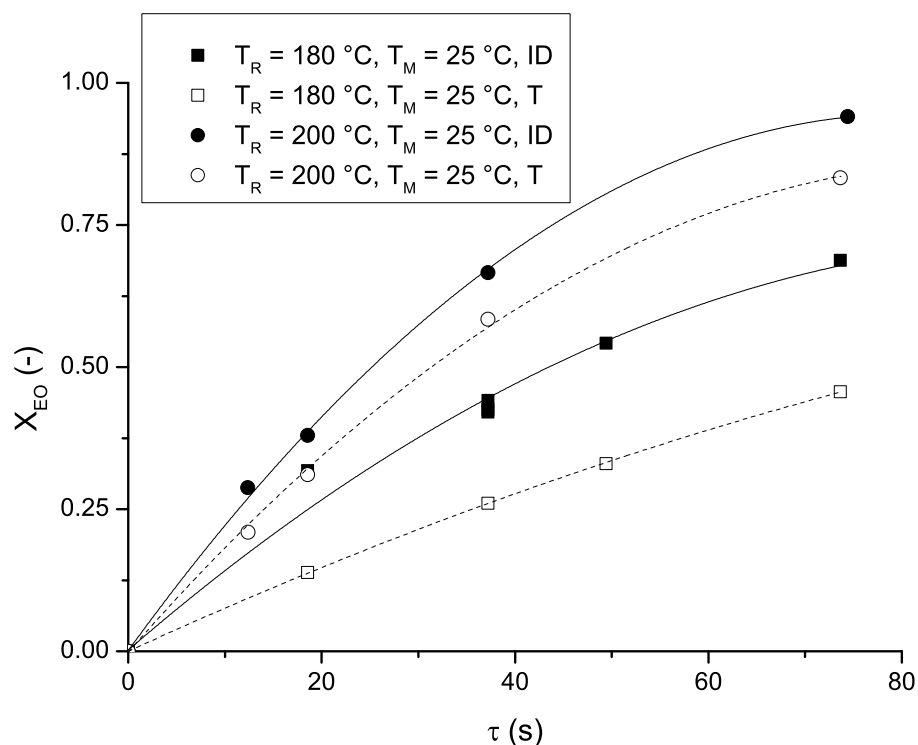


Abbildung 4.7.: Vergleich des Umsatzes von Interdigital-Mikromischer („ID“) und T-Mischer („T“) für Vormischung bei Raumtemperatur. Gezeigt ist der Verlauf des Ethylenoxid-Umsatzes als Funktion der Verweilzeit τ .

Auch dieses Verhalten deutet auf eine ungenügende Vermischung hin. Weder für den T-Mischer noch für den Interdigitalmischer konnten mittels GC Polyethylenglycole nachgewiesen werden.

Demnach ist der T-Mischer für die verwendeten Reaktionsbedingungen nicht geeignet. Gegebenenfalls könnten höhere Volumenströme eingesetzt werden, um die Mischeffizienz zu verbessern. Dies wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit allerdings nicht untersucht.

Mischtemperatur Für einen Mikrostrukturreaktor im Produktionsmaßstab ist es vorteilhaft, wenn der Mischer direkt in den Reaktor integriert und entsprechend auf Reaktionstemperatur beheizt wird. Daher wurde untersucht, welchen Einfluss die Mischtemperatur auf die Reaktion hat. Prinzipiell kann davon ausgegangen werden, dass die Edukte effektiv vermischt werden, wenn die charakteristische Zeitkonstante des Mischvorgangs wesentlich kleiner ist als die der Reaktion. Da sich die Zeitkonstante der Reaktion mit steigender Temperatur stark verringert, ist ein entsprechend schneller Mischvorgang notwendig. Als Test wurde der Interdigitalmischer sowohl bei Reaktionstemperatur als auch bei Umgebungstemperatur betrieben, damit wurden jeweils verschiedene Ethoxylierungsexperimente bei sonst gleichen Bedingungen durchgeführt.

Es zeigte sich, dass es in Bezug auf den Ethylenoxid-Umsatz beim Interdigitalmischer unerheblich ist, ob dieser bei Raum- oder bei Reaktionstemperatur betrieben wird (Abb. 4.10). Auch bei der Homologenverteilung sind nur kleine Unterschiede sichtbar (Abb. 4.11). Insbe-

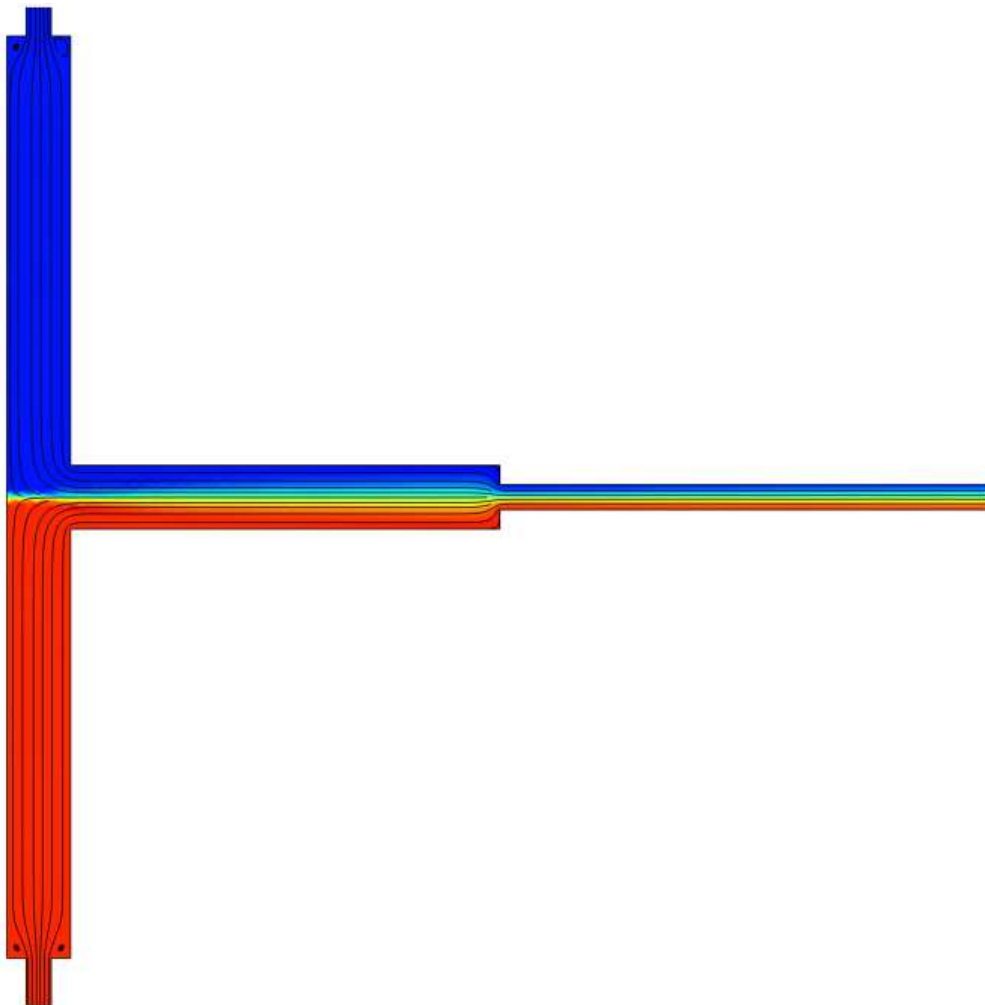


Abbildung 4.8.: CFD-Simulation des verwendeten T-Mischers ohne Reaktion, Schnitt durch die Kanalmitte. Gezeigt sind sowohl die Stromlinien als auch die relative Konzentration einer inerten Tracersubstanz. Die Geometrie entspricht einem 1/16" Swagelok-T-Mischer (Innendurchmesser 1,27 mm), die angeschlossenen Kapillaren haben einen Innendurchmesser von 0,5 mm. Die Reynoldszahl im Mischer beträgt 11,3. Die Berechnung wurde mit dem Programm COMSOL Multiphysics durchgeführt.

sondere zeigt sich bei kalter Vormischung eine „Stufe“ im Verlauf, die im Fall der Mischung bei Reaktionstemperatur nicht vorhanden ist.

Obwohl die GC-Analyse nur geringe Unterschiede aufzeigt, konnte an anderer Stelle ein starker Einfluss der Mischtemperatur auf die Produkteigenschaften beobachtet werden: Direkt nach der Reaktion sind die Produktproben zunächst klar. Allerdings fällt beim Abkühlen der Proben ein weißer Niederschlag aus. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um langkettige Octanol-Ethoxylate oder um langkettige Polyethylenglycole. Durch Erwärmen der Proben können diese wieder vollständig in Lösung gebracht werden. Eine genauere Charakterisierung des Niederschlags war nicht möglich, da diese Produkte mit den verwendeten Analysemethoden (GC, HPLC) nicht erfasst werden. Eine Untersuchung mittels $^1\text{H-NMR}$ brachte ebenfalls keine Aufklärung.

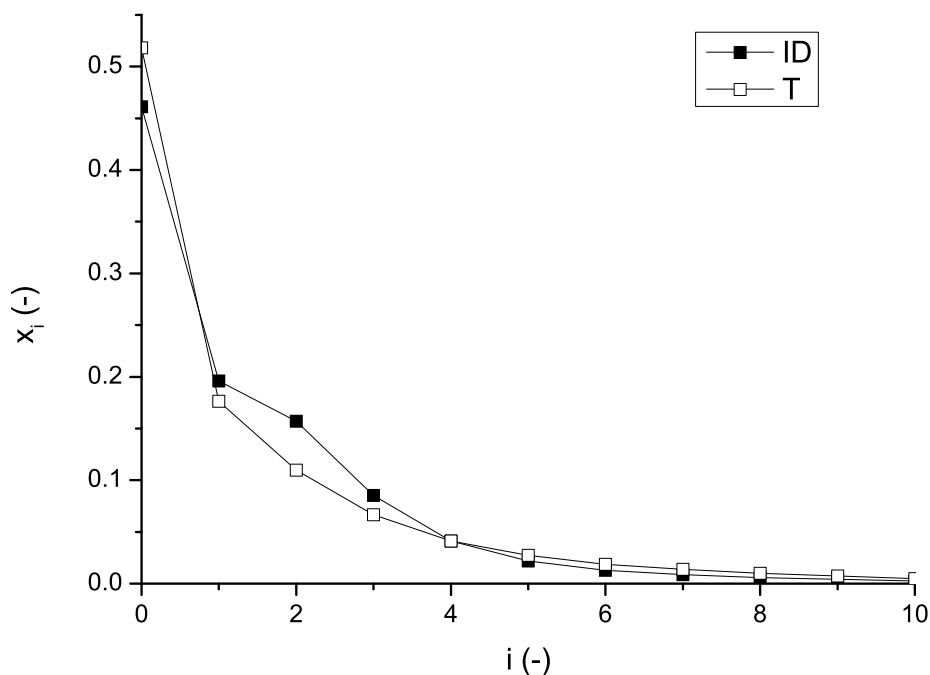


Abbildung 4.9.: Vergleich der Produktverteilung von Interdigitalmischer („ID“) und T-Mischer („T“) für Vormischung bei Raumtemperatur. Gezeigt ist die Homologenverteilung des Produkts bei gleichem Ethylenoxidumsatz $X_{EO} = 0.43$ und einer Reaktionstemperatur von $\vartheta = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Die Menge des Niederschlags steigt mit dem mittleren Ethoxyierungsgrad der Probe, mit der Reaktionstemperatur und insbesondere mit der Temperatur des Mischers. Abb. 4.12 zeigt Bilder von Produktproben, die bei zwei verschiedenen Mischertemperaturen ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $210\text{ }^{\circ}\text{C}$) unter sonst gleichen Bedingungen gewonnen wurden. Wird der Mischer bei einer Temperatur von $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ betrieben, entsteht so viel Niederschlag, dass die Probe nach dem Abkühlen fest ist. Wird bei $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gemischt, entsteht wesentlich weniger Niederschlag, die Probe bleibt flüssig und weitgehend klar.

Offensichtlich ist der Interdigitalmischer bei hohen Mischertemperaturen nicht in der Lage, die Edukte hinreichend schnell zu vermischen. Dadurch bilden sich wahrscheinlich Bereiche mit einer erhöhten Konzentration an Ethylenoxid und einer geringen Konzentration an Octanolat. Aufgrund der lokalen Stöchiometrie können in diesen Bereichen Ethoxylate oder Polyethylenglykole mit einer wesentlich größeren Molmasse entstehen, als aufgrund der mittleren Stöchiometrie zu erwarten wäre. Da der Interdigitalmischer die kürzeste Mischzeit der getesteten Mischer aufweist, kann man davon ausgehen, dass ein Vermischen der Edukte bei Reaktionstemperatur in der Praxis nicht realisierbar ist.

Alle weiteren Versuche wurden daher mit dem Interdigital-Mikromischer als Mischelement durchgeführt. Der Mischer wurde dabei stets bei Umgebungstemperatur betrieben.

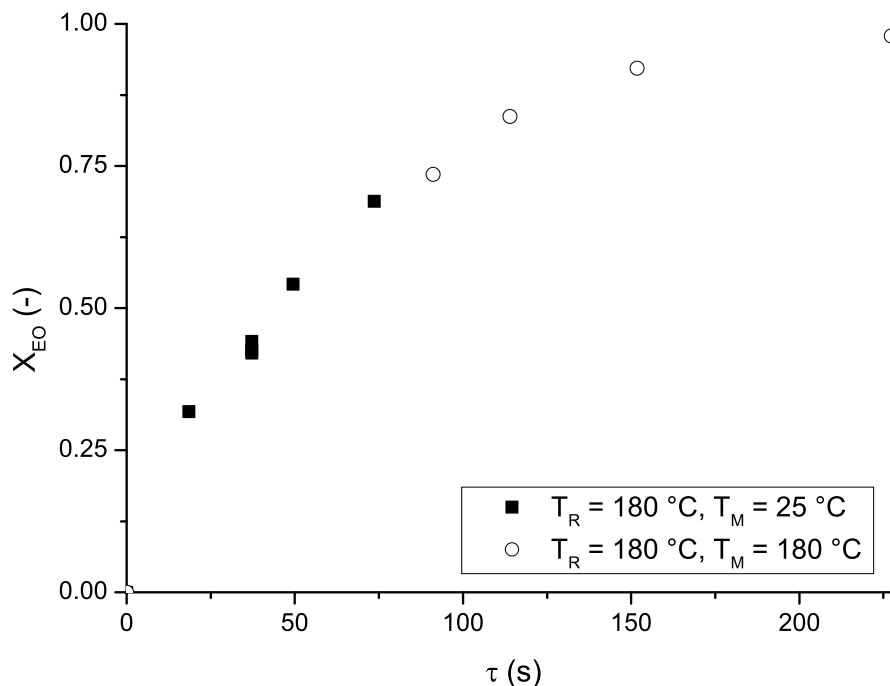


Abbildung 4.10.: Einfluss der Mischtemperatur beim Interdigitalmischer: Vergleich des Ethylenoxid-Umsatzes als Funktion der Verweilzeit τ für ein Mischen bei Raumtemperatur und bei Reaktionstemperatur.

4.3.2. Reaktorlänge und Volumenstrom

Zur Ermittlung der Kinetikparameter wurde die Zusammensetzung des Produktgemischs bestimmt, wobei systematisch die Verweilzeit der Reaktanden im Reaktor und damit der Ethylenoxid-Umsatz variiert wurde. Die Verweilzeit kann sowohl über das Reaktionsvolumen als auch über den Volumenstrom eingestellt werden. Eine Änderung des Reaktionsvolumens erfordert einen Umbau des Reaktors, dadurch ist dieses Verfahren wesentlich aufwändiger als eine Änderung des Volumenstroms über die Pumprate. Allerdings hat eine Änderung des Volumenstroms einen Einfluss auf das Geschwindigkeitsprofil im Reaktionskanal.

Bei den hier verwendeten Reaktorabmessungen liegt im Reaktor eine laminare Strömung und damit ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil vor; höhere Volumenströme führen zu höheren radialen Geschwindigkeits- und Konzentrationsgradienten. Daher wurde experimentell überprüft, ob der Volumenstrom bei gleicher Verweilzeit einen Einfluss auf Ethylenoxid-Umsatz und/oder Produktzusammensetzung hat. Dazu wurde eine Reihe von Ethoxylierungsversuchen durchgeführt, bei denen die Verweilzeit entweder durch eine Änderung der Reaktorlänge oder über den Volumenstrom variiert wurde.

Die Abhängigkeit des Ethylenoxid-Umsatzes von der Verweilzeit ist in Abbildung 4.13 gezeigt. Die gemessenen Datenpunkte liegen im Rahmen der Messgenauigkeit auf derselben Kurve, systematische Abweichungen sind nicht zu erkennen. Demnach hängt der Ethylenoxidumsatz bei gegebener Verweilzeit nicht vom eingestellten Volumenstrom ab.

Auch für die einzelnen Ethoxylat-Homologen ist bei konstanter Verweilzeit keine systemati-

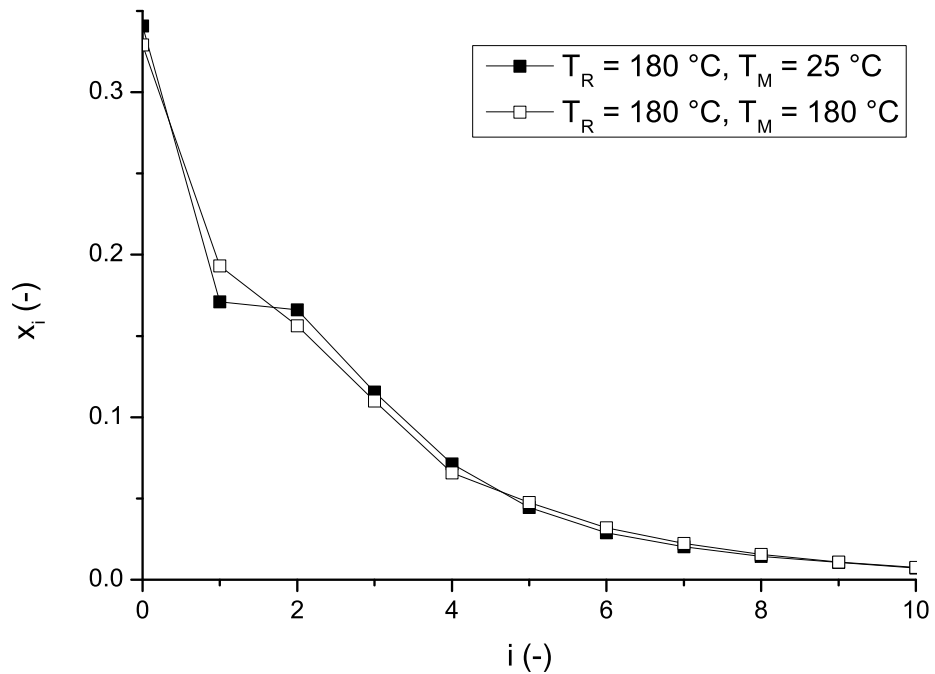


Abbildung 4.11.: Einfluss der Mischtemperatur auf die Homologenverteilung für den Interdigitalmischer: Gezeigt ist die Homologenverteilung des Produkts bei jeweils gleichem Ethylenoxydumsatz X_{EO} für ein Mischen bei Raumtemperatur und bei Reaktionstemperatur.



Abbildung 4.12.: Einfluss der Mischtemperatur auf die Produkteigenschaften für den Interdigitalmischer ($\varepsilon_0 = 3$, $\vartheta_R = 210\text{ °C}$):

Linke Probe: Mischertemperatur = 210 °C : weißer wachsartiger Feststoff

Rechte Probe: Mischertemperatur = 20 °C : weitgehend klare Flüssigkeit.

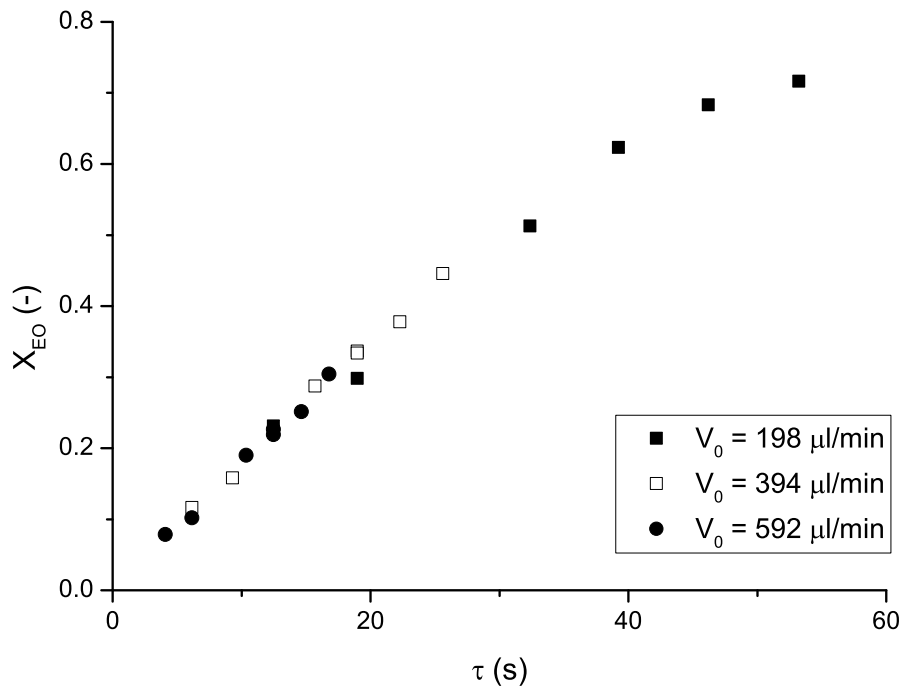


Abbildung 4.13.: Umsatz-Verweilzeit-Verlauf für verschiedene Volumenströme. Die Datenpunkte liegen auf einer einzigen Kurve, ein systematischer Einfluss des Volumenstroms ist nicht erkennbar.

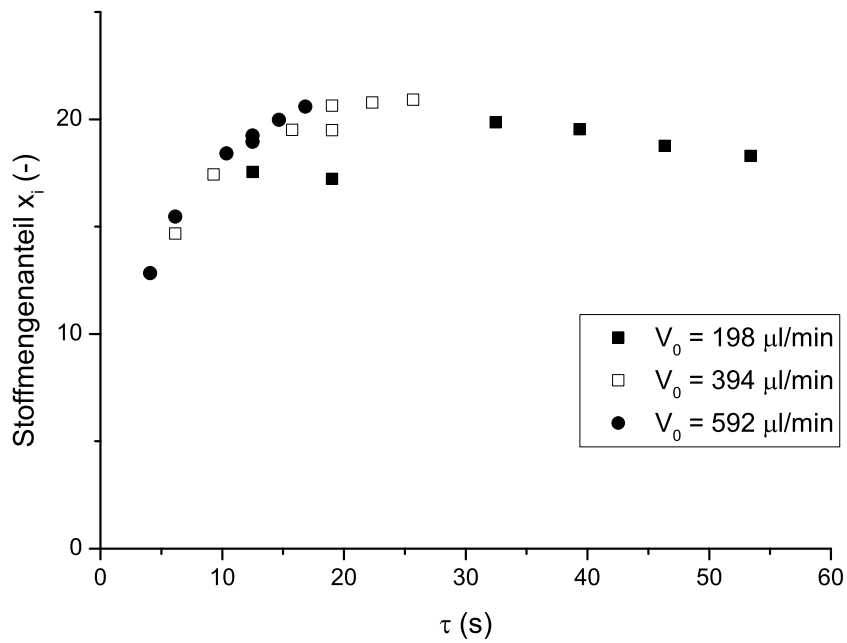
sche Abhängigkeit von der eingestellten Flussrate sichtbar (Abb. 4.14). Demnach hängt auch die Homologenverteilung nicht davon ab, wie groß die Geschwindigkeitsgradienten im Reaktor sind.

Bei den hier gewählten Bedingungen ist es also unerheblich, ob die Verweilzeit im Reaktor durch Variation der Reaktorlänge eingestellt wird oder durch Änderung des Gesamtvolumenstroms.

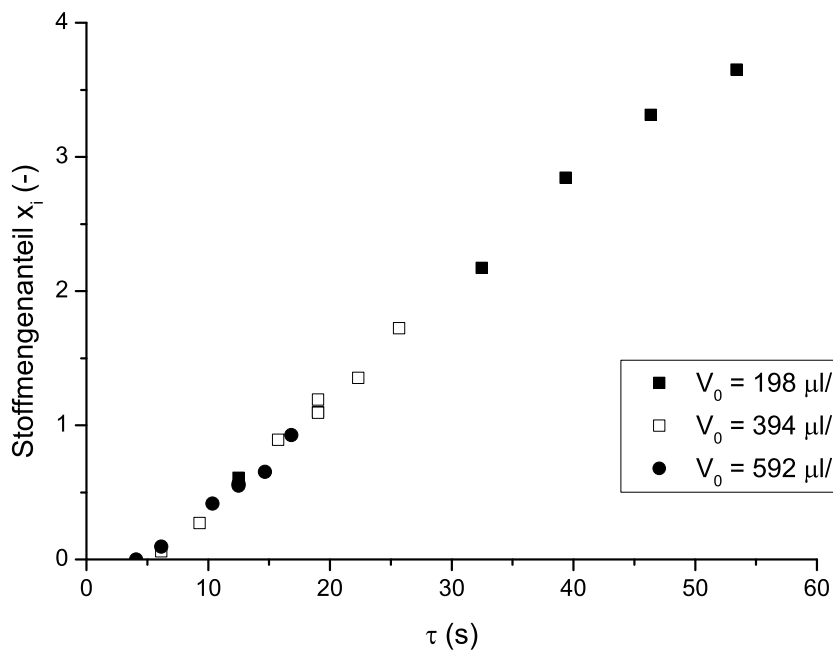
4.3.3. Reaktordurchmesser

Der Innendurchmesser des Reaktionskanals hat einen großen Einfluss auf die spezifische Wärmeabfuhrleistung eines Mikrostrukturreaktors (siehe Kapitel 2.2.2). Simulationsrechnungen zeigen, dass die mittlere Temperatur im Reaktor zunimmt, wenn der Kanaldurchmesser steigt. Unterhalb eines bestimmten Durchmessers sind die Temperaturgradienten vernachlässigbar klein, der Reaktor wird quasi-isotherm betrieben. Dies ist vorteilhaft für kinetische Messungen, da die Messdaten wesentlich einfacher ausgewertet werden können.

Bei größeren Durchmessern kann die höhere Temperatur im Kanalzentrum einen deutlichen Einfluss auf den Ethylenoxidumsatz haben: Mit der Temperatur steigt die Reaktionsgeschwindigkeit, so dass bei gleicher Verweilzeit für einen größeren Durchmesser auch ein höherer Umsatz zu erwarten ist. Dieses Verhalten wurde experimentell überprüft, indem Ethoxylierungsversuche in Reaktoren mit jeweils unterschiedlichem Innendurchmessern von 0,18 mm



(a) $R-(OC_2H_4)_1-OH$



(b) $R-(OC_2H_4)_6-OH$

Abbildung 4.14.: Verlauf der Stoffmengenanteile ausgewählter Ethoxylathomologen als Funktion der Verweilzeit für verschiedene Volumenströme.

bis 0,75 mm durchgeführt wurden. Das Reaktorvolumen und alle sonstigen Bedingungen wurden konstant gehalten (siehe Kapitel 3.3.4).

Der erwartete Anstieg des Ethylenoxidumsatzes mit dem Durchmesser konnte nicht beobachtet werden, die Ergebnisse sind nicht eindeutig: In Abbildung 4.15 ist dies beispielhaft für ein Ethylenoxid- zu Octanolverhältnis $\varepsilon_0 = 6$ dargestellt. Eine systematische Abweichung mit steigendem Reaktordurchmesser ist nicht erkennbar: Die erhaltenen Umsatz-Verweilzeit-Kurven unterscheiden sich selbst bei hohen Reaktionstemperaturen nicht signifikant.

Ein möglicher Grund für den unerwartet kleinen Einfluss des Reaktordurchmessers könnte im Einlaufverhalten liegen: In Kanälen mit kleinem Durchmesser werden die kalt vorgemischten Edukte schneller auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt als in größeren. Dieser Effekt ist in seiner Wirkung dem oben beschriebenen genau entgegengesetzt. Allerdings zeigen Simulationsrechnungen, dass der Einfluss der Aufheizphase auf den Ethylenoxid-Umsatz gering ist und nicht ausreicht, um die fehlende Durchmesserabhängigkeit vollständig zu erklären.

Möglich ist auch, dass die Wärmeleitfähigkeit der Mischung und der Wärmeübergangskoeffizient in der Realität deutlich höher sind als die für die Simulation verwendeten Werte, so dass auch der 0,75 mm-Reaktor isotherm betrieben wurde. In der Rechnung wurden diese Parameter über Korrelationen abgeschätzt. So wurde die Nusselt-Korrelation für laminare Rohrströmung zur Berechnung verwendet, die Wärmeleitfähigkeit wurde nach der Methode von Filippov [99] abgeschätzt. Insbesondere letztere ist mit größeren Unsicherheiten behaftet.

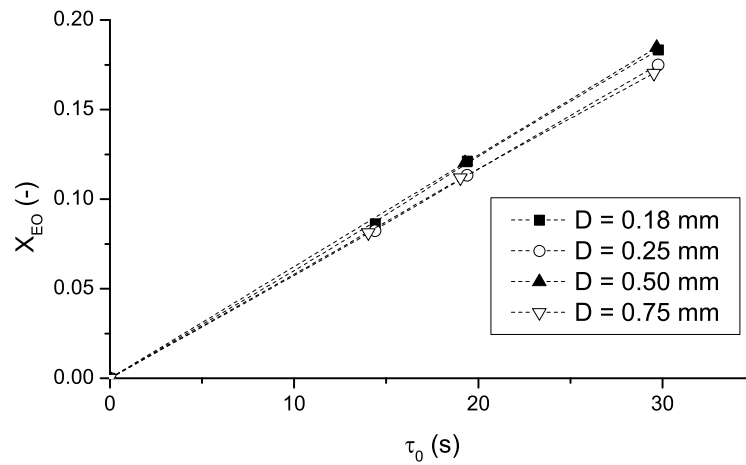
Nichtisotherme Bedingungen können im Reaktor erzwungen werden, indem zusätzlich zu einem großen Innendurchmesser eine hohe Katalysatorkonzentration eingesetzt wird (siehe nächster Abschnitt).

4.3.4. Grenzen des stabilen Reaktorbetriebs

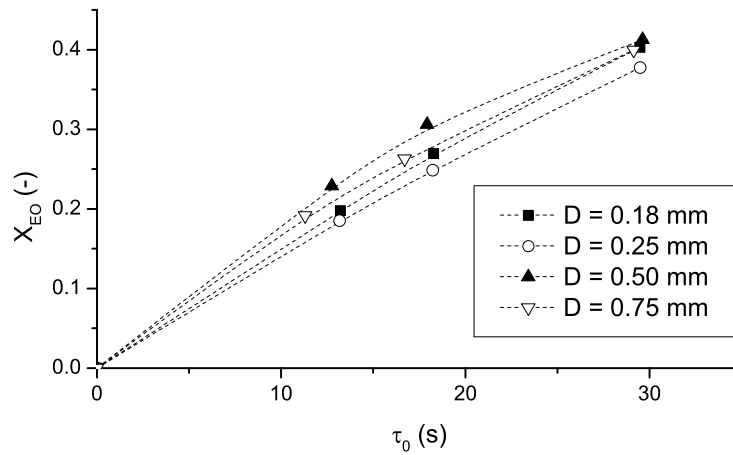
Der Durchmesser von Mikrostrukturreaktoren sollte so groß wie möglich gewählt werden, um Fertigungskosten und Druckverlust gering zu halten. Für die Auslegung muss daher bekannt sein, ab welchem Durchmesser ein stabiler Reaktorbetrieb nicht mehr möglich ist. Dies geschieht am einfachsten über Abschätzkriterien (siehe Kapitel 2.2.4). Um die vorgestellten Kriterien zu testen, wurde absichtlich ein thermisches Durchgehen der Reaktion herbeigeführt.

Dazu wurde mit $d = 0,75$ mm ein relativ großer Reaktordurchmesser und mit $\kappa = 1,37$ mol-% eine deutlich höhere Katalysatorkonzentration gewählt als in den übrigen Versuchen (dort: $\kappa = 0,66$ mol-%). Die Reaktionstemperatur wurde schrittweise gesteigert, entsprechend beschleunigte sich die Reaktion und damit die Wärmeproduktion; ab einer bestimmten Temperatur kam es zur Ausbildung eines Hotspots im Reaktor. Dieser konnte (z. B. durch Temperaturmessung) nicht direkt beobachtet werden. Allerdings kommt es durch die im Hotspot lokal auftretenden, hohen Temperaturen zur teilweisen Zersetzung der Produktmoleküle. Dies geht mit einer deutlichen Farbänderung des Produktgemisches von farblos zu braun einher.

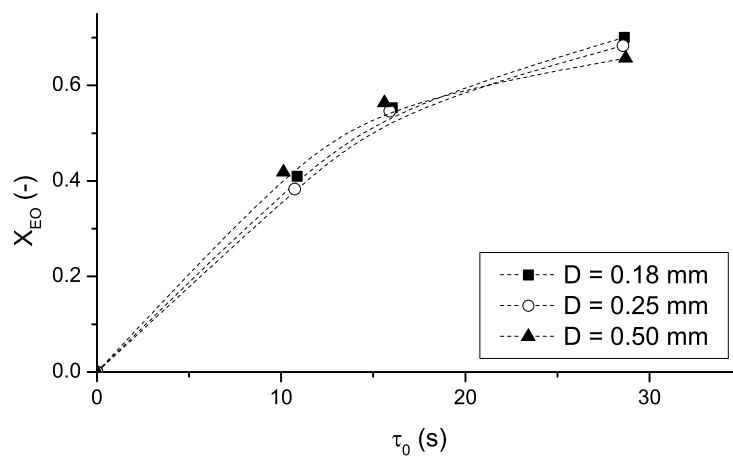
Bei den eingestellten Bedingungen war das erhaltene Produkt bis 210 °C farblos. Wurde die Temperatur des Ölbad auf 213 °C gesteigert, kam es zu einem plötzlichen Farbumschlag des Produkts von farblos zu braun. Dies weist auf deutliche Übertemperaturen im Reaktor hin. Durch Absenken der Kühltemperatur auf 210 °C wurde wieder weitgehend farbloses Produkt erhalten, der Prozess ist reversibel (siehe Abb. 4.16). Demnach liegt die kritische Temperatur für das thermische Durchgehen zwischen 210 °C und 213 °C.



(a) 180 °C



(b) 200 °C



(c) 220 °C

Abbildung 4.15.: Einfluss des Reaktordurchmessers auf den Ethylenoxid-Umsatz. Die eingefügten Kurven dienen der Verdeutlichung und sind keine Anpassung an die Messwerte.



Abbildung 4.16.: Thermisches Durchgehen: Linke Probe: 210 °C, Mitte: 213 °C, Rechts: 210 °C.

Anhand der in diesem Versuch ermittelten Daten wurden verschiedene Abschätzkriterien auf ihre Anwendbarkeit für die Ethoxylierungsreaktion getestet. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 4.7 dargestellt.

4.4. Produktverteilung im kontinuierlichen Reaktor

Ein Vergleich von Homologenverteilungen aus dem Semibatch mit einer Verteilung aus dem kontinuierlich betriebenen Mikroreaktor (Abb. 4.17) zeigt deutlich, dass die Art der Reaktionsführung einen Einfluss auf die Ethoxylierungsreaktion hat. Die Produkte aus dem Semibatchbetrieb haben eine sehr ähnliche Verteilung mit relativ wenig freiem Octanol, wenig langkettigen Homologen und einem ausgeprägten Maximum in der Nähe des mittleren Ethoxylierungsgrades [45, 46]. Dagegen führt die kontinuierliche Herstellung im Mikroreaktor zu einer breiteren Verteilung mit einem größeren Anteil an freiem Alkohol sowie der schwereren Homologen und einem insgesamt flacheren Verlauf.

4.4.1. Vergleich von Semibatch und Rohrreaktor

Systematische Fehler, die zu der beobachteten, breiteren Produktverteilung führen könnten, wurden so weit wie möglich ausgeschlossen: In Abschnitt 4.3.2 ist gezeigt, dass die Flussrate keinen Einfluss auf die Verteilung hat. Ungenügende Vermischung kann zu einer breiteren Homologenverteilung führen (Abschnitt 4.3.1). Es ist allerdings davon auszugehen, dass bei der verwendeten kalten Vormischung im statischen Mikromischer am Reaktoreingang eine homogene Mischung vorliegt.

Die naheliegendste Erklärung ist, dass die breitere Verteilung auf die Unterschiede in der Reaktionsführung zurückzuführen ist. Im Semibatchbetrieb wird Ethylenoxid über längere Zeit kontinuierlich der Reaktionsmischung zugegeben. Damit ist die Konzentration von Ethylenoxid in der Reaktionsmischung stets auf einem niedrigen Niveau ($c_{EO} = 0,16 \text{ kmol m}^{-3}$ bis $0,89 \text{ kmol m}^{-3}$ [57]).

Dagegen werden im kontinuierlichen Prozess Ethylenoxid und Octanol bereits vor dem Beginn der Reaktion stöchiometrisch vermischt, die Ethylenoxidkonzentration ist anfangs wesentlich höher ($c_{EO} = 7,5 \text{ kmol m}^{-3}$ bis $9,5 \text{ kmol m}^{-3}$). Dadurch steigt die Geschwindigkeit der

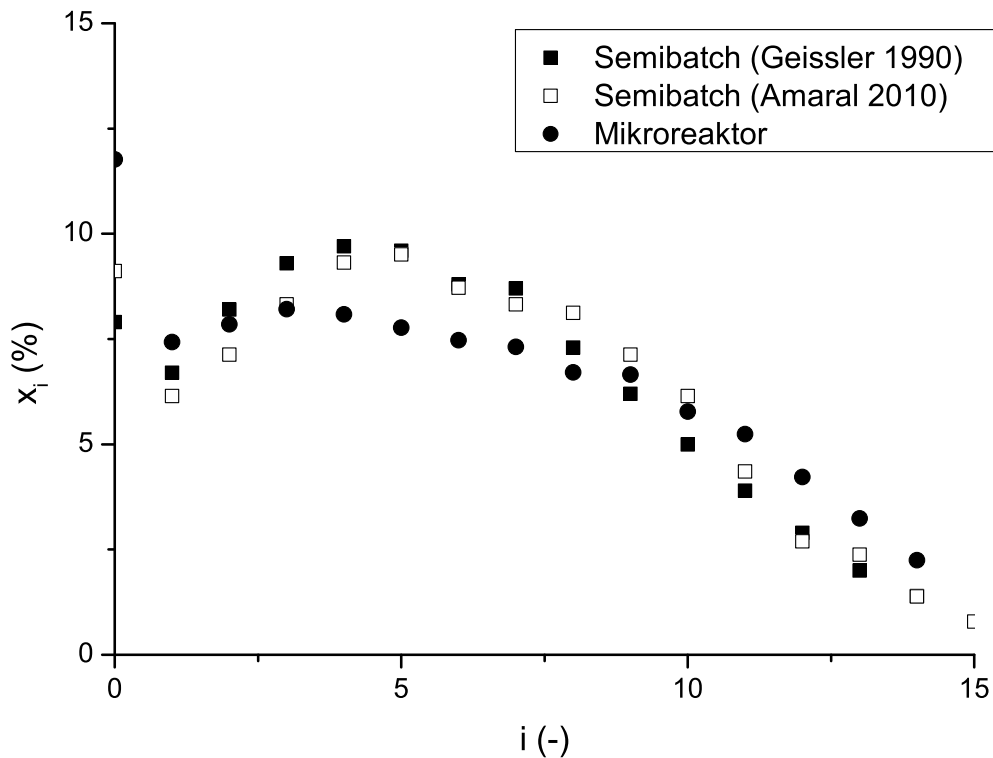
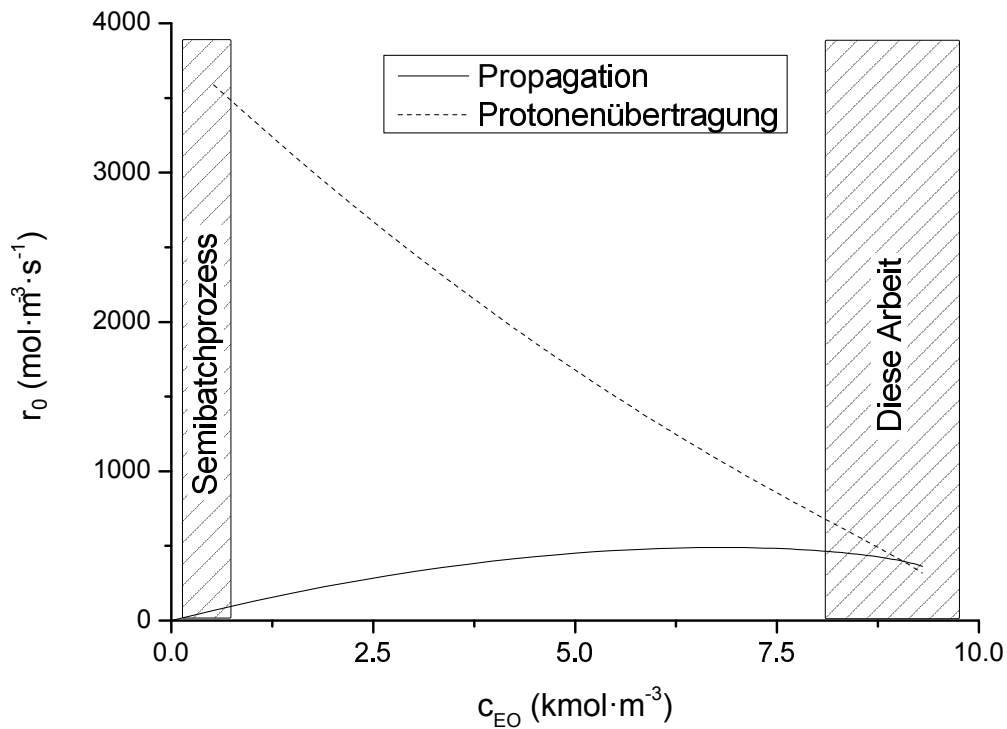


Abbildung 4.17.: Produktverteilung eines Ethoxylats mit $\varepsilon = 5.8$: Einfluss der Reaktionsführung (Semibatch- oder kontinuierlicher Betrieb). Die Semibatch-Verteilungen entsprechen Abb. 2.3b.

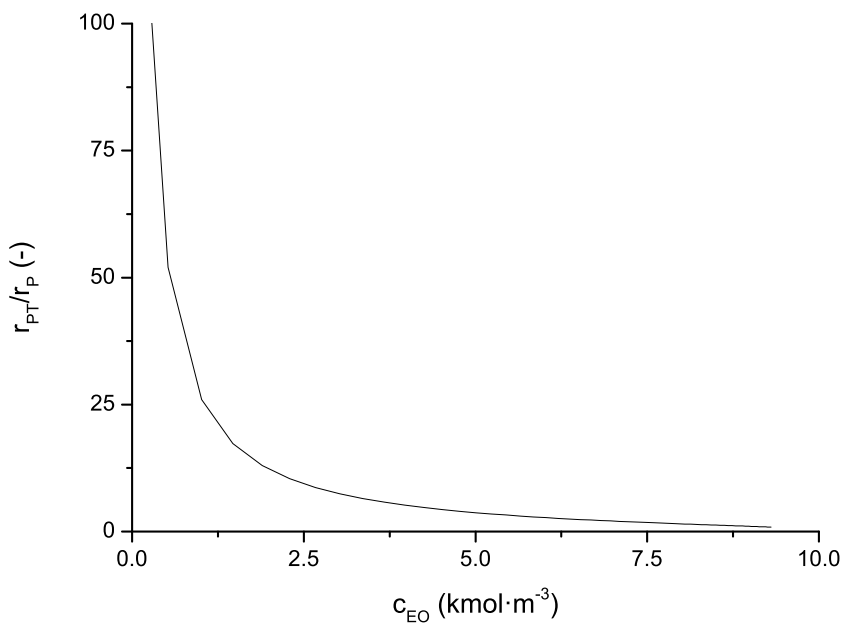
Propagationsreaktion (2.1.5) an, gleichzeitig verringert sich die Geschwindigkeit der Protonenübertragungsreaktion, da die Konzentration an Alkohol- und Alkoholat-Molekülen durch die große Menge Ethylenoxid verringert wird (siehe Abb. 4.18a). In der Folge sinkt das Verhältnis r_{PT}/r_P mit steigender Ethylenoxidkonzentration deutlich (Abb. 4.18b).

Bei den in dieser Arbeit verwendeten stöchiometrischen Bedingungen liegt die Geschwindigkeit der beiden Reaktionen in der gleichen Größenordnung, im konventionellen Semibatch ist der Protonentransfer um ein Vielfaches schneller als die Propagation. Daher ist die in der Literatur häufig getroffene Annahme, dass zwischen den verschiedenen Alkohol- und Alkoholspezies Gleichgewicht herrscht, für den Semibatchbetrieb gerechtfertigt. Es wurde getestet, ob diese Annahme auch für den kontinuierlichen Betrieb gilt. Dazu wurde eine gemessene Produktverteilung aus dem Mikroreaktor sowohl mit dem Gleichgewichts-Modell (Kapitel 3.2.3) als auch mit dem neuen Protonenübertragungsmodell (Kapitel 3.2.2) simuliert (Abb. 4.19). Beide Modelle verfügen über je zwei Anpassungsparameter, die mittels Least-Square-Schätzverfahren optimiert wurden.

Wird Gleichgewichtseinstellung angenommen, kann keine gute Anpassung erreicht werden. Insbesondere die Menge an freiem Octanol wird deutlich überschätzt, der Verlauf der Fitkurve entspricht nicht der gemessenen Verteilung. Dagegen wird mit dem Protonentransfermodell eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen simulierten und gemessenen Werten erzielt. Of-



(a) $r_{\text{P}0}$ und $r_{\text{PT}0}$ für 220 °C (Simulation).



(b) Verhältnis $r_{\text{PT}}/r_{\text{P}}$ für die in Abb. 4.18a gezeigten Werte. Mit steigender Ethylenoxidkonzentration nimmt das Verhältnis stark ab.

Abbildung 4.18.: Simulation der Reaktionsgeschwindigkeiten von Propagation und Protonenübertragung am Reaktoreinlass in Abhängigkeit von der Ethylenoxid-Konzentration (berechnet aus Gleichungen (2.1.4), (2.1.6) mit (4.1.4) und den kinetischen Daten aus Tabelle 4.5).

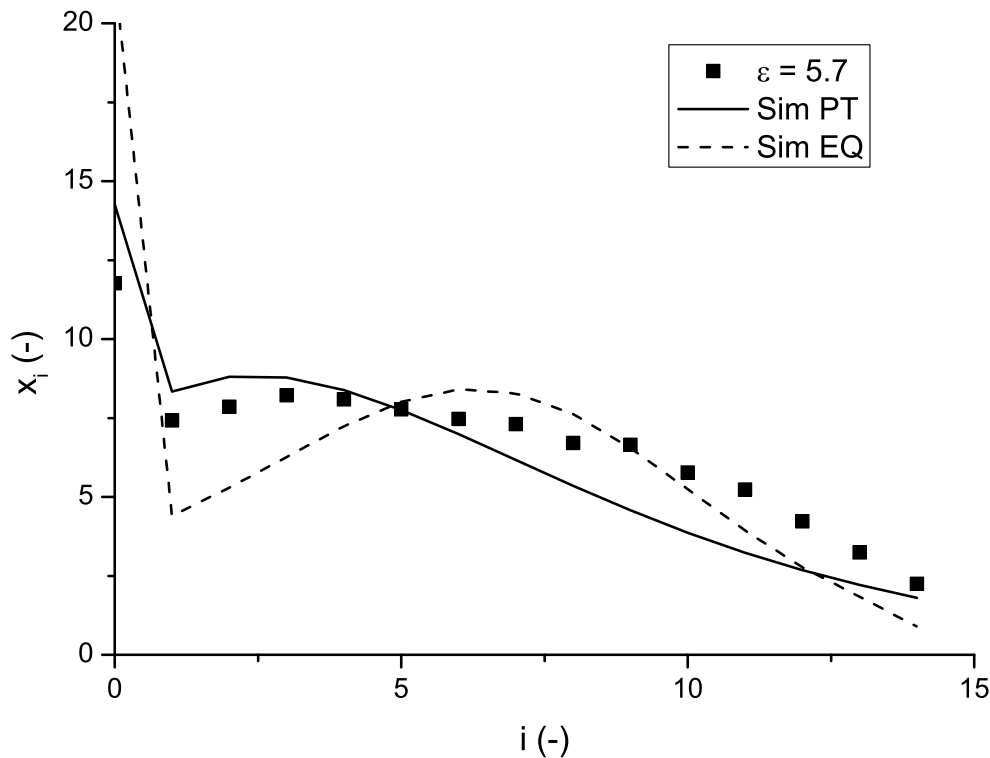


Abbildung 4.19.: Anpassung der Mikroreaktor-Produktverteilung aus Abb. 4.17: Vergleich des Gleichgewichts-Modells („Sim EQ“) mit dem Protonentransfermodell („Sim PT“). Mit dem Protonentransfermodell ist eine wesentlich bessere Anpassung möglich.

fenbar gilt die Gleichgewichtsbedingung für den kontinuierlichen Mikrostrukturreaktor nicht. Aufgrund der ähnlichen Reaktionsraten r_P und r_{PT} liegt hier ein Nichtgleichgewichtszustand vor.

Demnach folgt die beobachtete breitere Homologenverteilung direkt aus der modifizierten Reaktionsführung mit stöchiometrischer Eduktzusammensetzung. Sie entspricht der bestmöglichen Verteilung für einen Rohrreaktor mit Plug-Flow und homogener Vormischung, eine engere Verteilung kann mit dem hier verwendeten Katalysator nicht erreicht werden. Unklar ist, ob eine solche breitere Verteilung die Produkteigenschaften negativ beeinflusst; entsprechende Produkttests waren nicht Teil dieser Arbeit.

4.5. Reaktionskinetik der Ethoxylierung

Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit war die Messung der intrinsischen Reaktionskinetik der Ethoxylierung von Octanol unter intensivierten Bedingungen. Ziel war es, einen Satz an Gleichungen mit zugehörigen Kinetikparametern zu finden, mit denen für beliebige Startbedingungen der Verlauf der Ethoxylierungsreaktion vorhergesagt werden kann. Dazu wurde das in Kapitel 2.1.3 vorgestellte Reaktionsnetz angenommen, und es wurde mit den daraus

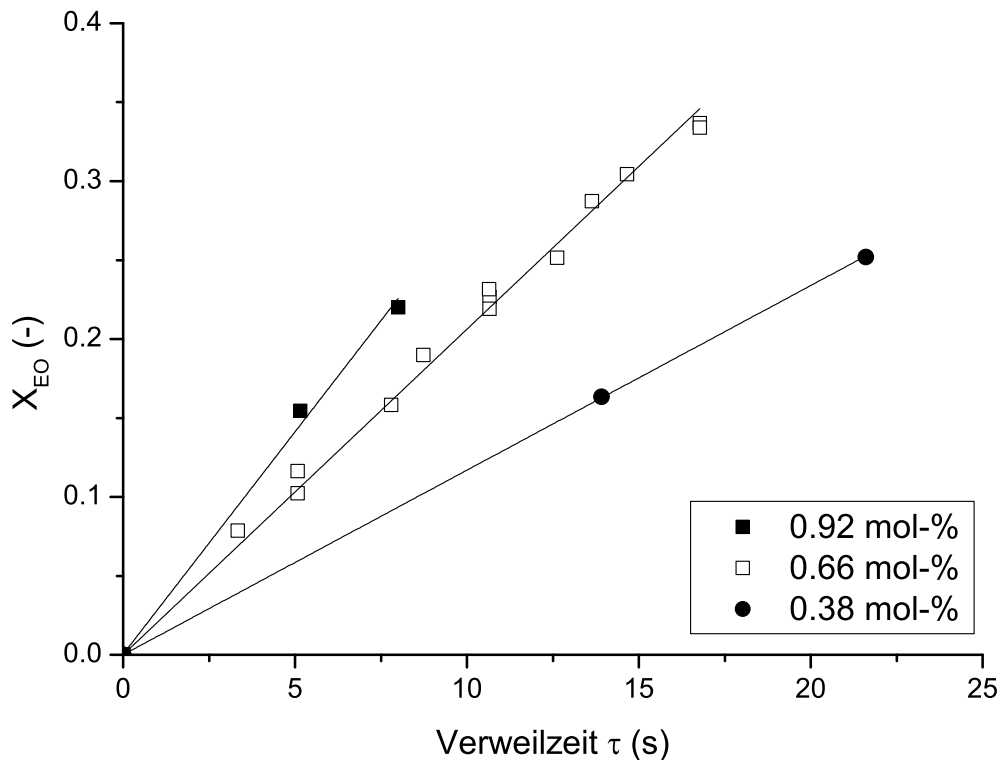


Abbildung 4.20.: Umsatz-Verweilzeitkurven für verschiedene Katalysatorkonzentrationen, jeweils mit angepasster Anfangssteigung. Gezeigt sind die Messdaten für $\varepsilon_0 = 3$ und $\vartheta = 200^\circ\text{C}$ (siehe Tabelle 4.3).

abgeleiteten Gleichungen für die jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten (Kapitel 2.1.5) gearbeitet.

Die Kinetikbestimmung gliedert sich in zwei Teilschritte: Es muss einerseits überprüft werden, ob die gewählten Reaktionsschritte geeignet sind, die Reaktion korrekt zu beschreiben und ob die verwendeten Potenzansätze die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit richtig wiedergeben. Andererseits muss die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt werden. Dieser zweite Schritt resultiert in den Kinetikparametern „Aktivierungsenergie“ und „präexponentieller Faktor“. Häufig wird nur die Bestimmung dieser Parameter als Kinetikmessung bezeichnet.

4.5.1. Einfluss der Katalysatorkonzentration

In der Literatur wird meist davon ausgegangen, dass die Propagationsreaktion erster Ordnung bezüglich der Katalysatorkonzentration ist (siehe Gleichung (2.1.4)). Andererseits wurde in [100] für die Ethoxylierung von Methanol beobachtet, dass die Propagationsgeschwindigkeit nicht linear mit der Katalysatormenge ansteigt, in [39] wird dafür ein Exponent von 0,88 angegeben.

κ (mol-%)	$\varepsilon_0 = 3$		$\varepsilon_0 = 6$	
	200 °C	220 °C	200 °C	220 °C
0.92	0.0282	0.0712	0.0191	
0.66	0.0206	0.0530	0.0140	0.0379
0.38	0.0117	0.0263	0.0074	0.0190

Tabelle 4.3.: Anfangssteigung der Umsatz-Verweilzeitkurven für verschiedene Versuchsbedingungen

Zur Überprüfung wurden Ethoxylierungsversuche mit verschiedenen Katalysatorkonzentrationen ($\kappa = 0,38, 0,66$ und $0,92$ mol-%) bei sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Die jeweiligen Anfangssteigungen der Umsatz-Verweilzeitkurven (Abb. 4.20) wurden durch Regression mit einer Ursprungsgeraden bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Werden diese Anfangssteigungen gegen die Katalysatorkonzentration aufgetragen, so ergibt sich wiederum jeweils eine Ursprungsgerade (Abb. 4.21).

Bei den untersuchten Reaktionsbedingungen ist die Ethoxylierung demnach direkt proportional zur Katalysatormenge; die Propagationsreaktion ist in dieser Hinsicht nach Gleichung (2.1.4) korrekt modelliert.

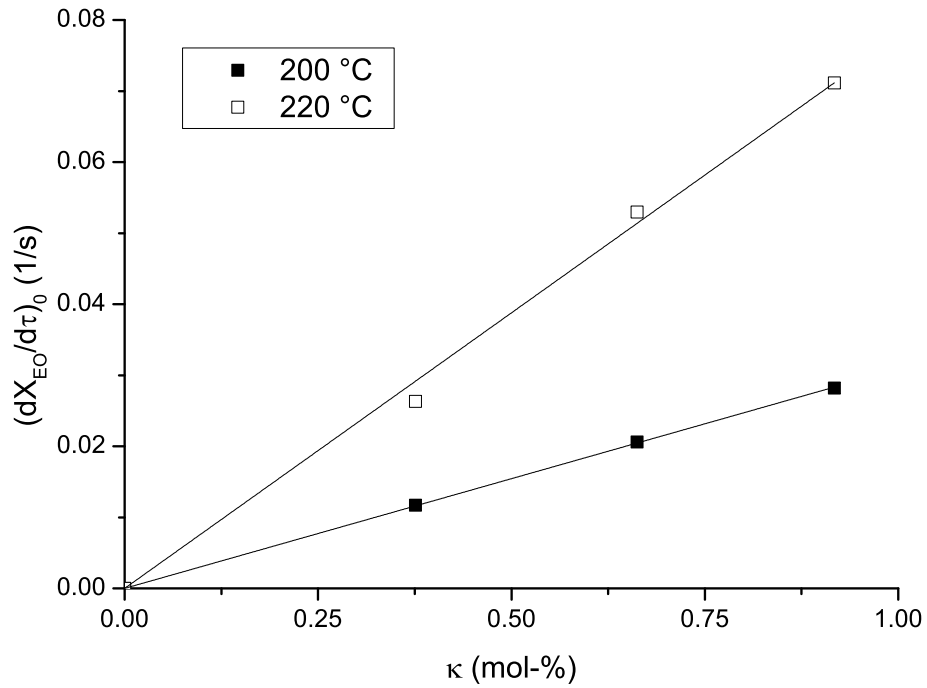
4.5.2. Bestimmung der Kinetikparameter E_A und k_∞

Um die Kinetikparameter E_A und k_∞ der Propagation und des Protonentransfers zu ermitteln, wurde eine Reihe von Ethoxylierungsexperimenten bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Aus dem Verlauf des Stoffmengenanteils der an der Reaktion beteiligten Spezies in Abhängigkeit von der Verweilzeit wurde die jeweilige Geschwindigkeitskonstante bestimmt und daraus die Kinetikparameter abgeleitet. Das Vorgehen ist in Kapitel 3.3.5 ausführlich beschrieben.

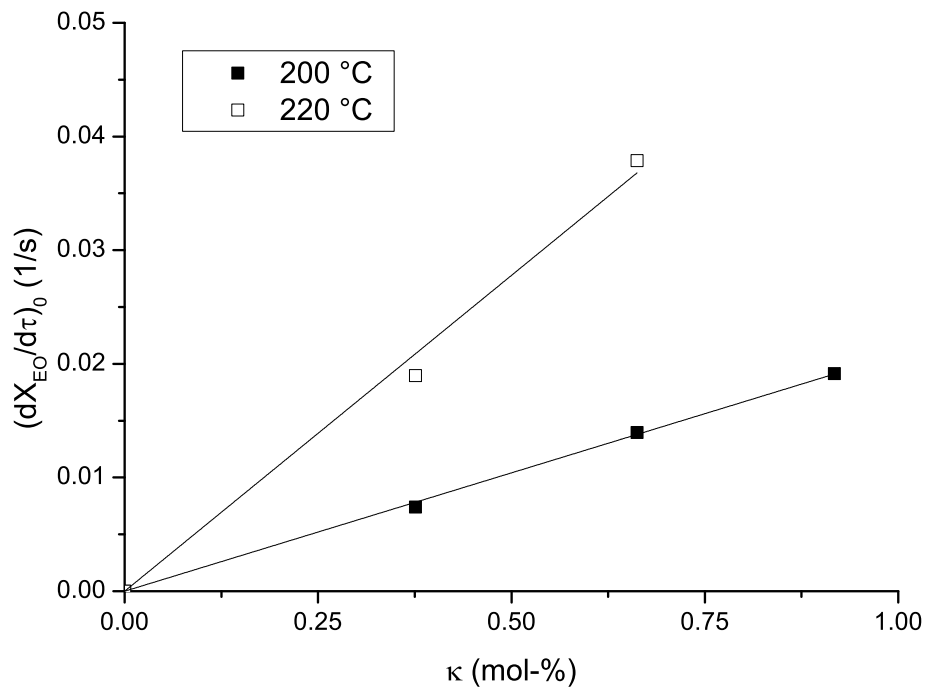
Bestimmung von k_P und k_{PT} Durch Auftragung der Stoffmengenanteile der gemessenen Ethoxylatspezies als Funktion der Verweilzeit kann der Verlauf der Reaktion dargestellt werden (Abb. 4.22). Die erhaltenen Kurven sind typisch für eine Konsekutivreaktion, wie sie für die Ethoxylierung erwartet wird.

Zur Ermittlung der kinetischen Parameter wurde das isotherme Reaktormodell (Kapitel 2.3.4) an die erhaltenen Daten mittels Least-Square-Schätzverfahren angepasst. Dabei wurden die Geschwindigkeitskonstanten von Propagation und Protonentransfer, k_P und k_{PT} , als Anpassungsparameter verwendet. Sämtliche gemessenen Daten und die erhaltenen Kurven sind in Abb. 4.23 dargestellt. Das verwendete Modell ist in der Lage, die gemessenen Daten präzise wiederzugeben. Größere Abweichungen treten nur für kleine Umsätze und hauptsächlich bei der Menge des ersten Ethoxylats $R-[EO]_1-OH$ auf.

Die aus der Anpassung erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 4.4 gezeigt. Durch Auftragung dieser Werte im Arrhenius-Diagramm als $\ln(k)$ über T^{-1} können Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor der jeweiligen Reaktion durch lineare Regression bestimmt werden.



(a) $\epsilon_0 = 3$



(b) $\epsilon_0 = 6$

Abbildung 4.21.: Anfangssteigungen aus Tabelle 4.3 als Funktion der Katalysatormenge κ

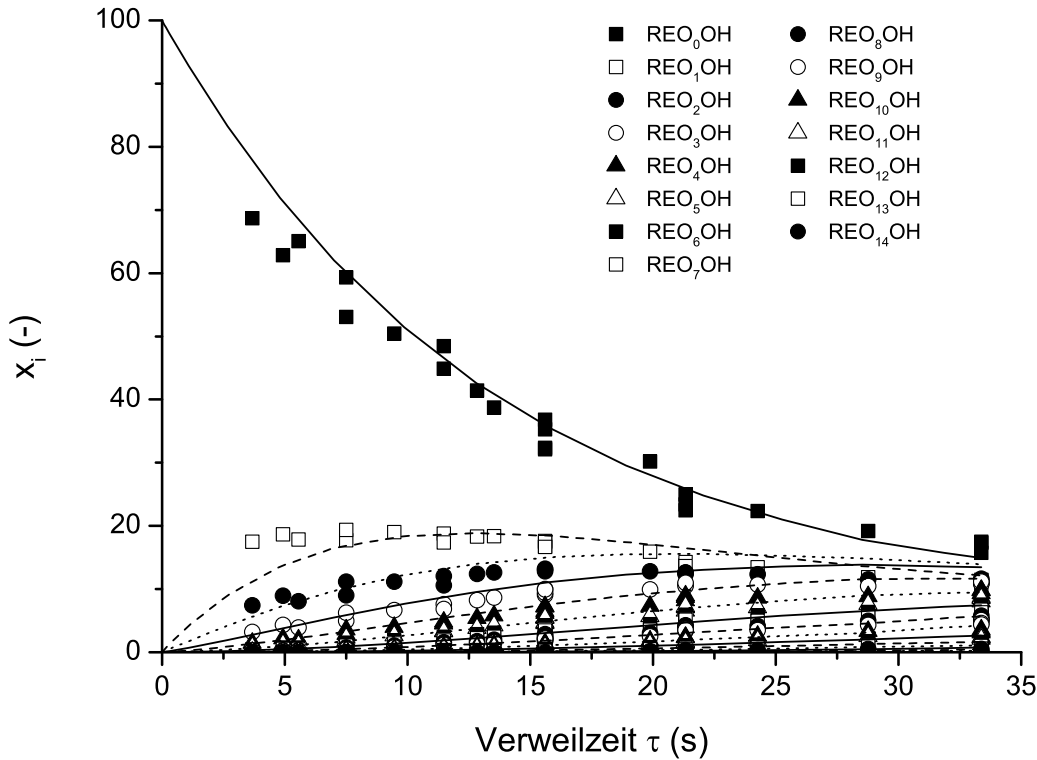


Abbildung 4.22.: Anteil der verschiedenen Ethoxylatspezies als Funktion der Verweilzeit für $\varepsilon_0 = 6$, $\vartheta = 220\text{ °C}$ und Fitkurven aus der Simulation. Messwerte sind als Symbole, simulierte Werte als Kurven dargestellt.

ϑ (°C)	k_P ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)			k_{PT} ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)		
	$\varepsilon_0 = 3$	$\varepsilon_0 = 6$	$\varepsilon_0 = 9$	$\varepsilon_0 = 3$	$\varepsilon_0 = 6$	$\varepsilon_0 = 9$
130	7.61E-05	6.57E-05	6.92E-05	5.08E-04	5.39E-04	7.59E-04
180	8.83E-04	7.94E-04	7.67E-04	3.31E-03	6.41E-03	9.24E-03
200	1.82E-03	1.72E-03	1.65E-03	6.05E-03	9.78E-03	1.41E-02
220	4.19E-03	4.18E-03	3.77E-03	1.08E-02	2.43E-02	3.92E-02
240	8.09E-03	8.13E-03	8.10E-03	1.80E-02	2.72E-02	5.29E-02

Tabelle 4.4.: Geschwindigkeitskonstanten k_P und k_{PT} für verschiedene Temperaturen und Ethylenoxid-Octanol-Verhältnisse, bestimmt durch Least-Square-Fit der Versuchsdaten (Abb. 4.23).

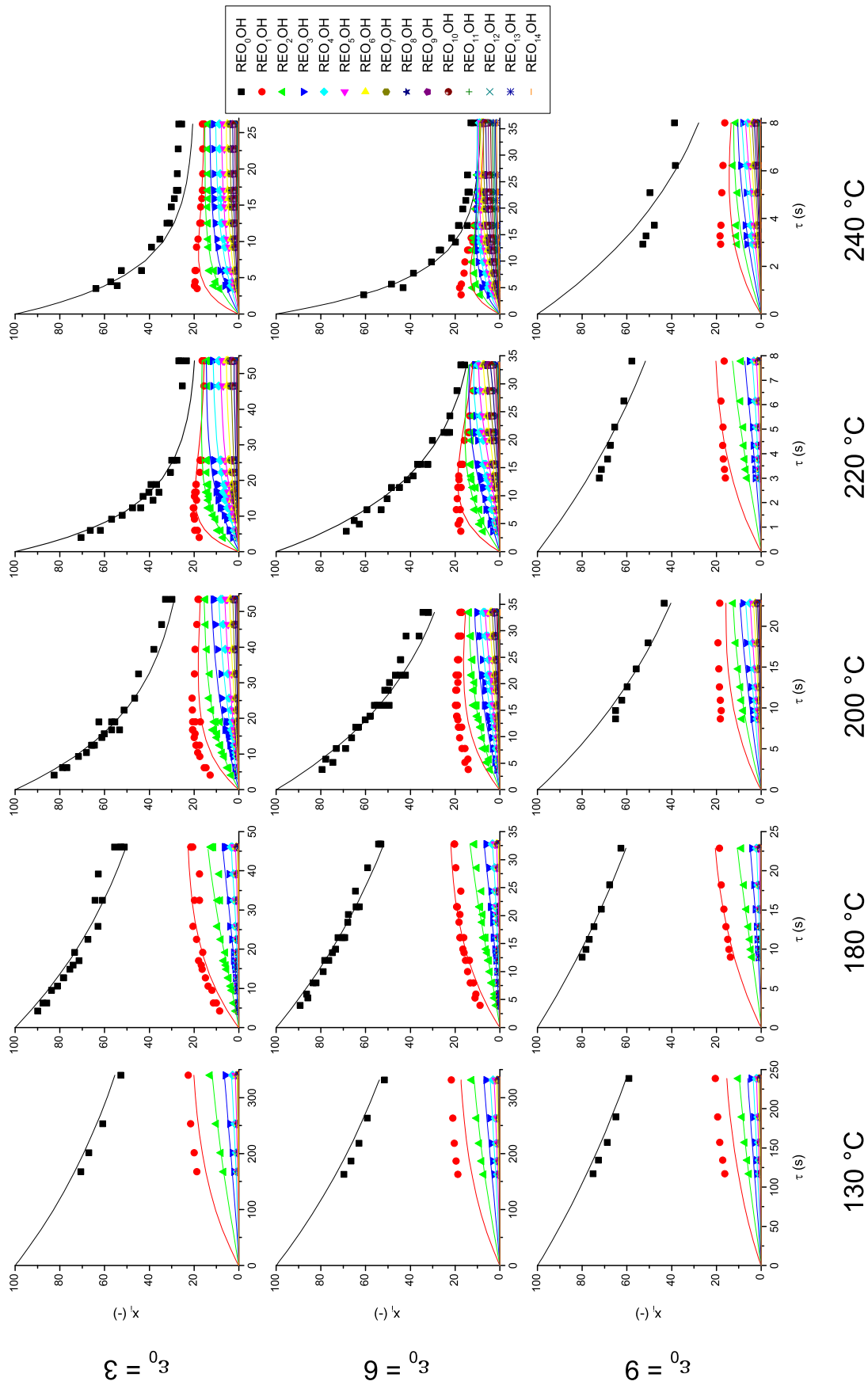


Abbildung 4.23.: Gemessene und simulierte Molanteile der verschiedenen Alkoholspezies in der Reaktionsmischung (Octanol bis R-[EO]₁₄-OH) als Funktion der Verweilzeit im Reaktor für die untersuchten Temperaturen und Ethylenoxid-Octanol-Verhältnisse ϵ_0 .

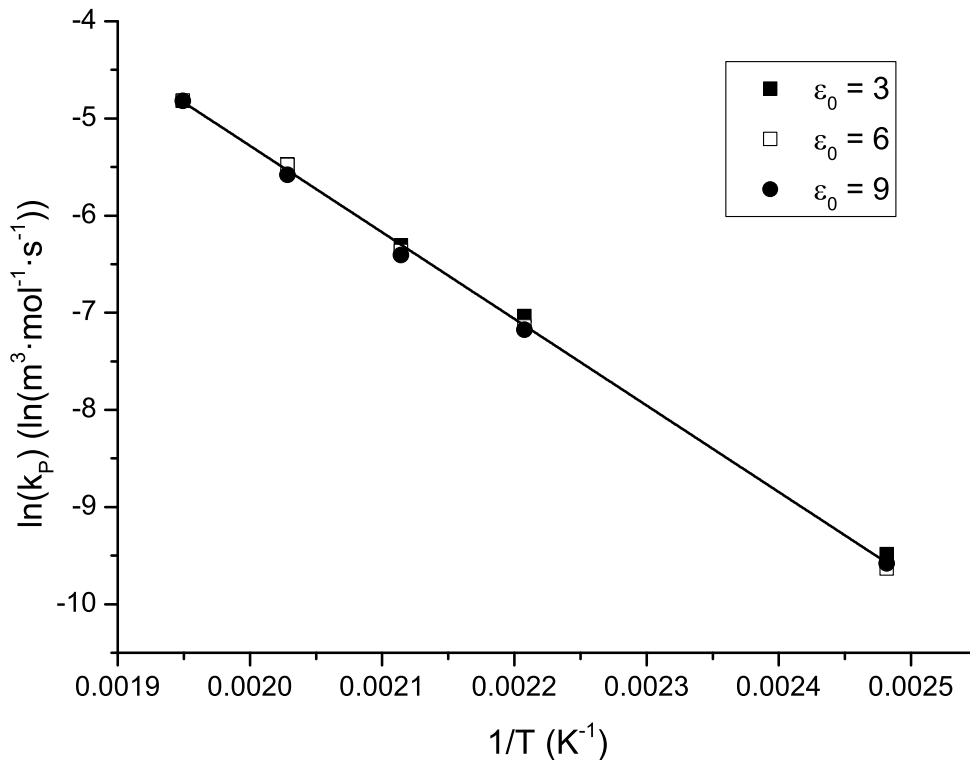


Abbildung 4.24.: Arrheniusplot der Geschwindigkeitskonstanten der Propagationsreaktion k_P aus Tabelle 4.4.

Kinetische Parameter der Propagation Im Arrheniusdiagramm für die Propagation liegen die Geschwindigkeitskonstanten k_P aus Tabelle 4.4 jeweils auf einer Geraden (Abb. 4.24). Dies ist ein Hinweis darauf, dass im Modell die relevanten Temperatureinflüsse auf die Reaktionsrate richtig beschrieben sind. Die Tatsache, dass die Datenpunkte für alle Ethylenoxid-Octanol-Verhältnisse ϵ_0 durch eine einzige Gerade beschrieben werden können, zeigt, dass auch der Einfluss der Ethylenoxidkonzentration im Modell korrekt abgebildet ist.

Dies bedeutet insbesondere, dass die Propagation (Gleichung (2.1.4)), wie in der Literatur angenommen, erster Ordnung in Bezug auf Ethylenoxid ist. Der Einfluss der Ethylenoxidmenge auf Stoffeigenschaften der Mischung, insbesondere auf die Dichte, ist im Modell hinreichend genau berücksichtigt. Eine Änderung des Reaktionsmechanismus bei Bedingungen oberhalb des kritischen Punktes von Ethylenoxid kann ausgeschlossen werden.

Aus der Steigung der Fitgeraden ergibt sich für die Propagationsreaktion durch Vergleich mit

$$\ln(k_P) = \ln(k_{\infty,P}) - \frac{E_{A,P}}{R} \cdot T^{-1} \quad (4.5.1)$$

eine Aktivierungsenergie von $E_{A,P} = 73,0 \pm 0,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ und aus dem Achsenabschnitt der präexponentielle Faktor $\ln(k_{\infty,P}/(\text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})) = 12,2 \pm 0,2$.

Ein Vergleich mit den Literaturwerten (Abb. 4.25) zeigt, dass die gewonnene Kinetik gut zu den in der Literatur veröffentlichten Daten passt. Allerdings wurden in dieser Arbeit

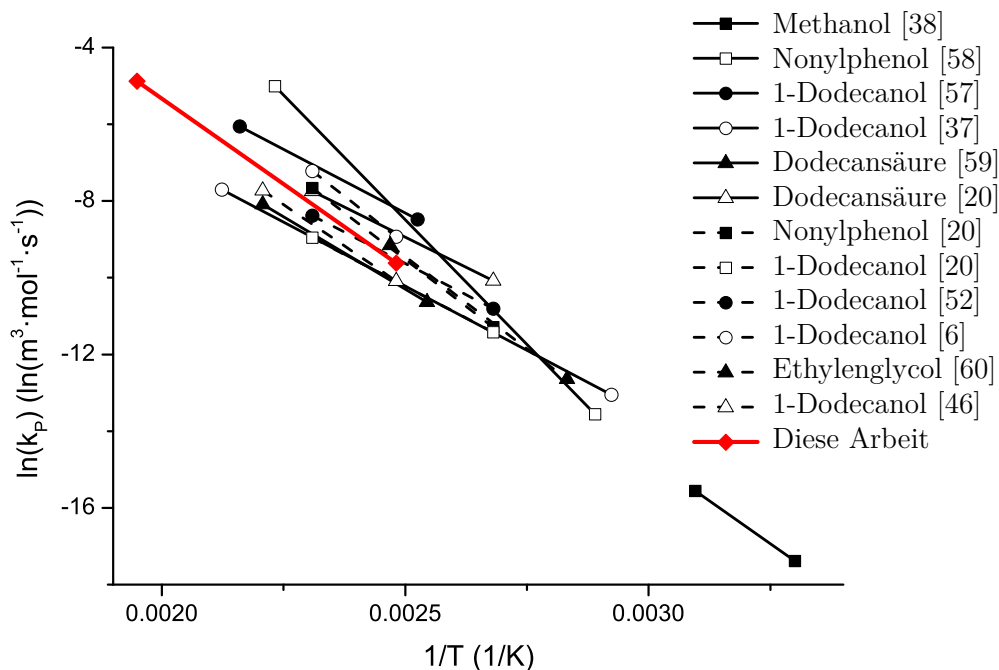


Abbildung 4.25.: Vergleich der Kinetikdaten aus der Literatur (siehe auch Abb. 2.5) mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten im Arrheniusplot. Anfang und Ende der Linien kennzeichnen das jeweils untersuchte Temperaturintervall.

Reaktion		E_A kJ mol ⁻¹	$\ln(k_\infty)$ ln(m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)
Propagation		73,0 ± 0,7	12,2 ± 0,2
Protontransfer	$\varepsilon_0 = 3$	54,1 ± 1,5	8,6 ± 0,4
	$\varepsilon_0 = 6$	59,2 ± 5,4	10,3 ± 1,4
	$\varepsilon_0 = 9$	68,0 ± 3,5	13,2 ± 0,9

Tabelle 4.5.: Kinetische Parameter der Kalium-Octanolat-katalysierten Ethoxylierungsreaktion von Octanol.

wesentlich mehr Messpunkte für die Auswertung herangezogen als in bisherigen Arbeiten. Das untersuchte Temperaturintervall war 110 K breit, dies ermöglicht eine genaue Bestimmung des präexponentiellen Faktors, und der untersuchte Temperaturbereich konnte bis 240 °C erweitert werden. Bei dieser Temperatur lagen zuvor keine Messdaten vor.

Kinetische Parameter der Protonenübertragung Auch die Geschwindigkeitskonstanten der Protonenübertragung k_{PT} aus Tabelle 4.4 liegen im Arrheniusdiagramm (Abb. 4.26) für jedes Ethylenoxid- zu Octanolverhältnis ε_0 jeweils auf einer Geraden. Allerdings wird ein klarer Einfluss der Feedzusammensetzung beobachtet: Die Geraden weisen jeweils unterschiedliche Steigungen und Achsenabschnitte auf. Insgesamt nimmt im betrachteten Temperaturbereich die Geschwindigkeitskonstante der Protonenübertragung mit steigender Ethylenoxidmenge

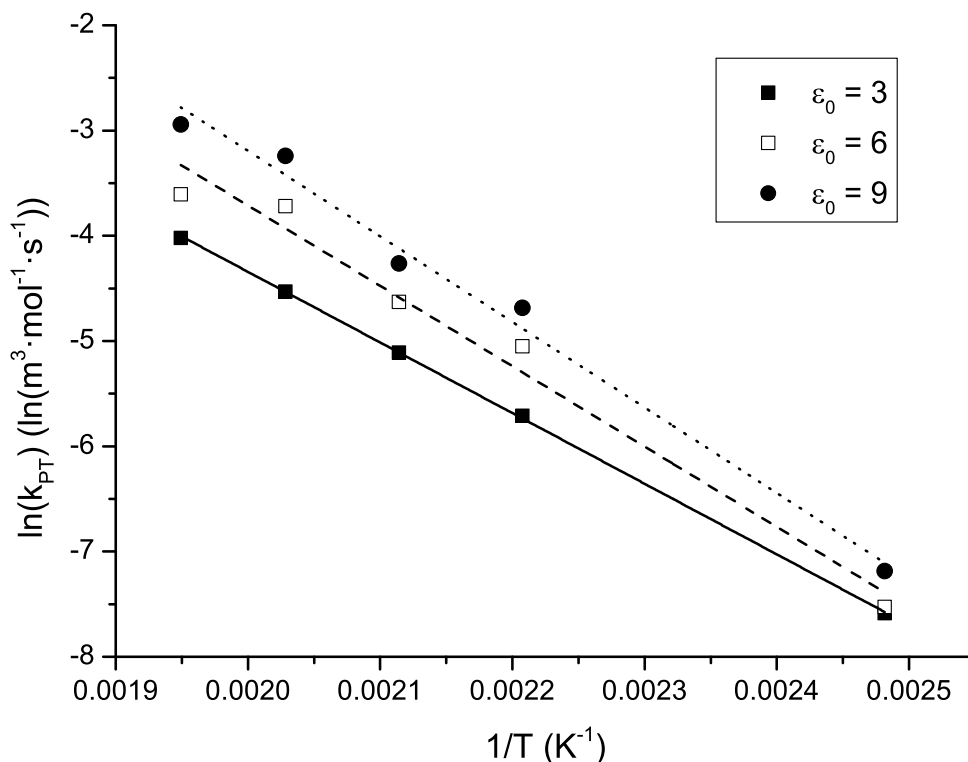


Abbildung 4.26.: Arrheniusplot der Geschwindigkeitskonstanten der Protonenübertragungsreaktion k_{PT} aus Tabelle 4.4.

zu.

Es ist bekannt, dass die Aktivierungsenergie anionischer Polymerisationsreaktionen von der Polarität des Lösemittels abhängt [101, 102]. Zwar wurde in dieser Arbeit kein Lösemittel verwendet, allerdings kann die Menge an Ethylenoxid die Polarität des Reaktionsmediums beeinflussen. Die Alkoholat-Anionen können sowohl als Ionenpaare $R-O^-K^+$ als auch als freie Ionen $R-O^- + K^+$ vorliegen, zwischen denen ein Gleichgewicht herrscht (siehe Kapitel 2.1.3.2). Offenbar verschiebt Ethylenoxid das Gleichgewicht in Richtung der freien Ionen. Denkbar ist, dass das polare Molekül die Kationen mit einer Solvathülle umgibt und so die Ionenpaarbindung lockert. Der Protonenaustausch zwischen Alkohol und freien Ionen läuft schneller ab als mit Ionenpaaren, daher erhöht sich die Geschwindigkeitskonstante mit steigender Ethylenoxidmenge.

Gleichzeitig wird beobachtet, dass die Aktivierungsenergie der Protonenübertragung mit dem Ethylenoxidanteil ansteigt, von $54,1 \pm 1,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $\epsilon_0 = 3$ auf $68,0 \pm 3,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $\epsilon_0 = 9$ (siehe Tabelle 4.5). Der Anstieg scheint proportional zu ϵ_0 (Abb. 4.27). Es liegen aber zu wenige Daten vor, um dies mit Sicherheit sagen zu können.

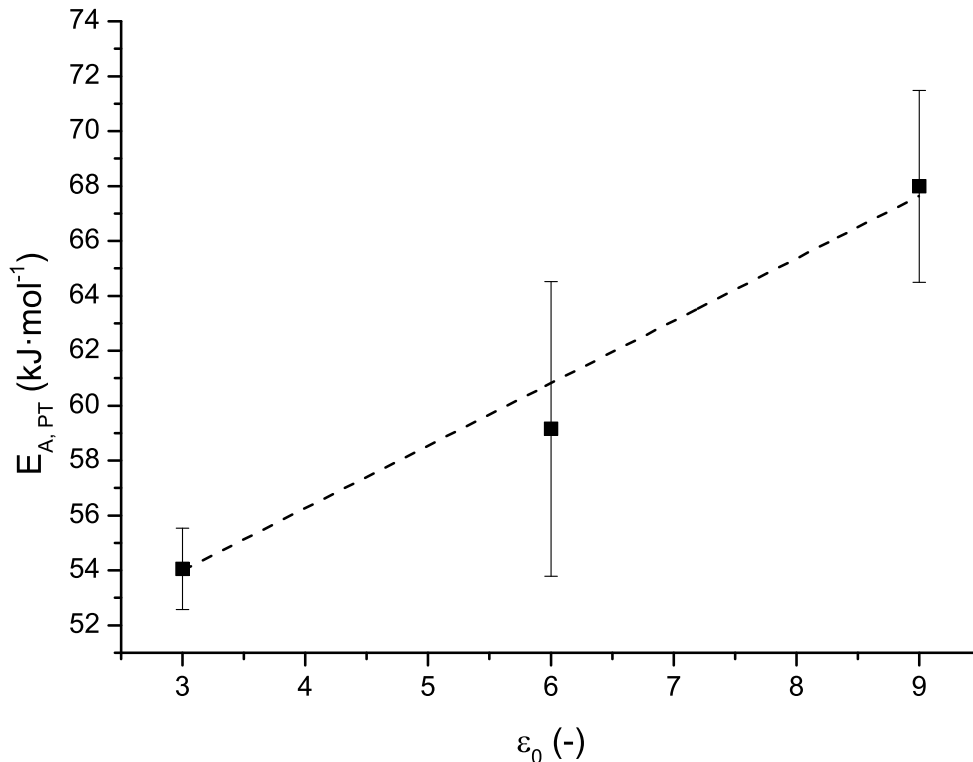


Abbildung 4.27.: Aktivierungsenergie des Protonentransfers $E_{A,PT}$ als Funktion des Ethylenoxidanteils am Reaktoreintritt ϵ_0 .

4.5.3. Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Homologenverteilung

In Abschnitt 4.4 wurde gezeigt, dass im kontinuierlich betriebenen Mikrostrukturreaktor eine breitere Produktverteilung erhalten wird als im Semibatch, da das Verhältnis r_{PT}/r_P im Mikrostrukturreaktor wesentlich kleiner ist. Interessant ist, dass dieses Verhältnis auch von der Reaktionstemperatur abhängt: Die in Abschnitt 4.5.2 ermittelten Aktivierungsenergien für die Protonenübertragung $E_{A,PT}$ sind für die untersuchten Ethylenoxid-Konzentrationen stets kleiner als die Aktivierungsenergie der Propagation $E_{A,P}$. Bei sonst gleichen Bedingungen sinkt r_{PT}/r_P mit steigender Temperatur (Abb. 4.28).

Das in dieser Arbeit verwendete Nichtgleichgewichtsmodell sagt für höhere Temperaturen eine breitere Produktverteilung voraus als für niedrige. Ein entsprechendes Verhalten wird tatsächlich beobachtet (Abb. 4.29).

4.6. Robustheit der Ergebnisse

Es wurde versucht, systematische Fehler bei der Messung der Ethoxylierungskinetik so weit wie möglich auszuschließen. Trotzdem konnten verschiedene Unsicherheiten nicht vollständig ausgeräumt werden. Daher wurde ermittelt, wie sensitiv die erhaltenen Resultate auf Fehler in Vorgabeparametern reagieren. Ist der Einfluss vernachlässigbar, so können die Ergebnisse

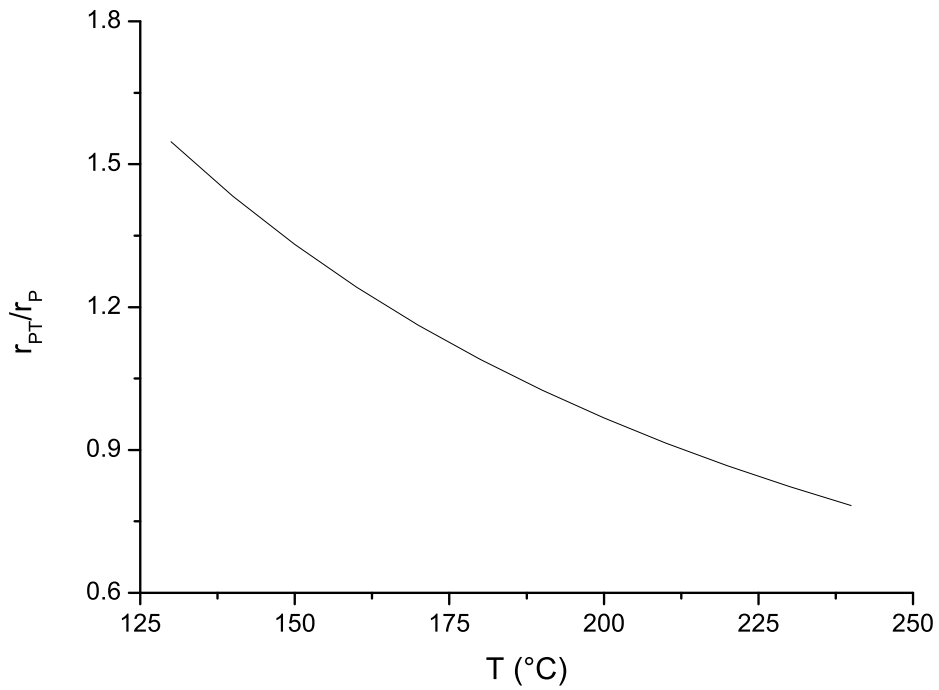


Abbildung 4.28.: Verhältnis r_{PT}/r_P für $\varepsilon_0 = 6$ in Abhängigkeit von der Temperatur.

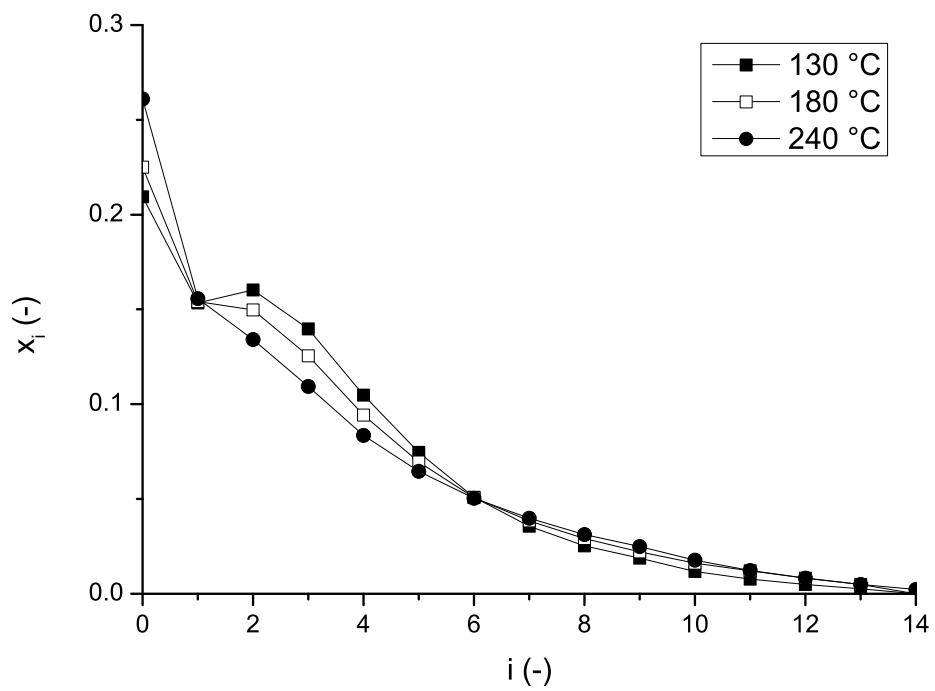


Abbildung 4.29.: Gemessene Produktverteilungen für verschiedene Temperaturen.

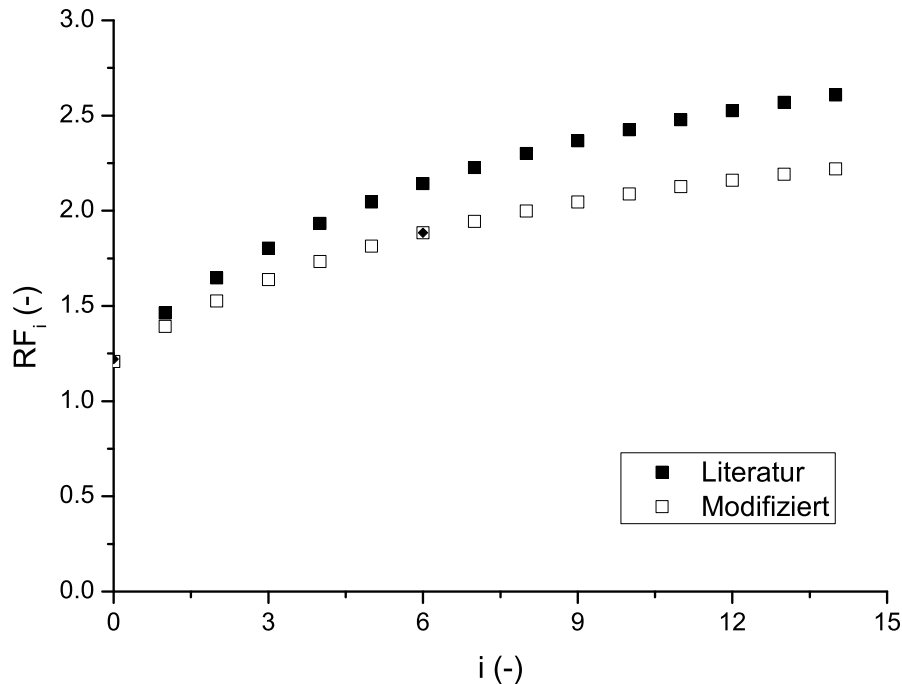


Abbildung 4.30.: Responsefaktoren R_i aus der Literatur und angepasst an gemessene Daten

als zuverlässig angesehen werden.

4.6.1. Einfluss der GC-Responsefaktoren

In Abschnitt 4.2.1 ist beschrieben, dass für den in dieser Arbeit verwendeten Gaschromatographen experimentell ein Responsefaktor ermittelt wurde, der etwa 10 % kleiner war als der entsprechende Literaturwert. Aufgrund der Datenlage konnte nicht entschieden werden, welcher Wert korrekt ist. Daher wurden für die in Kapitel 4.5.2 gezeigten Auswertungen die Faktoren aus der Literatur verwendet.

Hier soll nun untersucht werden, welchen Einfluss fehlerhafte Responsefaktoren auf die ermittelten Kinetikparameter haben. Ausgehend von den bisher verwendeten Faktoren R_i nach Gleichung 4.2.1 und den gemessenen Faktoren für Octanol und R-[EO]₆-OH wurden modifizierte Faktoren berechnet:

$$R_{i,\text{mod}} = R_{\text{Oct}} + (R_i - R_{\text{Oct}}) \cdot \frac{R_{6,\text{Mess}} - R_{\text{Oct}}}{R_6 - R_{\text{Oct}}} \quad (4.6.1)$$

Die neuen Werte sind in Abb. 4.30 dargestellt. Mit den angepassten Faktoren wurden die Messdaten der Kinetikmessungen entsprechend dem Vorgehen in Abschnitt 4.5.2 neu ausgewertet.

Die so bestimmten kinetischen Parameter (Tabelle 4.6) weichen nur sehr wenig von den Parametern ab, die mit den zuvor verwendeten Responsefaktoren erhalten wurden (Tabelle 4.5). Für die Protonenübertragungsreaktion wird eine maximale Abweichung von 8 % bei $\varepsilon_0 = 3$

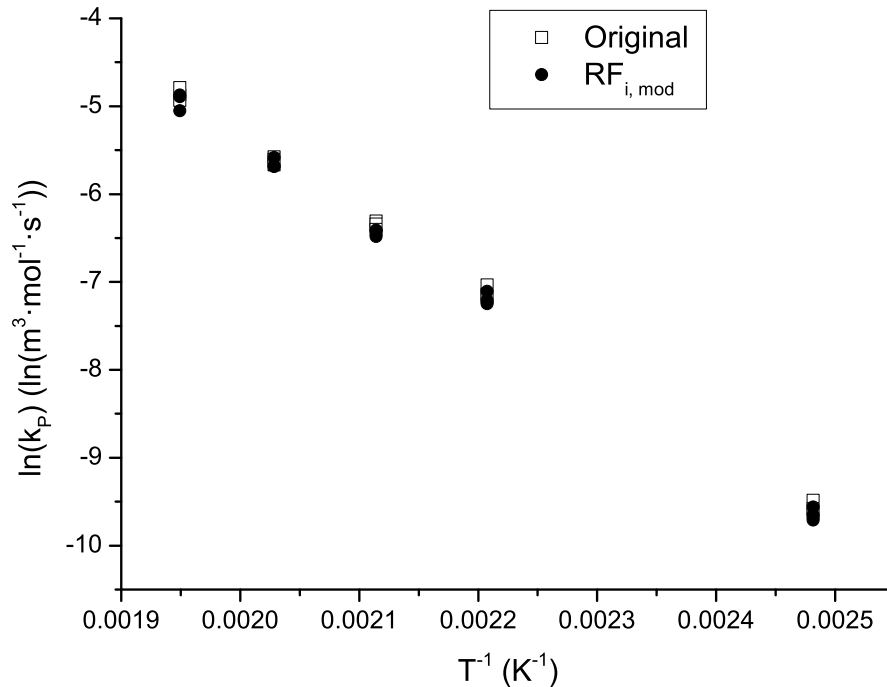


Abbildung 4.31.: Arrheniusplot der Propagations-Geschwindigkeitskonstanten k_p , Auswirkung einer Änderung der GC-Responsefaktoren.

Reaktion		E_A kJ mol ⁻¹	$\ln(k_\infty)$ ln(m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)
Propagation		$73,2 \pm 0,8$	$12,2 \pm 0,2$
Protonentransfer	$\varepsilon_0 = 3$	$57,2 \pm 0,9$	$9,4 \pm 0,2$
	$\varepsilon_0 = 6$	$59,0 \pm 6,3$	$10,2 \pm 1,6$
	$\varepsilon_0 = 9$	$67,4 \pm 3,8$	$12,9 \pm 1,0$

Tabelle 4.6.: Kinetische Parameter, bestimmt mit modifizierten GC-Responsefaktoren

beobachtet, alle anderen Werte weichen um weniger als 1 % ab. Die beobachteten Abweichungen liegen im Rahmen der Messgenauigkeit (siehe Abschnitt 4.2.2). Die GC-Responsefaktoren haben demnach nur einen kleinen Einfluss auf die erhaltenen Kinetikparameter.

4.6.2. Einfluss des Eduktstromverhältnisses

Das molare Verhältnis der Edukte Octanol und Ethylenoxid am Reaktoreingang konnte nicht direkt gemessen werden. Stattdessen wurde es aus den Pumpraten und der Dichte des jeweiligen Edukts bestimmt. Die Pumpraten wurden zu Beginn der experimentellen Arbeiten kalibriert, indem die in einer gewissen Zeit geförderte Menge durch Abwiegen bestimmt wurde (Abschnitt 3.3.1.1). Diese Überprüfung wurde nach jedem Wechsel der Kolbendichtungen wiederholt. Trotzdem bestand die theoretische Möglichkeit, dass durch allmähliche Drift

$\varepsilon_{0\text{mod}} = 0.8 \cdot \varepsilon_{0,\text{exp}}$		E_A kJ mol ⁻¹	$\ln(k_\infty)$ ln(m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)
Propagation		76,7 ± 2,6	13,2 ± 0,7
Protonentransfer	$\varepsilon_{0,\text{exp}} = 3$	56,0 ± 0,7	8,9 ± 0,2
	$\varepsilon_{0,\text{exp}} = 6$	63,3 ± 3,6	11,2 ± 0,9
	$\varepsilon_{0,\text{exp}} = 9$	67,3 ± 3,2	12,6 ± 0,8
$\varepsilon_{0\text{mod}} = 1.2 \cdot \varepsilon_{0,\text{exp}}$			
Propagation		73,2 ± 1,1	12,4 ± 0,3
Protonentransfer	$\varepsilon_{0,\text{exp}} = 3$	56,4 ± 1,2	9,4 ± 0,3
	$\varepsilon_{0,\text{exp}} = 6$	58,7 ± 5,9	10,5 ± 1,5
	$\varepsilon_{0,\text{exp}} = 9$	68,9 ± 3,7	13,8 ± 1,0

Tabelle 4.7.: Kinetische Parameter, bestimmt mit Annahme von abweichenden ε_0

während eines Experiments das tatsächliche Volumenstromverhältnis nicht dem eingestellten entsprach.

Um zu testen, welchen Einfluss eine Fördermenge, die von der abgelesenen abweicht, auf die Kinetikparameter hat, wurden die gemessenen Daten erneut ausgewertet. Dabei wurde als Anfangsbedingung angenommen, dass das Ethylenoxid-Octanol-Verhältnis ε_0 tatsächlich 20% größer bzw. kleiner war als im Experiment eingestellt. Der Volumenstrom an Octanol wurde als konstant angenommen.

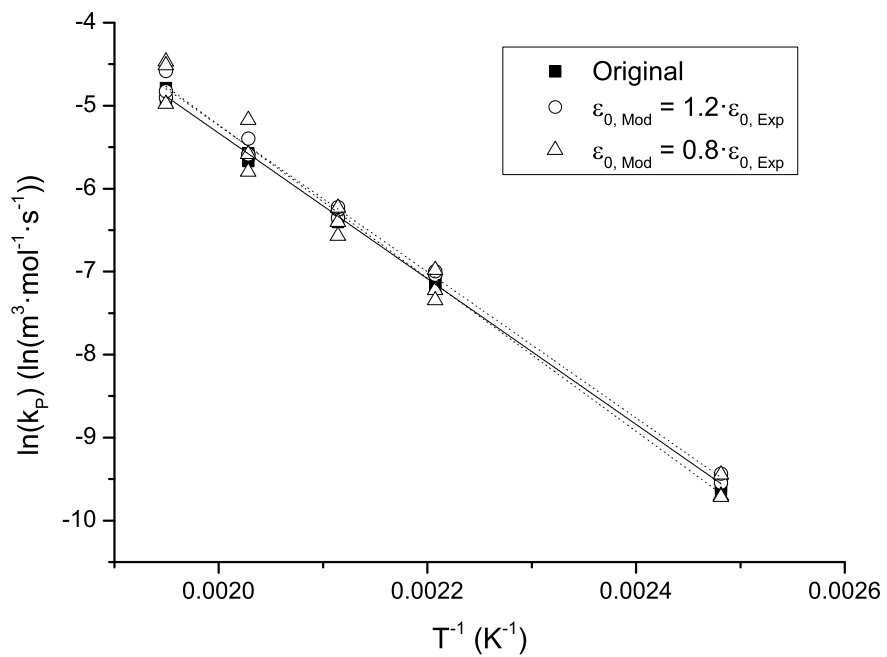
Der Einfluss dieser Annahme ist gering: Für die Propagationskinetik sind im Arrheniusplot (Abb. 4.32a) nur kleine Unterschiede erkennbar. Wenn angenommen wird, dass die tatsächliche Flussrate nicht dem eingestellten Wert entspricht, wird allerdings eine größere Streuung der so bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k_p beobachtet. Die ermittelten Reaktionsraten für die Protonenübertragung steigen insgesamt etwas an, die Aktivierungsenergie ist jedoch weitgehend unbeeinflusst (Abb. 4.32b).

Ein systematischer Fehler von 20% stellt einen extrem ungünstigen Fall dar, der in der Praxis in dieser Form nicht aufgetreten sein dürfte. Trotzdem weichen die mit diesen Annahmen bestimmten Kinetikparameter (siehe Tabelle 4.7) nicht signifikant von den ursprünglich ermittelten Werten ab, in den meisten Fällen ist die Abweichung geringer als das Konfidenzintervall.

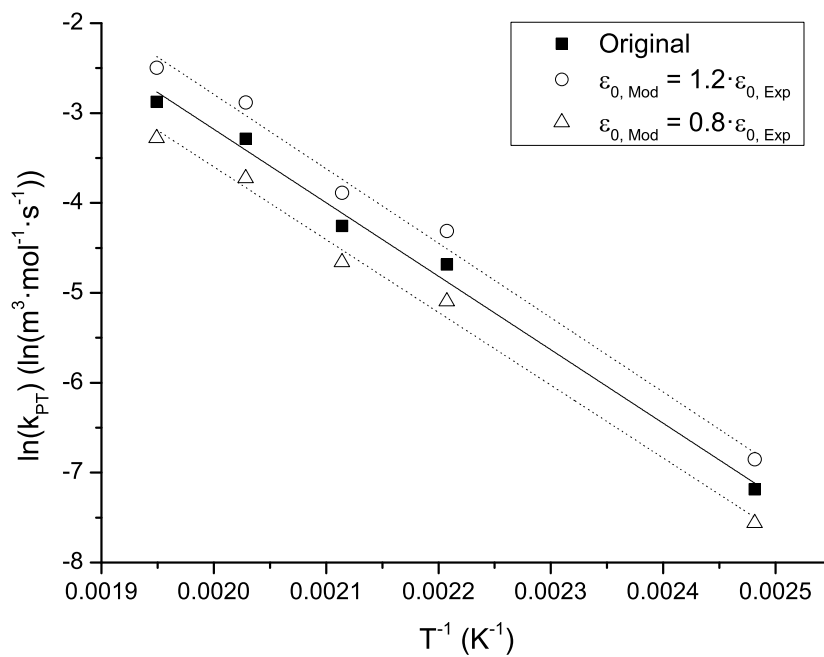
Demnach sind die kinetischen Parameter robust gegenüber systematischen Fehlern in der Eduktzusammensetzung.

4.7. Stabilitätskriterien zur Abschätzung des Hotspot-Verhaltens

Die in Abschnitt 4.5.2 bestimmten Kinetikparameter können verwendet werden, um die Grenzen des stabilen Reaktorbetriebs rechnerisch zu untersuchen. Dazu kann entweder mit dem polytropen Reaktormodell aus Kapitel 2.3.4 das Verhalten des Reaktors simuliert werden, oder es werden die in Kapitel 2.2.4 vorgestellten Stabilitätskriterien angewendet. Die kinetischen Parameter sind dabei jeweils eine wichtige Eingangsgröße.



(a) Propagationsreaktion



(b) Protonentransfer für $\epsilon_{0 \text{ exp}} = 9$

Abbildung 4.32.: Arrheniusplots der Geschwindigkeitskonstanten bei Annahme von abweichenden ϵ_0

Wie in Abschnitt 4.3.4 beschrieben, konnte experimentell gezeigt werden, dass für die erhöhte Katalysatorkonzentration $\kappa = 1,37$ mol-% in einem 0,75 mm-Reaktor bei einer Temperatur von 210 °C bis 213 °C ein Hotspot provoziert werden kann. Für die dabei verwendeten Bedingungen wurde der kritische Durchmesser des Reaktors berechnet, ab dem thermisches Durchgehen der Reaktion zu erwarten ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

Kriterium	Gleichung	d_{crit}
Baerns	(2.2.6)	765 μm
Experiment		750 μm
Frank-Kamenetskii	(2.2.7)	750 μm
Reaktormodell	(2.3.10), (2.3.11)	640 μm
Balakotaiiah	(2.2.5)	615 μm
Hagan	(2.2.9)	555 μm
Klemm	(2.2.8)	250 μm

Tabelle 4.8.: Kritische Reaktordurchmesser für die Hotspot-Bildung, Vergleich der Abschätzkriterien und des Reaktormodells mit dem experimentellen Wert.

Sowohl das Frank-Kamenetskii- als auch das Baerns-Kriterium stimmen sehr gut mit dem experimentell ermittelten Wert überein, mit einem kritischen Durchmesser von 750 μm bzw. 765 μm . Die anderen Kriterien sagen deutlich geringere kritische Durchmesser voraus. Für das Balakotaiiah-Kriterium ist das wenig überraschend, da dort eine Reaktion nullter Ordnung angenommen wurde, um eine konservative Abschätzung zu erhalten. Interessant ist, dass durch die Berücksichtigung radialer Temperaturprofile im Hagan-Kriterium eine noch konservativere Abschätzung erhalten wird.

Das Klemm-Kriterium sagt nochmals deutlich kleinere kritische Durchmesser vorher; allerdings wurde dieses Kriterium explizit entwickelt, um isotherme Bedingungen im Reaktor sicherzustellen. Dies wird jedoch durch erhebliche Produktivitätseinbußen erkauft, da Rohrreaktoren selbst bei Temperaturüberhöhungen ΔT von 25 K bis 60 K noch stabil betrieben werden können [103, 104].

Mit dem polytropen Reaktormodell wird ein kritischer Durchmesser von 640 μm erhalten (Abb. 4.33), etwa 100 μm unterhalb des im Experiment beobachteten Farbumschlags des Produkts. Im Modell wird der Beginn der Hotspot-Bildung über die Anwesenheit eines Wendepunkts in der Temperaturkurve festgelegt (siehe Kapitel 2.2.4). Für die hier untersuchten Bedingungen wird bei dem so ermittelten kritischen Durchmesser ein maximaler Temperaturanstieg von 66 K berechnet. Möglicherweise sind wesentlich höhere Hotspot-Temperaturen für die schnelle Zersetzung des Produkts notwendig. Diese werden im Modell erst ab einem Durchmesser von etwa 700 μm erzielt, was dem experimentellen Wert wesentlich näherkommt. Durch die großen Gradienten, die bei einem Hotspot auftreten, kommen hier Vereinfachungen in der Modellierung besonders zum Tragen. So ist beispielsweise im Modell die axiale Wärmeleitung vernachlässigt, die im Falle eines Hotspots einen wesentlichen Beitrag zum Wärmetransport leistet. Außerdem sind die in der Simulation verwendeten Korrelationen für Stoffdaten nur bedingt geeignet, die tatsächlichen Werte für Dichte und Wärmeleitfähigkeit bei den im Hotspot auftretenden hohen Temperaturen korrekt zu beschreiben.

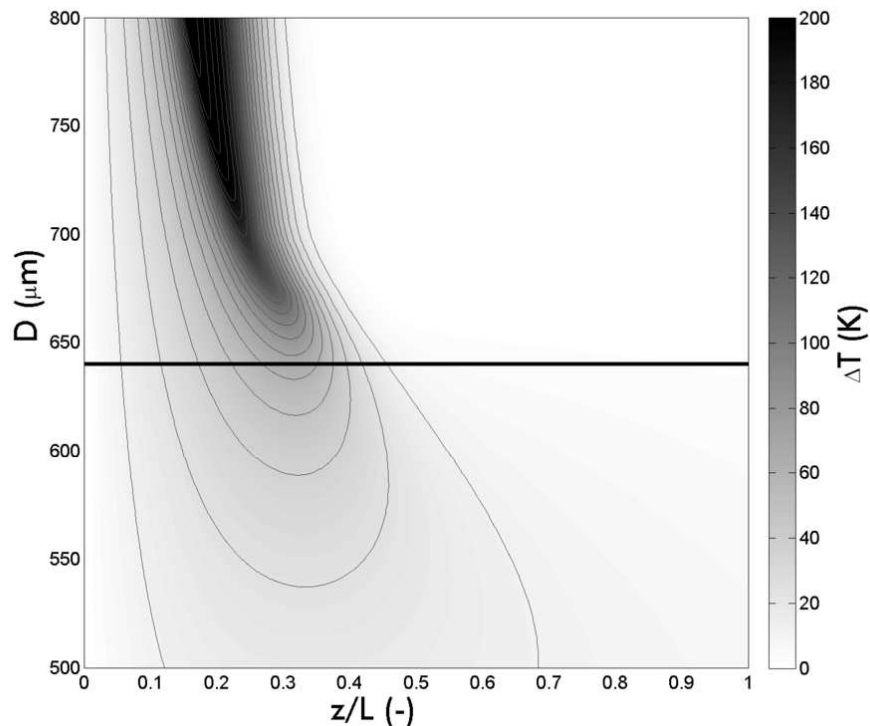


Abbildung 4.33.: Simulierte Temperaturverläufe im Reaktor in Abhängigkeit vom Kapillardurchmesser. Die eingezeichnete Linie entspricht dem simulierten kritischen Durchmesser.

4.8. Potential zur Prozessintensivierung

Im konventionellen Semibatchprozess im Rührkessel limitiert die Wärmeabfuhr aus dem Reaktor die Geschwindigkeit, mit der Ethylenoxid umgesetzt werden kann. Dazu wird dort die Ethylenoxid-Konzentration in der Reaktionsmischung durch langsame Ethylenoxid-Zugabe gering gehalten. Ein typischer Rührkesselreaktor für die Ethoxylierung hat ein Volumen von bis zu 50 m^3 . Je nach gewünschtem Ethoxylierungsgrad benötigt eine einzelne Produktionscharge von 25 t eine Reaktionszeit von 2 h bis 20 h [10]. Bei einer angenommenen Chargendauer von 5 h wird eine Raum-Zeit-Ausbeute von $100 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ erzielt.

Simulationsstudien mit der in Abschnitt 4.5 ermittelten Kinetik zeigen, dass in einem isothermen Mikrostrukturreaktor ein quantitativer Umsatz von Ethylenoxid bei einer Verweilzeit von nur 40 s bis 60 s erreicht werden kann (Abb. 4.34). Bei den verwendeten Reaktionsbedingungen entspricht dies einer Raum-Zeit-Ausbeute von $50\,000 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ und damit einer 500-fachen Steigerung im Vergleich zum konventionellen Prozess. In diesem Fall ist die Reaktion durch die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit limitiert.

Im Abschnitt 4.7 wurde gezeigt, dass Kanaldurchmesser im Bereich von 0,5 mm notwendig sind, um thermisches Durchgehen im Betrieb sicher auszuschließen. Soll das Mikroreaktor-konzept zur Herstellung von Ethoxylaten im industriellen Maßstab eingesetzt werden, ist ein sogenanntes „Numbering-up“ notwendig, um die benötigte Produktionskapazität zu erreichen. Dabei werden viele mikrostrukturierte Reaktionskanäle parallel betrieben. Bei einer angenommenen Kanallänge von 10 m und einem Durchmesser von 0,5 mm sind fast 45 000

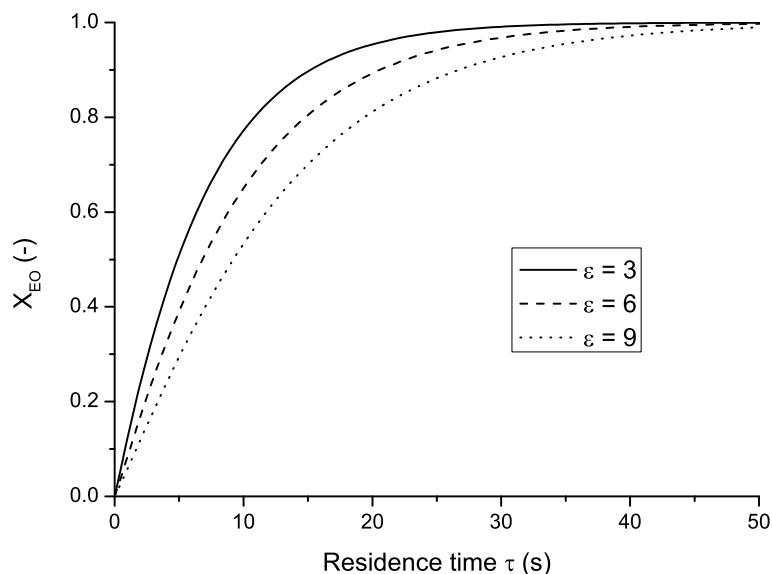


Abbildung 4.34.: Simulierter Ethylenoxid-Umsatz als Funktion der Verweilzeit

Kanäle notwendig, um pro Zeiteinheit die gleiche Menge an Produkt herzustellen wie im oben dargestellten Semibatchprozess.

Das „Numbering-up“ von Mikrokanälen für Polymerisationen in der Flüssigphase ist anspruchsvoll: Es muss sichergestellt werden, dass alle Kanäle gleichmäßig durchströmt werden. Andernfalls können sich schnell Verstopfungen bilden [105]. Versuche mit einem Reaktor im Pilotmaßstab sind notwendig, um die Eignung von Mikroreaktor-Technologie für die industrielle Produktion von Ethoxylaten unter Beweis zu stellen. Eine solche Untersuchung war nicht Inhalt der vorliegenden Arbeit.

4.9. Komplexierung des Kations durch Kronenether

Die bei der Ethoxylierungsreaktion entstehenden Polyetherketten sind in der Lage, mit dem Kalium-Kation Kronenether-ähnliche Komplexe zu bilden [41, 42]. In verschiedenen Publikationen [43, 51, 106] wird davon ausgegangen, dass dadurch das Ionenpaargleichgewicht (Gleichung 2.1.13) auf die Seite der freien Ionen verschoben wird. Damit erhöht sich die Basenstärke der Alkoholat-Gruppe. Dies wiederum sollte dazu führen, dass die Geschwindigkeitskonstante der Propagationsreaktion mit steigendem Ethylenoxidumsatz ansteigt.

Eine direkte Untersuchung dieses Verhaltens ist schwierig, da es von anderen, während der Reaktion auftretenden Effekten überlagert wird. So ändert sich die Polarität des Reaktionsmediums mit dem Reaktionsfortschritt, und möglicherweise ist die intrinsische Geschwindigkeitskonstante der Ethoxylat-Homologen abhängig von der jeweiligen Kettenlänge. Allerdings können durch die Zugabe von Kronenethern zur Reaktionsmischung Komplexe erzeugt werden, die den oben beschriebenen ähneln. Entsprechende Versuche sind in der Literatur veröffentlicht [107–110]. In diesen Arbeiten wird jeweils eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet.

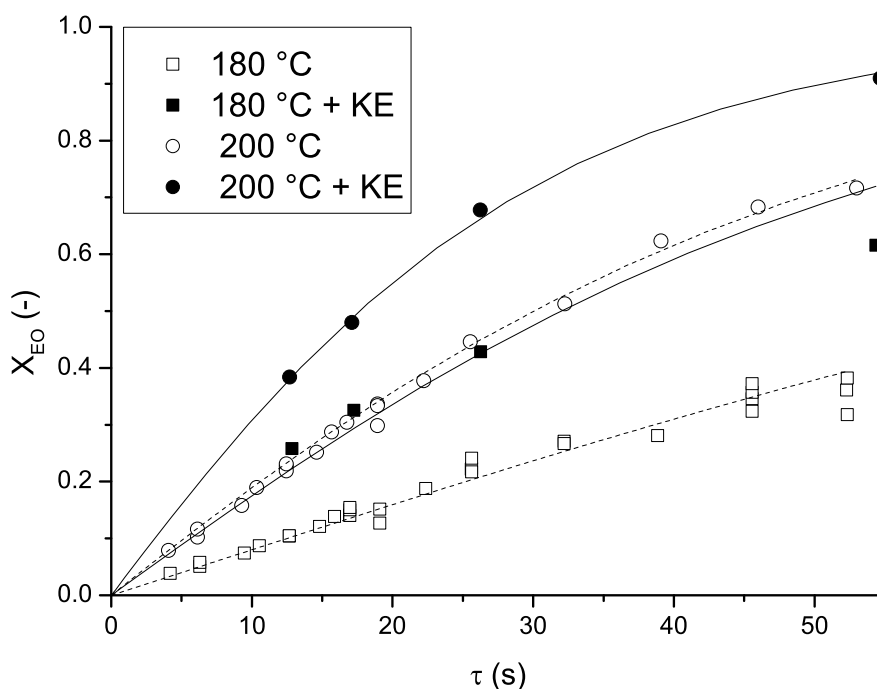


Abbildung 4.35.: Vergleich des Ethylenoxidumsatzes mit oder ohne Kronenetherzugabe. Die Komplexierung des Kalium-Kations führt zu deutlich höheren Reaktionsraten.

Um den Effekt der Kation-Komplexierung zu testen, wurde der Octanol-Octanolat-Mischung der Kronenether [18]Krone-6 beigemischt. Dieser ist besonders gut zur Komplexierung von Kalium-Ionen geeignet ist. Mit dieser Mischung wurden Ethoxylierungsexperimente entsprechend dem in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Vorgehen durchgeführt; dabei wurde ein Ethylenoxid-Octanol-Verhältnis $\varepsilon_0 = 3$ eingesetzt. Es wurden jeweils Umsatz und Produktzusammensetzung untersucht und mit entsprechenden Versuchen ohne Kronenetherzugabe verglichen. Wie erwartet, wird bei gleicher Verweilzeit ein deutlich höherer Umsatz erzielt als ohne Kronenether (Abb. 4.35). Die erhaltenen Umsatzverläufe können mit dem isothermen Reaktormodell (Abschnitt 2.3.4) über die Anpassung von k_P und k_{PT} genauso gut modelliert werden wie die Verläufe ohne Kronenether (Abb. 4.36). Die angepassten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 4.9 aufgelistet.

Im Arrheniusplot (Abb. 4.37) ist erkennbar, dass sowohl die Propagationsreaktion mit Ethylenoxid als auch die Protonenübertragung durch das Komplexieren des Kations deutlich beschleunigt werden. Dabei ist die höhere Reaktionsgeschwindigkeit auch darauf zurückzuführen, dass die Aktivierungsenergie im Versuch mit Kronenether wesentlich niedriger liegt ($E_{A,P} = 52,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) als ohne Kronenether ($E_{A,P} = 71,6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Für die Polymerisation von Propylenoxid ist dieser Effekt bekannt [109], für ein stöchiometrisches Verhältnis von Kronenether zu Kalium wurde dort eine Abnahme der Aktivierungsenergie von $E_{A,P} = 78 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf $E_{A,P} = 68 \text{ kJ mol}^{-1}$ beobachtet (Abb. 4.38).

Da die Aktivierungsenergien deutlich geringer sind, nimmt der beschleunigende Effekt der Komplexierung auf die Propagation mit steigender Temperatur ab. Dies passt gut zum vorge-

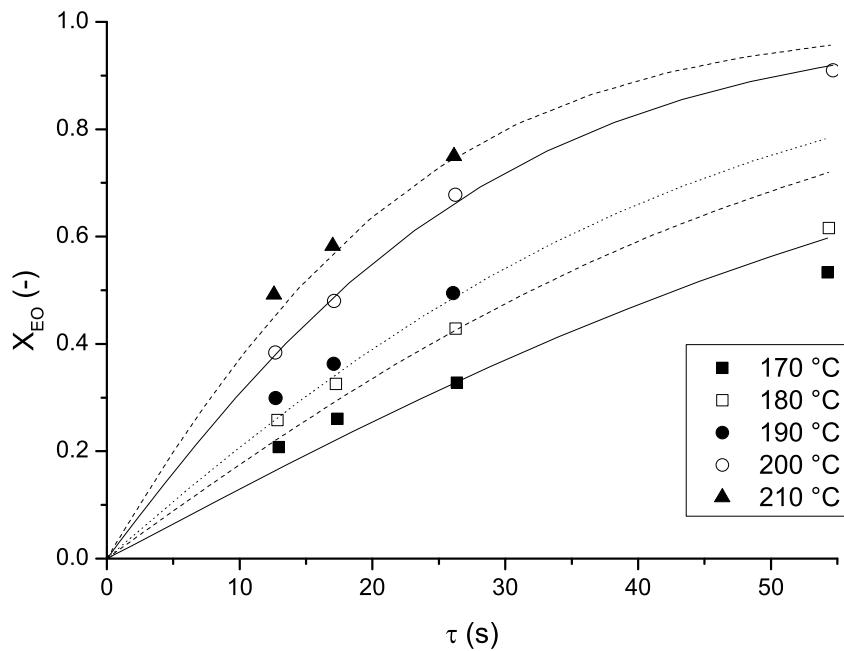


Abbildung 4.36.: Verlauf des Ethylenoxidumsatzes in Anwesenheit von Kronenether in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und simulierte Fitkurven aus dem isothermen Reaktormodell. Trotz Kronenetherzugabe können die gemessenen Verläufe gut angepasst werden.

ϑ °C	k_P $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	k_{PT} $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
130	1.24E-03	1.79E-02
180	1.66E-03	1.64E-02
200	1.98E-03	1.52E-02
220	3.01E-03	1.65E-02
240	4.02E-03	1.65E-02

Tabelle 4.9.: Geschwindigkeitskonstanten k_P und k_{PT} bei Kronenetherzugabe für verschiedene Temperaturen, bestimmt durch Least-Square-Fitting der Versuchsdaten (Abb. 4.36).

schlagenen Mechanismus: Zum einen sind die Kalium-Kronenether-Komplexe mit steigender Temperatur weniger stabil, zum anderen verschiebt sich das Ionenpaar-Gleichgewicht 2.1.13 mit steigender Temperatur auch ohne Kronenether auf die rechte Seite zu den freien Ionen.

Die Protonenübertragung wird durch Kronenetherzugabe wesentlich beschleunigt, die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten entsprechen etwa denen für $\epsilon_0 = 9$ ohne Kronenether (siehe Tabelle 4.4). Interessant ist dabei, dass keinerlei Temperaturabhängigkeit der Protonenübertragungsreaktion beobachtet wird, die Aktivierungsenergie ist $E_{A,PT} = 0 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Offenbar ist die Energiebarriere der symmetrischen Protonenübertragung ohne Gegenion (Abb. 4.39) sehr gering.

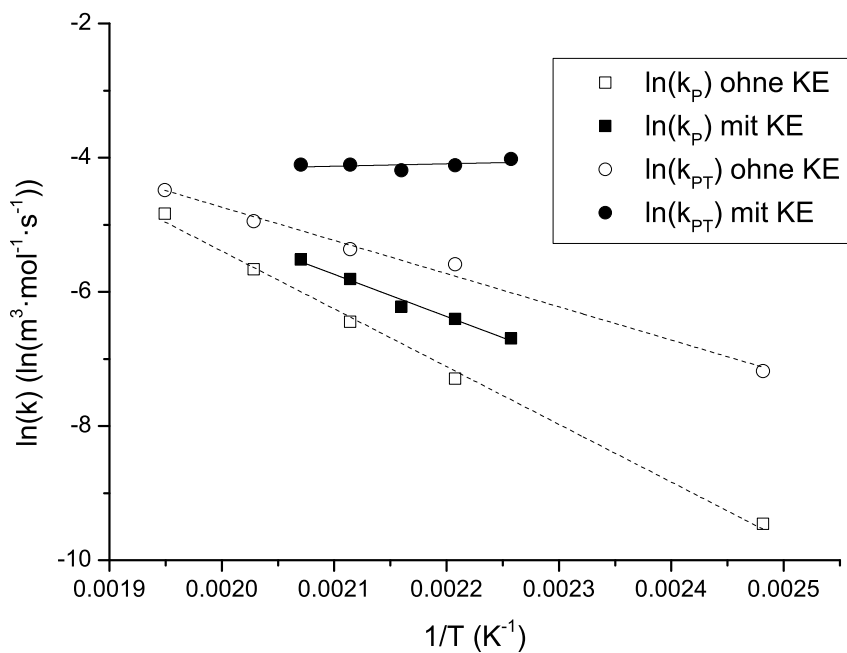


Abbildung 4.37.: Arrheniusplot der gefitteten Geschwindigkeitskonstanten aus Tabelle 4.9 und Vergleich mit den entsprechenden Werten ohne Kronenether ($\epsilon_0 = 3$ aus Tabelle 4.4).

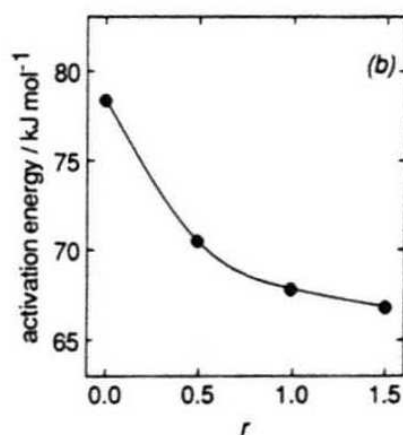


Abbildung 4.38.: Aktivierungsenergie der Propagation für die Polymerisation von Propylenoxid als Funktion des Molverhältnisses $r = ([18]\text{Krone-6})/(\text{K}^+)$, aus [109].

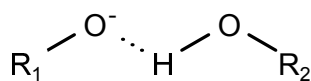


Abbildung 4.39.: Protonenübertragung zwischen Alkohol und Alkoholat-Anion

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die basisch katalysierte ringöffnende Polymerisation von Ethylenoxid mit Octanol (Ethoxylierung) in einem kontinuierlich betriebenen Mikrostrukturreaktor untersucht. Ziel war es, die Kinetik dieser Reaktion unter intensivierten Bedingungen zu ermitteln. Außerdem sollte die Anwendbarkeit der Mikroreakorttechnologie für die industrielle Produktion von Alkohol-Ethoxylaten ausgelotet werden.

Um Stofftransportlimitierungen auszuschließen, wurde die Reaktion homogen in der Flüssigphase durchgeführt. Dazu waren Drücke von 100 bar notwendig. Die verwendeten kleinen Kanaldurchmesser von 0,25 mm erlaubten es, die Reaktanden stöchiometrisch am Reaktoreintritt zu vermischen und die Reaktion trotzdem (quasi-)isotherm zu führen, was die kinetische Auswertung der gemessenen Daten wesentlich vereinfachte.

Erstmals wurde die Kinetik dieser Reaktion bei Temperaturen oberhalb von 200 °C untersucht. Dies war möglich, da im verwendeten Mikrostrukturreaktor Versuche oberhalb des kritischen Punkts von Ethylenoxid (196 °C, 72 bar) sicher durchgeführt werden können. Bei diesen hohen Temperaturen genügt eine Verweilzeit von 40 s bis 60 s, um Vollumsatz an Ethylenoxid zu erzielen. Durch die kurze Verweilzeit kommt es nicht zu einer Verfärbung des Produkts, wie sie im konventionellen Semibatchprozess aufgrund der langen Verweilzeit im Reaktor häufig auftritt.

Es konnte gezeigt werden, dass die Art der Vermischung einen deutlichen Einfluss auf Produktzusammensetzung und -qualität hat. Die besten Ergebnisse wurden mit einem Interdigital-Mikromischer erzielt, der bei Raumtemperatur betrieben wurde. Damit wurde sichergestellt, dass die Edukte homogen vermischt in den Reaktor eintreten. Versuche, eine einfachere Mischergeometrie (T-Mischer) einzusetzen oder bei Reaktionstemperatur zu mischen, führten zu einer Verschlechterung der Produktqualität.

Zur Bestimmung der Kinetik wurden verschiedene Reaktionsparameter (Temperatur, Ethylenoxid- zu Octanol-Verhältnis, Katalysatorkonzentration) systematisch variiert, und der Effekt auf das erhaltene Produkt wurde untersucht. Durch die Arbeit mit dem kontinuierlichen Mikrostrukturreaktor konnten sehr viele Datenpunkte generiert werden. Eine Variation des Durchflusses und der Reaktorlänge sowie die umfassende Analyse der erhaltenen Produkte

mittels Gaschromatographie erlaubten es, den Verlauf der ersten 14 an dieser Reaktion beteiligten Ethoxylat-Homologen in Abhängigkeit von der Verweilzeit zu verfolgen. Durch Auswertung mit Hilfe eines numerischen Reaktormodells wurde aus den gewonnenen Daten die Reaktionskinetik ermittelt. Da ein weites Temperaturintervall (130 °C bis 240 °C) abgedeckt wurde, konnten die kinetischen Parameter sehr präzise bestimmt werden. Die Aktivierungsenergie der Propagation ($E_{A,P} = 73 \text{ kJ mol}^{-1}$) stimmt mit verschiedenen, in der Literatur veröffentlichten Werten gut überein.

Der komplette Temperaturbereich lässt sich mit einem einzigen Satz an Kinetikparametern beschreiben; beim Überschreiten des kritischen Punkts von Ethylenoxid wird keine Änderung des prinzipiellen Reaktionsschemas beobachtet. Dazu musste allerdings die Dichte der Reaktionsmischung im numerischen Reaktormodell als Funktion von Druck, Temperatur und Gemischzusammensetzung präzise beschrieben werden. Zu diesem Zweck wurde die Dichte von Ethylenoxid-Octanol-Mischungen bei einem Druck von 100 bar und hohen Temperaturen experimentell bestimmt.

Es wurde gezeigt, dass das Reaktionsmodell, das bisher in der Literatur verwendet wird („Gleichgewichtsmodell“) zwar für den Semibatch-Reaktor gültig ist, dass es aber die im kontinuierlichen Mikrostrukturreaktor erhaltene Produktverteilung nur ungenügend wiedergeben kann. Die Anwendung des „Protonentransfermodells“, bei dem nicht von einem Gleichgewicht zwischen Alkoholen und Alkoholaten ausgegangen wird, führte zu einer deutlich besseren Übereinstimmung zwischen gemessener und simulierter Verteilung. Das neue Modell liefert eine Erklärung für die beobachtete breitere Verteilung von Ethoxylatproben aus dem Mikrostrukturreaktor. Offenbar ist diese eine direkte Folge der stöchiometrischen Eduktzufuhr. Außerdem erklärt dieses Modell die Beobachtung, dass die Homologenverteilung im Produkt mit steigender Temperatur breiter wird.

Es konnte gezeigt werden, dass bei der Ethoxylierungsreaktion ein thermisches Durchgehen auch in einem mikrostrukturierten Reaktor mit einem Durchmesser von $d = 0,75 \text{ mm}$ möglich ist. Der sich bildende Hotspot äußert sich durch plötzlichen Farbumschlag des Produkts von farblos zu braun. Mit der in der vorliegenden Arbeit ermittelten Reaktionskinetik wurden verschiedene Kriterien zur Reaktorstabilität aus der Literatur auf ihre Eignung getestet, für die Ethoxylierung die Grenzen des stabilen Reaktorbetriebs vorherzusagen. Die beste Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment gelangen mit den Kriterien nach Bearns und Frank-Kamenetskii, die kritische Durchmesser von 0,765 mm bzw. 0,75 mm liefern.

Die gewonnenen Kinetikparameter können zur Auslegung eines intensivierten Prozesses im Produktionsmaßstab verwendet werden. Dabei ist der Bereich oberhalb von 200 °C besonders interessant, da eine höhere Reaktionsrate am einfachsten durch Steigerung der Reaktortemperatur erreicht werden kann. Im Mikrostrukturreaktor ist so eine deutliche Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute um den Faktor 500 im Vergleich zum konventionellen Semibatch-Prozess möglich. Allerdings ist eine Machbarkeitsstudie im Technikums- oder Pilotmaßstab notwendig, um nachzuweisen, dass eine Maßstabsvergrößerung des Prozesses durch Numbering-up der Reaktionskanäle realisierbar ist.

- [1] V. Hessel, B. Cortese und M. de Croon, *Chem. Eng. Sci.*, 2011, **66**, Microfluidid Engineering, 1426–1448.
- [2] K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe und M. Baerns, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 406–446.
- [3] H. Löwe und W. Ehrfeld, *Electrochim. Acta*, 1999, **44**, 3679–3689.
- [4] F. Schmieder und J. Wehn, *Pat.*, DE 735418, 1943.
- [5] W. Umbach und W. Stein, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1971, **48**, 394–397.
- [6] C.-L. Fan, Z.-B. Yang und J. Xi, *Detergent & Cosmetics*, 2000, **23**, 44–47.
- [7] S. Franzen, F. Buettgen, I. Mrozek und B. Gutsche, *Pat.*, WO 2008028586, 2008.
- [8] B. Gutsche, B. Fabry und S. Franzen, *Pat.*, US 7943790, 2011.
- [9] R. Hubel, G. Markowz, M. Recksik, M. Rudek, F. Zeller-Schuldes und D. Wewers, *Pat.*, DE 102004013551, 2005.
- [10] K. Kosswig, Surfactants, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Hrsg. M. Bohnet, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [11] A. Wurtz, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1859, **110**, 125–128.
- [12] A. Wurtz, *Annales de chimie et de physique*, 1863, **69**, 330–334.
- [13] T. E. Lefort, *Pat.*, FR 739562, 1931.
- [14] H. Hibbert und S. Z. Perry, *Can. J. Res.*, 1933, **8**, 102–102.
- [15] H. Staudinger und H. Lohmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1933, **505**, 41–51.
- [16] C. Schoeller und M. Wittwer, *Pat.*, US 1970578, 1934.
- [17] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1561–1565.
- [18] B. Brackmann und C.-D. Hager, Proceedings 6th World Surfactant Congress CESIO, 2004.
- [19] M. Di Serio, R. Tesser und E. Santacesaria, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Dez. 2005, **44**, 9482–9489.

- [20] M. Di Serio, R. Tesser, F. Felippone und E. Santacesaria, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, **34**, 4092–4098.
- [21] L. G. Britton, *Plant Oper. Progr.*, 1990, **9**, 75–86.
- [22] R. E. Parker und N. S. Isaacs, *Chem. Rev.*, 1959, **59**, 737–799.
- [23] R. A. Kemp, *Pat.*, EP 398450, 1990.
- [24] S. W. King, *Pat.*, US 5120697, 1992.
- [25] E. Santacesaria, M. Di Serio, R. Garaffa und G. Addino, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Nov. 1992, **31**, 2419–2421.
- [26] W. Hreczuch und J. Szymanowski, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Jan. 1996, **73**, 73–78.
- [27] W. Hreczuch, W. Miszkiewicz, J. Szymanowski, J. Zimoch und A. Jerzykiewicz, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1996, **67**, 53–60.
- [28] Z. Yang, C. Fan und Z. Yang, *Speciality Petrochemicals*, 1996, **5**, 6–10.
- [29] K. Moloy, *Adv. Synth. Catal.*, 2010, **352**, 821–826.
- [30] E. Bialowas und J. Szymanowski, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Sep. 2004, **43**, 6267–6280.
- [31] D. H. Champion und G. P. Speranza, *Pat.*, US 5110991, 1992.
- [32] S. W. King und R. J. Knopf, *Pat.*, US 4902658, Feb. 1990.
- [33] S. W. King, *Pat.*, US 5136106, 1992.
- [34] M. R. Altiokka und S. Akyalçin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Dez. 2009, **48**, 10840–10844.
- [35] Z. Edris, N. Mohamad und M. A. Yarmo, *Sains Malaysiana*, 2010, **39**, 765–768.
- [36] W. B. Satkowski und C. G. Hsu, *Ind. Eng. Chem.*, Nov. 1957, **49**, 1875–1878.
- [37] E. Santacesaria, M. Di Serio, R. Garaffa und G. Addino, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, **31**, 2413–2418.
- [38] G. Gee, W. C. E. Higginson und G. T. Merrall, *J. Chem. Soc.*, 1959, **1**, 1345–1352.
- [39] A. E. Johnson, P. R. Geissler und L. D. Talley, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1990, **67**, 123–131.
- [40] B. Weibull und J. Törnquist, Berichte vom VI. Internat. Kongr. für Grenzflächenaktive Stoffe, Zürich, Hanser; Munich; Germany, 1972, S. 125–138.
- [41] S. Yanagida, K. Takahashi und M. Okahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1978, **51**, 1294–1299.
- [42] S. Yanagida, K. Takahashi und M. Okahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1978, **51**, 3111–3120.
- [43] W. Hreczuch, G. Bekierz und J. Szymanowski, *Tens., Surf., Det.*, 1995, **32**, 55–60.
- [44] W. Hreczuch, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2002, **77**, 511–516.
- [45] P. R. Geissler und A. E. Johnson, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1990, **67**, 541–546.
- [46] G. M. Amaral und R. Giudici, *Chem. Eng. Technol.*, 2011, **34**, 1635–1644.
- [47] A. Behler und U. Ploog, *Fat Sci. Technol.*, 1990, **92**, 109–114.
- [48] G. Natta und E. Mantica, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3152–3156.

- [49] L. Gold, *J. Chem. Phys.*, 1958, **28**, 91–99.
- [50] B. Weibull und B. Nycander, *Acta Chem. Scand.*, 1954, **8**, 847–858.
- [51] L. Farkas, J. Morgos, P. Sallay, I. Rusznak, B. Bartha und G. Veress, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1981, **58**, 650–655.
- [52] M. Di Serio, G. Vairo, P. Iengo, F. Felippone und E. Santacesaria, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Jan. 1996, **35**, 3848–3853.
- [53] M. Eigen und L. De Maeyer, *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1955, **59**, 986–993.
- [54] C. J. D. T. von Grotthuss, *Annales de Chimie*, 1806, **58**, 54–73.
- [55] M. Cox, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1990, **67**, 599–604.
- [56] Y. Saito, T. Sato und I. Anazawa, English, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1990, **67**, 145–148.
- [57] C. A. Hall und P. K. Agrawal, *Can. J. Chem. Eng.*, 1990, **68**, 104–112.
- [58] E. Santacesaria, M. Di Serio, L. Lisi und D. Gelosa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, **29**, 719–725.
- [59] M. Di Serio, S. Di Martino und E. Santacesaria, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, **33**, 509–514.
- [60] M. Di Serio, R. Tesser, A. Dimiccoli und E. Santacesaria, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Okt. 2002, **41**, 5196–5206.
- [61] S. Rebsdatt und D. Mayer, Ethylene Oxide, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Hrsg. M. Bohnet, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [62] F. Andruzzi, S. Suradi und G. Pilcher, *Makromol. Chem.*, 1982, **183**, 2183–2190.
- [63] U. Kammel, R. Benfer, W. Lenz, H.-M. Mugrauer, W. Spiegler, P. Zehner, M. Zipplies und K. Flory, *Pat.*, DE 10054462, 2002.
- [64] A. T. Kiewiet und P. de Voogt, *J. Chromatogr., A*, 1996, **733**, 185–192.
- [65] A. Marcomini und M. Zanette, *J. Chromatogr., A*, 1996, **733**, 193–206.
- [66] T. Cserháti und E. Forgács, *J. Chromatogr., A*, 1997, **774**, 265–279.
- [67] C. Asmussen, Diss., TU Berlin, Berlin, Sep. 2000.
- [68] P. R. Geissler, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1989, **66**, 685–689.
- [69] S. Brossard, M. Lafosse und M. Dreux, *J. Chromatogr., A*, 1992, **591**, 149–157.
- [70] A. Silver und H. Kalinoski, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1992, **69**, 599–608.
- [71] K. Heinig, C. Vogt und G. Werner, *Anal. Chem.*, Mai 1998, **70**, 1885–1892.
- [72] R. Koike, F. Kitagawa und K. Otsuka, *J. Sep. Sci.*, 2009, **32**, 399–407.
- [73] A. D. Corcia, *J. Chromatogr., A*, 1998, **794**, 165–185.
- [74] S. K. Huang und M. H. Rood, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1999, **13**, 1152–1158.
- [75] V. Bernabé-Zafón, E. F. Simó-Alfonso und G. Ramis-Ramos, *J. Chromatogr., A*, 2006, **1118**, 188–198.
- [76] Y. Mengerink, H. D. Man und S. V. D. Wal, *J. Chromatogr. A*, 1991, **552**, 18th International symposium on chromatography part I, 593–604.

- [77] N. Martin, *J. Liq. Chromatogr.*, 1995, **18**, 1173–1194.
- [78] G. Cretier, C. Podevin und J. L. Rocca, *J. Chromatogr. A*, 2000, **874**, 305–310.
- [79] C. Sun, M. Baird, H. A. Anderson und D. L. Brydon, *J. Chromatogr. A*, 1997, **771**, 145–154.
- [80] H. T. Rasmussen, A. M. Pinto, M. W. DeMouth, P. Touretzky und B. P. McPherson, *J. High Resolut. Chrom.*, 1994, **17**, 593–596.
- [81] K. Komarek, J. Minár und S. Skvarenina, *J. Chromatogr., A*, 1996, **727**, 131–138.
- [82] H. de Wit, A. de Groot, F. van der Pas, A. Stankiewicz, W. de Vries und H. Schoenmakers, *European Roadmap for Process Intensification*, Techn. Ber., Senter Novem, Den Haag, Holland, 2007.
- [83] G. Emig und E. Klemm, *Technische Chemie - Einführung in die chemische Reaktionstechnik*, Springer Berlin/Heidelberg, 5. Aufl., 2005.
- [84] M. Gad-el-Hak, *Journal of Fluids Engineering*, 1999, **121**, 5–33.
- [85] K. J. Carpenter, *Agitated Vessel Heat Transfer*, www.thermopedia.com, Abgerufen am 22.08.2013, 2011, http://dx.doi.org/10.1615/AtoZ.a.agitated_vessel_heat_transfer.
- [86] M. H. Lacunza, P. E. Ugrin, A. Brandolin und N. J. Capiati, *Polym. Eng. Sci.*, 1998, **38**, 992–1013.
- [87] N. Semenov, *Z. Phys.*, 1928, **48**, 571–582.
- [88] H. Fischer und W. Stein, *Pat.*, US 3436426, 1969.
- [89] V. Balakotaiah, *AIChE J.*, 1989, **35**, 1039–1043.
- [90] M. Baerns und A. Renken, Chemische Reaktionstechnik, in *Winnacker-Küchler: Chemische Technik*, Hrsg. R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa und A. Oberholz, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, Bd. 1, Kap. 4.
- [91] N. Kockmann und D. M. Roberge, *Chem. Eng. Process.*, 2011, **50**, 1017–1026.
- [92] C. H. Barkelew, *CEP Symposium Series*, 1959, **55**, 37–46.
- [93] D. A. Frank-Kamenetskii, *Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics*, Hrsg. J. P. Appleton, Plenum Press, New York, 2. Aufl., 1969.
- [94] P. S. Hagan, M. Herskowitz und C. Pirkle, English, *SIAM J. Appl. Math.*, 1988, **48**, 1083–1101.
- [95] *VDI-Wärmeatlas*, Hrsg. VDI-GVC, Springer, Berlin, 10. Aufl., 2006.
- [96] M. Rupp, W. Ruback und E. Klemm, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2013, **74**, 19–26.
- [97] M. Rupp, W. Ruback und E. Klemm, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2013, **74**, 187–192.
- [98] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Hrsg. Kirk-Othmer, John Wiley & Sons, 4. Aufl., 1994, Bd. 9, Kap. Ethylene Oxide, S. 450–466.

-
- [99] B. E. Poling, J. M. Prausnitz und J. P. O'Connell, *Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill Education: New York, 5. Aufl., 2001, S. 741.
- [100] G. Gee, W. C. E. Higginson, P. Levesley und K. T. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 1959, **1**, 1338–1344.
- [101] S. Bywater und D. J. Worsfold, *Can. J. Chem.*, 1962, **40**, 1564–1570.
- [102] K. M. Hui und Y. K. Ong, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 1976, **14**, 1311–1316.
- [103] O. Bilous und N. R. Amundson, *AIChE J.*, 1956, **2**, 117–126.
- [104] G. F. Froment und K. B. Bischoff, *Chemical reactor analysis and design*, Wiley VCH, Weinheim, New York, 1979.
- [105] T. Iwasaki, N. Kawano und J.-i. Yoshida, *Org. Process Res. Dev.*, 2006, **10**, 1126–1131.
- [106] P. Sallay, J. Morgos, L. Farkas, I. Rusznak, G. Veress und B. Bartha, *Tens. Det.*, 1980, **17**, 298–300.
- [107] J. Morgos, P. Sallay, L. Farkas und I. Rusznak, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1983, **60**, 1905–1907.
- [108] B. Weibull, *Acta Chem. Scand.*, 1995, **49**, 207–216.
- [109] J. Ding, C. Price und C. Booth, *Eur. Polym. J.*, 1991, **27**, 891–894.
- [110] J. Ding, F. Heatley, C. Price und C. Booth, *Eur. Polym. J.*, 1991, **27**, 895–899.
- [111] *Ethylene Oxide Product Stewardship Guidance Manual, Third Edition*, American Chemistry Council, 3. Aufl., 2007.
- [112] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Hrsg. M. Bohnet, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.

Abschätzung des PFR-Verhaltens mit der Bodensteinzahl

Über die Bodensteinzahl kann abgeschätzt werden, ob ein realer Rohrreaktor als idealer PFR modelliert werden kann. Dazu muss die nach Gleichung (2.3.3) berechnete Bodensteinzahl einen Wert von 100 oder größer haben.

Problematisch ist, dass der benötigte Diffusionskoeffizient D nicht bekannt ist und für das betrachtete System nicht aus Literatur-Korrelationen ermittelt werden kann. In Flüssigkeiten werden für den Diffusionskoeffizienten typischerweise Werte in der Größenordnung $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ beobachtet. Daher wurde D in einer Parameterstudie im Bereich von $D = 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bis $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ variiert. Für den verwendeten Reaktor mit $L = 4 \text{ m}$ und $d = 0,25 \text{ mm}$ und für eine Strömungsgeschwindigkeit $u = 0,1 \text{ m s}^{-1}$ ergibt sich eine Bodensteinzahl $Bo > 100$, sofern der Diffusionskoeffizient größer als $0,85 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ist. Dieser Wert scheint realistisch, insbesondere da der Diffusionskoeffizient mit steigender Temperatur stark zunimmt und in der vorliegenden Arbeit bei Temperaturen von 180°C bis 240°C gearbeitet wurde.

Aufgrund der starken Unsicherheit in Bezug auf den Diffusionskoeffizienten ist eine experimentelle Überprüfung des PFR-Verhaltens notwendig.

Zusätzliche Berechnungen der in den Abschätzkriterien (Gleichungen 2.2.5–2.2.8, Kapitel 2.2.4) verwendeten Symbole

Nusseltzahl

$$\text{Nu} = \frac{k_W \cdot D}{2 \cdot \lambda} \quad (\text{B.0.1})$$

Wärmeproduktionspotential

$$S' = \gamma_0 \cdot \frac{\Delta T_{\text{ad}}}{T_C} \quad (\text{B.0.2})$$

Charakteristische Reaktionszeit

$$t_R = \frac{c_{\text{EO},0}}{r_{\text{p},0}} \quad (\text{B.0.3})$$

Temperaturleitfähigkeit

$$a_f = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \quad (\text{B.0.4})$$

Arrhenius-Parameter

$$\gamma_0 = \frac{E_A}{R \cdot T_{R,0}} \quad (\text{B.0.5})$$

Adiabatische Temperaturerhöhung

$$\Delta T_{\text{ad}} = \frac{-\Delta_{\text{R}}H \cdot c_{\text{EO},0}}{\rho \cdot c_p} \quad (\text{B.0.6})$$

Radialer Temperaturunterschied

$$\Delta T_{\text{rad}} = T_{\text{center}} - T_{\text{C}} \quad (\text{B.0.7})$$

Weitere Parameter im Hagan-Kriterium:

$$\alpha_{\text{m}} = 0.25 \cdot \text{Nu} + 0.5 - 0.25 \cdot (\text{Nu}^2 + 4)^{0.5} \quad (\text{B.0.8})$$

$$f = 8 \cdot \alpha_{\text{m}} \cdot (1 - \alpha_{\text{m}}) \cdot \exp\left(\frac{-4 \cdot \alpha_{\text{m}}}{\text{Nu}}\right) \quad (\text{B.0.9})$$

$$g = (1 - \alpha_{\text{m}}) \cdot (1 - 2 \cdot \alpha_{\text{m}} + 2 \cdot \alpha_{\text{m}}^2)^{-0.5} \quad (\text{B.0.10})$$

$\left(\frac{dr_{\text{p}}}{dX_{\text{EO}}}\right)_0$ in Gleichung (2.2.9) ist die Ableitung der Reaktionsgeschwindigkeit r_{p} nach dem Umsatz X_{EO} an der Stelle $z = 0$.

Parameter B in Gleichung (2.2.6) hängt von der Reaktionsordnung n ab:

Reaktionsordnung	0	0.5	1	2
B	0	2.6	3.37	4.57

Verwendete Stoffdaten

C.1. Wärmekapazität c_P der Reaktionsmischung

Die Wärmekapazität der Mischung im Reaktor wurde durch lineare Interpolation aus den Wärmekapazitäten von Ethylenoxid und der Ethoxylatmischung berechnet (jeweils in $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$):

$$c_{P,\text{Mix}} = x_{\text{EO}} \cdot c_{P,\text{EO}} + (1 - x_{\text{EO}}) \cdot c_{P,\text{Prod}} \quad , \quad (\text{C.1.1})$$

mit

$$c_{P,\text{EO}} = 49 + 7 \cdot T \quad (\text{C.1.2})$$

und

$$c_{P,\text{Prod}} = \frac{R}{M_{\text{Oct}} + \varepsilon_{\text{akt}} \cdot M_{\text{EO}}} \cdot \left(A + B \cdot \frac{T}{100} + D \cdot \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right) \quad . \quad (\text{C.1.3})$$

Die Parameter A , B und D stammen dabei aus der Gruppenbeitragsmethode nach Joback gemäß VDI-Wärmeatlas [95].

C.2. Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit der Reaktionsmischung gemäß VDI-Wärmeatlas [95] berechnet (in $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$). Die Parameter A bis C wurden [111] entnommen, die Parameter D bis E wurden nach der in [95] beschriebenen Filippov-Methode abgeschätzt.

$$\lambda_{\text{Mix}} = x_{\text{EO}} \cdot \lambda_{\text{EO}} + (1 - x_{\text{EO}}) \cdot \lambda_{\text{Prod}} - 0.72 \cdot x_{\text{EO}} \cdot (1 - x_{\text{EO}}) \cdot |\lambda_{\text{EO}} - \lambda_{\text{Prod}}| \quad . \quad (\text{C.2.1})$$

mit:

$$\lambda_{\text{EO}} = A + B \cdot \vartheta + C \cdot \vartheta^2, \quad (\text{C.2.2})$$

$$A = 0.171, B = -4,083 \cdot 10^{-4}, C = -1,126 \cdot 10^{-6}$$

und

$$\lambda_{\text{Prod}} = D + E \cdot \vartheta, \quad (\text{C.2.3})$$

$$D = 0.2042, E = -2,10 \cdot 10^{-4}.$$

C.3. Viskosität

$$\eta_{\text{Mix}} = \exp(x_{\text{EO}} \cdot \log \eta_{\text{EO}} + (1 - x_{\text{EO}}) \cdot \log \eta_{\text{Prod}}). \quad (\text{C.3.1})$$

mit:

$$\eta_{\text{EO}} = \exp A + \frac{B}{T \cdot C}, \quad (\text{C.3.2})$$

$$A = -3,918\,355\,62, B = 754,493\,602, C = 1000 \text{ (aus [111])}.$$

Die Viskosität der Ethoxylatmischung wurde nach der Gruppenbeitragsmethode von Orric/Erbar gemäß VDI-Wärmeatlas [95] abgeschätzt:

$$\eta_{\text{Prod}} = \frac{\rho_{\text{Prod}}}{1000} \cdot (M_{\text{Oct}} + X_{\text{EO}} \cdot \varepsilon \cdot M_{\text{EO}}) \cdot \exp\left(\Delta A + \frac{\Delta B}{T}\right). \quad (\text{C.3.3})$$

Matlab-Programmcode

Zur numerischen Anpassung der Kinetikparameter der Ethoxylierung an die Messdaten wurde folgendes Matlab-Skript verwendet:

D.1. Main.m

```

%% main.m
% Anpassung der Reaktionsgeschwindigkeiten an Messdaten
% Suche nach globalem Optimum
%
% Autor: M. Rupp
% Datum: 4.5.13
%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
clearvars;
close all;
tic;
format short g;
Daten; % Daten.m einlesen
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
Modellnummer = 1; % Für Datenspeicherung
Kommentar = 'Original, kP0 = 0.55*kP, sonst keine Mod.';
kp0= 0.000172;
kpt0 = 0.000978;

kStart = [kp0; kpt0];
Varnames = '[kP; kpt]'; % Angepasste Variablen

RC = [ 0.55; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1; 1];

```

```
%% Optionen für Least-Square-Schätzer
AnzahlParameter = size(kStart,1);
Iterationen = 30;           %Anzahl Iterationen
UG = zeros(1,AnzahlParameter); %Untergrenze
OG = 20 * ones(1,AnzahlParameter); %Obergrenze
options = optimset( 'display', 'off', 'MaxIter', Iterationen,...
                  'TolFun', 1e-8, 'TolX',1e-6, ...
                  'DiffMaxChange',100, 'DiffMinChange',1e-8);

%% Daten einlesen
Data = {
% % 130 °C
    EOG3130C;   %3 EO
    EOG6130C;   %6 EO
    EOG9130C;   %9 EO
% 180 °C
    EOG3180C;   %3 EO
    EOG6180C;   %6 EO
    EOG9180C;   %9 EO
% 200 °C
    EOG3200C;   %3 EO
    EOG6200C;   %6 EO
    EOG9200C;   %9 EO
% 220 °C
    EOG3220C;   %3 EO
    EOG6220C;   %6 EO
    EOG9220C;   %9 EO
% 240 °C
    EOG3240C;   %3 EO
    EOG6240C;   %6 EO
    EOG9240C;   %9 EO

% Kronenether
% EOG3170CKR; % 170 °C
% EOG3180CKR; % 180 °C
% EOG3190CKR; % 190 °C
% EOG3200CKR; % 200 °C
% EOG3210CKR; % 210 °C

% Katalysatorkonzentration
% EOG3200C108;
% EOG3200C265;
% EOG3220C108;
% EOG3220C265;
% EOG6200C108;
% EOG6200C265;
% EOG6220C265;
    };
AnzReihen = size(Data, 1);

%% Parameter
HReakt = 95000;           % J/mol EO; Reaktionsenthalpie
EA = 0;

% Sonstiges
```

```

MEO = 44.05/1000;          % kg/mol, Molmasse EO
MFA = 130.23/1000;        % kg/mol, Molmasse Octanol
nCAlk = 8;                % Anzahl C in Octanol
pd{4} = 0;                % Nur zur Berechnung von rhoFA
rhoFA = rhoP(0, 20, pd);  %kg/m^3
Farben = ['r' 'g' 'b' 'k' 'm' 'c' 'y'];
Marker = ['o', 's', 'd', 'h', 'x', '+', 'o'];
Gestr = '--';
Gep = ':';
Strp = '-.';
Lin = '-';
Linie = {Gestr Lin Strp Gep };

for i = 1:1:AnzReihen
    % Berechnungen 1
    XGC{i} = Data{i}{1};
    tau0GC{i} = Data{i}{2};
    TK{i} = Data{i}{3};
    EOG{i} = Data{i}{4};
    D = Data{i}{5};
    p = Data{i}{6};
    a = Data{i}{7};
    name{i} = Data{i}{8};
    xgem{i} = Data{i}{9};
    L = Data{i}{10};
    VFA = Data{i}{11};
    nFA = VFA * rhoFA / MFA;
    mges = (EOG{i} * MEO + MFA) .* nFA; % kg/s
    for j = 1:length(L)
        par{i}{j} = {D(j) L(j) nFA(j) EOG{i} a ...
            mges(j) HReakt TK{i} EA kp0 MFA MEO p(j)};
    end;
end;

%% Least-square Schätzung (Suche nach globalem Optimum)
for i = 1:1:AnzReihen
    goodness = [];
    count = 0;
    for j = 1:1:6
        for k = 1:1:3
            if j < 4
                kp0 = exp(12.5)*exp(-74100 ...
                    /(8.314*(273 + par{i}{1}{8}))*j/2;
                kpt0 = kp0*k/2;
            else
                kp0 = koptS(1);
                kpt0 = koptS(2);
            end
            count = count + 1;
            kStart = [kp0; kpt0];
            [kopt,resnorm,residual,exitflag,output,lambda, ...
                JacobiMatrix]= lsqnonlin('lsq_isotherm', ...
                kStart, UG, OG, options, par{i}, XGC{i}, ...
                xgem{i}, RC, kpt0, kp0);

```

```

    % Güte der Anpassung bestimmen
    AnzahlMesspunkte = numel(residual);
    MittlRelFehler = sum(sum(residual))/AnzahlMesspunkte;
    Freiheitsgrade = AnzahlMesspunkte-AnzahlParameter;
    goodness(count) = resnorm/(Freiheitsgrade);
    if goodness(count) <= min(goodness)
        koptS = kopt;
        kStartS = kStart;
        goodnessS = goodness(count);
    end;
    time = toc;
    disp([count time kopt' goodness(count)])
end
end;

%% Daten speichern
Modellname = sprintf('Modell%d.txt', Modellnummer);
Dateiname = ['./results\' Modellname];

RCstr = mat2str(RC);
FirstLine = sprintf('%s\tVariablen= \t%s\tRC = %s\t...
    ptf = %g \t %s\n Temperatur (°C)\tEO-Grad\t...
    kStart\t\tkopt\t\tGoodness', ...
    Modellname, Varnames, RCstr, ptf, Kommentar);
kStartstr = sprintf('%g\t', kStartS);
koptstr = sprintf('%g\t', koptS);
DataLine = sprintf('\n%d\t%d\t%s %s %d', ...
    TK{i}, EOG{i}, kStartstr, ...
    koptstr, goodnessS);
out_fid = fopen(Dateiname, 'r');
if out_fid == -1
    out_fid = fopen(Dateiname, 'w');
    fprintf(out_fid, FirstLine);
    fclose(out_fid);
end
out_fid = fopen(Dateiname, 'a');
fprintf(out_fid, DataLine);
fclose(out_fid);
fclose all;
end;

```

D.2. lsq_isotherm.m

```

function Ziel = lsq_isotherm(kStart, param, XGC, ...
    xgem, RC, kpt0, kp0)
%% lsq_isotherm.m
% Berechnet die Differenz zwischen Simulation
% und Messwerten, die durch lsqnonlin
% minimiert wird.
%
% Autor: M. Rupp
% Date: 4.5.13

```



```

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

Ziel = [];
kp0 = kStart(1);
kpt0 = kStart(2);
kp0 = RC*kp0;

z0 = [0 1];
dz = @ddz_isotherm;

for i = 1:1:size(xgem, 2)
    par = param{i};
    nFA = par{3};
    a = par{5};
    nKat = nFA/a;
    par{10} = kp0;

    % Startvektor [
    Y0 = [ 0; ... % X;
          nKat; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0; ...
          0; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0; ... % AEO-
          nFA; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0; ...
          0; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0; ... % AEO
          0]; % tau

    [z Ysim] = ode23tb(dz, z0, Y0, [], kpt0, par);

    Xsim = Ysim(end, 1);

    nDeH = zeros(size(Ysim, 1), 16);
    nH = zeros(size(Ysim, 1), 16);
    for j = 1:16;
        nDeH(:, j) = Ysim(:, j+1);
        nH(:, j) = Ysim(:, j+17);
    end
    ni = nDeH + nH;

    xsim = ni(end, :)./sum(ni(end, :))*100;

    xsim = xsim(1:15)';
    xGC = xgem(:, i);
    diffx = (xsim(1:15) - xGC(1:15))./xsim(1:15);
    diffx(diffx == 1) = 0;
    Ziel = [Ziel; diffx];
end;
end

```

D.3. ddz_isotherm.m

```

function ddz = ddz_isotherm(z, Y, kggw, par)
% ddt_isotherm
% gibt die Differentialgleichungen für die einzelnen Spezies aus.
%
% dX = EO - bilanz
% alle anderen: dn(AEOi)/dz = sum(ri)
% mit ri = ki * c1 * c2
% ci = ni(z)*rho(z)/mges
%
% Autor: M. Rupp
% Datum: 4.5.13
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

X = Y(1);
nDeH = Y(2:17);
nH = Y(18:33);

nDeH(nDeH < 0) = 0;
nH(nH < 0) = 0;

D= par{1};
L= par{2};
nFA= par{3};
EOG= par{4};
a= par{5};
mges= par{6};
T= par{8};
EA= par{9};
k0= par{10};

R = 8.314;

Vol = mges/rho(X, T, par);

nEO0 = EOG * nFA;
nEO = nEO0 * (1-X);
cEO = nEO/Vol;
cDeH = nDeH / Vol;
cH = nH / Vol;

ratefact = 1;
for i = 1:length(nDeH)
    for j = 1:length(nH)
        mat(i, j) = cDeH(i)* cH(j);
    end
end

ptmat = ones(16);

kggwm = ptmat * kggw; % Geschwindigkeitskonstanten
ggw = kggwm .* mat; % Matrix der Reaktionsgeschwindigkeiten

SumH = sum(ggw)';

```

```

SumDe = sum(ggw,2);

%      0  1  2  3  4  5  6  7  8  9 10 11 12 13 14 15
r = [ -1  1  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
      0 -1  1  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
      0  0 -1  1  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
      0  0  0 -1  1  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
      0  0  0  0 -1  1  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
      0  0  0  0  0 -1  1  0  0  0  0  0  0  0  0  0
      0  0  0  0  0  0 -1  1  0  0  0  0  0  0  0  0
      0  0  0  0  0  0  0 -1  1  0  0  0  0  0  0  0
      0  0  0  0  0  0  0  0 -1  1  0  0  0  0  0  0
      0  0  0  0  0  0  0  0  0 -1  1  0  0  0  0  0
      0  0  0  0  0  0  0  0  0  0 -1  1  0  0  0  0
      0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0 -1  1  0  0  0
      0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0 -1  1  0  0
      0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0 -1  1  0
      0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0 -1  1
      0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0 ]';

k = k0 * exp(-EA/(R * (T+273))) * cEO ;
kr = k .* cDeH * pi*D^2*L/4 * ratefact;

reakt = r * kr ;

kp2 = r * cEO * cH * pi*D^2*L/4;

dnH = (SumDe - SumH) ...
      * pi * D^2 * L/4; % [dAH/dz'; dBH/dz'; dCH/dz']
dH = -dnH + reakt; % [dA; dB; dC]
dnH = dnH + kp2;
dX = sum(kr)/nEO0;
dtau = pi/4 * D^2 * L / Vol;

ddz = [dX; dH; dnH; dtau];
end

```

D.4. rho.m

```

function rhoges = rho(X, T, par)
%% Dichte der Reaktionsmischung [kg/m^3]
%
% Laut Anpassung von Messdaten
%
% Autor M. Rupp
% Datum 17.5.2013
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%D= par{1};
%L= par{2};
%nFA= par{3};

```

```

EOG= par{4};
%a= par{5};
%mgges= par{6};
%HReakt= par{7};
%TK= par{8};
%EA= par{9};
%k0= par{10};
MFA= par{11};
MEO = par{12};

%p = par{15};

rho0 = 0.83638;
a = 0.00725;
b = -1.83331E-4;
c = -2.65817E-4;
d = -1.8681E-6;
e = -9.54841E-5;

EO = (1-X)* EOG;          % Residual ethylene oxide

rhoges = (rhoP(X, 20, par)/rhoP(0, 20, par))*rho0 ...
+ a * EO + b * T + c * EO^2 + d * T^2 + e * EO * T)*1000;
end

```

D.5. rhoP.m

```

function rhoP = rhoP (X, T, par)
%% Dichte der Produktmischung
%
% Berechnet die Dichte der Produktmischung
% nach der Gleichung
%  $\rho/(kg/m^3) = (A * T^3 + B * T^2 + C * T + D) - E * F^{EO_{akt}}$ 
% Parameter A-F aus Anpassung an Literaturdaten.
% aber auch für höhere EO-grade geeignet
%
% Autor: M. Rupp
% Datum: 16.3.2012
%
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%D= par{1};
%L= par{2};
%nFA= par{3};
EOG= par{4};
%a= par{5};
%mgges= par{6};
%HReakt= par{7};
%TK= par{8};
%EA= par{9};
%k0= par{10};
%MFA= par{11};

```

```
%MEO = par{12};

%% Fit-Parameter
A = -2.421e-5;
B = 9.074e-3;
C = 1.439;
D = 1087;
E = 231.2;
F = 0.8206;

%% Berechnung
EOakt = X * EOG;

rhoP = A * T^3 + B * T^2 - C * T + D - E * F^EOakt;
```

D.6. Daten.m

```
%% Versuchsdaten
EOG3130C = { [ 0.3132720 0.23445 0.18046 0.15317];%XEO
[ 366.504 275.3432 220.0511 183.2520];%tau0
130; %Temperatur
3; %EOG0
[ 0.000876 0.000876 0.000876 0.000876];%D
[ 93 94 94 97 ]; %p
150; % n(Oct)/n(K-Oct)
'EOG3130C'; %Name
[ 52.8108 60.8854 67.0651 70.6407 %xFA
22.6312 21.5327 20.0332 18.8340 %xP1
12.8624 10.0631 7.9699 6.7775 %xP2
6.1048 4.1494 2.9069 2.2986 %xP3
2.8041 1.7605 1.1415 0.8576 %xP4
1.4384 0.8714 0.5346 0.3736 %xP5
0.7432 0.4297 0.2360 0.1589 %xP6
0.3971 0.2121 0.1129 0.0591 %xP7
0.2080 0.0958 0.0000 0.0000 %xP8
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 %xP9
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 %xP10
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 %xP11
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 %xP12
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 %xP13
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 ]; %xP14
[ 3 3 3 3 ]; %LReakt
[ 2.5E-09 3.333E-09 4.167E-09 5.0E-09 ];%VSOct
};

...

```

Hier ist nur ein Ausschnitt der Datei „daten.m“ gezeigt, um die benötigte Formatierung darzulegen. Alle verwendeten Daten können den Tabellen F.1 und F.2 entnommen werden.

Retentionszeiten und Responsefaktoren der Ethoxylat-Homologen im Gaschromatogramm

	Retentionszeit (Min)	R_i
Dodecan	8.28	
Octanol	6.45	1.209
R[EO] ₁ OH	9.55	1.463
R[EO] ₂ OH	12.11	1.648
R[EO] ₃ OH	14.11	1.803
R[EO] ₄ OH	15.83	1.934
R[EO] ₅ OH	17.35	2.046
R[EO] ₆ OH	18.71	2.143
R[EO] ₇ OH	19.95	2.227
R[EO] ₈ OH	21.09	2.302
R[EO] ₉ OH	22.17	2.367
R[EO] ₁₀ OH	23.54	2.426
R[EO] ₁₁ OH	25.53	2.479
R[EO] ₁₂ OH	28.53	2.526
R[EO] ₁₃ OH	33.17	2.569
R[EO] ₁₄ OH	40.35	2.608

Tabelle E.1.: Retentionszeiten und Responsefaktoren der Ethoxylat-Homologen im Gaschromatogramm.

ANHANG F

Originaldaten der Ethoxylierungsversuche

Auf den folgenden Seiten sind die in dieser Arbeit verwendeten Daten zusammengefasst.

Tabelle F.1.1: Versuchsbedingungen der einzelnen Messpunkte

Name	ϑ (°C)	ε_0 (-)	d (m)	L (m)	\dot{V}_{Oct} (m ³ s ⁻¹)	τ_0 (s)	p (bar)	κ (mol-%)	X_{EO} (-)
3130a	130	3	8.76E-04	3.0	2.50E-09	366.50	93	0.66	0.313
3130b	130	3	8.76E-04	3.0	3.33E-09	275.34	94	0.66	0.234
3130c	130	3	8.76E-04	3.0	4.17E-09	220.05	94	0.66	0.180
3130d	130	3	8.76E-04	3.0	5.00E-09	183.25	97	0.66	0.153
3180a	180	3	2.50E-04	1.0	5.00E-09	4.98	95	0.66	0.039
3180b	180	3	2.50E-04	1.5	5.00E-09	7.46	91	0.66	0.051
3180c	180	3	2.50E-04	1.0	3.33E-09	7.48	91	0.66	0.058
3180d	180	3	2.50E-04	1.5	3.33E-09	11.21	91	0.66	0.074
3180e	180	3	2.50E-04	2.5	5.00E-09	12.44	94	0.66	0.087
3180f	180	3	2.50E-04	3.0	5.00E-09	14.93	90	0.66	0.104
3180g	180	3	2.50E-04	1.0	1.67E-09	14.95	90	0.66	0.105
3180h	180	3	2.50E-04	3.5	5.00E-09	17.41	96	0.66	0.121
3180i	180	3	2.50E-04	2.5	3.33E-09	18.69	90	0.66	0.139
3180j	180	3	2.50E-04	4.0	5.00E-09	19.90	96	0.66	0.150
3180k	180	3	2.50E-04	3.0	3.33E-09	22.43	91	0.66	0.152
3180l	180	3	2.50E-04	3.5	3.33E-09	26.16	95	0.66	0.188
3180m	180	3	2.50E-04	4.0	3.33E-09	29.90	91	0.66	0.217
3180n	180	3	2.50E-04	2.5	1.67E-09	37.38	89	0.66	0.271
3180o	180	3	2.50E-04	2.5	1.67E-09	37.38	91	0.66	0.267
3180p	180	3	2.50E-04	3.0	1.67E-09	44.85	90	0.66	0.281
3180q	180	3	2.50E-04	3.5	1.67E-09	52.33	95	0.66	0.346
3180r	180	3	2.50E-04	3.5	1.67E-09	52.33	91	0.66	0.324
3180s	180	3	2.50E-04	3.5	1.67E-09	52.33	92	0.66	0.357
3180t	180	3	2.50E-04	3.5	1.67E-09	52.33	92	0.66	0.372
3200a	200	3	2.50E-04	4.0	1.67E-09	59.80	93	0.66	0.717
3200b	200	3	2.50E-04	4.0	3.33E-09	29.90	93	0.66	0.446

Name	ϑ (°C)	ε_0 (-)	d (m)	L (m)	\dot{V}_{Oct} (m ³ s ⁻¹)	τ_0 (s)	p (bar)	κ (mol-%)	X_{EO} (-)
3200c	200	3	2.50E-04	4.0	5.00E-09	19.90	90	0.66	0.304
3200d	200	3	2.50E-04	3.5	1.67E-09	52.33	95	0.66	0.683
3200e	200	3	2.50E-04	3.5	3.33E-09	26.16	95	0.66	0.378
3200f	200	3	2.50E-04	3.5	5.00E-09	17.41	94	0.66	0.252
3200g	200	3	2.50E-04	3.0	1.67E-09	44.85	90	0.66	0.623
3200h	200	3	2.50E-04	3.0	3.33E-09	22.43	90	0.66	0.337
3200i	200	3	2.50E-04	3.0	5.00E-09	14.93	90	0.66	0.227
3200j	200	3	2.50E-04	3.0	3.33E-09	22.43	92	0.66	0.334
3200k	200	3	2.50E-04	3.0	5.00E-09	14.93	92	0.66	0.219
3200l	200	3	2.50E-04	2.5	1.67E-09	37.38	91	0.66	0.513
3200m	200	3	2.50E-04	2.5	3.33E-09	18.69	92	0.66	0.287
3200n	200	3	2.50E-04	2.5	5.00E-09	12.44	94	0.66	0.190
3200o	200	3	2.50E-04	1.5	1.67E-09	22.43	93	0.66	0.298
3200p	200	3	2.50E-04	1.5	3.33E-09	11.21	93	0.66	0.158
3200q	200	3	2.50E-04	1.5	5.00E-09	7.46	93	0.66	0.102
3200r	200	3	2.50E-04	1.0	1.67E-09	14.95	91	0.66	0.232
3200s	200	3	2.50E-04	1.0	3.33E-09	7.48	90	0.66	0.116
3200t	200	3	2.50E-04	1.0	5.00E-09	4.98	91	0.66	0.079
3200u	200	3	5.00E-04	1.0	1.67E-09	59.80	98	0.66	0.777
3200v	200	3	5.00E-04	1.0	5.00E-09	19.90	96	0.66	0.354
3220a	220	3	2.50E-04	4.0	1.67E-09	59.80	100	0.66	0.891
3220b	220	3	2.50E-04	4.0	3.33E-09	29.90	89	0.66	0.811
3220c	220	3	2.50E-04	4.0	5.00E-09	19.90	96	0.66	0.573
3220d	220	3	2.50E-04	3.5	1.67E-09	52.33	105	0.66	0.953
3220e	220	3	2.50E-04	3.5	3.33E-09	26.16	94	0.66	0.799
3220f	220	3	2.50E-04	3.5	5.00E-09	17.41	97	0.66	0.637
3220g	220	3	2.50E-04	3.0	3.33E-09	22.43	92	0.66	0.657
3220h	220	3	2.50E-04	3.0	5.00E-09	14.93	90	0.66	0.463
3220i	220	3	2.50E-04	2.5	3.33E-09	18.69	95	0.66	0.543
3220j	220	3	2.50E-04	2.5	5.00E-09	12.44	95	0.66	0.387
3220k	220	3	2.50E-04	1.5	1.67E-09	22.43	94	0.66	0.615

Name	ϑ (°C)	ε_0 (-)	d (m)	L (m)	\dot{V}_{Oct} (m ³ s ⁻¹)	τ_0 (s)	p (bar)	κ (mol-%)	X_{EO} (-)
3220l	220	3	2.50E-04	1.5	3.33E-09	11.21	94	0.66	0.325
3220m	220	3	2.50E-04	1.5	5.00E-09	7.46	95	0.66	0.210
3220n	220	3	2.50E-04	1.0	1.67E-09	14.95	91	0.66	0.494
3220o	220	3	2.50E-04	1.0	3.33E-09	7.48	91	0.66	0.249
3220p	220	3	2.50E-04	1.0	5.00E-09	4.98	91	0.66	0.164
3220q	220	3	5.00E-04	1.0	1.67E-09	59.80	98	0.66	1.019
3220r	220	3	5.00E-04	1.0	3.33E-09	29.90	101	0.66	0.887
3220s	220	3	1.80E-04	7.7	1.67E-09	59.80	100	0.66	0.904
3220t	220	3	1.80E-04	7.7	3.33E-09	29.90	100	0.66	0.822
3220u	220	3	1.80E-04	7.7	5.00E-09	19.90	100	0.66	0.653
3240a	240	3	2.50E-04	1.5	8.33E-09	4.48	92	0.66	0.242
3240b	240	3	2.50E-04	1.0	5.00E-09	4.98	90	0.66	0.356
3240c	240	3	2.50E-04	1.5	6.67E-09	5.60	91	0.66	0.321
3240d	240	3	2.50E-04	1.5	5.00E-09	7.46	91	0.66	0.406
3240e	240	3	2.50E-04	1.0	3.33E-09	7.48	92	0.66	0.526
3240f	240	3	2.50E-04	1.5	3.33E-09	11.21	91	0.66	0.623
3240g	240	3	2.50E-04	2.5	5.00E-09	12.44	94	0.66	0.710
3240h	240	3	2.50E-04	3.0	5.00E-09	14.93	92	0.66	0.796
3240i	240	3	2.50E-04	1.0	1.67E-09	14.95	93	0.66	0.825
3240j	240	3	2.50E-04	3.5	5.00E-09	17.41	92	0.66	0.830
3240k	240	3	2.50E-04	2.5	3.33E-09	18.69	102	0.66	0.878
3240l	240	3	2.50E-04	4.0	5.00E-09	19.90	102	0.66	0.914
3240m	240	3	5.00E-04	1.0	5.00E-09	19.90	102	0.66	0.891
3240n	240	3	2.50E-04	3.0	3.33E-09	22.43	96	0.66	0.919
3240o	240	3	2.50E-04	3.5	3.33E-09	26.16	104	0.66	0.911
3240p	240	3	2.50E-04	4.0	3.33E-09	29.90	105	0.66	0.962
3240q	240	3	5.00E-04	1.0	3.33E-09	29.90	101	0.66	0.918
6130a	130	6	8.76E-04	3.0	3.33E-09	184.19	95	0.66	0.083
6130b	130	6	8.76E-04	3.0	2.92E-09	210.65	92	0.66	0.098
6130c	130	6	8.76E-04	3.0	2.50E-09	245.44	95	0.66	0.115

Name	ϑ (°C)	ε_0 (-)	d (m)	L (m)	\dot{V}_{Oct} (m ³ s ⁻¹)	τ_0 (s)	p (bar)	κ (mol-%)	X_{EO} (-)
6130d	130	6	8.76E-04	3.0	2.08E-09	294.80	89	0.66	0.135
6130e	130	6	8.76E-04	3.0	1.67E-09	369.00	90	0.66	0.183
6180a	180	6	2.50E-04	1.0	3.33E-09	5.00	90	0.66	0.021
6180b	180	6	2.50E-04	1.0	2.50E-09	6.66	94	0.66	0.030
6180c	180	6	2.50E-04	1.5	3.33E-09	7.50	90	0.66	0.029
6180d	180	6	2.50E-04	1.5	2.50E-09	10.00	91	0.66	0.040
6180e	180	6	2.50E-04	1.0	1.67E-09	10.02	94	0.66	0.040
6180f	180	6	2.50E-04	2.5	3.33E-09	12.50	94	0.66	0.052
6180g	180	6	2.50E-04	3.0	3.33E-09	15.00	91	0.66	0.063
6180h	180	6	2.50E-04	1.5	1.67E-09	15.03	90	0.66	0.061
6180i	180	6	2.50E-04	2.5	2.50E-09	16.66	89	0.66	0.068
6180j	180	6	2.50E-04	3.5	3.33E-09	17.50	95	0.66	0.073
6180k	180	6	2.50E-04	3.0	2.50E-09	19.99	90	0.66	0.085
6180l	180	6	1.80E-04	7.7	3.33E-09	20.00	95	0.66	0.086
6180m	180	6	2.50E-04	4.0	3.33E-09	20.00	98	0.66	0.082
6180n	180	6	5.00E-04	1.0	3.33E-09	20.00	98	0.66	0.091
6180o	180	6	2.50E-04	3.5	2.50E-09	23.32	94	0.66	0.096
6180p	180	6	2.50E-04	2.5	1.67E-09	25.04	90	0.66	0.105
6180q	180	6	1.80E-04	7.7	2.50E-09	26.65	95	0.66	0.121
6180r	180	6	2.50E-04	4.0	2.50E-09	26.65	99	0.66	0.113
6180s	180	6	5.00E-04	1.0	2.50E-09	26.65	92	0.66	0.120
6180t	180	6	2.50E-04	3.0	1.67E-09	30.05	90	0.66	0.132
6180u	180	6	2.50E-04	3.5	1.67E-09	35.06	95	0.66	0.147
6180v	180	6	1.80E-04	7.7	1.67E-09	40.07	95	0.66	0.183
6180w	180	6	2.50E-04	4.0	1.67E-09	40.07	94	0.66	0.175
6180x	180	6	5.00E-04	1.0	1.67E-09	40.07	91	0.66	0.185
6200a	200	6	2.50E-04	4.0	1.67E-09	40.07	92	0.66	0.374
6200b	200	6	2.50E-04	4.0	2.50E-09	26.65	92	0.66	0.249
6200c	200	6	2.50E-04	4.0	3.33E-09	20.00	92	0.66	0.185
6200d	200	6	2.50E-04	3.5	1.67E-09	35.06	94	0.66	0.379

Name	ϑ (°C)	ε_0 (-)	d (m)	L (m)	\dot{V}_{Oct} (m ³ s ⁻¹)	τ_0 (s)	p (bar)	κ (mol-%)	X_{EO} (-)
6200e	200	6	2.50E-04	3.5	2.50E-09	23.32	95	0.66	0.224
6200f	200	6	2.50E-04	3.5	3.33E-09	17.50	95	0.66	0.161
6200g	200	6	2.50E-04	3.5	1.67E-09	35.06	91	0.66	0.306
6200h	200	6	2.50E-04	3.5	2.50E-09	23.32	92	0.66	0.210
6200i	200	6	2.50E-04	3.5	3.33E-09	17.50	91	0.66	0.161
6200j	200	6	2.50E-04	3.0	3.33E-09	15.00	92	0.66	0.133
6200k	200	6	2.50E-04	3.0	2.50E-09	19.99	90	0.66	0.188
6200l	200	6	2.50E-04	3.0	1.67E-09	30.05	90	0.66	0.289
6200m	200	6	2.50E-04	3.0	3.33E-09	15.00	92	0.66	0.133
6200n	200	6	2.50E-04	3.0	2.50E-09	19.99	91	0.66	0.184
6200o	200	6	2.50E-04	3.0	1.67E-09	30.05	91	0.66	0.283
6200p	200	6	2.50E-04	2.5	3.33E-09	12.50	94	0.66	0.114
6200q	200	6	2.50E-04	2.5	2.50E-09	16.66	93	0.66	0.152
6200r	200	6	2.50E-04	2.5	1.67E-09	25.04	94	0.66	0.245
6200s	200	6	2.50E-04	1.5	3.33E-09	7.50	93	0.66	0.060
6200t	200	6	2.50E-04	1.5	2.50E-09	10.00	92	0.66	0.083
6200u	200	6	2.50E-04	1.5	1.67E-09	15.03	92	0.66	0.135
6200v	200	6	2.50E-04	1.0	1.67E-09	10.02	92	0.66	0.099
6200w	200	6	2.50E-04	1.0	2.50E-09	6.66	92	0.66	0.070
6200x	200	6	2.50E-04	1.0	3.33E-09	5.00	92	0.66	0.050
6200y	200	6	5.00E-04	1.0	1.67E-09	40.07	98	0.66	0.413
6200z	200	6	5.00E-04	1.0	2.50E-09	26.65	93	0.66	0.306
6200za	200	6	5.00E-04	1.0	3.33E-09	20.00	90	0.66	0.229
6200zb	200	6	1.80E-04	7.7	3.33E-09	20.00	100	0.66	0.198
6200zc	200	6	1.80E-04	7.7	2.50E-09	26.65	100	0.66	0.270
6200zd	200	6	1.80E-04	7.7	1.67E-09	40.07	100	0.66	0.403
6220a	220	6	2.50E-04	1.0	3.33E-09	5.00	90	0.66	0.097
6220b	220	6	2.50E-04	1.0	2.50E-09	6.66	90	0.66	0.129
6220c	220	6	2.50E-04	1.5	3.33E-09	7.50	93	0.66	0.121
6220d	220	6	2.50E-04	1.5	2.50E-09	10.00	93	0.66	0.171
6220e	220	6	2.50E-04	1.0	1.67E-09	10.02	90	0.66	0.197

Name	ϑ (°C)	ε_0 (-)	d (m)	L (m)	\dot{V}_{Oct} (m ³ s ⁻¹)	τ_0 (s)	p (bar)	κ (mol-%)	X_{EO} (-)
6220f	220	6	2.50E-04	2.5	3.33E-09	12.50	94	0.66	0.229
6220g	220	6	2.50E-04	3.0	3.33E-09	15.00	90	0.66	0.282
6220h	220	6	2.50E-04	1.5	1.67E-09	15.03	93	0.66	0.275
6220i	220	6	2.50E-04	2.5	2.50E-09	16.66	94	0.66	0.319
6220j	220	6	2.50E-04	3.5	3.33E-09	17.50	94	0.66	0.343
6220k	220	6	2.50E-04	3.0	2.50E-09	19.99	92	0.66	0.370
6220l	220	6	1.80E-04	7.7	3.33E-09	20.00	100	0.66	0.410
6220m	220	6	2.50E-04	4.0	3.33E-09	20.00	89	0.66	0.383
6220n	220	6	5.00E-04	1.0	3.33E-09	20.00	92	0.66	0.419
6220o	220	6	2.50E-04	2.5	1.67E-09	25.04	92	0.66	0.464
6220p	220	6	1.80E-04	7.7	2.50E-09	26.65	100	0.66	0.553
6220q	220	6	2.50E-04	4.0	2.50E-09	26.65	94	0.66	0.546
6220r	220	6	5.00E-04	1.0	2.50E-09	26.65	90	0.66	0.564
6220s	220	6	2.50E-04	3.0	1.67E-09	30.05	93	0.66	0.586
6220t	220	6	2.50E-04	3.5	1.67E-09	35.06	95	0.66	0.665
6220u	220	6	1.80E-04	7.7	1.67E-09	40.07	100	0.66	0.701
6220v	220	6	2.50E-04	4.0	1.67E-09	40.07	95	0.66	0.683
6220w	220	6	5.00E-04	1.0	1.67E-09	40.07	90	0.66	0.657
6240a	240	6	2.50E-04	1.5	5.00E-09	5.00	94	0.66	0.163
6240b	240	6	2.50E-04	1.0	2.50E-09	6.66	98	0.66	0.302
6240c	240	6	2.50E-04	1.5	3.33E-09	7.50	94	0.66	0.275
6240d	240	6	2.50E-04	1.5	2.50E-09	10.00	94	0.66	0.391
6240e	240	6	2.50E-04	2.5	3.33E-09	12.50	93	0.66	0.470
6240f	240	6	2.50E-04	3.0	3.33E-09	15.00	91	0.66	0.533
6240g	240	6	2.50E-04	1.5	1.67E-09	15.03	94	0.66	0.551
6240h	240	6	2.50E-04	2.5	2.50E-09	16.66	94	0.66	0.663
6240i	240	6	2.50E-04	3.5	3.33E-09	17.50	94	0.66	0.609
6240j	240	6	2.50E-04	3.0	2.50E-09	19.99	91	0.66	0.686
6240k	240	6	2.50E-04	4.0	3.33E-09	20.00	95	0.66	0.703
6240l	240	6	5.00E-04	1.0	3.33E-09	20.00	103	0.66	0.807
6240m	240	6	2.50E-04	3.5	2.50E-09	23.32	93	0.66	0.715

Name	ϑ (°C)	ε_0 (-)	d (m)	L (m)	\dot{V}_{Oct} (m ³ s ⁻¹)	τ_0 (s)	p (bar)	κ (mol-%)	X_{EO} (-)
6240n	240	6	2.50E-04	2.5	1.67E-09	25.04	97	0.66	0.770
6240o	240	6	2.50E-04	4.0	2.50E-09	26.65	100	0.66	0.795
6240p	240	6	5.00E-04	1.0	2.50E-09	26.65	150	0.66	0.791
6240q	240	6	2.50E-04	3.0	1.67E-09	30.26	93	0.66	0.781
6240r	240	6	2.50E-04	4.0	1.67E-09	40.07	104	0.66	0.947
6240s	240	6	5.00E-04	1.0	1.67E-09	40.07	105	0.66	0.840
9130a	130	9	8.76E-04	3.0	1.67E-09	276.75	89	0.66	0.096
9130b	130	9	8.76E-04	3.0	2.08E-09	221.40	90	0.66	0.075
9130c	130	9	8.76E-04	3.0	2.50E-09	184.81	90	0.66	0.063
9130d	130	9	8.76E-04	3.0	2.92E-09	158.37	90	0.66	0.050
9130e	130	9	8.76E-04	3.0	3.33E-09	138.55	88	0.66	0.044
9180a	180	9	2.50E-04	4.0	4.17E-09	12.03	93	0.66	0.033
9180b	180	9	2.50E-04	4.0	3.75E-09	13.37	95	0.66	0.037
9180c	180	9	2.50E-04	4.0	3.33E-09	15.05	94	0.66	0.042
9180d	180	9	2.50E-04	4.0	2.92E-09	17.20	94	0.66	0.047
9180e	180	9	2.50E-04	4.0	2.50E-09	20.07	93	0.66	0.058
9180f	180	9	2.50E-04	4.0	2.08E-09	24.04	92	0.66	0.069
9180g	180	9	2.50E-04	4.0	1.67E-09	30.05	93	0.66	0.090
9200a	200	9	2.50E-04	4.0	4.17E-09	12.03	94	0.66	0.079
9200b	200	9	2.50E-04	4.0	3.75E-09	13.37	92	0.66	0.084
9200c	200	9	2.50E-04	4.0	3.33E-09	15.05	94	0.66	0.096
9200d	200	9	2.50E-04	4.0	2.92E-09	17.20	93	0.66	0.106
9200e	200	9	2.50E-04	4.0	2.50E-09	20.07	93	0.66	0.126
9200f	200	9	2.50E-04	4.0	2.08E-09	24.04	92	0.66	0.149
9200g	200	9	2.50E-04	4.0	1.67E-09	30.05	93	0.66	0.196
9220a	220	9	2.50E-04	1.5	4.17E-09	4.51	93	0.66	0.056
9220b	220	9	2.50E-04	1.5	3.75E-09	5.01	94	0.66	0.056
9220c	220	9	2.50E-04	1.5	3.33E-09	5.64	93	0.66	0.069

Name	ϑ (°C)	ε_0 (-)	d (m)	L (m)	\dot{V}_{Oct} (m ³ s ⁻¹)	τ_0 (s)	p (bar)	κ (mol-%)	X_{EO} (-)
9220d	220	9	2.50E-04	1.5	2.92E-09	6.45	93	0.66	0.070
9220e	220	9	2.50E-04	1.5	2.50E-09	7.53	93	0.66	0.085
9220f	220	9	2.50E-04	1.5	2.08E-09	9.02	92	0.66	0.094
9220g	220	9	2.50E-04	1.5	1.67E-09	11.27	93	0.66	0.133
9240a	240	9	2.50E-04	1.5	4.17E-09	4.51	94	0.66	0.144
9240b	240	9	2.50E-04	1.5	3.75E-09	5.01	94	0.66	0.146
9240c	240	9	2.50E-04	1.5	3.33E-09	5.64	94	0.66	0.178
9240d	240	9	2.50E-04	1.5	2.50E-09	7.53	93	0.66	0.175
9240e	240	9	2.50E-04	1.5	2.08E-09	9.02	93	0.66	0.232
9240f	240	9	2.50E-04	1.5	1.67E-09	11.27	93	0.66	0.257
3170KRa	170	3	2.50E-04	4.0	6.67E-09	14.93	90	0.66	0.208
3170KRb	170	3	2.50E-04	4.0	5.00E-09	19.90	90	0.66	0.260
3170KRc	170	3	2.50E-04	4.0	3.33E-09	29.90	90	0.66	0.328
3170KRd	170	3	2.50E-04	4.0	1.67E-09	59.50	90	0.66	0.533
3180KRa	180	3	2.50E-04	4.0	6.67E-09	14.93	90	0.66	0.258
3180KRb	180	3	2.50E-04	4.0	5.00E-09	19.90	90	0.66	0.326
3180KRc	180	3	2.50E-04	4.0	3.33E-09	29.90	90	0.66	0.429
3180KRd	180	3	2.50E-04	4.0	1.67E-09	59.50	90	0.66	0.616
3190KRa	190	3	2.50E-04	4.0	6.67E-09	14.93	90	0.66	0.299
3190KRb	190	3	2.50E-04	4.0	5.00E-09	19.90	90	0.66	0.363
3190KRc	190	3	2.50E-04	4.0	3.33E-09	29.90	90	0.66	0.495
3190KRd	190	3	2.50E-04	4.0	1.67E-09	59.50	90	0.66	0.571
3200KRa	200	3	2.50E-04	4.0	6.67E-09	14.93	90	0.66	0.384
3200KRb	200	3	2.50E-04	4.0	5.00E-09	19.90	90	0.66	0.480
3200KRc	200	3	2.50E-04	4.0	3.33E-09	29.90	90	0.66	0.678
3200KRd	200	3	2.50E-04	4.0	1.67E-09	59.50	90	0.66	0.910

Name	ϑ (°C)	ε_0 (-)	d (m)	L (m)	\dot{V}_{Oct} (m ³ s ⁻¹)	τ_0 (s)	p (bar)	κ (mol-%)	X_{EO} (-)
3210KRa	210	3	2.50E-04	4.0	6.67E-09	14.93	90	0.66	0.492
3210KRb	210	3	2.50E-04	4.0	5.00E-09	19.90	90	0.66	0.583
3210KRc	210	3	2.50E-04	4.0	3.33E-09	29.90	90	0.66	0.750
3210KRd	210	3	2.50E-04	4.0	1.67E-09	59.50	90	0.66	0.915
3200a	200	3	2.50E-04	4.0	5.00E-09	19.90	93	0.38	0.164
3200b	200	3	2.50E-04	4.0	3.33E-09	29.90	91	0.38	0.252
3200c	200	3	2.50E-04	4.0	1.67E-09	59.80	91	0.38	0.361
3220a	220	3	2.50E-04	4.0	5.00E-09	19.90	95	0.38	0.324
3220b	220	3	2.50E-04	4.0	3.33E-09	29.90	90	0.38	0.505
3220c	220	3	2.50E-04	4.0	1.67E-09	59.80	95	0.38	0.795
6200a	200	6	2.50E-04	4.0	3.33E-09	20.00	91	0.38	0.090
6200b	200	6	2.50E-04	4.0	2.50E-09	26.70	92	0.38	0.125
6200c	200	6	2.50E-04	4.0	1.67E-09	40.10	92	0.38	0.202
6220a	220	6	2.50E-04	4.0	3.33E-09	20.00	90	0.38	0.181
6220b	220	6	2.50E-04	4.0	2.50E-09	26.70	92	0.38	0.258
6220c	220	6	2.50E-04	4.0	1.67E-09	40.10	91	0.38	0.394
3200a	200	3	2.50E-04	1.5	5.00E-09	7.50	91	0.92	0.155
3200b	200	3	2.50E-04	1.5	3.33E-09	11.20	94	0.92	0.220
3200c	200	3	2.50E-04	1.5	1.67E-09	22.40	91	0.92	0.295
3220a	220	3	2.50E-04	1.5	5.00E-09	7.50	96	0.92	0.336
3220b	220	3	2.50E-04	1.5	3.33E-09	11.20	94	0.92	0.483
3220c	220	3	2.50E-04	1.5	1.67E-09	22.40	95	0.92	0.804
6200a	200	6	2.50E-04	1.5	3.33E-09	7.50	91	0.92	0.088
6200b	200	6	2.50E-04	1.5	2.50E-09	10.00	91	0.92	0.120
6200c	200	6	2.50E-04	1.5	1.67E-09	15.00	91	0.92	0.191

Tabelle F.2.: Molanteile der einzelnen Ethoxylatspezies, ermittelt durch GC-Analyse

Name	x_{Oct} (%)	x_{P1} (%)	x_{P2} (%)	x_{P3} (%)	x_{P4} (%)	x_{P5} (%)	x_{P6} (%)	x_{P7} (%)	x_{P8} (%)	x_{P9} (%)	x_{P10} (%)	x_{P11} (%)	x_{P12} (%)	x_{P13} (%)	x_{P14} (%)
3130a	52.81	22.63	12.86	6.10	2.80	1.44	0.74	0.40	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3130b	60.89	21.53	10.06	4.15	1.76	0.87	0.43	0.21	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3130c	67.07	20.03	7.97	2.91	1.14	0.53	0.24	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3130d	70.64	18.83	6.78	2.30	0.86	0.37	0.16	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3180a	89.95	8.64	1.27	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3180b	87.59	10.10	1.86	0.38	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3180c	85.91	11.31	2.29	0.42	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3180d	83.72	12.04	3.01	0.83	0.28	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3180e	81.14	13.76	3.62	0.99	0.32	0.13	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3180f	78.50	14.99	4.37	1.36	0.48	0.21	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3180g	78.28	14.93	4.67	1.47	0.47	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3180h	75.59	16.34	5.43	1.72	0.60	0.23	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3180i	74.02	16.77	5.70	1.96	0.78	0.39	0.21	0.12	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3180j	71.44	17.96	6.76	2.40	0.92	0.39	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3180k	73.42	16.14	5.93	2.35	1.07	0.57	0.33	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3180l	67.46	18.92	7.96	3.13	1.32	0.65	0.32	0.16	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3180m	63.01	20.49	9.48	4.06	1.73	0.78	0.33	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3180n	61.02	19.89	9.41	4.26	2.10	1.23	0.77	0.54	0.36	0.23	0.13	0.06	0.00	0.00	0.00
3180o	64.26	17.61	8.17	3.98	2.13	1.32	0.86	0.61	0.43	0.31	0.18	0.10	0.04	0.00	0.00
3180p	62.89	17.57	8.60	4.42	2.43	1.50	0.95	0.63	0.45	0.31	0.16	0.08	0.00	0.00	0.00
3180q	52.67	21.41	12.21	6.20	3.18	1.83	1.08	0.65	0.43	0.25	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00
3180r	55.51	20.63	11.20	5.63	2.92	1.68	1.01	0.65	0.41	0.24	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00
3180s	52.85	21.01	11.86	6.16	3.22	1.93	1.18	0.77	0.50	0.30	0.15	0.06	0.00	0.00	0.00
3180t	51.19	21.41	12.38	6.52	3.41	2.00	1.23	0.80	0.53	0.32	0.16	0.06	0.00	0.00	0.00
3200a	32.82	18.29	14.87	10.86	7.44	5.17	3.65	2.54	1.87	1.30	0.76	0.32	0.11	0.00	0.00
3200b	46.56	20.92	13.28	7.68	4.39	2.72	1.72	1.15	0.80	0.49	0.21	0.07	0.00	0.00	0.00

Name	x_{Oct}	x_{P1}	x_{P2}	x_{P3}	x_{P4}	x_{P5}	x_{P6}	x_{P7}	x_{P8}	x_{P9}	x_{P10}	x_{P11}	x_{P12}	x_{P13}	x_{P14}
3200c	56.83	20.60	10.81	5.41	2.75	1.56	0.93	0.57	0.37	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3200d	34.56	18.76	14.69	10.39	6.95	4.82	3.31	2.36	1.77	1.25	0.69	0.33	0.11	0.00	0.00
3200e	51.32	20.79	12.18	6.66	3.63	2.19	1.35	0.89	0.57	0.30	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00
3200f	61.27	19.98	9.73	4.49	2.14	1.17	0.65	0.37	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3200g	37.94	19.53	14.14	9.49	6.11	4.13	2.85	2.10	1.50	1.03	0.64	0.37	0.17	0.00	0.00
3200h	56.92	19.50	10.12	5.38	2.97	1.84	1.19	0.81	0.58	0.38	0.21	0.10	0.00	0.00	0.00
3200i	64.54	19.25	8.48	3.73	1.78	0.97	0.57	0.36	0.22	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3200j	55.37	20.64	10.93	5.56	2.91	1.74	1.09	0.73	0.49	0.31	0.16	0.06	0.00	0.00	0.00
3200k	65.49	18.95	8.17	3.57	1.69	0.93	0.55	0.34	0.21	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3200l	44.79	19.87	12.86	7.97	4.84	3.18	2.17	1.55	1.12	0.78	0.48	0.28	0.12	0.00	0.00
3200m	60.18	19.52	9.48	4.66	2.40	1.42	0.89	0.61	0.41	0.26	0.13	0.04	0.00	0.00	0.00
3200n	68.18	18.42	7.40	3.08	1.38	0.74	0.42	0.25	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3200o	62.57	17.23	8.35	4.46	2.56	1.64	1.10	0.77	0.56	0.40	0.24	0.11	0.00	0.00	0.00
3200p	71.63	17.43	6.47	2.45	1.03	0.52	0.27	0.14	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3200q	78.89	14.68	4.33	1.36	0.48	0.20	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3200r	65.84	17.54	8.14	3.95	1.97	1.09	0.61	0.39	0.25	0.19	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
3200s	76.84	15.47	5.04	1.70	0.61	0.25	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3200t	82.60	12.83	3.33	0.90	0.25	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3200u	29.91	17.87	15.10	11.45	8.08	5.70	4.03	2.78	2.09	1.43	0.86	0.45	0.19	0.07	0.00
3200v	53.35	20.65	11.62	6.18	3.31	1.95	1.20	0.78	0.52	0.31	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00
3220a	26.81	16.46	14.39	11.64	8.71	6.46	4.84	3.38	2.77	1.98	1.26	0.76	0.38	0.13	0.00
3220b	30.04	17.30	14.38	11.03	7.96	5.81	4.32	2.98	2.40	1.84	1.06	0.60	0.28	0.00	0.00
3220c	40.22	19.71	13.87	9.13	5.81	3.88	2.63	1.85	1.32	0.95	0.45	0.18	0.00	0.00	0.00
3220d	25.28	15.61	13.96	11.62	8.99	6.96	5.28	3.91	3.11	2.22	1.51	0.90	0.47	0.17	0.00
3220e	30.61	17.52	14.32	10.88	7.74	5.68	4.13	3.09	2.34	1.67	1.10	0.64	0.29	0.00	0.00
3220f	38.30	18.95	13.63	9.32	6.13	4.30	3.04	2.22	1.67	1.18	0.73	0.38	0.14	0.00	0.00
3220g	36.74	19.05	14.02	9.69	6.42	4.44	3.17	2.28	1.67	1.16	0.73	0.42	0.20	0.00	0.00
3220h	47.45	20.16	12.39	7.39	4.39	2.84	1.90	1.33	0.92	0.62	0.36	0.18	0.06	0.00	0.00
3220i	42.88	19.78	13.19	8.39	5.21	3.47	2.40	1.72	1.24	0.85	0.51	0.27	0.10	0.00	0.00
3220j	52.14	20.23	11.50	6.42	3.61	2.25	1.47	1.00	0.68	0.43	0.21	0.06	0.00	0.00	0.00
3220k	39.33	19.17	13.53	9.15	5.95	4.08	2.86	2.14	1.53	1.06	0.67	0.38	0.16	0.00	0.00
3220l	56.92	19.80	10.30	5.43	2.93	1.78	1.14	0.76	0.50	0.31	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00

Name	x_{Oct}	x_{P1}	x_{P2}	x_{P3}	x_{P4}	x_{P5}	x_{P6}	x_{P7}	x_{P8}	x_{P9}	x_{P10}	x_{P11}	x_{P12}	x_{P13}	x_{P14}
3220m	66.42	18.55	7.90	3.54	1.68	0.93	0.53	0.30	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3220n	43.97	20.36	13.61	8.39	5.07	3.24	2.06	1.35	0.93	0.55	0.28	0.12	0.05	0.00	0.00
3220o	61.91	19.69	9.43	4.43	2.13	1.15	0.63	0.38	0.19	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3220p	70.55	17.70	6.98	2.76	1.13	0.53	0.23	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3220q	23.41	15.30	13.72	11.56	9.06	7.12	5.55	4.39	3.41	2.77	1.72	1.12	0.59	0.27	0.00
3220r	27.67	16.53	14.07	11.25	8.36	6.27	4.74	3.59	2.79	2.19	1.27	0.77	0.36	0.14	0.00
3220s	26.03	16.21	14.35	11.77	8.84	6.67	5.01	3.99	2.94	2.19	1.18	0.51	0.22	0.10	0.00
3220t	29.00	17.20	14.48	11.34	8.19	6.02	4.44	3.50	2.54	1.72	0.94	0.39	0.17	0.06	0.00
3220u	35.70	19.00	14.37	10.16	6.82	4.78	3.46	2.33	1.77	1.00	0.44	0.19	0.00	0.00	0.00
3240a	63.86	18.60	8.63	4.15	2.09	1.19	0.71	0.43	0.24	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3240b	54.31	19.79	11.09	6.15	3.43	2.12	1.35	0.86	0.49	0.24	0.10	0.05	0.00	0.00	0.00
3240c	57.28	19.52	10.30	5.46	2.98	1.79	1.13	0.74	0.46	0.26	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00
3240d	52.47	19.23	11.02	6.41	3.81	2.46	1.66	1.19	0.81	0.53	0.29	0.12	0.00	0.00	0.00
3240e	43.56	19.59	13.08	8.41	5.36	3.55	2.41	1.55	1.14	0.74	0.38	0.17	0.07	0.00	0.00
3240f	38.97	18.92	13.49	9.25	6.13	4.24	3.03	2.22	1.60	1.08	0.64	0.33	0.11	0.00	0.00
3240g	35.38	18.21	13.63	9.83	6.80	4.89	3.58	2.60	1.97	1.39	0.88	0.52	0.24	0.07	0.00
3240h	32.13	17.40	13.69	10.31	7.38	5.46	4.07	3.08	2.33	1.78	1.12	0.70	0.38	0.17	0.00
3240i	30.99	16.79	13.70	10.61	7.86	5.85	4.28	3.27	2.45	1.77	1.11	0.66	0.37	0.19	0.12
3240j	30.14	17.06	13.84	10.74	7.91	5.90	4.49	3.40	2.48	1.78	1.13	0.66	0.33	0.13	0.00
3240k	28.81	16.52	13.67	10.86	8.11	6.14	4.71	3.54	2.77	2.08	1.33	0.83	0.44	0.17	0.00
3240l	27.24	15.97	13.81	11.14	8.46	6.49	4.97	3.99	2.95	2.18	1.41	0.84	0.41	0.14	0.00
3240m	27.96	16.24	13.73	11.04	8.41	6.44	4.97	3.76	2.90	2.09	1.30	0.72	0.33	0.11	0.00
3240n	27.54	16.14	13.64	10.97	8.30	6.37	4.87	3.80	2.91	2.26	1.47	0.94	0.54	0.26	0.00
3240o	27.11	16.13	13.82	11.19	8.55	6.53	5.04	3.88	2.87	2.13	1.36	0.81	0.41	0.17	0.00
3240p	25.58	15.49	13.77	11.38	8.77	6.81	5.19	4.22	3.17	2.41	1.56	0.96	0.51	0.19	0.00
3240q	26.87	16.21	13.68	11.13	8.56	6.62	5.11	3.83	3.00	2.28	1.39	0.79	0.39	0.14	0.00
6130a	69.69	18.72	7.13	2.58	1.02	0.50	0.24	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6130b	66.48	19.59	8.11	3.12	1.31	0.68	0.37	0.21	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6130c	62.98	20.42	9.19	3.76	1.64	0.89	0.50	0.30	0.20	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6130d	59.22	21.09	10.36	4.51	2.05	1.14	0.67	0.44	0.28	0.17	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
6130e	51.53	21.64	12.56	6.28	3.09	1.81	1.12	0.78	0.54	0.36	0.20	0.10	0.00	0.00	0.00

Name	x_{Oct}	x_{P1}	x_{P2}	x_{P3}	x_{P4}	x_{P5}	x_{P6}	x_{P7}	x_{P8}	x_{P9}	x_{P10}	x_{P11}	x_{P12}	x_{P13}	x_{P14}
6180a	89.32	8.86	1.56	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6180b	85.89	11.15	2.38	0.50	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6180c	86.32	10.72	2.29	0.54	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6180d	83.41	11.81	3.18	0.98	0.36	0.17	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6180e	82.10	13.18	3.51	0.92	0.22	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6180f	79.01	14.37	4.32	1.38	0.51	0.24	0.11	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6180g	76.42	15.37	5.02	1.77	0.71	0.36	0.20	0.11	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6180h	78.36	13.65	4.61	1.73	0.75	0.41	0.24	0.15	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6180i	74.87	15.98	5.53	1.99	0.83	0.43	0.23	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6180j	73.41	16.60	6.08	2.22	0.87	0.43	0.23	0.12	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6180k	72.36	16.16	6.16	2.53	1.18	0.65	0.39	0.25	0.18	0.11	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
6180l	69.88	17.74	7.05	2.90	1.37	0.73	0.27	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6180m	70.52	17.69	7.08	2.68	1.11	0.54	0.27	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6180n	69.27	17.88	7.28	2.91	1.26	0.65	0.36	0.21	0.13	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6180o	67.98	18.21	7.74	3.17	1.39	0.73	0.39	0.25	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6180p	67.68	17.83	7.49	3.20	1.51	0.86	0.53	0.38	0.26	0.18	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
6180q	62.84	19.29	9.01	4.22	2.17	1.30	0.72	0.30	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6180r	64.33	19.12	8.80	3.88	1.79	0.96	0.54	0.32	0.12	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6180s	63.88	19.08	8.65	3.90	1.85	1.06	0.62	0.41	0.30	0.19	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
6180t	64.54	17.40	8.13	4.03	2.14	1.30	0.84	0.59	0.44	0.31	0.18	0.09	0.00	0.00	0.00
6180u	59.11	19.75	10.12	4.86	2.44	1.45	0.89	0.59	0.43	0.27	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
6180v	53.14	20.34	11.26	6.20	3.47	2.24	1.49	0.90	0.61	0.26	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00
6180w	54.27	20.24	11.43	5.96	3.15	1.91	1.21	0.80	0.40	0.49	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00
6180x	53.60	20.25	11.34	5.99	3.22	1.95	1.26	0.88	0.66	0.45	0.24	0.12	0.05	0.00	0.00
6200a	34.36	17.87	13.93	9.92	6.71	4.77	3.52	2.66	2.23	1.62	1.13	0.70	0.41	0.17	0.00
6200b	46.67	19.59	12.44	7.44	4.42	2.90	2.02	1.48	1.17	0.89	0.54	0.30	0.14	0.00	0.00
6200c	54.16	19.76	11.09	5.92	3.21	2.04	1.33	0.95	0.62	0.53	0.28	0.12	0.00	0.00	0.00
6200d	36.08	17.35	13.02	9.22	6.29	4.67	3.45	2.77	2.29	1.87	1.31	0.89	0.53	0.24	0.00
6200e	49.83	19.38	11.79	6.81	4.02	2.65	1.81	1.25	1.01	0.70	0.45	0.23	0.08	0.00	0.00
6200f	58.00	19.24	10.09	5.17	2.76	1.73	1.10	0.76	0.55	0.35	0.18	0.06	0.00	0.00	0.00
6200g	41.88	18.53	12.65	8.30	5.38	3.74	2.78	2.16	1.62	1.27	0.82	0.49	0.27	0.11	0.00

Name	x_{Oct}	x_{P1}	x_{P2}	x_{P3}	x_{P4}	x_{P5}	x_{P6}	x_{P7}	x_{P8}	x_{P9}	x_{P10}	x_{P11}	x_{P12}	x_{P13}	x_{P14}
6200h	51.45	19.72	11.49	6.39	3.63	2.35	1.63	1.19	0.87	0.61	0.37	0.20	0.10	0.00	0.00
6200i	58.12	19.34	9.99	5.06	2.69	1.64	1.11	0.78	0.56	0.38	0.21	0.11	0.00	0.00	0.00
6200j	63.45	18.26	8.43	4.09	2.13	1.29	0.83	0.58	0.43	0.29	0.16	0.07	0.00	0.00	0.00
6200k	54.92	19.39	10.59	5.67	3.14	2.01	1.37	0.99	0.76	0.54	0.34	0.19	0.09	0.00	0.00
6200l	44.38	18.42	12.09	7.78	4.95	3.47	2.54	1.94	1.52	1.20	0.78	0.50	0.29	0.14	0.00
6200m	63.18	18.51	8.56	4.07	2.09	1.26	0.82	0.58	0.42	0.29	0.16	0.07	0.00	0.00	0.00
6200n	56.03	19.10	10.21	5.46	3.03	1.94	1.33	0.98	0.73	0.55	0.34	0.20	0.09	0.00	0.00
6200o	44.40	18.88	12.28	7.76	4.85	3.34	2.41	1.85	1.44	1.11	0.76	0.50	0.29	0.14	0.00
6200p	66.23	17.95	7.78	3.58	1.74	1.02	0.65	0.45	0.31	0.20	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00
6200q	60.18	18.84	9.27	4.69	2.48	1.53	1.03	0.74	0.54	0.38	0.22	0.10	0.00	0.00	0.00
6200r	49.29	18.73	11.23	6.80	4.15	2.82	2.03	1.54	1.21	0.90	0.61	0.40	0.22	0.09	0.00
6200s	77.78	14.31	4.72	1.72	0.72	0.38	0.21	0.12	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6200t	73.15	15.59	5.97	2.51	1.17	0.67	0.41	0.26	0.18	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6200u	64.43	17.05	8.10	4.14	2.24	1.40	0.92	0.64	0.48	0.34	0.19	0.07	0.00	0.00	0.00
6200v	68.94	16.99	7.35	3.28	1.54	0.84	0.46	0.30	0.19	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6200w	74.65	15.65	5.76	2.22	0.92	0.44	0.22	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6200x	79.45	14.16	4.30	1.36	0.47	0.18	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6200y	32.03	17.04	13.62	10.12	7.12	5.29	4.00	3.02	2.61	2.16	1.35	0.89	0.50	0.26	0.00
6200z	42.19	18.49	12.56	8.23	5.25	3.68	2.70	1.99	1.73	1.30	0.87	0.55	0.31	0.15	0.00
6200za	49.48	19.42	11.77	6.90	3.99	2.62	1.84	1.30	1.08	0.76	0.47	0.26	0.12	0.00	0.00
6200zb	52.07	19.82	11.33	6.43	3.65	2.45	1.71	1.23	0.79	0.34	0.15	0.04	0.00	0.00	0.00
6200zc	44.52	18.99	12.43	7.93	5.01	3.47	2.57	1.98	1.50	0.92	0.41	0.20	0.07	0.00	0.00
6200zd	31.82	17.03	13.71	10.35	7.39	5.50	4.21	3.34	2.73	1.95	1.11	0.49	0.25	0.13	0.00
6220a	68.70	17.51	7.41	3.21	1.48	0.80	0.44	0.26	0.13	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6220b	62.82	18.66	8.94	4.32	2.19	1.28	0.76	0.54	0.26	0.15	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00
6220c	65.09	17.87	8.08	3.92	2.01	1.19	0.75	0.51	0.33	0.20	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
6220d	59.36	17.75	9.02	4.98	2.89	1.89	1.32	1.01	0.73	0.53	0.33	0.18	0.00	0.00	0.00
6220e	53.05	19.39	11.19	6.26	3.57	2.27	1.51	1.03	0.78	0.49	0.28	0.14	0.06	0.00	0.00
6220f	50.46	19.00	11.20	6.64	3.97	2.65	1.89	1.41	1.08	0.78	0.50	0.30	0.13	0.00	0.00
6220g	44.87	18.77	12.03	7.61	4.80	3.34	2.48	1.83	1.48	1.17	0.75	0.48	0.27	0.12	0.00
6220h	48.43	17.36	10.61	6.84	4.53	3.27	2.45	1.88	1.56	1.19	0.84	0.56	0.33	0.15	0.00
6220i	41.41	18.31	12.41	8.28	5.40	3.83	2.86	2.23	1.78	1.36	0.95	0.64	0.37	0.17	0.00

Name	x_{Oct}	x_{P1}	x_{P2}	x_{P3}	x_{P4}	x_{P5}	x_{P6}	x_{P7}	x_{P8}	x_{P9}	x_{P10}	x_{P11}	x_{P12}	x_{P13}	x_{P14}
6220j	38.75	18.36	12.66	8.67	5.82	4.22	3.12	2.49	2.02	1.49	1.09	0.73	0.41	0.18	0.00
6220k	36.79	17.61	12.81	9.05	6.21	4.55	3.50	2.74	2.21	1.78	1.21	0.81	0.49	0.26	0.00
6220l	32.34	16.73	13.09	10.00	7.23	5.51	4.30	3.67	2.86	2.06	1.21	0.56	0.28	0.15	0.00
6220m	35.29	17.43	13.13	9.42	6.47	4.76	3.60	2.81	2.33	1.96	1.27	0.84	0.49	0.21	0.00
6220n	32.15	16.70	13.21	9.95	7.21	5.37	4.13	3.43	2.65	2.14	1.43	0.90	0.51	0.24	0.00
6220o	30.18	15.92	12.81	9.95	7.34	5.65	4.47	3.58	3.03	2.50	1.79	1.27	0.83	0.47	0.19
6220p	23.43	13.77	12.33	10.78	8.70	7.10	5.90	5.24	4.28	3.66	2.38	1.44	0.70	0.28	0.00
6220q	24.99	14.28	12.57	10.50	8.21	6.55	5.38	4.10	3.89	3.40	2.31	1.68	1.13	0.68	0.32
6220r	22.48	13.65	12.63	10.99	8.98	7.27	5.92	5.13	4.09	3.50	2.37	1.60	0.93	0.46	0.00
6220s	22.37	13.48	12.35	10.70	8.63	7.08	5.86	5.00	4.18	3.52	2.59	1.89	1.25	0.74	0.36
6220t	19.21	11.88	11.53	10.49	8.86	7.58	6.35	5.60	4.96	4.34	3.32	2.51	1.76	1.09	0.52
6220u	15.73	10.62	11.08	10.86	9.84	8.71	7.55	6.75	5.81	5.09	3.54	2.32	1.26	0.57	0.27
6220v	17.47	11.45	11.42	10.81	9.30	8.03	6.82	5.87	5.31	4.64	3.35	2.39	1.63	1.01	0.50
6220w	17.34	11.43	11.67	11.18	9.77	8.53	7.25	6.33	5.16	4.37	3.08	2.09	1.21	0.59	0.00
6240a	60.90	17.27	8.68	4.74	2.76	1.82	1.26	0.92	0.69	0.50	0.30	0.15	0.00	0.00	0.00
6240b	43.25	18.04	12.11	8.07	5.22	3.73	2.76	2.13	1.66	1.38	0.78	0.47	0.27	0.13	0.00
6240c	48.44	17.16	10.54	6.91	4.62	3.36	2.52	1.98	1.58	1.22	0.83	0.54	0.31	0.00	0.00
6240d	38.67	16.01	11.27	8.26	6.06	4.68	3.70	3.03	2.54	2.05	1.49	1.05	0.68	0.36	0.13
6240e	30.58	15.57	12.32	9.62	7.31	5.78	4.61	3.86	3.16	2.45	1.88	1.32	0.86	0.48	0.20
6240f	26.50	14.47	12.19	10.08	7.87	6.38	5.23	4.42	3.72	3.19	2.29	1.64	1.08	0.64	0.31
6240g	27.18	13.77	11.39	9.50	7.69	6.33	5.38	4.58	3.98	3.29	2.58	1.90	1.30	0.78	0.35
6240h	19.89	11.97	11.18	10.12	8.67	7.47	6.44	5.73	5.04	4.36	3.30	2.45	1.73	1.09	0.56
6240i	21.62	12.84	11.76	10.44	8.75	7.36	6.24	5.36	4.58	3.88	2.86	2.01	1.28	0.71	0.31
6240j	18.51	11.45	11.02	10.25	8.95	7.78	6.76	5.98	5.25	4.31	3.51	2.63	1.84	1.15	0.60
6240k	18.30	10.91	10.72	10.06	8.90	7.76	6.62	6.23	5.46	5.06	3.75	2.64	1.78	1.16	0.65
6240l	14.49	9.13	9.43	9.52	8.82	8.19	7.46	6.99	6.64	5.97	4.73	3.55	2.56	1.62	0.91
6240m	16.52	10.68	10.74	10.37	9.29	8.30	7.35	6.54	5.74	4.65	3.74	2.74	1.80	1.04	0.49
6240n	15.22	9.96	10.18	9.93	9.02	8.16	7.37	6.60	5.96	5.41	4.17	3.22	2.35	1.57	0.89
6240o	14.24	9.21	9.77	9.91	9.34	8.46	7.61	6.82	6.31	5.46	4.43	3.44	2.40	1.62	0.97
6240p	13.62	9.74	9.72	9.79	9.19	8.54	7.87	7.28	6.55	5.57	4.53	3.36	2.23	1.33	0.69
6240q	14.46	9.63	10.01	9.98	9.24	8.40	7.55	6.85	6.13	5.60	4.26	3.25	2.32	1.49	0.83
6240r	11.76	7.43	7.85	8.21	8.09	7.77	7.47	7.31	6.71	6.66	5.78	5.24	4.23	3.24	2.25

Name	x_{Oct}	x_{P1}	x_{P2}	x_{P3}	x_{P4}	x_{P5}	x_{P6}	x_{P7}	x_{P8}	x_{P9}	x_{P10}	x_{P11}	x_{P12}	x_{P13}	x_{P14}
6240s	13.01	8.41	9.06	9.28	9.07	8.39	7.90	7.49	7.09	6.11	5.10	3.96	2.64	1.63	0.87
9130a	59.12	20.55	10.18	4.54	2.10	1.20	0.76	0.55	0.41	0.28	0.17	0.09	0.04	0.00	0.00
9130b	64.93	19.48	8.40	3.41	1.49	0.84	0.52	0.34	0.26	0.18	0.09	0.04	0.00	0.00	0.00
9130c	68.72	18.48	7.25	2.75	1.16	0.64	0.39	0.26	0.18	0.12	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
9130d	72.76	17.22	6.03	2.14	0.88	0.47	0.26	0.15	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9130e	75.10	16.32	5.31	1.80	0.71	0.37	0.19	0.12	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9180a	80.03	13.69	4.03	1.36	0.52	0.23	0.09	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9180b	78.30	14.40	4.53	1.61	0.66	0.32	0.13	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9180c	76.86	14.91	4.92	1.80	0.76	0.39	0.20	0.12	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9180d	74.69	15.70	5.55	2.16	0.96	0.52	0.27	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9180e	71.39	16.69	6.42	2.64	1.20	0.68	0.41	0.27	0.17	0.09	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
9180f	67.68	17.81	7.52	3.28	1.57	0.91	0.55	0.35	0.22	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9180g	62.66	18.69	8.74	4.17	2.08	1.28	0.84	0.60	0.44	0.28	0.14	0.07	0.00	0.00	0.00
9200a	65.03	18.24	8.40	3.75	1.81	1.08	0.67	0.42	0.31	0.19	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00
9200b	65.09	17.83	7.93	3.77	1.94	1.20	0.80	0.55	0.42	0.27	0.14	0.06	0.00	0.00	0.00
9200c	62.35	18.19	8.67	4.28	2.23	1.38	0.95	0.72	0.53	0.36	0.20	0.10	0.04	0.00	0.00
9200d	59.96	18.62	9.16	4.66	2.51	1.61	1.12	0.81	0.65	0.44	0.26	0.14	0.06	0.00	0.00
9200e	55.76	18.86	10.15	5.50	3.06	2.00	1.42	1.09	0.86	0.62	0.39	0.21	0.10	0.00	0.00
9200f	50.58	19.26	11.26	6.57	3.87	2.59	1.85	1.43	1.10	0.76	0.46	0.25	0.00	0.00	0.00
9200g	43.36	18.55	12.38	8.02	5.07	3.52	2.62	2.05	1.66	1.20	0.78	0.44	0.21	0.10	0.03
9220a	72.41	16.05	6.20	2.63	1.23	0.68	0.37	0.24	0.12	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9220b	71.42	16.37	6.78	2.81	1.34	0.78	0.39	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9220c	68.60	16.92	7.23	3.30	1.65	0.95	0.58	0.37	0.23	0.12	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
9220d	67.52	17.24	7.72	3.58	1.81	1.09	0.57	0.24	0.15	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9220e	65.54	17.08	7.80	3.85	2.07	1.27	0.85	0.61	0.45	0.27	0.14	0.07	0.00	0.00	0.00
9220f	61.35	18.02	9.18	4.89	2.71	1.66	1.01	0.74	0.31	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9220g	57.77	16.59	8.87	5.27	3.31	2.34	1.75	1.36	1.09	0.78	0.46	0.24	0.11	0.06	0.00
9240a	52.88	18.15	10.52	6.35	3.87	2.59	1.84	1.36	1.01	0.70	0.41	0.21	0.11	0.00	0.00

Name	x_{Oct}	x_{P1}	x_{P2}	x_{P3}	x_{P4}	x_{P5}	x_{P6}	x_{P7}	x_{P8}	x_{P9}	x_{P10}	x_{P11}	x_{P12}	x_{P13}	x_{P14}
9240b	51.39	18.37	10.97	6.73	4.19	2.78	2.01	1.57	1.00	0.58	0.29	0.13	0.00	0.00	0.00
9240c	47.77	17.93	11.12	7.13	4.60	3.22	2.39	1.84	1.47	1.19	0.67	0.38	0.19	0.09	0.00
9240d	49.78	17.53	10.41	6.60	4.26	3.02	2.26	1.78	1.44	1.29	0.74	0.45	0.25	0.12	0.06
9240e	38.33	17.10	12.51	9.07	6.36	4.73	3.57	3.03	2.30	1.55	0.77	0.37	0.22	0.10	0.00
9240f	38.76	16.29	11.28	8.23	5.92	4.56	3.65	3.06	2.63	2.31	1.48	0.95	0.54	0.26	0.10
3170KRa	61.10	22.30	11.26	3.98	1.17	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3170KRb	55.41	23.03	13.21	5.57	2.01	0.65	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3170KRc	49.09	22.95	15.36	7.69	3.32	1.26	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3170KRd	35.81	20.53	17.43	11.93	7.17	4.06	1.96	0.80	0.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3180KRa	56.31	22.56	12.62	5.49	2.12	0.72	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3180KRb	49.99	22.87	14.56	7.30	3.29	1.38	0.48	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3180KRc	41.86	22.25	16.62	9.93	5.24	2.61	1.11	0.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3180KRd	31.96	19.43	17.33	12.78	8.40	5.12	2.87	1.20	0.62	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3190KRa	52.24	22.77	14.06	6.71	2.80	1.11	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3190KRb	47.01	22.55	15.43	8.30	4.00	1.81	0.69	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3190KRc	38.38	21.34	16.87	10.86	6.26	3.48	1.73	0.78	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3190KRd	33.40	20.32	17.66	12.52	7.93	4.49	2.25	0.93	0.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3200KRa	46.09	22.16	15.33	8.55	4.34	2.14	0.98	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3200KRb	40.10	21.18	16.27	10.28	5.93	3.31	1.76	0.83	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3200KRc	30.97	18.48	16.36	12.35	8.50	5.67	3.63	2.14	1.25	0.53	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00
3200KRd	21.89	15.21	15.65	13.94	11.02	8.30	5.80	3.84	2.42	1.39	0.43	0.10	0.00	0.00	0.00
3210KRa	40.38	20.95	15.71	10.01	5.87	3.41	1.97	1.06	0.48	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3210KRb	35.31	19.92	16.30	11.34	7.23	4.49	2.72	1.50	0.80	0.33	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
3210KRc	28.06	17.61	16.28	12.87	9.24	6.34	4.18	2.62	1.59	0.91	0.25	0.07	0.00	0.00	0.00
3210KRd	22.67	15.26	15.28	13.42	10.63	8.00	5.87	3.82	2.60	1.56	0.67	0.22	0.00	0.00	0.00
3200a	70.35	18.05	6.86	2.77	1.20	0.54	0.17	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3200b	60.85	20.16	9.70	4.68	2.38	1.28	0.61	0.23	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Name	x_{Oct}	x_{P1}	x_{P2}	x_{P3}	x_{P4}	x_{P5}	x_{P6}	x_{P7}	x_{P8}	x_{P9}	x_{P10}	x_{P11}	x_{P12}	x_{P13}	x_{P14}
3200c	50.91	21.02	12.67	7.16	3.99	2.25	1.15	0.50	0.23	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3220a	56.23	20.19	10.59	5.53	3.02	1.85	1.18	0.75	0.43	0.19	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
3220b	44.09	20.27	13.15	8.15	4.98	3.30	2.28	1.54	1.12	0.65	0.29	0.12	0.04	0.00	0.00
3220c	29.80	17.63	14.62	11.17	7.99	5.85	4.31	3.23	2.40	1.56	0.85	0.36	0.16	0.07	0.00
6200a	69.27	17.71	7.14	3.12	1.50	0.79	0.35	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6200b	63.73	18.40	8.51	4.14	2.22	1.34	0.82	0.48	0.26	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6200c	52.79	19.05	10.90	6.30	3.75	2.51	1.74	1.28	0.86	0.49	0.22	0.10	0.00	0.00	0.00
6220a	55.54	19.23	10.30	5.66	3.25	2.11	1.46	1.05	0.72	0.41	0.19	0.08	0.00	0.00	0.00
6220b	46.87	18.88	11.74	7.33	4.58	3.17	2.31	1.83	1.38	0.94	0.54	0.26	0.12	0.06	0.00
6220c	33.94	17.09	13.02	9.74	6.92	5.21	4.00	3.07	2.59	1.97	1.27	0.71	0.32	0.14	0.00
3200a	71.67	17.46	6.55	2.52	1.05	0.48	0.19	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3200b	64.42	19.42	8.71	3.82	1.80	0.96	0.52	0.25	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3200c	58.67	19.51	10.24	5.22	2.75	1.61	0.96	0.54	0.32	0.15	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
3220a	55.15	20.22	10.95	5.86	3.20	1.94	1.21	0.76	0.44	0.22	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
3220b	45.37	20.09	12.93	8.03	4.92	3.22	2.15	1.42	0.97	0.55	0.26	0.09	0.00	0.00	0.00
3220c	30.30	17.40	14.29	10.99	7.89	5.77	4.25	3.19	2.41	1.63	1.01	0.54	0.24	0.10	0.00
6200a	70.56	16.90	6.84	2.90	1.36	0.75	0.40	0.20	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6200b	65.92	17.35	7.85	3.76	1.98	1.21	0.77	0.53	0.34	0.21	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00
6200c	55.83	18.36	10.07	5.66	3.28	2.17	1.53	1.13	0.84	0.56	0.32	0.17	0.07	0.00	0.00