

Modellierung der Dehydratisierung von t-Butanol unter Vermeidung der Oligomerenbildung

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

genehmigt vom Fachbereich Chemie und Chemietechnik
der Universität Paderborn

von
Andreas Steinkemper
aus Delbrück

Paderborn, Mai 2001

Diese vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Januar 1996 bis Mai 2001 im Fachbereich Chemie und Chemietechnik der Universität Paderborn unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H.-J. Warnecke angefertigt.

Referent: Prof. Dr.-Ing. H.-J. Warnecke
Korreferent: PD Dr. D. Bothe

Datum der Abgabe: 02. Mai 2001

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Chemie und Chemietechnik an der Universität Paderborn durchgeführt. Herrn Prof. Dr.-Ing. H.-J. Warnecke sei herzlichen Dank für die Überlassung der Thematik und der mir gewährten Freiheit in Forschung und Lehre.

Herrn PD Dr. D. Bothe, Universität Paderborn, sei für die freundliche Übernahme des Korreferates, seine Geduld bei mathematischen Erläuterungen und seine wohlwollende Unterstützung bei der Fertigstellung der Arbeit herzlich gedankt.

Herrn Prof. Dr. J. Prüß danke ich für seine Geduld bei der Erläuterung mathematischer Zusammenhänge.

Zu Dank verpflichtet bin ich weiterhin den Mitarbeitern der Technischen Chemie, die durch interessante Diskussionen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie und allen Freunden, die nie den Glauben verloren haben.

Paderborn, Mai 2001

Andreas Steinkemper

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	iii
1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Reaktionsführung chemischer Prozesse	3
2.1.1 Einführung	3
2.1.2 Die Chemische Kinetik	5
2.2 Optimierungsverfahren	7
2.2.1 Simulated Annealing	7
2.2.2 Genetische Algorithmen	8
2.3 Aciditätsbestimmungen in wässrigen Lösungen	9
2.4 Infrarotspektroskopie	14
2.4.1 Grundlagen der Infrarotspektroskopie	14
2.4.2 Abgeschwächte Totalreflektion	14
2.4.3 Quantitative Spektrenaussagen	17
2.5 Chemometrische Methoden	18
2.5.1 Allgemeines	18
2.5.2 „Classical-Least-Squares-(CLS)-Methode“	18
2.5.3 „Inverse-Least-Squares-(ILS)-Methode“	20
2.5.4 „Principal-Component-Analysis-(PCA)-Methode“	21
2.5.5 „Principal-Component-Regression-(PCR)-Methode“	22
2.5.6 „Partial-Least-Squares-(PLS)-Methode“	22
2.5.7 Datenvorbehandlungsmethoden	24
3 Experimentelles	25
3.1 Versuchsaufbau	25
3.2 Versuchsdurchführung	27
3.2.1 Ansetzen der Reaktionslösung	27
3.2.2 Der Rührkesselreaktor im Reaktionsbetrieb	28
3.2.3 Verweilzeitmessung im Reaktionsbetrieb	29
3.3 Analytik der Flüssigphase	31

3.3.1	Infrarotspektroskopische Analyse	31
3.3.2	Kalibrierung und Erstellung des PLS-Modells	31
3.3.3	Dichtermittlung der Reaktionsmischung	32
4	TBA-Dehydratisierung - Modellentwicklung	33
4.1	Allgemeines	33
4.2	Modellansatz nach Bienek	33
4.3	Oligomerenbildung nach Allenbach	35
4.4	Die Hammett'sche Aciditätsfunktion	36
4.5	Das DTBE-Modell	39
4.6	Quasistationäre Formulierung der Kinetik	41
4.7	Mathematisches Modell des isotherm betriebenen CSTR	44
5	Ergebnisse	47
5.1	Kalibrierungsergebnisse der IR-Daten	47
5.2	Plausibilität der Quasistationaritätsannahme	50
5.3	Ermittlung der Parameter des CSTR-Modells	55
5.4	Modellsimulation	60
6	Zusammenfassung	67
A	Geräte und Eigenschaften Komponenten	69
A.1	Eigenschaften des Fototransistors BP103	69
A.2	Tracereigenschaften von Kongorot	70
A.3	Merkmale der Strahlungsquelle	71
A.4	Messbereich der ATR-ZrO ₂ -Sonde	71
A.5	Dichtebestimmung mit dem Biegeschwinger DMA 50	72
B	Hammett-Funktion für das System: Schwefelsäure/TBA/Wasser	75
C	Gleichgewichtskonstanten analog Bienek resultierend aus dem DTBE-Modell	77
D	Messdaten der CSTR-Versuche	79
D.1	Dichtefunktion der Säurephase	79
D.2	Messdaten	80
E	Anpassung der CSTR-Versuche	85
	Literaturverzeichnis	87

Symbolverzeichnis

A	–	spektrales dekadisches Absorptionsmass, im deutschen Sprachraum auch Extinktion
B		<i>Loading</i> -Matrix
C	mol L^{-1}	Konzentrationsmatrix
E	–	Extinktion, im angelsächsischen wird das Formelzeichen A (Absorbance) angewendet
K		Gleichgewichtskonstante
I	cd	Lichtstärke (Strahlungsleistung)
P	mol L^{-1}	Matrix der Proportionalitätskonstanten
T	K	thermodynamische Temperatur
T		<i>Score</i> -Matrix
T	ms	Schwingungsdauer
X		Matrix der Beispieldaten
c	mol L^{-1}	Konzentration
d	m	Schichtdicke
k	$(\text{L mol}^{-1})^{m-1} \text{ s}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante m -ter Ordnung
\dot{n}	mol s^{-1}	Stoffstrom
t	s	Zeit
m	g	Masse
\dot{m}	g s^{-1}	Massenstrom
w	kg/kg	Massenanteil

Griechische Symbole:

α	L mol^{-1}	Anpassungskonstante für die Hammettfunktion
β	-	Anpassungskonstante für die Hammettfunktion
λ	m^{-1}	Wellenlänge
ν	cm^{-1}	Wellenzahl
ε	mol m^{-2}	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
ϱ	kg m^{-3}	Dichte
τ	s	Hydrodynamische Verweilzeit

Indices und Symbole, tiefgestellt:

0	Anfangswert
2	t-Butyloxoniumion
3	t-Butylcation
4	protonierter Di-t-butylether
A	Schwefelsäure
E	Di-t-butylether (DTBE)
I	Isobuten
ges	gesamt
j	Komponentenindex
i	Variablenindex
b	Bienek
T	t-Butanol
W	Wasser
H ₂ O	Wasser
Luft	Luft

Indices und Symbole, hochgestellt:

\cdot	Zeitableitung
F	Feedstrom
g	gasförmig
m	Anzahl der Mischstandards
t	transponiert
z	Rückreaktion
-	für m Mischstandards

Abkürzungen:

CLS	Classical Least Squares
CSTR	Continuous Stirred Tank Reactor (kontinuierlicher Rührkesselreaktor)
DIB	Diisobuten (2,4,4-Trimethyl-penten-1 und 2,4,4- Trimethyl-penten-2)
DTBE	Di-t-butylether
IR	Infrarot
MTBE	Methyl-t-butylether
PC	Principal Component
PCA	Principal Component Analysis
PCR	Principal Component Regression
PLS	Partial Least Squares
TBA	t-Butylalkohol

Matrizen sind durch serifenlose Großbuchstaben in Fettdruck gekennzeichnet.

1 Einleitung und Problemstellung

Isobuten ist ein wichtiger Synthesebaustein in der Chemie. Die ungesättigte Verbindung kann eine große Zahl von homolytischen und heterolytischen Additionsreaktionen eingehen. Verglichen mit den übrigen C₄-Olefinen ist die Anwendung von Isobuten am meisten verbreitet. Sie stellt eine wichtige Schlüsselkomponente zur Herstellung von Butylkautschuk und anderen gummiähnlichen Verbindungen dar. Die weltweite Nachfrage nach Isobuten ist in den letzten 10 Jahren erheblich gestiegen. Insbesondere durch den Umsatz mit Methanol zu Methyl-t-butylether (MTBE) findet es zur Erhöhung der Klopfestigkeit großen Einsatz als oktanzahlerhöhende Komponente in Ottokraftstoffen.

Isobuten wird aus Crackgasen des Rohöls gewonnen. Nach der Abtrennung des Butadiens von der C₄-Fraktion, kann es aus der verbleibenden Fraktion mittels kalter Schwefelsäure abgetrennt werden. Dabei macht man sich die durch Protonen katalysierte Reaktion von Isobuten mit Wasser zunutze. Sie verläuft, verglichen mit den n-Butenen, bereits bei Schwefelsäurekonzentrationen von 50-60 % ab und ist bezüglich Isobuten sehr selektiv. Das Hydrolyseprodukt liefert t-Butanol (TBA). Durch destillative Reinigung und anschließende Dehydratisierung bzw. thermische Rückspaltung des t-Butanols kann Isobuten in sehr hoher Reinheit gewonnen werden. In der industriellen Praxis werden diese Schritte zur Reaktivrektifikation von schwefelsaurem t-Butanol kombiniert. Hier wird das durch Reaktion entstehende Produkt (gasförmiges Isobuten) direkt abdestilliert. Dennoch können Nebenprodukte nicht vermieden werden. Eines der Hauptnebenprodukte sind die Diisobutene (DIB), Oligomere des Isobutens. Sie bilden eine zusätzliche, stetig anwachsende, organische Flüssigphase, so dass ein komplexes Dreiphasen-System mit wechselseitigen Löslichkeiten und Volumenänderung entsteht.

In der vorliegenden Arbeit wird ein mechanistisches Modell der Reaktionskinetik entwickelt, das insbesondere den Einfluss der Acidität des Reaktionsmediums durch Verwendung der von Friedrich (1978) bei Raumtemperatur ermittelten Aciditätsfunktion berücksichtigt. Die zugehörigen Modellparameter werden für einen möglichst hohen (60-80°C) und damit praxisrelevanten Temperaturbereich bestimmt. Dazu ist eine kontinuierliche Betriebsweise im CSTR vorzuziehen. Im Batch-Betrieb kommt es nämlich im Verlauf der Reaktion zu einer Volumenabnahme der Säurephase. Dies führt zur Aufkonzentrierung der Säure und zu einer

höheren Bildungsrate für die Oligomeren (Allenbach et al., 1978). Die isotherme Betriebsweise ist für den Batch-Betrieb nur mit hohem Aufwand realisierbar, da das Mischen der Edukte hohe Mischungswärmen erzeugt.

Ziel dieser Arbeit ist letztlich die Ermittlung solcher Betriebsbedingungen, bei denen die Oligomerenbildung minimal ist. Der bisherige Ansatz zur Beschreibung der Isobutenbildung (Bienek, 1991) verwendet Regressionsbeziehungen, die auf Gleichgewichtsmessungen bei Raumtemperatur und Reaktionsbedingungen ohne Oligomerenbildung beruhen. Aussagen über die Rate der Oligomerenbildung bei höheren Temperaturen (Allenbach, 1978) verwenden ebenfalls Regressionsbeziehungen ohne mechanistische Betrachtungen.

Zur vollständigen mechanistischen Beschreibung der Oligomerenbildung wären Online-Messungen der Isobutenkonzentration sowie der Dichte und des Phasenanteils der Flüssigphase in dem stark gasenden System notwendig. Da dies mit heutiger Messtechnik nicht möglich ist, kann eine vollständige Erfassung der Oligomerenbildung nicht geleistet werden. Dennoch ermöglicht das hier erarbeitete mechanistische Modell in Kombination mit den Ergebnissen von Allenbach durch numerische Simulationsrechnungen die Betriebszustände zu ermitteln, bei denen Oligomerenbildung vermieden wird. Dadurch wird eine Optimierung des Dehydratisierungsprozesses ermöglicht.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Reaktionsführung chemischer Prozesse

2.1.1 Einführung

Der Ablauf chemischer Reaktionen ist immer in Zusammenhang mit physikalischen Vorgängen zu sehen. Abbildung 2.1.1 zeigt die wesentlichen Probleme und Einflüsse, die unmittelbar mit der chemischen Reaktionstechnik verknüpft sind. Es ist die Aufgabe der chemischen Reaktionstechnik die Wechselwirkung dieser Vorgänge zu verstehen um Verfahren und Methoden zu entwickeln, die die Reaktion in großtechnischen Anlagen beschreiben können. Die dabei gewonnenen Modelle stellen oft nur Approximationen des tatsächlichen Geschehens dar.

Die Variation von Betriebsbedingungen, wie Strömungsgeschwindigkeiten, Druck, Temperatur und Energiezufuhr hat in komplexer Weise Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften, die Kinetik und Thermodynamik des Reaktionssystems. Neben den einstellbaren Betriebsbedingungen existieren nicht einstellbare Betriebszustände, wie Phasenanteile, spezifische Phasengrenzflächen, Stoffaustauschkoeffizienten, Dispersions- und Wärmetransportkoeffizienten. Die „nicht einstellbaren“ bzw. „sich selbst einstellenden“ Betriebszustände sind von der Geometrie des Reaktors und den Stoffeigenschaften des Reaktionsmediums abhängig. Alle diese Einflussgrößen gehen in die Modellgleichungen ein und beschreiben den Gesamtprozess.

In den seltensten Fällen ist es unter technischen Bedingungen möglich, alle Teilprozesse exakt zu erfassen und zu beschreiben. Daher ist es notwendig Einflüsse, die nur einen geringen Beitrag zur Beschreibung des Gesamtmodells leisten, zu vernachlässigen. Oftmals sind deshalb Korrekturfaktoren notwendig.

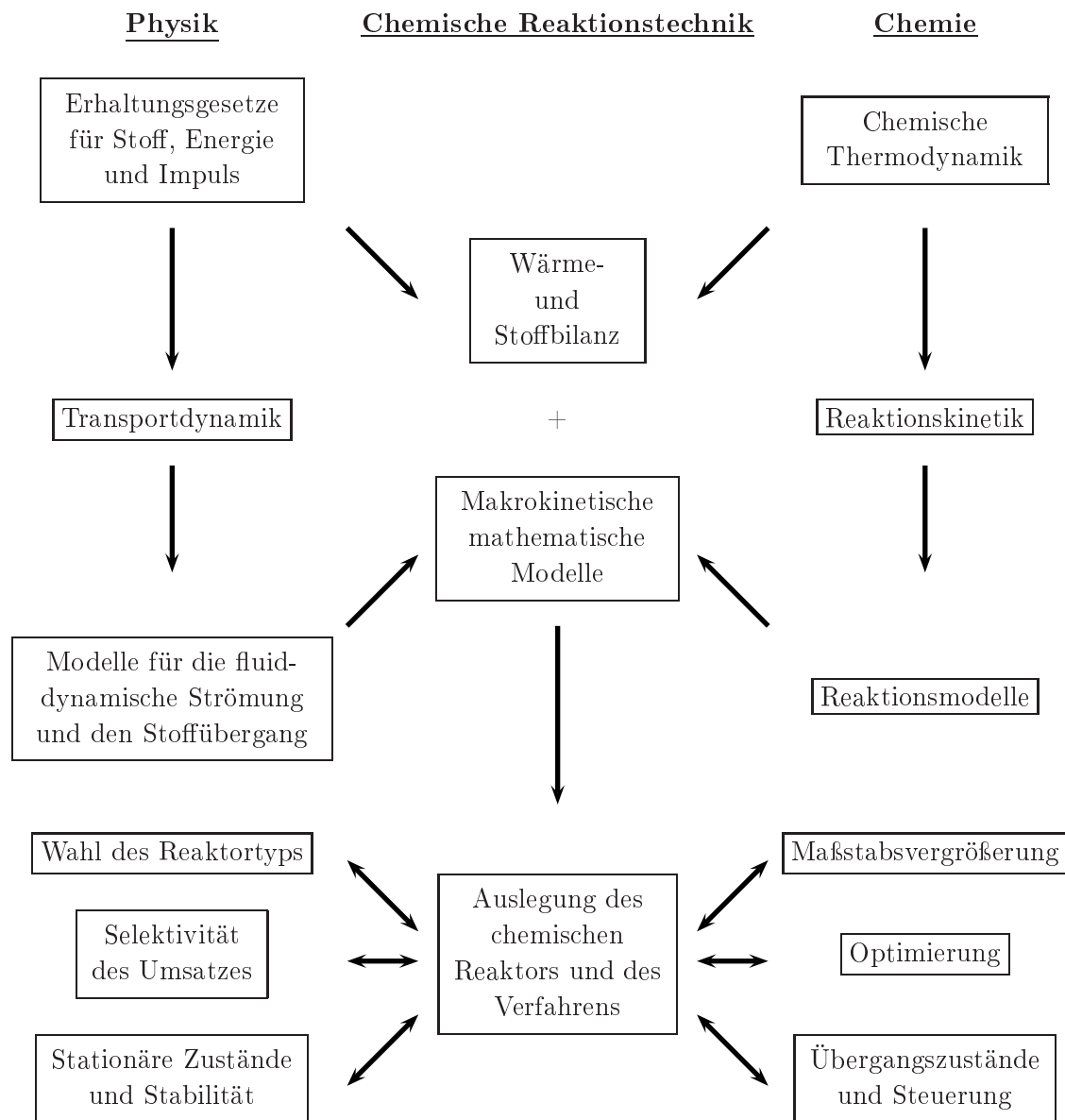


Abbildung 2.1: Zusammenhang der chemischen Reaktionstechnik mit anderen Fachgebieten (Cappelli, 1977)

Die Ermittlung der Reaktionskinetik eines chemischen Prozesses ist ein wesentlicher Bestandteil zur Entwicklung der mathematischen Modelle. Bei der mathematischen Modellierung müssen dann die Bilanzgleichungen mit den kinetischen Gesetzmäßigkeiten gekoppelt werden.

2.1.2 Die Chemische Kinetik

Die *Chemische Kinetik* beschreibt die zeitabhängigen Erscheinungen bei Stoffumwandlungen. Durch Messung der pro Zeiteinheit eintretenden Änderung der Konzentration der Reaktanden, also der Reaktionsgeschwindigkeit, kann die Kinetik erfasst werden. Als konzentrationsproportionale Messgrößen können z.B. elektrische Leitfähigkeit, Dichte, Druck, Brechungsindex, NMR- und IR-Intensitäten dienen. Neben den konventionellen Methoden der Ermittlung der Reaktionskinetik, d.h. der direkten Konzentrationsermittlung von Reaktionsteilnehmern, existieren weitere, modernere Methoden. Zur Ermittlung schneller Reaktionskinetiken haben sich vor allem Fließ- und Relaxationsmethoden bewährt.

Durch die Verwendung von Fließmethoden kann man ein zeitlich veränderliches System in ein räumlich stationäres Muster verwandeln. Dazu werden die Reaktanden in einer Mischkammer kontinuierlich vermischt bevor sie in ein Strömungsrohr gelangen. Durch meist spektroskopische Messungen entlang des Flussrohres können Zeitaufösungen von einer Millisekunde erreicht werden. Die Definition des Anfangszeitpunktes ist dabei stark abhängig von der Mischzeit. Durch kleine Bauweise ist es heute möglich Mischzeiten im Bereich von $1\ \mu\text{s}$ zu erreichen. Eine moderne Methode dieser Art ist die *Stopped Flow Spectroscopy*. Die Edukte werden über zwei Spritzen mit einem gemeinsamen Stempel in eine Mischkammer injiziert, dessen Ausgang wiederum eine weitere Spritze antreibt. Die durch die Treiberspritzen erzeugte Strömung wird durch den Anschlag des Stempels der Ausgangsspritze abrupt gestoppt, so dass der zeitliche Reaktionsverlauf der Mischung, wie in einem Mikrobathreaktor, spektrometrisch aufgezeichnet werden kann. Eine detaillierte Übersicht der Stopped-Flow Technik ist in Perez-Bendito und Silva (1988) zu finden.

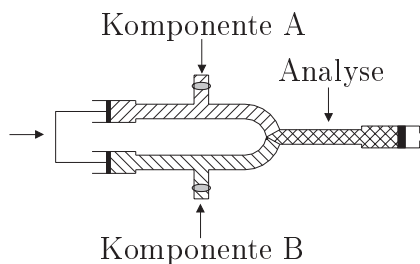


Abbildung 2.2: Prinzip der Stopped-Flow Apparatur

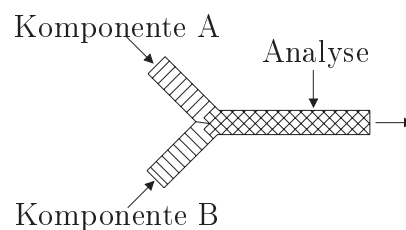
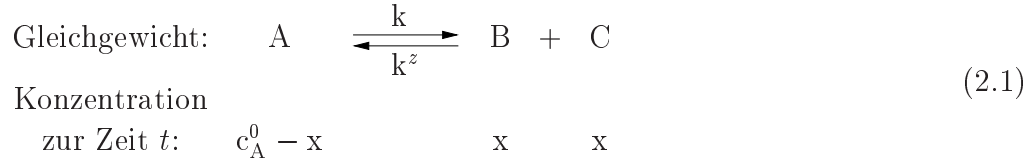


Abbildung 2.3: Prinzip der Strömungsapparatur

Die Relaxationsmethoden sind eine weitere sehr effektive Möglichkeit um die Kinetik von im Gleichgewicht befindlichen Reaktionen zu ermitteln. Dazu wird das chemische Gleichgewicht sprunghaft gestört und die Einstellung des neuen Gleichgewichtes wird mit high-speed Methoden aufgezeichnet. Die Störung kann z.B. aus einem Temperatur-Sprung, einem Druck-Sprung, aus einem elektrischen

Feldimpuls oder aus einem pH-Sprung bestehen. Das Relaxationsexperiment wird im Folgenden beispielhaft an einem vorliegenden chemischen Gleichgewicht beschrieben. Gegeben sei folgendes Gleichgewicht:



In der Nähe des Gleichgewichtes (e=equilibrium) sei

$$\Delta x \equiv x - x_e \quad (2.2)$$

und

$$\frac{dx}{dt} = k(c_A^0 - x) - k^z x^2. \quad (2.3)$$

Für den Gleichgewichtszustand gilt dann

$$\frac{dx_e}{dt} = k(c_A^0 - x_e) - k^z x_e^2 = 0. \quad (2.4)$$

Subtrahiert man (2.3) und (2.4) voneinander, so erhält man die Kinetik für die Gleichgewichtseinstellung nachdem das System sprunghaft um Δx gestört wurde

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \Delta x &= k(c_A^0 - x - c_A^0 + x_e) + k^z(x_e^2 - x^2) \\ &= -k \underbrace{(x - x_e)}_{\Delta x} - k^z \underbrace{(x - x_e)}_{\Delta x} \underbrace{(x + x_e)}_{\approx 2x_e}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Vereinfacht folgt schließlich

$$\frac{d}{dt} \Delta x = -(k + 2k^z x_e) \Delta x = -\tilde{k} \Delta x. \quad (2.6)$$

Gleichung 2.6 beschreibt die Antwortfunktion auf eine Störung des chemischen Gleichgewichtes. Unabhängig von der tatsächlichen Reaktionsordnung klingt die Störung in Nähe des Gleichgewichtes immer nach einer Kinetik erster Ordnung ab. Aus der Relaxationszeit, die als

$$\tau = \frac{1}{\tilde{k}} \quad (2.7)$$

definiert ist und der Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten K lassen sich dann die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Hin- und Rückreaktion bestimmen.

Die Ermittlung von Modellparametern (Geschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsenergien, etc.) erfordert immer die Anpassung mathematischer Modelle an Messdaten. Daher sollen im Folgenden diverse Optimierungsverfahren erläutert werden.

2.2 Optimierungsverfahren

Bei den Optimierungsverfahren unterscheidet man zwischen deterministischen und nicht-deterministischen Methoden. Die Auswahl des Verfahrens ist dabei abhängig von den geometrischen Eigenschaften des „Zielfunktionsgebirges“. In Tabelle 2.1 sind beispielhaft einige Verfahren aufgezählt.

deterministische Verfahren	nicht-deterministische Verfahren
Quasi-Newton-Verfahren	Simulated Annealing (SA)
Konjugiertes Gradientenverfahren	Genetische Algorithmen (GA)
Verfahren nach Powell	
Levenberg-Marquardt	
Nelder-Mead-Simplexverfahren	

Tabelle 2.1: Optimierungsmethoden

Die deterministischen Optimierungsverfahren zählen zu den konventionellen Minimierungsverfahren. Sie werten lokale Information aus, z.B. Gradienten, die zu einem steilsten Abstieg verwendet werden. In einer zerklüfteten Zielfunktionslandschaft führt dies aber nur zu einem lokalen Minimum. Konventionelle Optimierungsverfahren werden deshalb mit großer Wahrscheinlichkeit durch lokale Minima eingefangen. Einige Verfahren (insbesondere die mit Berücksichtigung von Ableitungen) finden das Optimum sehr schnell. Deshalb finden sie bei nicht komplexen Optimierungsproblemen große Anwendung.

Bei komplizierteren Optimierungsproblemen finden die nicht-deterministischen Verfahren verbreitetere Anwendung. Seit etwa fünfzehn Jahren werden in der Literatur zwei Klassen von Verfahren diskutiert, die in Anlehnung an bestimmte natürliche Prozesse entwickelt wurden. Sie sollen hier im Folgenden näher betrachtet werden.

2.2.1 Simulated Annealing

Beim Simulated Annealing (SA) handelt es sich um eine probabilistische Hill-climbing-Technik, die auf den Prozess des Ausglühens von Metallen zurückgeht. Diese arbeitet nach dem Prinzip des physikalischen Kristallisierungsprozesses. Zum Lösen von Optimierungsproblemen zieht man dabei eine Analogie zum Abkühlen von Materie in ihren niedrigsten energetischen Zustand.

Beim Abkühlen einer Flüssigkeit verlieren die Moleküle ihre Mobilität und richten sich oft über sehr weite Strecken geordnet aus, so dass sie einen Kristall bilden, der energetisch günstiger ist, als eine amorphe Struktur. Wesentlich für die Kristallisation ist dabei die langsame Abkühlung. Grundlage der physikalischen

Beschreibung ist die Boltzmannwahrscheinlichkeit

$$p(E) \sim \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (2.8)$$

wobei k die Boltzmannkonstante ist. Im thermischen Gleichgewicht bei Temperatur T ist die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Zustandes der Energie E durch $p(E)$ gegeben. Im Gegensatz zum deterministischen Hill-climbing werden in gewissem Grade auch Verschlechterungen des aktuellen Zustandes zugelassen. Das System kann also in einen Zustand höherer oder niedrigerer Energie übergehen, aber je niedriger die Temperatur ist, um so weniger wahrscheinlich ist ein Energieanstieg.

Der Grundgedanke dieses Verfahrens ist, in der Anfangsphase der Optimierung auch Verschlechterungen zuzulassen um nicht in lokalen Minima stehen zubleiben. Im Verlauf des Verfahrens wird die Wahrscheinlichkeit von Verschlechterungen immer kleiner. Diese Entwicklung der Wahrscheinlichkeit wird als Abkühlung bezeichnet.

Das Absinken der Temperatur kann durch eine bestimmte Abkühlungsstrategie („cooling schedule“) festgelegt werden. Die gewählte Abkühlungsstrategie hat dabei großen Einfluss auf die Konvergenz und die Effizienz des Algorithmus'. Am Ende des Abkühlungsvorganges befindet sich das Metall in einem Zustand der geringsten gespeicherten Energie.

Dieses Verhalten wird beim SA simuliert. Der Algorithmus führt zufällige Änderungen im System aus, die einer Energieänderung von E_1 nach E_2 entsprechen. Falls E_2 kleiner E_1 ist wird der neue Zustand in jedem Fall angenommen. Andernfalls nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, die unter Verwendung von (2.8) berechnet wird. Die Zielfunktion, die einer Energie entspricht, wird also manchmal erhöht und wenn möglich verringert.

2.2.2 Genetische Algorithmen

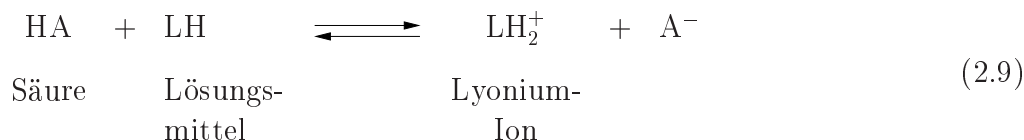
Genetische Algorithmen (GA) versuchen durch Imitation der biologischen Evolution die Suche nach einer annähernd optimalen Lösung zu bewerkstelligen. Dabei kommen Prozesse, die den Mechanismen der natürlichen Evolution nachempfunden wurden, zur Anwendung (Selektion, Rekombination, Mutation). Es können so komplexe Probleme mit vielen unabhängigen Parametern formuliert werden. Nach dem Evolutionsprinzip „survival of the fittest“, werden mögliche Lösungen als Chromosomen kodiert, deren Ergebnisse mit einer Fitnessfunktion bewertet werden können und einen sogenannten Fitnesswert liefern. In der Natur kann dieser Wert eine komplexe Größe sein, die wirklich die Anpassung des Individuums an die Umwelt beschreibt. Es kann aber auch eine einzelne Größe sein (wie Länge, Augenfarbe, etc.). Im Zusammenhang mit Genetischen Algorithmen geht man von der einfachen Annahme aus, dass ein Zusammenhang zwischen dem

Chromosomensatz und dem Fitnesswert existiert und dass jede Änderung des Chromosomensatzes zu einer Änderung des Fitnesswertes führen kann.

Folgende Vorgehensweise charakterisiert den genetischen Algorithmus: Eine zufällig gewählte Anfangspopulation wird einem Evolutionsprozess unterworfen. Dabei entstehen beim Fortpflanzungsprozess durch Austausch von Information zwischen Individuen und durch zufällige Veränderungen einzelner Individuen neue Individuen (Nachkommen). Die Nachkommen werden dann durch geeignete Fitnessfunktionen bewertet. Schlechte Individuen fallen mit grosser Wahrscheinlichkeit der „natürlichen Auslese“ zum Opfer. Durch weitere Anwendung der Genetischen Operatoren Selektion, Kreuzung und Mutation werden so immer wieder neue Nachwuchspopulationen erzeugt, bis eine Abbruchbedingung erfüllt ist. Als Abbruchbedingung eignet sich die Anzahl der berechneten Generationen oder auch der Fitnesswert der Population (mittlerer oder bester). Wird keine Verbesserung des Fitnesswertes mehr erreicht, so kann die Suche abgebrochen werden. Im Verlaufe der Bildung immer weiterer Nachwuchspopulationen nähert man sich immer weiter dem gesuchten Optimum an. Auf diese Weise ist es ohne aufwendige Berechnung von Funktionsgradienten möglich eine Näherung für das globale Optimum zu finden. Es müssen lediglich Funktionswerte berechnet werden; dies allerdings an sehr vielen Stellen.

2.3 Aciditätsbestimmungen in wässrigen Lösungen

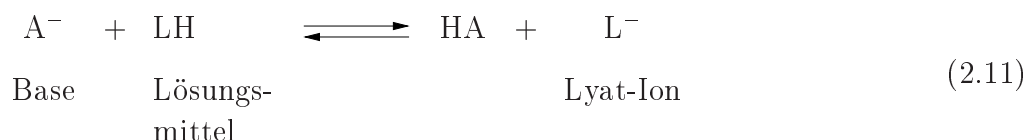
Es gibt verschiedene Definitionen für die Acidität eines Systems. Sehr häufig sagt man einer 80 %-igen Schwefelsäure zu, dass sie stärker sauer sei als eine 5 %-ige Schwefelsäure. Früher hat man jedoch die 80 %-ige Schwefelsäure als weniger sauer bezeichnet, da sie weniger stark dissoziiert ist. Für wässrige Lösungen kennt man den elektrochemischen pH-Wert, der ein Maß dafür darstellt, wie sauer oder basisch eine Lösung ist. Er wird als negativ dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität definiert. Entscheidend für die Stärke einer Säure oder Base ist das Lösungsmittel in dem die Säure oder Base gelöst ist, da die meisten Lösungsmittel selbst oft mehr oder weniger saure oder basische Eigenschaften besitzen. So wird sich in einem basischen Lösungsmittel LH das Gleichgewicht (2.9) einstellen:



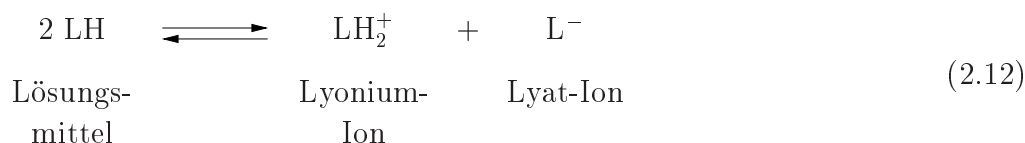
Die Stärke der Säure im Lösungsmittel LH wird durch den K_S -Wert beschrieben.

$$K_S = \frac{a(\text{LH}_2^+) a(\text{A}^-)}{a(\text{HA})} \quad (2.10)$$

Hierbei wird die Lösungsmittelkonzentration als praktisch konstant angesehen und in den K_S -Wert mit einbezogen. In einem sauren Lösungsmittel wird sich entsprechend das Säure-Base-Gleichgewicht (2.11) einstellen:



Die Ermittlung der Säurestärke bzw. des K_S -Wertes ist durch die Säure-Base-Reaktion des Lösungsmittels selbst begrenzt.



Die Eigenionisation des Lösungsmittels gemäß (2.12) spiegelt sowohl die sauren wie auch die basischen Eigenschaften des Lösungsmittels wieder. Ein Maß für Basizität oder Acidität des Lösungsmittels findet sich in der Autoprotolysekonstante wieder.

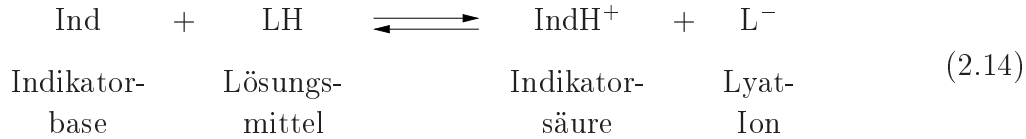
$$K_{\text{auto}} = \frac{a(\text{LH}_2^+) a(\text{L}^-)}{a(\text{LH})^2} \quad (2.13)$$

Für eine Vielzahl organischer Reaktionen, wie z.B. Dehydratisierung von Alkoholen, Etherspaltungen, Additionsreaktionen an Olefinen und Umlagerungsreaktionen spielt die Säurekatalyse eine große Rolle. Diese Edukte enthalten meist Heteroatome, wie N, O, oder S, die zu wenig basisch sind um in wässriger Lösung protoniert zu werden. Hierfür sind oft starke Mineralsäuren notwendig. Die Bestimmung der Acidität dieser Reaktionslösungen ist mittels pH-Wert-Bestimmung nicht mehr möglich. Es ist daher notwendig auf andere Untersuchungsmethoden, wie die Konduktometrie oder die Spektrometrie zur Bestimmung der Säure- und Basekonzentration auszuweichen.

Eine Methode zur Aciditätsbestimmung wurde erstmals 1932 von Hammett und Deyrup vorgestellt; siehe Hammett und Deyrup (1976). Diese Methode verwendet Säure-Base-Indikatoren, deren saure und basische Form sich deutlich in ihrem spektralen Absorptionsverhalten unterscheiden. Deshalb kann das Verhältnis der sauren zur basischen Form des Indikators quantitativ bestimmt werden. Es ist dabei wichtig, dass kleine Indikatormengen für einen signifikanten Messeffekt

ausreichen. So kann gewährleistet werden, dass die Acidität der Lösung durch den Indikator nicht merklich beeinflusst wird. Zur Ermittlung der Protonendonorfähigkeit bzw. -effektivität des Lösungsmittels verwenden Hammett und Deyrup eine Serie von Indikatoren, die sich bezüglich ihrer Basizität unterscheiden, aber von ihrer Struktur her ähnlich sind. Für ihre Messungen in schwefelsaurer Lösung verwenden sie substituierte Nitroaniline.

Analog zu (2.11) lässt sich für eine gegebene Indikatorbase im sauren Lösungsmittel LH folgendes Gleichgewicht formulieren:



Bei Verwendung einer starken Indikatorbase Ind_1 kann die Dissoziationskonstante $K_{\text{Ind}_1\text{H}^+}$ in schwach saurer Lösung mit Hilfe der elektrometrischen pH-Wert-Messung ermittelt werden. Bei hinreichend großer Verdünnung können Konzentrationsgrößen anstatt Aktivitäten verwendet werden. Mit Hilfe der Überlappungsmethode können auch Dissoziationskonstanten $K_{\text{Ind}_2\text{H}^+}$ von stärker sauren Lösungen ermittelt werden. So gilt für eine starke Indikatorbase Ind_1

$$K_{\text{Ind}_1\text{H}^+} = \frac{a(\text{Ind}_1) a(\text{LH})}{a(\text{Ind}_1\text{H}^+) a(\text{L}^-)} = \frac{a(\text{LH})}{a(\text{L}^-)} \frac{c(\text{Ind}_1)}{c(\text{Ind}_1\text{H}^+)} \frac{\gamma(\text{Ind}_1)}{\gamma(\text{Ind}_1\text{H}^+)} \quad (2.15)$$

und für eine schwächere Indikatorbase Ind_2

$$K_{\text{Ind}_2\text{H}^+} = \frac{a(\text{Ind}_2) a(\text{LH})}{a(\text{Ind}_2\text{H}^+) a(\text{L}^-)} = \frac{a(\text{LH})}{a(\text{L}^-)} \frac{c(\text{Ind}_2)}{c(\text{Ind}_2\text{H}^+)} \frac{\gamma(\text{Ind}_2)}{\gamma(\text{Ind}_2\text{H}^+)}. \quad (2.16)$$

Für einen überlappenden Messbereich ist das Verhältnis der Dissoziationskonstanten

$$\frac{K_{\text{Ind}_1\text{H}^+}}{K_{\text{Ind}_2\text{H}^+}} = \frac{c(\text{Ind}_2\text{H}^+) c(\text{Ind}_1)}{c(\text{Ind}_1\text{H}^+) c(\text{Ind}_2)} \frac{\gamma(\text{Ind}_2\text{H}^+) \gamma(\text{Ind}_1)}{\gamma(\text{Ind}_1\text{H}^+) \gamma(\text{Ind}_2)}. \quad (2.17)$$

Der Quotient der Aktivitätskoeffizienten kann für einen begrenzten Bereich in guter Näherung „eins“ gesetzt werden, wenn die beiden Indikatoren Ind_1 und Ind_2 bezüglich ihrer Struktur ähnlich sind. Die Richtigkeit dieser Annahme konnte Hammett erfolgreich für vier Indikatorsysteme zeigen. Es ist somit möglich K_{IndH^+} für verschiedene Indikatorbasen zu berechnen, so dass gilt:

$$K_{\text{IndH}^+} \frac{c(\text{IndH}^+)}{c(\text{Ind})} = \frac{a(\text{LH}) \gamma(\text{Ind})}{a(\text{L}^-) \gamma(\text{IndH}^+)} \equiv h_0 \quad (2.18)$$

Die rechte Seite von (2.18) wird als h_0 definiert. Sie liefert Informationen über die Fähigkeit eines Lösungsmittels protonierend zu wirken. Aufgrund der großen Werteskala, die h_0 einnimmt, wird Gleichung (2.18) logarithmiert und man erhält

$$H_0 \equiv -\log_{10} h_0 = -\log_{10} \left(K_{\text{IndH}^+} \frac{c(\text{IndH}^+)}{c(\text{Ind})} \right) \quad (2.19)$$

oder

$$H_0 = \text{p}K_{\text{IndH}^+} + \log_{10} \frac{c(\text{Ind})}{c(\text{IndH}^+)}. \quad (2.20)$$

Gleichung (2.20) ist bekannt als die *Hammett'sche Aciditätsfunktion*. Die zu ihrer Ermittlung notwendigen Indikatoren, die substituierten Nitroaniline, werden auch als Hammett-Indikatoren bezeichnet. Häufig ist in der Literatur eine andere Schreibweise an Stelle von Gleichung (2.18) zu finden:

$$K_{\text{IndH}^+} \frac{c(\text{IndH}^+)}{c(\text{Ind})} = a_{\text{H}^+} \frac{\gamma(\text{Ind})}{\gamma(\text{IndH}^+)} \equiv h_0 \quad (2.21)$$

Sie resultiert aus der Eigendissoziation der Indikatorsäure. Da der Quotient der Aktivitätskoeffizienten in (2.21) für einen begrenzten Bereich als konstant angesehen werden kann, ist h_0 direkt zur Protonenaktivität proportional. Für verdünnte Säurelösungen wird dieser Quotient sogar „eins“, so dass die H_0 -Funktion den pH-Wert der Lösung wiedergibt.

Neben der H_0 -Funktion existieren weitere Aciditätsfunktionen. Sie unterscheiden sich vor allem dadurch, dass andere Indikatorbasen verwendet werden. Diese decken einen größeren Aciditätsbereich ab und reagieren oftmals empfindlicher auf Änderungen in der Zusammensetzung des Lösungsmittels. Der Grund dafür, dass die Hammettfunktion häufig den Vorrang gegenüber anderen Aciditätsfunktionen erhält ist die Tatsache, dass im Verlauf der Zeit für diese Funktion sehr viel mehr experimentelle Daten ermittelt wurden als für andere Aciditätsfunktionen. Die Anwendung der H_0 -Funktion beschränkt sich hauptsächlich auf Mischungen von Wasser mit verschiedenen starken Säuren. Ein Überblick der Größenordnung der H_0 -Werte für verschiedene Mineralsäuren ist in Tabelle 2.2 gegeben.

Ein Nutzen der Hammett-Funktion liegt darin, dass es eine Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten mit der Hammett-Funktion bei solchen Prozessen geben kann, zu deren Mechanismus eine vorgelagerte Protonierungsreaktion gehört. Die Protonierung verläuft beispielsweise in zwei Schritten:



Säure	H_0	Säure	H_0
H ₂ SO ₄ 50 % in H ₂ O	-3	HF 100 %	-11.5
H ₂ SO ₄ 98 %	-10.44	HSbF ₆ 100 %	-15.2
H ₂ SO ₄ 99 %	-10.84	HSO ₃ Cl 100 %	-13.8
H ₂ SO ₄ 100 %	-11.93	HSO ₃ F 100 %	-15.07
H ₂ SO ₄ + 10 mol-% SO ₃	-13.93	HSO ₃ F + 10 % SbF ₅	-18.94
H ₂ S ₂ O ₇ 100 %	-14.44	HSO ₃ F + 7 % (SbF ₅ +3 SO ₃)	-19.35
HClO ₄ 100 %	-13.0	HF + 4 mol-% SbF ₅	-21.0

Tabelle 2.2: Hammett'sche Aciditätskonstante H_0 -Werte für ausgewählte Säuren

Nach Eyring bildet sich ein aktivierter Komplex $(XH^+)^\ddagger$, der im Gleichgewicht mit dem Edukt (XH^+) steht und dessen Zerfall die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion bestimmt. Die Gleichgewichtskonstante des aktivierten Komplexes ist

$$K_X^\ddagger = \frac{a_{XH^+}^\ddagger}{a_{XH^+}} = \frac{c((XH^+)^\ddagger)}{c(XH^+)} \frac{\gamma_{XH^+}^\ddagger}{\gamma_{XH^+}}. \quad (2.24)$$

Für das vorgelagerte Gleichgewicht gilt entsprechend

$$K_X = \frac{a_{XH^+}}{a_X a_{H^+}} = \frac{c(XH^+)}{c(X)} \frac{\gamma_{XH^+}}{\gamma_X a_{H^+}}. \quad (2.25)$$

Die Reaktionsrate ist durch den Zerfall des aktivierten Komplexes mit

$$r = k^\ddagger c((XH^+)^\ddagger) \quad (2.26)$$

beschreibbar. Durch Ersetzen der Konzentration des aktivierten Komplexes folgt mit (2.25) und (2.24) die Reaktionsrate

$$r = k^\ddagger K_X^\ddagger K_X \frac{\gamma_X}{\gamma_{XH^+}^\ddagger} a_{H^+} c(X), \quad (2.27)$$

mit der die Komponente X katalysiert abreagiert. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion lautet somit

$$k = k^\ddagger K_X^\ddagger K_X \frac{\gamma_X}{\gamma_{XH^+}^\ddagger} a_{H^+}. \quad (2.28)$$

Logarithmiert ergibt sich die folgende Beziehung:

$$\log k = \log(k^\ddagger K_X^\ddagger K_X) + \log a_{H^+} \frac{\gamma_X}{\gamma_{XH^+}^\ddagger}. \quad (2.29)$$

Vergleicht man (2.29) mit der Hammett-Funktion (2.19) unter Berücksichtigung von (2.21), so sind deutliche Analogien zu erkennen. Es ist eine lineare Abhängigkeit zwischen der Hammett-Funktion H_0 und $\log k$ zu erkennen, d.h. die Summe aus der Hammett-Funktion H_0 und $\log k$ ist konstant. Die Verhältnisse der Aktivitätskoeffizienten dürften bei vielen Protonierungsreaktionen in ähnlicher Weise variieren, da sich die beiden Formen um jeweils ein Proton unterscheiden. Tatsächlich zeigt eine Vielzahl von säurekatalytischen Reaktionen diese lineare Abhängigkeit.

2.4 Infrarotspektroskopie

2.4.1 Grundlagen der Infrarotspektroskopie

Physikalische Grundlage der Infrarotspektroskopie ist die Quantenmechanik. Wird eine Probe von elektromagnetischer Strahlung durchsetzt, so werden bestimmte Strahlungsanteile der Energie $E = h\nu$ absorbiert. Die aufgenommene Energie kann je nach Größenordnung in Rotations- oder Schwingungsenergie der Moleküle umgewandelt werden. Die durch Infrarotstrahlung molekular in Gang gesetzten Vorgänge lassen sich durch quantenmechanische Modelle vom Prinzip her beschreiben.

Die IR-Spektroskopie liefert eine Fülle von qualitativen und quantitativen Informationen in nahezu allen Bereichen der Chemie. Fourier-Transformations-Spektrometer bieten gegenüber dispersen IR-Spektrometern immer mehr Anwendungsmöglichkeiten. Durch schnelle Koadditionen von Scans liefern sie in kurzen Zeiten qualitativ hochwertige Spektren mit hohem Signal/Rausch-Verhältnis. Somit lassen sich zum einen dynamische Prozesse gut verfolgen, zum anderen wird der Einsatz lichtschwacher Faseroptiksysteme insbesondere für den mittleren IR-Bereich möglich. Mittels Sonden sind Messungen außerhalb des Standardprobenmessraums zum Verfolgen von chemischen Reaktionen im Reaktor kein Problem mehr. Vorteile sind auch auf dem Gebiet der Qualitätskontrolle zu sehen, wo die IR-Messung direkt im Gebinde erfolgen kann.

2.4.2 Abgeschwächte Totalreflektion

In der Infrarotspektroskopie ist die Transmissionsmessung von Flüssigkeiten die traditionell angewendete Methode. Ein wesentlicher Nachteil hierbei ist, dass die Hauptabsorptionsbanden von Flüssigkeiten bereits bei geringen Schichtdicken größer als 0.1 mm Totalabsorptionen verursachen und daher nicht vollständig quantitativ auswertbar sind. Insbesondere bei wässrigen Lösungen bereitet dieses Probleme.

Eine zur Transmissionsmessung alternative Methode ist die ATR-Spektroskopie (Abgeschwächte Totalreflektion). Das Verfahren wird detailliert bei H. Günzler (1996) beschrieben: Trifft ein IR-Strahl aus einem Medium mit hohem Brechungsindex n_1 in ein optisch dünneres Medium mit niedrigem Brechungsindex n_2 , dann wird der Strahl, wenn der Einfallswinkel den Grenzwinkel der Totalreflektion übersteigt, in das optisch dichtere Medium zurück reflektiert. Ein Teil der elektromagnetischen Energie wird vom optisch dünneren Medium absorbiert und der Rest geringfügig versetzt, wie dies in Abbildung 2.4 zu sehen ist. Dieser Effekt wird als *Goos-Hänchen-Effekt* bezeichnet.

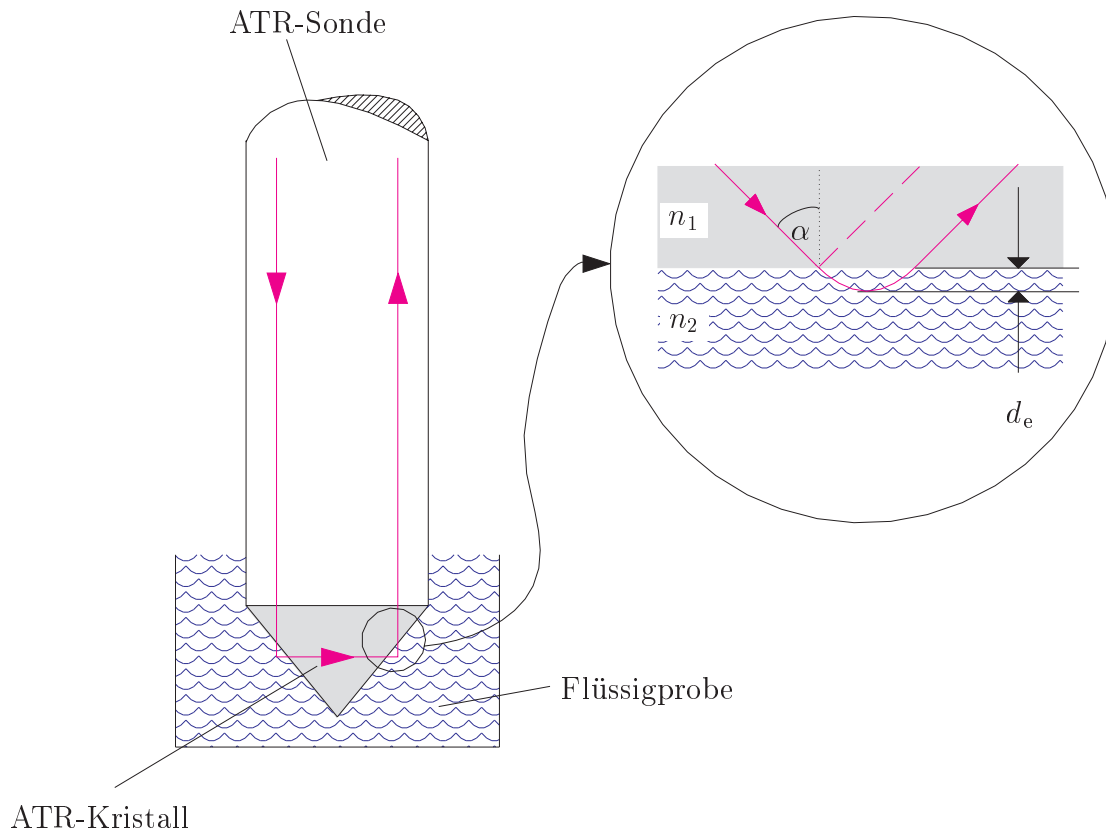


Abbildung 2.4: Prinzip der ATR-Spektroskopie

Bei der ATR-Technik wird ein Infrarotstrahl in einen sogenannten ATR-Kristall eingekoppelt und nach erfolgter einfacher oder mehrfacher Totalreflektion wieder ausgekoppelt. Die mit der Kristalloberfläche in Kontakt gebrachte Flüssigprobe absorbiert einen Teil der Infrarotstrahlung und liefert dadurch ausreichend Information zur Analysenprobe.

Die effektive Eindringtiefe d_e der IR-Strahlung, senkrecht zur Oberfläche des ATR-Kristalls in die Probe kann nach

$$d_e = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (2.30)$$

berechnet werden. Die effektiv durchstrahlte Schichtdicke ist polarisationsabhängig. Da die Messungen in der Regel mit unpolarisierter Strahlung erfolgen, reicht die polarisationsunabhängige Formulierung in (2.30) aus. Die Eindringtiefen betragen üblicherweise 0.5-5 μm . Daher sind auch quantitative Messungen in wässrigen Systemen möglich.

Der Grenzwinkel der Totalreflektion α_0 beträgt

$$\alpha_0 = \arcsin \frac{n_2}{n_1}. \quad (2.31)$$

Die effektive Eindringtiefe lässt sich durch Annäherung an den Grenzwinkel der Totalreflektion α_0 nicht beliebig erhöhen, wie man aus (2.30) zunächst vermuten würde. In Nähe des Grenzwinkels α_0 kommt es zu Spektrenverzerrungen, da der Brechungsindex insbesondere in der Nähe der Probenabsorptionsbanden stark von der Wellenzahl abhängt.

Bei der Kalibrierung einer Bestimmungsmethode ist zu beachten, dass die effektive Schichtdicke von der Wellenzahl, dem Reflektionswinkel und vom Material des ATR-Kristalls abhängt und somit nur für ein bestimmtes Kristallmaterial gültig ist. Bei der Auswahl des Materials eines ATR-Kristalls ist der Transmissionsbereich, die chemische Beständigkeit und der Brechungsindex des Kristalls von entscheidender Bedeutung. Der Brechungsindex n_2 wässriger bzw. organischer Flüssigkeiten befindet sich in der Regel in einem relativ engen Intervall $1.3 < n_2 < 1.5$. Daher muss der Brechungsindex des ATR-Materials n_1 wesentlich höher sein, damit für gegebenen Reflektionswinkel α Totalreflektion auftreten kann.

Im Unterschied zu Transmissionsmessungen ist der nutzbare Spektralbereich für die ATR-Spektroskopie begrenzt. Der mittlere Infrarotbereich liefert noch ausreichend intensive Spektren, wogegen es für den NIR-Bereich aufgrund der zu kleinen spektralen Eindringtiefe keinen Anwendungsbereich mehr gibt.

Soll die ATR-Messung bei erhöhter Temperatur erfolgen, so ist zu beachten, dass nur (Halbleiter-) Materialien mit größerer Bandlücke geeignet sind, da ansonsten Absorptionen durch freie Elektronen im ATR-Kristall auftreten würden.

Innere Streuung und Absorption durch Elektronen, die von Defekten in der Glasstruktur herrühren, bzw. Verunreinigungen mit Wasser und wasserstoffhaltigen Verbindungen sind Prozesse, die die Lichtausbreitung behindern und somit die Signalleitung dämpfen. Diese Dämpfung ist sehr hoch, der erreichbare Energiedurchsatz liegt knapp über 10 Prozent. Dadurch ist die Länge der Transferoptik, d.h. die Länge der Zuleitung von der Strahlungsquelle bis zur Sonde, deutlich

begrenzt. Für hohe Signalintensitäten sind daher Hohlleiter den optischen Fasern vorzuziehen.

2.4.3 Quantitative Spektrenaussagen

Die Auswertung von IR-Spektren zur quantitativen Konzentrationsbestimmung von Analysenproben erfolgt auf der Grundlage des *Lambert-Beer'schen Gesetzes*. Nach diesem gilt

$$E(\nu) = \log_{10} \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \varepsilon(\nu) c d, \quad (2.32)$$

wobei $E(\nu)$ die Extinktion bei Wellenzahl ν , $\varepsilon(\nu)$ der molare dekadische Extinktionskoeffizient, c die Konzentration und d die Schichtdicke bezeichnen. Für eine gegebene Schichtdicke und geringe bis mittlere Konzentrationen erhält man einen linearen Zusammenhang zwischen Extinktion E und Konzentration c der zu untersuchenden Komponente. Für höhere Konzentrationen ist das Lambert-Beer'sche Gesetz (2.32) jedoch nicht mehr exakt gültig. Aufgrund von starken Wechselwirkungen der Moleküle untereinander erhält man einen nichtlinearen Zusammenhang. In diesem Fall kann für einen relativ engen Konzentrationsbereich die durch Linearisierung erhaltenen Beziehung

$$a = kc + k_0 \quad (2.33)$$

verwendet werden. Um Verwechslung mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz zu vermeiden wird hier, wie auch im Folgenden, die vom englischen Wort „absorbance“ abgeleitete Bezeichnung $a(\nu)$ für die Extinktion verwendet.

Um auch für solche Konzentrationsbereiche quantitative Ergebnisse mittels IR-Spektroskopie zu erhalten, ist es notwendig, eine Kalibrierkurve aufzunehmen. Die Kalibrierung sollte dabei den Bereich der zu vermessenden Proben einschließen, um Extrapolationsfehler zu vermeiden. Die daraus resultierende Kurve wird dann mittels Anpassung von k und k_0 durch die Beziehung (2.33), d.h. mit einem linearen Anteil und einem von Null verschiedenen Offset beschrieben. Durch den Offset werden konstante spektrale Anteile („Rauschen“) eliminiert und somit eine deutlich bessere Anpassung ermöglicht.

Verschiedene Fehlerquellen können sowohl die Kalibrierung als auch die Vorhersagbarkeit der Analysenprobe beeinflussen. Dazu zählen z.B. Nichtlinearitäten des Detektors, die Strahlendivergenz im Probenraum, die spektrale Auflösung und die Thermostatisierung des Spektrometers. Weitere Fehlerquellen können von der Probe und der Küvette kommen. Hier sind unterschiedliche Schichtdicken, Reflexions- und Interferenzeffekte, Temperaturschwankungen und thermische Emission der Probe sowie Nichtparallelität der Küvettenfenster zu nennen. In vielen Fällen ist daher eine Übertragung der Kalibrierfunktion auf andere Spektrometer und Küvetten nicht möglich.

2.5 Chemometrische Methoden

2.5.1 Allgemeines

Unter Chemometrie versteht man die Extraktion chemisch relevanter Information aus chemischen Daten mit Hilfe von mathematischen Methoden aus der Statistik und Numerik. Der Einsatz der IR-Spektroskopie in der quantitativen Analyse hat durch Weiterentwicklung in der Chemometrie klar an Bedeutung gewonnen. So ist es im Gegensatz zu früher nicht mehr notwendig isolierte Banden für die Analyse heranzuziehen, da die univariate Analysenmethode durch multivariate Analysenmethoden ersetzt worden ist. Hierdurch sind umfangreichere und verbesserte Aussagen bezüglich der Analysenprobenzusammensetzung möglich. Im folgenden sollen die hier relevanten multivariaten chemometrischen Methoden erläutert werden.

2.5.2 „Classical-Least-Squares-(CLS)-Methode“

Zunächst soll gezeigt werden, wie mit Hilfe der (CLS)-Methode Konzentrationsbestimmungen auf der Basis von Spektraldaten mit mehreren, teilweise überlappenden Absorptionsbanden erfolgt. Ausgehend vom Lambert-Beer'schen Gesetz gilt für die Extinktion in Stoffsystemen mit kleinen Konzentrationen das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} a(\nu_1) &= k_{11}(\nu_1)c_1 + k_{12}(\nu_1)c_2 + \dots + k_{1n}(\nu_1)c_n \\ a(\nu_2) &= k_{21}(\nu_2)c_1 + k_{22}(\nu_2)c_2 + \dots + k_{2n}(\nu_2)c_n \\ &\vdots \\ a(\nu_m) &= k_{m1}(\nu_m)c_1 + k_{m2}(\nu_m)c_2 + \dots + k_{mn}(\nu_m)c_n. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Dabei werden n Spezies und m Wellenzahlen betrachtet. In Matrixnotation wird (2.34) zu

$$\begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_{11} & k_{12} & \cdots & k_{1n} \\ k_{21} & k_{22} & \cdots & k_{2n} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ k_{m1} & k_{m2} & \cdots & k_{mn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_n \end{bmatrix}, \quad (2.35)$$

oder kurz

$$\mathbf{a} = \mathbf{K}\mathbf{c}. \quad (2.36)$$

Dabei müssen die zunächst unbekannten Koeffizienten k_{mn} durch Kalibrierung auf das betrachtete Stoffsystem bestimmt werden. Im Prinzip lassen sich zur Kalibrierung Reinkomponentenspektren heranziehen, jedoch empfiehlt es sich entsprechende Mischstandards, d.h. Mehrkomponentenmischungen mit bekannter

Zusammensetzung, zu verwenden. Vielfach kommt es bei den Komponenten zu Wechselwirkungen untereinander und mit dem Lösungsmittel. Dieses führt zu unerwünschten Einflüssen bezüglich der Absorptionsbanden (Verbreiterung, Verschiebung, etc.). Die Koeffizientenmatrix K wird aus mehreren Messungen mittels Least-Squares-Fit bestimmt. Werden Messungen für l Mischstandards durchgeführt, so erhält man analog zu (2.34) die Matrixgleichung

$$\begin{bmatrix} a_1^1 & a_1^2 & \cdots & a_1^l \\ a_2^1 & a_2^2 & \cdots & a_2^l \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ a_m^1 & a_m^2 & \cdots & a_m^l \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_{11} & k_{12} & \cdots & k_{1n} \\ k_{21} & k_{22} & \cdots & k_{2n} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ k_{m1} & k_{m2} & \cdots & k_{mn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^1 & c_1^2 & \cdots & c_1^l \\ c_2^1 & c_2^2 & \cdots & c_2^l \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ c_n^1 & c_n^2 & \cdots & c_n^l \end{bmatrix} \quad (2.37)$$

oder

$$\mathbf{A} = \mathbf{K}\mathbf{C}. \quad (2.38)$$

Da \mathbf{A} und \mathbf{C} meist keine quadratischen Matrizen sind, wird (2.38) zunächst mit der Transponierten von \mathbf{C} multipliziert:

$$\mathbf{A}\mathbf{C}^t = \mathbf{K}\mathbf{C}\mathbf{C}^t. \quad (2.39)$$

Multiplikation beider Seiten mit der Inversen der quadratischen Matrix $(\mathbf{C}\mathbf{C}^t)$ ergibt

$$\mathbf{K} = \mathbf{A}\mathbf{C}^t(\mathbf{C}\mathbf{C}^t)^{-1}. \quad (2.40)$$

Dabei ist zu beachten, dass die Matrix $\mathbf{C}\mathbf{C}^t$ nur invertierbar sein kann, falls die Bedingung $l \geq n$ erfüllt ist. Das heißt, es müssen mindestens so viele Mischungen zum Kalibrieren verwendet werden, wie Spezies gemessen werden sollen. Die Konzentrationen der zur Kalibrierung verwendeten Spezies in Stoffsystemen mit unbekannter Zusammensetzung können dann aus den vermessenen Absorptionsspektren mittels

$$\mathbf{c} = (\mathbf{K}^t\mathbf{K})^{-1}\mathbf{K}^t\mathbf{a} \quad (2.41)$$

berechnet werden, falls die Matrix $\mathbf{K}^t\mathbf{K}$ invertierbar ist. Hierzu ist $m \geq n$ die notwendige Bedingung. Also müssen mindestens so viele Wellenzahlen vermessen werden, wie Spezies gemessen werden sollen. Die Berechnung der Inversen in (2.40) und (2.41) kann oft sehr zeitaufwendig sein und ist mit Rundungsfehlern behaftet. Außerdem ist der für höhere Konzentrationen notwendige Offset k_0 aus (2.33) noch nicht berücksichtigt. Die Probleme können jedoch z.T. vermieden werden, wenn die nach der Konzentration aufgelöste Form

$$c = pa + p_0 \quad (2.42)$$

verwendet wird.

2.5.3 „Inverse-Least-Squares-(ILS)-Methode“

Die Form der obenangegebenen Erweiterung des Lambert-Beer'schen Gesetzes für n Spezies lautet

$$\begin{bmatrix} c_1^1 & c_1^2 & \cdots & c_1^l \\ c_2^1 & c_2^2 & \cdots & c_2^l \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ c_n^1 & c_n^2 & \cdots & c_n^l \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_{10} & p_{11} & p_{12} & \cdots & p_{1j} \\ p_{20} & p_{21} & p_{22} & \cdots & p_{2j} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ p_{m0} & p_{m1} & p_{m2} & \cdots & p_{mn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 & \cdots & 1 \\ A_1^1 & A_1^2 & \cdots & A_1^l \\ A_2^1 & A_2^2 & \cdots & A_2^l \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ A_m^1 & A_m^2 & \cdots & A_m^l \end{bmatrix} \quad (2.43)$$

oder in Kurzform

$$\mathbf{C} = \mathbf{P}\mathbf{A}. \quad (2.44)$$

Zur Bestimmung der unbekannten Koeffizienten p_{mn} durch Kalibrierung, ist hier nur eine Matrixinvertierung notwendig. Durch Ausgleichsrechnung (*Least-Squares*) erhält man

$$\mathbf{P} = \mathbf{C}\mathbf{A}^t(\mathbf{A}\mathbf{A}^t)^{-1}. \quad (2.45)$$

Vergleicht man die *ILS*-Methode mit der *CLS*-Methode, so besitzt die inverse Formulierung einige Vor- und Nachteile:

- Es ist nur eine Matrixinvertierung notwendig (geringere Rechenzeit, weniger Rundungsfehler).
- Im Gegensatz zur *CLS*-Methode ist es möglich nur eine Konzentration zu bestimmen, ohne dass die komplette Zusammensetzung der Kalibrierproben bekannt sein muß.
- Die Invertierung der Matrix in (2.45) wird bei großer Anzahl spektraler Daten zu rechenzeitintensiv.
- Die Anzahl der Kalibrierstandards muss größer als die Anzahl der verwendeten Wellenzahlen sein (notwendig für die Invertierbarkeit von $\mathbf{A}\mathbf{A}^t$).

Probleme bei beiden Methoden treten dann auf, wenn die Spektren stark verwechselt sind oder untereinander linear abhängig sind. Deshalb ist eine große Anzahl signifikanter und eine entsprechend große Anzahl an Standards notwendig.

Beide Verfahren erfordern aufwendige Matrixinversionen. Um diesen Aufwand zu verringern wird bei den sogenannten Faktorenanalyseverfahren die Kalibrationsmatrix zerlegt. Diese Verfahren gehören werden „*full-spectrum methods*“ genannt und sollen im Folgenden erläutert werden.

2.5.4 „Principal-Component-Analysis-(PCA)-Methode“

In der PCA-Methode, die auch als Hauptkomponentenmethode bezeichnet wird, wird die ursprüngliche Kalibrationsmatrix in zwei Matrizen zerlegt. Dazu werden die Eigenvektoren der Matrix \mathbf{X} bestimmt. Die Eigenvektoren spannen ein neues

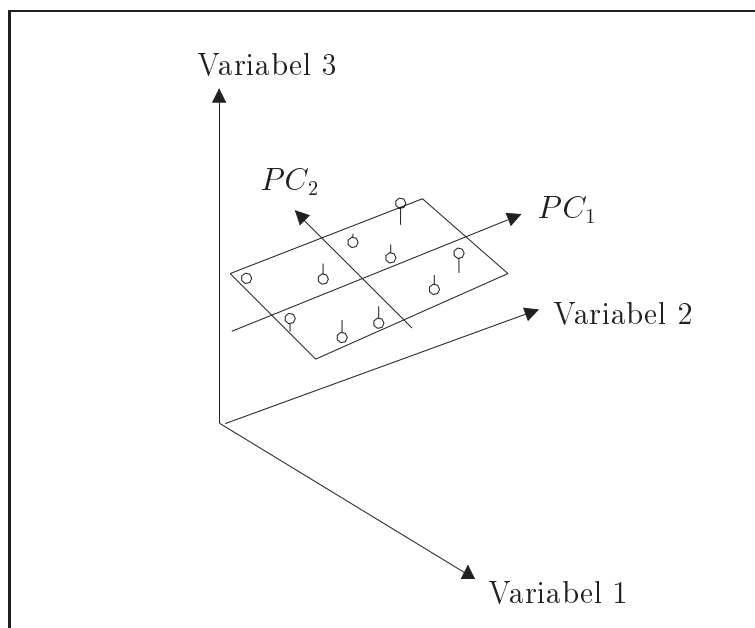


Abbildung 2.5: Zerlegung einer Datenmatrix mittels PCA

Koordinatensystem auf, wobei die Richtung der neuen Achsen so gewählt ist, das möglichst viele signifikante Informationen der Objekte (Proben) enthalten sind. Die Richtung der i neuen Achsen werden auch als Principal Components (\mathbf{PC}_i) bezeichnet.

$$\mathbf{X} = (\mathbf{A}\mathbf{A}^t) = \mathbf{T}\mathbf{B} + \mathbf{E} \quad (2.46)$$

\mathbf{T} ist eine $m \times r$ Matrix, deren Elemente in der Chemometrie als „Scores“ bezeichnet werden. Die einzelnen Elemente der $r \times n$ Matrix \mathbf{B} werden als „loadings“ bezeichnet. Dabei sind die Reihen r , die Eigenvektoren der Datenmatrix \mathbf{X} . Die Eigenvektoren sind nach Größe der Eigenwerte sortiert, beginnend mit dem größten Eigenwert. Der erste Vektor (Faktor) enthält somit die Hauptinformation des Systems. \mathbf{E} berücksichtigt die Fehler des Modells. Begrenzt man sich lediglich auf eine geringe Anzahl wichtiger Eigenvektoren, so führt dieses zu einer Datenreduktion ohne Verlust signifikanter Information.

2.5.5 „Principal-Component-Regression-(PCR)-Methode“

Die *PCR* -Methode, auch Hauptkomponentenregression genannt, bedient sich der PCA-Methode. Hier wird die Datenmatrix zunächst gemäß PCA in eine endliche reduzierte Anzahl an **PC**'s zerlegt und dann durch eine multivariate Regressionsmethode angepasst (Abbildung 2.6). So wird beispielsweise zur Berechnung der

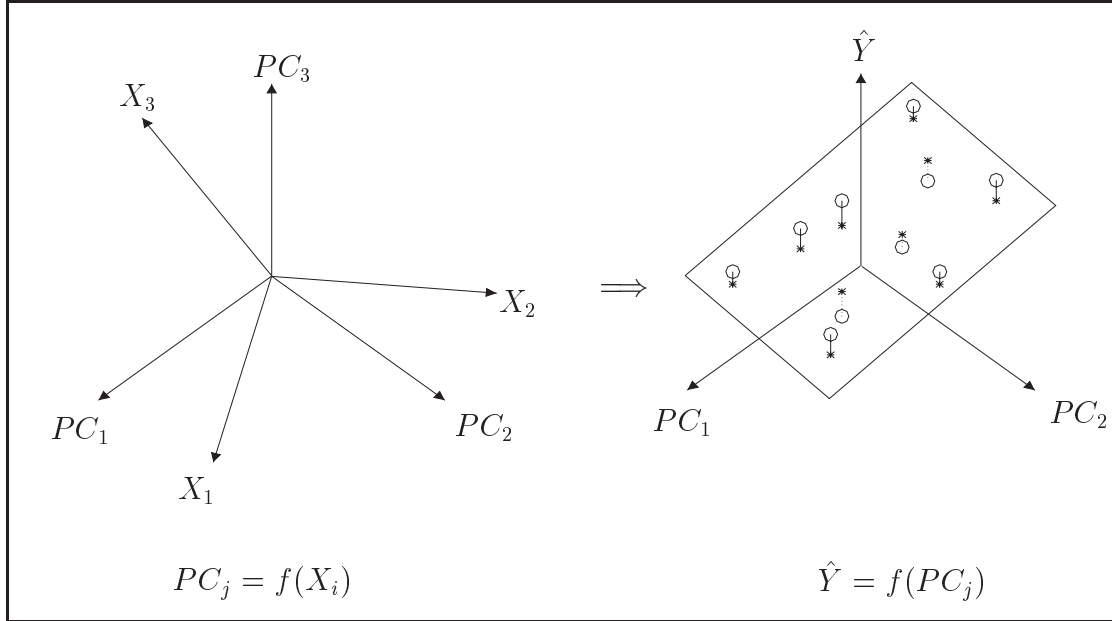


Abbildung 2.6: Schema der *Principal Component Regression*

P-Matrix beim ILS-Verfahren nicht die „rohe“ Datenmatrix verwendet, sondern eine durch PCA erzeugte reduzierte Datenmatrix. Die zu invertierende Matrix **X** ist somit sehr viel schneller zu berechnen:

$$\mathbf{X} = (\mathbf{A}\mathbf{A}^t) = f(\mathbf{P}\mathbf{C}_i) \quad (2.47)$$

Nachteilig ist jedoch, dass beispielsweise spektrale Daten eine hohe Gewichtung erhalten können, jedoch unkorreliert zu den Konzentrationen stehen.

2.5.6 „Partial-Least-Squares-(PLS)-Methode“

Im Gegensatz zur PCR-Methode werden bei der PLS-Methode nicht nur spektrale Daten als Eingangsdaten für die Datentransformation verwendet. Es werden zusätzlich Konzentrationsdaten in der Berechnung berücksichtigt (Abbildung 2.7). Das so berechnete Modell ist für die Vorhersage unbekannter Konzentrationen sehr viel geeigneter, da nur solche Daten stark gewichtet werden, bei denen beispielsweise Absorptionsänderungen stark mit Konzentrationsänderungen korreliert

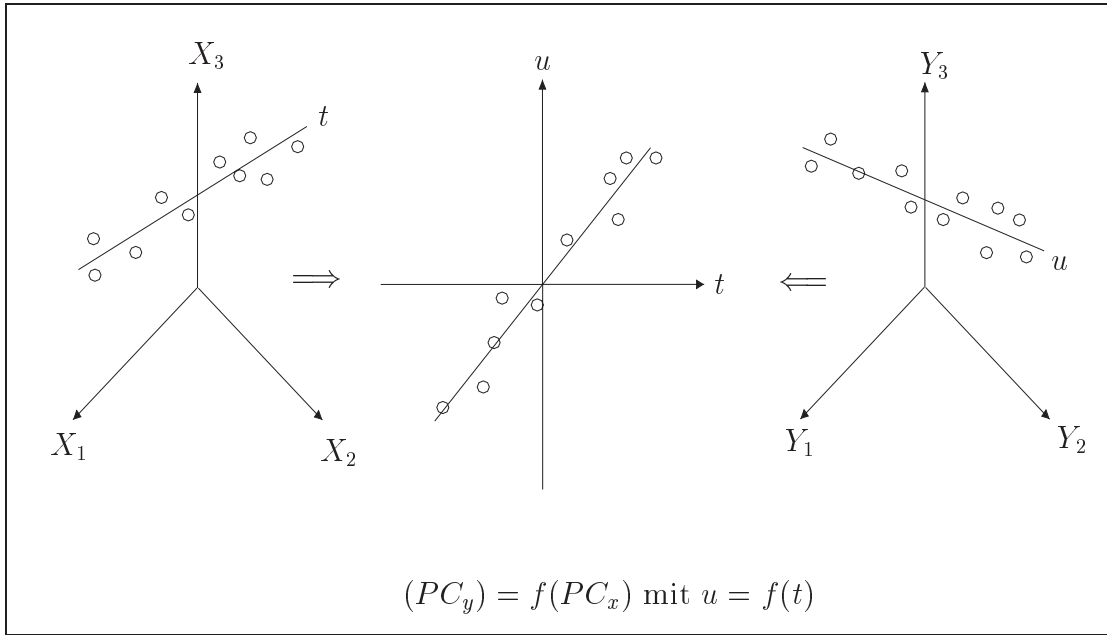


Abbildung 2.7: Schema der PLS-Methode

sind. Das PLS-Modell beruht wiederum auf der Berechnung einer eingeschränkten Inversen. Dazu wird \mathbf{X} in die Matrizen \mathbf{U} , \mathbf{B} und \mathbf{V} zerlegt:

$$\mathbf{X} = \mathbf{UBV}^t \quad (2.48)$$

\mathbf{U} und \mathbf{V} sind orthogonale, reguläre Matrizen und lassen sich daher trivial invertieren (Eltermann, 1969):

$$\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}^t \quad \text{und} \quad (\mathbf{V}^t)^{-1} = \mathbf{V} \quad (2.49)$$

Als Startwert für \mathbf{V} wird für die PLS-Routine gewählt:

$$\mathbf{V} = \frac{\mathbf{X}^t \cdot \mathbf{Y}}{||\mathbf{X}^t \cdot \mathbf{Y}||} \quad (2.50)$$

\mathbf{U} , \mathbf{B} und \mathbf{V} wird dabei stets verbessert. \mathbf{B} ist eine Matrix, die nur wenig von „0“ verschiedene Elemente enthält. Da ferner gilt, dass die Inverse des Produkts regulärer Matrizen gleich dem Produkt der invertierten Matrizen ist (Eltermann, 1969), ist \mathbf{X} einfach und rechenzeitschonend invertierbar. Da die PCA-Zerlegung sowohl der X-Matrix (Spektren) als auch der Y-Matrix (Konzentrationen) abhängig voneinander erfolgt, kann der Einfluss großer irrelevanter Datenmengen auf die Kalibrierung vermieden werden.

Die Hauptunterschiede zwischen CLS, ILS und den Faktorenmethoden PCA, PCR und PLS besteht darin, wie sie mit nicht korrelierbaren Fehler, wie zum Beispiel spektralem Rauschen umgehen.

Die Berechnungen nach der PLS-Methode erfolgt in dieser Arbeit mit der kommerziell erhältlichen Software OPUS-QUANT2 (Spektroskopiesoftware, 1997).

2.5.7 Datenvorbehandlungsmethoden

Zur Datenvorbehandlung gehört grundsätzlich eine Vorauswahl der Spektren, d.h. visuell als fehlerhaft erkennbare Spektren müssen aussortiert werden. Diese können z.B. durch ein falsch geladenes Backgroundspektrum, unzureichende Reinigung der Messsonde oder durch Temperaturdrift entstanden sein. Solche Fehler sind meist offensichtlich, so dass sie in der Regel bemerkt werden und die fehlerhaften Spektren gelöscht werden können.

Oftmals sind Messungen der gleichen Probe nicht reproduzierbar. Geringe Basislinienoffsets und -drifts sowie minimal unterschiedliche Schichtdicken, IR-Streulichte effekte und Intensitätsunterschiede der Strahlungsquelle können durch mathematische Datenvorbehandlungsmethoden kompensiert werden. Weitere Details findet man bei Brereton (1990).

3 Experimentelles

3.1 Versuchsaufbau

Die Dehydratisierung von tert. Butanol (TBA) zur Gewinnung von Isobuten wird nach dem Schwefelsäureverfahren durchgeführt. Aus Versuchen im Batch-Reaktor konnten folgende Erkenntnisse gewonnen werden (Steinkemper, 1995):

- Isotherme Reaktionsbedingungen sind kaum einstellbar.
- Das durch die Reaktion gebildete Isobuten reagiert im geschlossenen System schnell weiter. Es kommt zu der Ausbildung einer Oligomerenphase, in der Isobuten gut löslich ist.
- Es kommt zur Ausbildung eines Dreiphasensystems mit stetig anwachsender Oligomerenphase. Diese ist nur mit aufwendiger Analytik und hohem apparativem Aufwand messtechnisch erfassbar.
- Durch Umsetzung von TBA kommt es zur Aufkonzentrierung der Schwefelsäure in der wässrigen Phase. Die Oligomerenbildung wird hierdurch begünstigt.

Aus den oben angeführten Gründen wird für die Untersuchung der Reaktionskinetik die kontinuierliche Betriebsweise gewählt. Die Abbildung 3.1 zeigt die Versuchsanlage mit den wesentlichen Komponenten zur Messwerterfassung und Probenahme. Bei dem Reaktionsgefäß handelt es sich um ein doppelwandiges Glasgefäß. Der Reaktor kann so mit dem Flüssigkeitsthermostaten (Typ Julabo MH5) auf Reaktionstemperatur thermostatisiert werden. Der Reaktorausgang ist in entsprechender Höhe angebracht, wodurch das Flüssigvolumen auf etwa 66 ml begrenzt wird. Die Durchmischung der Reaktionsmasse erfolgt mit einem Magnetrührer.

Ein Rückflusskühler (Kühler 1) sorgt für intensive Kühlung, so dass lediglich Isobuten passieren kann und die Edukte im System verbleiben. Ebenso dient ein Ausgangskühler (Kühler 2) zur Kühlung der flüssigen Reaktionsprodukte. Beide Kühler werden über den Kyröstaten (Haake D8) betrieben und erreichen im kontinuierlichen Reaktionsbetrieb eine Kühltemperatur von unter 5°C. Der Kühler 2

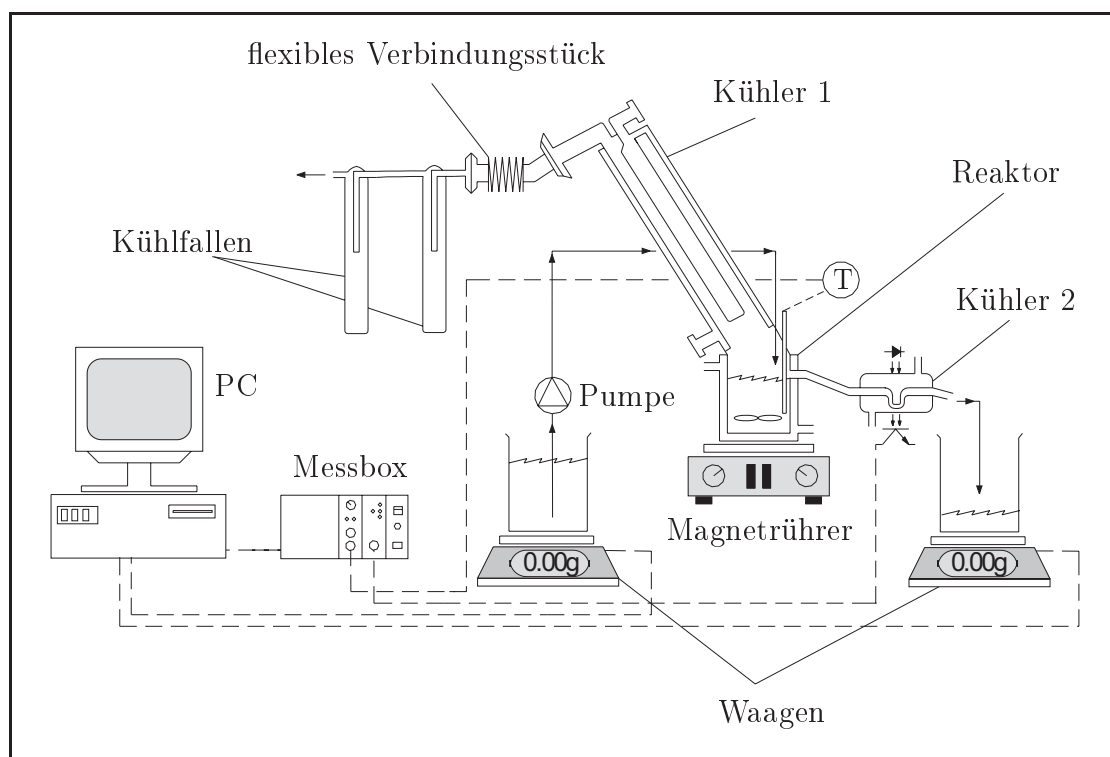


Abbildung 3.1: Versuchsaufbau zur Ermittlung der Reaktionskinetik für die TBA-Dehydratisierung

am Ausgang ist notwendig um die Reaktion möglichst schnell zu stoppen bzw. zu verlangsamen. Er enthält ein als „Siphon“ gebogenes Glasröhrchen. Dadurch kann stets nur Flüssigkeit aus dem Reaktor abfließen und ein Gasaustritt wird verhindert. Zur Ermittlung der hydrodynamischen Verweilzeit ist ein optischer Messwertaufnehmer am Ausgangskühler montiert. Dieser registriert kleinste Intensitätsunterschiede, damit sogenannte Sprung- oder Impulsantwortfunktionen eines optischen Tracers vermessen werden können.

Die gesamte Apparatur besteht aus Glas, wobei die einzelnen Elemente, wie Rückfluss- und Auslaufkühler mit für Isobuten geeigneten Dichtungen (Teflon) versehen sind. Aus einem Vorratsgefäß erfolgt die Einspeisung des Feeds in den Reaktor. Der Feedtransport erfolgt mittels einer Schlauchpumpe (Viton-Schlauch). Über Waagen am Reaktoreingang und -ausgang werden die Massenströme aufgezeichnet. Flüssigproben können am Ausgang von Kühler 2, und Gasproben können über das Zuschalten der Kühlfallen am Rückflusskühler genommen werden. Sämtliche Messwerte gelangen zu einem Messumformer, der die Signale an die Analog/Digital-Wandlerkarte eines Computers (PC) weiterleitet.

3.2 Versuchsdurchführung

3.2.1 Ansetzen der Reaktionslösung

Das Ansetzen der Reaktionslösung bzw. Feedlösung muss sehr sorgfältig erfolgen. Damit Reaktionen von TBA und einsetzende Oligomerenbildung verhindert werden können, wird die Reaktionslösung bei Temperaturen unterhalb von -4°C angesetzt. Um die durch Mischungswärme hervorgerufene Temperaturänderung möglichst gering zu halten, wird vorgekühlte Schwefelsäurelösung bekannter Konzentration sukzessive mit kleinen Mengen t-Butanol versetzt.

Die Massenanteile sowohl der wässrigen Schwefelsäurelösung als auch der mit TBA versetzten Reaktionslösung werden durch Titration (Titrino) bestimmt. Aus der Änderung des Massenanteils lässt sich dann entsprechend die Zusammensetzung der Reaktionslösung berechnen. Es gilt

$$m_A = mw_A^0 = (m + m_T)w_A \quad (3.1)$$

$$m_T = mw_W^0 = (m + m_T)w_W, \quad (3.2)$$

und

$$w_T = \frac{m_T}{m + m_T} \Leftrightarrow \frac{1}{w_T} = 1 + \frac{m}{m_T}. \quad (3.3)$$

Durch Auflösen von (3.1) nach $\frac{m}{m_T}$ und Einsetzen in (3.3) erhält man

$$\frac{w_A}{w_A^0 - w_A} = \frac{1}{w_T} - 1. \quad (3.4)$$

Umgeformt führt dies schließlich zu

$$w_T = 1 - \frac{w_A}{w_A^0}. \quad (3.5)$$

Der Wasseranteil lässt sich aus der Massenerhaltung

$$w_W = 1 - w_A - w_T \quad (3.6)$$

bestimmen. Mit (3.5) folgt

$$w_W = \frac{w_A}{w_A^0} - w_A. \quad (3.7)$$

Die Reaktionslösungen und Proben können selbst gekühlt nur wenige Stunden gelagert werden, da ansonsten messbare chemische Veränderungen auftreten. Bei einer Lagerung der Proben über 3-4 Tage bei -20°C in der Kühltruhe konnten Änderungen der Schwefelsäure von 1-2 wt-% („weight percent“) festgestellt werden. Daher müssen sie noch am gleichen Tag vermessen werden.

3.2.2 Der Rührkesselreaktor im Reaktionsbetrieb

Konzentrationsmessungen der Schwefelsäure in Abbildung 3.2 zeigen, dass sich die Massenanteile der Schwefelsäure nach etwa 42 Minuten nur noch im geringen Maße verändern. Der Betriebszustand des CSTRs kann danach als hydrodynamisch stationär angesehen werden. Deshalb erfolgt die Flüssig- und Gasprobennahme bei allen folgenden Versuchen erst nach 45 Minuten Betriebszeit. Pro Versuch werden

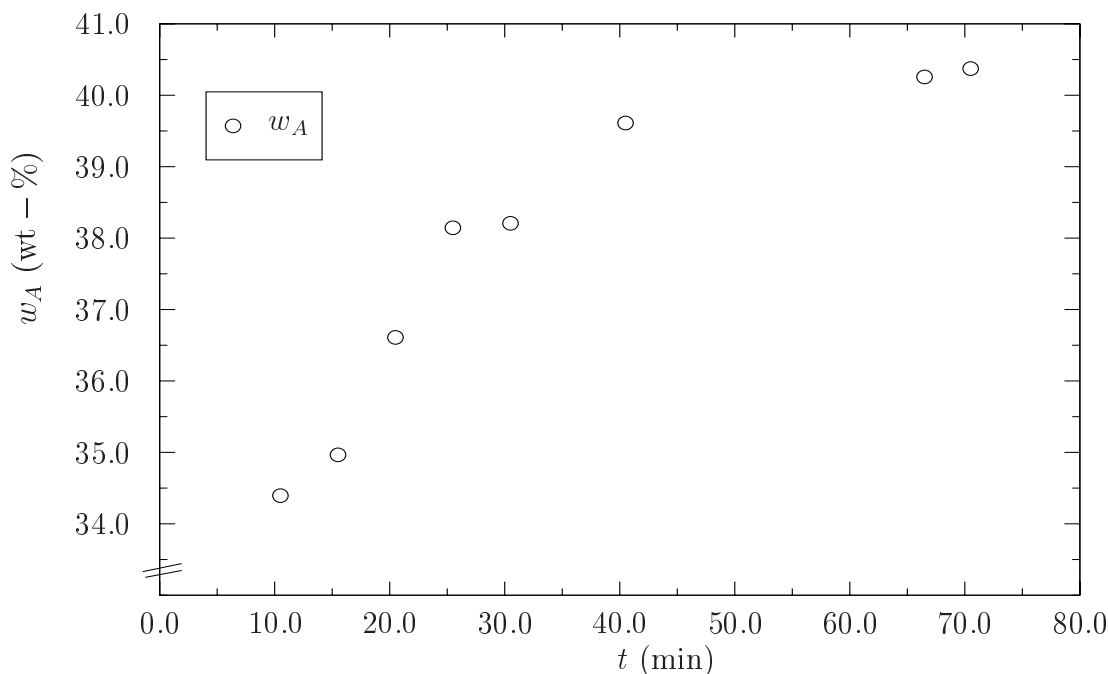


Abbildung 3.2: Zeitlicher Verlauf der Schwefelsäurekonzentration beim Anfahren des CSTR

jeweils eine Feedprobe am Eingang und zwei Flüssigproben am Reaktorausgang genommen. Durch Zuschalten der Kühlfallen kann ebenso eine Gasprobe entnommen werden. Flüssigproben und Gasprobe werden nach Entnahme in flüssigem Stickstoff abgekühlt.

Nach der Probennahme wird zur Ermittlung der hydrodynamischen Verweilzeit eine Markierungssubstanz (Kongorot, Tracereigenschaft im Anhang A.2) als Sprungmarkierung in den Feed gegeben. Die Detektion des Tracers erfolgt dann am Reaktorausgang, indem konzentrationsbedingte Intensitätsunterschiede von einem Fototransistor (siehe Anhang A.1) registriert werden.

Zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und deren Temperaturabhängigkeit wird die Reaktion bei drei verschiedenen Temperaturen verfolgt. Dabei werden dieselben Feedzusammensetzungen bei allen Temperaturen verwendet. Es wird mit folgenden Einstellungen gearbeitet:

- Feedstrom: $\approx 30 \text{ g/min}$
- Feedtemperatur: Raumtemperatur ($20 - 25^\circ\text{C}$)
- Feedzusammensetzung: $w_A=10 - 35 \text{ wt} - \%$, $w_T=34 - 82 \text{ wt} - \%$
- Reaktionstemperaturen: $T=63^\circ\text{C}$, 68°C und 73°C
- Thermostattemperatur: $\approx 80 - 150^\circ\text{C}$.

Höhere Reaktionstemperaturen sind unter Normaldruck nicht einstellbar, da sonst die Reaktionsmischung ihren Siedepunkt erreicht. Dieser befindet sich je nach Schwefelsäurekonzentration bei Temperaturen oberhalb von 80°C . Die Reaktionstemperatur kann lediglich durch Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration im Feed gesteigert werden, was wiederum die Oligomerenbildungsrate erhöht und deshalb nicht erwünscht ist.

3.2.3 Verweilzeitmessung im Reaktionsbetrieb

Die Verweilzeit wird nach der Probennahme im stationären Betrieb des CSTR ermittelt. Durch Zugabe eines Tracers (Kongorot, im sauren tief blau, siehe Anhang A.2) als Verdrängungsmarkierung und anschliessender Aufnahme der Tracerkonzentration am Reaktorausgang kann beispielsweise der in Abbildung 3.3 dargestellte Verlauf gemessen werden. Die Originalwerte sind mit starken Ausreißern behaftet, wofür unterschiedliche Ursachen möglich sind: Der Fototransistor arbeitet in einem relativ breiten Spektralbereich (siehe Anhang A.1), so dass sich Umgebungslichteinflüsse (Leuchtstoffröhren) bei der Verweilzeitmessung negativ auswirken. Da der Betrieb mit einer breitbandigen Strahlungsquelle zu einer Übersteuerung des Fototransistors führt, muss eine engbandige Strahlungsquelle eingesetzt werden. Desweiteren muss diese Lichtquelle mit Gleichstrom betrieben werden, da sonst ein störendes Netzbrummen überlagert ist. Da die Verweilzeitmessung durch den Glaskörper des Ausgangskühlers erfolgt, ist Wasserkondensatbildung auf der Kühloberfläche als weitere Fehlerquelle zu vermeiden.

Ausreißereliminierung und Normierung der Messwerte führt zu der in Abbildung 3.4 dargestellten Anpassung der Systemsprungantwort. Dazu wurde die allgemeine CSTR-Sprungantwortfunktion

$$c(t) = c_0 \left(1 - \exp \left[-\frac{(t - t_0)}{\tau} \right] \right) \quad \text{für } t \geq t_0, \quad c(t) = 0 \quad \text{für } t < t_0, \quad (3.8)$$

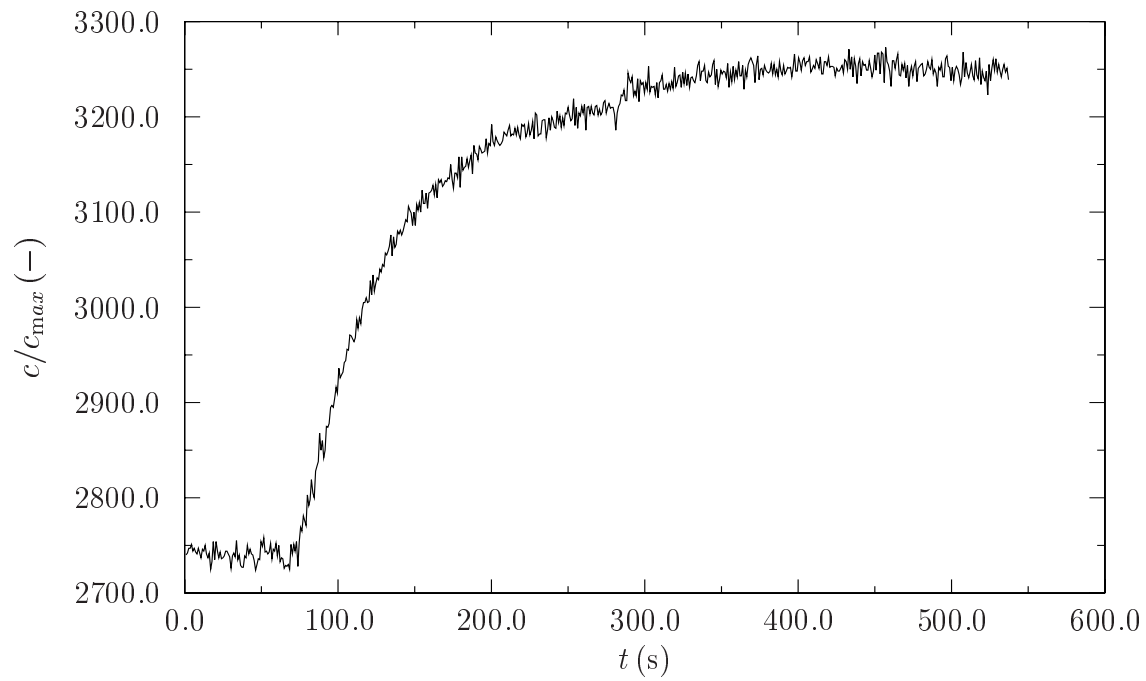


Abbildung 3.3: Verlauf der Tracerkonzentration (Originalwerte)

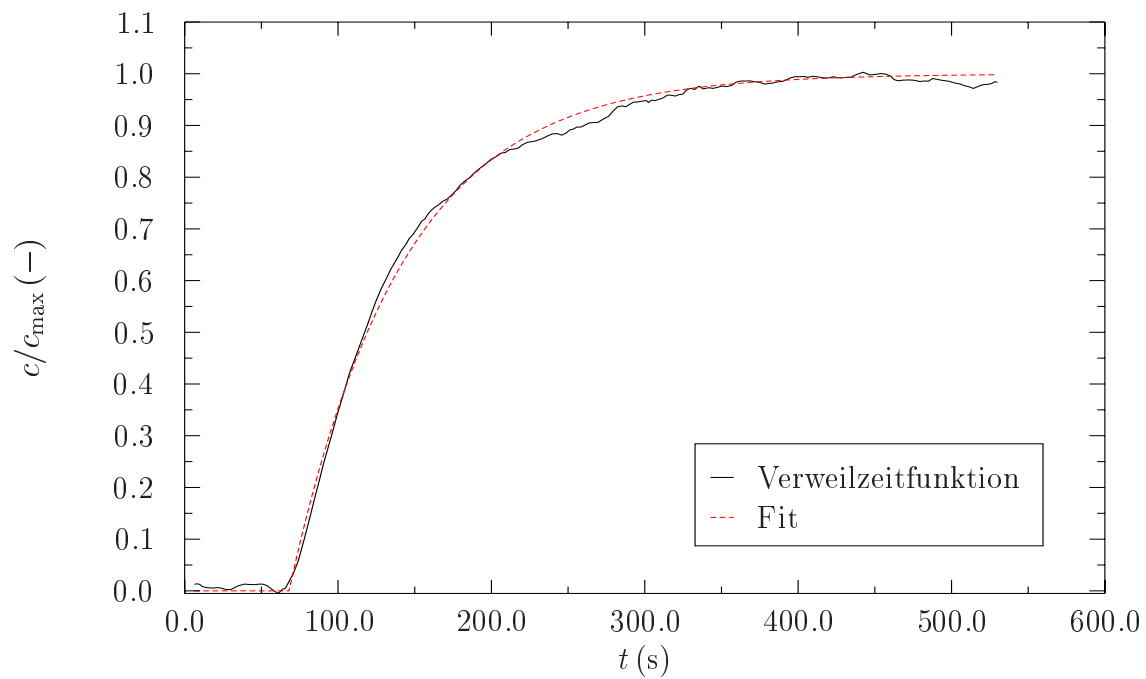


Abbildung 3.4: Fit der normierten Verweilzeitsummenfunktion

an die experimentell gemessene Antwortfunktion angepasst. Die so bestimmte Verweilzeit wird für jeden Versuch separat ermittelt.

3.3 Analytik der Flüssigphase

3.3.1 Infrarotspektroskopische Analyse

Die Analytik der Flüssigphase bereitet aufgrund der vorhandenen Schwefelsäure Probleme und schränkt daher den Bereich der instrumentellen Untersuchungsmethoden stark ein. Als besonders geeignet hat sich hier die infrarotspektroskopische Analyse der Flüssigproben erwiesen. Insbesondere wird hier eine spezielle Probentechnik, die *Abgeschwächte Totalreflektion* (ATR), verwendet. Wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, werden durch diese Probentechnik Totalabsorptionen vermieden und somit eine quantitative Auswertung der Spektren ermöglicht.

Die meisten ATR-Kristalle zeigen nur schlechte Resistenz gegenüber stärkeren Mineralsäuren. Dadurch ist man auf bestimmte Materialien beschränkt, die zumeist sehr teuer sind und sehr oft eine Einschränkung im Messbereich mit sich bringen. Der hier eingesetzte ATR-Kristall besteht aus Zirkoniumoxid und ist im Spektralbereich 2000 cm^{-1} aufwärts einsetzbar.

Die Aufnahme eines IR-Spektrums verwertet nur einen dünnen Flüssigkeitsfilm an der Kristalloberfläche. Daher bereiten zweiphasige Flüssigsysteme Probleme, denn eine organische Phase (hier: DIB-Phase) führt zur Benetzung des Kristalls und liefert ein vollkommen falsches IR-Spektrum. Die wässrige Phase wird also nicht mehr „erkannt“. Die Spektren sind temperaturabhängig und sind von den jeweiligen Komponentenspektren überlagert bzw. je nach Schwefelsäurekonzentration stark verschoben. Daher ist zur Bestimmung der Flüssigphasezusammensetzung mittels der ATR-Spektroskopie eine Kalibrierung auf unterschiedliche Probenzusammensetzungen bei jeweils gleicher Temperatur erforderlich.

Nach der in Abschnitt 2.5.6 dargestellten chemometrischen Methode wird ein PLS-Modell entwickelt, mit welchem aus den Analysenspektren die Probenzusammensetzung ermittelt werden können. Zur Kontrolle werden alle Flüssigproben mit Natronlauge titriert (Titrino), so dass eine Beurteilung des PLS-Modells möglich ist.

3.3.2 Kalibrierung und Erstellung des PLS-Modells

Die Berechnungen der PLS-Methode erfolgten in dieser Arbeit mit dem kommerziell erhältlichen Programm OPUS-QUANT2 (Spektroskopiesoftware, 1997).

Zur Kalibrierung müssen Proben bekannter Zusammensetzung vorliegen. Dabei ist es im vorliegenden Fall sinnvoll, als Konzentrationsmaß Massenanteile zu verwenden, da diese temperaturunabhängig sind. Ebenso reduziert sich aufgrund

der Massenerhaltung die Anzahl der zu kalibrierenden Komponenten. Zur Kalibrierung werden TBA und Schwefelsäure in Form verschiedener Mischstandards gewählt.

Als Eichstandards werden die Feedproben verwendet, deren Zusammensetzung (siehe Abschnitt 3.2.1) bekannt ist. Alle Proben werden bei 4°C temperiert und vermessen. Diese Temperatur ist in einer noch vertretbaren Zeit erreichbar. So sind messbare Veränderungen durch Reaktion nahezu auszuschließen.

Mit der Methode „*leave out one and predict*“ (*cross-validation*) können schlechte Messungen innerhalb einer Gruppe von Spektralmessungen erkannt werden. Dabei wird die Qualität eines einzelnen Spektrums geprüft, indem unter Verwendung aller übrigen Spektren eine Anpassungsrechnung durchgeführt wird und das ausgelassene Spektrum vorhergesagt wird. Solange die Zahl der insgesamt verwendeten Spektren groß ist, kann durch eine schlechte Vorhersage ein einzelnes Ausreißer-Spektrum erkannt werden.

Ein wichtiger Punkt bei der Erstellung eines PLS-Modells ist die Datenvorbehandlung. Mit Spektren, die mit unterschiedlichen Offsets der Basislinien behaftet sind, ist es in der Regel nicht möglich, ein befriedigendes Kalibrationsmodell zu erstellen. Daher werden die Daten vorher normiert und zentriert. Nach Auswahl der entsprechenden Wellenzahlbereiche erfolgt die Berechnung des PLS-Modells.

3.3.3 Dichteermittlung der Reaktionsmischung

Die Dichte der Reaktionsmischung wird mit einem Dichteschwinger (Fa. Paar, Typ: DMA 50) ermittelt. Zur Messung wird die Substanz in ein an den offenen Enden eingespanntes U-förmiges Rohr eingefüllt. Dieses U-Röhrchen wird auf elektronischem Wege zu einer periodischen Schwingung angeregt. Aus der gemessenen Eigenfrequenz bzw. der Schwingungsdauer des Schwingungsgebildes wird die Dichte der Substanz ermittelt.

Da auf diese Weise die Masse des an der Schwingung teilnehmenden Volumens gemessen wird, ist weder eine Wägung noch eine Volumenbestimmung notwendig. Viskosität und Flüchtigkeit des Präparates beeinflussen das Messergebnis nicht. Jedoch ist darauf zu achten, dass die zu untersuchende Flüssigkeit blasenfrei ins U-Rohr gebracht wird, bzw. keine Bläschen während der Messung entstehen. Das U-Rohr muss mindestens bis zu den Einspannstellen (welche sich in Ruhe befinden) mit Präparat gefüllt sein. Eine Überfüllung ist für die Messung belanglos.

Die Kalibrierung des Dichteschwingers erfolgt mit Luft und Wasser als Eichsubstanzen. Die Dichte einer Messprobe kann dann nach

$$\rho = a(T^2 - b) \quad \text{mit} \quad a = \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}} - \rho_{\text{Luft}}}{T_{\text{H}_2\text{O}}^2 - T_{\text{Luft}}^2}, \quad b = T_{\text{Luft}}^2 - \frac{\rho_{\text{Luft}}}{a} \quad (3.9)$$

bestimmt werden. Die Herleitung von (3.9) ist dem Anhang A.5 zu entnehmen.

4 TBA-Dehydratisierung - Modellentwicklung

4.1 Allgemeines

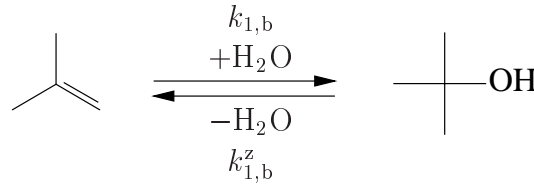
Die Beschreibung der TBA-Dehydratisierung basiert bei bisherigen Modellen auf einfachen Regressionsbeziehungen mit wenigen Parametern. Häufig geht dies jedoch zu Lasten der Realitätsnähe des Modells. Für bestimmte Fragestellungen sind Regressionsmodelle daher nicht aussagekräftig genug. Deshalb sind oft Erweiterungen bzw. Neuformulierungen der bisherigen Modelle notwendig.

Die Dehydratisierung von t-Butanol wird bei Bienek durch einen Regressionsansatz beschrieben. Im Folgenden wird dieses Modell erläutert und durch eine ausführlichere Formulierung des Reaktionsmechanismus erweitert. Die Anpassung der so neu gewonnenen Reaktionsmodelle an simulierte Daten des Bienek-Regressionsmodells soll zu einem erweiterten Verständnis über den Ablauf der Dehydratisierung führen.

4.2 Modellansatz nach Bienek

Bienek (1991) untersuchte das Reaktionssystem Wasser, t-Butanol, Schwefelsäure. Er ermittelte die Kinetik der Hydratisierung von Isobuten im Temperaturbereich 258K - 298K und in Abhängigkeit unterschiedlicher Zusammensetzungen der Flüssigphase. Dabei bediente er sich sogenannter Relaxationsexperimente; die Methode ist in Abschnitt 2.1.2 beschrieben.

In einem geschlossenen System wird das sich einstellende Gleichgewicht (Abbildung 4.1) zwischen Isobuten und t-Butanol durch Injektion definierter Mengen an Isobuten gestört. Das System wird somit in einen Nicht-Gleichgewichtszustand versetzt.

**Abbildung 4.1:** Reaktionsgleichgewicht bei Bienek

Die erneute Einstellung des Gleichgewichtszustands wird durch Aufnahme des Druckverlaufes, sowie durch kontinuierliche Vermessung des Isobutengehaltes in der Gasphase verfolgt. Bienek gewinnt durch Lösung der entsprechenden Bilanzgleichung aus den Relaxationsverläufen die Henrykonstante He und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{1,b}$ der Isobutenhydratation. In einem zweiten Experiment wird die Gleichgewichtskonstante K_0 der Isobuten-Absorption bestimmt. Sie stellt das Verhältnis der TBA-Konzentration in der Flüssigphase zur Isobutenkonzentration in der Gasphase dar:

$$K_0 = \frac{c_T^l}{c_1^g}. \quad (4.1)$$

Mit Hilfe von K_0 und He kann die Gleichgewichtskonstante der Reaktion mit

$$K_b = K_0 He = \frac{c_T^l}{c_1^g} \frac{c_1^g}{c_1^l} = \frac{c_T^l}{c_1^l} \quad (4.2)$$

berechnet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{1,b}^z$ der Rückreaktion lässt sich über die Gleichgewichtskonstante mit folgenden Beziehungen berechnen:

$$k_{1,b}^z = \frac{k_{1,b}}{K_b}. \quad (4.3)$$

Die Abhängigkeit der Modellgrößen F_i von der Zusammensetzung beschreibt Bienek nach folgendem Regressionsansatz:

$$F_i(T_0) = b_{i1} + b_{i2}c_A + b_{i3}c_T + b_{i4}c_Ac_T + b_{i5}c_A^2 + b_{i6}c_T^2. \quad (4.4)$$

Die Größe F_i steht in dieser Gleichung für den untersuchten physiko-chemischen Parameter ($k_{1,b}$, He oder K_0) bei der Temperatur T_0 .

Die Regressionskoeffizienten $b_{i1} - b_{i6}$ sind bei Bienek tabellarisch aufgeführt. Die Temperaturabhängigkeit der F_i beschreibt Bienek mit einem Arrhenius-Ansatz, dessen Aktivierungsgrößen Q_i ebenfalls zusammensetzungsabhängig sind und mit einem Regressionsansatz nach (4.4) beschrieben werden können. Somit ergibt sich nach Bienek:

$$F_i(T) = F_i(T_0) e^{-Q_i \frac{1}{T}}. \quad (4.5)$$

Mit den von Bienek gewonnenen Daten kann die schwefelsauer katalysierte tert. Butanol-Dehydratisierung beschrieben werden. Jedoch sind die Regressionsmodelle nur begrenzt extrapolierbar und nicht auf Grundlage des Reaktionsmechanismus interpretierbar. Weiterhin sind diese Daten lediglich für den Raumtemperaturbereich gültig. Die Nebenproduktbildung ist für diesen Temperaturbereich zu vernachlässigen. Zum besseren Verständnis der Reaktion und deren Nebenproduktbildung und für die Anwendbarkeit in einem höheren Temperaturbereich ist eine Erweiterung des Modells notwendig.

4.3 Oligomerenbildung nach Allenbach

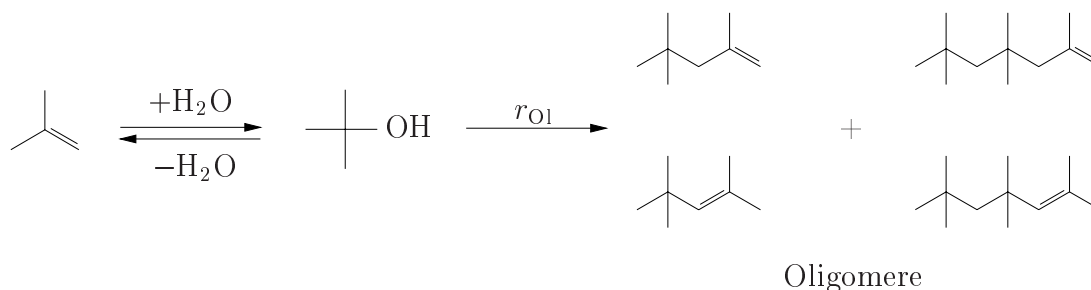


Abbildung 4.2: Oligomerenbildung nach Allenbach

Allenbach (1978) beschreibt die Oligomerenbildung des Isobutens ebenfalls basierend auf Regressionsmodellen. Die Oligomeren in Abbildung 4.2 werden dabei größtenteils durch die Diisobutene und Triisobutene beschrieben. Für die Rate der Oligomerenbildung erhält er

$$r_{OI} = k(T) \varphi(c_T^0, c_A^0) \Phi(c_T, c_A) \quad (4.6)$$

mit

$$\begin{aligned} \lg k(T) &= 25.81 - \frac{6539}{T}, \\ \lg \varphi(c_T^0, c_A^0) &= 12.6 (0.414 c_T^0 - 1) \lg c_A^0 - 38.5 \lg c_T^0, \\ \Phi(c_T, c_A) &= c_T^2 c_A^7. \end{aligned}$$

Die Kinetik ist stark von der Schwefelsäurekonzentration und von den Anfangskonzentrationen abhängig. Er verwendet die titrimetrisch ermittelte Schwefelsäurekonzentration anstelle einer Aciditätsgröße, wie die von Hammett angegebene Aciditätsfunktion. Daher geht die Säurekonzentration mit der 7. Potenz in die Formalkinetik ein. Wie in Tabelle 4.2 zu erkennen ist, unterscheidet sich der Untersuchungsbereich von dem bei Bienek.

	Bieneke	Allenbach	
c_A^0	3.5 - 4.5	6.5 - 8.6	mol/L
c_T^0	4.0 - 7.0	3.0 - 5.1	mol/L
T	298 - 308	295 - 383	K

Tabelle 4.1: Untersuchungsbereiche von Bieneke und Allenbach

Daher sind die Daten bei Bieneke und bei Allenbach nicht gemeinsam verwendbar. Jedoch können diese Daten bei der Entwicklung eines verbesserten mechanistischen Modells hilfreich sein.

4.4 Die Hammett'sche Aciditätsfunktion

Zur Beschreibung von Aciditäten in wässrigen, verdünnten Lösungen dient oft der elektrometrische pH-Wert als Messgröße. Für z.B. Mineralsäurelösungen und organische Lösungen hoher Konzentration erweist sich die *Hammett'sche Säurefunktion* als nützlich.

Die Protonendonorfähigkeit eines Lösungsmittels, hier als aktive Protonenkonzentration c_P definiert, lässt sich nach Hammett folgendermaßen beschreiben:

$$c_P = 10^{-H_0} = a_{H^+} \frac{\gamma(\text{Ind})}{\gamma(\text{IndH}^+)}. \quad (4.7)$$

Gleichung (4.7) gilt nur für den Messbereich, in dem das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten von Indikatorbase zu -säure nahezu konstant ist (s. Abschnitt 2.3).

H_0 ist die sogenannte Hammett-Konstante, die für jedes zu untersuchende System vermessen werden muss. Hierzu werden dem System schwache Indikatorbasen zugesetzt, die in der protonierten Form ein anderes Absorptionsverhalten als in der deprotonierten Form zeigen. Mit Hilfe der Photometrie können so Aussagen über die Lage des Protonengleichgewichts gewonnen werden.

Die Hammett'schen H_0 -Werte, die Friedrich (1978) bereits für das System TBA/Wasser/Schwefelsäure ermittelt hat, sind dem Anhang B zu entnehmen. Zwei Datensätze sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Es lässt sich dabei gut erkennen, dass eine Annäherung der H_0 -Funktionen oberhalb einer Schwefelsäurekonzentration von 3 mol/L durch Geradenfunktionen möglich ist. Sie können durch eine Geradenschar der Form

$$-H_0 = \alpha c_A + \beta \quad (4.8)$$

dargestellt werden. Dabei sind α und β wiederum Regressionsfunktionen, die in Abhängigkeit der TBA/Wasser-Konzentrationsverhältnisse dargestellt werden. Die Verläufe dieser Regressionsfunktionen sind in Abbildung 4.4- 4.5 dargestellt.

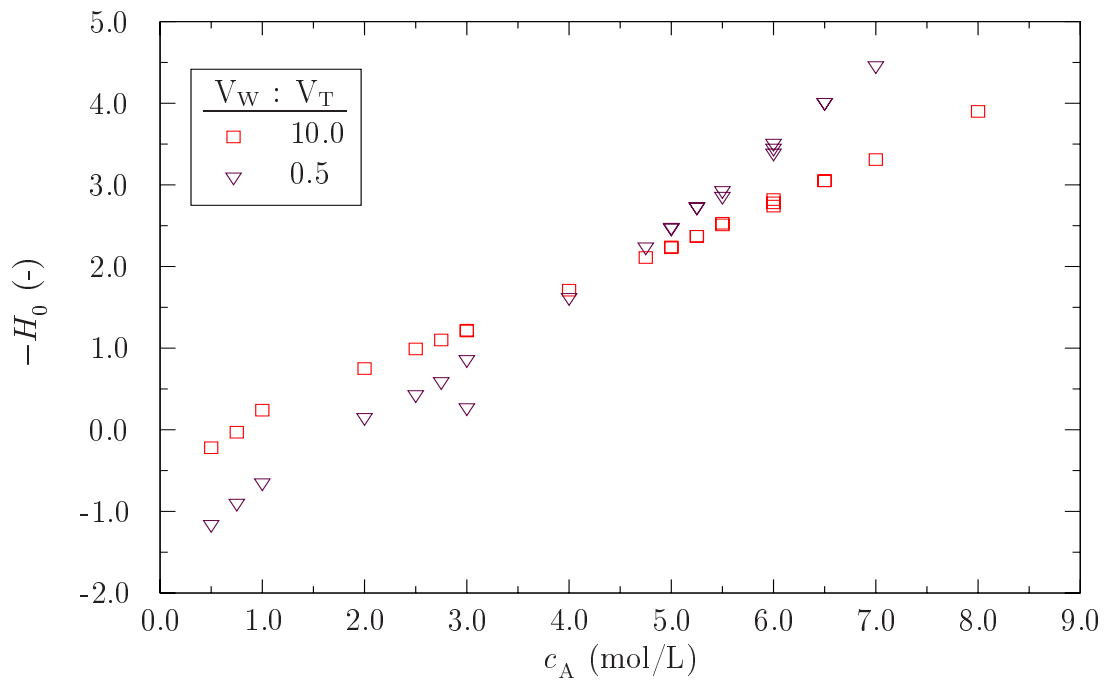


Abbildung 4.3: Abhängigkeit der H_0 -Funktion von der Schwefelsäurekonzentration

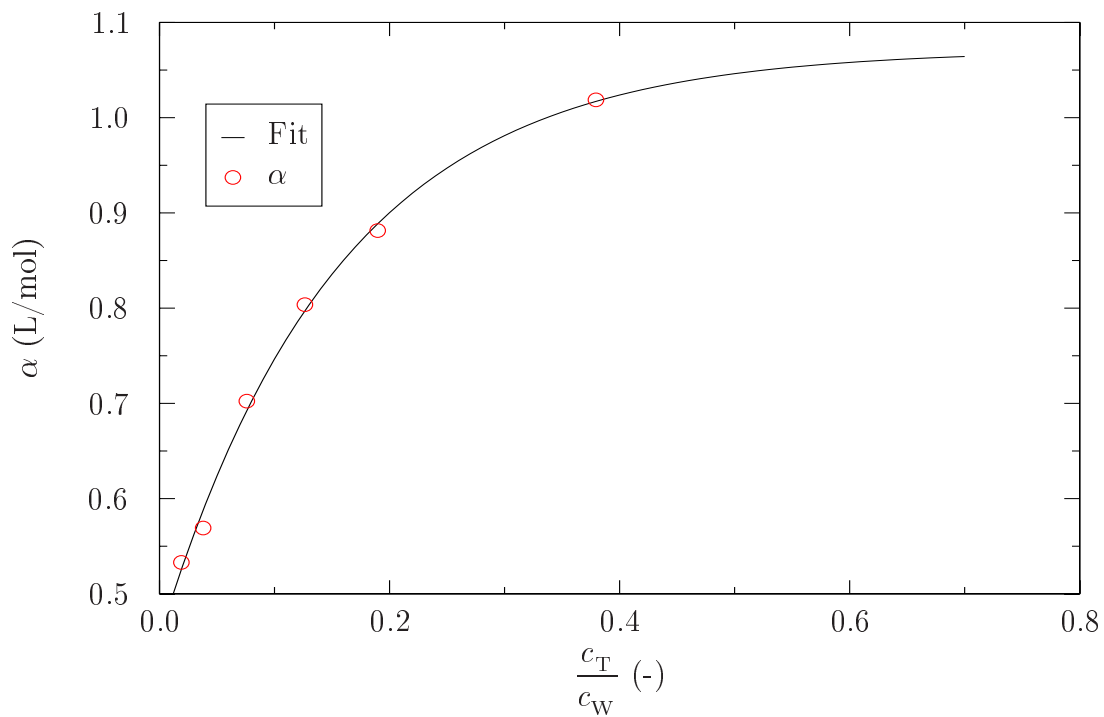


Abbildung 4.4: Verlauf von α abhängig vom Konzentrationsverhältnis TBA/Wasser

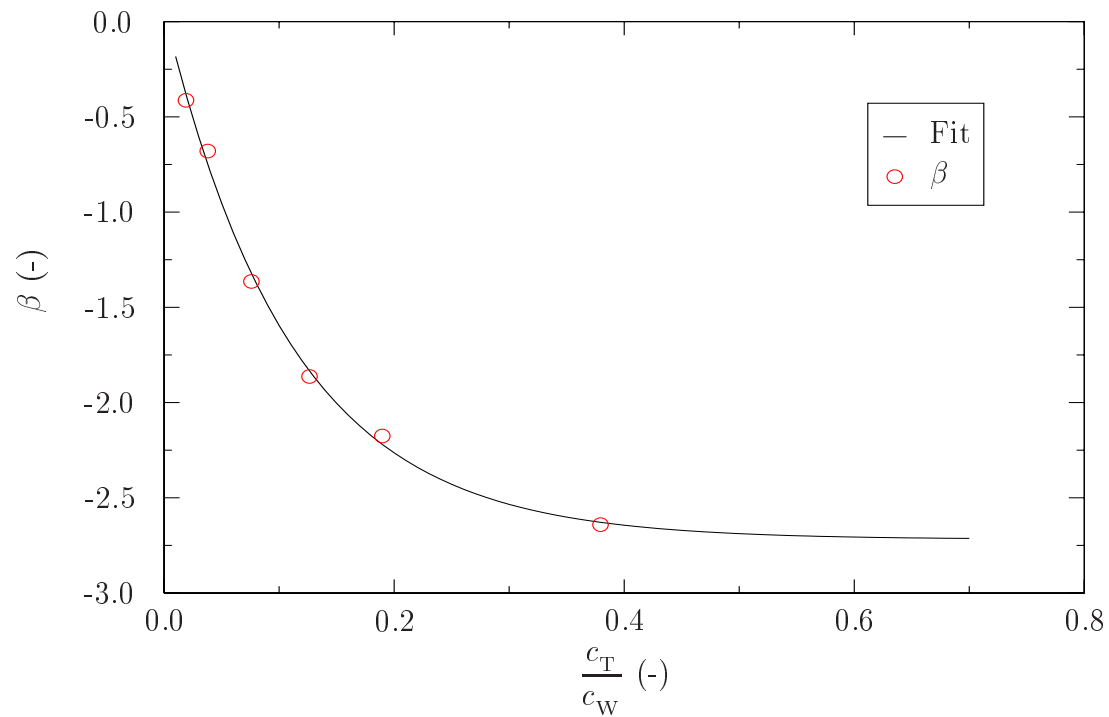


Abbildung 4.5: Verlauf von β abhängig vom Konzentrationsverhältnis TBA/Wasser

Aufgrund der Messpunkte gelten sie im Bereich:

$$\frac{c_T}{c_W} \leq 0.4 \quad (4.9)$$

Dehnt man diesen Bereich zu höheren c_T/c_W -Werten hin aus, so kann durch Extrapolation von α und β auf Grenzwerte geschlossen werden. Die Funktionen α und β werden durch folgende Ansätze beschrieben:

$$\alpha = 1.071 - 0.616 \exp \left[-6.41 \frac{c_T}{c_W} \right], \quad (4.10)$$

$$\beta = -2.718 + 2.755 \exp \left[-8.69 \frac{c_T}{c_W} \right]. \quad (4.11)$$

Abbildung 4.6 zeigt, dass die Acidität des Systems mit Hilfe dieser Beziehungen gut wiedergegeben werden kann.

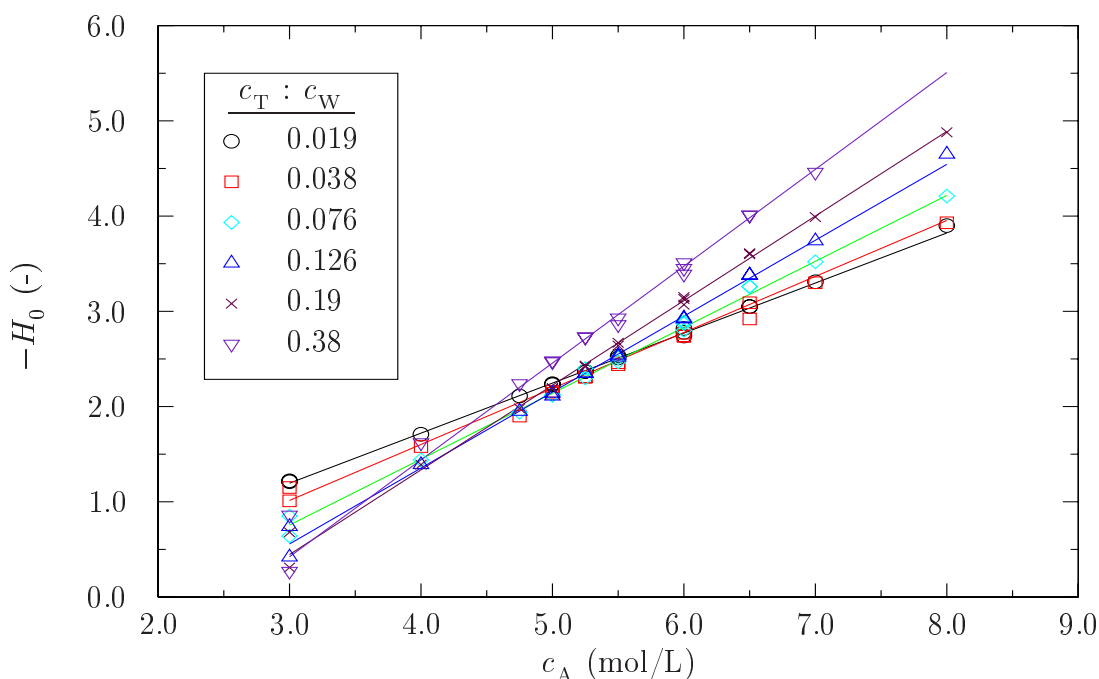


Abbildung 4.6: Abhängigkeit der H_0 -Funktion von der Schwefelsäurekonzentration

4.5 Das DTBE-Modell

Beruhend auf Untersuchungen von Xu und Antal (1994), die die Dehydratisierung von TBA in überhitztem, flüssigen Wasser bei 250°C untersuchten, wird hier ein Mechanismus postuliert, der ebenso Di-t-butylether (DTBE), sowie dessen protonierte Form als Intermediate enthält.

DTBE konnte bereits synthetisiert und bezüglich der thermodynamischen Eigenschaften charakterisiert werden (Fenwick, 1975; Smutny und Bondi, 1961). In wässrigen und sauren Lösungen erweist es sich als instabil. Bei gaschromatographischen Untersuchungen von Smutny und Bondi (1961) konnte ebenso die Hydrolyse des DTBE zu TBA und Isobuten beobachtet werden. Die Hydrolyse fand auf einer alten TEG-Säule (Triethylenglykol) statt. Auf einer neuen TEG-Säule konnte dieser Effekt allerdings nicht beobachtet werden. Smutny führt diese Beobachtungen auf saure Zentren der alten Säule zurück, die durch Alterung entstanden sind.

In Abbildung 4.7 ist der hier verwendete Reaktionsmechanismus dargestellt. Ausgehend vom TBA (c_T) wird dieser in schwefelsaurer Lösung protoniert (c_2) und spaltet unter Bildung eines t-Butylkations (c_3) Wasser ab. Dieses Carboniumion kann auf zwei verschiedenen Wegen weiterreagieren. Es kann unter Eliminierung eines Protons direkt Isobuten bilden oder durch Addition eines weiteren TBA-Moleküls den protonierten Ether (c_4) bilden. Die protonierte Form (c_4) wird als im Gleichgewicht mit der unprotonierten Form (DTBE, c_E) vorliegend formuliert.

DTBE kann in weiteren Folgereaktionen durch Zerfall Isobuten und TBA bilden oder durch Hydrolyse zwei Ausgangsmoleküle TBA zurückbilden.

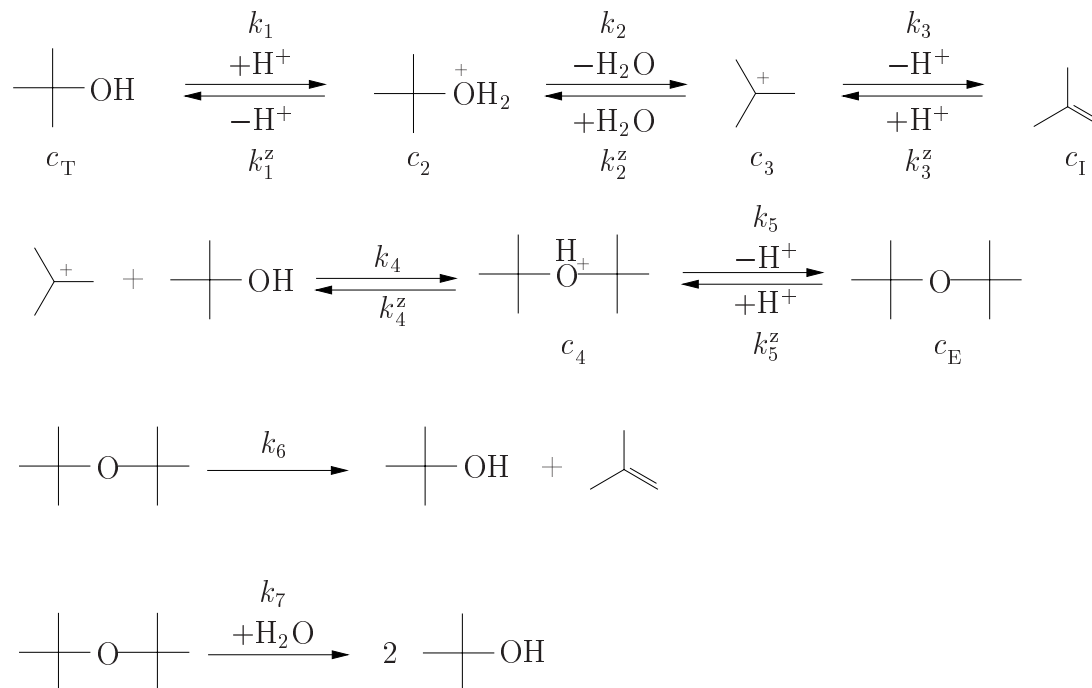


Abbildung 4.7: Postulierter Reaktionsmechanismus der t-Butanoldehydratisierung

Als Besonderheit wird hier die Acidität der Reaktionslösung berücksichtigt. Dieses geschieht unter Zuhilfenahme der *Hammett'schen Aciditätsfunktion* H_0 . Für das hier untersuchte Reaktionssystem existieren bereits Untersuchungen bezüglich der Acidität von Friedrich (1978). Sie sind bei Raumtemperatur und in einem engen Konzentrationsbereich ermittelt worden. Die Daten sollen im Folgenden in Form von Regressionsbeziehungen (s. Abschnitt 4.4) verwendet werden.

Untersuchungen von Johnson et al. (1969) zeigen, dass die Temperaturabhängigkeit der H_0 -Funktion für den hier untersuchten Schwefelsäurekonzentrationsbereich nicht besonders groß ist. Die Regressionsbeziehungen können daher für einen höheren Temperaturbereich verwendet werden.

Für den Reaktionsmechanismus nach Abbildung 4.7 lassen sich die Konzentrationsverläufe bei Batchbetrieb durch folgendes Differentialgleichungssystem beschreiben:

$$\frac{dc_T}{dt} = -k_1 c_T c_P + k_1^z c_2 - k_4 c_3 c_T + k_4^z c_4 + k_6 c_E + 2k_7 c_E c_W \quad (4.12)$$

$$\frac{dc_P}{dt} = -k_1 c_T c_P + k_1^z c_2 + k_3^z c_1 c_P + k_5 c_4 - k_5^z c_E c_P \quad (4.13)$$

$$\frac{dc_2}{dt} = k_1 c_T c_P - k_1^z c_2 - k_2 c_2 + k_2^z c_3 c_W \quad (4.14)$$

$$\frac{dc_3}{dt} = k_2 c_2 - k_2^z c_3 c_W - k_3 c_3 + k_3^z c_1 c_P - k_4 c_3 c_T + k_4^z c_4 \quad (4.15)$$

$$\frac{dc_I}{dt} = k_3 c_3 - k_3^z c_1 c_P + k_6 c_E \quad (4.16)$$

$$\frac{dc_W}{dt} = k_2 c_2 - k_2^z c_3 c_W - k_7 c_E c_W \quad (4.17)$$

$$\frac{dc_4}{dt} = k_4 c_3 c_T - k_4^z c_4 - k_5 c_4 + k_5^z c_E c_P \quad (4.18)$$

$$\frac{dc_E}{dt} = k_5 c_4 - k_5^z c_E c_P - k_6 c_E - k_7 c_E c_W. \quad (4.19)$$

Es handelt sich hier um ein DGL-System bestehend aus 8 Gleichungen für 8 Komponenten mit 12 unbekannten Geschwindigkeitskonstanten. Die Konzentrationen (c_T , c_P , c_W) von drei der Komponenten sind messtechnisch erfassbar und c_I ist sehr klein, so dass die vier Intermediate als unbekannte Konzentrationen verbleiben. Diese werden deshalb im folgenden mittels der Bodenstein-Approximation eliminiert. Weiterhin soll zur Reduktion der Anzahl zu ermittelnder Geschwindigkeitsparameter zunächst eine Anpassung an Regressionsdaten von Bienek bei zwei verschiedenen Temperaturen erfolgen. Die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit dieser Anpassung kann dann für den hier untersuchten Temperaturbereich verwendet werden.

4.6 Quasistationäre Formulierung der Kinetik

Wenn die Konzentration eines Zwischenproduktes während der ganzen Dauer einer Reaktion sehr klein ist im Vergleich zur Summe der Konzentrationen von Edukt und Produkt, ist es zur Vereinfachung sinnvoll, die zeitliche Änderung der Konzentration dieses Zwischenproduktes gleich Null zu setzen (Espenson, 1995). Wird hier Gebrauch von dieser Näherung gemacht, so ergibt sich

$$\frac{dc_2}{dt} = \frac{dc_3}{dt} = \frac{dc_4}{dt} = \frac{dc_E}{dt} \approx 0. \quad (4.20)$$

Es werden also die Gleichungen (4.14), (4.15), (4.18) und (4.19) durch die stationären algebraischen Gleichungen ersetzt. Diese vier Beziehungen werden verwendet um die entsprechenden konstanten Intermediatkonzentrationen aus dem System zu entfernen.

Zunächst wird c_2 und c_4 wie folgt eliminiert. Aus (4.14) und (4.15) erhält man unter Berücksichtigung von (4.20) die Gleichungen

$$c_2 = \frac{k_1}{k_1^z + k_2} c_T c_P + \frac{k_2^z}{k_1^z + k_2} c_3 c_W \quad (4.21)$$

$$c_4 = \frac{k_4}{k_4^z + k_5} c_3 c_T + \frac{k_5^z}{k_4^z + k_5} c_E c_P. \quad (4.22)$$

Setzt man diese Beziehungen in das verbleibende System von Gleichungen ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \dot{c}_T = & -\frac{k_1 k_2}{k_1^z + k_2} c_T c_P + \frac{k_1^z k_2^z}{k_1^z + k_2} c_3 c_W - \frac{k_4 k_5}{k_4^z + k_5} c_3 c_T \\ & + \frac{k_4^z k_5^z}{k_4^z + k_5} c_E c_P + k_6 c_E + 2k_7 c_E c_W \end{aligned} \quad (4.23)$$

$$\dot{c}_I = k_3 c_3 - k_3^z c_I c_P + k_6 c_E \quad (4.24)$$

$$\dot{c}_W = +\frac{k_1 k_2}{k_1^z + k_2} c_T c_P - \frac{k_1^z k_2^z}{k_1^z + k_2} c_3 c_W - k_7 c_E c_W \quad (4.25)$$

$$\begin{aligned} 0 = & +\frac{k_1 k_2}{k_1^z + k_2} c_T c_P - \frac{k_1^z k_2^z}{k_1^z + k_2} c_3 c_W - \frac{k_4 k_5}{k_4^z + k_5} c_3 c_T \\ & + \frac{k_4^z k_5^z}{k_4^z + k_5} c_E c_P - k_3 c_3 + k_3^z c_I c_P \end{aligned} \quad (4.26)$$

$$0 = +\frac{k_4 k_5}{k_4^z + k_5} c_3 c_T - \frac{k_4^z k_5^z}{k_4^z + k_5} c_E c_P - k_6 c_E - k_7 c_E c_W. \quad (4.27)$$

Nach Einführung der Abkürzungen

$$\kappa_1 = \frac{k_1 k_2}{k_1^z + k_2}, \quad \kappa_1^z = \frac{k_1^z k_2^z}{k_1^z + k_2}, \quad \kappa_2 = \frac{k_4 k_5}{k_4^z + k_5}, \quad \kappa_2^z = \frac{k_4^z k_5^z}{k_4^z + k_5}$$

folgt

$$\begin{aligned} \dot{c}_T = & -\kappa_1 c_T c_P + \kappa_1^z c_3 c_W - \kappa_2 c_3 c_T + \kappa_2^z c_E c_P \\ & + k_6 c_E + 2k_7 c_E c_W \end{aligned} \quad (4.28)$$

$$\dot{c}_I = k_3 c_3 - k_3^z c_I c_P + k_6 c_E \quad (4.29)$$

$$\dot{c}_W = +\kappa_1 c_T c_P - \kappa_1^z c_3 c_W - k_7 c_E c_W \quad (4.30)$$

$$\begin{aligned} 0 = & +\kappa_1 c_T c_P - \kappa_1^z c_3 c_W - \kappa_2 c_3 c_T + \kappa_2^z c_E c_P \\ & - k_3 c_3 + k_3^z c_I c_P \end{aligned} \quad (4.31)$$

$$0 = +\kappa_2 c_3 c_T - \kappa_2^z c_E c_P - k_6 c_E - k_7 c_E c_W. \quad (4.32)$$

Auflösen von (4.32) liefert

$$c_E = \frac{\kappa_2 c_3 c_T}{k_6 + k_7 c_W + \kappa_2^z c_P}. \quad (4.33)$$

Wird dies in (4.31) eingesetzt und nach c_3 aufgelöst, so erhält man

$$c_3 = \frac{\kappa_1 c_T + k_3^z c_I}{k_3 + \kappa_1^z c_W + \frac{(k_6 + k_7 c_W) \kappa_2 c_T}{k_6 + k_7 c_W + \kappa_2^z c_P}} c_P. \quad (4.34)$$

In (4.33) eingesetzt liefert dies

$$c_E = \frac{\kappa_1 c_T + k_3^z c_I}{(k_3 + \kappa_1^z c_W)(k_6 + k_7 c_W + \kappa_2^z c_P) + (k_6 + k_7 c_W) \kappa_2 c_T} \kappa_2 c_T c_P. \quad (4.35)$$

Einsetzen von (4.32) in (4.28) führt zu folgendem Ausdruck für die Reaktionsrate der Änderung von t-Butanol:

$$r \equiv \dot{c}_T = -\kappa_1 c_T c_P + \kappa_1^z c_3 c_W + k_7 c_E c_W. \quad (4.36)$$

Mit c_E aus (4.35) ergibt sich

$$r = -\kappa_1 c_T c_P + \left(\kappa_1^z + \frac{k_7 \kappa_2 c_T}{k_6 + k_7 c_W + \kappa_2^z c_P} \right) c_W c_3. \quad (4.37)$$

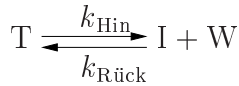
Wird nun c_3 gemäß (4.34) ersetzt, so erhält man schließlich nach weiteren Umformungen

$$\begin{aligned} r = & -\kappa_1 c_T c_P \frac{\tilde{k}_3 + \frac{c_T}{1 + \kappa_3 c_W + \tilde{\kappa}_2^z c_P}}{\tilde{k}_3 + \tilde{\kappa}_1^z + \frac{1 + \kappa_3 c_W}{1 + \kappa_3 c_W + \tilde{\kappa}_2^z c_P} c_T} \\ & + k_3^z c_1 c_W c_P \frac{\tilde{\kappa}_1^z + \frac{\kappa_3 c_T}{1 + \kappa_3 c_W + \tilde{\kappa}_2^z c_P}}{\tilde{k}_3 + \tilde{\kappa}_1^z + \frac{1 + \kappa_3 c_W}{1 + \kappa_3 c_W + \tilde{\kappa}_2^z c_P} c_T} \end{aligned} \quad (4.38)$$

mit

$$\kappa_3 = \frac{k_7}{k_6}, \quad \tilde{\kappa}_2^z = \frac{\kappa_2^z}{k_6}, \quad \tilde{\kappa}_1^z = \frac{\kappa_1^z}{\kappa_2}, \quad \tilde{k}_3 = \frac{k_3}{\kappa_2}.$$

Für die durch H^+ (mit Aktivität c_P) katalysierte Bruttoreaktion



erhält man somit die Reaktionsrate

$$r = r_{\text{Hin}} - r_{\text{Rück}} = -k_{\text{Hin}}c_{\text{P}}c_{\text{T}} + k_{\text{Rück}}c_{\text{P}}c_{\text{I}}c_{\text{W}}. \quad (4.39)$$

Dabei sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten durch

$$k_{\text{Hin}} = +\kappa_1 \frac{\tilde{k}_3 + \frac{c_{\text{T}}}{1 + \kappa_3 c_{\text{W}} + \tilde{\kappa}_2^z c_{\text{P}}}}{\tilde{k}_3 + \tilde{\kappa}_1^z + \frac{1 + \kappa_3 c_{\text{W}}}{1 + \kappa_3 c_{\text{W}} + \tilde{\kappa}_2^z c_{\text{P}}} c_{\text{T}}}$$

und

$$k_{\text{Rück}} = +k_3^z \frac{\tilde{\kappa}_1^z + \frac{\kappa_3 c_{\text{T}}}{1 + \kappa_3 c_{\text{W}} + \tilde{\kappa}_2^z c_{\text{P}}}}{\tilde{k}_3 + \tilde{\kappa}_1^z + \frac{1 + \kappa_3 c_{\text{W}}}{1 + \kappa_3 c_{\text{W}} + \tilde{\kappa}_2^z c_{\text{P}}} c_{\text{T}}}$$

gegeben. Die Struktur der Reaktionsrate ist also ähnlich zu der bei Bienek verwendeten, wobei die Geschwindigkeitskonstanten hier allerdings von den Konzentrationen abhängig sind. Man erkennt den Einfluss von H^+ als Katalysator in Form des Faktors c_{P} .

4.7 Mathematisches Modell des isotherm betriebenen CSTR

Die zeitliche Gesamtänderung der Stoffmenge einer Komponente i in einem geschlossenen System ist gegeben durch:

$$V \frac{dc_i}{dt} = \dot{V}^f c_i^f - \dot{V} c_i - Vr_i(c_i, \dots, c_N) + k_{\text{L}} A (\text{He}_i c_i - c_i).$$

Akkumulation	Konvektion	Reaktion	Stoffübergang
--------------	------------	----------	---------------

(4.40)

Betrachtet man den CSTR im stationären Zustand, so ist der Stoffübergang der Komponenten t-Butanol, Wasser und Schwefelsäure aus der Flüssigphase zu vernachlässigen. Sie werden durch starke Rückflusskühlung in Flüssigphase gehalten. Somit gilt:

$$\dot{V} c_i^f - \dot{V} c_i = Vr_i(c_i, \dots, c_N) \quad (4.41)$$

oder

$$\frac{\dot{m}_i^f - \dot{m}_i}{M_i} = Vr_i(c_i, \dots, c_N) \text{ mit } i = \text{T, W, A.} \quad (4.42)$$

Andererseits ist der Dampfdruck des Isobuten hoch und die Löslichkeit in der Flüssigphase sehr gering, so dass nahezu das gesamte Isobuten in den Gasraum übergeht. Es gilt:

$$k_L A (\text{He}_i c_i - c_i) = V r_i(c_i, \dots, c_N) \quad (4.43)$$

oder

$$\frac{\dot{m}_I^g}{M_I} = V r_i(c_i, \dots, c_N). \quad (4.44)$$

Zur Ermittlung der Reaktionskinetik für das System TBA/Wasser/Isobuten reicht es aus, die CSTR-Bilanz für eine Komponente zu lösen, da sich alle anderen dann aus Massenerhaltung ergeben. Hier bietet sich die Komponente Isobuten an, da diese am genauesten bestimmt werden konnte. Im stationären, kontinuierlichen Betrieb gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\dot{m}_I^g}{M_I} &= V r \\ &= V (r_{\text{Hin}} - r_{\text{Rück}}). \end{aligned} \quad (4.45)$$

Die Rückreaktion ($r_{\text{Rück}}$) lässt sich vernachlässigen, da die Isobutenkonzentration in der wässrigen Phase sehr klein ist. Weiterhin ist die Rückreaktion des Carbonium-Ions zum Oxonium-Ion unwahrscheinlicher als die Folgereaktion zum Isobuten oder zum Ether, da Wasser gegenüber dem Alkohol die schwächere Base darstellt. Also liegt zusätzlich zur geringen Isobutenkonzentration auch eine kleine Reaktionsgeschwindigkeit k_3^z vor.

Durch Vernachlässigung der Rückreaktion ergibt sich:

$$\frac{\dot{m}_I^g}{M_I} = \kappa_1 V c_T c_P \frac{\tilde{k}_3 + \frac{c_T}{1 + \kappa_3 c_W + \tilde{k}_2^z c_P}}{\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1^z + \frac{1 + \kappa_3 c_W}{1 + \kappa_3 c_W + \tilde{k}_2^z c_P} c_T}. \quad (4.46)$$

Mit

$$V c_T = \tau \dot{V} c_T = \tau \frac{\dot{m}_T}{M_T} \quad (4.47)$$

folgt aus (4.46)

$$\frac{\dot{m}_I^g}{M_I} = \tau \frac{\dot{m}_T}{M_T} \kappa_1 c_P \frac{\tilde{k}_3 + \frac{c_T}{1 + \kappa_3 c_W + \tilde{k}_2^z c_P}}{\tilde{k}_3 + \tilde{k}_1^z + \frac{1 + \kappa_3 c_W}{1 + \kappa_3 c_W + \tilde{k}_2^z c_P} c_T}. \quad (4.48)$$

Ersetzt man die anzupassenden Größen zur besseren Übersichtlichkeit durch Anpassungsparameter a_1, \dots, a_5 , so erhält man:

$$\frac{\dot{n}_I^g}{M_I} = \tau \frac{\dot{n}_T}{M_T} a_1 c_P \frac{1 + a_2 \frac{c_T}{1 + a_3 c_W + a_4 c_P}}{1 + a_5 c_W + a_2 \frac{1 + a_3 c_W}{1 + a_3 c_W + a_4 c_P} c_T} \quad (4.49)$$

oder

$$\frac{\dot{n}_I^g}{M_I} = \tau \frac{\dot{n}_T}{M_T} a_1 c_P \frac{1 + a_3 c_W + a_4 c_P + a_2 c_T}{(1 + a_5 c_W)(1 + a_3 c_W + a_4 c_P) + a_2 c_T (1 + a_3 c_W)} \quad (4.50)$$

mit

$$a_1 = \frac{k_1 k_2}{k_1^z + k_2}, \quad a_2 = \frac{k_4 k_5}{k_3(k_4^z + k_5)}, \quad a_3 = \frac{k_7}{k_6},$$

$$a_4 = \frac{k_4 k_5}{k_6(k_4^z + k_5)}, \quad a_5 = \frac{k_1^z k_2^z}{k_3(k_1^z + k_2)}.$$

5 Ergebnisse

5.1 Kalibrierungsergebnisse der IR-Daten

Das PLS-Modell korreliert Flüssigphasezusammensetzung in Form von Massenanteilen der jeweiligen Komponenten mit den spektralen Daten im IR-Bereich. Als Kalibriergröße wurde der Massenanteil der Komponente gewählt, da er unabhängig von Temperatur- und Volumenänderungen ist und zudem mittels Titration ermittelt werden konnte (s. Abschnitt 3.2.1). Es reicht aus, sich bei der Kalibrierung auf TBA und Schwefelsäure als Komponenten zu beschränken. Der Wasseranteil ergibt sich dann aus

$$w_W = 1 - w_T - w_A . \quad (5.1)$$

In Abbildung 5.1 sind beispielhaft IR-Spektren für das System TBA/H₂SO₄ dargestellt. Hier sind die Effekte der jeweiligen Konzentrationsänderungen deutlich zu erkennen, die durch TBA, Schwefelsäure und auch Wasser hervorgerufen werden. Folgende Wellenzahlbereiche sind hierfür signifikant:

- $\nu=3700-3100 \text{ cm}^{-1}$ für Wasser und TBA
- $\nu=3000-2800 \text{ cm}^{-1}$ für TBA
- $\nu < 2800 \text{ cm}^{-1}$ für H₂SO₄

Name	c_T (mol/L)	c_A (mol/L)	c_W (mol/L)
Sp1	27.46	32.55	39.99
Sp2	35.89	30.2	33.91
Sp3	55.48	26.49	18.03
Sp4	69.97	23.13	6.9
Sp5	82.54	15.37	2.09

Tabelle 5.1: Zusammensetzung der IR-Spektren Sp1 - Sp4

Der Einfluss der Schwefelsäure auf die IR-Spektren ist in einer Verschiebung der Grundabsorption unterhalb von $\nu = 2800 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Ebenso wird die

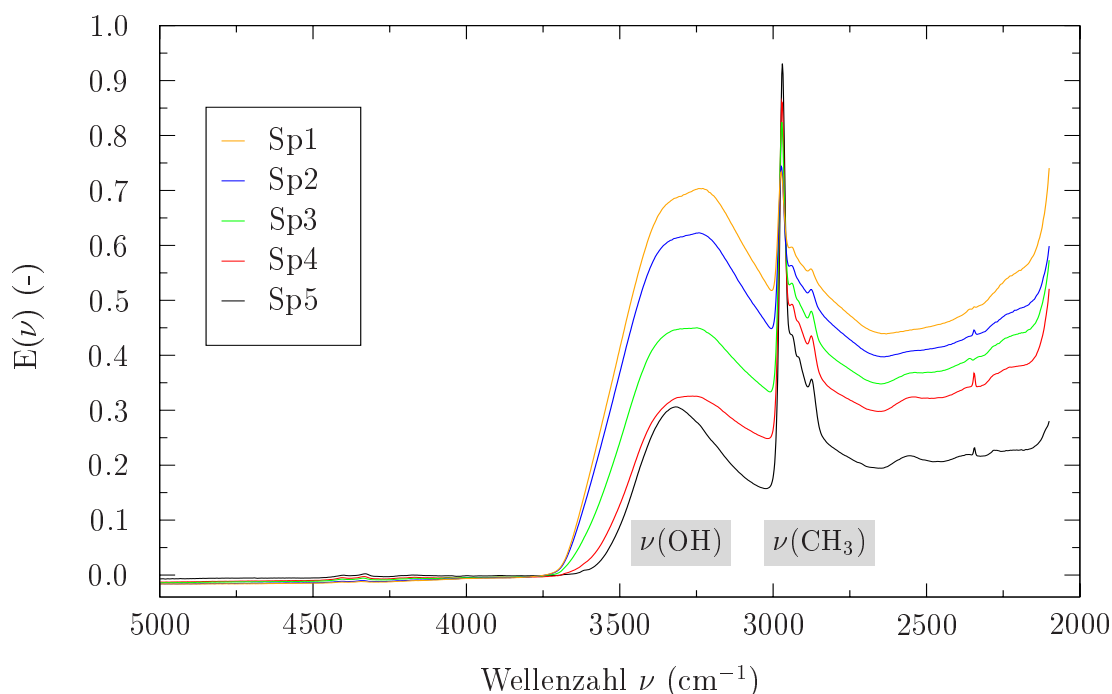


Abbildung 5.1: Auszug einiger IR-Spektren der 43 Kalibrierproben

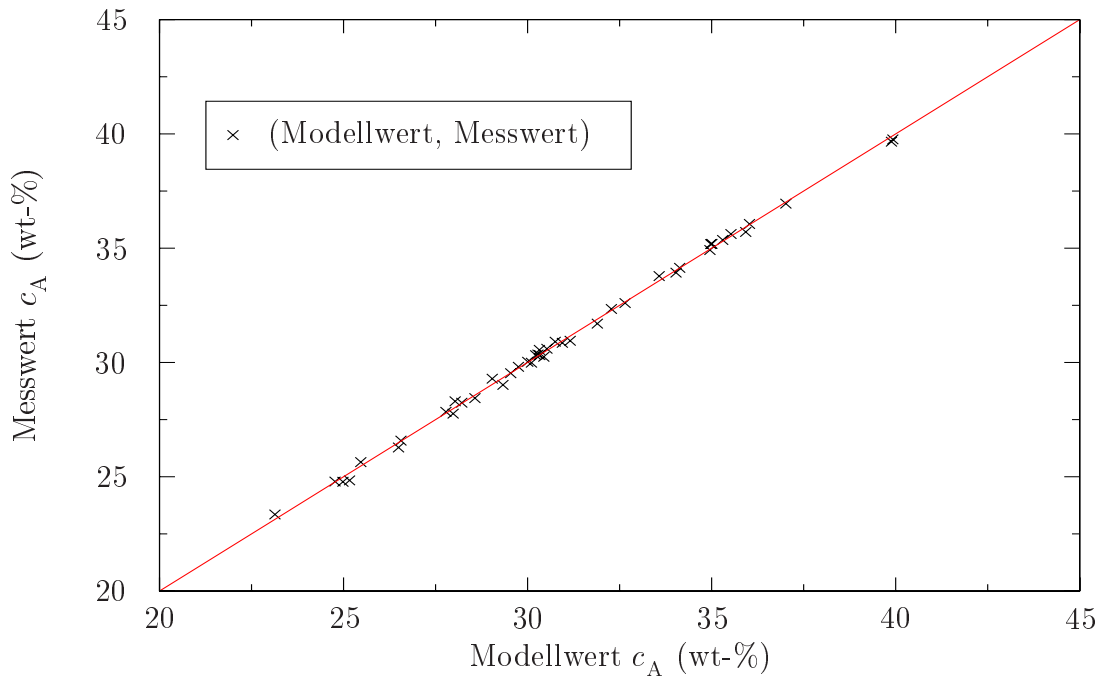
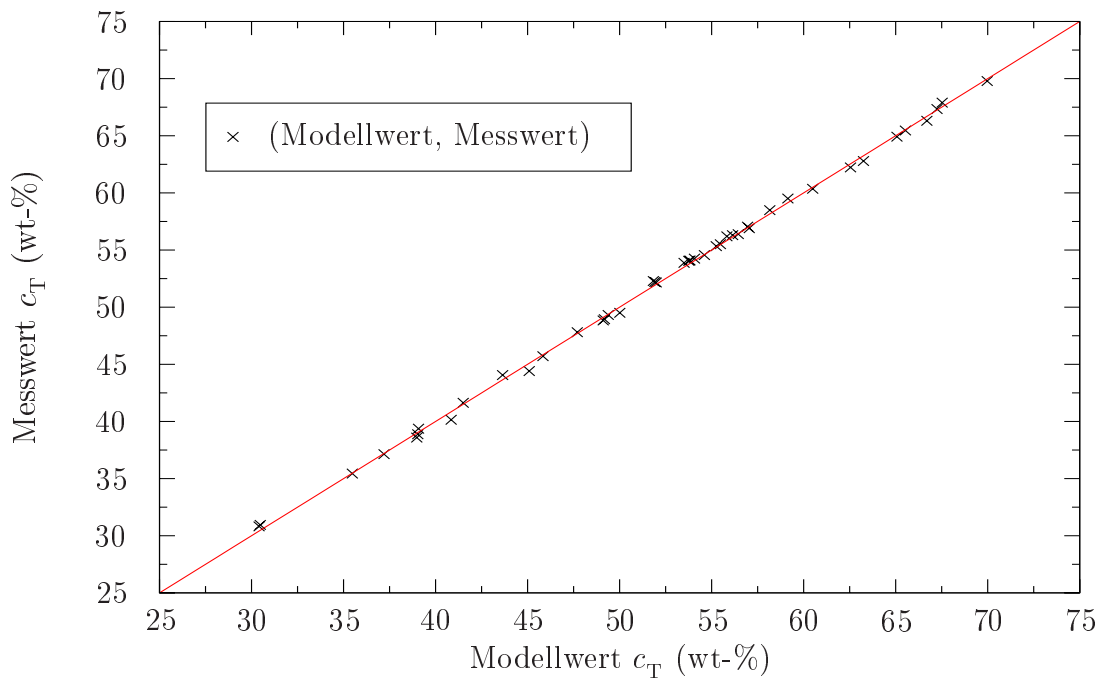
Verschiebung der OH-Bande zu niedrigeren Wellenzahlen und die Verbreiterung der Bande bei größeren Schwefelsäurekonzentrationen deutlich. Wellenzahlen unterhalb $\nu = 2100 \text{ cm}^{-1}$ sind messtechnisch nicht erfassbar. Der Spektralbereich ist durch das Material des ATR-Kristalls begrenzt (s. auch Anhang A.4).

Da keine isolierten Absorptionsbanden für die jeweiligen Komponenten existieren, muss mit einer größeren Zahl an Kalibrierproben gearbeitet werden. Als Kalibrierproben werden die jeweiligen Feedproben der Versuche verwendet. Die Zusammensetzung ist nach (3.5) eindeutig bestimmt. Für den folgenden Bereich wird das PLS-Modell erstellt:

- Spektralbereich von $\nu = 2380 \text{ cm}^{-1}$ bis 3750 cm^{-1}
- Konzentrationsbereich der Kalibrierproben bezüglich
 - a) Schwefelsäure: 23 - 40 wt-%
 - b) TBA: 30 - 70 wt-%.

Die Vermessung sowohl der Kalibrierproben als auch später der Analysenproben erfolgt bei 4°C . So kann eine chemische Veränderung der Proben nahezu ausgeschlossen werden.

Als Datenvorbehandlungsmethode wird die „Multiplicative Scatter Correction“ (MSC) gewählt. Mit dieser Methode konnten die besten Kalibrierergebnisse erzielt werden. Sie sind im folgenden in Abbildung 5.2- 5.3 dargestellt.

**Abbildung 5.2:** Modellgüte der H_2SO_4 -Quantifizierung**Abbildung 5.3:** Modellgüte der TBA-Quantifizierung

Für das PLS-Modell wurde bezüglich Schwefelsäure der Rang 8 und für TBA der Rang 6 gewählt. Die Wahl höherer Ränge führt nur zu geringen Verbesserungen. Sie sollten in der Regel vermieden werden, da sie zum *overfitting* führen. Letzteres bedeutet bei Verwendung höherer Ränge einen Anstieg der Wahrscheinlichkeit, dass Rauschen mit kalibriert wird. Der Fit der Kalibrierung sähe dann besser aus, jedoch würde die Vorhersage unbekannter Analyseproben deutlich schlechter.

5.2 Plausibilität der Quasistationaritätsannahme

Die bei Bienek formulierte Gleichgewichtskonstante ist eine Funktion von c_T , c_W und c_I . Sie wird durch eine Reihe von Regressionsfunktionen beschrieben. Das DTBE-Modell liefert einen formelmäßigen Zusammenhang für die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von diesen Größen. Es sind dabei aber noch unbekannte Parameter enthalten. Diese sollen durch Anpassungen an Bienek's Regressionsdaten ermittelt werden.

Bienek's c_T und c_W sind keine Gleichgewichtskonzentrationen, sondern Anfangskonzentrationen. Für die Wasserkonzentration ist dies unproblematisch, da Wasser im Überschuss vorliegt. Jedoch könnte dies zu Problemen bei c_T führen, denn TBA liegt im Gleichgewicht zu gewissen Anteilen in Form der Intermediate c_2 und c_3 vor. Die Größe der Gleichgewichtskonzentrationen dieser Spezies ist zunächst nicht bekannt. Deshalb werden Anpassungen mit unterschiedlichen Ansätzen durchgeführt, welche die sinnvollen Verteilungen eines Anteils von TBA in die Intermediate berücksichtigen:

$$\text{Ansatz 1 } (m = 1) : c_T^0 = c_T + c_2 + c_3 \ (k_7 = 0)$$

$$\text{Ansatz 2 } (m = 2) : c_T^0 = c_T + c_2 \ (k_7 = 0)$$

$$\text{Ansatz 3 } (m = 3) : c_T^0 = c_T + c_3 \ (k_7 = 0)$$

$$\text{Ansatz 4 } (m = 4) : c_T^0 = c_T \ (k_7 \neq 0)$$

$$\text{Ansatz 5 } (m = 5) : c_T^0 = c_2 + c_3 \ (k_7 = 0)$$

$$\text{Ansatz 6 } (m = 6) : c_T^0 = c_2 \ (k_7 = 0)$$

$$\text{Ansatz 7 } (m = 7) : c_T^0 = c_3 \ (k_7 = 0)$$

$$\text{Ansatz 8 } (m = 8) : c_T^0 = c_3 \ (k_7 \neq 0)$$

Nur in wenigen Fällen gelingt eine vollständige Auflösung des Gleichungssystems nach $\frac{c_I c_W}{c_T^0}$. Die Etherhydrolyse, Reaktionsschritt k_7 , muss häufig vernachlässigt werden.

Durch Berücksichtigung dieser unterschiedlichen Modellansätze und der Eliminierung der quasistationären Spezies erhält man für jeden Modellansatz eine

Funktion für die Bieneksche „Gleichgewichtskonstante“ der Form

$$\frac{c_1 c_W}{c_T^0} = K_m(c_W, c_P, c_T^0; a_1^m, \dots, a_p^m) \text{ für } m = 1, \dots, 8 \quad (5.2)$$

mit bis zu fünf Anpassungsparametern a_p^m . Die genaue Form der Funktion $K_m(c_W, c_P, c_T^0; a_1^m, \dots, a_p^m)$ und die Bedeutung der Anpassungsparameter a_p^m sind dem Anhang C zu entnehmen.

Die Anpassung der Funktionen $K_m(c_W, c_P, c_T^0; a_1^m, \dots, a_p^m)$ an „Gleichgewichtskonstanten“ bei Bienek ist als nicht trivial anzusehen, da die Lösung mit dem Softwarepaket Mathematica sehr schnell in lokalen Optima endet. Gradientenverfahren sind weniger zur Lösung des Optimierungsproblems geeignet. Daher werden hier im wesentlichen statistisch orientierte Verfahren, wie Simulated Annealing und Genetische Algorithmen verwendet, mit denen die in Tabelle 5.2 dargestellten Anpassungsergebnisse erhalten wurden. Am Vergleich der Least-Squares

m	a_1^m	a_2^m	a_3^m	a_4^m	a_5^m	LSQ
1	0.01156	$6.203 \cdot 10^{-9}$	384.411	0.1323	28.88	$5.64 \cdot 10^{-8}$
2	$1.893 \cdot 10^{-6}$	6108.47	69866.0	28.8743	-	$5.566 \cdot 10^{-8}$
3	$1.092 \cdot 10^{-5}$	1058.47	12107.4	28.8699	-	$5.567 \cdot 10^{-8}$
4	0.01069	$2.261 \cdot 10^{-6}$	0.03616	0.5547	0.0378	$4.740 \cdot 10^{-8}$
5	0.33839	$2.351 \cdot 10^{-7}$	$7.465 \cdot 10^{-6}$	292.023	-	$7.890 \cdot 10^{-3}$
6	0.33844	$8.143 \cdot 10^{-6}$	795.526	-	-	$7.891 \cdot 10^{-3}$
7	0.01241	510.96	248.199	-	-	$1.141 \cdot 10^{-2}$
8	0.01437	$5.328 \cdot 10^{-8}$	44.530	16.409	4.603	$9.312 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 5.2: Anpassung der Gleichgewichtsdaten von Bienek: Optimierungsparameter für die Ansätze 1-8 bei T=298 K

Werte kann man deutlich erkennen, dass die Modellansätze mit $c_T^0 = c_T$ den besten Fit liefern. Dies könnte darin begründet sein, dass nur bei den Ansätzen $c_T^0 = c_T$ und $c_T^0 = c_3$, von denen der zweite aber keine brauchbaren Anpassungen liefert, die Folgereaktion der Etherhydrolyse (mit Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_7) berücksichtigt werden kann. Bei anderen Ansätzen lassen sich für den Fall $k_7 > 0$ keine geschlossenen Ausdrücke für $\frac{c_1 c_W}{c_T^0}$ herleiten.

Die Abbildung 5.4 zeigt das Anpassungsergebnis von Ansatz $m=4$, welches nach Tabelle 5.2 für die Anpassung der Bienekdaten die besten Ergebnisse liefert. Die Ansätze $m = 5 - 8$ sind absolut ungeeignet die Gleichgewichtsdaten zu beschreiben. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass im Gleichgewicht die Intermediatkonzentrationen c_2 und c_3 sehr gering sind. Diese Vermutung wird durch die Anpassungsergebnisse des Ansatzes 1 bestätigt. Aus den Werten der Parameter ergibt sich $K_1 = 6.2 \cdot 10^{-9}$, $K_2 = 384$ und $K_3 = 6542$, d.h. das Gleichgewicht liegt

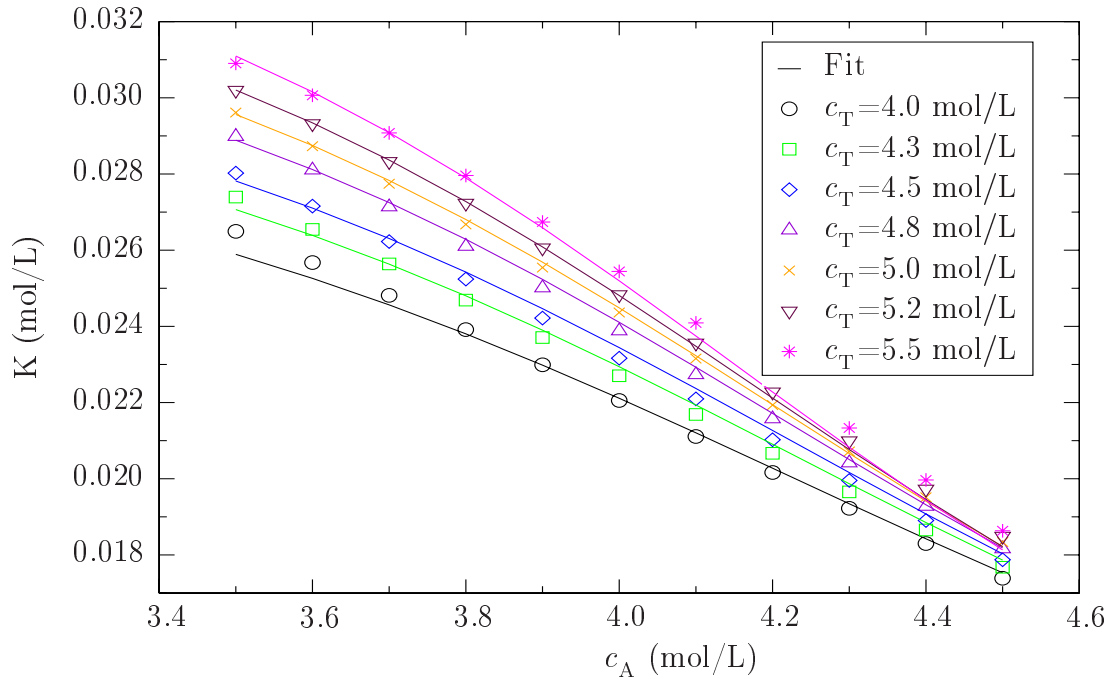
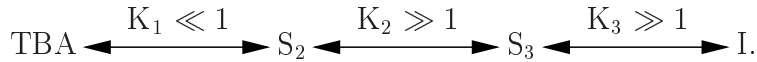


Abbildung 5.4: Anpassung des DTBE-Modells an Gleichgewichtsdaten von Bienek: Fit von Modellansatz $m=4$ für Daten bei $T=298$ K

bei den äußeren Spezies TBA und I:



Damit beurteilt werden kann, wie sich TBA im Gleichgewicht auf die Spezies S_2 und S_3 verteilt, ist es unbedingt notwendig, die Ergebnisse von Ansatz 1 zu betrachten. Ansatz 2-4 sind hierfür ungeeignet, da sie schon im Ansatz die Bildung der Intermediate nicht berücksichtigen.

Der Ansatz $m=4$, ist von besonderer Bedeutung. Obwohl hier gegenüber Modellansatz $m=1$ die geladenen Zwischenstufen c_2 und c_3 vernachlässigt werden ($c_2 \approx 0$ und $c_3 \approx 0$), erreicht man mit diesem Ansatz die besten Anpassungsergebnisse. Hier wird der Reaktionsschritt k_7 mit berücksichtigt und scheint einen positiven Einfluss auf die Optimierung zu haben.

Am Parameter

$$a_2^4 = \frac{k_7}{k_6} = 2.26 \cdot 10^{-6} \quad (5.3)$$

zeigt sich, dass der postulierte Schritt der Isobutenbildung über den Etherzerfall sinnvoll ist und sogar, in Konkurrenz zur Etherhydrolyse, einen deutlich höheren Anteil hat.

Die erzielten Resultate aus Tabelle 5.2 sind Ergebnisse, die von nicht-deterministischen Optimierungsmethoden geliefert wurden. Zur Überprüfung der Optimierungsergebnisse werden diese als Startwerte für eine Optimierung mit Mathematica verwendet, welches mit deterministischen Methoden arbeitet. Es werden dabei im Folgenden nur die besten Anpassungen $m=1-4$ weiter untersucht. Hierbei konnte festgestellt werden, dass sich die Güte der Anpassung nicht ändert. Jedoch zeigen einige Parameter ein nicht signifikantes Verhalten. Aus Tabelle 5.2 lässt sich erkennen, dass die nach (5.4) - (5.6) berechneten Produkte bzw. Quotienten der Anpassungsparameter stabile Werte liefern.

$$a_1^1 = a_1^2 a_2^2 = a_1^3 a_2^3 = a_1^4 = K_1 K_2 K_3 \quad (5.4)$$

$$a_5^1 = a_4^2 = a_4^3 = \frac{1}{a_3^4} = k_6 \frac{k_4^z + k_5}{k_4^z k_5^z} \quad (5.5)$$

$$\frac{a_4^1}{a_1^1} = \frac{a_3^2}{a_2^2} = \frac{a_3^3}{a_2^3} = \frac{a_4^4}{a_3^4} = \frac{k_6}{k_3} K_4 K_5 \quad (5.6)$$

Tabelle 5.3 zeigt dabei die gute Übereinstimmung der Modellansätze $m = 1 - 4$. Alle Ansätze liefern etwa gleich gute Ergebnisse. Damit bestätigt sich, dass der

m	$K_1 K_2 K_3$	$k_6 \frac{k_4^z + k_5}{k_4^z k_5^z}$	$\frac{k_6}{k_3} K_4 K_5$
1	0.0115679	28.88	11.4369
2	0.0115675	28.8743	11.4377
3	0.0115659	28.8699	11.4387
4	0.0106966	27.6543	15.3391

Tabelle 5.3: Anpassungsparameter für die Ansätze $m=1-4$ bei $T=298$ K unter Berücksichtigung von (5.4- 5.6)

QSSA-Ansatz für c_2 und c_3 sinnvoll ist.

Die Anpassungsparameter, die aus der Optimierung der Gleichgewichtsdaten für eine Temperatur von $T=308$ K resultieren, sind in Tabelle 5.4 dargestellt. Dabei lassen sich nicht mehr mit allen Ansätzen ($m = 1 - 4$) gleich gute Optimierungsergebnisse erzielen. Die Ergebnisse in Tabelle 5.4 sind wiederum mit nicht-deterministischen Methoden erhalten worden.

m	a_1^m	a_2^m	a_3^m	a_4^m	a_5^m	$LSQ \times 10^{-8}$
1	0.03118	0.00288	$1.122 \cdot 10^{-5}$	0.082004	31.156	2.538
2	0.00288	10.803	28.4120	31.156	-	2.504
3	0.01970	1.434	4.841	28.872	-	8.395
4	0.01824	$1.024 \cdot 10^7$	$6.564 \cdot 10^7$	$1.578 \cdot 10^9$	$6.281 \cdot 10^8$	5.509

Tabelle 5.4: Anpassung der Gleichgewichtsdaten von Bienek: Optimierungsparameter für die Ansätze 1-4 bei $T=308$ K

Abbildung 5.5 zeigt die Anpassungsergebnisse des Modellansatzes $m = 2$, der bestgelungenen Optimierung. Betrachtet man die Gleichgewichtsdaten bei 308 K

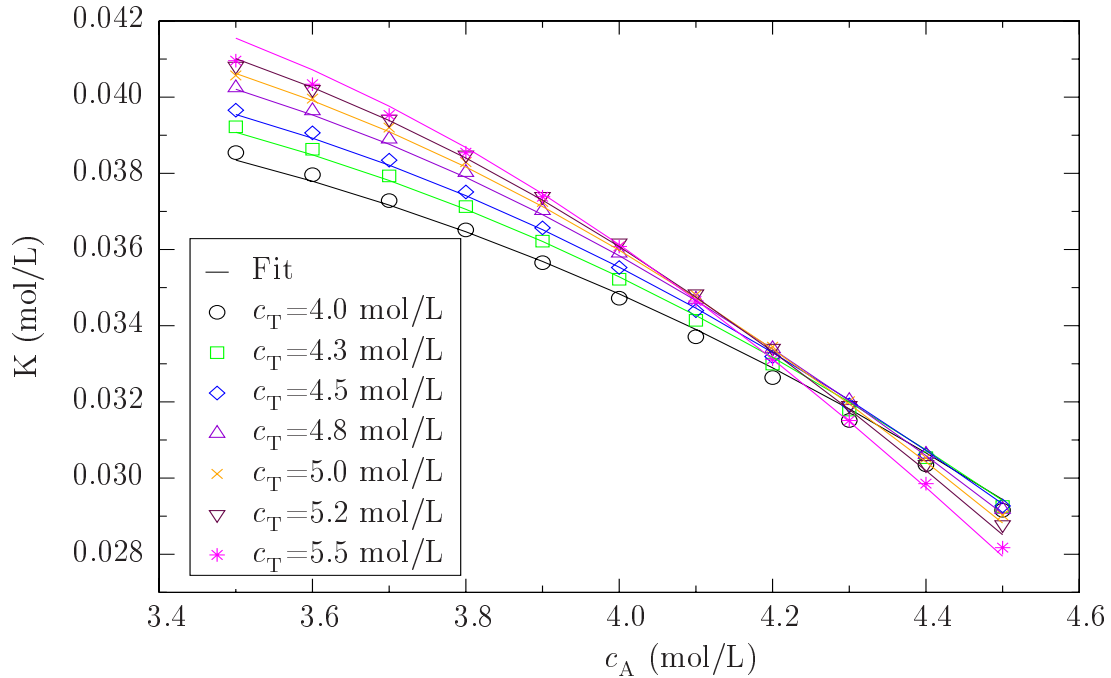


Abbildung 5.5: Anpassung des DTBE-Modells an Gleichgewichtsdaten von Bienek: Fit von Modellansatz $m=2$ für Daten bei $T=308$ K

im Vergleich zu denen bei 298 K, so ist eine sehr viel kleinere Abhängigkeit von der TBA-Konzentration zu erkennen. Die Anpassung mit Ansatz 2 zeigt ein leicht besseres Ergebnis. Dieses spricht für einen Anstieg von c_2 bei höheren Temperaturen. Dennoch wird aufgrund der geringen Unterschiede in der Anpassungsgüte im Folgenden weiterhin die Quasistationarität für c_2 und c_3 angenommen.

5.3 Ermittlung der Parameter des CSTR-Modells

Die Anpassung des vereinfachten Modellsystems (4.49) an ausgewählte Datensätze erfordert zunächst eine Umrechnung von Massenanteilen in Konzentrationen. Diese Konzentrationen müssen für die jeweilige Reaktionstemperatur nach

$$c_i(T) = \frac{1}{M_i} w_i \varrho(T) \text{ mit } i = \text{TBA, W} \quad (5.7)$$

berechnet werden. Dazu muss die Temperaturabhängigkeit der jeweiligen Dichtefunktionen bekannt sein. Sie wurde für jede Feed- und Reaktorzusammensetzung mit

$$\varrho(T) = \varrho_0 + m T$$

bestimmt. Die Steigung m und der Achsenabschnitt ϱ_0 wird durch lineare Regression bestimmt. Sie sind nur für die jeweiligen Zusammensetzungen gültig. Die Ermittlung der Regressionsparameter erfolgt für einen kleinen Temperaturbereich (20°C - 30°C), in Einzelfällen auch für höhere Temperaturen. Bei höheren Temperaturen ist die Dichte oft nicht mehr bestimmbar, da die Reaktion unter Bläschenbildung einsetzt und falsche Messwerte bewirkt.

Abbildung 5.6 gibt Hinweise darauf, dass die Dichte auf den Reaktionstemperaturbereich extrapolierbar ist. Das schwefelsaure System mit i-Propanol als Komponente reagiert nicht, da i-Propanol im untersuchten Temperatur- und Konzentrationsbereich eine wesentlich schwächere Base darstellt. Vergleicht man die Dichtefunktionen dieses Systems mit dem reagierenden System, welches TBA als Alkoholkomponente enthält, so lässt sich bis 40 °C ein paralleler Verlauf der Dichtefunktionen erkennen. Für höhere Temperaturen legt dies die Vermutung nahe, dass P2 weiterhin parallel zu P1 verläuft.

Die so gewonnenen Dichtefunktionen $\varrho(T)$ werden in (5.7) verwendet. Damit sind alle für die Anpassung von (4.49) an die Messdaten notwendigen Größen bekannt. Zur Anpassung werden dabei nur die besten Daten bezüglich Verweilzeit und Massenstromkonstanz verwendet. Diese hohe Güte muss für alle Temperaturen (63°C, 68°C, 73°C) gelten, damit aus den Anpassungen Abhängigkeiten der Reaktionsrate von der Temperatur entnommen werden können.

Die Anpassung der Messdaten erfolgt zunächst mit nicht-deterministischen Methoden, wie mit Simulated Annealing und mit Genetischen Algorithmen (s. Abschnitt 2.2). Diese Methoden sind dazu geeignet große Parameterräume abzusuchen. Sie finden aufgrund der begrenzten Rechenzeit nicht das globale Optimum. Jedoch geben die Lösungen brauchbare Startwerte für die Optimierung mit dem Softwarepaket Mathematica, welches mit deterministischen Methoden (z.B.

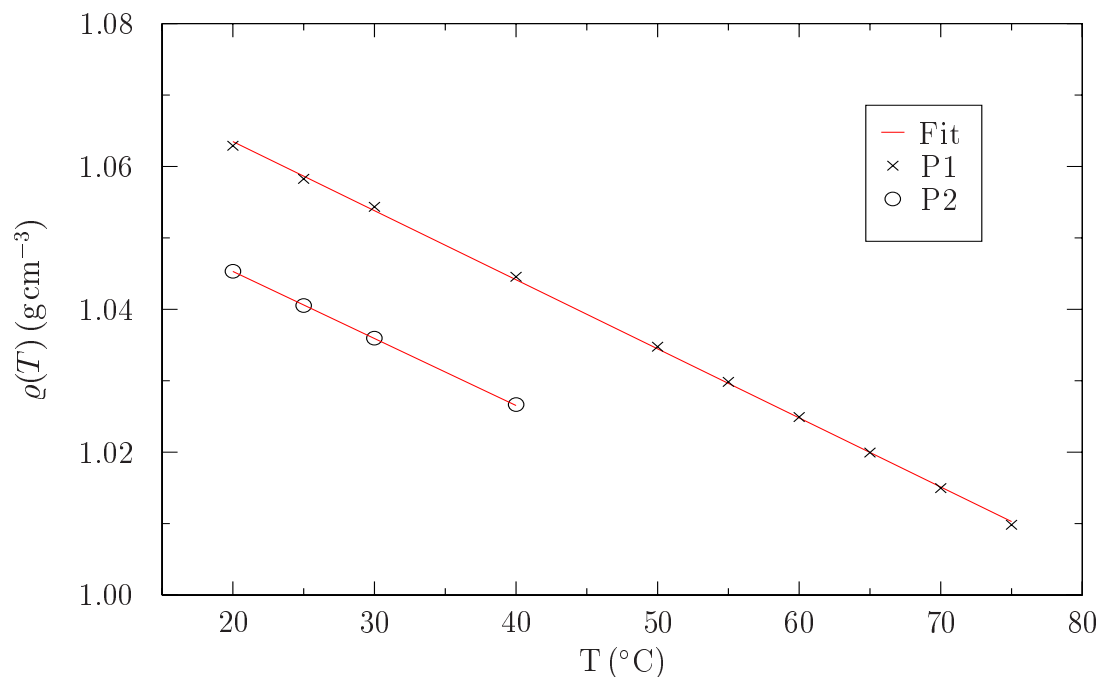


Abbildung 5.6: Dichteverlauf als Funktion der Temperatur

P1: 50.39 wt-% i-Propanol, 29.52 wt-% H_2SO_4 , 20.09 wt-% H_2O

P2: 54.20 wt-% TBA, 29.95 wt-% H_2SO_4 , 15.85 wt-% H_2O

mit dem Levenberg-Marquardt-Verfahren) arbeitet. Die Ergebnisse aus diesen Optimierungen sind in Abbildung 5.7-5.9 dargestellt.

Die Optimierungsgröße ist hier der Molenstrom von Isobuten. Diese Größe bietet sich an, da sie am genauesten bestimmt werden konnte. Aus insgesamt 34 verlässlichen Messungen sind diejenigen dargestellt, die bei gleicher Feedzusammensetzung und drei verschiedenen Temperaturen belastbare Daten bezüglich Verweilzeit und Massenstromkonstanz liefern.

Die Ergebnisse der Parameter sind in Tabelle 5.5 wiedergegeben. Bei allen

	63°C	68°	73°
a_1	0.00711	0.0074	0.0345
a_2	10^8	10^8	10^8
a_3	0.7821	0.2684	0.2182
a_4	0.6633	2.1985	10.6578
a_5^*	7.5169	2.5244	1.7657

Tabelle 5.5: Anpassungskonstanten

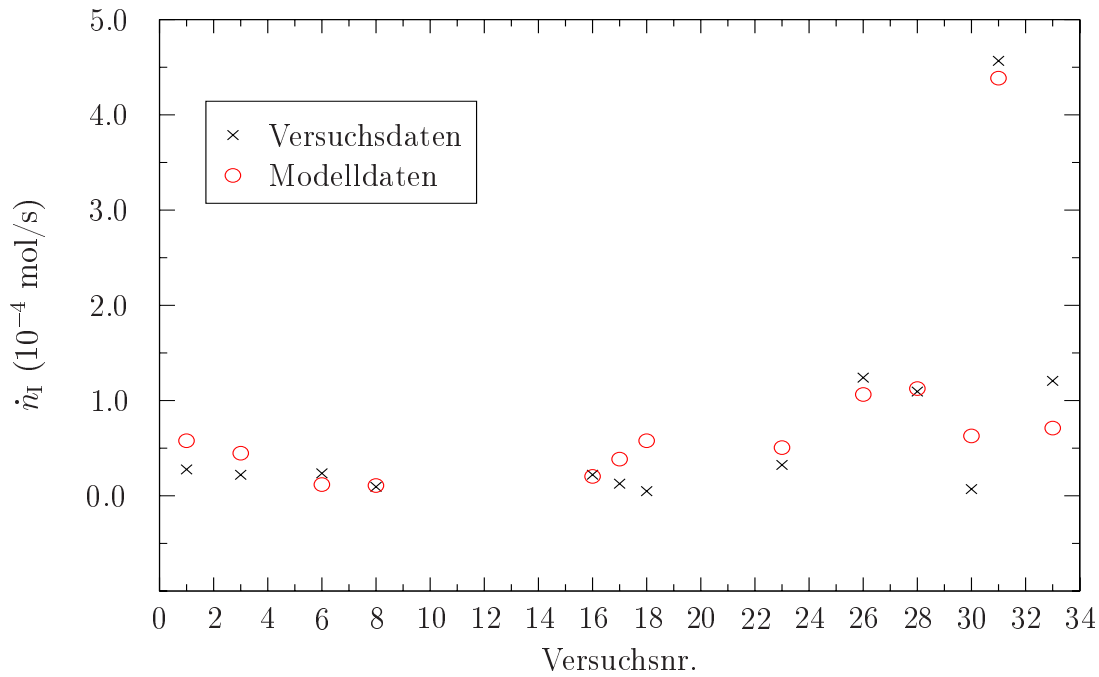


Abbildung 5.7: Anpassung für 63°C

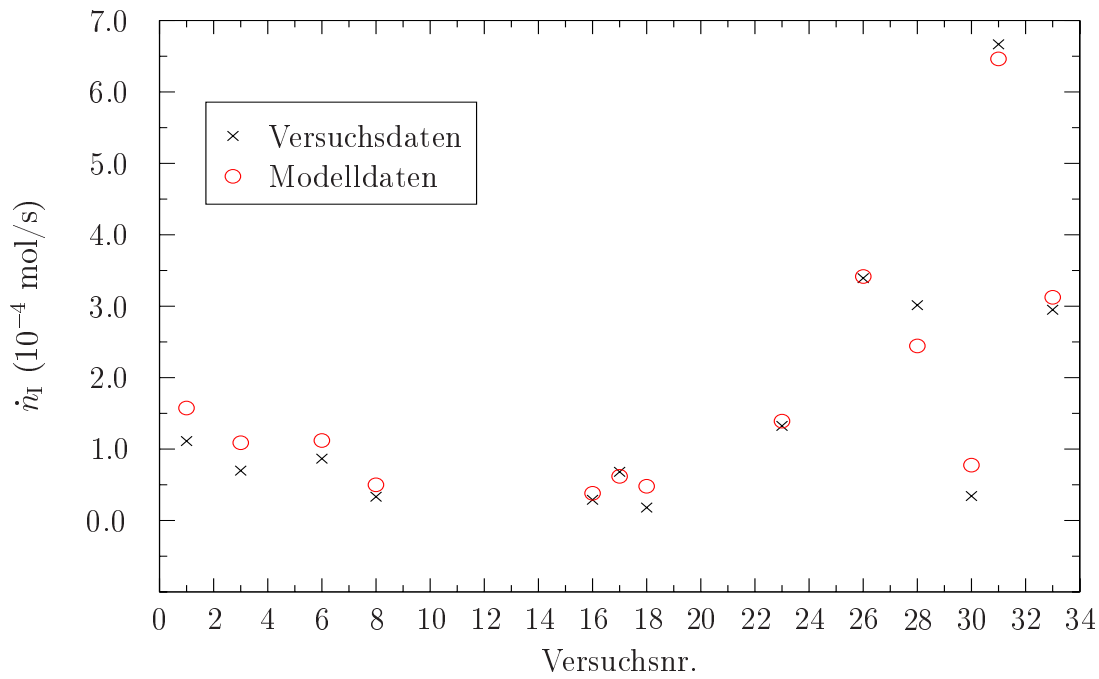


Abbildung 5.8: Anpassung für 68°C

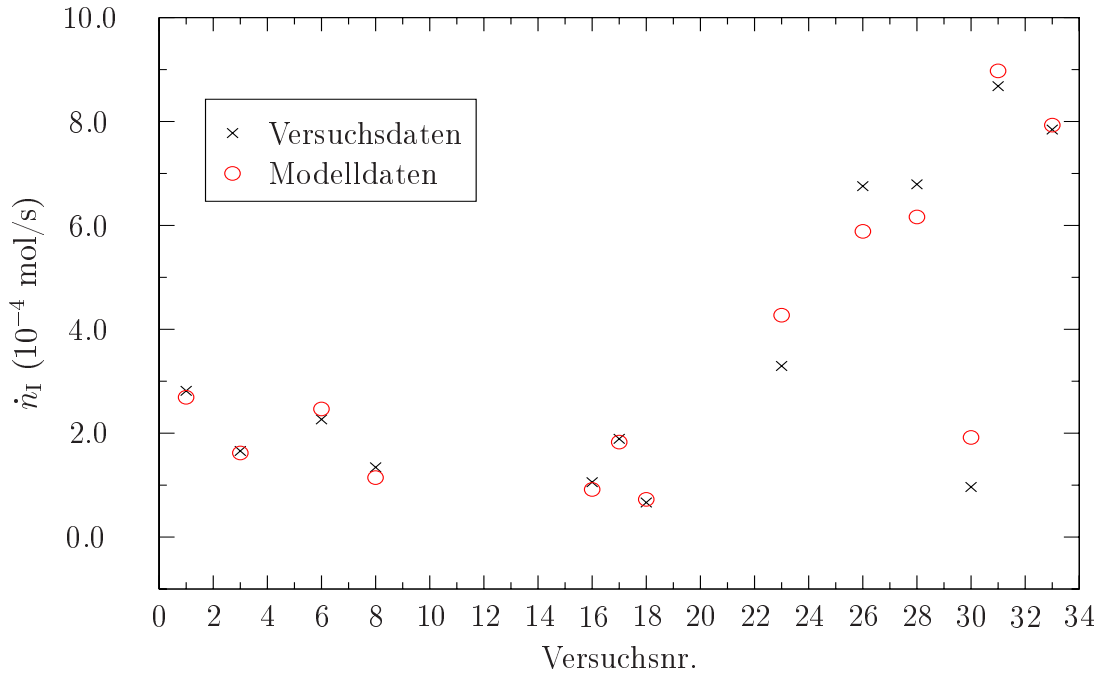


Abbildung 5.9: Anpassung für 73°C

Temperaturen zeigt sich, dass für die Anpassung nicht alle Parameter signifikant sind: Die Parameter a_2 und a_5 laufen zu beliebig großen Werten, wobei aber ihr Quotient konstant bleibt. Deshalb wird z.B. a_2 auf einen ausreichend großen Wert festgesetzt und der Anpassungsparameter a_5^* als Quotient

$$a_5^* = \frac{a_5}{a_2} \quad (5.8)$$

eingeführt. Auf diese Weise lassen sich die Versuchsdaten gut anpassen.

Als Anpassungsparameter ergeben sich nach Durchführung der QSSA meist Terme, die von mehreren Geschwindigkeitskonstanten abhängen. Dadurch ist eine Interpretation dieser Parameter schwierig.

Betrachtet man die Anpassungsparameter

$$a_2 = \frac{k_4 k_5}{k_3 (k_4^z + k_5)} = \frac{1}{k_3} \cdot \frac{k_4}{1 + k_4^z/k_5} \quad (5.9)$$

und

$$a_5 = \frac{k_1^z k_2^z}{k_3 (k_1^z + k_2)} = \frac{1}{k_3} \cdot \frac{k_2^z}{1 + k_2/k_1^z}, \quad (5.10)$$

so erkennt man, dass diese Terme den gemeinsamen Faktor k_3^{-1} enthalten, der bei den anderen Anpassungsgrößen nicht vorhanden ist. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_3 beschreibt den Reaktionsschritt der Isobutenbildung aus dem

t-Butylkation. Dieser Reaktionsschritt wird oft als geschwindigkeitsbestimmend bezeichnet (Purlee und Taft, 1956; Velo und Puigjaner, 1988). Demnach ist es sinnvoll, dass a_2 und a_5 große Werte annehmen.

Betrachtet man den Term

$$a_1 = \frac{k_1 k_2}{k_1^z + k_2} = \frac{k_1}{1 + k_1^z/k_2}, \quad (5.11)$$

so wird dieser Term klein, wenn k_1 kleiner als $(1 + k_1^z/k_2)$ ist. Dieses könnte wiederum bedeuten, dass nur wenig von der Intermediatkonzentration c_2 vorliegt und mit steigender Temperatur größeren Anteil gewinnt. Die Annahme einer kleinen Konzentration an c_2 liefert durch Umformung von (5.11) nach

$$K_1 = \frac{k_1}{k_1^z} = a_1 \frac{k_1^z + k_2}{k_1^z k_2} = a_1 \left(\frac{1}{k_1^z} + \frac{1}{k_2} \right) \quad (5.12)$$

und für große k_1^z und k_2 ebenfalls eine kleine Gleichgewichtskonstante K_1 . Dieses ist konsistent mit der QSSA-Annahme $\dot{c}_2 \approx 0$. Die Beziehung (5.11) kann zu

$$k_1 = a_1 \left(1 + \frac{k_1^z}{k_2} \right) > a_1 \quad (5.13)$$

umgeschrieben werden. Demnach hat die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante einen Wert, der in jedem Fall größer als a_1 sein muss.

Der Term

$$a_3 = \frac{k_7}{k_6} \quad (5.14)$$

beschreibt die Geschwindigkeitsverhältnisse der in Konkurrenz stehenden Folgereaktionen des Ethers. Dieser kann einerseits in Isobuten und TBA zerfallen, oder aber ausschließlich zum TBA hydrolysieren. Der Wert von a_3 ist deutlich kleiner als „eins“, was für die Dominanz des Etherzerfalls spricht. Dieser gewinnt mit steigender Temperatur immer mehr an Bedeutung.

Der Ausdruck

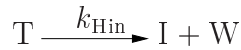
$$a_4 = \frac{k_4 k_5}{k_6(k_4^z + k_5)} = \frac{1}{k_6} \cdot \frac{k_4}{1 + k_4^z/k_5} \quad (5.15)$$

zeigt, dass immer $k_4 \geq a_4 k_6$ gelten muss. Der Ether ist in saurer Phase sehr instabil (Smutny und Bondi, 1961) und zerfällt spontan. Daher ist eine hoher Wert für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_6 anzunehmen. Diese impliziert wiederum ein noch größeren Wert für k_4 . Demnach ist der Reaktionsweg über den Etherzerfall als wichtig in Bezug auf die Isobutenbildung einzustufen. Die Temperaturtendenz des Parameters a_4 zeigt, dass dieser Weg zu höheren Temperaturen mehr an Bedeutung gewinnt.

Die Temperaturabhängigkeit der Anpassungsparameter zeigen zwar eindeutige Tendenzen jedoch lassen sich die Aktivierungsparameter hieraus nicht ermitteln. Aus der QSSA-Annahme resultieren stets nur Anpassungsparameter mit gemischten Termen an Geschwindigkeitskonstanten.

5.4 Modellsimulation

Für die durch H^+ (mit Aktivität c_P) katalysierte Bruttoreaktion



wird im Folgenden der Reaktionsverlauf für einen Batch-Reaktor simuliert. Parallel hierzu wird nach Allenbach (1978) die Oligomerenbildung berechnet. Die Simulationsrechnungen sind nur für geringe Oligomerenbildungsraten zulässig, da ansonsten die Kopplung auf das DTBE-Modell berücksichtigt werden muss.

Die Rate der Oligomerenbildung berechnet sich zu

$$r_{OI} = \frac{\dot{V}_P c_{OI}}{V_S} \quad (5.16)$$

aus dem Volumenstrom \dot{V}_P der organischen Phase, dem Volumen V_S der Säurephase und der Oligomerenkonzentration c_{OI} in der organischen Phase. Aus (5.16) ergibt sich die zur Zeit t gebildete Stoffmenge an Oligomeren zu

$$n_{OI}(t) = c_{OI} V_P(t) = \int_0^t V_S r_{OI} d\tau. \quad (5.17)$$

Mit Hilfe der Dichtefunktion $\varrho(c_T, c_A)$ (siehe Anhang D.1) lässt sich das Volumen der Säurephase mit

$$V_s = \frac{V_0 \varrho(c_T, c_A) - c_T M_T - c_A M_A}{M_W} \quad (5.18)$$

für jede Zusammensetzung berechnen. Eingesetzt in (5.17) mit r_{OI} aus (4.6) ergibt sich die Stoffmenge $n_{OI}(t)$ an Oligomeren bis zum jeweiligen Zeitpunkt t .

Die Abbildungen 5.10-5.15 zeigen die Simulationsergebnisse für die Anfangskonzentrationen $c_T^0 = 7.0 \text{ mol/L}$, $c_W^0 = 9.15 \text{ mol/L}$, $c_A^0 = 3.5 \text{ mol/L}$ und eine Temperatur von 73°C .

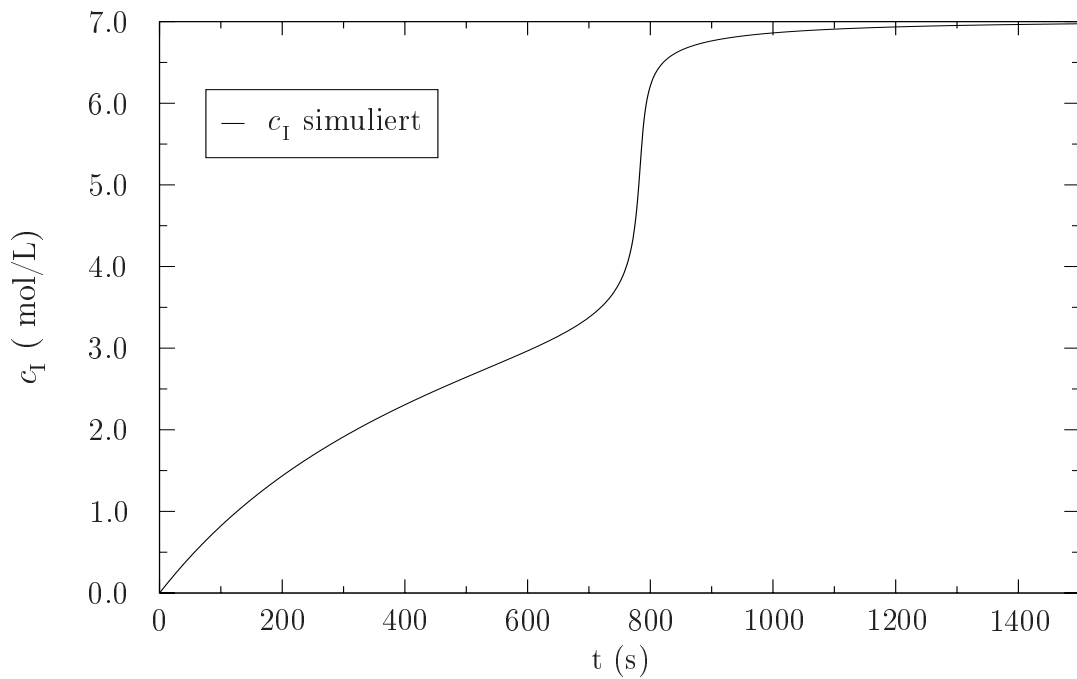


Abbildung 5.10: Simulation des zeitlichen Verlaufs des Isobutens im Batch-Reaktor für eine Temperatur von 73°C

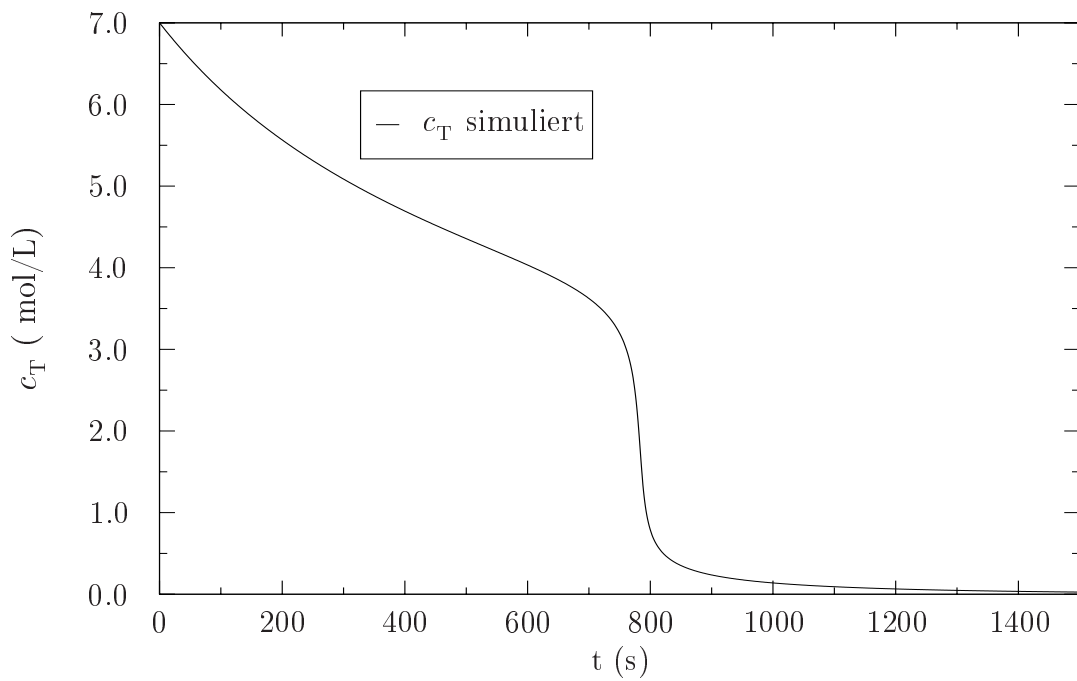


Abbildung 5.11: Simulation des zeitlichen Verlaufs des t-Butanols im Batch-Reaktor für eine Temperatur von 73°C

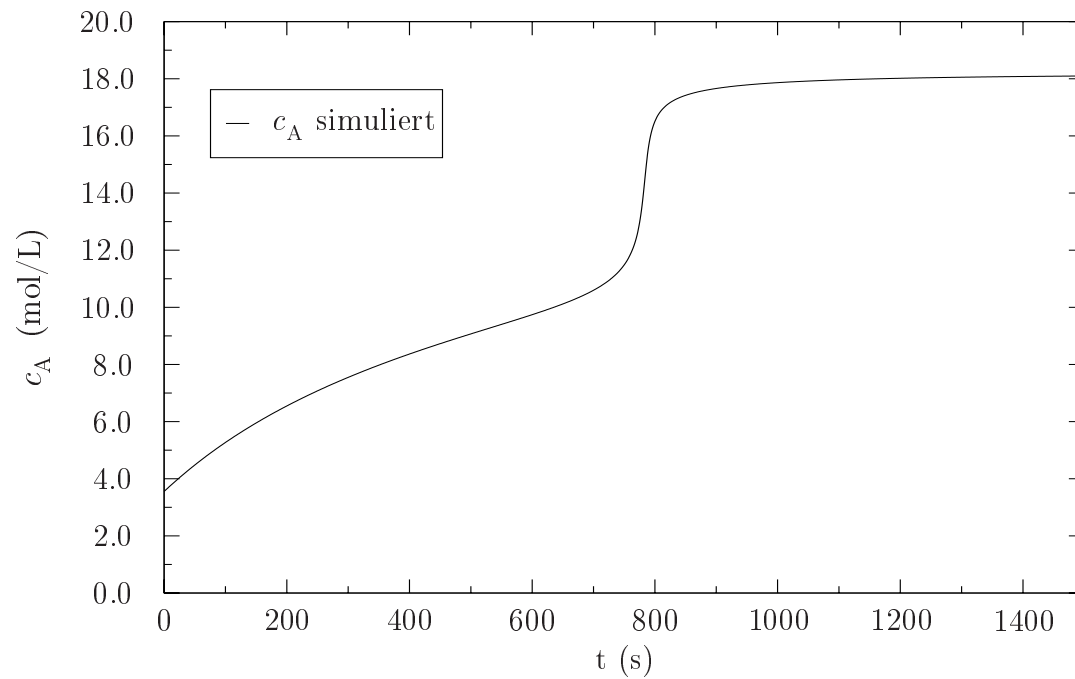


Abbildung 5.12: Simulation des zeitlichen Verlaufs der Schwefelsäure im Batch-Reaktor für eine Temperatur von 73°C

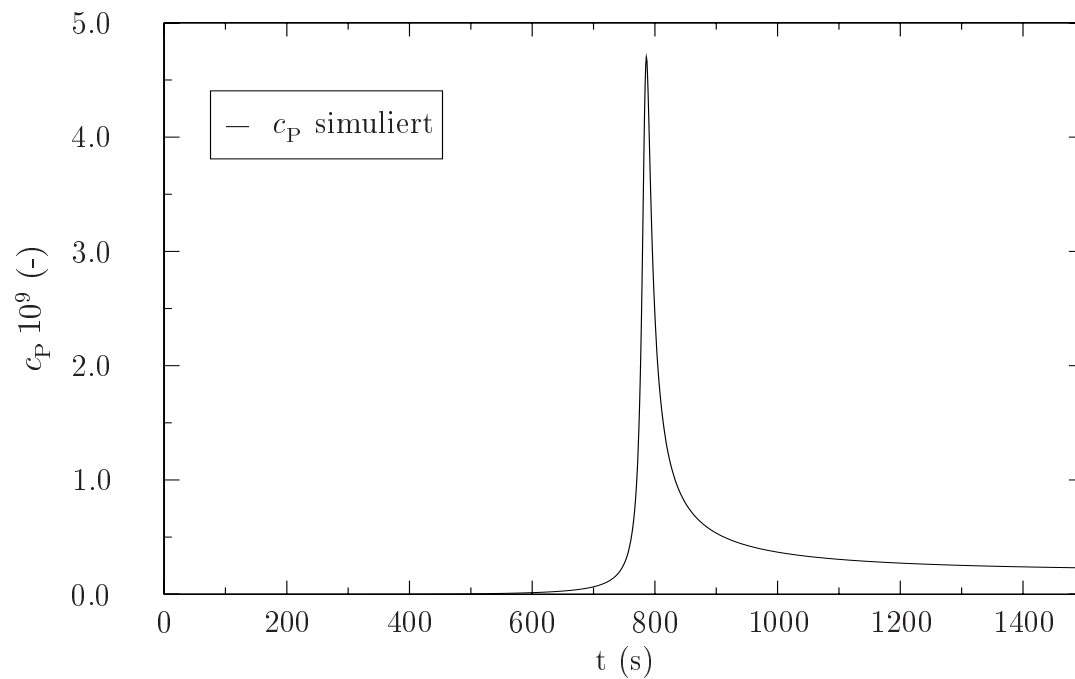


Abbildung 5.13: Simulation des zeitlichen Verlaufs der Acidität im Batch-Reaktor für eine Temperatur von 73°C

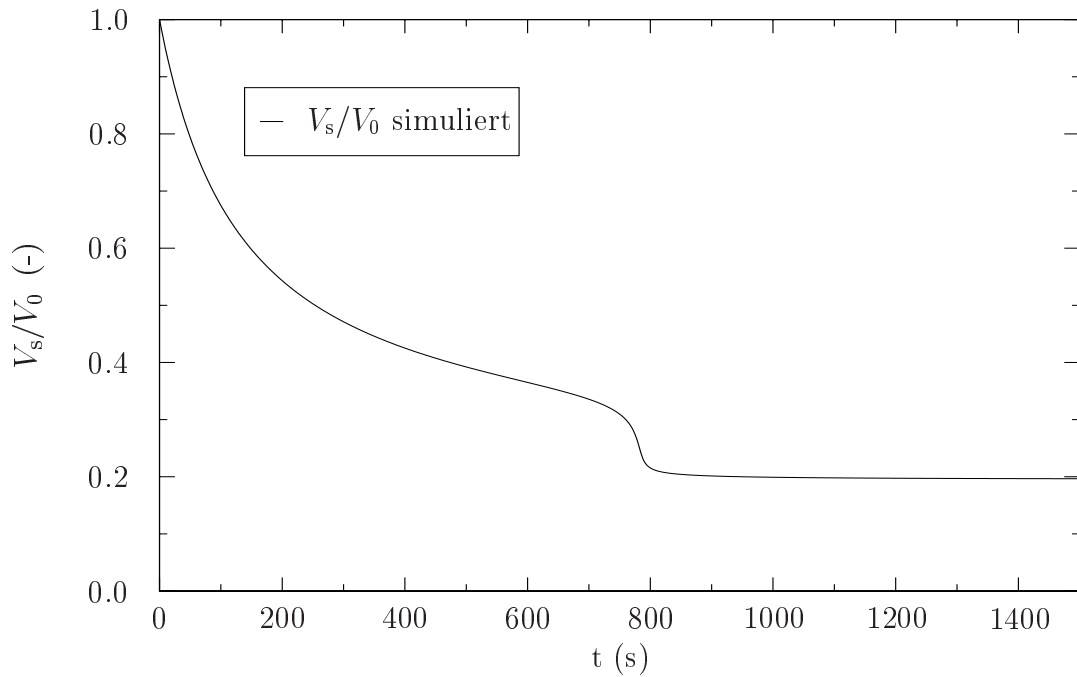


Abbildung 5.14: Simulation des zeitlichen Verlaufs der relativen Änderung des Säurephasevolumens im Batch-Reaktor für eine Temperatur von 73°C

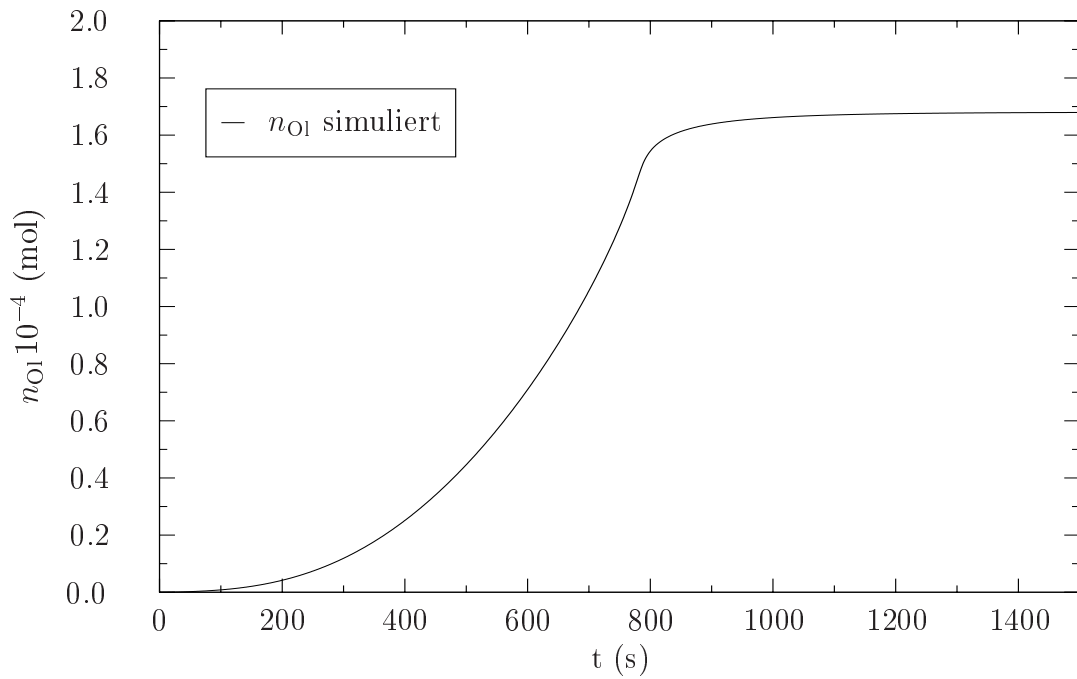


Abbildung 5.15: Simulation des zeitlichen Verlaufs der Stoffmenge an Oligomeren im Batch-Reaktor für eine Temperatur von 73°C

Der Verlauf der Isobutenkonzentration in Abbildung 5.10 zeigt eine starke Beschleunigung der Reaktion nach etwa 800 Sekunden. Dieser Beschleunigungseffekt ist ebenso für den TBA- und Schwefelsäureverlauf (Abbildung 5.11-5.12) zu beobachten. Der beobachtete Effekt ist nicht allein auf die Volumenkontraktion der Säurephase (Abbildung 5.14) zurückzuführen. Auch hier zeigt der Verlauf eine Beschleunigung zum etwa gleichen Zeitpunkt.

Die katalytisch wirksame Protonenkonzentration (mit Aktivität c_p) steigt im Verlauf der Reaktion stark an (Abbildung 5.13). Ausgehend von einem Anfangswert von $c_p \approx 12$ (in Abbildung nicht zu erkennen) erreicht c_p ein Maximum und fällt zum Ende der Reaktion wieder auf einen konstanten Wert von etwa $2.3 \cdot 10^8$ ab. Dies entspricht einem berechneten H_0 -Wert von -8.36, der nach vollem Umsatz von c_T für eine 80-%ige Schwefelsäure steht und eine gute Übereinstimmung mit dem in der Literatur zugehörigen H_0 -Wert (Hammett und Deyrup, 1976) zeigt. Dieser Aciditätspeak ist für die Selbstbeschleunigung des Systems verantwortlich: Die Anzahl der aktiven Protonen ist entscheidend abhängig von der Solvation der Protonen. Diese kann sowohl durch TBA als auch durch Wasser erfolgen. Im Verlauf der Reaktion entsteht Wasser und TBA wird verbraucht. Gleichzeitig kommt es zu einem, durch die Volumenkontraktion bedingten, starken Anstieg der Schwefelsäurekonzentration. Unter Beachtung von Abbildung 4.6 resultiert eine Acititätserhöhung, die eine Erhöhung der Protonenaktivität c_p bewirkt. Diese katalysiert wiederum die Reaktion, die sich somit selbst beschleunigt.

Die Oligomerenbildung zeigt für die Batch-Simulation den in Abbildung 5.15 dargestellten Verlauf. Hier zeigt sich ein stetiger Anstieg der Oligomeren.

Eine weitere interessante Fragestellung ist die Selektivität der Oligomerenbildung. Die Selektivität S_{OI} der Oligomeren ist gemäß

$$S_{OI} = \frac{c_{OI}(t)}{c_I(t)} \quad (5.19)$$

definiert. Erreicht diese zu einem Zeitpunkt t_{krit} der Reaktion einen Wert von 0.01, so führt dies zum Abbruch der Simulation:

$$t_{krit} : \frac{c_{OI}}{c_I} \geq 0.01 \quad (5.20)$$

Hier wird die Grenze erreicht, bei der die Stoffmenge der Oligomeren, bezogen auf die von Isobuten, ein Prozent übersteigt. Zu diesem Zeitpunkt t_{krit} wird der erreichte Umsatz nach

$$U(c_T^0, c_A^0) = \frac{c_T^0 - c_T(t_{krit})}{c_T^0} \quad (5.21)$$

berechnet. Demnach zeigt Abbildung 5.16 die Umsätze, die erzielt werden können, bis t_{krit} erreicht wird. So werden für den „Plateaubereich“ volle Umsätze erreicht.

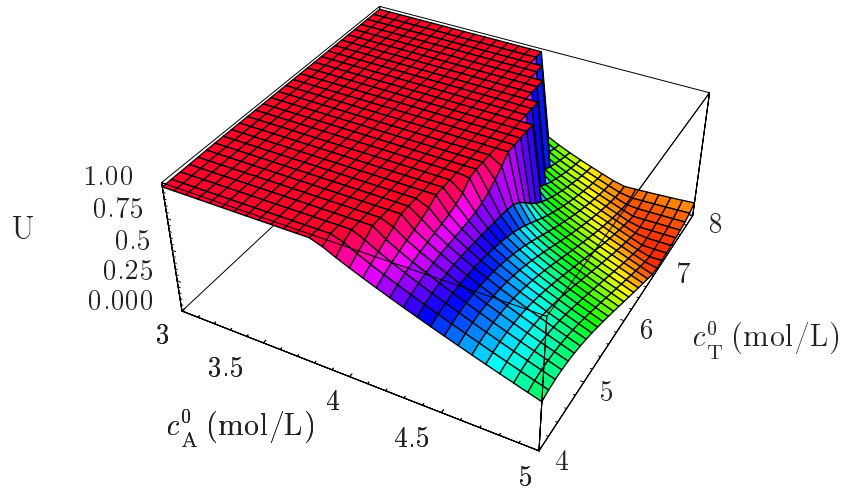


Abbildung 5.16: Simulation des Umsatz in Abhängigkeit von c_T^0 und c_A^0

Ein kritische Selektivität S_{O1} von 1 % wird nicht erreicht, d.h. die Selektivitätsbedingung (5.20) ist während des Gesamtprozesses erfüllt. Daneben existiert, bis auf einen Übergangsbereich, ebenso ein Restgebiet, wo die Selektivitätsbedingung (5.20) bereits in kurzer Zeit erfüllt ist. Dies bedeutet, die Oligomerenbildung wächst bezogen auf die Isobutenbildung stärker an. Dieser Bereich ist für den Prozess wegen der Oligomerenbildung uninteressant und wird vom Modell nicht beschrieben. Die Gültigkeit des Modells ist somit nur im Bereich des Plateaus gegeben.

Zur Berechnung der Prozessleistung des Systems, die als

$$P = \frac{U(c_T^0, c_A^0)}{t_{\text{Prozess}}}, \quad t_{\text{Prozess}} : U \geq 0.95 \quad (5.22)$$

definiert ist, werden nur die Konzentrationsbereiche betrachtet, in dem mehr als 95 % Umsatz erreicht wird. Dieses entspricht dem Plateaubereich in Abbildung 5.16. Für verschiedene Anfangskonzentrationen ist die Prozessleistung des Reaktionssystems in Abbildung 5.17 dargestellt.

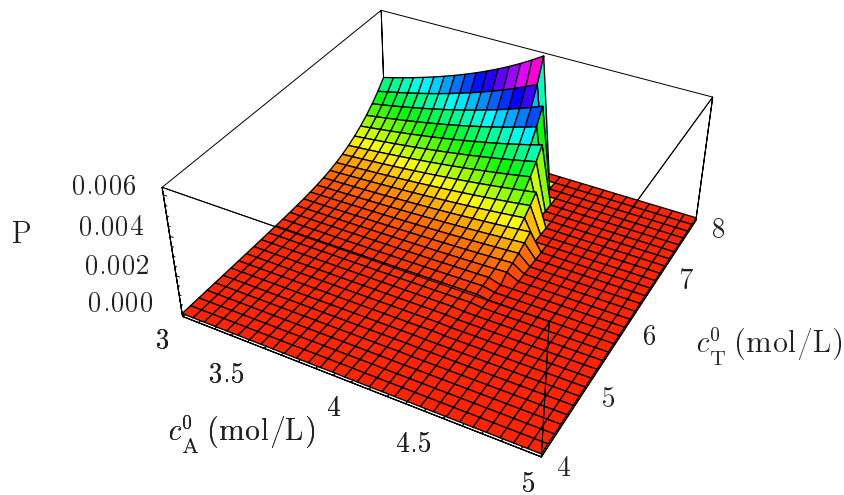


Abbildung 5.17: Simulation der Prozessleistung in Abhängigkeit von c_T^0 und c_A^0

Es sind dabei nur Umsätze U mit $U \geq 0.95$ berücksichtigt worden. Die Prozesse, die diesen Umsatz nicht erreichen sind auf eine Prozessleistung von $P = 0$ gesetzt.

Es existiert ein optimaler Betriebspunkt, in dem ein maximaler Isobutenumsatz pro Zeit erreicht werden kann. Dieser befindet sich etwa bei $c_A^0 = 4.0 \text{ mol/L}$ und $c_T^0 = 8.0 \text{ mol/L}$. Die Realisierung eines solchen Betriebszustandes ist jedoch problematisch, da die zugehörige Wasserkonzentration von $c_W = 2.9 \text{ mol/L}$ sehr klein ist. In Nähe der optimalen Anfangskonzentrationen können dennoch gute Prozessleistungen erreicht werden.

6 Zusammenfassung

Die schwefelsaure Dehydratisierung von t-Butanol (TBA) ist ein geeignetes Verfahren zur Herstellung von sehr reinem Isobuten. Die hohen Qualitätsansprüche an Isobuten sind insbesondere dann von Bedeutung, wenn Polymere mit hohem Molekulargewicht synthetisiert werden sollen. Die schwefelsaure Rückspaltung von TBA ist problematisch und liefert je nach Zusammensetzung der Säurephase unterschiedliche Isobutenausbeuten. Besonders bei höheren Temperaturen und Schwefelsäurekonzentrationen sind Oligomere des Isobutens als unerwünschte Nebenprodukte zu erwarten.

Hier wird die Optimierung des Dehydratisierungsprozesses im Bezug auf die maximale Isobutenausbeute bei minimaler Oligomerenbildung untersucht. Es wird hierzu ein mechanistisches Reaktionsmodell entwickelt, welches die Acidität des Lösungsmittels in Form der Hammett'schen Aciditätsfunktion berücksichtigt. Dieses Reaktionsmodell beinhaltet postulierte Intermediate, wie das t-Butyloxoniumion, das Trimethylcarboniumion, den Di-tert.-butylether (DTBE) und die protonierte Form des Ethers. Es wird in dieser Arbeit als DTBE-Modell bezeichnet.

Eine Verfolgung der Reaktion im Batch-Betrieb ist nur schwer möglich. Die isotherme Betriebsweise ist für den Batch-Betrieb nur mit höherem Aufwand realisierbar, da das Mischen der Edukte hohe Mischungswärmen erzeugt. Deshalb ist die kontinuierliche Betriebsweise zu bevorzugen.

Die Ermittlung der Reaktionsparameter erfolgt für den stationären, isothermen CSTR-Betrieb und für die Temperaturen 63°C, 68°C sowie 73°C. Es werden für verschiedene stationäre Betriebspunkte Analysenproben aus Flüssig- und Gasphase des Reaktors entnommen. Diese werden mit flüssigem Stickstoff abgekühlt, so dass eine Weiterreaktion bzw. Veränderung der Probe auf ein Minimum reduziert werden kann. Desweiteren werden die ein- und austretenden Massenströme und die hydrodynamische Verweilzeit ermittelt. Letztere kann über einen optischen Tracer, der dem Feed zugegeben wird und durch die Aufnahme der resultierenden Sprungantwortfunktion ermittelt werden.

Die Analyse der Flüssigphase ist mittels der ATR-Infrarotspektroskopie möglich. Hierzu ist zunächst eine Kalibrierung auf das Stoffsystem erforderlich. Die Vermessung entsprechender Mischstandards und später auch die der Flüssigproben erfolgt bei 4°C Probertemperatur. Nur so kann gewährleistet werden, dass nur

minimale, vernachlässigbare Veränderungen der Proben durch Reaktion auftreten. Die Erstellung eines sogenannten *Quant-Modells* nach der chemometrischen PLS-Methode zeigt sich als sehr geeignet um Konzentrationen in der Säurephase zu bestimmen.

Die Flüssigphasedichten von Feed und Reaktionslösung konnten für das Stoffsystem bis maximal 40°C bestimmt werden. Oberhalb dieser Temperatur ist aufgrund der eintretenden Gasentwicklung keine Dichtebestimmung mehr möglich. Untersuchungen mit chemisch ähnlichen, bei gleichen Bedingungen nicht reaktiven Alkoholen zeigt, dass eine Extrapolation der Dichtedaten auf höhere Temperaturen legitim ist.

Aus der Arbeit von Bienek (1991) lassen sich mittels Regressionsbeziehungen Daten für den Raumtemperaturbereich produzieren. Diese Daten werden dazu verwendet werden um stationäre Lösungen für das DTBE-Modell zu erhalten. Die Ergebnisse der Anpassungen liefern einen Plausibilitätsnachweis dafür, dass für die postulierten Intermediate eine Bodenstein-Näherung angewendet werden darf. Diese führt zu einer deutlichen Vereinfachung des Modells. Formal beschreibt das Modell dann die Kinetik der Rückspaltung von t-Butanol. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion ist konzentrationsbehafte und enthält die Acidität als Faktor.

Die Kopplung der CSTR-Bilanz mit dem so vereinfachten kinetischen Modell sowie die Anpassung an die ermittelten Messdaten liefert Modellparameter, die sich am Reaktionsmechanismus gut interpretieren lassen. Demnach ist es bemerkenswert, dass der Reaktionsweg über die Etherbildung von Bedeutung ist und die Isobutenbildung bei steigender Temperatur immer mehr vom Zerfall des DTBEs bestimmt wird.

Das hier erarbeitete mechanistische Modell kann in Kombination mit den Ergebnissen von Allenbach durch numerische Simulationsrechnungen die Betriebszustände ermitteln, bei denen Oligomerenbildung vermieden wird. Dadurch wird eine Optimierung des Dehydratisierungsprozesses ermöglicht.

A Geräte und Eigenschaften Komponenten

A.1 Eigenschaften des Fototransistors BP103

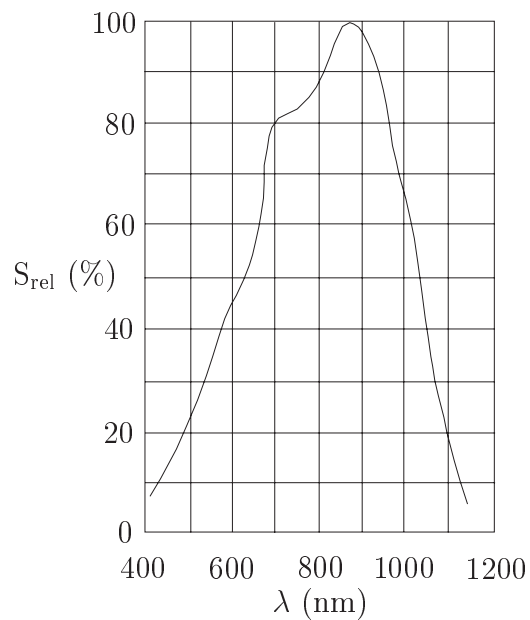


Abbildung A.1: Spektrale relative Sensitivität des Fototransistors

Wesentliche Merkmale

- Speziell geeignet für Anwendungen im Bereich von 420 nm bis 1130 nm
- Hohe Linearität der Lichtintensität-Spannungs-Kennlinie
- max. Fotoempfindlichkeit 850 nm Wellenlänge
- Bestrahlungsempfindliche Fläche 0.12 mm^2

A.2 Tracereigenschaften von Kongorot

Der Indikator Kongorot (Abbildung A.2) besitzt einen Umschlagsbereich von pH=3.0 - 5.2. Bei Übergang vom Basischen ins Saure erfolgt ein Farbumschlag von rot nach dunkelblau (intensiv). Man kann annehmen, dass bei allen Versuchszusammensetzungen ausschließlich die saure Form des Indikators vorliegt.

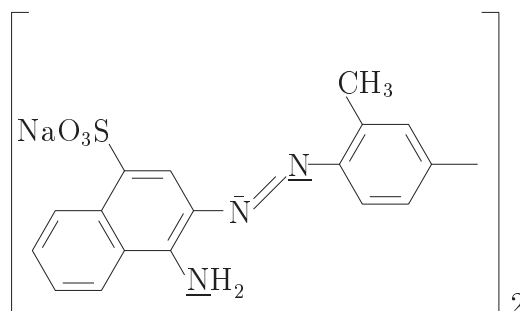


Abbildung A.2: Struktur von Kongorot

Das Absorptionsspektrum des Tracers zeigt einen relativ breiten Absorptionsbereich von ~ 400 - 780 nm. Die maximale Absorption liegt bei 550 nm.

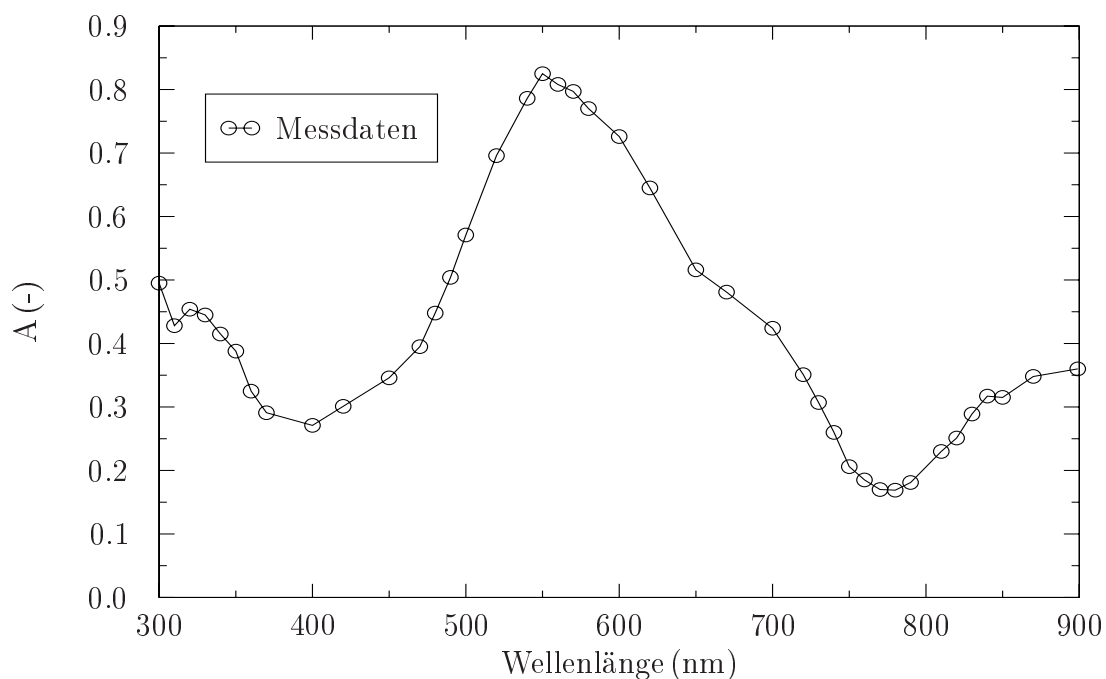


Abbildung A.3: Absorptionsspektrum von Kongorot in 30 wt-% Schwefelsäure

A.3 Merkmale der Strahlungsquelle

Die Strahlungsquelle besteht aus 3 parallel geschalteten Leuchtdioden (2 gelbe u. 1 grüne Diode) der Firma Sharp vom Typ GL5-EG23 und GL5-HY23.

Wesentliche Merkmale

- Intensität: 250 mcd bei 565 nm (grün)
Intensität: 200 mcd bei 585 nm (gelb)
- Durchmesser: 5 mm

A.4 Messbereich der ATR-ZrO₂-Sonde

Der zur Aufnahme eines ATR-IR-Spektrums nutzbare Absorptionsbereich ist entscheidend abhängig vom Kristallmaterial der Sonde. Für Zirkoniumoxid ist in Abbildung A.4 das Leerkanalspektrum dargestellt. Man kann erkennen, dass ein

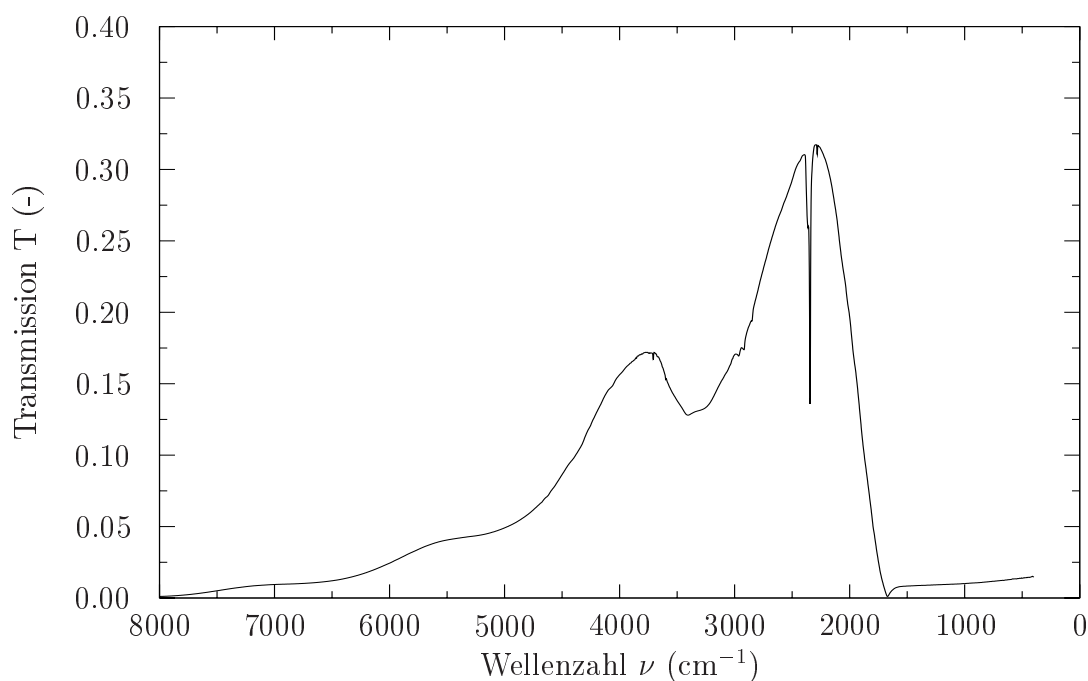


Abbildung A.4: Leerkanalspektrum der ATR-ZrO₂-Sonde

Bereich von etwa 1700 cm⁻¹ - 6500 cm⁻¹ für Infrarotstrahlung durchlässig ist. Nutzbar ist jedoch nur der Bereich bis maximal 4000 cm⁻¹. Oberhalb werden die effektiven Eindringtiefen der Infrarotstrahlung zu gering.

A.5 Dichtebestimmung mit dem Biegeschwinger DMA 50

Der Biegeschwinger kann als ein Schwingungssystem in Analogie zu einem Feder-Masse-System betrachtet werden. Für ein solches System gilt das *Hookesche Gesetz*, d.h. die wirkende Rückstellkraft F ist der Auslenkung x der Masse proportional.

$$F = -Dx \quad (\text{A.1})$$

D ist hier die Federkonstante oder auch Kraftkonstante des Oszillators. Unter Berücksichtigung des *Newtonschen Kraftgesetzes*

$$F = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (\text{A.2})$$

kann (A.1) auch folgendermaßen formuliert werden:

$$-Dx = m \frac{d^2x}{dt^2} \quad (\text{A.3})$$

Für die Lösung von (A.3) folgt:

$$x = A \sin\left(\frac{D}{m}t\right) + B \cos\left(\frac{D}{m}t\right). \quad (\text{A.4})$$

Zum Zeitpunkt $t=0$ gilt $x=0$; dann muss $B = 0$ sein. A entspricht der Amplitude, d.h. der größten Auslenkung. Die Schwingungsdauer T_s nach der die Ausgangslage wieder erreicht ist, lässt sich mit

$$T_s = 2\pi \sqrt{\frac{m}{D}} \quad (\text{A.5})$$

beschreiben. Die Gesamtmasse m des Oszillators lässt sich bezogen auf den Biegeschwinger aufteilen in die Masse des Hohlkörpers (U-Rohr) m_H und die Masse der Probe m_P im Biegeschwinger:

$$m = m_H + m_P = m_H + \rho V \quad (\text{A.6})$$

Somit kann die Dichte der Probe aus der Schwingungsdauer

$$T_s = 2\pi \sqrt{\frac{m_H + \rho V}{D}} \quad (\text{A.7})$$

bestimmt werden. Mit den Abkürzungen

$$A = \frac{D}{4\pi^2 V} \text{ und } B = \frac{4\pi^2 m_H}{D} \quad (\text{A.8})$$

ergibt sich für die Dichte ρ der Probe

$$\rho = A(T^2 - B). \quad (\text{A.9})$$

Aus der Differenz der Dichten zweier Medien lassen sich schließlich die Konstanten A und B ermitteln.

B Hammett-Funktion für das System: Schwefelsäure/TBA/Wasser

Die Originalmessdaten von Friedrich (1978) sind in Abbildung B.1 dargestellt und werden in dieser Arbeit verwendet. Dazu werden die Volumenverhältnisse nach

$$\frac{c_T}{c_W} = \frac{\varrho_T}{\varrho_W} \frac{M_W}{M_T} \frac{V_T}{V_W} \quad (\text{B.1})$$

in Konzentrationsverhältnisse umgerechnet. Die Anpassung der Daten für Schwefelsäurekonzentrationen oberhalb von 4 mol/L liefert die entsprechend in Abschnitt 4.4 beschriebenen Regressionsfunktionen.

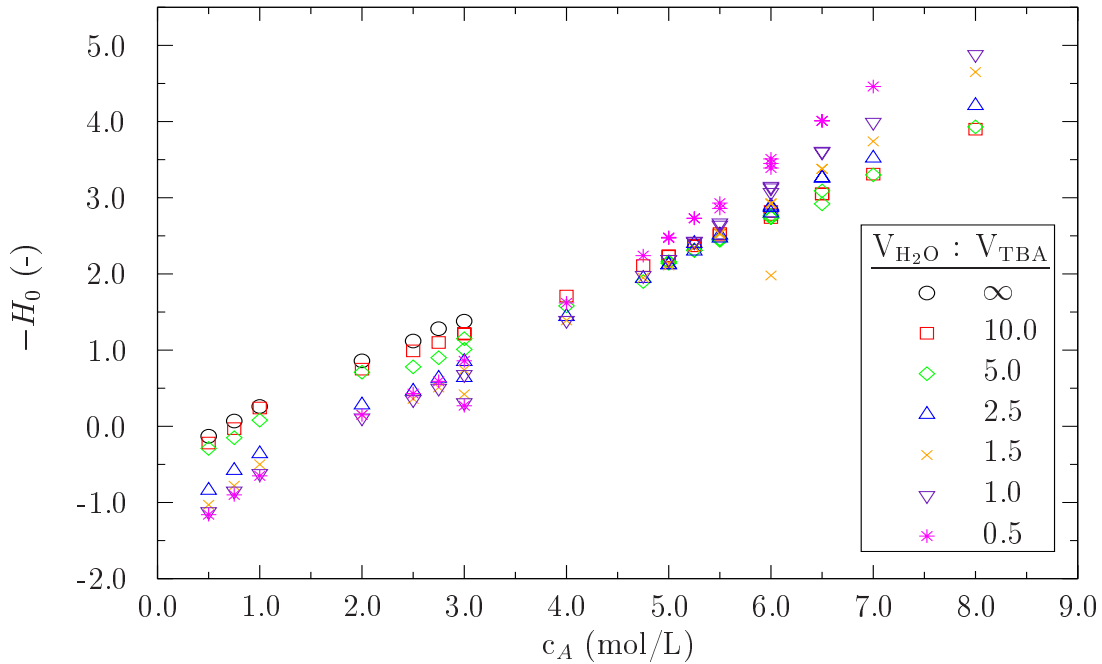


Abbildung B.1: Abhängigkeit der H_0 -Funktion von der Schwefelsäurekonzentration für verschiedene TBA/Wasser-Volumenverhältnisse

C Gleichgewichtskonstanten analog Bienek resultierend aus dem DTBE-Modell

Ansatz 1: $c_{\text{T}}^0 = c_{\text{T}} + c_2 + c_3 \ (k_7 = 0)$

$$\frac{c_i c_w}{c_{\text{T}}^0} = \frac{a_1 c_w}{c_w + a_2 c_p (c_w + a_3)} + \frac{a_4 c_w^2 c_{\text{T}}^0}{(c_w + a_2 c_p (c_w + a_3))^2 (c_p + a_5)}$$

$$a_1 = K_1 K_2 K_3; \quad a_2 = K_1; \quad a_3 = K_2; \quad a_4 = \frac{k_6}{k_3^z} K_1 K_2 K_4 K_5; \quad a_5 = k_6 \frac{k_4^z + k_5}{k_4^z k_5^z}$$

Ansatz 2: $c_{\text{T}}^0 = c_{\text{T}} + c_2 \ (k_7 = 0)$

$$\frac{c_i c_w}{c_{\text{T}}^0} = \frac{a_1}{a_2 + c_p} + \frac{a_1 a_2 a_3 c_{\text{T}}^0}{(a_2 + c_p)^2 (c_p + a_4)}$$

$$a_1 = K_2 K_3; \quad a_2 = \frac{1}{K_1}; \quad a_3 = \frac{k_6}{k_3^z} \frac{K_2 K_4 K_5}{K_1}; \quad a_4 = k_6 \frac{k_4^z + k_5}{k_4^z k_5^z}$$

Ansatz 3: $c_{\text{T}}^0 = c_{\text{T}} + c_3 \ (k_7 = 0)$

$$\frac{c_i c_w}{c_{\text{T}}^0} = \frac{a_1 c_w}{(a_1 c_p + c_w)^2} \left(a_1 a_2 + a_2 c_w + \frac{a_3 c_w c_{\text{T}}^0}{c_p + a_4} \right)$$

$$a_1 = K_1 K_2; \quad a_2 = K_3; \quad a_3 = \frac{k_6}{k_3^z} K_4 K_5; \quad a_4 = k_6 \frac{k_4^z + k_5}{k_4^z k_5^z}$$

Ansatz 4: $c_T^0 = c_T$ ($k_7 \neq 0$)

$$\frac{c_i c_w}{c_T^0} = a_1 \frac{1 + a_2 c_w + a_3 c_p + a_4 c_t}{1 + a_2 c_w + a_3 c_p + a_5 c_t}$$

$$a_1 = K_1 K_2 K_3; \quad a_2 = \frac{k_7}{k_6}; \quad a_3 = \frac{1}{k_6} \frac{k_4^z k_5^z}{k_4 z + k_5}; \quad a_4 = \frac{1}{k_3} \frac{k_4 k_5}{k_4^z + k_5};$$

$$a_5 = \frac{k_4 k_5}{k_4^z + k_5} \frac{k_1^z + k_2}{k_1^z k_2^z} \frac{k_7}{k_6}$$

Ansatz 5: $c_T^0 = c_2 + c_3$ ($k_7 = 0$)

$$\frac{c_i c_w}{c_T^0} = \frac{a_1 c_w}{c_p(c_w + a_2)} + \frac{a_3 c_T^0 c_w^2}{(c_w + a_2)^2 c_p^2 (c_p + a_4)}$$

$$a_1 = K_2 K_3; \quad a_2 = K_2; \quad a_3 = \frac{k_6}{k_3^z} \frac{K_2 K_4 K_5}{K_1}; \quad a_4 = k_6 \frac{k_4^z + k_5}{k_4^z k_5^z}$$

Ansatz 6: $c_T^0 = c_2$ ($k_7 = 0$)

$$\frac{c_i c_w}{c_T^0} = \frac{a_1}{c_p} + \frac{a_2 c_T^0}{c_p^3 + a_3 c_p^2}$$

$$a_1 = K_2 K_3; \quad a_2 = \frac{k_6}{k_3^z} \frac{K_2 K_4 K_5}{K_1}; \quad a_3 = k_6 K_5 \left(\frac{1}{k_4^z} + \frac{1}{k_5} \right)$$

Ansatz 7: $c_T^0 = c_3$ ($k_7 = 0$)

$$\frac{c_i c_w}{c_T^0} = a_1 \frac{c_w}{c_p} + \frac{c_T^0 c_w^2}{a_2 c_p^3 + a_3 c_p^2}$$

$$a_1 = K_3; \quad a_2 = \frac{K_1 K_2}{K_4 K_5} \frac{k_3^z}{k_6}; \quad a_3 = k_3^z \frac{K_1 K_2}{K_4 K_5} \frac{k_4^z + k_5^z}{k_4^z k_5^z}$$

Ansatz 8: $c_T^0 = c_3$ ($k_7 \neq 0$)

$$\frac{c_i c_w}{c_T^0} = a_1 \frac{c_w}{c_p} + \frac{a_2 c_T^0 c_w^2}{c_p(c_p^2 + a_3 c_p(c_w + a_4) - a_5 c_T^0 c_w)}$$

$$a_1 = K_3; \quad a_2 = \frac{K_4 K_5}{K_1 K_2} \frac{k_6}{k_3^z}; \quad a_3 = k_7 \frac{k_4^z + k_5}{k_4^z k_5^z}; \quad a_4 = \frac{k_6}{k_7}; \quad a_5 = K_4 K_5 k_7 \frac{k_1^z + k_2}{k_1 k_2}$$

D Messdaten der CSTR-Versuche

D.1 Dichtefunktion der Säurephase

Die Dichte der jeweiligen Reaktionsmischung, sowie deren Temperaturkoeffizienten sind durch folgende Beziehung gegeben.

$$\varrho(T) = m T + b$$

Die Regressionskoeffizienten m und b sind zu den Messdaten tabellarisch aufgeführt. Die Korrelationskoeffizienten r geben ein Maß für die Güte der Anpassung. Abbildung 5.6 zeigt deutlich die lineare Abhängigkeit der Dichtefunktion.

Die Dichtefunktionen $\varrho(T)$, die für jede Feedzusammensetzung berechnet wurden, können nach

$$\varrho(c_T, c_A, T) = \alpha + \beta c_T + \gamma c_A \quad (\text{D.1})$$

mit

$$\begin{aligned} \alpha &= 0.992516 - 0.017488(T - 20) \\ \beta &= -0.017488 - 3.71 \cdot 10^{-5}(T - 20) \\ \gamma &= 0.058382 + 2.48 \cdot 10^{-5}(T - 20) \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

beschrieben werden.

Die hydrodynamische Verweilzeit τ wird nach

$$c(t) = c_0 \left(1 - \exp \left[-\frac{(t - t_0)}{\tau} \right] \right) \quad \text{für } t \geq t_0, \quad c(t) = 0 \text{ sonst,}$$

angepasst. Abschnitt 3.2.3 erläutert exemplarisch die Vorgehensweise anhand einer Sprungantwortfunktion.

Der Gesamtmassenstrom \dot{m}_{ges} der Flüssigphase ist aufgrund des geringen Massenstroms \dot{m}_I der Gasphase näherungsweise

$$\dot{m}_{ges} = \dot{m}_{Feed} \approx \dot{m}_{Ausgang}. \quad (\text{D.3})$$

Da der Feedmassenstrom \dot{m}_{Feed} geringere Messwertschwankungen im Vergleich zum Ausgangsmassenstrom der Flüssigphase enthält, wird dieser als Messgröße herangezogen.

D.2 Messdaten

Die in den Tabellen D.1 - D.4 aufgeführten Messwerte werden zur Anpassung der CSTR-Versuche herangezogen. Die mit „-“ gekennzeichneten Messwerte sind nicht aufgeführt, da es sich um offensichtliche Ausreißer handelt.

Versuchsnr.	w_A	w_W	w_T	m	b	r
	wt-%	wt-%	wt-%	$\frac{10^{-4} \text{ g}}{\text{cm}^3 \text{ } ^\circ\text{C}}$	$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	-
1	31.3	15.6	53.1	-10.0	1.0714	0.991
2	32.4	15.8	51.8	-11.2	1.0898	0.998
3	30.9	15.2	53.9	-12.5	1.0783	0.998
4	30.0	15.8	54.2	-9.39	1.0641	1.000
5	27.8	15.4	56.8	-9.79	1.0450	0.998
6	29.8	15.6	54.5	-9.37	1.0615	0.946
7	28.0	28.2	43.8	-9.51	1.0827	0.995
8	29.0	29.0	41.9	-9.62	1.0955	0.989
9	30.3	13.2	56.5	-9.81	1.0636	0.992
10	32.6	13.6	53.7	-6.39	1.0739	0.934
11	29.5	12.1	58.4	-9.29	1.0497	0.997
12	26.4	18.4	55.2	-10.1	1.0414	0.985
13	28.4	19.4	52.2	-9.59	1.0619	0.997
14	30.3	20.8	49.0	-9.51	1.0823	0.996
15	26.9	33.4	39.6	-9.71	1.0813	1.000
16	30.2	34.2	35.6	-9.72	1.1227	1.000
17	30.7	20.4	48.9	-9.81	1.0842	1.000
18	35.4	23.6	41.0	-10.2	1.1433	0.999
19	30.3	12.8	56.8	-9.95	1.0596	0.996
20	35.3	15.1	49.6	-7.69	1.1067	1.000
21	32.0	14.7	53.3	-8.92	1.0776	0.999
22	27.8	12.7	59.5	-10.9	1.0403	0.989
23	25.5	12.2	62.3	-9.87	1.0162	0.999
24	30.3	9.3	60.4	-9.99	1.0516	0.998
25	34.0	9.9	56.1	-9.64	1.0878	1.000
26	26.6	7.9	65.5	-10.0	1.0161	1.000
27	24.8	7.4	67.8	-10.4	1.0011	0.996
28	24.8	7.9	67.3	-9.85	1.0015	0.991
29	30.3	25.2	44.5	-9.88	1.0951	0.999
30	33.8	28.1	38.1	-9.95	1.1329	1.000
31	30.4	4.6	65.0	-10.3	1.0416	0.995
32	29.2	4.4	66.4	-10.1	1.0304	0.999
33	19.4	2.7	77.9	-9.43	0.9507	1.000
34	13.3	4.7	82.0	-8.62	0.9100	1.000

Tabelle D.1: Feedzusammensetzung der CSTR-Versuche

Versuchnr.	w_A	w_W	w_T	m	b	r	\dot{m}_I	\dot{m}_{ges}	τ
	wt-%	wt-%	wt-%	$\frac{10^{-4} \text{ g}}{\text{cm}^3 \text{ } ^\circ\text{C}}$	$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	-	$\frac{\text{mg}}{\text{min}}$	$\frac{\text{g}}{\text{min}}$	s
1	30.4	15.4	54.2	-9.16	1.0642	0.999	93	15.6	104
2	29.5	14.9	55.6	-59.5	1.1667	0.811	98	15.0	129
3	29.2	14.8	56.0	-9.89	1.0581	1.000	74	5.0	284
4	31.3	15.2	53.5	-9.56	1.0641	1.000	59	13.5	104
5	30.1	16.9	53.0	-9.67	1.0451	1.000	131	9.0	184
6	29.3	15.5	55.2	-9.56	1.0601	1.000	79	3.3	119
7	28.2	28.6	43.2	-9.69	1.0851	1.000	70	21.6	67
8	28.9	28.9	42.2	-9.63	1.0946	1.000	32	19.5	100
9	31.3	13.6	55.1	-9.60	1.0715	0.999	158	10.0	181
10	33.0	14.1	52.9	-9.84	1.0893	1.000	73	13.4	141
11	30.3	13.3	56.4	-9.72	1.0609	1.000	147	7.0	155
12	26.5	18.7	54.8	-9.21	1.0427	1.000	91	11.4	132
13	28.6	19.8	51.6	-9.56	1.0654	1.000	49	8.5	373
14	30.4	21.0	48.6	-9.49	1.0844	0.993	41	9.7	195
15	26.9	33.4	39.7	-9.71	1.0816	1.000	35	14.6	95
16	30.5	34.4	35.2	-9.70	1.1244	1.000	74	22.1	201
17	30.8	21.0	48.2	-9.61	1.0861	1.000	43	12.2	161
18	35.6	23.6	40.9	-9.65	1.1437	0.998	16	15.7	125
19	31.2	14.0	54.7	-9.52	1.0661	1.000	129	7.9	260
20	35.8	15.4	48.7	-	-	-	-	-	-
21	32.4	15.2	52.4	-10.1	1.0849	1.000	73	29.5	89
22	28.3	13.5	58.2	-10.1	1.0419	0.996	130	29.1	85
23	25.8	12.8	61.4	-10.0	1.0187	1.000	109	28.6	97
24	30.8	10.5	58.7	-10.2	1.0586	1.000	408	29.2	76
25	34.5	10.5	55.0	-10.2	1.0926	1.000	218	30.2	87
26	27.2	8.9	63.9	-10.3	1.0228	1.000	417	29.0	77
27	25.3	8.6	66.1	-10.3	1.0055	1.000	-	-	-
28	25.3	8.5	66.2	-10.3	1.0083	1.000	368	30.3	109
29	30.5	25.3	44.2	-10.1	1.0978	1.000	-	-	-
30	33.8	28.1	38.1	-10.0	1.1344	1.000	24	27.9	152
31	32.4	7.4	60.2	-10.7	1.0660	1.000	1535	28.2	91
32	31.2	7.8	61.0	-10.7	1.0552	1.000	1583	29.2	70
33	20.0	3.8	76.2	-10.8	0.9572	1.000	405	29.2	77
34	13.8	5.5	80.7	-11.1	0.9158	1.000	70	26.0	57

Tabelle D.2: Messdaten der CSTR-Versuche bei 63°C

Versuchsnr.	w_A	w_W	w_T	m	b	r	\dot{m}_I	\dot{m}_{ges}	τ
	wt-%	wt-%	wt-%	$\frac{10^{-4} \text{ g}}{\text{cm}^3 \text{ } ^\circ\text{C}}$	$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	-	$\frac{\text{mg}}{\text{min}}$	$\frac{\text{g}}{\text{min}}$	s
1	31.3	16.2	52.5	-9.32	1.0748	1.000	374	22.0	81
2	31.5	15.8	52.6	-9.43	1.0795	0.999	333	21.1	128
3	31.1	15.9	53.0	-9.86	1.0757	1.000	235	7.5	157
4	30.7	16.8	52.4	-9.56	1.0761	1.000	-	-	-
5	31.1	18.9	50.0	-9.68	1.0702	1.000	348	7.3	165
6	30.6	16.8	52.6	-9.63	1.0749	1.000	291	10.6	128
7	28.4	28.7	42.9	-9.74	1.0878	1.000	168	25.8	94
8	29.7	29.7	40.6	-9.75	1.1059	1.000	112	20.7	109
9	32.1	14.9	53.0	-9.59	1.0833	0.999	443	7.5	165
10	33.5	14.7	51.8	-9.79	1.0962	1.000	311	10.5	156
11	30.8	14.0	55.2	-9.79	1.0706	1.000	483	9.3	151
12	27.3	20.0	52.7	-9.34	1.0522	1.000	359	39.4	131
13	29.0	20.2	50.8	-9.71	1.0711	1.000	263	8.0	160
14	30.8	21.4	47.8	-9.31	1.0895	1.000	201	9.2	487
15	27.0	33.7	39.3	-8.68	1.0814	1.000	177	21.0	71
16	30.6	34.4	35.0	-9.58	1.1253	1.000	98	22.7	107
17	31.3	21.3	47.4	-9.79	1.0934	1.000	229	11.6	100
18	35.7	23.5	40.7	-9.58	1.1465	1.000	61	9.3	117
19	31.8	14.8	53.4	-11.0	1.0787	0.995	416	36.1	232
20	36.8	17.2	46.0	-9.51	1.1200	1.000	158	7.6	101
21	32.7	15.6	51.7	-10.1	1.0886	1.000	344	29.8	89
22	28.6	14.2	57.2	-10.1	1.0476	1.000	-	-	-
23	26.4	13.3	60.3	-10.1	1.0246	1.000	445	28.0	68
24	31.7	11.0	57.3	-10.2	1.0671	1.000	963	28.3	91
25	35.0	10.9	54.1	-10.3	1.0995	1.000	608	29.7	102
26	28.3	9.7	62.0	-10.3	1.0328	1.000	1140	28.8	81
27	26.0	8.9	65.1	-10.2	1.0137	1.000	1001	29.6	110
28	26.1	9.6	64.3	-10.3	1.0166	1.000	1013	29.7	73
29	30.8	25.6	43.6	-10.1	1.1004	1.000	195	28.7	143
30	34.0	28.3	37.7	-9.97	1.1364	1.000	115	28.8	88
31	33.5	8.0	58.5	-10.6	1.0763	1.000	2240	29.3	83
32	32.2	8.8	59.0	-10.7	1.0652	1.000	2283	29.8	76
33	20.7	4.6	74.7	-10.3	0.9624	0.999	991	29.7	123
34	14.6	6.0	79.4	-11.0	0.9175	1.000	354	29.1	74

Tabelle D.3: Messdaten der CSTR-Versuche bei 68°C

Versuchsnr.	w_A	w_W	w_T	m	b	r	\dot{m}_I	\dot{m}_{ges}	τ
	wt-%	wt-%	wt-%	$\frac{10^{-4} \text{ g}}{\text{cm}^3 \text{ } ^\circ\text{C}}$	$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	-	$\frac{\text{mg}}{\text{min}}$	$\frac{\text{g}}{\text{min}}$	s
1	32.3	17.6	50.1	-9.64	1.0896	1.000	946	15.0	137
2	28.7	19.7	51.7	-	-	-	-	-	-
3	32.7	17.3	50.0	-9.73	1.0972	1.000	557	7.8	154
4	32.0	18.8	49.2	-9.48	1.0915	1.000	-	-	-
5	32.0	14.9	53.2	-9.77	1.0840	1.000	963	6.8	145
6	31.5	17.8	50.7	-9.46	1.0856	1.000	761	12.6	146
7	28.8	29.7	41.5	-9.77	1.0952	1.000	608	19.4	59
8	30.1	30.2	39.8	-9.92	1.1111	1.000	451	20.6	126
9	33.6	17.0	49.5	-9.63	1.1017	1.000	934	7.7	204
10	35.1	16.9	48.0	-9.68	1.1177	1.000	738	9.9	169
11	32.7	17.1	50.2	-9.64	1.0937	0.999	997	6.8	112
12	28.2	21.8	50.0	-9.16	1.0648	1.000	880	33.5	160
13	29.9	22.2	48.0	-9.34	1.0835	0.999	826	9.3	201
14	31.8	22.8	45.4	-9.53	1.1015	0.999	625	12.7	109
15	27.3	34.1	38.7	-9.52	1.0873	1.000	447	16.0	98
16	30.7	34.6	34.7	-9.54	1.1276	1.000	355	28.1	108
17	31.9	22.6	45.5	-9.66	1.1033	1.000	636	20.6	104
18	36.1	24.5	39.4	-9.46	1.1508	1.000	224	11.3	109
19	33.2	16.9	50.0	-10.9	1.0987	1.000	902	7.8	127
20	33.4	21.6	45.0	-9.46	1.1343	0.997	470	8.1	222
21	33.5	16.8	49.7	-9.97	1.0988	1.000	883	24.9	128
22	29.7	15.7	54.6	-9.94	1.0598	1.000	-	-	-
23	27.1	14.4	58.5	-10.0	1.0342	1.000	1107	28.2	83
24	32.8	12.4	54.8	-10.2	1.0809	1.000	1753	28.8	82
25	35.8	11.9	52.3	-10.2	1.1089	1.000	1040	29.4	130
26	29.6	11.7	58.7	-10.2	1.0496	1.000	2270	28.8	79
27	27.3	11.2	61.5	-10.3	1.0314	1.000	2159	29.4	73
28	27.6	11.7	60.7	-10.3	1.0353	1.000	2282	29.3	83
29	31.3	26.4	42.3	-10.1	1.1075	1.000	563	28.5	167
30	34.3	28.5	37.2	-10.0	1.1415	1.000	324	28.1	145
31	34.6	9.7	55.7	-10.5	1.0898	1.000	2917	29.5	96
32	33.4	9.6	57.0	-10.5	1.0797	1.000	3120	30.2	60
33	23.0	7.1	69.9	-10.4	0.9825	1.000	2636	29.1	83
34	15.7	7.0	77.3	-10.9	0.9232	1.000	922	30.1	31

Tabelle D.4: Messdaten der CSTR-Versuche bei 73°C

E Anpassung der CSTR-Versuche

Die Abbildungen E.1 - E.3 zeigen die Optimierungsergebnisse aus Tabelle 5.5 mit der Darstellung aller Messwerte.

Die Ausreißer sind hauptsächlich erklärbar durch

- fehlerhafte aufgenommene Infrarotspektren,
- schlechte Verweilzeitmessungen,
- starke Massenstromschwankungen (\Rightarrow Instationarität des Reaktionssystems),
- und ungenaue Gasprobennahme (hervorgerufen durch evtl. Leckagen).

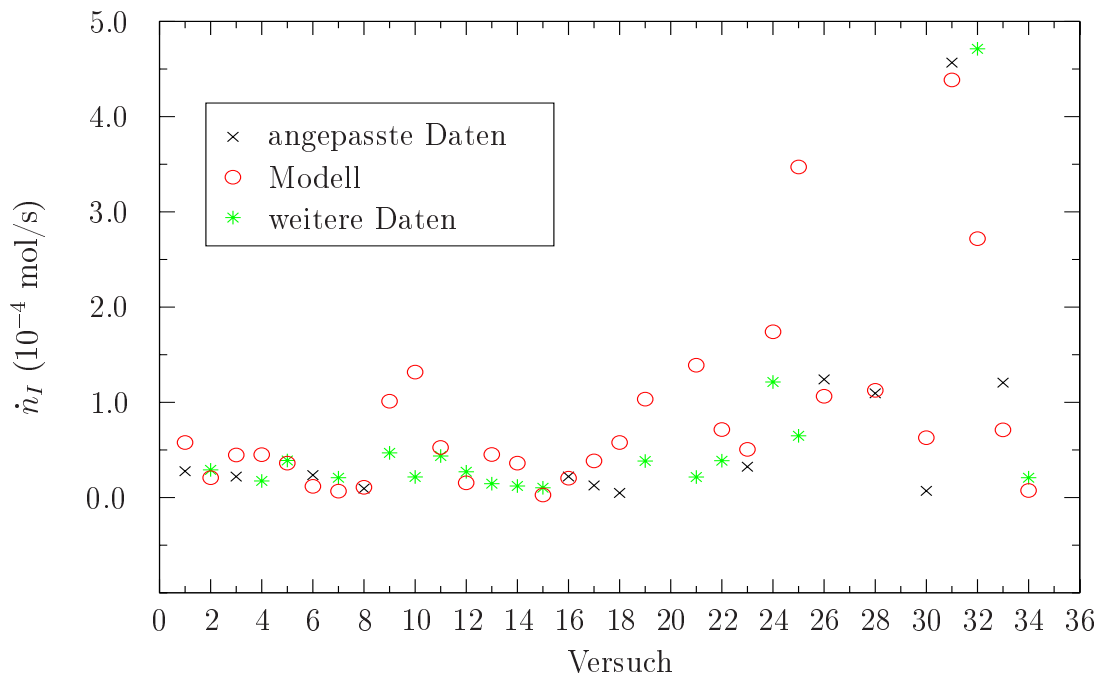


Abbildung E.1: Anpassung für 63°C

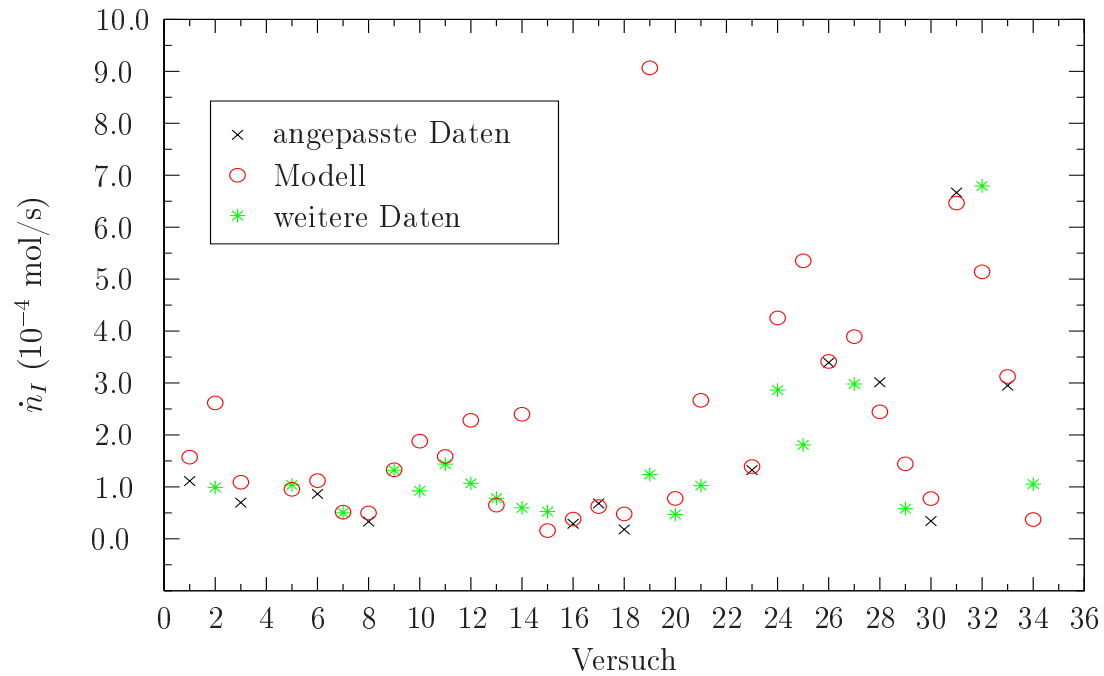


Abbildung E.2: Anpassung für 68°C

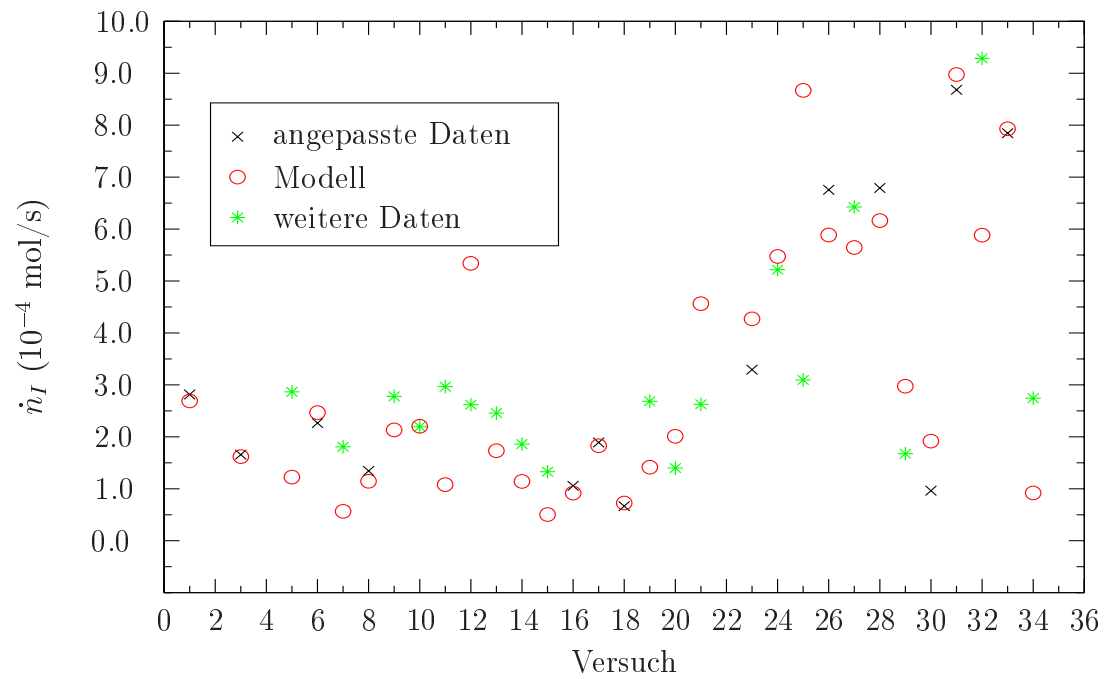


Abbildung E.3: Anpassung für 73°C

Literaturverzeichnis

- ALLENBACH, U.; WICHTENDAHL, B.; DECKWER, W.-D. (1978). Makrokinetik und Selektivität der Bildung von Oligomeren des Isobutens. *Erdöl + Kohle* 31.
- ALLENBACH, U[DO] (1978). *Untersuchung der schwefelsauer katalysierten Bildung von Oligomeren des Isobutens*. Dissertation, Berlin.
- BIENEK, B[ERNT] (1991). *Zur Absorption und Extraktion von Butenen aus dem C₄-Schnitt von Crackgasen*. Dissertation, Universität-Gesamthochschule Paderborn.
- BRERETON, R. G. (1990). *Chemometrics applications of mathematics and statistics to laboratory systems*. Ellis Horwood Limited.
- CAPPELLI, A., UND P. TRAMBOUZE (1977). Die Bedeutung der Chemischen Reaktionstechnik für die Industrie. *Chem.-Ing.-Tech.* 49: 5.
- ELTERMANN, H. (1969). *Grundlagen der praktischen Matrizenrechnung*. Mannheim: BI Wissenschaftsverlag.
- ESPENSON, J. H. (1995). *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*. McGraw-Hill, 2. Aufl.
- FENWICK (1975). Thermodynamic Properties of Organic Oxygen Compounds: Enthalpies of Formation of Eight Ethers. *J. Chem. Thermodynamics* 7: 1943.
- FRIEDRICH, A. (1978). *Zur Reaktionstechnik der Hydratation von Isobuten mittels Schwefelsäure*. Dissertation, Berlin.
- H. GÜNZLER, H. M. HEISE (1996). *IR-Spektroskopie - Eine Einführung*. VCH.
- HAMMETT, L. P.; DEYRUP, A. J. (1976). *Physikalische Organische Chemie*. Akademie Verlag Berlin.
- JOHNSON, C. D.; KATRITZKY, A. R.; SHAPIRO, S. A. (1969). The Temperature Variation of the H_0 Acidity Function in Aqueous Sulfuric Acid Solution. *J. Amer. Chem. Soc.* .

- PEREZ-BENDITO, D.; SILVA, M. (1988). *Kinetic Methods in Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons.
- PURLEE, E. L[EE]; TAFT, R[OBERT] W. (1956). Evidence of π -Complex Formation from the Solvent Isotope Effect on the Rate of Hydration of Olefins. *J. Am. Chem. Sci.* .
- SMUTNY, E. J.; BONDI, A. (1961). Di-*t*-Butyl Ether: Strain Energy and Physical Properties. *J. Phys. Chem.* 65: 546–550.
- SPEKTROSKOPIESOFTWARE (1997). *Spektroskopiesoftware OPUS*. Karlsruhe: Eigenverlag Bruker.
- STEINKEMPER, A. (1995). *Zur Dehydratisierung von t-Butanol*. Diplomarbeit, Universität-Gesamthochschule Paderborn.
- VELO, E.; PUIGJANER, L. (1988). Inhibition by Product in the Liquid-Phase Hydration of Isobutene to tert-Butyl Alcohol: Kinetics and Equilibrium Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* .
- XU, X.; ANTAL, M. J. (1994). Kinetics and Mechanism of Isobutene Formation from T-Butanol in Hot Liquid Water. *AIChE Journal* 40: 1524–1534.