

Mechanistische Untersuchung der in Acrylsäure ablaufenden Prozesse



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Master of Science (M.Sc.) Christian Alexander Pfeifer

aus Frankfurt a.M.

Referent: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Korreferent: Prof. Dr. M. Rehahn

Tag der Einreichung: 11. September 2015

Tag der mündlichen Prüfung: 30. November 2015

Darmstadt 2016

D 17



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 01. Februar 2012 bis 31. Januar 2015 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.



Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt:

Veröffentlichungen:

C. A. Pfeifer, A. Vizer, A. Drochner, H. Vogel, „Sicherheitsdiagramme für die Notfallstabilisierung von Acrylsäure“, Chemie Ingenieur Technik, 86, No. 9, 1568-1573, 2014.

C. A. Pfeifer, H. Vogel, „Notfallstabilisierung von Acrylsäure -Isoperibol betriebenes Reaktorsystem zur Untersuchung der Unterdrückung einer spontanen Polymerisation-“, Polymerforschung in Darmstadt, 2013.

Konferenzbeiträge:

C. A. Pfeifer, A. Vizer, A. Drochner, H. Vogel, „Sicherheitsdiagramme für die Notfallstabilisierung von Acrylsäure“, Poster, ProcessNet-Jahrestagung und 31. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologen, 30.09-2.10.2014, Aachen.

C. A. Pfeifer, A. Vizer, A. Drochner, H. Vogel, „Erstellung von Sicherheitsdiagrammen mit Hilfe eines isoperibol betriebenen Reaktorsystems für die Acrylsäure-Stabilisierung“, Poster, ProcessNet-Jahrestreffen Reaktionstechnik 06.-08.05.2014, Würzburg.

C. A. Pfeifer, A. Hartwig, N. Dürr, C. Mokou, A. Drochner, H. Vogel, „Inhibition of the spontaneous polymerization of acrylic acid with phenothiazin and oxygen“, Poster, 11 th Workshop on Polymer Reaction Engineering, 21.-24.05.2013, Hamburg.

C. A. Pfeifer, A. Vizer, A. Drochner, H. Vogel, „Isoperibol betriebenes Reaktorsystem zur Notfallstabilisierung einer Runaway-Polymerisation“, Poster, ProcessNet-Jahrestreffen Reaktionstechnik, 06.-08.05.2013, Würzburg.

C. A. Pfeifer, K. Vogel, A. Drochner, H. Vogel, „Über die Nebenprodukt-Bildung bei der Lagerung von wässriger Acrylsäure“, ProcessNet-Jahrestreffen Reaktionstechnik, Poster, 06.-08.05.2013, Würzburg.



Für meinen Großvater und Sonja



Mein besonderer Dank gilt:

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zur Realisierung dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel für die Möglichkeit, meine Dissertation in seiner Forschungsgruppe anfertigen zu können. Des Weiteren möchte ich mich für seine ausgezeichnete fachliche Betreuung, sein stetes Interesse an meiner Arbeit sowie für alles, was ich bei ihm lernen durfte, bedanken.

Herrn Prof. Dr. M. Biesalski für die Übernahme des Korreferates sowie für seine Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr.-Ing. A. Drochner für seine fortwährende Hilfsbereitschaft, die vielen fachlichen Anregungen und die wertvollen Ratschläge.

Allen *Mitarbeitern des Arbeitskreises Vogel* für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Insbesondere möchte ich mich bei *Jan Henning Curtze, Nadine Menning, Fabian Bär, Maurice Heid* und *Elisabeth Hocke* für die vielen tollen Erinnerungen und die kritische Durchsicht von Teilen dieser Arbeit bedanken.

Allen *Studierenden*, die im Rahmen ihrer Vertiefungs- und Abschlussarbeiten zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Der *BASF SE* für die Finanzierung dieses Forschungsprojekts und die kostenlose Bereitstellung der verwendeten Monomere. Zudem danke ich *Herrn Dr. Hammon, Herrn Dr. F.-G. Martin* und *Herrn Dr. C. Raith* für die fachliche und organisatorische Betreuung meiner Arbeit und die konstruktive Kritik.

Meinen Eltern *Brigitte und Karl-Heinz Halfen*, die mich immer moralisch unterstützt und mir den Rücken gestärkt haben. Zudem danke ich meiner gesamten Familie und der meiner Verlobten für ihre Unterstützung, auf die ich mich stets verlassen konnte.

Und nicht zuletzt meiner Verlobten *Sonja Kopp*, der ich aus ganzem Herzen einfach für alles danke.



Abkürzungsverzeichnis

3-HPA	3-Hydroxypropionsäure
3-HDiAA	3-Hydroxydiacrylsäure
A	Präexponentieller Faktor
AA	Acrylsäure
ACN	Acetonitril
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
<i>c</i>	Konzentration mol L ⁻¹
CFD	Computational Fluid Dynamics
DiAA	Diacrylsäure
DSC	Differential Scanning Calorimetry
<i>E_A</i>	Aktivierungsenergie kJ mol ⁻¹ L ⁻¹
GAA	Glacial Acrylic acid, reine Acrylsäure mit 200 ppm (g g ⁻¹) MeHQ
HO-TEMPO	4-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinyloxy
<i>IP</i>	Inhibierungsperiode (Zeit bis zum Eintritt der Polymerisation) / h
IPR	Isoperiobol betriebenen Reaktoren
<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante allgemein
MeHQ	Hydrochinonmonomethylether
MeOH	Methanol
MFC	Massflow Controller
MMA	Methylmethacrylat
NaOMe	Natriummethanolat
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
PTFE	Polytetrafluorethylen
p-TSA	para-Toluolsulfonsäure
PTZ	Phenothiazin
TriAA	Triacrylsäure
TetraAA	Tetraacrylsäure
VE-Wasser	Voll entsalzenes Wasser
<i>w</i>	Massenanteil (g g ⁻¹)



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Motivation und Aufgabenstellung	5
3	Stand des Wissens	7
3.1	Stabilität von Monomeren	7
3.2	Radikalische Polymerisation	8
3.2.1	Gel- und Glaseffekt	11
3.3	Einfluss von Sauerstoff auf die radikalische Polymerisation	13
3.4	Stabilisatoren	14
3.4.1	Phenothiazin	15
3.4.2	MeHQ	17
3.5	Einfluss von Verunreinigungen auf die Stabilität von Monomeren	20
3.5.1	Metalle	20
3.5.2	Aldehyde	20
3.5.3	Lösungsmittel	21
3.6	Acrylsäure-Lagerung	23
3.6.1	Unfälle durch spontane Polymerisationen	24
3.6.2	Restabilisierung	25
3.7	Nebenreaktionen während der Inhibierungsperiode von Acrylsäure	27
3.7.1	Bildungsmechanismus der Oligomerisierung	28
3.7.2	Einfluss von Phenothiazin auf die Diacrylsäure-Bildung	29
3.7.3	Kinetik der Diacrylsäure-Bildung	29
3.7.4	Diacrylsäure als Stabilisator	31
3.7.5	3-Hydroxypropionsäure	32
4	Experimenteller Teil	33
4.1	Bildungskinetik der Nebenprodukte	33
4.1.1	Apparativer Aufbau und Durchführung	33
4.1.2	Analytik	35
4.1.3	Kalibrierung	35
4.2	Bestimmung der Inhibierungsperiode in Glasampullen	38
4.3	Isoperibol betriebene Reaktoren zur Restabilisierung	39
4.3.1	Durchführung der Restabilisierungsversuche	42
4.3.2	Kalibrierung der Isoperibol-Kalorimeter	44

5	Ergebnisse der Nebenproduktbildung	48
5.1	Einfluss von Wasser	50
5.1.1	Einfluss von Wasser auf die Diacrylsäure-Bildung	53
5.1.2	Einfluss von Wasser auf die Triacrylsäure-Bildung	54
5.1.3	Einfluss von Wasser auf die 3-Hydroxypropionsäure-Bildung	55
5.1.4	Einfluss von Wasser auf die 3-Hydroxydiacrylsäure-Bildung	56
5.2	Einfluss von Phenothiazin auf die Diacrylsäure-Bildung	57
5.3	Einfluss von Natrium-Methanolat auf die Diacrylsäure-Bildung	58
5.4	Einfluss von Säuren auf die Nebenprodukt-Bildung	59
5.5	Bildungsmechanismus	61
5.5.1	Diacrylsäure	61
5.5.2	Höhere Oligomere	66
5.5.3	3-Hydroxypropionsäure und 3-Hydroxydiacrylsäure	67
5.6	Kinetische Analyse	71
5.6.1	Vorgehensweise zur Bestimmung der kinetischen Daten	71
5.6.2	Reine Acrylsäure	73
5.6.3	Mischung von Acrylsäure mit bis zu 30 % (g g ⁻¹) Wasser	77
5.6.4	Mischung von Acrylsäure ab 30 % (g g ⁻¹) Wasser	83
5.6.5	Differenzierung der 3-Hydroxypropionsäure-Bildung	89
5.7	Adiabatischer Temperaturverlauf	90
6	Ergebnisse der Restabilisierung	92
6.1	Bestimmung der Inhibierungsperiode	93
6.2	Validierung der isoperibolen Reaktoren zur Restabilisierung	94
6.3	Restabilisierung durch alleiniges Abkühlen	98
6.4	Restabilisierung von wässrigen Acrylsäuremischungen	99
6.5	Restabilisierung bei hohen Temperaturen	101
6.6	Restabilisierung bei Zugabe von Initiatoren	104
6.7	Einfluss von Sauerstoff auf die Restabilisierung	106
7	Zusammenfassung	110
8	Ausblick	115
9	Literaturverzeichnis	116
10	Anhang	125
10.1	Abschätzung	125
10.2	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Messdaten zur Nebenproduktbildung	126
10.3	Auswertung der ¹ H-NMR-Signale	132
10.4	¹ H-NMR Untersuchungen für die Zwischenstufe zur DiAA-Bildung	137
10.5	Messdaten zur Notfallstabilisierung	139

1 Einleitung

Eines der wichtigsten Zwischenprodukte in der chemischen Industrie ist Acrylsäure mit einer weltweiten Produktionskapazität von 4,5 Mio. t a⁻¹ [Han-2011]. Als ungesättigte Carbonsäure ermöglicht sie ein breites Spektrum an chemischen Reaktionen. Eine bekannte Anwendung ist die Herstellung von Superabsorbent, für die bis zu 30 % der heutzutage hergestellten Acrylsäure verwendet wird. Diese bestehen aus vernetzter, teilweise neutralisierter Polyacrylsäure und zeichnen sich durch ihre enormen Quelleigenschaften aus. Superabsorbent können bis zu einem 500-fachen ihres Gewichts an Wasser aufnehmen und geben es auch unter Druck nicht mehr ab. Somit sind sie ideal für den Einsatz in Hygieneartikeln wie Windeln und Verbandsmaterialien oder als Wasserspeichermedium für Pflanzenerde [Har-2012]. Superabsorbent können auch als Ionentauscher fungieren, welche unter anderem zur Meerwasser-Aufbereitung verwendet werden. Weiterhin kommen sie in Haarkosmetika und als Verdickungsmittel zum Einsatz [Man-1988, Dau-1994].

Neben Superabsorbent sind Acrylsäure-Ester wichtige Folgeprodukte von Acrylsäure, auf welche mehr als 50 % der hergestellten Acrylsäure entfallen. Diese werden für Klebstoffe, Lacke, Dispersionen, Papier- und Lederbeschichtungen, Kosmetika und Koagulationsmittel verwendet [Fri-1994, Ici-2010]. Somit bildet Acrylsäure einen Hauptbestandteil alltäglicher Produkte, deren Bedarf seit Jahrzehnten weltweit stetig wächst und weiterhin wachsen wird.

Die Herstellung von Acrylsäure und deren Acrylaten ist auf Otto Karl Julius Röhm (* 14. März 1876, † 7. September 1939) zurückzuführen, dessen Firma Röhm und Haas 1913 das Ethylencyanhydrinverfahren patentierte. Durch die großtechnische Zugänglichkeit von Ethylenoxid und Blausäure galt das Ethylencyanhydrinverfahren lange Zeit als Standardverfahren für die Acrylsäureproduktion [Vog-2005]. Heutzutage wird Acrylsäure durch Partialoxidation aus Propen über Acrolein als Zwischenstufe hergestellt. Um Acrylsäure aus nachwachsenden Rohstoffen zu gewinnen, werden alternative Herstellungsverfahren entwickelt, wobei insbesondere an der Dehydratisierung von 3-Hydroxypropionsäure zu Acrylsäure geforscht wird [Han-2011].

Acrylsäure besitzt eine hohe Reaktionsfreudigkeit, welche für die Weiterverarbeitung vorteilhaft ist, jedoch Probleme bei Lagerung und Transport verursacht. Hierbei tritt durch die Alterung ein Qualitätsverlust ein, da Acrylsäure über eine Michael-Addition zu Oligomeren umgesetzt wird. Es entstehen Diacrylsäure (DiAA) und Triacrylsäure (TriAA) sowie höhere Oligomere, deren Bildung nicht unterbunden werden kann und deren genauer Bildungsmechanismus noch kontrovers diskutiert wird. Bei der Zugabe von Wasser wird die Bildung sogar verstärkt, weswegen eine Weiterverarbeitung der Acrylsäure erst nach einer erneuten Aufreinigung möglich ist. Problem ist hierbei die Copolymerisation der Oligomere mit Acrylsäure, was nicht nur die Polymerisationskinetik und somit die Polymerstruktur beeinflusst, sondern auch die Herstellung von hochreiner Polyacrylsäure verhindert.

Durch die Anwesenheit von Wasser steigt nicht nur die Nebenproduktbildung, sondern es treten auch andere Komponenten wie 3-Hydroxypropionsäure (3-HPA) auf, deren Konzentrationsverläufe sowie Bildungsmechanismus noch unbekannt sind. Der Einsatz von wässriger Acrylsäure ist in den meisten Fällen jedoch unumgänglich. Zum einen wird Wasser als Absorptions- oder Quenchmedium während der Acrylsäureproduktion verwendet, zum anderen finden beinahe alle weiterführenden Prozesse in wässrigen Lösungen statt. Auch aus Sicherheitsgründen ist die Zugabe von Wasser notwendig, da zur Absenkung des Flammpunktes beim Transport oder bei der Lagerung Wasser hinzugegeben wird [Bra-2011].

Doch nicht nur der Qualitätsverlust ist ein Problem bei der Lagerung von Acrylsäure. Es besteht auch die Gefahr einer spontanen Polymerisation. Bei dieser kann aufgrund der Exothermie ($-77,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) und der hohen Polymerisationsgeschwindigkeit ein explosionsartiger Reaktionsverlauf (*Runaway*) auftreten [Bra-2011]. Erst die Entwicklung von geeigneten Stabilisatoren machte die Verbreitung von Acrylsäure im heutigen Maße möglich. Als Lagerstabilisator findet Hydrochinonmonomethylether (MeHQ) Verwendung, welcher in Acrylsäure zu 200 ppm (g g^{-1}) gelöst wird. Trotz Präventivmaßnahmen kommt es immer wieder zu Zwischenfällen, bei denen nicht nur Anlagen, sondern auch Menschenleben gefährdet sind. Wie beispielsweise ein Vorfall aus Japan bei der Firma Nippon Shokubai aus dem Jahr 2012 zeigt. Die Explosion eines Acrylsäure-Zwischenlagertanks führte zur Zerstörung der Produktionsanlage sowie zur Beschädigung der umliegenden Anlagen. Hierbei kam ein Feuerwehrmann ums Leben und 36 weitere Menschen wurden verletzt.

Durch die Ausarbeitung sogenannter Restabilisierungsmaßnahmen, bei denen eine anlaufende Polymerisation vor einem *Runaway* unterbunden wird, sollen Unfälle verhindert werden. In der Industrie sind verschiedene Konzepte ausgearbeitet, welche meist nur auf Betriebserfahrung beruhen und nicht auf fundierten Erkenntnissen. Prinzipiell lassen sich diese in zwei Arten unterteilen. Zum einen ist die Zugabe eines Lösungsmittels möglich, welches die Abkühlung gewährleistet, oder ein Stabilisator-Gemisch wird beigefügt, welches die Radikale abfängt. In Anbetracht der zur Kühlung notwendigen Mengen eines großindustriellen Lagertanks mit mehreren hundert Kubikmetern Volumen, ist die Zugabe eines Kühlmittels eher umständlich.

In der Industrie hat sich das Stabilisator-Gemisch RESTABTM etabliert, deren Hauptkomponente der Inhibitor Phenothiazin (PTZ) ist [Hai-2000, Hai-2003]. Der Inhibierungsmechanismus für PTZ ist in der Literatur bereits für stationäre Bedingungen untersucht worden, jedoch muss die Eignung als Restabilisator noch validiert werden. Hierbei ist ein möglichst vollständiges Abfangen aller Radikale in kürzester Zeit erforderlich. Zudem muss die Lösung im Anschluss langzeitstabilisiert werden. Diese Bedingungen müssen unter verschiedenen Einflüssen gewährleistet sein, beispielsweise bei wässrigen Acrylsäuremischungen, welche eine erhöhte Polymerisationsneigung aufweisen, oder bei Anwesenheit von Sauerstoff, welcher unter stationären Bedingungen mit PTZ interagiert und das Stabilisierungspotenzial beeinflusst [Bra-2011, Har-2012].

2 Motivation und Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit wird zunächst die Nebenproduktbildung von Acrylsäure zu deren Oligomeren DiAA und TriAA betrachtet. In der Literatur wurde bis heute nur die Bildung von DiAA untersucht, deren Bildungsmechanismus noch nicht vollständig geklärt ist. In der Industrie werden ebenfalls wässrige Acrylsäure-Mischungen verwendet. Bei diesen ist nicht nur die Nebenproduktbildung beschleunigt, sondern es treten auch zusätzliche Komponenten wie 3-HPA auf. Deren Bildungsmechanismus ist ebenfalls noch ungeklärt, weshalb die Bildung aller Komponenten in dieser Arbeit mechanistisch und kinetisch untersucht wird.

Durch die Analyse der Reaktionsmechanismen und der Geschwindigkeitskonstanten der ablaufenden Reaktionen ist eine genaue Vorhersage des Alterungsprozesses möglich. Zur Bestimmung eines geeigneten Modells müssen folgende Herausforderungen bewältigt werden:

- Aufbau einer geeigneten Analytik und Herstellung von Kalibrierlösungen der einzelnen Komponenten, da die Reinkomponenten käuflich nicht erhältlich sind.
- Bestimmung der zeitlichen Konzentrationsverläufe bei reiner und verdünnter Acrylsäure, zur Analyse von Parallel- oder Folgereaktionen.
- Zugabe von Säuren oder Basen zur Untersuchung des Einflusses auf die Nebenproduktbildung, um Indizien zum Bildungsmechanismus zu erhalten.
- Modellierung des vorgeschlagenen Kinetikmodells an die gemessenen Konzentrationsverläufe, um das aufgestellte Reaktionsnetz zu validieren und Geschwindigkeitskonstanten sowie Aktivierungsenergien zu bestimmen.

Mit dem aufgestellten Modell kann beispielsweise die Qualitätssicherheit gewährleistet werden, da die Alterung und der damit einhergehende Qualitätsverlust genau quantifiziert werden kann.

Zudem wird durch das in dieser Arbeit aufgestellte Modell untersucht, inwieweit die Nebenproduktbildung bei einem Acrylsäureunfall die Polymerisation beeinflusst. Hierbei kommt es durch die freiwerdende Reaktionswärme zu einer Temperaturerhöhung, welche eine spontane Polymerisation hervorrufen kann.

Diese Polymerisationsereignisse gilt es zu vermeiden, da diese den Tank zum Bersten bringen können und somit nicht nur umliegende Anlagenteile, sondern auch Menschenleben gefährden.

In der Industrie sind deshalb verschiedene Szenarien zur Unterbindung einer Polymerisation ausgearbeitet worden. Die existierenden Konzepte zur Restabilisierung basieren oft auf Betriebserfahrungen und nicht auf einer rationalen Wissensbasis.

In dieser Arbeit wird das Restabilisator-Gemisch RESTABTM zur Unterbindung einer spontanen Polymerisation untersucht. Hierbei wird unter folgenden Einflüssen analysiert, inwieweit diese eine Restabilisierung begünstigen oder verhindern.

- Restabilisierung von wässrigen Acrylsäuremischungen, da Acrylsäure teilweise nicht in reiner Form gelagert wird und diese ebenfalls vor einem *Runaway* bewahrt werden müssen.
- Bestimmung von Eingreifgrenzen zur Restabilisierung bei variierenden Ausgangstemperaturen, um diese auf Lagertemperaturen zu extrapolieren. Die direkte Vermessung der Eingreifgrenzen unter Lagerbedingungen ist aufgrund sehr langer Wartezeiten (mehrere Monaten) bis zum Eintritt der Polymerisation nicht sinnvoll.
- Variation des Initiator-Gehalts zur Untersuchung bei verschiedenen Radikalkonzentrationen, da diese sich durch die Lagerung bilden und somit Eingreifgrenzen abgeschätzt werden müssen.
- Untersuchung des Einflusses von Sauerstoff auf die Restabilisierung, da dieser in Magerluft vorkommt und in der Industrie zum Einbringen und Verteilen des Restabilisators verwendet wird.

Als Messmethode wird hierbei die Isoperibol-Kalorimetrie vorgeschlagen. Diese hat sich schon zur Bestimmung von Inhibierungsperioden durchgesetzt und soll nun durch die Indikation der Temperaturerhöhung eine Restabilisierung einleiten. Zunächst muss die generelle Eignung dieses Messverfahren anhand von AA-Versuchen mit Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) als Initiator validiert werden. Anschließend werden die aufgeführten Einflüsse untersucht.

Durch die Messungen können Sicherheitsdiagramme erstellt werden, anhand derer die benötigte Menge an Restabilisator ermittelt werden kann. Dadurch ist die sichere Lagerung von Acrylsäure in einem Notfall gewährleistet.

3 Stand des Wissens

In diesem Abschnitt werden zunächst grundlegende Kenntnisse zur Kinetik radikalischer Polymerisationen erläutert. Insbesondere wird dargelegt, welche Einflüsse oder Komponenten Polymerisationen verstärken oder unterbinden. Weiterhin werden die Auswirkungen auf industrielle Abläufe thematisiert und Sicherheitsmaßnahmen zur Unterbindung einer spontanen Polymerisation vorgestellt. Im Anschluss wird auf die Nebenreaktionen von Acrylsäure eingegangen, bei denen sich Diacrylsäure und höhere Oligomere bilden, sowie die Bildung von 3-Hydroxypropionsäure erläutert, welche als Zwischenprodukt zur Diacrylsäurebildung vermutet wird.

3.1 Stabilität von Monomeren

In dieser Arbeit bezieht sich der Begriff Stabilität auf die Beständigkeit von Monomeren gegenüber einer radikalischen Polymerisation. Diese kann unter Transport- und Lagerbedingungen spontan auftreten, was besonders bei Acrylsäure aufgrund der schnellen Wärmeentwicklung zu einer explosionsartigen Reaktion (Runaway) führen kann. Ein Maß für die Stabilität von Monomeren ist die Inhibierungsperiode, auch Induktionsperiode (*IP*), genannt. Sie beschreibt die Dauer bis zum Eintritt einer spontanen Polymerisation unter definierten Randbedingungen [Har-2012]. Zur Bestimmung der *IP* können verschiedene Detektionsmethoden gewählt werden, wie beispielsweise **Trübung** ([Sch-1999, Bec-2003, Egh-2007, Bra-2008]), **Volumenkontraktion** ([Mun-1969, Hen-1955, Bar-1950, Kic-1954]), **Viskosität** ([Egh-2007, Bra-2008]), **Brechungsindex, Dichte, Polymergehalt und Wärmeentwicklung** ([Dou-1982, Kir-1988, Nic-1991, Kur-1980, Bra-2011, Har-2012]). Viele dieser Detektionsmethoden benötigen eine Probennahme oder einen hohen apparativen Aufwand zur automatisierten Überwachung. Weiterhin besteht für die Apparatur im Betrieb das Problem einer hohen mechanischen Beanspruchung. Das entstehende Polymerisat kann nur schwer aus der Apparatur entfernt werden, was eine rückstandlose Reinigung der Apparatur sehr aufwendig gestaltet. Zudem kann bei der Polymerisation eine Zündung des dampfförmigen Monomer-/Sauerstoff-Gemisches auftreten. Hierbei hat sich in der Arbeit von *Hartwig* die isoperibole Kalorimetrie als besonders effiziente und einfache Methode zur Bestimmung der *IP* herausgestellt. Zur Detektion wird in der Anlage die Wärmeentwicklung verwendet, welche in Kombination mit dem Anlagenaufbau alle beschriebenen Problematiken überwindet [Har-2012].

3.2 Radikalische Polymerisation

Zum Verständnis der in Acrylsäure ablaufenden Prozesse während der Inhibierungsperiode und der Restabilisierung wird zunächst auf die Kinetik der Polymerisation und anschließend auf den Gel-Effekt eingegangen. Eine Polymerisation unterteilt sich in vier Schritte, die als Initiierung, Start, Wachstum und Terminierung bezeichnet werden [Tie-2005].

Initiierung

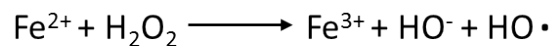
Die Bildung von Radikalen in einer Monomerlösung kann durch die Zugabe von Radikalstartern erfolgen, welche bei Zufuhr von thermischer, elektrischer, chemischer (Redoxsystem) oder photochemischer Energie die Polymerisation initiieren. Ein häufig eingesetzter Initiator ist beispielweise Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN), welcher schon bei 25 °C in molekularen Stickstoff und zwei Isobutyronitril-Radikale zerfällt [Tie-2005].



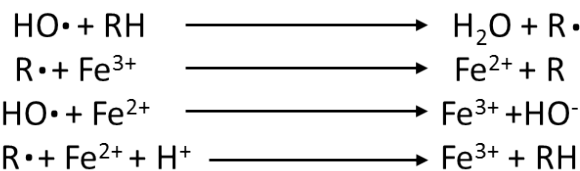
Abbildung 3.1: Bildung von Radikalen durch den Zerfall von AIBN [Tie-2005].

Initiatoren, die bei noch tieferen Temperaturen initiieren, gehören zur Gruppe der Redox-Initiatoren. In diesem Fall wird oft Eisen(II)Sulfat und ein Peroxid verwendet, welche als Fenton-Reagenzien bekannt sind. Hierbei wird Eisen(II) mit Wasserstoffperoxid im sauren Milieu zu Eisen(III), H_2O und einem $HO\cdot$ -Radikal umgesetzt. Dabei treten weitere Reaktionen auf, welche auch Eisen(II) durch Reduktion regenerieren und somit die Initiierung katalytisch wirkt [Tie-2005].

Initiierung



Nebenreaktionen



Radikale können unter Energiezufuhr auch ohne Zugabe von Initiatoren gebildet werden. Die Bildung der Radikale wird mathematisch durch folgende Gleichung beschreiben [Tie-2005]:



$$r_i = -\frac{dc(I)}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{dc(R\cdot)}{dt} = k_i \cdot c(I). \quad (3.2)$$

Start

Nach der Initiierung folgt die Addition der ersten Monomereinheit. Da das gebildete Radikal auch andere Reaktionen eingehen kann, wird ein Ausbeutefaktor f eingeführt, der die Effizienz der Initiation eines Radikals beschreibt. Dieser ist für jeden Initiator unterschiedlich und hängt zudem vom gewählten Lösungsmittel ab [Tie-2005].



$$r_{st} = -\frac{dc(R\cdot)}{dt} = -2 \cdot k_i \cdot f \cdot c(I) = k_{st} \cdot c(R\cdot) \cdot c(M). \quad (3.4)$$

Wachstum

Während des Wachstums addieren sich Monomereinheiten an das Radikal, wodurch Makromoleküle entstehen. Hierbei wird angenommen, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit unabhängig von der Kettenlänge ist [Tie-2005].



$$r_p = -\frac{dc(M)}{dt} = k_p \cdot c(RM_n\cdot) \cdot c(M). \quad (3.6)$$

Terminierung

Zuletzt tritt der Kettenabbruch ein, welcher zwischen zwei Radikalen stattfindet. Dieser kann entweder aus einer Rekombination oder aus einer Disproportionierung resultieren. Für die kinetische Beschreibung können beide Varianten in einer Gleichung zusammengefasst werden [Tie-2005].



$$r_t = -\frac{dc(RM_{n/m}\cdot)}{dt} = k_t \cdot c^2(RM_{n/m}\cdot). \quad (3.8)$$

Im Laufe einer Polymerisation stellt sich ein quasistationärer Zustand (Bodenstein'sches Stationaritätsprinzip) ein, bei dem die Anzahl der gebildeten Radikale denen der terminierten entspricht. Hierbei lässt sich aus den vorgestellten Reaktionsschritten eine Bruttoreaktionsgeschwindigkeit (Polymerisationsgeschwindigkeit) herleiten, womit sich folgende Gleichung ergibt [Tie-2005].

$$r_{br} = -\frac{k_p \cdot \sqrt{(2 \cdot k_i \cdot f)}}{\sqrt{k_t}} \cdot c(M) \cdot \sqrt{c(I)}. \quad (3.9)$$

Im Fall von Acrylsäure übersteigt die Kettenwachstumsgeschwindigkeit den Kettenabbruch etwa um den Faktor 44.000 [Bra-2011]. Zur Verdeutlichung des Polymerisationsverlaufes ist in Abbildung 3.2 die Polymerisationsgeschwindigkeit (r_p) gegen den Monomerumsatz aufgetragen. Die Radikalkonzentration in der Lösung beträgt während der stationären Phase ungefähr $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ [Mos-1997].

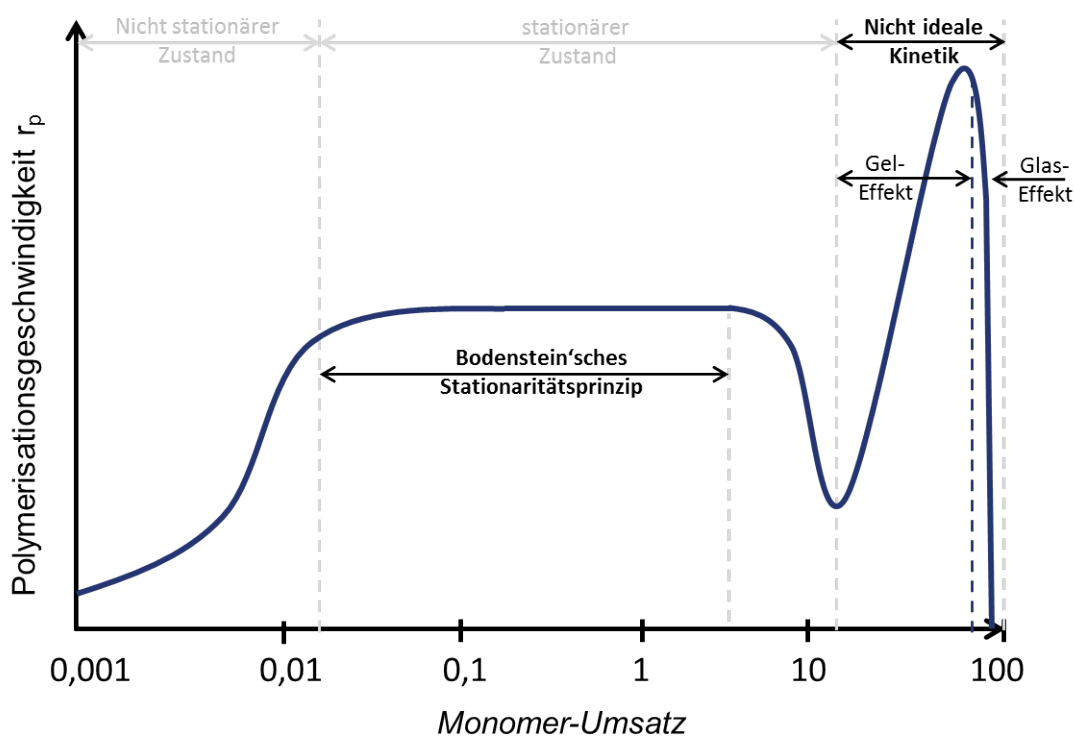


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Polymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Monomerumsatzes [Eli-2000].

3.2.1 Gel- und Glaseffekt

Bei einer idealen Polymerisationskinetik nimmt die Umsatzrate bei konstanter Initiatorkonzentration mit steigender Verweilzeit ab. Hierbei entsteht ein parabolischer Umsatzverlauf, wie in Abbildung 3.3 bei 10 % (g g^{-1}) Methylmethacrylat-Lösung (MMA) zu erkennen ist. Bei hohen Anfangskonzentrationen des Monomers beschleunigt sich die Polymerisation jedoch ab gewissen Umsätzen selbst. Dieses Verhalten wird als Gel- oder Trommsdorff-Effekt bezeichnet [Eli-2000].

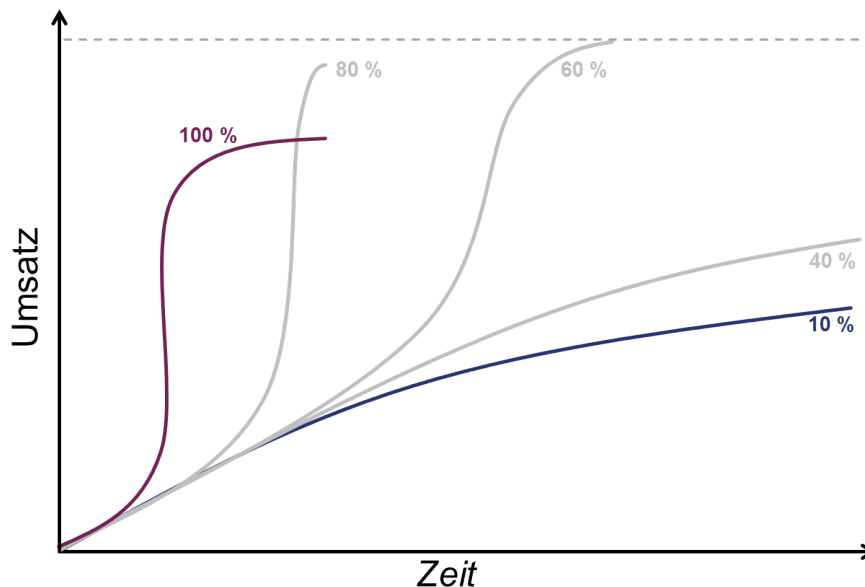


Abbildung 3.3: Selbstbeschleunigung der Polymerisation von MMA bei verschiedenen Monomerkonzentrationen bei 50 °C [Eli-2000].

Ausgelöst wird dieses Verhalten durch die Viskositätszunahme der Reaktionsmischung, welche bis zu einem Sechsfachen ansteigen kann [Mos-1997]. Deshalb tritt dieser Effekt lediglich bei hohen Monomerkonzentrationen auf. Bei der Polymerisation bilden sich Makromoleküle, die mit steigendem Umsatz länger werden und die Viskosität der Lösung erhöhen. Ab einem bestimmten Umsatz beginnen die Polymerradikale, die den kritischen Polymerisationsgrad überschritten haben, miteinander zu verschlaufen bzw. zu verhaken, wodurch die Translationsbewegung der Polymerknäule eingeschränkt wird. Da die Bewegung und somit die Diffusion der Polymerknäule beeinträchtigt ist, können sich weniger Kettenenden treffen und terminieren, weshalb die Radikale an den Kettenenden ungehindert weiter wachsen können [Mos-1997]. In Abbildung 3.4 sind die Wachstums- sowie Abbruchgeschwindigkeitskonstanten unter isothermen Bedingungen bei unterschiedlichen Umsätzen aufgetragen. Hierbei ist eine starke Abnahme der Abbruchgeschwindigkeit nach dem Eintritt des Gel-Effekts zu erkennen. Da die Polymerisationsgeschwindigkeit unbeeinflusst bleibt, beschleunigt sich der Umsatzverlauf [Eli-2000]. Eintrittszeitpunkt sowie Intensität des Gel-Effekts hängen von vielen Faktoren ab. Beispielsweise ist der Gel-Effekt von der Art und Konzentration des Monomers, Initiators, Lösungsmittels, Kettenreglers sowie von der Anwesenheit von Prepolymeren abhängig [Mos-1997].

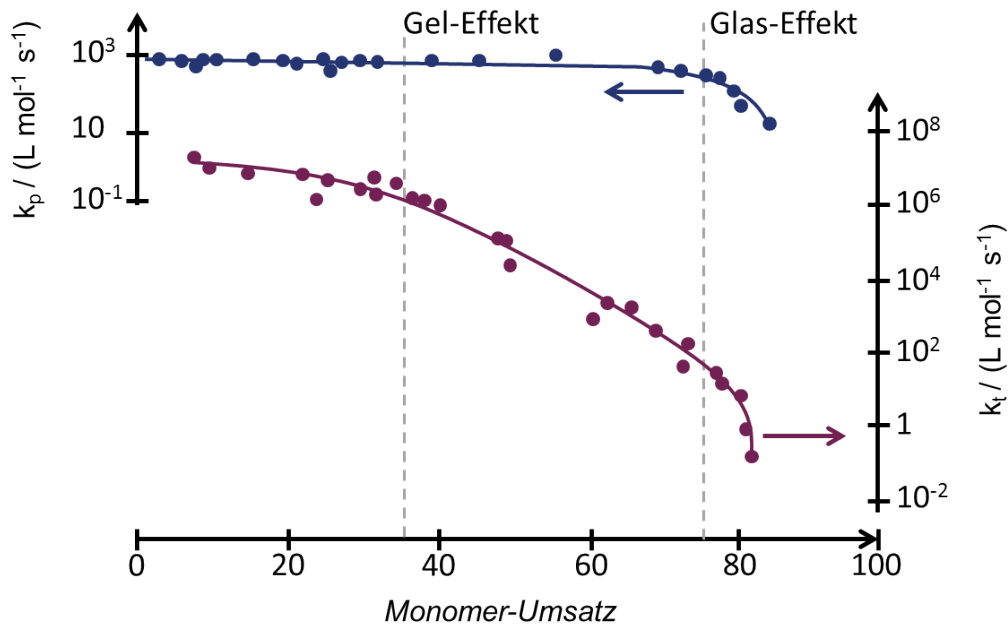


Abbildung 3.4: Wachstumskonstante k_p (blau) und Abbruchkonstante k_t (lila) bei der radikalischen Substanz-Polymerisation von MMA [Eli-2000].

In Abbildung 3.4 ist zudem eine Abnahme der Wachstumskonstante beim Eintritt des Glas-Effekts zu erkennen. Hierbei steigt die Viskosität so stark an, dass die Bewegung der Ketten enorm eingeschränkt ist und somit eine weitere Reaktion der Radikale an den Kettenenden unterbindet. Dieses Verhalten verhindert einen vollständigen Monomer-Umsatz bei Polymerisationen in Substanz oder bei schwach verdünnten Monomer-Lösungen [Eli-2000]. Ein Hauptproblem des Gel-Effekts ist die Verringerung des Wärmeübergangskoeffizienten, bedingt durch die Viskositätszunahme, mit der eine Verschlechterung der Wäremabfuhr einhergeht. Somit beschleunigt sich die Polymerisation aufgrund der steigenden Wärme selbst. Der daraus resultierende Temperaturanstieg kann unter Umständen zur Zersetzung des Monomer-Gemisches führen

Bis heute existiert noch kein allgemeingültiges Modell zur Beschreibung des Gel- und Glas-Effekts. Es bestehen verschiedene Ansätze, um die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Polymerisation und den Abbruch mit unterschiedlichsten Parametern zu korrelieren. In der Arbeit von *Moesbach* sind einige Modelle beschrieben und für die Polymerisation von Methylacrylat validiert [Mos-1997]:

- Korrelation kinetischer Konstanten oder der Polymerradikale mit dem Umsatz.
- Korrelation kinetischer Konstanten mit der Viskosität des Reaktionsmediums.
- Modellkonzept der verhakten Polymere (Entanglement-Theorie).
- Korrelation kinetischer Konstanten mit dem freien Volumen.
- Modellkonzept der gerichteten Diffusion der Polymerknäule (Reptation-Theorie).
- Modellkonzept der hintereinander geschalteten Widerstände.
- Modellkonzept der Kettenlängenabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten.

3.3 Einfluss von Sauerstoff auf die radikalische Polymerisation

Ein Sauerstoffmolekül besteht aus zwei Sauerstoffatomen, die durch eine σ -Bindung und eine π -Bindung gebunden sind. Bei der Betrachtung des Molekül-Orbital-Schemas von Sauerstoff im Grundzustand fallen zwei ungepaarte Elektronen im antibindenden Molekülorbital auf. Diese sind für die paramagnetische Eigenschaft und für den diradikalischen Charakter von Sauerstoff verantwortlich [Opi-2006]. Welche Wirkung dies auf eine Monomer-Lösung hat, wurde bei Styrol untersucht [Eli-1990]. Hierbei ist trotz des radikalischen Charakters von Sauerstoff eine inhibierende Wirkung festzustellen, die nach folgendem Mechanismus verläuft [Sch-1956, Hen-1956].

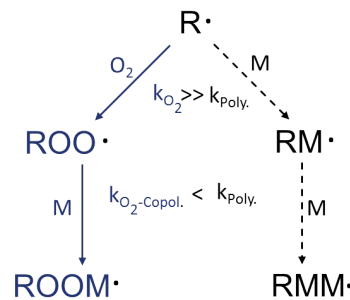


Abbildung 3.5: Sauerstoffverbrauch in einer Monomer-Lösung.

Nach der Initiierung eines Radikals kann dieses mit Sauerstoff reagieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist hierbei mit $10^8 \text{ L (mol s)}^{-1}$ annähernd diffusionskontrolliert und somit wesentlich schneller als die Addition eines Radikals an ein anderes Monomer ($100 \text{ L (mol s)}^{-1}$) [Bra-2011]. Die Addition eines Monomers an das gebildete Peroxiradikal ist um den Faktor 10 bis 1000 langsamer als die Polymerisationsgeschwindigkeit [Gla-1974]. Somit entsteht bei der Anwesenheit von Sauerstoff eine inhibierende Wirkung, während sich gleichzeitig eine Copolymerkette aus Sauerstoff und Monomer bildet [Sch-1999].

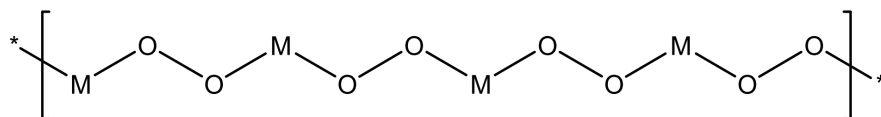


Abbildung 3.6: Struktur eines Sauerstoff-Monomer-Mischpolymers, mit M = MMA, Styrol, Acrylsäure, nach [Hen-1969].

Bei hohen Temperaturen ab ca. $60 \text{ }^\circ\text{C}$ wird die Peroxiverbindung in der Copolymerkette homolytisch gespalten, wobei zusätzliche Radikale entstehen, die eine Polymerisation initiieren [Lev-1987].

3.4 Stabilisatoren

Vinylverbindungen besitzen eine Neigung zur radikalischen Polymerisation. Ohne Stabilisatoren wäre daher weder die Herstellung noch die Lagerung von Monomeren möglich. Um eine Polymerisation zu unterdrücken, gibt es heute eine Vielzahl an Stabilisatoren. Grundsätzlich lassen sich diese in zwei Klassen einteilen: die Retarder (eng. *retard* für „verzögern“ oder „aufhalten“) und die Inhibitoren (lat. *inhibere* für „unterbinden“ oder „anhalten“). Der Unterschied beider Klassen ist anhand von Abbildung 3.7 zu erkennen. Ein Retarder (a) beeinflusst die Polymerisationsgeschwindigkeit, womit der Umsatzverlauf im Vergleich zu einer unbeeinflussten Polymerisation (b) verlangsamt wird. Bei einem echten Inhibitor wird die Polymerisation vollständig unterdrückt (c) und sobald dieser verbraucht ist (Δt), tritt die Polymerisation ein. Viele herkömmliche Stabilisatoren haben eine Doppelfunktion, wobei sie zunächst als Inhibitor und anschließend als Retarder reagieren, woraus sich der Umsatzverlauf (d) ergibt [Eli-2010].

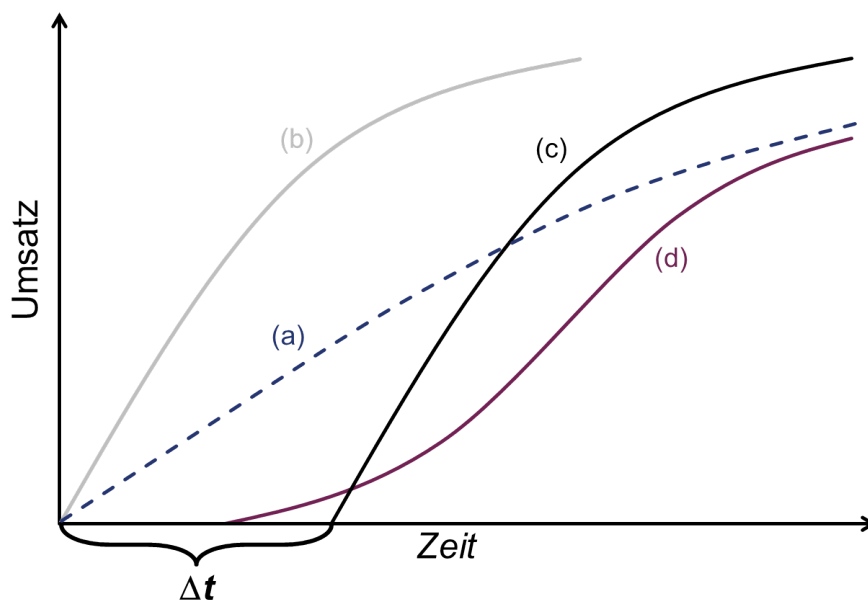


Abbildung 3.7: Umsatz-/Zeit-Verlauf eines Retarders (a), der unbeeinflussten Polymerisation (b), eines Inhibitors (c) und eines Stabilisators mit beiden Funktionen (d) [Eli-2010].

Ein Inhibitor reagiert zunächst mit einem Radikal unter Ausbildung eines stabilen Radikals. Die IP (Δt) ist daher proportional zur Inhibitor-Konzentration. Auch bei einem Retarder wird ein Radikal abgefangen, kann jedoch wieder auf ein Monomer übertragen werden. Somit beginnt die Polymerisation sofort, allerdings mit verringerter Polymerisationsgeschwindigkeit [Eli-2000]. Neben dem Wirkmechanismus müssen zur effektiven Stabilisierung einer Monomer-Lösung ebenfalls die Randbedingungen bekannt sein, unter denen der Inhibitor wirksam sein soll. Prozessstabilisatoren müssen unter hohen Temperaturen und niedrigen Sauerstoffkonzentrationen effizient Radikale abfangen. Beispielsweise eignet sich PTZ als Prozessstabilisator, jedoch verfärbt dieser bei der Weiterverarbeitung das Polymer. Als Lagerstabilisator wird zumeist MeHQ eingesetzt, welcher in Anwesenheit von gelöstem Sauerstoff die Monomerlösung stabilisiert und daher bei Stickstoff-Sättigung gut zur Weiterverarbeitung geeignet ist [Acr-1999].

3.4.1 Phenothiazin

PTZ gehört zur Gruppe der anaeroben Inhibitoren, welche unter Sauerstoffausschluss Radikale abfangen können. Diese Klasse besitzt zumeist ein hochkonjugiertes aromatisches System, mit dessen Hilfe die entstehenden Radikale mesomeriestabilisiert werden.

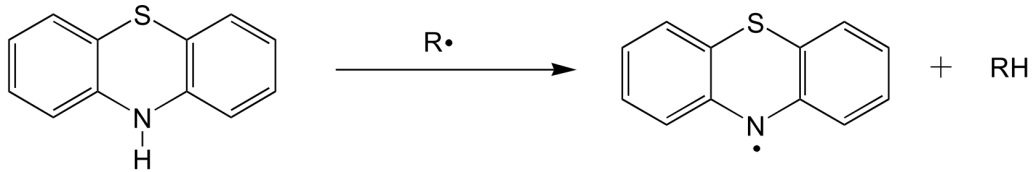


Abbildung 3.8: Inhibierungsmechanismus von Phenothiazin unter Sauerstoffausschluss [Har-2012].

Die Inhibierung erfolgt über eine Wasserstoffabstraktion, bei der die N-H-Bindung homolytisch gespalten wird. Dabei entsteht ein mesomeriestabilisiertes PTZ-Radikal und das Wasserstoffatom wird auf das Radikal übertragen, womit das Kettenwachstum unterbrochen wird. Phenothiazin ist ein sehr effektiver Stabilisator, der bei der thermischen Aufarbeitung von Acrylsäure (AA) oder als Restabilisator bei der Intervention von ungewollten Polymerisationen verwendet wird. Neben der Reaktion mit Radikalen ist PTZ jedoch oxidationsempfindlich. Die entstehenden Oxidationsprodukte wurden in einem Ethanol/Wasser-Gemisch identifiziert und deren Kinetik bestimmt [Ros-1975, Ros-1977, Ros-1977a]. In der Arbeit von *Hartwig* wurden zusätzlich Produkte aus PTZ und AA identifiziert [Har-2012]. In der Abbildung 3.9 sind zusammenfassend die Reaktionsprodukte von PTZ dargestellt, die in den genannten Arbeiten ermittelt worden sind.

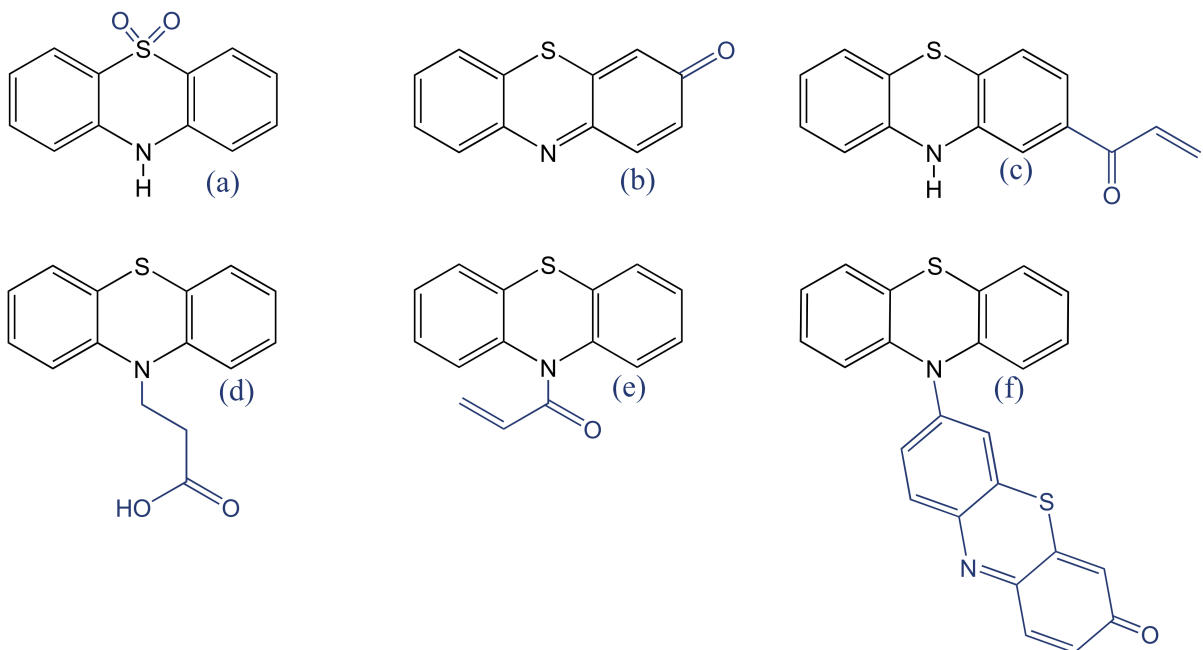


Abbildung 3.9: Reaktionsprodukte von PTZ in Acrylsäure bei Anwesenheit von Sauerstoff [Ros-1975, Ros-1977, Ros-1977a, Har-2012].

Wie in der Abbildung 3.9 gezeigt, kann eine Oxidation am Schwefelatom (a) stattfinden, welches einfach oder zweifach oxidiert wird. Die Oxidation am aromatischen Ring von PTZ ist gemäß der Literatur ebenfalls möglich, wobei das Produkt (b) entsteht [Ros-1975]. Außerdem kann AA durch eine Acrylierung mit dem aromatischen Ring von PTZ zu (c) reagieren. Weiterhin ist die Addition der Vinyl-Gruppe von AA oder Diacrylsäure (DiAA) an die Amin-Gruppe nachgewiesen (d). Auch die Amidierung von AA oder DiAA (e), bei der die Säuregruppe der AA oder DiAA mit der Amin-Gruppe von PTZ unter Wasserabspaltung reagiert, ist möglich. Bei hohen PTZ-Konzentrationen reagiert das am Ring oxidierte PTZ-Molekül (b) mit einem PTZ-Molekül unter Bildung von (f).

Durch die Oxidation von PTZ werden auch dessen Eigenschaften beeinflusst. Daher wird im Allgemeinen von einem destabilisierenden Einfluss von Sauerstoff auf die Inhibierung durch PTZ ausgegangen. Jedoch zeigen Untersuchungen von Nicholson [Nic-1991] an Methacrylsäure und von Hartwig [Har-2012] an Acrylsäure ein Stabilitätsoptimum bei kleinen Sauerstoffkonzentrationen. Dieses Optimum ist um ein Vielfaches höher als bei Abwesenheit von Sauerstoff, wie aus der Messung in Abbildung 3.10 links hervorgeht.

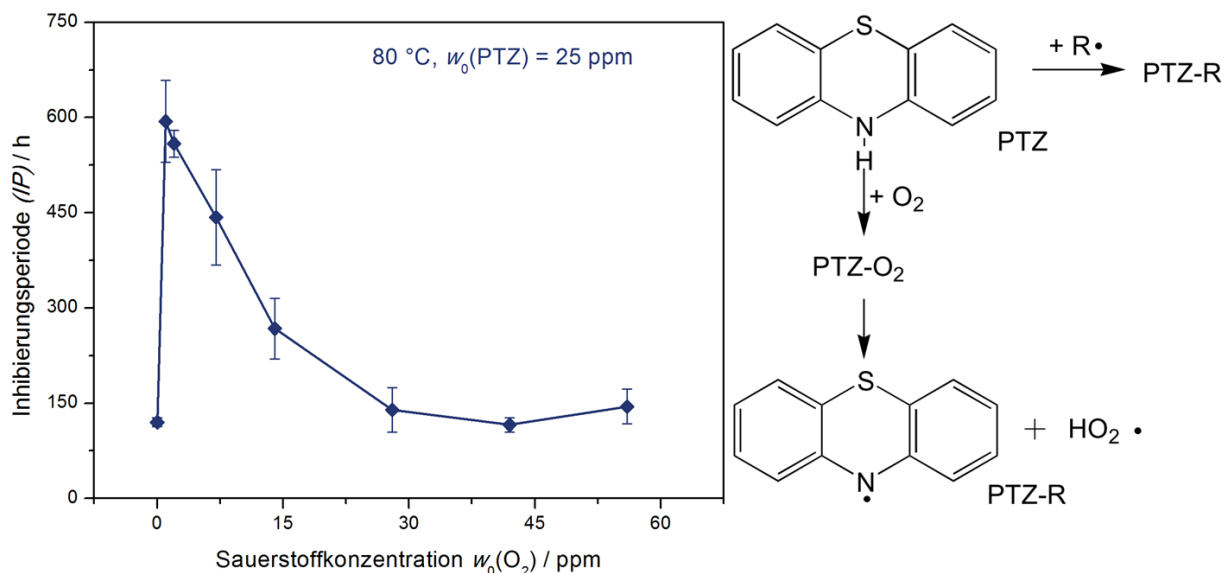


Abbildung 3.10: links: Inhibierungsperiode von PTZ in Acrylsäure bei unterschiedlichen Sauerstoffsättigungskonzentrationen rechts: Reaktion von PTZ in Gegenwart von Sauerstoff. [Har-2012]

Zur Beschreibung dieses Phänomens wurde in der Arbeit von Hartwig zunächst die PTZ-Abbaukinetik untersucht [Har-2012]. Hierbei wurde ein Separationsansatz gewählt, um isoliert den Abbau von PTZ durch thermischen, radikalischen und oxidativen Zerfall zu bestimmen. Anschließend sind verschiedene Inhibierungsmodelle an die Konzentrationsverläufe angepasst worden. Das in den Messungen gefundene Stabilitätsmaximum der IP kann durch das folgende Modell beschrieben werden, welches in Abbildung 3.10 rechts dargestellt ist. Hierbei reagiert PTZ direkt mit Radikalen oder wird in einer Parallelreaktion mit Sauerstoff zu einem Charge-Transfer-Komplex oxidiert. Dieser Komplex reagiert weiter zu dem radikalischen Endprodukt (PTZ-R), das nicht mehr für die Stabilisierung zur Verfügung steht. Hierbei wird ein Hydroperoxiradikal ($\text{HO}_2\cdot$) gebildet, das durch Kombination mit einem weiteren Hydroperoxiradikal zu Wasser und Sauerstoff reagiert [Iwa-1971].

3.4.2 MeHQ

Reine Acrylsäure wird zum Transport und zur Lagerung mit 200 ppm (g g^{-1}) MeHQ versetzt und anschließend als GAA (Glacial Acrylic Acid) bezeichnet. MeHQ ist kein reiner Inhibitor, sondern ein Retarder, der in Wechselwirkung mit gelöstem Sauerstoff Radikale inhibiert. Somit kann durch eine Stickstoffsättigung die Wirkung des Stabilisators unterbunden werden. Zur optimalen Stabilisierung sollten Temperaturen zwischen 15 und 25 °C eingehalten werden. Bei niedrigeren Temperaturen kristallisiert reine Acrylsäure aus und MeHQ reichert sich in der flüssigen Phase an. Hierbei kann es beim Wiederauftauen zur Ausbildung von MeHQ-armen Bereichen kommen, welche schon bei niedrigen Temperaturen zur Polymerisation neigen [Acr-2006]. Der Inhibierungsmechanismus von MeHQ und Sauerstoff ist in Abbildung 3.11 dargestellt [Kur-1980].

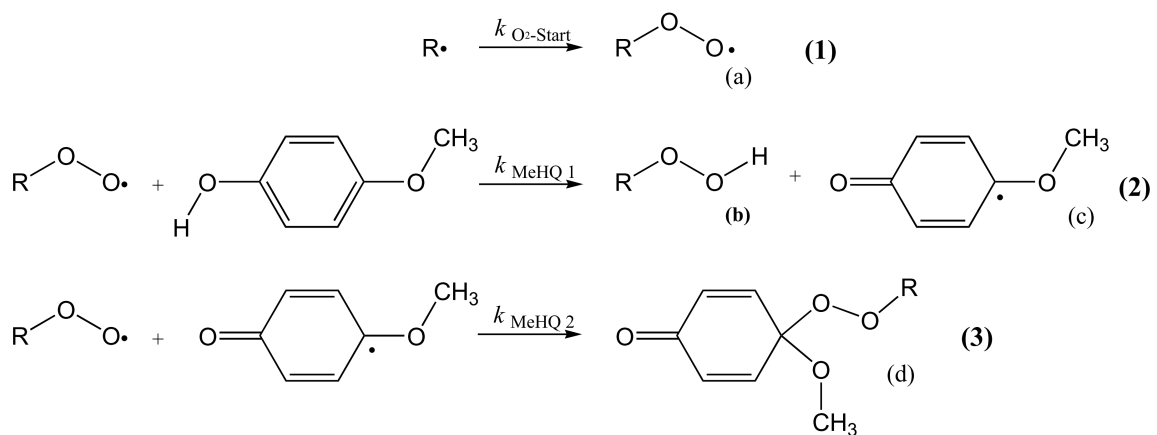


Abbildung 3.11: Inhibierungsmechanismus von MeHQ mit Sauerstoff [Kur-1980].

Zunächst reagiert das entstehende Alkyradikal in der Reaktion (1) mit einem Sauerstoff-Molekül zu einem Peroxiradikal (a). Dieses ist stabiler und somit reaktionsträger als das Alkyradikal und verringert die Wahrscheinlichkeit der Addition eines weiteren Monomers. Das Peroxiradikal reagiert nach dem von Kurland [Kur-1980] vorgeschlagenen Mechanismus über den Reaktionsweg (2) mit MeHQ unter Bildung eines Hydroperoxids (b) und eines MeHQ-Radikals (c), welches durch eine chinoiden Grenzstruktur mesomeriestabilisiert ist. Dieses MeHQ-Radikal kann erneut in Reaktion (3) mit einem Peroxiradikal unter Ausbildung von (d) reagieren [Sch-1999]. Somit können durch ein MeHQ-Molekül theoretisch zwei Radikale abgefangen werden, wobei gleichzeitig zwei Sauerstoff-Moleküle verbraucht werden. In der Arbeit von Becker wurde jedoch ein Sauerstoff-/MeQH-Verbrauchsverhältnis von 6:1 (mol mol^{-1}) bestimmt [Bec-2006]. Er folgerte daraus, dass im Mittel eine zweifache Copolymerisation der Peroxiradikale mit dem Monomer stattfindet, bevor sie von MeHQ abgefangen werden. Weiterhin fand er Abbauprodukte von MeHQ, welche er auf thermischen und oxidativen Abbau zurückführte.

In der Arbeit von *Brand* konnte bei Verbrauchsmessungen festgestellt werden, dass der Sauerstoffverbrauch nicht, wie zunächst in der Arbeit von *Schulz* angenommen, linear nach einer Reaktion nullter Ordnung, sondern nach einer negativen Ordnung verläuft. Dieses Verhalten zeigt sich erst bei längeren Verweilzeiten, wie aus der Arbeit von *Brand* hervorgeht [Bra-2011, Sch-1999]. Die dazugehörigen Messungen sind in Abbildung 3.12 dargestellt.

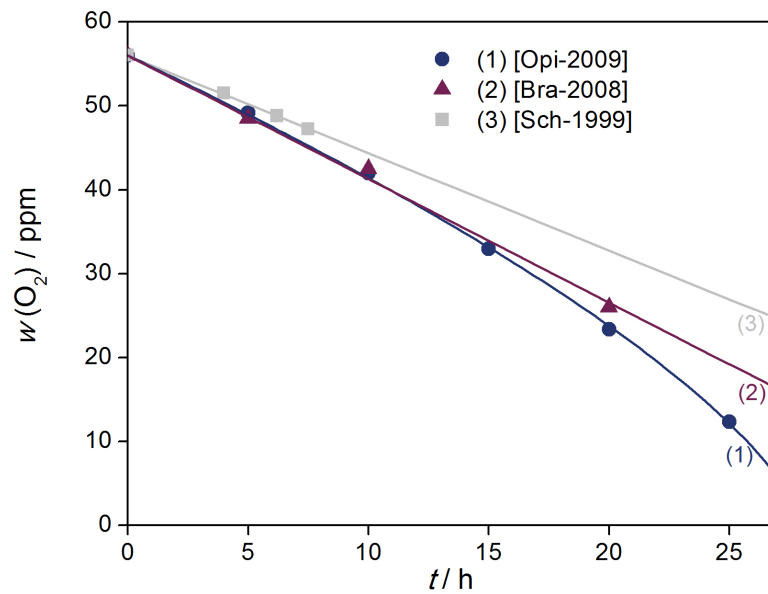


Abbildung 3.12: Sauerstoff- und MeHQ-Verbrauch in reiner GAA bei einmaliger Luftsättigung und 80 °C [Bra-2011].

Hierbei konnten die Konzentrationsverläufe mit folgendem Inhibierungsmechanismus beschrieben werden.

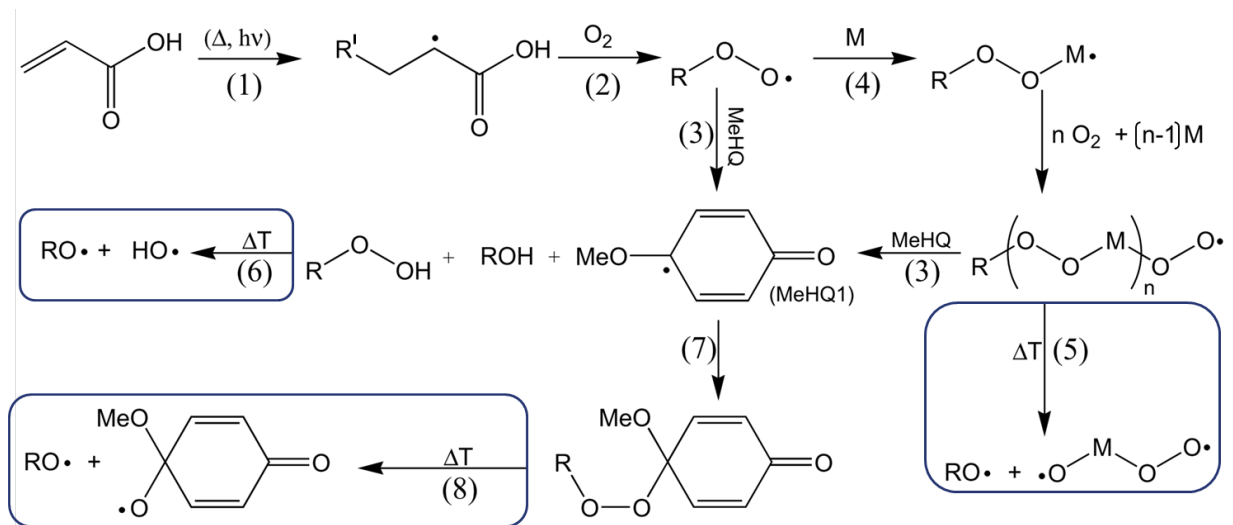


Abbildung 3.13: Inhibierungsmechanismus von MeHQ mit Sauerstoff unter Berücksichtigung der thermischen Spaltung von Peroxiverbindungen (blaue Kästchen) [Bra-2011].

In dem Modell wird die anfängliche Radikalbildung als Reaktion nullter Ordnung angenommen (1). Die Radikale werden zunächst von gelöstem Sauerstoff abgefangen (2), wobei die gebildeten Peroxiradikale mit MeHQ reagieren (3) oder Copolymere bilden können (4). Weiterhin berücksichtigt das Modell von *Brand* den thermischen Zerfall des Copolymers sowie der Peroxide und Hydroperoxide (5,6), wobei neue Radikale entstehen und den Sauerstoffverbrauch bei höheren Verweilzeiten steigern [Lev-1974]. Bei der Reaktion der Peroxiradikale mit MeHQ entsteht ein MeHQ-Radikal (3), welches wiederum mit einem Peroxiradikal reagieren kann (7). Diese Peroxiverbindung kann ebenfalls thermisch zerfallen und erneut Radikale bilden, die die Radikalbildung und somit den Sauerstoffverbrauch erhöhen (8).

3.5 Einfluss von Verunreinigungen auf die Stabilität von Monomeren

Die Stabilität von Monomeren ist nicht nur von Temperatur, Stabilisator und Sauerstoffgehalt, sondern auch vom Lösungsmittel oder Verunreinigungen wie Metallionen und Nebenprodukten abhängig. Speziell das Nebenproduktspektrum sowie die Metallionen beeinflussen schon in ppm-Bereichen die Stabilität der Monomer-Lösung. Das Spektrum an Verunreinigungen variiert je nach Herstellungs-, Aufreinigungs-, und Lagerungsbedingungen. Deshalb ist die Inhibierungsperiode (*IP*) nicht nur pro Hersteller unterschiedlich, sondern variiert ebenfalls je nach verwendeter Produktionscharge. Um Aussagen über die absolute Stabilität von Monomeren zu bekommen, sind in der Literatur Untersuchungen zum Einfluss von Verunreinigungen auf die Stabilität von Monomeren durchgeführt worden.

3.5.1 Metalle

In der Literatur wurde der Einfluss von Metallionen wie Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} und Cr^{3+} auf die Stabilität von Acrylsäure untersucht [Sch-1999, Bec-2002, Bec-2003]. Diese gelangen hauptsächlich durch Korrosion von Anlageteilen in die Monomer-Lösung. Neben dem Einfluss auf die *IP* konnte ebenfalls ein Einfluss auf den Sauerstoffverbrauch in der Monomer-Lösung festgestellt werden.

Um im Labor die Konzentrationen an Metallionen in der Monomer-Lösung einzustellen, wurden die jeweiligen Metalle in Essigsäure unter Rückfluss gekocht. Nachdem sich das Metall gelöst hatte, wurde die hergestellte Stammlösung zur Acrylsäure-Lösung hinzugegeben [Bec-2002]. Die Messungen zeigten einen starken Stabilitätsverlust durch die Anwesenheit von Fe^{3+} -Ionen. Schon bei 3 ppm (g g^{-1}) wird die *IP* (80 °C, 200 ppm (g g^{-1}) MeHQ, Luftsättigung) halbiert. Zu erklären ist dies durch die Bildung eines Redox-Initiators. Hierbei reagiert Fe^{3+} mit einem Hydroperoxid zu Fe^{2+} und einem Peroxiradikal. Bei Ni^{2+} und Cr^{3+} hingegen wurde eine leichte Polymerisationsinhibierung durch Radikalübertragung festgestellt [Bec-2003]. Durch die Zugabe von Cu^{2+} -Ionen nimmt die Stabilität zunächst bis zu Konzentrationen von 2 ppm (g g^{-1}) zu. Bei höheren Konzentrationen hingegen nimmt die *IP* wieder ab [Sch-1999]. Die Ergebnisse aus den Stabilitätsuntersuchungen werden durch Sauerstoffverbrauchsmessungen bestätigt.

3.5.2 Aldehyde

Bei der Acrylsäure-Herstellung treten je nach Katalysator und Reaktionsbedingungen unterschiedliche Nebenprodukte auf, die durch ein anschließendes Aufreinigungsverfahren entfernt werden. Diese können jedoch auch nach der Aufreinigung noch in Spuren vorhanden sein. Auch Aldehyde wie Acetaldehyd, Furfural, Propionaldehyd oder Benzaldehyd können im ppm-Bereich zurückbleiben. Deren Einfluss auf die *IP* von Acrylsäure wurde in der Literatur bereits untersucht [Bec-2002, Bec-2003]. Hierbei zeigen alle verwendeten Aldehyde einen destabilisierenden Effekt auf die *IP*. Im Vergleich zu Fe^{3+} -Ionen muss jedoch die 200-fache molare Menge an Aldehyden zugegeben werden, um denselben Effekt zu erreichen. Die Destabilisierung ist vermutlich auf die Umwandlung von Aldehyden in Radikale durch Spuren von Fe^{3+} -Ionen in Acrylsäure zurückzuführen [Bec-2003].

3.5.3 Lösungsmittel

Ein weiterer Faktor für die Monomer-Stabilität ist das verwendete Lösungsmittel. Beispielsweise wird zum Erniedrigen des Flammpunktes 20 % (g g^{-1}) Wasser beim Transport von Acrylsäure zugegeben. Bei Zugabe von Wasser sinkt die *IP* jedoch, wie aus Abbildung 3.14 hervorgeht, deutlich ab. Im Vergleich zu reiner Acrylsäure ist die *IP* bei 70 °C mit 20 % (g g^{-1}) Wasser um den Faktor vier gesunken [Bra-2011].

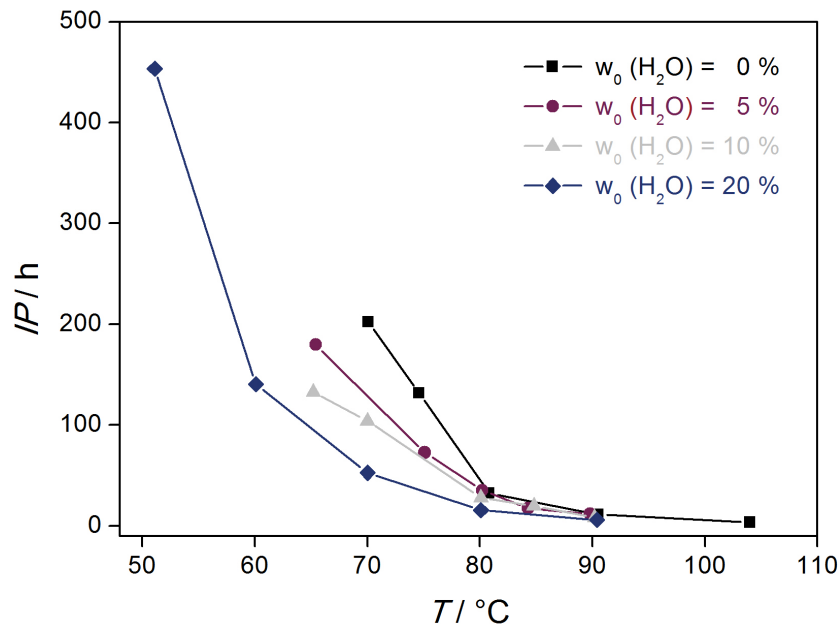


Abbildung 3.14: Einfluss von Wasser auf die *IP* von GAA [Bra-2011].

In reiner AA lösen sich 56 ppm (g g^{-1}) Sauerstoff und in reinem Wasser lediglich 8 ppm (g g^{-1}). Daher wurde diskutiert, ob die Stabilitätsabnahme allein auf die sinkende Sauerstoffsättigungskonzentration durch die Zugabe von Wasser zurückzuführen ist. Um diese experimentell zu validieren, wurde die *IP* von reiner Acrylsäure mit unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen und die *IP* von unterschiedlichen wässrigen Acrylsäuremischungen bestimmt. Der Vergleich der *IP*'s von reiner Acrylsäure und von wässriger Acrylsäure bei gleicher Sauerstoffkonzentration ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Hierbei sind die *IP*'s gegen die Temperatur aufgetragen und es zeigt sich durch die Anwesenheit von Wasser eine deutliche Verringerung der *IP*. Damit besitzt Wasser einen intrinsischen Einfluss, der die Lösung destabilisiert und somit die Polymerisation begünstigt [Bra-2011].

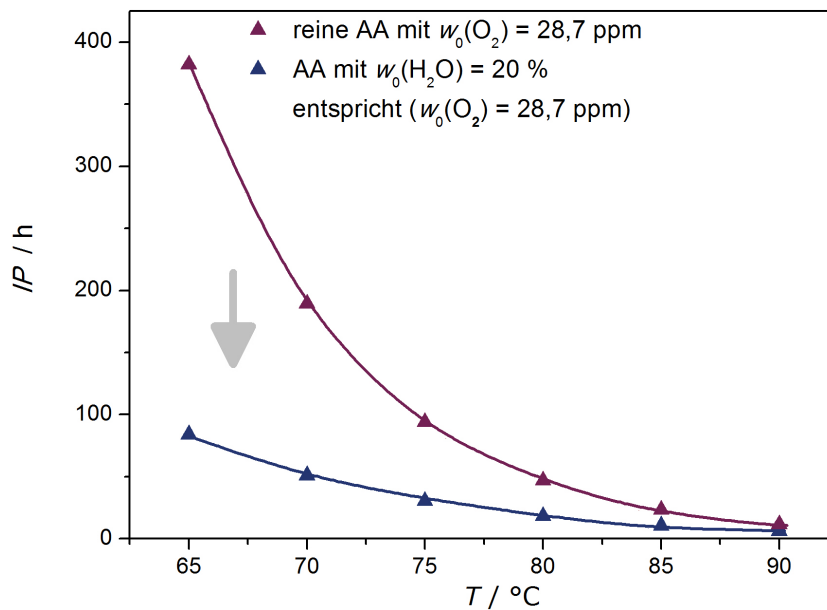


Abbildung 3.15: Vergleich der Stabilität von reiner und wässriger Acrylsäure bei gleichen Sauerstoffkonzentrationen [Bra-2011].

Um diesen destabilisierenden Effekt zu erklären, wurden Raman-Untersuchungen von AA in unterschiedlichen Lösungsmitteln (*tert*-Butanol, Methanol, Dioxan, Wasser) durchgeführt. Die Ergebnisse aus den Spektren wurden mit *IP*-Messungen von AA mit den jeweiligen Lösungsmitteln verglichen. Hierbei wurde festgestellt, dass die Stabilität proportional zu dem Bandenintegral bei der Wellenzahl von 1623 cm^{-1} ist. In der Literatur wurde diese Wellenzahl einer single-bond *trans* Struktur (*s-trans*) zugeordnet, welche in Abbildung 3.16 dargestellt ist. Hierbei unterscheiden sich die single-bond *cis* (*s-cis*) und die *s-trans* Form durch ihr Dipolmoment, was die Doppelbindung beeinflusst. Dies wird durch die Verschiebung des Ramanshifts zu niedrigeren Wellenzahlen deutlich [Bra-2011].

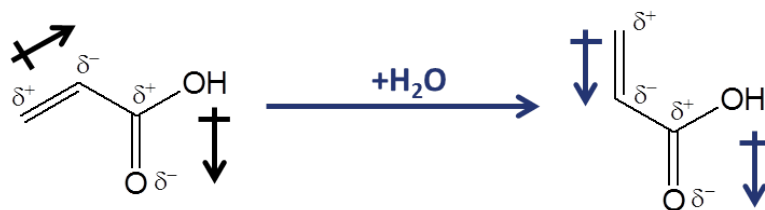


Abbildung 3.16: Dipolmomente von *s-cis* und *s-trans* Acrylsäure [Bra-2011].

Weiterhin wurde der Stabilitätseinfluss von Essigsäure und Trifluoressigsäure auf Acrylsäure untersucht. Diese verkürzen die *IP* stärker als die Zugabe von Wasser. Der Grund hierfür liegt in dem zusätzlichen Elektronenzug auf die C=O-Bindung, welcher sich bis auf die C=C-Bindung auswirkt. Dadurch verliert die C=C-Doppelbindung an Elektronendichte und neigt stärker zur Polymerisation [Bra-2011].

3.6 Acrylsäure-Lagerung

In einem Industriepark spielt die Lagerung von Chemikalien eine wichtige Rolle. Neben betriebswirtschaftlichen Aspekten wie Preispufferung oder Mengenrabatt ist die Gewährleistung der Produktionssicherheit durch einen ausreichenden Vorrat an Edukt ein entscheidendes Argument bei der Wahl der Größe. Das Tanklager wird auf einem Betonsockel in einer Betonwanne errichtet, welche im Notfall die komplette Flüssigkeitsmenge des Tanks aufnehmen kann. Weiterhin wird der Tank häufig auf T-Trägern errichtet, damit Schäden auf der Unterseite erkannt werden können. Ebenfalls ist aus der Abbildung 3.17 ersichtlich, dass der Tank zur Vermeidung von Bränden und Explosionen mit Messinstrumenten, Gasleitungen, Tauchleitungen, Flammensperren, Isolierungen, Druckabsicherungen, sowie einer Umpumpleitung für thermisch empfindliche Flüssigkeiten ausgestattet sein sollte [Vog-2003].

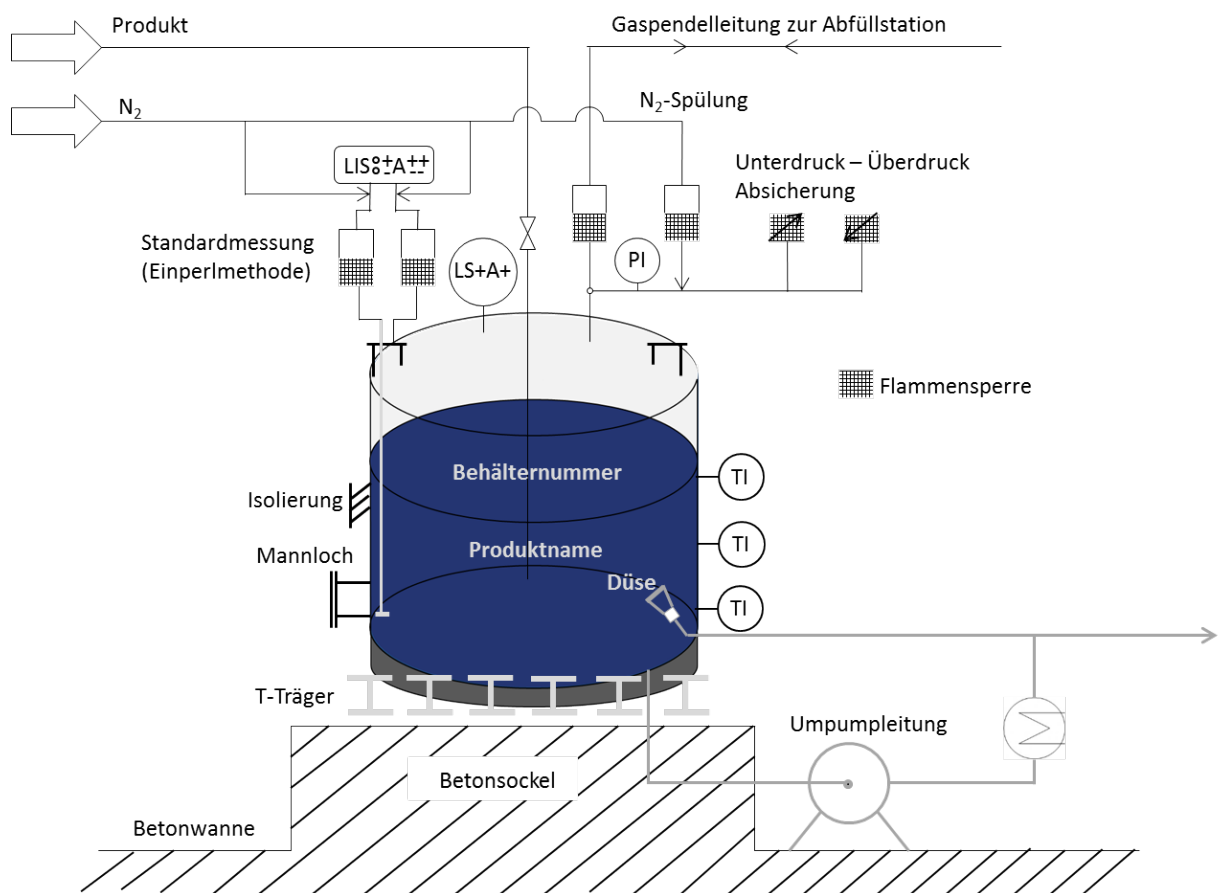


Abbildung 3.17: Flüssigtanklager in der Industrie mit Zuleitungen und Messinstrumenten [Vog-2003].

3.6.1 Unfälle durch spontane Polymerisationen

Kommt es bei der Lagerung von Acrylsäure zu einer spontanen Polymerisation, so erhitzt sich der Tank so stark, dass bis zu 50,6 % der eingesetzten Acrylsäure verdampfen. Je nach Menge an verdampfter Acrylsäure entsteht eine Temperatur von maximal 397,3 °C (s. Anhang 10.1). Bei der Polymerisation kann es neben der starken Dampfentwicklung und Temperaturerhöhung auch zum Überquellen der polymerisierenden Masse kommen. Diese Ereignisse bringen den Tank zum Bersten, wobei nicht nur umliegende Anlagen beschädigt werden können, sondern auch Menschenleben in Gefahr sind. Im Folgenden sind einige Acrylsäure-Unfälle der letzten 50 Jahre aufgeführt.

Tabelle 3.1: Großtechnische Acrylsäure-Unfälle aus der Vergangenheit [Kao-2002].

1962	USA	Explosion eines Acrylsäure-Reaktors. 10 Tote, 46 Verletzte.
1973	Japan	Austritt von Dampf und Flüssigkeit aus einem Lagertank. 101 Verletzte.
1983	USA	Explosion eines 1900 Liter - Lagertanks.
1994	Deutschland	Runaway eines Lagertanks mit anschließender Explosion. 1 Toter, 13 Verletzte.
1995	Deutschland	Runaway eines 22.000 Liter Lagertanks mit anschließender Explosion.
1997	USA	Überhitzung und Runaway eines Reaktors mit anschließender Explosion.
2001	Taiwan	Runaway eines Reaktors mit anschließender Explosion. 1 Toter, 112 Verletzte.
2001	Deutschland	Runaway eines 3.000 Liter Lagertanks mit anschließender Explosion.
2012	Japan	Explosion eines 60.000 Liter Zwischenlagertanks. 1 Toter, 38 Verletzte.

3.6.2 Restabilisierung

Bei der Lagerung von Monomeren kann durch verschiedene Einflussfaktoren eine ungewollte radikalische Polymerisation auftreten. Die Folgen sind verheerend, wie die in Kapitel 3.6.1 genannten Unfälle verdeutlichen. Hierfür ist zumeist eine Kombination aus menschlichem und technischem Versagen verantwortlich, weshalb automatisierte Sicherheitsmaßnahmen erforderlich sind. Ein bereits etabliertes System ist die Injektion einer restabilisierenden Lösung zur polymerisierenden Monomerlösung, welche die Polymerisation terminiert.

In der Arbeit von *Mosebach* wird ein Reaktionskalorimeter zur Unterbindung der Polymerisation von MMA durch die Zugabe von p-Benzochinon bei 25 % Umsatz untersucht [Mos-1997]. In derselben Apparatur wurde auch die Restabilisierung von MMA durch 4-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinyloxy (HO-TEMPO) durchgeführt [Kri-1999].

Kammel et al. zeigten am Beispiel einer Styrolpolymerisation eine Möglichkeit, unter Berücksichtigung der Einmischproblematik, ein Restabilisatorsystem auszulegen [Kam-1996].

Rowe et al. beschreiben eine allgemeine Vorgehensweise zur Kontrolle durchgehender Polymerisationen mittels Inhibierungstechnik [Row-1994].

Levy et al. untersuchten die Wirkungsweise von PTZ auf thermisch durchgehende Acrylsäurepolymerisationen [Lev-1993].

Walzel et al. analysierten die Problematik des Einmischens von Stabilisatoren. Diese wurden mit Druckstickstoff aus einer Spritzvorlage zugegeben. Betrachtet wird die zum Erreichen einer bestimmten Mischgüte notwendigen Umwälzrate als Funktion der Viskosität [Wal-1993].

Hoffman analysierte 1992 das Problem der Restabilisatorzugabe in Lagertanks mittels Computational Fluid Dynamics (CFD)-Technik. Die zentrale Fragestellung war, ob der Inhibitor im Alarmfall mit der vorhandenen Ausrüstung schnell genug eingemischt werden kann, um eine durchgehende Polymerisation zu stabilisieren [Hof-1992].

Riga hat mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Technik die Menge des Inhibitors bestimmt, die notwendig ist, um die Polymerisation von Acrylestern und Acrylamid unterbinden zu können. Durch Vergleich der Polymerisationsgeschwindigkeiten wird mit dieser Methode die benötigte Menge an Inhibitor bestimmt [Rig-1976].

Ein System zur Restabilisierung von polymerisierenden Lösungen wird im großtechnischen Maßstab von der Firma RS Armaturenfabrik GmbH vertrieben. Hierbei wird eine Teleskoplanze am Tankdach angebracht und an einer Druckgasflasche angeschlossen, die die restabilisierende Lösung enthält. Sobald die Polymerisation beginnt, wird die Gasflasche geöffnet und die Lanze fährt aufgrund des Überdrucks zum Boden des Tankbehälters aus. Durch den Staudruck wird eine Berstscheibe zerbrochen, wodurch der Restabilisator sowie das Treibgas in den Tank gepumpt werden. Durch den Auftrieb des Gases wird der Stabilisator durch die entstehende Konvektion verteilt. Ein bewährter Restabilisator ist das von der BASF SE patentierte RESTABTM-Gemisch bestehend aus 35 % (g g⁻¹) PTZ, 5 % (g g⁻¹) MeHQ und 60 % (g g⁻¹) N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) [Hai-2000, Hai-2003]. Als Treibgas wird hierbei ein Magerluftgemisch (5 % (L L⁻¹) Sauerstoff in Stickstoff) verwendet, welches die Förderung der Flüssigkeit, das Ausfahren der Teleskoplanze und die Durchmischung gewährleistet. In Abbildung 3.18 ist der Aufbau mit Teleskoplanze dargestellt [Res-2006].

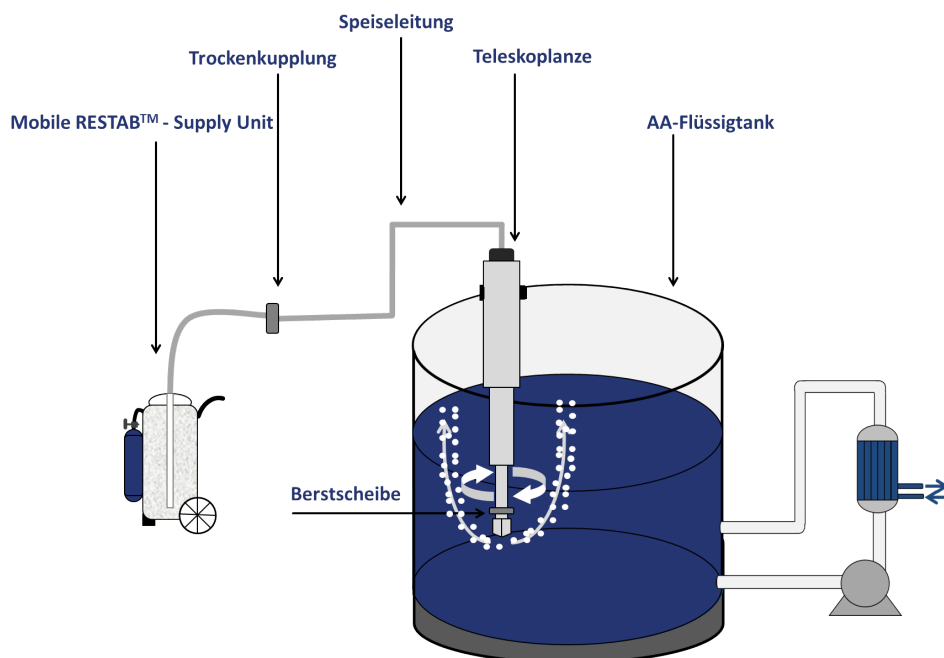


Abbildung 3.18: Patentierte Restabilisierungssystem der Firma RS Amaturenfabrik GmbH mit RESTABTM [Res-2006].

3.7 Nebenreaktionen während der Inhibierungsperiode von Acrylsäure

Wie bereits erwähnt, setzt sich Acrylsäure durch die Bildung von Radikalen in Polyacrylsäure um. Diese Reaktion lässt sich durch die Zugabe von Stabilisatoren unterbinden, sodass während der Inhibierungsperiode kein nennenswerter Monomerverbrauch eintritt [Har-2012]. Jedoch wird Acrylsäure durch die Bildung von Oligomerisierungsprodukten (Diacrylsäure (DiAA), Triacrylsäure (TriAA), Tetraacrylsäure (TetraAA), usw.) verbraucht, welche sich nicht inhibieren lässt. Das erste Oligomerisierungsprodukt ist DiAA (auch 2-Carboxyethylacrylat oder β -Acryloxypropionsäure), welche durch Dimerisierung von Acrylsäure entsteht. DiAA besitzt eine Bildungsenthalpie von $145,3 \text{ kJ kg}^{-1}$ [Nip-2012]. Die Bildung von DiAA wurde schon in [Sch-1999, Bec-2003, Egh-2007, Bra-2008] beschrieben und in [Wam-1988, BAS-1997, Opi-2009, Pfe-2009, Har-2012 und Bra-2011] näher untersucht. Als erstes wurde DiAA in der Arbeit von *Sherling et al.* erwähnt, in der die Dimerisierungsprodukte von Acrolein und Acrylsäure identifiziert wurden [She-1938]. Dazu wurde Acrylsäure in Furan, Benzol und Ether bei $170 \text{ }^\circ\text{C}$ und Druck mit einer ausreichenden Menge an Stabilisator erhitzt, das Dimer isoliert und die Struktur aufgeklärt. Des Weiteren wurde der Siedepunkt ($146\text{-}148 \text{ }^\circ\text{C}$ bei 7 Torr), die Dichte ($1,1998 \text{ g cm}^{-3}$) sowie der Brechungsindex ($n_{D20} = 1,4522$) bestimmt.

Bei der Weiterverarbeitung ist die intrinsische Nebenproduktbildung von Acrylsäure zu Diacrylsäure unerwünscht, da diese bei der Polymerbildung eingebaut wird und die Polymerstabilität beeinflusst [Pok-1988]. DiAA selbst dient als Comonomer bei der Herstellung von klebrigen Substanzen für wasserlösliche Haftklebstoffe [Bra-2011]. Diese werden bei der Papierverarbeitung eingesetzt, wenn es besonders auf eine thermische Scherfestigkeit oberhalb von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ und eine vollständige Löslichkeit in allen pH-Bereichen ankommt. Der Anteil an eingebauter Diacrylsäure kann zwischen 40 bis 95 % (g g^{-1}) betragen [Zbi-1990].

3.7.1 Bildungsmechanismus der Oligomerisierung

Die Oligomerisierung zu DiAA, TriAA und TetraAA folgen alle demselben Bildungsmechanismus, wobei immer wieder eine zusätzliche AA-Einheit eingebaut wird. In der Literatur wurde hierzu immer nur die Bildung von DiAA untersucht, welche als eine Michael-Addition-artige Reaktion aus zwei Acrylsäure-Molekülen beschrieben wird. Dazu muss eine 1,4-Addition eines Nucleophils an ein α - β -ungesättigtes Carbonyl stattfinden. Somit stellt Acrylsäure sowohl das Elektrophil als auch das Nucleophil dar, was in Abbildung 3.19 dargestellt ist. Die Resonanzstruktur von Acrylsäure verdeutlicht die partiellen Ladungen im Molekül, welche die genannten elektrophilen Eigenschaften erklären.



Abbildung 3.19: Die Resonanzstruktur von Acrylsäure.

In der Arbeit von *Son et al.* wurde unter anderem der Einfluss von Malein- und Fumarsäure auf die Bildung von DiAA untersucht und es konnte gezeigt werden, dass die Bildungsgeschwindigkeit durch die Zugabe der Säuren beschleunigt wird [Son-2002]. Ebenfalls ist bekannt, dass durch die Zugabe von Wasser die DiAA-Bildung zunimmt [Bra-2011, Opi-2009, Wam-1988, BAS-1997]. Somit kann davon ausgegangen werden, dass durch die Erhöhung der Protonenkonzentration die DiAA-Bildung beschleunigt wird. Der erste Schritt der Diacrylsäure-Bildung nach einer Michael-Addition ist der nucleophile Angriff der Hydroxylgruppe auf das β -Kohlenstoffatom einer anderen AA. Der Angriff auf die α -Position ist in diesem Fall aus sterischen Gründen gehindert [Bec-2001].

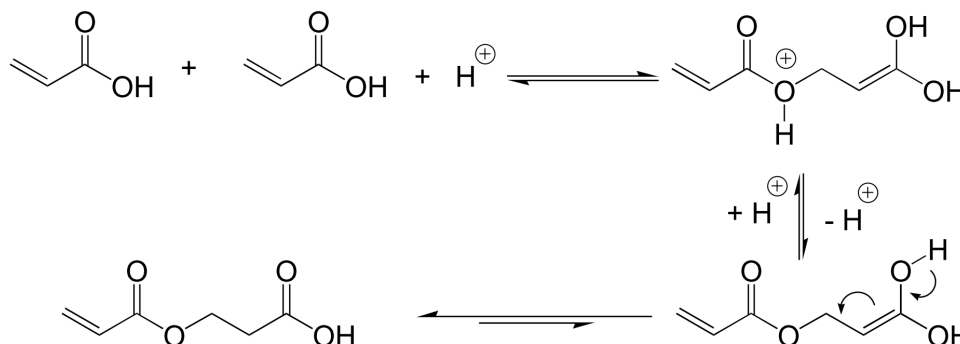


Abbildung 3.20: Bildungsmechanismus von Diacrylsäure durch eine protonenkatalysierte Michael-Addition [Cla-2011].

Nach der Addition wird die erhaltene Zwischenstufe deprotoniert und es entsteht die Enol-Form der DiAA. Das entstandene geminale Diol ist nach der Erlenmeyer-Regel nicht stabil und es kommt aufgrund des Tautomerengleichgewichts zur Ausbildung der Keto-Form, welche die DiAA darstellt [Opi-2009]. Im Allgemeinen ist die Enol-Form weniger stabil als die Keto-Form, weshalb das Tautomerengleichgewicht stark auf Seiten der Keto-Form liegt [Cla-2011].

3.7.2 Einfluss von Phenothiazin auf die Diacrylsäure-Bildung

In der Arbeit von *Becker* wird der Einfluss von PTZ und MeHQ auf die Bildungsgeschwindigkeit von DiAA in reiner AA bei 80 °C untersucht [Bec-2003]. Es zeigt sich eine leichte Erhöhung durch die Zugabe von PTZ, welche jedoch im Rahmen der Fehlergrenzen liegt. Er diskutierte die Möglichkeit, dass PTZ, wie in Abbildung 3.21 gezeigt, die Bildung von DiAA beschleunigt.

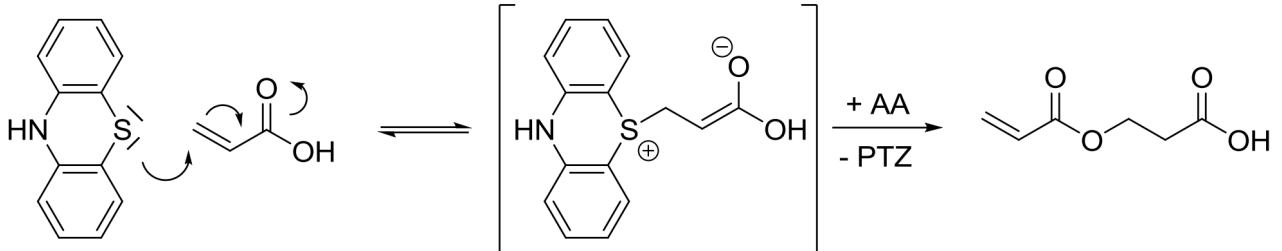


Abbildung 3.21: Postulierter Mechanismus zur PTZ katalysierten Diacrylsäure-Bildung [Bec-2003].

3.7.3 Kinetik der Diacrylsäure-Bildung

In der Arbeit von *Wampler* wurde zum ersten Mal die Kinetik zur Bildung von Diacrylsäure in Acrylsäure mit variierendem Wassergehalt (0,08 bis 2,9 % (g g^{-1}) Wasser) bei 15 bis 45 °C untersucht [Wam-1988]. In Abbildung 3.22 sind die Konzentrationsverläufe dargestellt. Diese nehmen mit steigender Reaktionszeit zu und flachen schließlich wieder ab. Dieser S-kurvige Verlauf wurde ebenfalls in der Arbeit von *Brand* bei niedrigen Temperaturen gefunden. Beide Ergebnisse sind in Abbildung 3.22 zusammengestellt [Bra-2011].

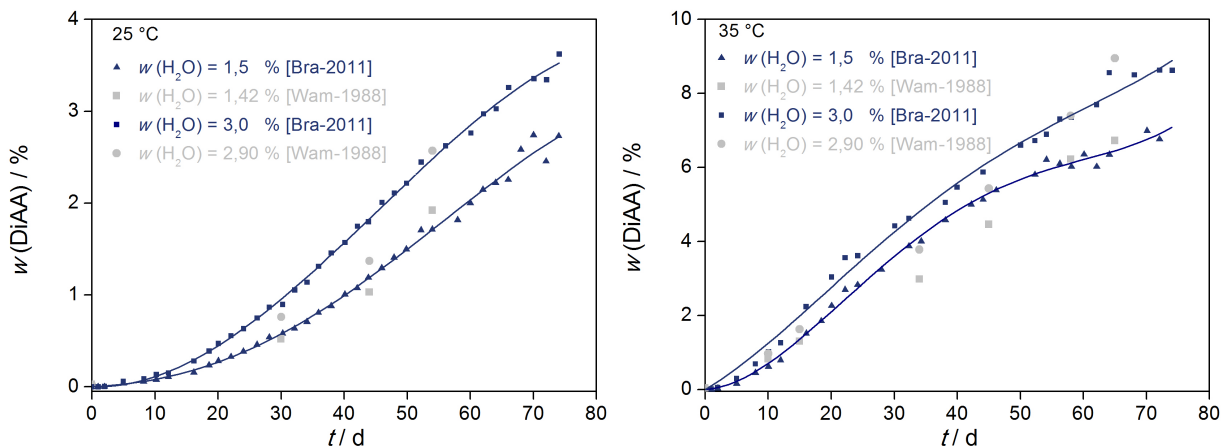


Abbildung 3.22: Messungen von [Wam-1988] und [Bra-2011] bei 25 °C und 35 °C.

Der Kurvenverlauf ähnelt einer Folgereaktion, was auf ein Zwischenprodukt hindeutet, welches zu DiAA reagiert. *Brand* postulierte hierzu einen Mechanismus, in dem 3-Hydroxypropionsäure (3-HPA) als Zwischenprodukt in Frage kommt (Abbildung 3.23) [Bra-2011]. Grund hierfür war der Fund von 3-HPA bei NMR-Untersuchungen in einem Diacrylsäuregemisch. Ebenfalls ist aus der Literatur bekannt, dass 3-HPA bei der Herstellung von Superabsorbent anfällt. Bei der Neutralisation von Polyacrylsäure entstehen 3-HPA und AA durch eine Verseifung der im Polymer eingebauten Diacrylsäure [Wam-1988].

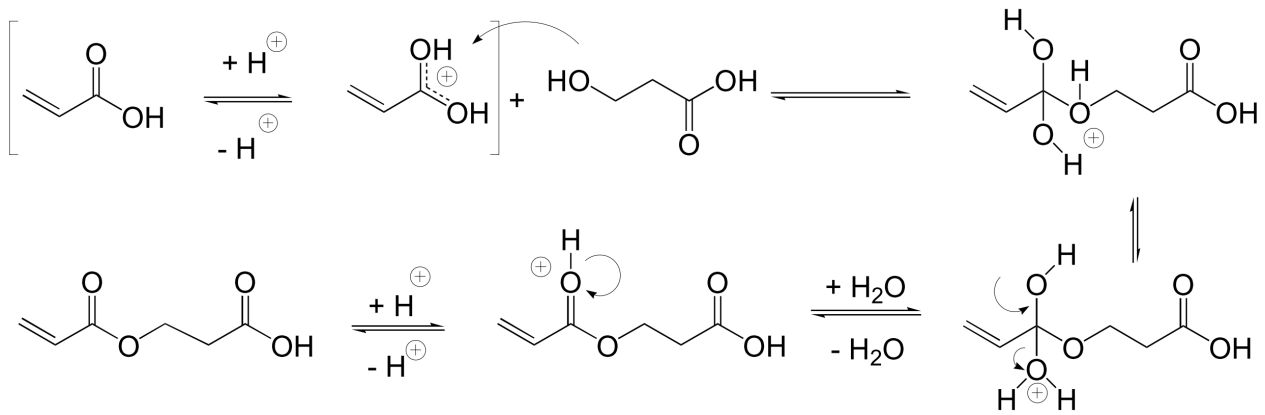


Abbildung 3.23: Postulierter Mechanismus zur Diacrylsäure-Bildung durch 3-HPA als Zwischenprodukt [Bra-2011].

3.7.4 Diacrylsäure als Stabilisator

In der Arbeit von *Levy* ist ein Vorfall beschrieben, bei dem ein Acrylsäure-Tank aufgrund von technischen Defekten erhitzte. Über eine Notkühlung gelangten 5 % (g g^{-1}) Wasser in den Tank, welches die Bildung von Oligomeren beschleunigte. Nach einer *IP* von 3 h bei Siedetemperatur ($141\text{ }^\circ\text{C}$) begann die unkontrollierte Polymerisation. Es kam jedoch nicht wie erwartet zum Brand oder zu einer Explosion. Die anschließende Analyse des Tankinhalts ergab eine Zusammensetzung von 25 % (g g^{-1}) Acrylsäure, 7,8 % (g g^{-1}) Vinylpolymer und 58-62 % (g g^{-1}) Polyester [Lev-1989]. Damit wird der limitierte Energieaustrag erklärt. Diacrylsäure oder höhere Oligomere sind wesentlich reaktionsträger als Acrylsäure. Anhand von Methyl-, Ethyl-, n-Butyl- und 2-Ethylhexyl-acrylat konnte gezeigt werden, dass es einen Zusammenhang zwischen der Kettenlänge des Esters und dessen Polymerisationsneigung gibt. Hierbei nimmt die Reaktivität des Monomers mit steigender Kettenlänge ab [Bec-2003]. Weiterhin wirkt Diacrylsäure bei höheren Konzentrationen als Lösemittel, welches Acrylsäure-Moleküle voneinander trennt und somit die Polymerisationsgeschwindigkeit verringert.

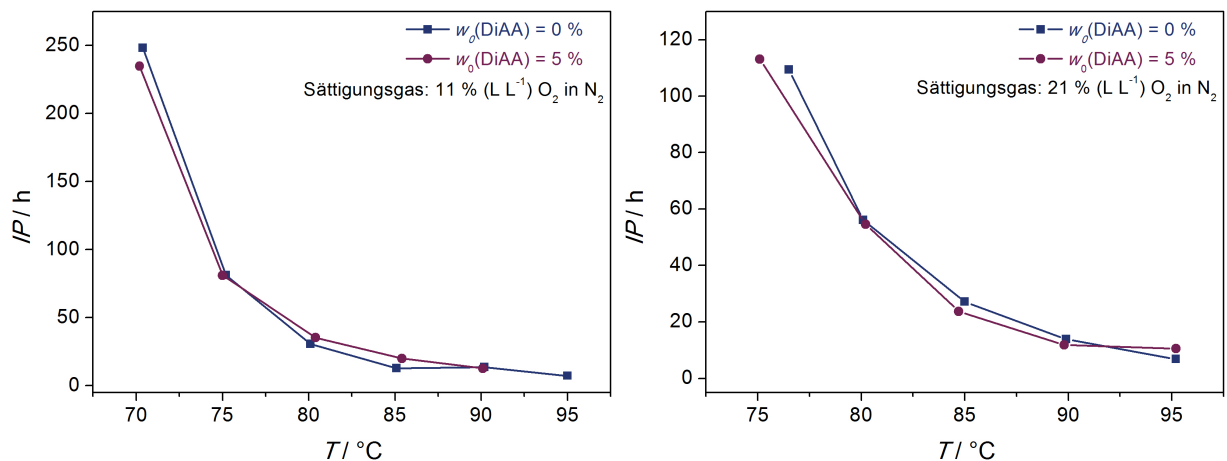


Abbildung 3.24: Inhibierungsperioden von Acrylsäure mit und ohne DiAA [Bra-2011].

In den Arbeiten von *Schulz* und *Brand* wird aufgrund der Messergebnisse vermutet, dass sich aus DiAA ein Inhibitor bildet [Sch-1999, Bra-2008]. In *Schulz* wird sogar hierzu ein Bildungsmechanismus vorgeschlagen. Jedoch konnte in der Arbeit von *Brand* gezeigt werden, dass bei einer Ausgangskonzentration von 5 % (g g^{-1}) DiAA die Inhibierungsperiode von Acrylsäure mit und ohne DiAA annähernd gleich sind.

3.7.5 3-Hydroxypropionsäure

3-HPA ist ein wertvolles Edukt und findet Anwendung in Polymeren für die Herstellung von Lackharzen und Thermoplasten [Fra-2007]. Im Moment werden hierzu verschiedene Herstellungsverfahren ausgearbeitet, die auf nachwachsenden Rohstoffen basieren, da 3-HPA als Basischemikalie zur Gewinnung von Acrylsäure in Frage kommen kann. 3-HPA ist thermisch nicht stabil und bildet durch eine Dehydratisierung Acrylsäure. Ein mögliches Verfahren wäre die enzymatische Umsetzung Glucose, über mehrere Zwischenstufen wie β -Alanin oder Malonsäurealdehyd zu 3-HPA [Mar-2010]. Ebenso wird die katalytische Oxidation von 3-Hydroxypropionaldehyd zu 3-HPA erforscht, welches aus Glycerin und Glucose hergestellt werden kann [Haa-1998].

3-HPA ist das Anti-Markovnikov-Produkt der nukleophilen Addition von Wasser an Acrylsäure. Wie schon aus der Resonanzstruktur ersichtlich, ist der Kohlenstoff in β -Position partiell positiv geladen, womit die Addition eines Protons an dieser Position gehemmt ist. Daher wird im Auftaktschritt am α -Kohlenstoff der AA ein Proton addiert. Hierbei entsteht in β -Position der AA ein Carbokation, an der ein Wassermolekül nukleophil angreifen kann. Durch die Abspaltung eines Protons entsteht eine Hydroxy-Gruppe und somit die 3-HPA.

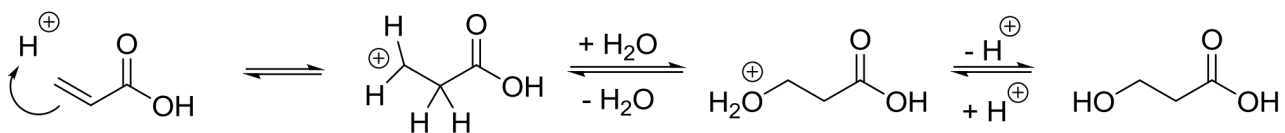


Abbildung 3.25: Mechanismus der elektrophilen Addition von Wasser an Acrylsäure [Cla-2011].

Es ist bekannt, dass ebenfalls 3-HPA bei der Herstellung von Superabsorbern entsteht. Dabei wird die im Polymer eingebaute Diacrylsäure, wie in Abbildung 3.26 dargestellt, durch eine basische Esterhydrolyse zu 3-HPA und einem Acrylatanion umgesetzt [Wam-1988].

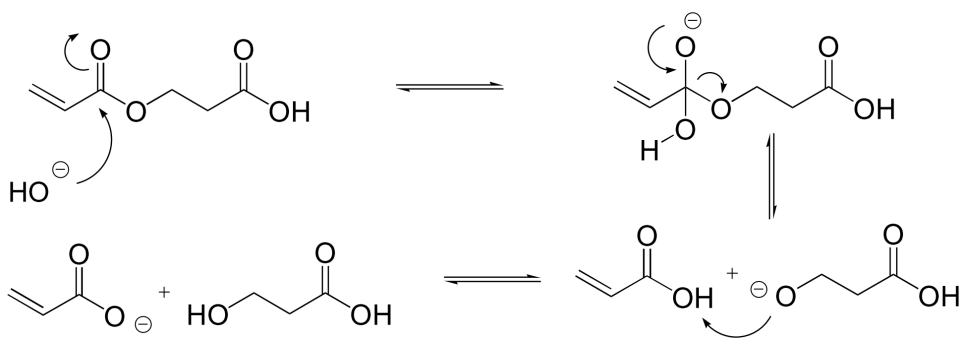


Abbildung 3.26: Mechanismus der basischen Hydrolyse von Diacrylsäure zu 3-HPA und einem Acrylatanion.

4 Experimenteller Teil

Im Rahmen dieser Arbeit werden sowohl die Bildung als auch der Bildungsmechanismus verschiedener Nebenprodukte während der Inhibierungsperiode von wässrigen Acrylsäuremischungen und reiner Acrylsäure untersucht. Anschließend werden die Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe von Presto-Kinetics ermittelt, mit dessen Hilfe die Nebenreaktionen kinetisch beschrieben werden können. Weiterhin beschäftigt sich diese Arbeit mit der Effektivität einer Restabilisierung durch die Zugabe des Shortstoppers RESTABTM. Hierzu wurde eine isoperibol betriebene Anlage für die Restabilisierung umgebaut. Zur Bestimmung von Inhibierungsperioden dienen Glasampullen, die in einem Heizblock platziert werden. Die verwendeten Anlagen und experimentellen Aufbauten sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.

4.1 Bildungskinetik der Nebenprodukte

Unter Prozess- und Lagerbedingungen kommt es bei AA zur Oligomerisierung, die zum Qualitätsverlust führt. In der Literatur wurde bis jetzt lediglich die Kinetik zur DiAA-Bildung betrachtet, welche sich als sehr komplex erweist und bis jetzt noch nicht vollständig aufgeklärt ist. Weitere Komponenten wie Triacrylsäure (TriAA), 3-Hydroxypropionsäure (3-HPA) und 3-Hydroxydiacrylsäure (3-HDiAA), welche sich ebenfalls bilden, wurden bisher noch nicht untersucht. Hierbei soll zur mechanistischen Aufklärung und zur Vorausberechnung die Bildungskinetik der Komponenten bestimmt werden.

4.1.1 Apparativer Aufbau und Durchführung

Zur Untersuchung der Bildungskinetik der genannten Komponenten werden unterschiedliche Acrylsäure-/Wassermischungen angesetzt, wobei die verwendete Acrylsäure zur zusätzlichen Stabilisierung mit 200 ppm (g g^{-1}) PTZ versetzt wird. Die Mischungen werden in EPA-Gewindegläser (Abbildung 4.1) überführt und in einem Thermostaten temperiert. Um das Eindringen von Wasserdampf und das Ausströmen von Acrylsäuredämpfen zu verhindern, werden die Deckel der EPA-Gewindegläser mit einem teflonbeschichteten Kautschukdeckel versehen. Zusätzlich werden die Deckel am Gewinde mit Parafilm und Alufolie umwickelt, um die Kondensation von Wasserdampf am Gewinde zu verhindern. Die EPA-Gläser werden in ein Gestell platziert, welche sich im Thermostaten befindet. Die Wassertemperatur in den Thermostaten wird regelmäßig mit Hilfe eines Thermoelements überwacht und die Daten mit einem K202 Dataloggers (Firma Voltocraft) aufgezeichnet.

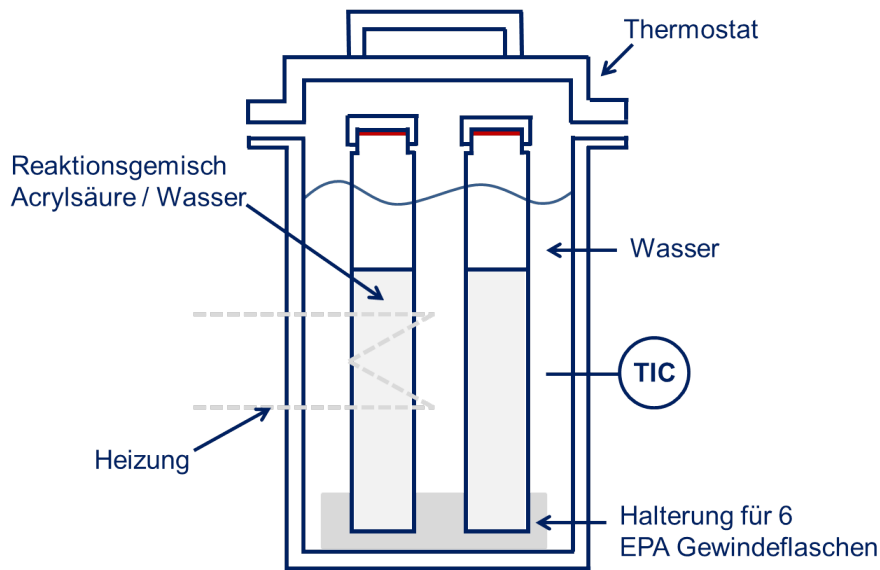


Abbildung 4.1: Versuchsaufbau zur Temperierung der Reaktionsgemische im Thermostat [Bra-2012].

Für die Messungen bei 40 und 100 °C wird eine Methode verwendet, deren Aufbau in der Arbeit von *Hartwig* beschrieben ist [Har-2012]. Hierzu werden die Mischungen in 2 mL HPLC-Vials gefüllt und in einen Heizblock aus Aluminium gestellt. Dieser besitzt 72 Bohrungen für die HPLC-Vials und wird durch eine Heizrührplatte, welche an einen PID-Regler angeschlossen ist, beheizt. An den Temperaturmessstellen des PID-Reglers sind Pt100-Widerstandsthermometer angeschlossen, welche sich in einem mit Ethylenglycol gefüllten HPLC-Vial befinden. In gewählten Zeitabständen werden Proben aus den EPA-Gläsern bzw. den HPLC-Vials entnommen, mit VE-Wasser verdünnt und mittels HPLC analysiert.

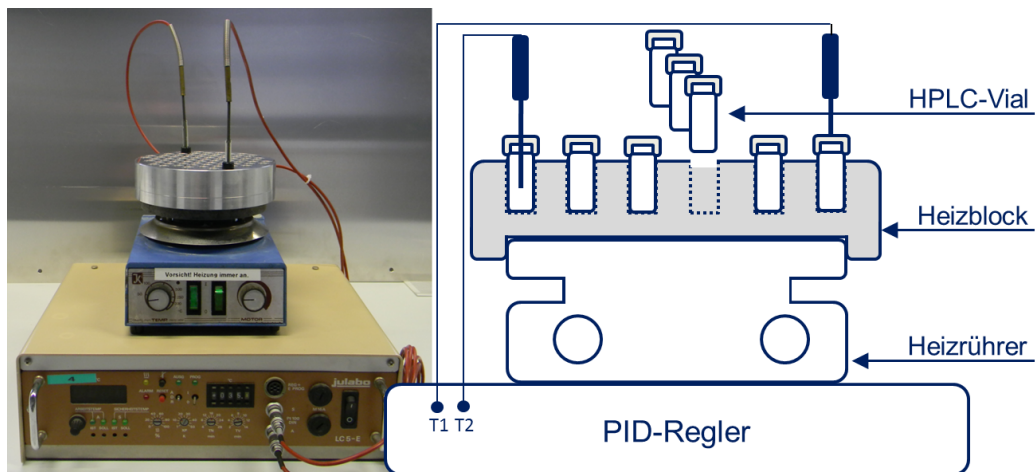


Abbildung 4.2: Versuchsaufbau zur Temperierung der Reaktionsgemische im Heizblock.

4.1.2 Analytik

Die Proben wurden mit Hilfe eines HPLC-Systems der Firma Varian untersucht. Dieses ist mit einer HPLC-Pumpe (Varian ProStar 215), einem Autosampler (Spark Basic Marathon), einer beheizten Trennsäule (Interaction ION-200/H⁺) und einem Brechungsindex-Detektor (Varian RI ProStar350) ausgestattet. Die Trennsäule ist auf 25 °C und der Detektor auf 40 °C temperiert. Als Eluent wird eine Lösung aus zweifach destilliertem VE-Wasser, welches mit 0,002 mol L⁻¹ mit Schwefelsäure versetzt ist, verwendet. Der Volumenstrom des Eluenten beträgt 0,5 mL min⁻¹ bei einer Laufzeit von 60 min. In Abbildung 4.3 ist das Chromatogramm einer Acrylsäure-Probe dargestellt, welche mit 30 % (g g⁻¹) Wasser versetzt und für 307 h bei 80 °C temperiert wurde. Hierbei liegt die Retentionszeit von 3-HPA bei 17,45 min, die von 3-HDiAA bei 19,94 min, die von AA bei 24,82 min, die von DiAA bei 33,31 min und die von TriAA bei 43,82 min. Für die Zuordnung der Komponenten zu den Retentionszeiten war reine AA, eine verdünnte 3-HPA-Lösung und ein Oligomergemisch käuflich verfügbar. Die Komponente 3-HDiAA wurde durch NMR- und MS-Untersuchungen identifiziert (s. Anhang).

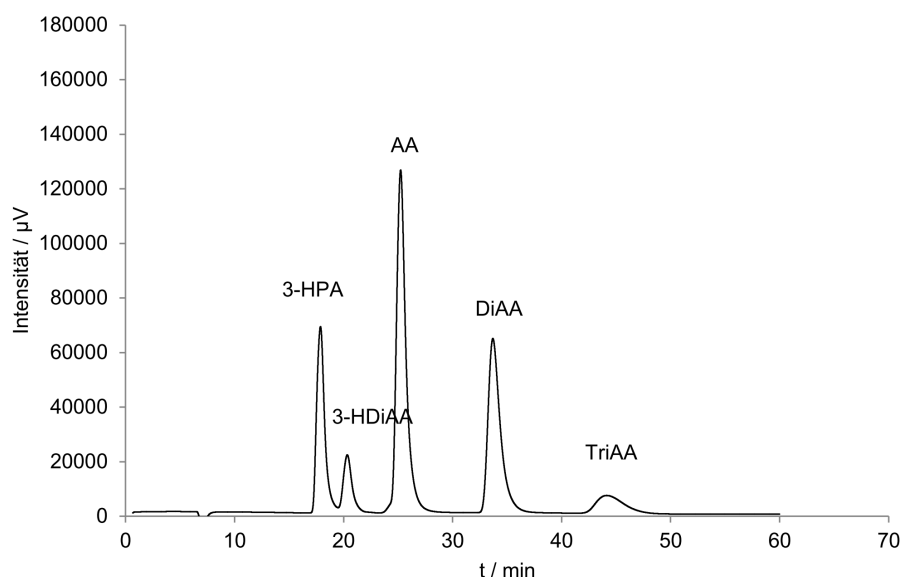


Abbildung 4.3: Chromatogramm der 30 % (g g⁻¹) wässrigen Acrylsäure-Probe nach 307 h bei 80 °C.

4.1.3 Kalibrierung

Zur Konzentrationsbestimmung mussten Kalibrierlösungen der jeweiligen Komponenten hergestellt werden. Da lediglich AA, eine stark verdünnte 3-HPA-Lösung und ein Oligomergemisch käuflich erhältlich sind, mussten Kalibrierlösungen für DiAA, TriAA, 3-HPA und 3-HDiAA erstellt werden. Hierzu wurden im Wechsel NMR- und HPLC-Untersuchungen durchgeführt, um die Reinheit der jeweiligen Lösungen zu bestimmen. Für die Zuordnung der NMR-Signale der einzelnen Komponenten wurden die Ergebnisse aus den Arbeiten von *Vogel*, *Brand* und *Pfeifer* herangezogen [Vog-2012, Bra-2011, Pfe-2010]. Im Laufe der Untersuchung konnte die Komponente 3-HDiAA in hoch verdünnten Acrylsäure-/Wassermischungen gefunden werden.

Kalibrierung von Acrylsäure und Diacrylsäure

Zur Kalibrierung von Acrylsäure wird die von der Firma BASF SE bereitgestellte Acrylsäure verwendet, welche mit 200 ppm (g g^{-1}) MeHQ versetzt ist. Durch die Verdünnung mit VE-Wasser konnte eine Kalibriergerade mit einem Fehlerquadrat von 0,999998 erstellt werden.

Die verwendete Diacrylsäure wurde nach einem von *Pfeifer* und *Brand* vorgestellten Verfahren hergestellt [Pfe-2010, Bra-2012]. Zur möglichst genauen Bestimmung der Reinheit, wurden $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen mit einem internen Standard (Acetonitril (ACN)) durchgeführt. Dabei ist der Massenanteil des zugesetzten Acetonitrils in der NMR-Probe bekannt. Anschließend kann mit Hilfe der Molmasse von Acetonitril ($41,05 \text{ g mol}^{-1}$) die Stoffmenge in 1 g Probe umgerechnet werden. Zur Bestimmung des Verhältnisses von DiAA zu ACN in der NMR-Probe müssen unbeeinflusste NMR-Signale verwendet werden. In der Arbeit von *Brand* sind die Protonensignale der DiAA und TriAA identifiziert worden, wobei die verwendeten Signale eindeutig den jeweiligen Komponenten zugeordnet werden konnten (s. Anhang).

Bei der Reinheitsbestimmung der DiAA-Lösung werden die drei Protonen des ACN mit dem Integral eines Vinylprotons der DiAA (Verschiebung = 6,34 ppm) verglichen. Hierbei wurden zwei unterschiedliche Diacrylsäurelösungen angefertigt und kalibriert, um eventuelle Abweichungen bei der Auswertung, zum Beispiel durch Integrationsgrenzen oder durch eventuelle Überlagerungen der Signale, zu vermeiden.

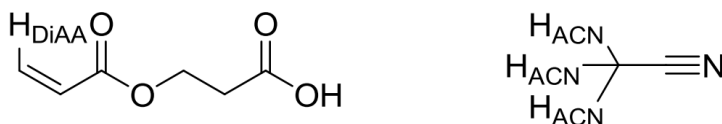


Abbildung 4.4: Zuordnung der betrachteten Protonen bei der DiAA-Bestimmung ($^1\text{H-NMR}$ Spektrum im Anhang).

Kalibrierung von Triacrylsäure

Zur Kalibrierung der TriAA wird ein Gemisch bestehend aus AA, DiAA und TriAA hergestellt. Dazu wurde reine Acrylsäure mit 500 ppm (g g^{-1}) PTZ bei 90°C für 72 h temperiert. Die HPLC-Untersuchungen der Probe zeigten keine weiteren Komponenten außer AA, DiAA und TriAA. Der AA- sowie der DiAA-Gehalt konnten über die vorherige Kalibrierung bestimmt werden, womit der fehlende Massenanteil zur TriAA zuzuordnen ist. Zur Bestätigung des TriAA-Gehalts wurden ebenfalls $^1\text{H-NMR}$ Untersuchungen mit ACN als internen Standard durchgeführt, wobei das Protonensignal bei einer Verschiebung von 2,53 ppm verwendet wird. Dieses ist in der Arbeit von *Brand* als charakteristisches Signal identifiziert, welches nicht durch AA und DiAA überlagert wird.

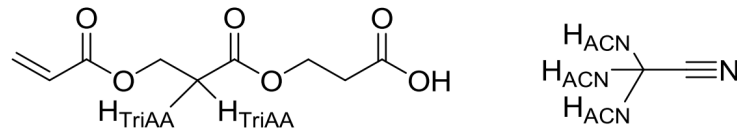


Abbildung 4.5: Zuordnung der betrachteten Protonen bei der TriAA-Bestimmung ($^1\text{H-NMR}$ Spektrum im Anhang).

Kalibrierung von 3-Hydroxypropionsäure

Zur Herstellung der Kalibrierlösung wurde eine 10 % (g g^{-1}) Acrylsäure Wassermischung für 50 h bei 90 °C temperiert. Laut der HPLC-Analyse befinden sich nur AA, DiAA und 3-HPA im Gemisch. Da AA und DiAA schon kalibriert sind, werden die restlichen Gewichtsanteile der 3-HPA zugeordnet. Zur Verifizierung der Kalibrierung wird ebenfalls die käuflich erhältliche verdünnte 3-HPA-Lösung verwendet.

Identifizierung und Kalibrierung von 3-Hydroxydiacrylsäure

Zur Identifizierung der 3-HDiAA wird reine AA auf 25 % (g g^{-1}) mit Wasser verdünnt und für 74 h bei 90 °C erhitzt. Dabei zeigte die HPLC-Untersuchung Reste von AA und 3-HPA und die noch unbekannte Komponente. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum sind neben 3-HPA und AA auch Esterprotonen (Verschiebung = 4,38 ppm) zu erkennen. Bei der Massenspektrometrischen-Untersuchung zeigen sich Signale welche einem Molekül mit der Masse 162 zugeordnet werden kann (Anhang). Das entspricht einer hydratisierten DiAA. Auch beim Erhitzen des Oligomergemisches auf 90 °C, welches mit 50 % (g g^{-1}) Wasser versetzt ist, zeigt sich im HPLC-Chromatogrammen die Zunahme von 3-HPA und der unbekannt Komponente, wobei die AA, DiAA und TriAA Konzentrationen abnehmen. Die Komponente wird somit als 3-HDiAA identifiziert.

Zur Bestimmung des Massenanteils der 3-HPA und 3-HDiAA wurde die Probe wie oben beschrieben mittels $^1\text{H-NMR}$ untersucht. Hierbei wurden die Esterprotonen (Verschiebung = 4,38 ppm) der 3-HDiAA und die der Hydroxyfunktion der 3-HPA und 3-HDiAA (Verschiebung = 3,85 ppm) herangezogen. Aus der HPLC Analyse ist bekannt, dass keine TriAA oder DiAA in der Lösung vorhanden ist, somit sind alle Esterprotonensignale der 3-HDiAA zuzuordnen.

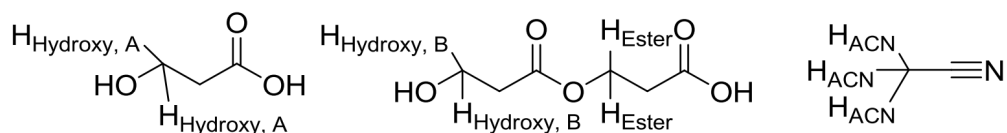


Abbildung 4.6: Zuordnung der betrachteten Protonen bei der 3-HPA und 3-HDiAA-Bestimmung ($^1\text{H-NMR}$ Spektrum im Anhang).

4.2 Bestimmung der Inhibierungsperiode in Glasampullen

Zur Bestimmung der Inhibierungsperiode (*IP*) verschiedener Mischungen wurden diese in Glasampullen überführt und zur Temperierung in einen Heizblock gestellt. Die Glasampullen haben ein Fassungsvermögen von ca. 10 mL und sind an der Öffnung mit einem schmalen Hals versehen, welcher mit einem Brechring ausgestattet ist. Nach der Befüllung werden die Lösungen in den Ampullen mit verschiedenen Sauerstoff-/Stickstoffmischungen gesättigt und anschließend mit Hilfe eines Gasbrenners zugeschweißt. Danach verbleibt eine Gasatmosphäre in der Ampulle, welche die Lösung noch mit Sauerstoff versorgen kann. Die dadurch entstehende Verfälschung ist jedoch vernachlässigbar [Har-2012]. Die präparierten Glasampullen werden in einen Aluminiumblock gestellt, der sich über die Heizstäbe erhitzt, wie in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Ampullen sind hierbei vertikal in mittlerer Höhe des Aluminiumblocks platziert. Die Temperatur wird mit Pt100-Thermoelemente bestimmt, welche sich in mit Ethylenglycol befüllten Glasampullen befinden. Zur Erfassung der *IP* werden die Ampullen visuell überprüft. Die Messgenauigkeit hängt hierbei vom Intervall der Überprüfung ab. In Anbetracht der langen *IP* ist der Fehler im Rahmen der Messgenauigkeit. Diese Methodik dient zur Abschätzung der *IP* verschiedener Gemische, welche anschließend zur Restabilisierung verwendet werden oder zur *IP*-Bestimmung von Gemischen, deren *IP* sehr lange anhält.

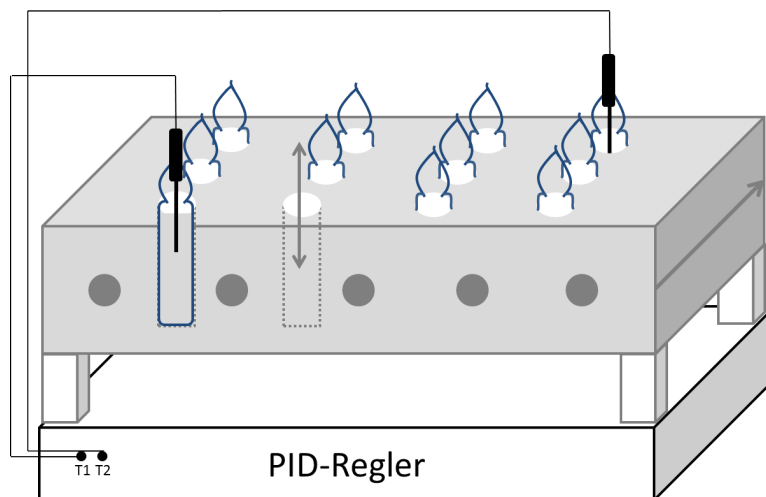


Abbildung 4.7: Inhibierungsbestimmung in Ampullen, welche über einen Heizblock temperiert werden.

4.3 Isoperibol betriebene Reaktoren zur Restabilisierung

Isoperibol (isoperibol *griech.* = gleiche Umgebung) betriebene Reaktoren basieren auf dem Messprinzip der Isoperibolkalorimetrie und wurden schon in der Arbeit von *Hartwig* zur Bestimmung der Inhibierungsperioden von Acrylmonomeren verwendet [Har-2012]. Hierbei kann durch die Zunahme der Temperatur im Reaktor der Beginn der Polymerisation detektiert werden, welche das Ende der *IP* darstellt. Im Vergleich zu den Ampullenversuchen, die durch eine ständige visuelle Kontrolle stark fehlerbehaftet sind, wurde eine isoperibol betriebene Apparatur entwickelt, welche die *IP* sekundengenau aufzeichnet. Die Apparatur aus der Arbeit von *Hartwig* wurde in dieser Arbeit verwendet und für die Restabilisierung modifiziert. Der prinzipielle Aufbau ist schematisch in Abbildung 4.8 dargestellt.

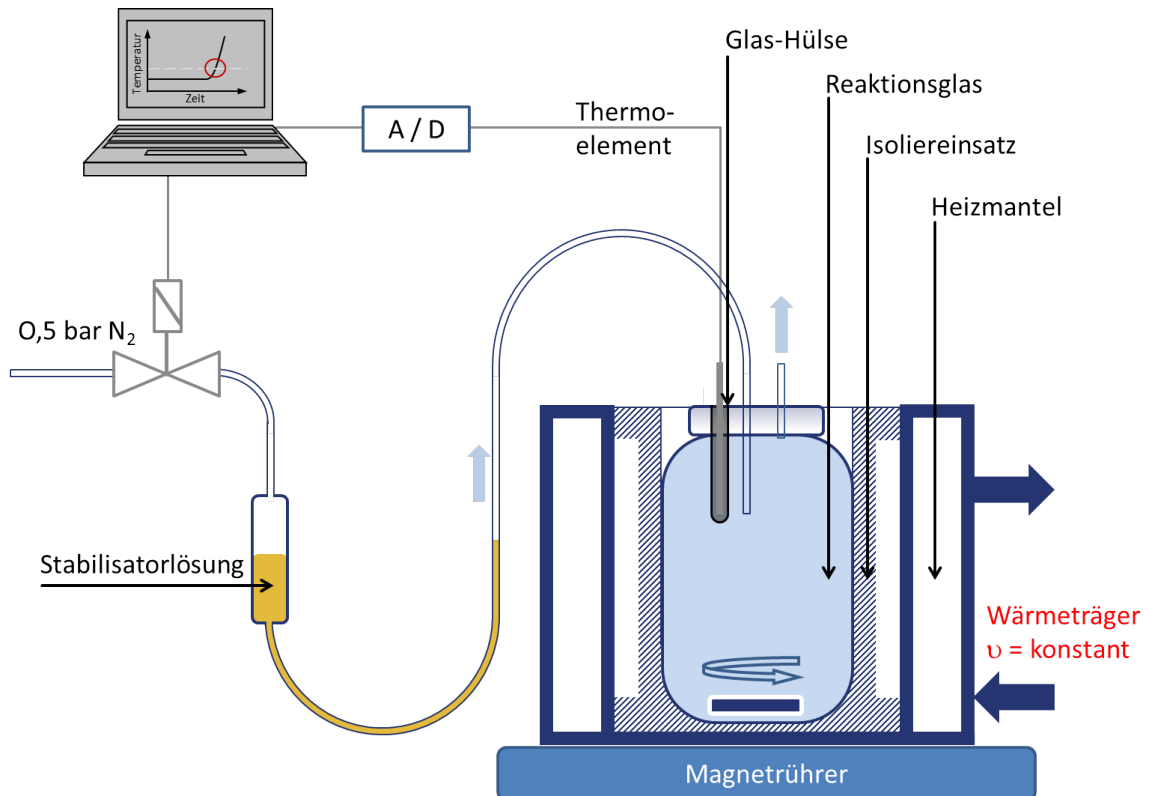


Abbildung 4.8: Schematischer Aufbau der IPR zur Restabilisierung.

Das Monomer wird im Reaktionsglas vorgelegt und über den Heizmantel auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Zwischen Reaktionsglas und Heizmantel befindet sich ein Isoliereinsatz, welcher einen Wärmestau verursacht. Die Temperatur wird im Inneren des Reaktors gemessen, wobei sich das Thermo-element in einem Röhrchen befindet, welches mit Ethylenglycol befüllt ist. Dadurch ist die Monomerlösung vor dem Thermo-element geschützt, welches metallische Verunreinigungen in die Lösung einbringen könnte. Die Temperatur im Reaktor wird ständig aufgezeichnet und durch den Thermostaten konstant gehalten. Sobald die Temperatur im Reaktor durch die beginnende Polymerisation ansteigt und einen vorgegebenen Wert überschreitet, wird vom Rechner ein Signal an das Magnetventil weitergegeben, welches dieses öffnet. Das Magnetventil ist an eine Stickstoffleitung mit 0,5 bar Überdruck angeschlossen, welche durch Öffnen die vorgelegte Restabilisator-Lösung in den

Reaktor überführt. Weiterhin wurde bei der Entwicklung der Anlage darauf geachtet, dass folgende Kriterien erfüllt sind:

- Verwendung von Einwegbausteinen, um die Reinigung des Reaktors von unlöslichem Polymerisat zu umgehen und zusätzlich die Reproduzierbarkeit zu steigern
- Verzicht auf metallhaltige Materialien bei allen medienberührenden Teilen
- Gas- bzw. sauerstoffdichte Leitungen
- Ausreichendes Probenvolumen (Vermeidung/Minimierung von Wandeffekten)
- Versuche bei Lager- und Prozesstemperaturen (25-100 °C)
- An Wärmebildungsrate adaptierte Isolierhülsen
- Automatische Messwerterfassung
- Automatisierte Restabilisierung.

Die einzelnen Komponenten werden im Folgenden dargestellt. Das *Reaktionsglas* ist ein 30 mL Laborschraubdeckelglas, auf dem eine eigens konstruierte Deckelkonstruktion aufgebracht wird. Das Reaktionsglas befindet sich im Isoliereinsatz im Heizmantel. In Abbildung 4.9 sind ein Schnittbild des Reaktors sowie die einzelnen Bausteine dargestellt.

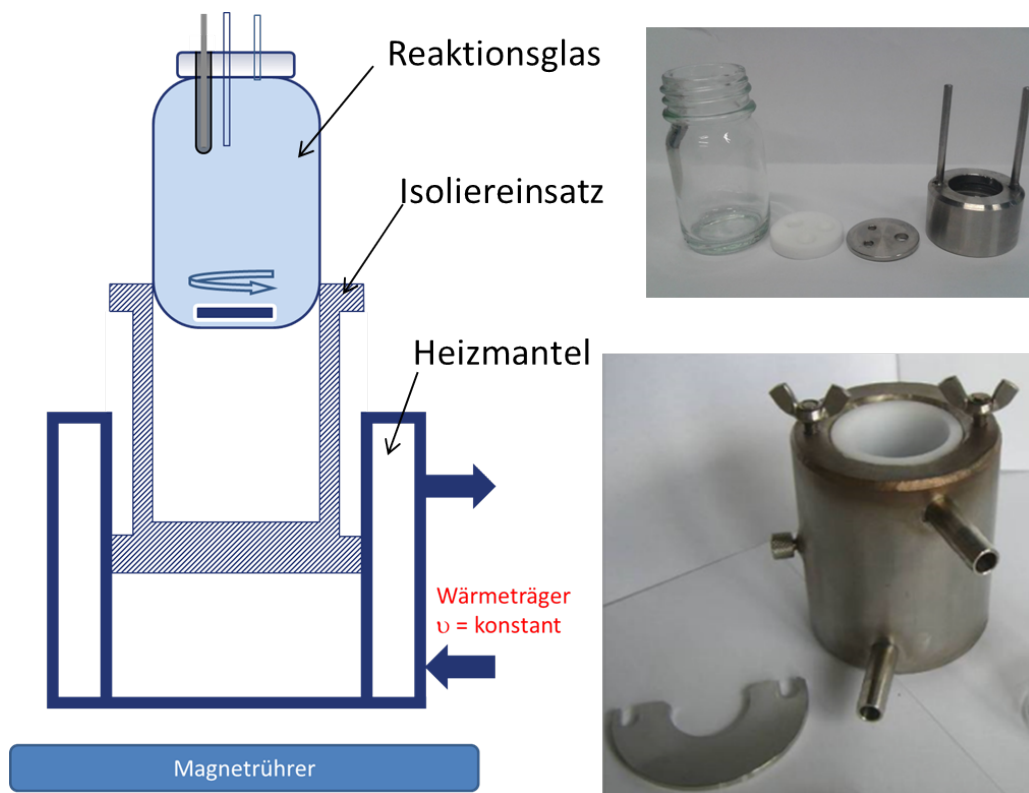


Abbildung 4.9: Schnittbild der verwendeten Teile, sowie Abbildungen der einzelnen Komponenten.

Nach der Polymerisation kann die Deckelkonstruktion abgeschraubt werden und das gebildete Polymer samt Laborschraubdeckelglas verworfen werden. Das spart die aufwendige Reinigungsarbeit und stellt sicher, dass Verunreinigungen oder Rückstände aus vorrangegangenen Versuchen die Messung nicht beeinflussen. Weiterhin erhöht sich dadurch die Reproduzierbarkeit.

Als *Isoliereinsatz* wird eine Teflonhülse verwendet, welche einen Luftspalt besitzt. Dadurch wird ein niedriger Wärmedurchgangskoeffizient erreicht, um das System annähernd adiabatisch auszulegen.

Der *Heizmantel* ist aus Edelstahl gefertigt und verfügt über einen Ein- und Auslassstutzen, welcher mit einem Thermostaten verbunden ist. Im Innenraum der Mantelfläche sind Umlenkleche eingearbeitet, welche für eine bessere Vermischung sorgen.

Die komplette Anlage besteht aus folgenden Bauteilen:

- 12 IP-Reaktoren
- 4 Thermostate zum Beheizen der 4 Reaktorreihen zu jeweils 3 Reaktoren
- Gasdosierung
- Konditionierungs- und Vorlagebehälter
- Teflonmembran-Pumpe
- Temperierung der Konditionierungsanlage mittels Kryostat
- Kommunikationsmodul (Datenbus (Fa. Beckhoff))
- Steuerungscomputer für Datenkommunikation und Messwerterfassung (LabVIEW)
- 8 Magnetventile.

Die Anlage besitzt vier Reaktorreihen, welche jeweils aus drei isoperibol betriebenen Reaktoren bestehen. Jede Reihe ist an einem Thermostaten angeschlossen, wobei diese parallel beheizt werden. Ein Reaktor jeder Reihe dient als Referenzreaktor, welcher mit Ethylenglycol gefüllt ist. Die Temperatur wird mit Hilfe von Typ-K Thermoelementen detektiert. Diese übergeben das Signal an ein Beckhoff-Modul (Databus), welches das Signal an den Steuerungscomputer übergibt. Dieser ist mit Hilfe der Software TwinCat I/O und der Steuerungssoftware LabVIEW ausgestattet, welche die Messdaten aufzeichnen. Im Programm LabVIEW wird die Temperaturdifferenz eingetragen, welche das Signal über das Beckhoff-Modul automatisch an die Magnetventile übergibt.

4.3.1 Durchführung der Restabilisierungsversuche

Im Folgenden sind die einzelnen Arbeitsschritte zu den Messungen aufgeführt:

- Feed konditionieren
- Montage des Reaktors (Glas, Magnetrührstab und Deckelkonstruktion)
- Reaktoren befüllen
- Stabilisatorzuleitung mit Restabilisator befüllen und an Reaktor anschließen
- Aufheizphase abwarten
- Soll-Temperaturdifferenz eintragen
- Warten bis zum Eintreten der Polymerisation/Restabilisierung.

Hieraus ergibt sich folgende schematische Messkurve (Abbildung 4.10). Die Stabilisator-Lösung wird erst beim Überschreiten der vorgegebenen Temperaturdifferenz (ΔT) zugegeben. Dabei kann die dosierte Menge für eine Restabilisierung ausreichend sein, wodurch sich ein geringer Temperaturverlauf (a) im Vergleich zu einer unbeeinflussten Polymerisation (b) ergibt. Ist die eingesetzte Menge zu gering entsteht ein Temperaturverlauf annähernd dem einer unbeeinflussten Polymerisation (b), somit ist die Restabilisierung fehlgeschlagen. Um bei allen Messungen zunächst den Einfluss von Sauerstoff auf die Restabilisierung zu vernachlässigen, wurden die verwendeten Mischungen mit Stickstoff gespült und die Leitung für die Restabilisierung ebenfalls mit Stickstoff betrieben.

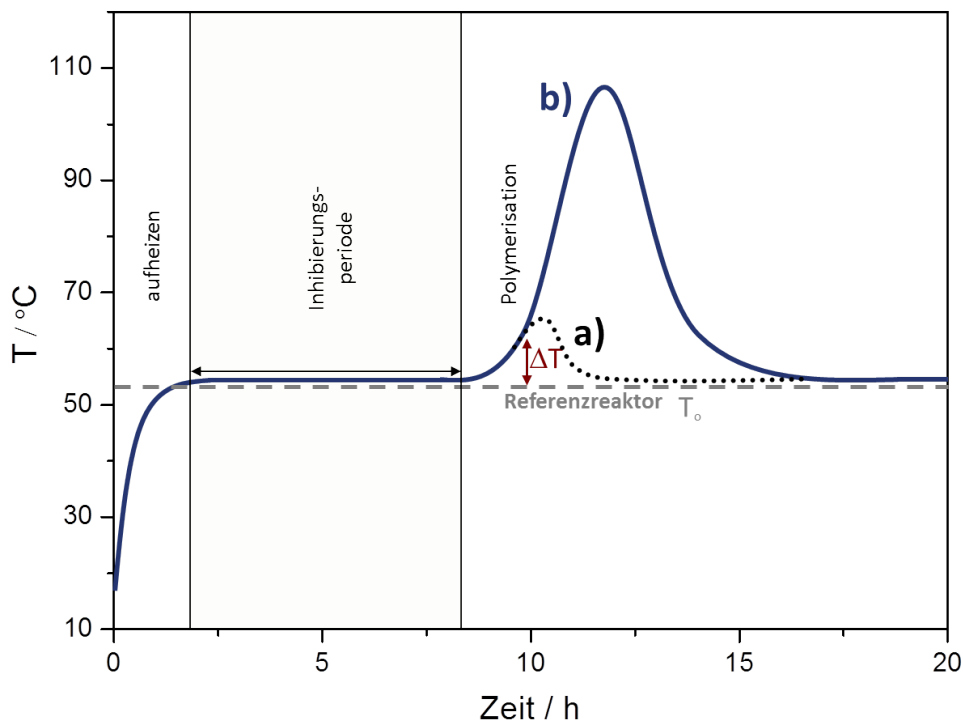


Abbildung 4.10: Schematischer Temperaturverlauf der Messungen bei 55 $^\circ\text{C}$.

Inwiefern die Isolierung des Thermoelements die Detektion der Polymerisationswärme beeinflusst, soll in folgender Messung gezeigt werden. Hierbei wird zum einen der Temperaturverlauf in der Lösung und zum anderen der im NMR-Röhrchen simultan aufgezeichnet.

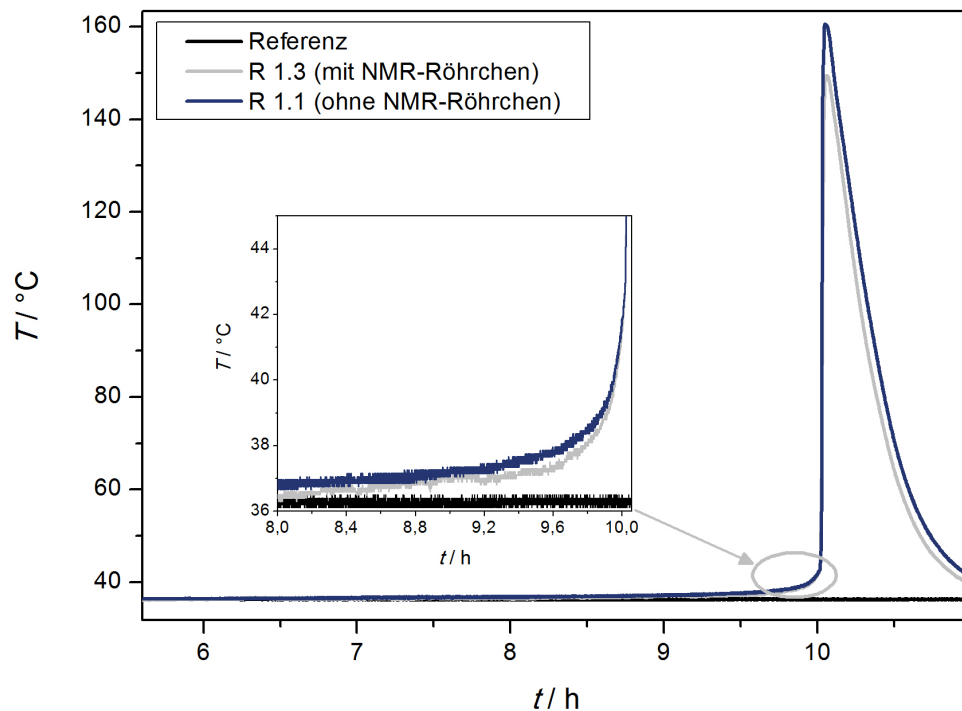


Abbildung 4.11: Temperaturverlauf einer aufgezeichneten Polymerisation in der Monomerlösung und im Glas-Röhrchen.

Hieraus ergibt sich, dass das NMR-Röhrchen keine Verzögerung der Temperaturindikation ausübt. Somit kann der vorgeschlagene Aufbau verwendet werden. Ein direkter Kontakt der Lösung mit Metallen wird damit verhindert, welcher die Messungen beeinflussen könnte.

4.3.2 Kalibrierung der Iso-peribol-Kalorimeter

Die verwendeten IP-Reaktoren können nicht als adiabatisches System angesehen werden. Um den Temperaturverlust und die Wärmekapazität des Systems zu ermitteln, werden die Reaktoren mit Hilfe eines Heizstabes kalibriert. Hierbei wird durch das Anlegen einer Spannung die elektrische Energie durch den Heizstab in Heizleistung W_{el} umgewandelt. Zur Bestimmung der entstehenden Heizleistung kann Gleichung 4.1 herangezogen werden, wobei I die Stromstärke, V die elektrische Spannung und Δt die Heizdauer des Heizstabes repräsentieren.

$$W_{el} = I \cdot V \cdot \Delta t = Q \quad (4.1)$$

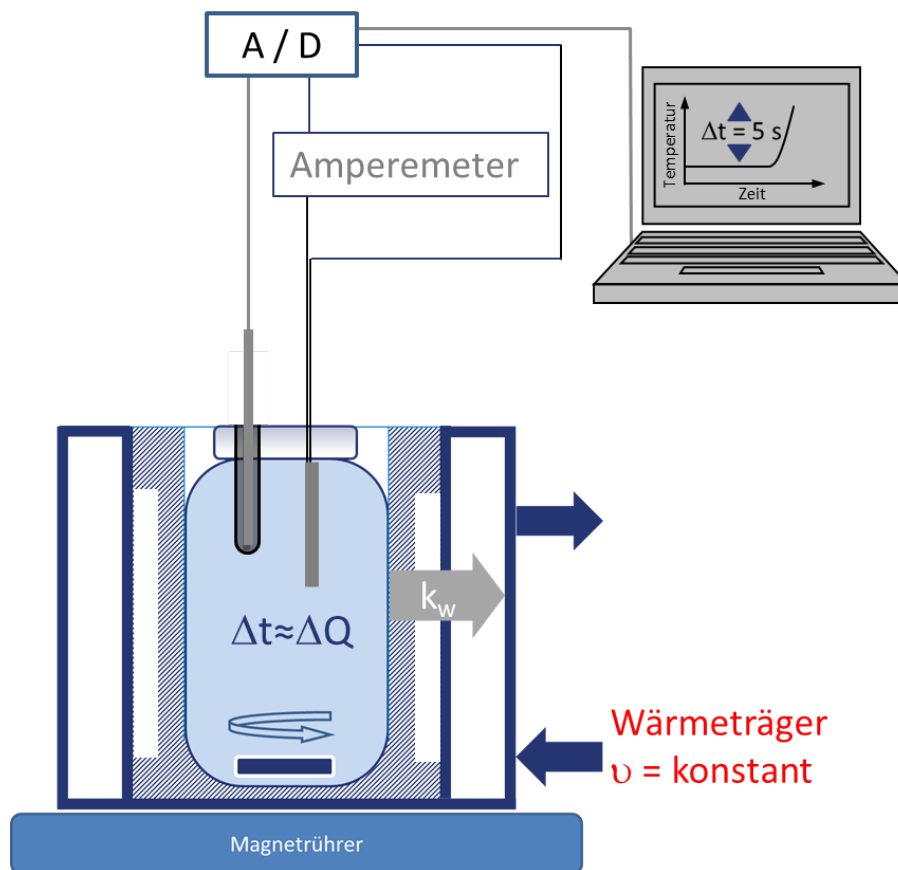


Abbildung 4.12: Aufbau zur Kalibrierung der IPR.

Der Heizstab wird in das Reaktionsgemisch bestehend aus 27 g Acrylsäure und 3 g Wasser eingetaucht. Hierbei wird im Vergleich zu den durchgeführten Messungen 500 ppm (g g^{-1}) PTZ zugegeben, um eine Polymerisation am Heizstab zu verhindern. Der Heizstab wird an ein Beckhoff-Modul angeschlossen und mit Hilfe der Steuerungssoftware LabVIEW angesteuert, um die Heizdauer (Δt) zu variieren. Zudem ist ein Amperemeter zwischen Beckhoff-Modul und Heizstab geschaltet, um die Stromstärke I während der Messung abzulesen, welche bei allen Messungen 2,67 A beträgt.

Die elektrische Spannung V in der verwendeten Leitung beträgt 24 V. Der Wirkungsgrad des Heizstabes wurde zuvor im Dewargefäß bestimmt und liegt bei 99,5-100 %, womit die zugeführte elektrische Energie in guter Näherung komplett als zugeführte Wärmemenge angesehen werden kann. In Abbildung 4.13 ist eine Messung gezeigt.

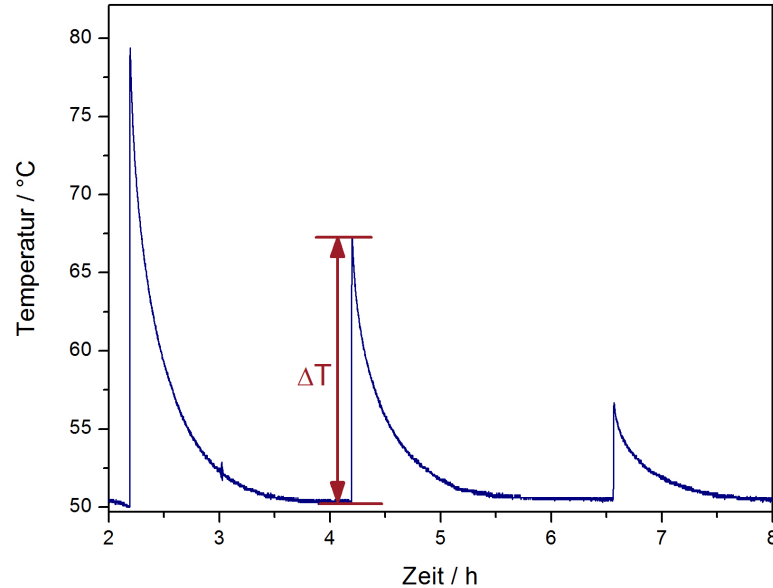


Abbildung 4.13: Kalibrierung der Apparatur.

Durch die Auftragung der erzeugten Wärmemenge gegen die dadurch entstandene Temperaturerhöhung jedes Heizschrittes entsteht die Kalibrierkurve, mit deren Hilfe die tatsächlich erzeugte Wärmemenge im Reaktor bestimmt wird.

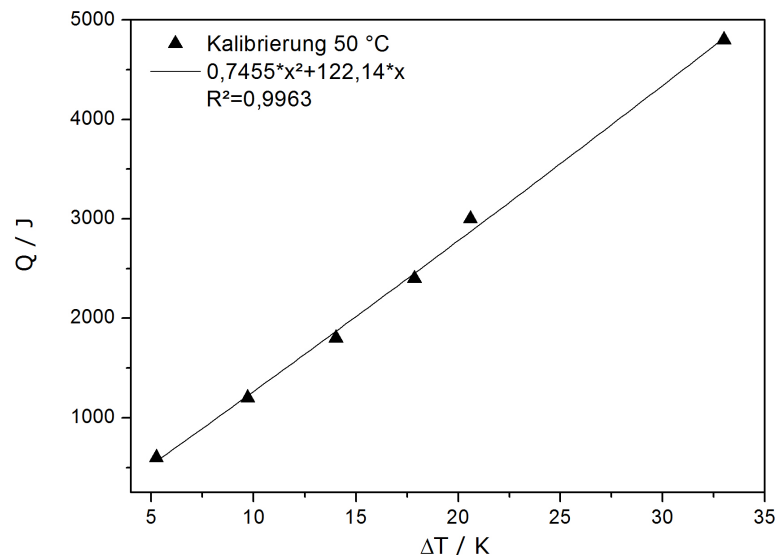


Abbildung 4.14: Auftragung zur Kalibrierung bei 50 °C Reaktortemperatur mit dem Isoliereinsatz aus Teflon mit Luftspalt.

Diese Kalibrierung wird ebenfalls für verschiedene Temperaturen der Reaktorwand durchgeführt.

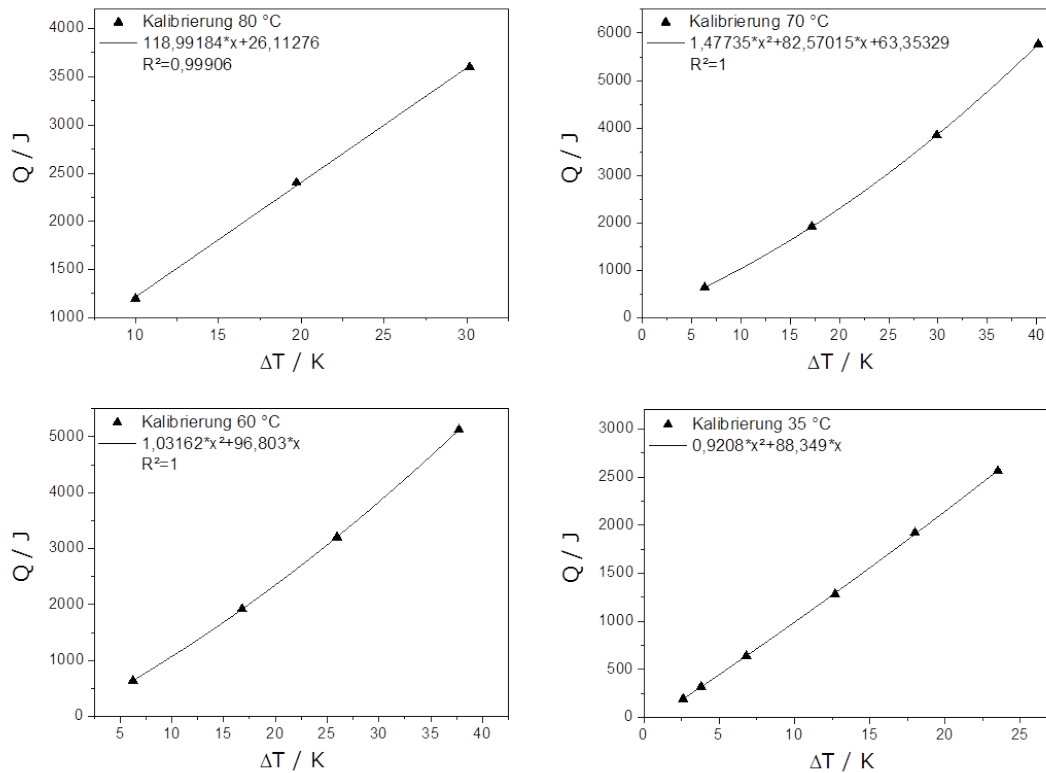


Abbildung 4.15: Kalibrierung bei unterschiedlichen Ausgangstemperaturen der Reaktorwand.

Die Kalibrierung beschreibt nicht den Wärmeverlust über die Reaktorwand. Dieser ist durch die verwendete Isolierung (Teflon-Isolierung mit Luftspalt) sehr gering, wird jedoch durch folgende Gleichung mitberücksichtigt.

$$\Delta Q = \kappa \cdot A \cdot \Delta T \quad (4.2)$$

Dabei bezeichnet κ den Wärmedurchgangskoeffizient, A die Fläche des Reaktors und ΔT die Änderung der Temperatur. Hierfür wird die Abkühlung eines Reaktors nach der Kalibrierung betrachtet. Die Wärmemenge kann für jeden Zeitpunkt durch die Berücksichtigung der Wärmekapazität der Lösung ausgerechnet und gegen die Temperaturdifferenz aufgetragen werden. Aus der Steigung wird das Produkt aus Wärmedurchgangskoeffizienten und Fläche der Reaktoren erhalten.

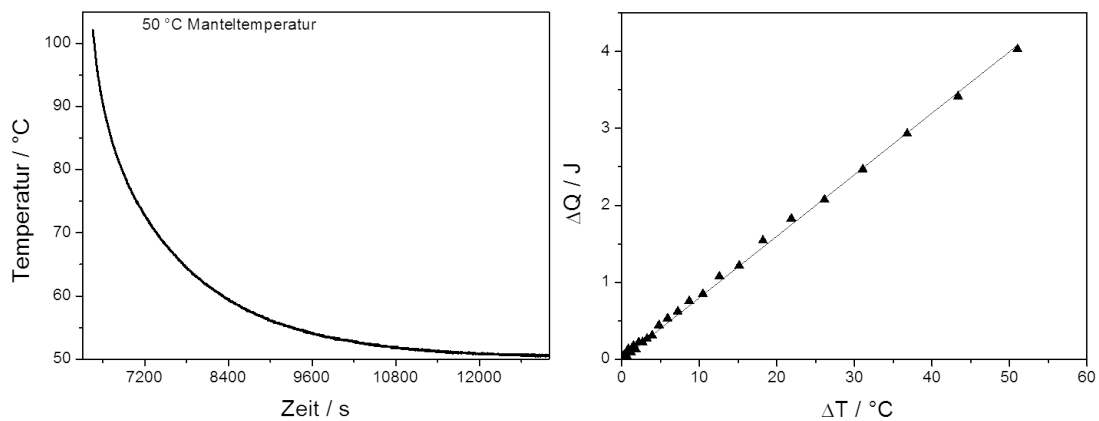


Abbildung 4.16: Wärmeverlust über die Reaktorwand.

Somit kann der Wärmeverlust durch die Temperaturerhöhung ermittelt werden. Die Berücksichtigung der beiden vorgestellten Kalibrierungen ermöglicht die Berechnung des Wärmeverlustes in dem polytropen System.

5 Ergebnisse der Nebenproduktbildung

Die Ergebnisse dieser Arbeit werden in zwei Themengebiete unterteilt. Zunächst wird in diesem Kapitel die Nebenproduktbildung von Acrylsäure bei Prozess- und Lagertemperaturen thematisiert. Die Ergebnisse zur Restabilisierung werden in Kapitel 6 vorgestellt.

Die Untersuchungen dieses Kapitels dienen der mechanistischen und kinetischen Aufklärung der in Reinsäure ablaufenden Prozesse. In der Literatur ist die Diacrylsäure-Bildung (DiAA) bereits untersucht worden, jedoch ist der genaue Bildungsmechanismus bis heute nicht genau geklärt. In der Arbeit von *BASF* wurde die Bildung als Reaktion 2. Ordnung angenommen [BAS-1997]. Die Messungen von *Wampler* und *Brand* lassen hingegen auf eine Folgereaktion schließen [Wam-1988, Bra-2011]. Zudem blieben die weiteren Nebenprodukte wie Triacrylsäure (TriAA), 3-Hydroxypropionsäure (3-HPA) und 3-Hydroxydiacrylsäure (3-HDiAA) bislang unberücksichtigt. Um ein vollständiges Bild der in Acrylsäure ablaufenden Nebenreaktionen einschließlich einer mechanistischen Aufklärung der DiAA-Bildung zu ermöglichen, müssen diese jedoch ebenfalls betrachtet werden. In Abbildung 5.1 sind die verschiedenen Nebenprodukte und die möglichen Reaktionswege beschrieben.

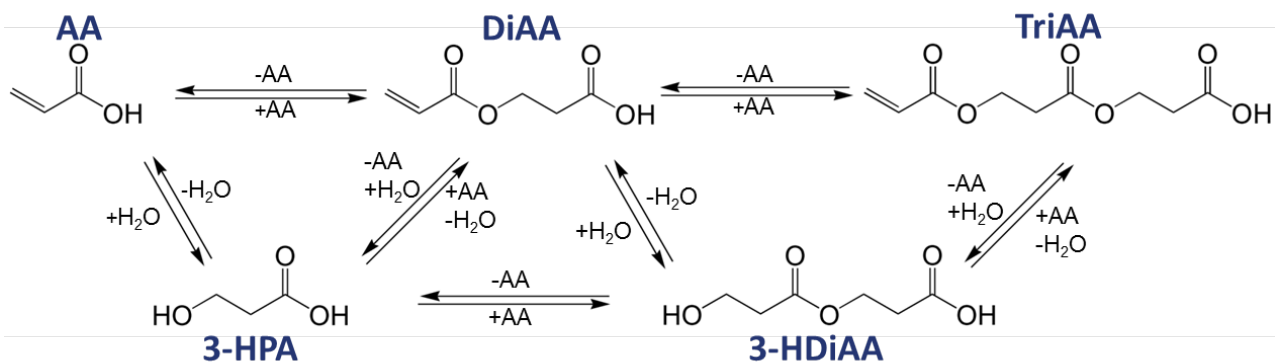


Abbildung 5.1: Übersicht der möglichen Reaktionswege zur Nebenproduktbildung.

Um einzelne Reaktionswege ausschließen zu können, werden die Konzentrationsverläufe der unterschiedlichen Nebenprodukte bei variierenden Bedingungen analysiert. Hierzu werden auch kinetische Analysen herangezogen, um mögliche Reaktionswege auszuschließen oder zu bestätigen.

Abbildung 5.2 verdeutlicht die in dieser Arbeit untersuchten Parameter. Die Ergebnisse werden zur mechanistischen Untersuchung der ablaufenden Reaktionen herangezogen. Die Konzentrationsverläufe der blau umrandeten Versuchsbedingungen werden zusätzlich mit Hilfe von Presto Kinetics modelliert.

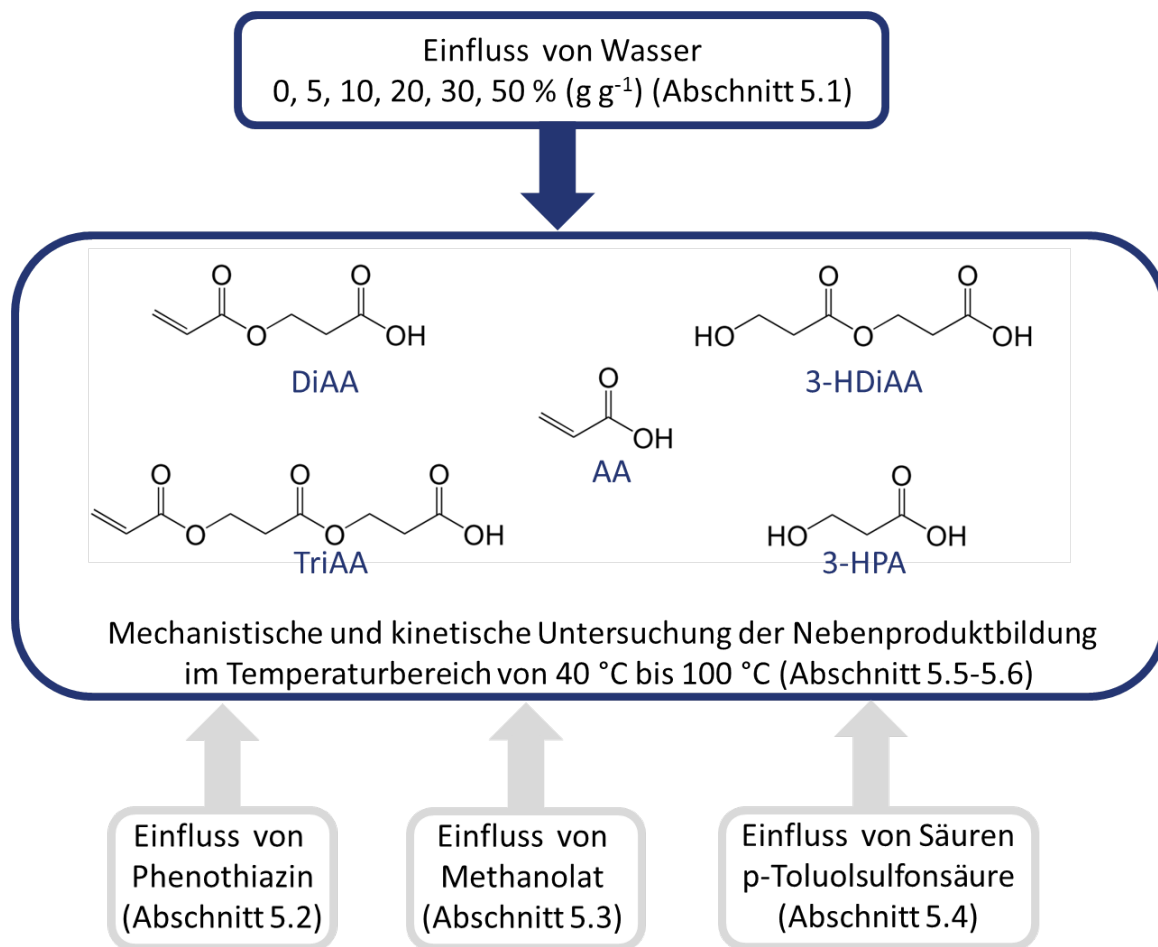


Abbildung 5.2: Strategisches Vorgehen und untersuchte Bedingungen der Nebenproduktbildung.

In Abschnitt 5.1 wird zunächst die Bildung von AA, DiAA, TriAA, 3-HPA und 3-HDiAA in Abhängigkeit des Wassergehalts untersucht. Da in der Literatur der Einfluss von PTZ auf die Bildung von Nebenprodukten diskutiert wird, ist dieser in Abschnitt 5.2 analysiert. Die DiAA-Bildung wird als Michael-Addition beschrieben, weshalb in Abschnitt 5.3 der Einfluss von Natrium-Methanolat untersucht wird, um eine basisch katalysierte Reaktion zu bestätigen. Der Einfluss von Säuren wird in Abschnitt 5.4 thematisiert.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse wird in Abschnitt 5.5 der Bildungsmechanismus der Nebenprodukte vorgeschlagen. Dieser bildet die Basis für die Modellierung der Konzentrationsverläufe. Die dabei bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind für variierende Wasserkonzentrationen und Temperaturen in Abschnitt 5.6 vorgestellt. Mit Hilfe der bestimmten kinetischen Parameter wird in Abschnitt 5.7 die Zunahme der Temperatur in einem adiabatischen System durch die Bildungsenthalpie der Nebenproduktbildung untersucht. Dabei kann ermittelt werden, inwieweit die durch die Nebenproduktbildung freiwerdende Bildungsenthalpie zur Temperaturerhöhung und somit zur Verringerung der Inhibierungsperiode beiträgt.

5.1 Einfluss von Wasser

Der Einfluss von Wasser auf die Nebenproduktbildung ist nicht nur für die Acrylsäureproduktion, sondern ebenfalls für deren Lagerung von Relevanz. Während des Herstellungsprozesses wird Wasser als Nebenprodukt gebildet und zudem als Quenchmedium eingesetzt. Auch bei der Lagerung und dem Transport wird Wasser hinzugegeben, um den Flammpunkt der Mischung zu erhöhen. Somit ist eine genaue Kenntnis des Wassereinflusses auf die Nebenproduktbildung (DiAA, TriAA, 3-HPA, 3-HDiAA) unumgänglich, um den damit einhergehenden verstärkten Reinheitsverlust von Acrylsäure zu quantifizieren.

Abbildung 5.3 und 5.5 vergleichen die Konzentrationsverläufe der Nebenproduktbildung bei Reinsäure und bei 50 % (g g^{-1}) Wasseranteil. Alle Konzentrationsverläufe sind bei 100 °C gemessen und in Massenprozent gegen die Zeit aufgetragen.

Bei der Messung ohne Wasser ist zu erkennen, dass DiAA nach 80 h in einen Gleichgewichtszustand übergeht und die Konzentration bis 250 h annähernd konstant bleibt. Mit abnehmender AA-Konzentration verringert sich auch die Bildung von DiAA. Aufgrund der hohen DiAA-Konzentration nimmt die TriAA-Bildung jedoch stetig zu. Für die TriAA ist eindeutig der Verlauf einer Folgereaktion zu erkennen, welche sich aus DiAA bildet.

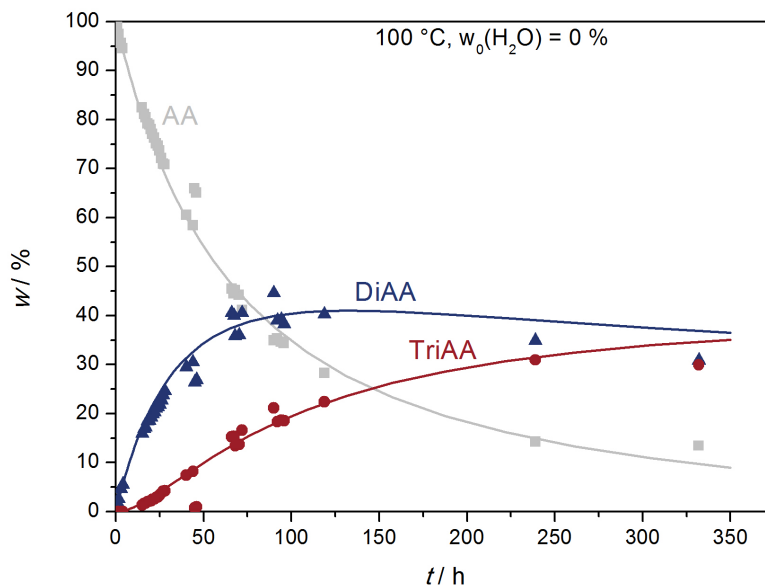


Abbildung 5.3: Massenprozent-/Zeit-Verlauf der Messungen bei 100 °C in Reinsäure stabilisiert mit 200 ppm (g g^{-1}) MeHQ und 200 ppm (g g^{-1}) PTZ.

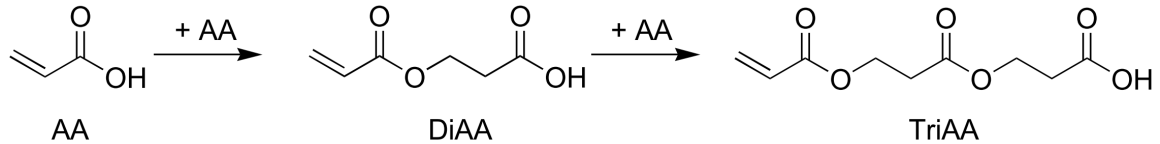


Abbildung 5.4: Reaktionsabfolge der Nebenkomponenten in reiner Acrylsäure.

In reiner Acrylsäure bildet sich somit zunächst die DiAA und anschließend die TriAA. Hierbei findet laut Literatur eine Michael-Addition statt, welche in dieser Arbeit untersucht wird. Weiterhin ist zu erkennen, dass ohne die Zugabe von Wasser die Komponenten 3-HPA und 3-HDiAA nicht gebildet werden.

Beim Vergleich mit den Messdaten für 50 % (g g^{-1}) Wasseranteil wird ein abweichendes Produktspektrum beobachtet. Bei kurzen Verweilzeiten zeigt der Konzentrationsverlauf für DiAA einen ähnlichen Verlauf wie bei der reinen AA. Innerhalb der ersten 40 h wird DiAA als erste Nebenkomponente im Gemisch gebildet. Das Maximum der DiAA-Konzentration ist jedoch nach 40 h erreicht und liegt bei lediglich 8 % (g g^{-1}). Weiterhin zeigt sich ab einer Reaktionsdauer von 40 h eine starke Abnahme von DiAA durch eine Folgereaktion. Im Gegensatz zum Reaktionsverlauf bei reiner Acrylsäure wird TriAA unter diesen Bedingungen kaum gebildet, weswegen die Folgereaktion nicht durch TriAA zu erklären ist. Jedoch ist eine starke Bildung von 3-HPA zu beobachten, welche direkt nach der DiAA-Bildung einsetzt. Diese erreicht nach 40 h einen höheren Gewichtsanteil als DiAA und stellt nach 150 h sogar die Hauptkomponente im Gemisch dar. Weiterhin ist aus den Messungen zu erkennen, dass sich vermehrt 3-HDiAA bildet und diese nach 350 h die zweithäufigste Komponente im Gemisch ist.

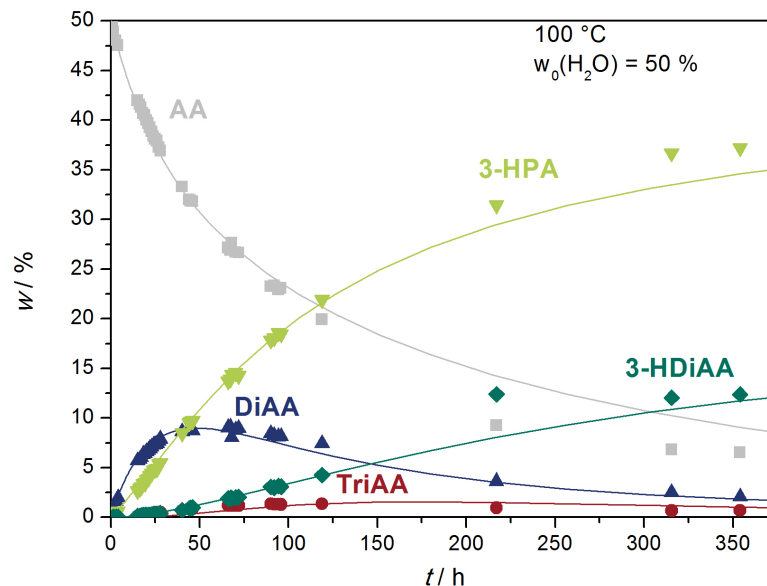


Abbildung 5.5: Massenprozent-/Zeit-Verlauf der Messungen bei 100 °C in verdünnter Acrylsäure stabilisiert mit 200 ppm (g g^{-1}) MeHQ und 200 ppm (g g^{-1}) PTZ.

Aus den Konzentrationsverläufen lässt sich die in Abbildung 5.6 dargestellte Reaktionsabfolge ableiten. Die hierbei stattfindenden Reaktionen werden in folgenden Kapiteln untersucht und die ablaufenden Reaktionsmechanismen im Kapitel 5.5 auf Grundlage der vorgestellten Untersuchungen vorgeschlagen.

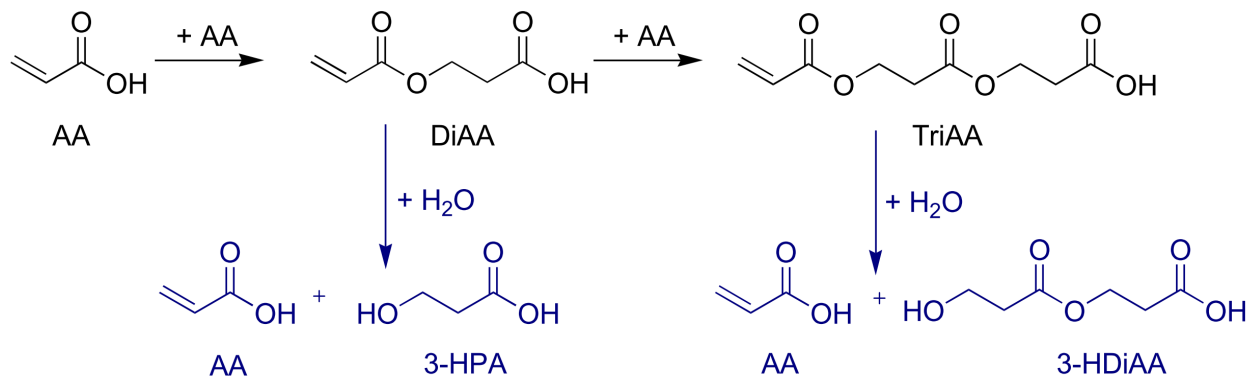


Abbildung 5.6: Reaktionsabfolge der Nebenkomponenten in wässriger Acrylsäure.

Theoretisch wäre zusätzlich zu den genannten Nebenprodukten eine Hydratisierung zu Milchsäure denkbar. Diese kann jedoch weder bei HPLC-Analysen noch bei NMR-Untersuchungen bestätigt werden. Falls somit eine Hydratisierungsreaktion unter den untersuchten Bedingungen in wässriger AA stattfindet, bildet sich hierbei nur das Anti-Markownikow-Produkt der AA (3-HPA) und nicht das Markownikow-Produkt (Milchsäure). Zu erklären wäre dies durch den mesomeren Effekt, wie schon in Abbildung 3.19 dargestellt, welche das Carbenium-Ion an der β -Position stabilisiert.

Wie sich die Zugabe von Wasser auf die Bildung der genannten Nebenprodukte auswirkt, ist im Folgenden für jede Komponente (DiAA, TriAA, 3-HPA, 3-HDiAA) im Einzelnen dargestellt.

5.1.1 Einfluss von Wasser auf die Diacrylsäure-Bildung

Der Einfluss von Wasser auf die DiAA-Bildung ist bereits in der Literatur thematisiert worden. Hierbei werden jedoch Wasserkonzentrationen geringer als 20 % (g g^{-1}) verwendet. Der Verlauf auch bei höheren Wasserkonzentrationen ist in Abbildung 5.7 dargestellt.

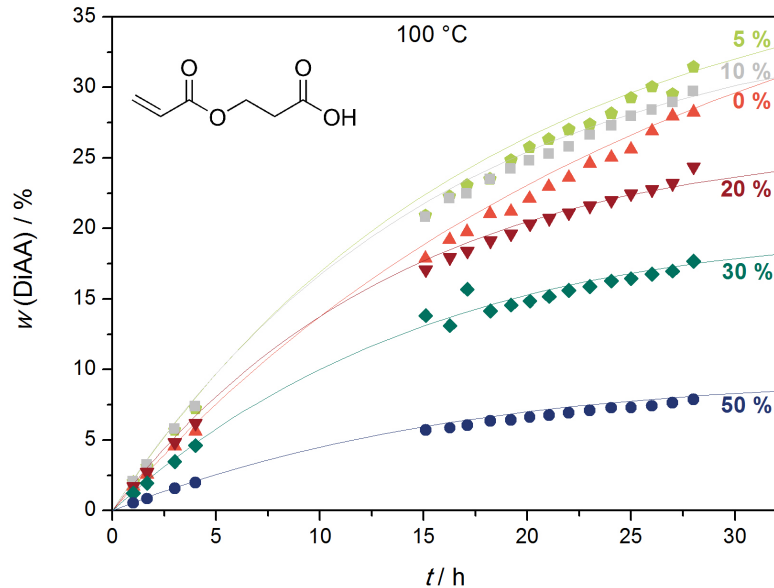


Abbildung 5.7: Massenprozent-/Zeit-Verlauf der DiAA bei 100 °C und variierendem Wassergehalt.

Zu erkennen ist ein Anstieg der Bildungsgeschwindigkeit von DiAA bis zu einem Wasseranteil von 5 und 10 % (g g^{-1}). Grund ist der steigende Dissoziationsgrad von Acrylsäure und die damit einhergehende Erhöhung der Protonenkonzentration. Wie schon in der Literatur erwähnt, begünstigt die gestiegene Protonenkonzentration die Michael-Addition. Jedoch nimmt mit steigender Wasserkonzentration ab 10 % (g g^{-1}) die Bildungsgeschwindigkeit von DiAA wieder ab. Dies wurde ebenfalls in der Arbeit von *Brand* erkannt und auf Verdünnungseffekte zurückgeführt [Bra-2011]. Jedoch liegt die Vermutung nahe, dass auch die Bildung anderer Nebenkomponenten zum gesteigerten Verbrauch der DiAA beiträgt.

Tabelle 5.1: Einfluss von Wasser auf die DiAA-Bildung bei 100 °C nach 20 h.

Wasserkonzentration / % (g g^{-1})	DiAA-Konzentration / % (g g^{-1})
0	22,11
5	25,75
10	24,80
20	20,31
30	14,84
50	6,63

5.1.2 Einfluss von Wasser auf die Triacrylsäure-Bildung

TriAA ist das Folgeprodukt (Oligomerisierungsprodukt) der DiAA und wird durch die Michael-Addition von DiAA und AA gebildet. Dies spiegelt sich auch in den Konzentrationsverläufen von TriAA wieder, die den Verlauf einer Folgereaktion zeigen (Abbildung 5.8). Innerhalb der ersten 30 h liegt das Bildungsmaximum bei 5 und 10 % (g g^{-1}) Wasser, was mit dem Reaktionsverhalten der DiAA korrespondiert. Bei längeren Verweilzeiten ist die höchste Konzentration an TriAA bei Reinsäure und 5 % (g g^{-1}) Wasser zu verzeichnen. Somit wird TriAA durch die Anwesenheit von 5 und 10 % (g g^{-1}) Wasser zwar zu Beginn schneller gebildet, jedoch bei längeren Verweilzeiten (50 h) langsamer als bei reiner Acrylsäure. Daher scheint TriAA in Anwesenheit von Wasser in andere Nebenprodukte umgewandelt zu werden, da ansonsten die höchste TriAA-Konzentration analog zu DiAA auch bei 10 % (g g^{-1}) Wasser festgestellt werden würde.

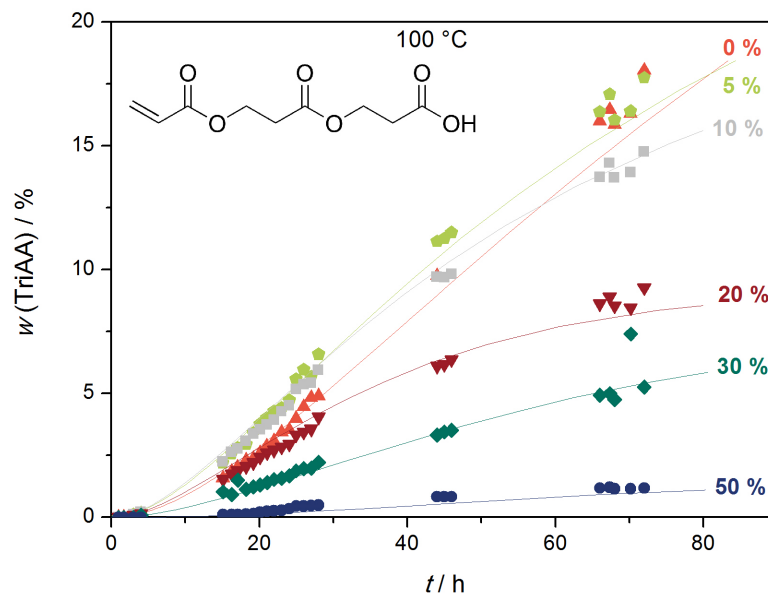


Abbildung 5.8: Massenprozent-/Zeit-Verlauf von TriAA bei 100 °C mit variierendem Wassergehalt.

Tabelle 5.2: Einfluss von Wasser auf die TriAA-Bildung bei 100 °C nach 28 und 70 h.

Wasserkonzentration / % (g g^{-1})	TriAA-Kon. nach 28 h / % (g g^{-1})	TriAA-Kon. nach 72 h / % (g g^{-1})
0	4,90	18,05
5	6,57	17,74
10	5,94	14,77
20	4,04	9,27
30	2,23	5,26
50	0,50	1,17

5.1.3 Einfluss von Wasser auf die 3-Hydroxypropionsäure-Bildung

In der Arbeit von *Brand* ist 3-HPA in einem Acrylsäure/Diacrylsäure-Gemisch mittels NMR-Untersuchungen identifiziert worden. Hierbei stellte er die Hypothese auf, dass sich DiAA durch die Veresterung von AA und 3-HPA bildet [Bra-2011]. Somit wäre 3-HPA das Zwischenprodukt zur Bildung von DiAA, was sich in den Konzentrationsverläufen widerspiegeln müsste, da sich zunächst 3-HPA und erst im Anschluss DiAA bilden würde.

In Abbildung 5.9 sind die Verläufe der Gewichtsanteile von 3-HPA vorgestellt. Ein Bildungsmaximum wie bei der DiAA ist hier nicht erkennbar. Vielmehr steigt die Bildung von 3-HPA stetig mit zunehmendem Wassergehalt. Zudem zeigt der Vergleich mit den DiAA-Konzentrationen aus Abbildung 5.7, dass sich erst DiAA und dann 3-HPA bildet. Dies widerlegt die Hypothese von *Brand*, dass DiAA aus 3-HPA gebildet wird. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass der Konzentrationsverlauf eher einer Folgereaktion entspricht. Dies widerlegt gleichzeitig eine reine Hydratisierung von AA zu 3-HPA, da in diesem Fall der Konzentrationsverlauf annähernd einer Reaktion 2. Ordnung entsprechen müsste. Somit liegt die Vermutung nahe, dass sich 3-HPA durch eine Hydrolyse aus DiAA bildet.

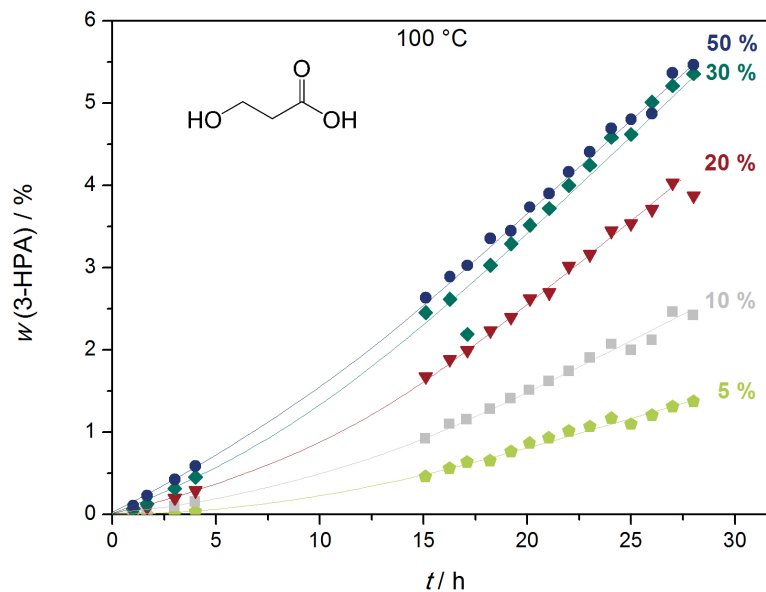


Abbildung 5.9: Massenprozent-/Zeit-Verlauf der 3-HPA bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ Messung mit variierendem Wassergehalt.

5.1.4 Einfluss von Wasser auf die 3-Hydroxydiacrylsäure-Bildung

In der Literatur ist die Bildung von 3-HDiAA in einem AA-/Wassergemisch nicht beschrieben. Jedoch geht aus den HPLC-Chromatogrammen in dieser Arbeit hervor, dass sich eine noch unbekannt Komponente bildet. Diese wurde mittels NMR- und MS-Untersuchungen als 3-HDiAA identifiziert. 3-HDiAA bildet sich erst bei hohen Temperaturen und langen Verweilzeiten sowie in relativ geringen Konzentrationen. Abbildung 5.10 zeigt den Massenverlauf der 3-HDiAA. Dieser entspricht wie 3-HPA dem Verlauf einer Folgereaktion.

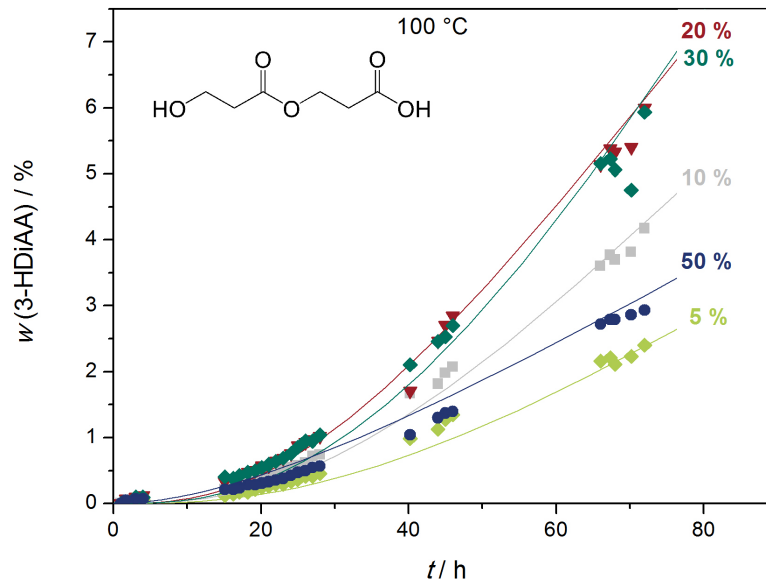


Abbildung 5.10: Massenprozent-/Zeit-Verlauf der 3-HDiAA bei 100 °C mit variierendem Wassergehalt.

Die Bildungsgeschwindigkeit steigt mit zunehmendem Wassergehalt an (0-20 % (g g^{-1})). Übersteigt dieser jedoch 30 % (g g^{-1}), nimmt die Bildung wieder ab, so dass eine maximale Reaktionsgeschwindigkeit im Intervall von 20-30 % (g g^{-1}) auftritt. Dieses Verhalten unterscheidet sich von der 3-HPA- und DiAA-Bildung, entspricht jedoch der TriAA-Bildung. Somit liegt die Vermutung nahe, dass 3-HDiAA aus der Hydrolyse von TriAA entsteht. Denkbar ist jedoch auch eine Hydratisierung von DiAA zu 3-HDiAA.

Tabelle 5.3: Einfluss von Wasser auf die 3-HDiAA-Bildung bei 100 °C nach 72 h.

Wasserkonzentration / % (g g^{-1})	3-HDiAA-Konzentration / % (g g^{-1})
5	2,40
10	4,17
20	5,99
30	5,93
50	2,93

5.2 Einfluss von Phenothiazin auf die Diacrylsäure-Bildung

In der Arbeit von *Becker* wurde vorgeschlagen, dass die DiAA-Bildung durch die Zugabe von PTZ beschleunigt wird. Hierbei soll PTZ wie in Kapitel 3.7.2 beschrieben als Lewis-Base reagieren und somit die Michael-Addition katalysieren [Bec-2003]. Auch bei den Messungen in dieser Arbeit wird GAA mit 200 ppm (g g^{-1}) PTZ stabilisiert, da bei langen Versuchszeiten eine Polymerisation verhindert werden muss. Somit ist ein Verständnis des PTZ-Einflusses für die Interpretation der Messergebnisse dieser Arbeit unbedingt notwendig. Um den Einfluss von PTZ auf die DiAA-Bildung zu untersuchen, werden variierende PTZ-Konzentrationen zwischen 1, 5, 25, 200, 300, 500 ppm (g g^{-1}) eingestellt. Vermessen wird der DiAA-Gehalt in Reinsäure, bei 80 °C und Verweilzeiten von 5, 10, 15, 20, und 25 h. Hierbei ist die DiAA-Konzentration bei allen Proben identisch. Somit kann der Einfluss von PTZ auf die DiAA-Bildung widerlegt werden. Die dazugehörigen Messwerte sind in folgender Abbildung dargestellt.

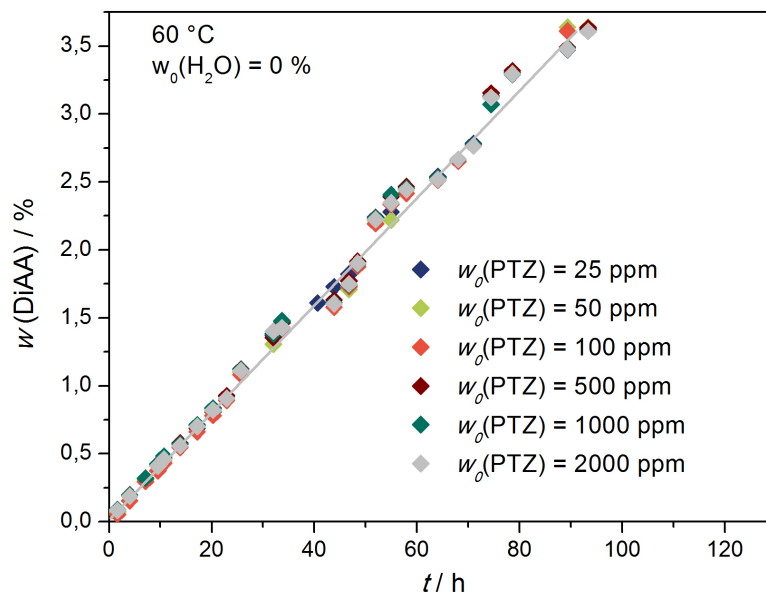


Abbildung 5.11: Einfluss von PTZ auf die DiAA-Bildung bei 60 °C.

5.3 Einfluss von Natrium-Methanolat auf die Diacrylsäure-Bildung

Wie schon in Abschnitt 3.7.1 beschrieben, wird die Bildung der DiAA in der Literatur als eine Michael-Addition beschrieben. Danach müsste diese basisch katalysiert sein. Zur Validierung wird zu reiner AA Natrium-Methanolat (30 % (g g^{-1}) MeONa in Methanol) hinzugegeben. Der Einfluss von Natriumhydroxyd auf die *IP* von Acrylsäure wurde schon in der Arbeit von *Brand* beschrieben [Bra-2011]. Hierbei nimmt die *IP* drastisch ab, womit die Polymerisation begünstigt wird. Der Einfluss auf die Nebenproduktbildung wurde bislang jedoch nicht untersucht. Die entsprechenden DiAA-Massenverläufe sind in Abbildung 5.12 dargestellt.

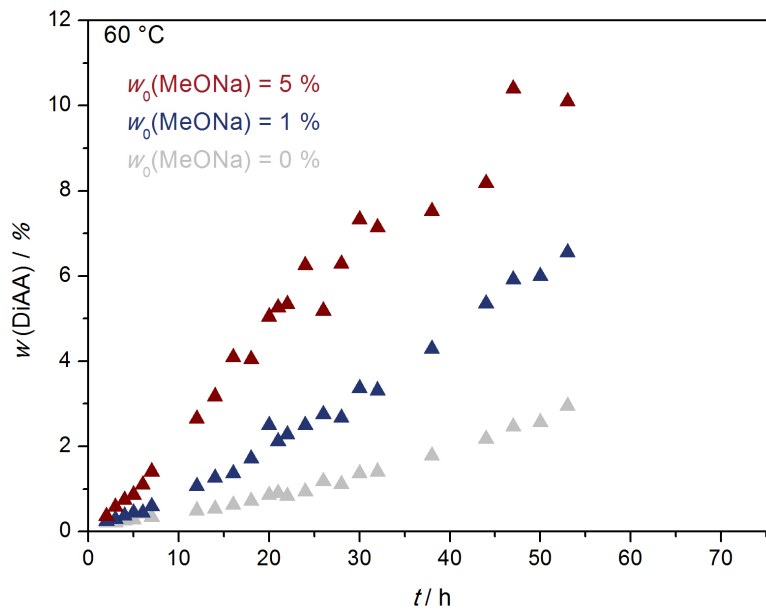


Abbildung 5.12: Massenprozent-/Zeit-Verlauf der DiAA bei 60 °C mit variierender Ausgangskonzentration an MeONa. Zum Vergleich ist zusätzlich der Verlauf bei 5 % (g g^{-1}) Wasser und in Reinsäure ohne Zugabe von MeONa aufgezeigt.

Zu erkennen ist eine starke Zunahme der DiAA-Bildung durch die Zugabe von Natrium-Methanolat (MeONa). Zu Vergleichszwecken ist in Abbildung 5.12 der DiAA-Massenverlauf bei 0 % (g g^{-1}) Methanolat dargestellt. Somit bestätigt sich die Annahme einer basisch katalysierten Reaktion, da durch die Zugabe die DiAA-Konzentration bis auf ein vierfaches erhöht wird.

5.4 Einfluss von Säuren auf die Nebenprodukt-Bildung

In diesem Abschnitt wird der Einfluss von Säuren auf die Bildung von 3-HPA und DiAA beleuchtet. Dazu werden kinetische Untersuchungen wässriger Acrylsäuremischungen unter Zugabe von p-Toluolsulfonsäure (p-TSA) durchgeführt, um den Einfluss von Säure auf das System zu quantifizieren. Eine sauer katalysierte Michael-Addition ist im *Clayden* erwähnt und kann für die Bildung von DiAA in der Arbeit von *Son* bestätigt werden [Cla-2011, Son-2002]. Die Zugabe von Säure auf die Bildung von 3-HPA ist in der Literatur jedoch unter den gemessenen Bedingungen noch nicht thematisiert. Mit Hilfe der kinetischen Verläufe soll geklärt werden, ob sich die 3-HPA als Folgeprodukt aus der DiAA oder als Nebenprodukt aus AA bildet.

In der folgenden Grafik sind die Konzentrationsverläufe von 3-HPA und DiAA bei unterschiedlichen Gewichtsanteilen p-TSA mit 5 % (g g^{-1}) Wasseranteil dargestellt. Wie erwartet wird die DiAA-Bildung durch die Zugabe beschleunigt. Auch bei der 3-HPA ist eine Zunahme erkennbar, jedoch ist der Einfluss nicht so groß wie bei der DiAA-Bildung. Zudem ist auch bei Zugabe von p-TSA DiAA in höheren Konzentrationen als 3-HPA vorhanden.

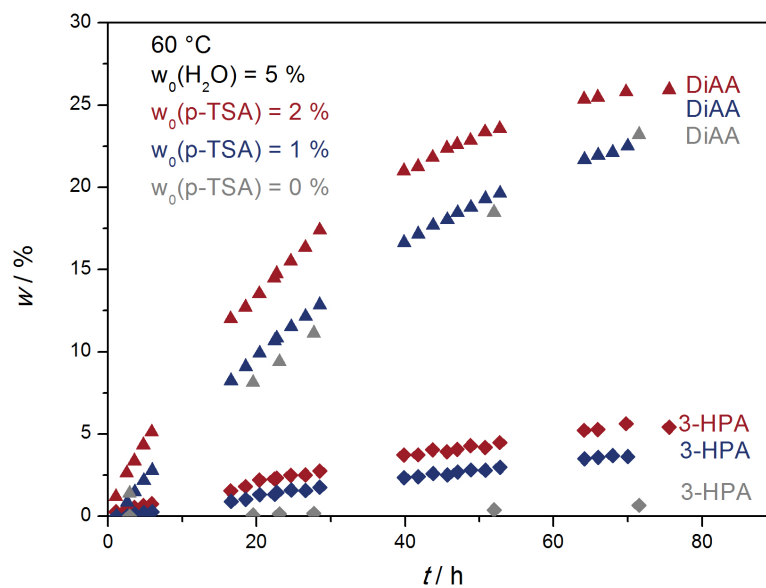


Abbildung 5.13: Konzentrationsverläufe der DiAA sowie der 3-HPA bei 80 °C, 5 % (g g^{-1}) Wasser und unterschiedlichen p-TSA Konzentrationen.

Bei den Messungen mit 20 % (g g^{-1}) Wasser und variierender Säurekonzentration lässt sich innerhalb der ersten 50 h kaum ein Einfluss auf die DiAA-Bildung erkennen. Nach 50 h verringert sich bei 2 % (g g^{-1}) p-TSA jedoch die DiAA-Bildung, während bei der Mischung ohne Säurezugabe die DiAA-Bildung weiter ansteigt. Aus den Messungen bei 5 % (g g^{-1}) Wasser kann abgeleitet werden, dass die Bildungsgeschwindigkeit von DiAA mit steigender Säurekonzentration zunimmt. Somit könnte DiAA in diesem Fall durch eine andere Reaktion stärker verbraucht werden.

Die Bildung von 3-HPA wird hingegen durch die Säurezugabe stark beeinflusst. Obwohl die Konzentration immer noch unterhalb von DiAA liegt, konnte die Bildung von 3-HPA um den Faktor drei gesteigert werden. Falls 3-HPA durch die Hydrolyse von DiAA gebildet wird, muss die Reaktion somit sauer katalysiert sein. Eine Hydratisierung ist jedoch nicht vollkommen auszuschließen.

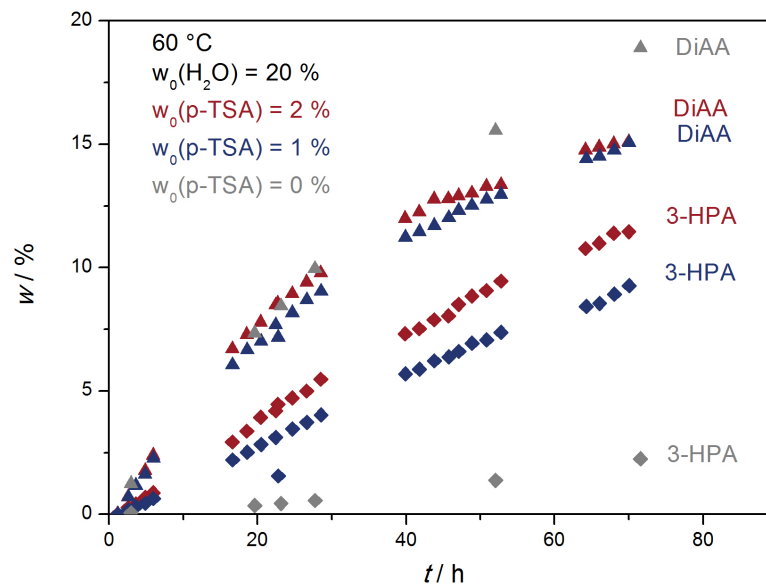


Abbildung 5.14: Konzentrationsverläufe der DiAA sowie der 3-HPA bei 80 °C, 20 % (g g^{-1}) Wasser und unterschiedlichen p-TSA Konzentrationen.

5.5 Bildungsmechanismus

In diesem Kapitel werden die Erkenntnisse aus den vorherigen Abschnitten zusammengetragen, um einen Bildungsmechanismus der einzelnen Komponenten vorzuschlagen. Zunächst wird die Oligomerisierung zu DiAA und TriAA und im Anschluss die Bildung von 3-HPA und 3-HDiAA thematisiert. Die ausgearbeiteten Reaktionen dienen dann im Abschnitt 5.6 als Grundlage zur Modellierung der Konzentrationsverläufe.

5.5.1 Diacrylsäure

In den Arbeiten von *BASF* und *Wampler* wird die DiAA-Bildung durch eine Reaktion 2.Ordnung beschrieben [BAS-1997, Wam-1988]. Das wird, wie in Abbildung 5.15 aufgeführt, mit den Messungen aus dieser Arbeit grundsätzlich bestätigt.

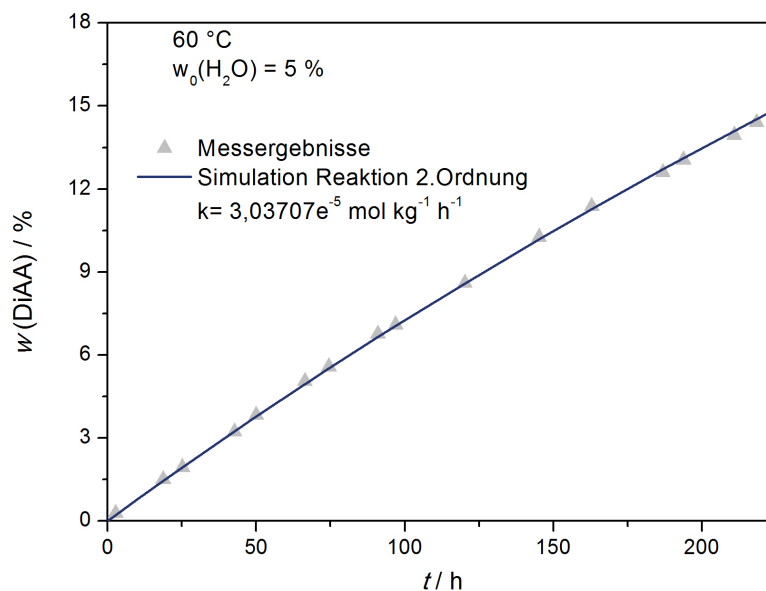


Abbildung 5.15: Modellierung der DiAA-Bildung mit einer Reaktion 2.Ordnung.

In den Arbeiten von *Son* ist hingegen dargestellt, dass der Konzentrationsverlauf von DiAA dem einer Folgereaktion entspricht [Son-2002]. Dies wird auch durch eine detaillierte Analyse in der Arbeit von *Brand* bestätigt [Bra-2011]. Es muss jedoch beachtet werden, dass die dort aufgeführten Messergebnisse stets am Anfang der Reaktion und daher bei niedrigen DiAA-Konzentrationen bestimmt wurden.

In Abbildung 5.16 sind die Messwerte aus der Arbeit von *Brand* mit den in dieser Arbeit gemessenen DiAA-Konzentrationen verglichen. Damit soll untersucht werden, inwieweit die in der Literatur beschriebene Folgereaktion zur DiAA-Bildung in den vorliegenden Messungen erkennbar ist.

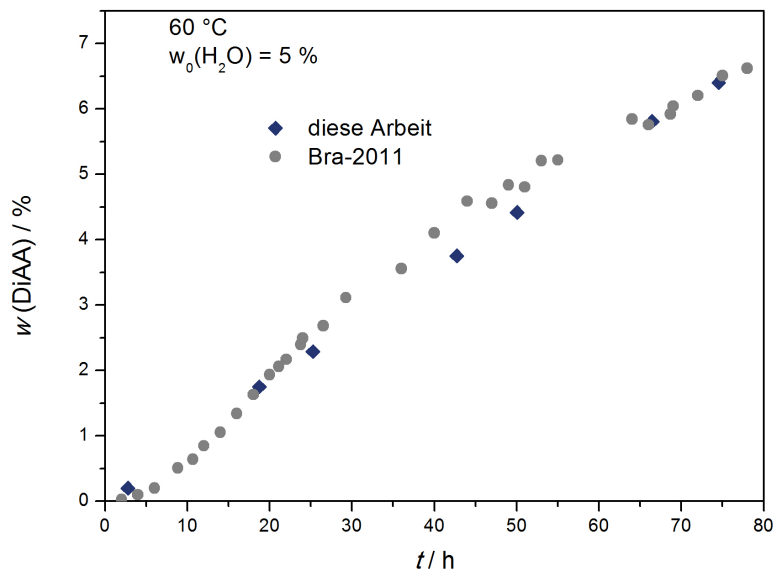


Abbildung 5.16: Vergleich der DiAA-Bildung bei 60 °C mit den Werten aus [Bra-2011].

Aus Abbildung 5.16 geht hervor, dass die Werte aus *Brand* und aus dieser Arbeit gut übereinstimmen. Da die beschriebene Anlaufphase lediglich innerhalb der ersten 25 h vorhanden ist und in dieser Arbeit vorrangig lange Messzeiten untersucht wurden, kann die Folgereaktion bei kurzen Verweilzeiten hier nur vermutet werden. Durch die gute Übereinstimmung der durchgeführten Messungen mit den Ergebnissen von *Brand* wird jedoch im Folgenden davon ausgegangen, dass bei kurzen Versuchszeiten tatsächlich eine Folgereaktion stattfindet.

Zur Identifikation des möglichen Zwischenproduktes zur DiAA-Bildung werden ^1H -NMR-Untersuchungen einer Acrylsäure/Wasser-Lösung nach 23, 43 und 99,5 h durchgeführt (s. Anhang 10.4). Aus der Abbildung 5.16 geht hervor, dass die DiAA-Bildung in diesem Zeitraum beschleunigt ist und somit ein eventuelles Zwischenprodukt in hoher Konzentration vorhanden sein muss. Jedoch zeigen die aufgenommenen Spektren nur Signale von AA und DiAA. Auch in den HPLC-Chromatogrammen sind keine zusätzlichen Komponenten zu erkennen.

Damit verdeutlichen die Messungen unter anderem, dass der postulierte Bildungsmechanismus von *Brand*, bei dem 3-HPA als Zwischenprodukt vorgeschlagen wird, nicht in Frage kommt. Dies wird auch durch die Konzentrationsverläufe in Abschnitt 5.1 bestätigt, in denen erkennbar ist, dass die 3-HPA-Bildung später als die Bildung von DiAA einsetzt.

Daher stellt sich die Frage, wie trotz des fehlenden Zwischenproduktes eine Folgereaktion für die DiAA möglich sein kann. Eine mögliche Erklärung liefert eine Autokatalyse, bei der sich die DiAA-Bildung selbst beschleunigt.

Um den Einfluss von DiAA auf das Acrylsäure-System zu charakterisieren, ist zunächst ein Vergleich der Säurestärken von Bedeutung. Der genaue pK_s -Wert von DiAA ist nicht bekannt. Vergleicht man jedoch den Einfluss einer Vinylgruppe (AA) (M-Effekt) mit dem einer Ester-Gruppe (DiAA) (I-Effekt), ist zu vermuten, dass der mesomere Effekt überwiegt und das entstehende Anion der Säure besser stabilisiert wird. DiAA hätte somit einen höheren pK_s -Wert als AA. Damit würde DiAA von AA protoniert. Die daraus entstehende, deprotonierte AA könnte durch einen elektrophilen Angriff an eine andere AA zur DiAA reagieren. Durch diese könnte wiederum durch die Säure-Base-Reaktion mit AA erneut eine deprotonierte AA entstehen, wie in Abbildung 5.17 dargestellt.

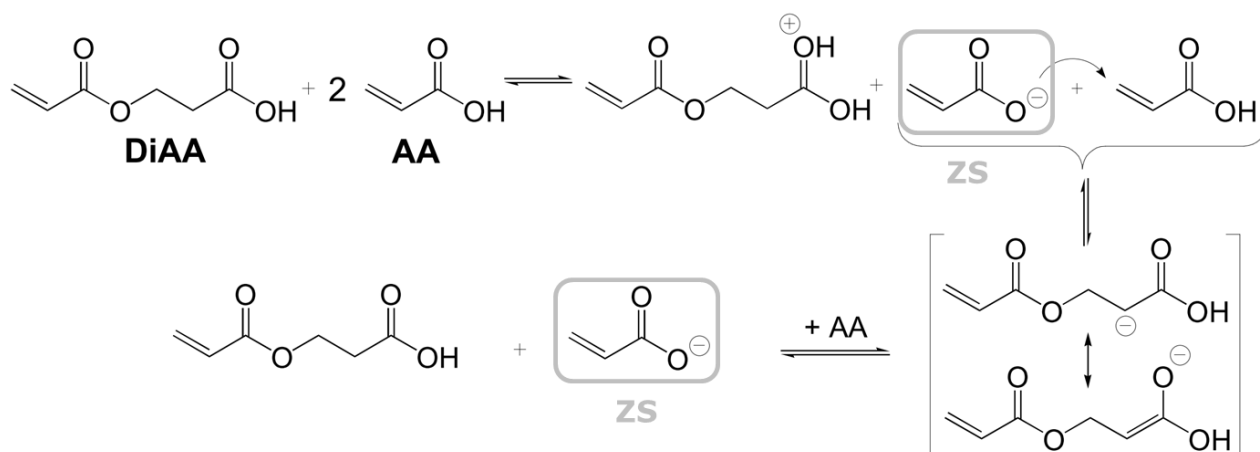


Abbildung 5.17: Säure-Base-Reaktion von DiAA mit AA.

Diese Vermutung wird von den Versuchen aus Abschnitt 5.3 bestätigt. Hierbei wird gezeigt, dass die Bildung von DiAA wie bei einer klassischen Michael-Addition basisch katalysiert ist. Damit ist die deprotonierte AA als Zwischenstufe (ZS) naheliegend. Diese würde sich durch die DiAA-Bildung akkumulieren und diese erneut beschleunigen.

In Abschnitt 5.1.1 wurde gezeigt, dass sich die Bildung von DiAA durch die Zugabe von Wasser beschleunigt. Auch dieses Verhalten kann durch die deprotonierte AA als Zwischenstufe erklärt werden, da sich diese ebenfalls bei Anwesenheit von Wasser bildet. Auch der in Abschnitt 3.5.3 vorgestellte Lösungsmittel-Einfluss könnte diesen Effekt verstärken. In den Raman-Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Vinyl-Gruppe in Acrylsäure durch die Zugabe von Wasser an Elektronendichte verliert. Dadurch könnte ein nucleophiler Angriff an der Vinyl-Gruppe begünstigt sein.

Die Oligomerisierung findet nicht nur in wässrigen Acrylsäuremischungen, sondern auch in reiner AA statt. In diesem Fall kann die Anwesenheit der deprotonierten AA durch das Säure-Base-Gleichgewicht erklärt werden. Hierbei wird eine protonierte und eine deprotonierte AA gebildet, wie in Abbildung 5.18 gezeigt.

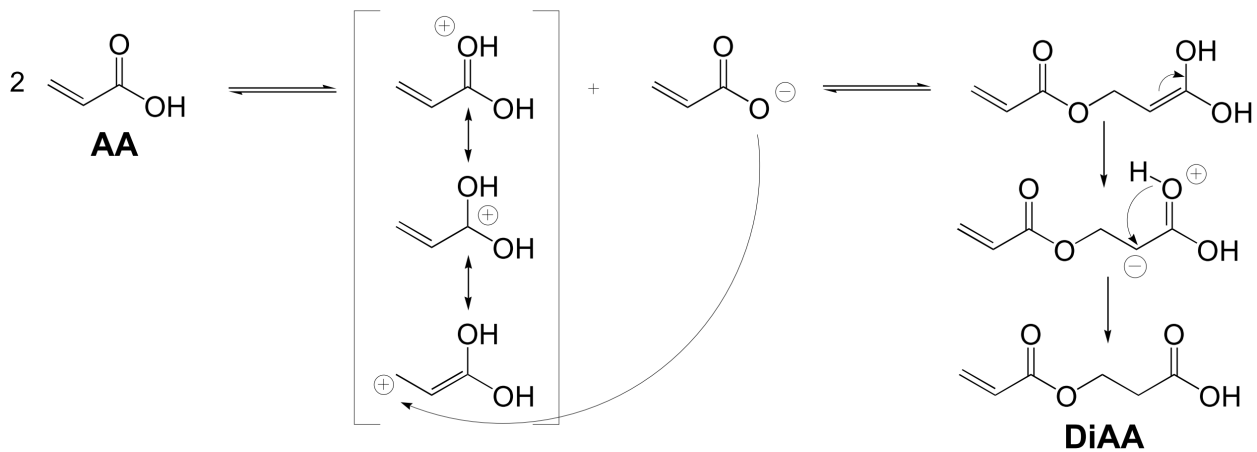


Abbildung 5.18: Säure-Base-Reaktion.

Neben der deprotonierten AA entsteht hier ebenfalls die protonierte AA. Bei den Untersuchungen zum Säureeinfluss auf die Bildung von DiAA in Abschnitt 5.4 und der Arbeit von *Son* ist zu erkennen, dass die Bildung auch durch die Zugabe von Säuren steigt [Son-2002]. Die DiAA-Bildung bei Anwesenheit von Säuren könnte dann nach folgendem Mechanismus verlaufen (Abbildung 5.19). Zunächst bildet sich durch die Protonierung ein Oxonium-Ion, welches über Resonanzstrukturen an der β -Position ein Carbenium-Ion bildet. Dieses Ion wird dann nucleophil von einer Acrylsäure angegriffen und bildet eine DiAA.

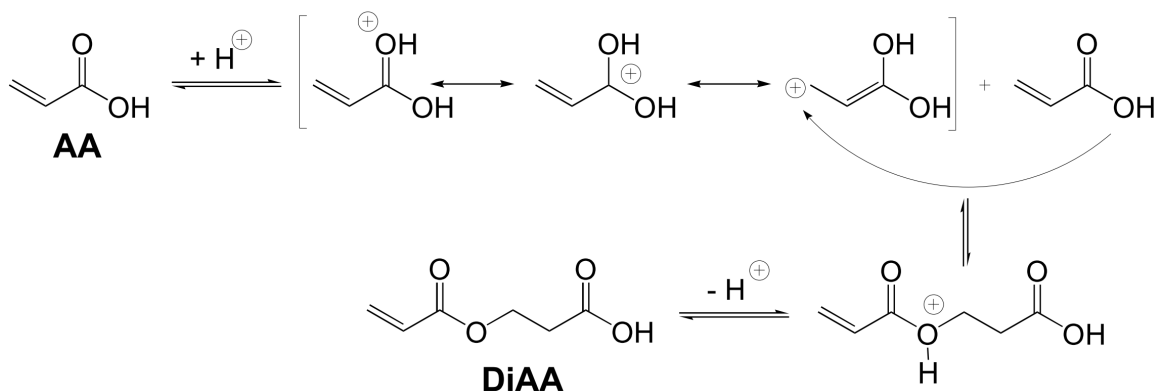


Abbildung 5.19: Sauer Katalysierte DiAA-Bildung.

In Abbildung 5.20 ist der schematische Konzentrationsverlauf der DiAA-Bildung dargestellt. Zum Beginn ist das anionische Zwischenprodukt lediglich durch das Säure-Base-Gleichgewicht vorhanden. Anschließend nimmt die anionische Spezies durch die Bildung der DiAA zu und erreicht nach einer gewissen DiAA-Konzentration ein Maximum, was durch ein Gleichgewicht zwischen DiAA und der anionische Zwischenstufe limitiert wird. Nach dem Maximum flacht die DiAA-Bildung ab, da die Konzentration der deprotonierten AA annähernd konstant bleibt. Ab diesem Zeitpunkt entspricht der Reaktionsverlauf der DiAA-Bildung einer Reaktion 2.Ordnung. Der Verlauf einer Folgereaktion durch die Autokatalyse ist somit nur bei niedrigen DiAA-Konzentrationen zu erkennen.

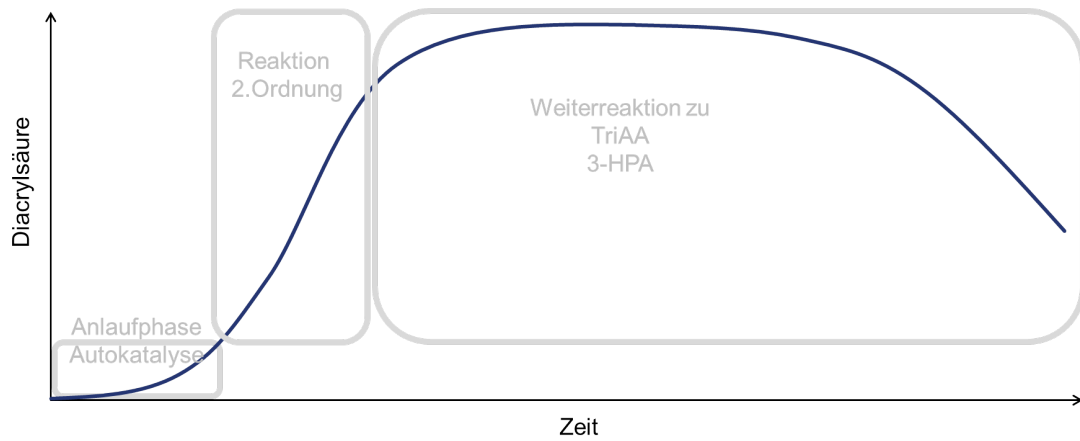


Abbildung 5.20: Schematische Darstellung der DiAA-Bildung.

Damit lässt sich der Verlauf der Folgereaktion bei kurzen Verweilzeiten erklären. Für die Modellierung der DiAA-Bildung wird diese jedoch nicht herangezogen, da sich die DiAA-Bildung unter den gemessenen Bedingungen bereits in guter Näherung durch einen Reaktionsverlauf 2. Ordnung beschreiben lässt. Die Ergebnisse zu den Modellierungen sind in Abschnitt 5.6 dargestellt.

5.5.2 Höhere Oligomere

In den Gemischen bilden sich auch höhere Oligomere als TriAA. Wie schon in Abschnitt 3.7.1 erwähnt, bildet sich TriAA durch eine Michael-Addition von AA und DiAA. Dies spiegelt sich auch in den Messergebnissen zum Wassereinfluss in Abschnitt 5.1 wieder, in denen TriAA den Verlauf einer Folgereaktion zeigt. TriAA wird vermutlich nach dem Mechanismus einer Michael-Addition gebildet (siehe Abbildung 5.21). Hierbei erfolgt zunächst ein nucleophiler Angriff einer deprotonierten Acrylsäure an die Vinylgruppe einer DiAA. Diese ist an der Ester-Gruppe protoniert und somit partiell positiv geladen. Diese ist an der Ester-Gruppe protoniert und somit partiell positiv geladen.

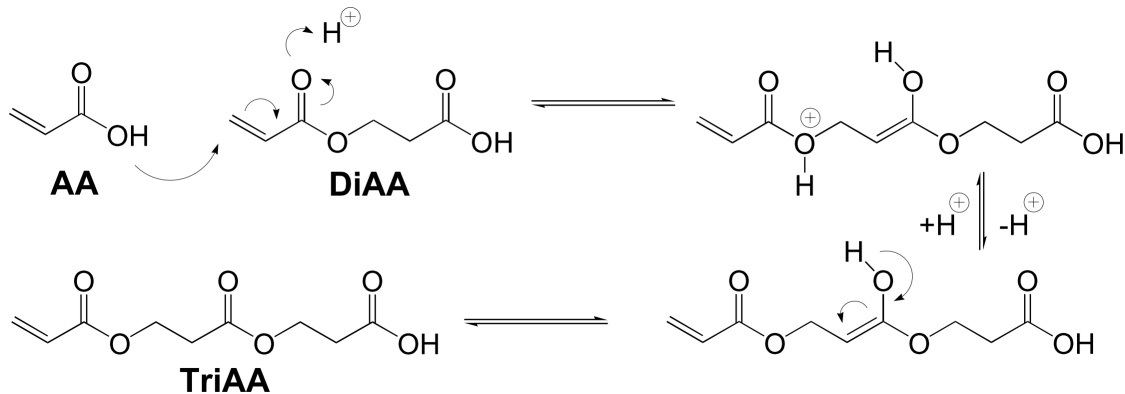


Abbildung 5.21: Michael-Addition zur TriAA-Bildung aus AA und DiAA.

Dieser Bildungsmechanismus kann bei kinetischen Versuchen die Messergebnisse zur Bildung von TriAA gut beschreiben. Lediglich bei hohen Wasserkonzentrationen ab 30 % (g g⁻¹) H₂O kommt es zu starken Abweichungen. Daher wird hier eine zusätzliche Reaktion zur TriAA-Bildung vermutet. Denkbar ist eine Veresterung von 3-HPA und DiAA. Der zugehörige Bildungsmechanismus ist in Abbildung 5.22 dargestellt. Unter Hinzunahme dieser Reaktion können die Messergebnisse zur TriAA-Bildung gut wiedergegeben werden. Die Ergebnisse der kinetischen Simulationen sind Abschnitt 5.6 zu entnehmen.

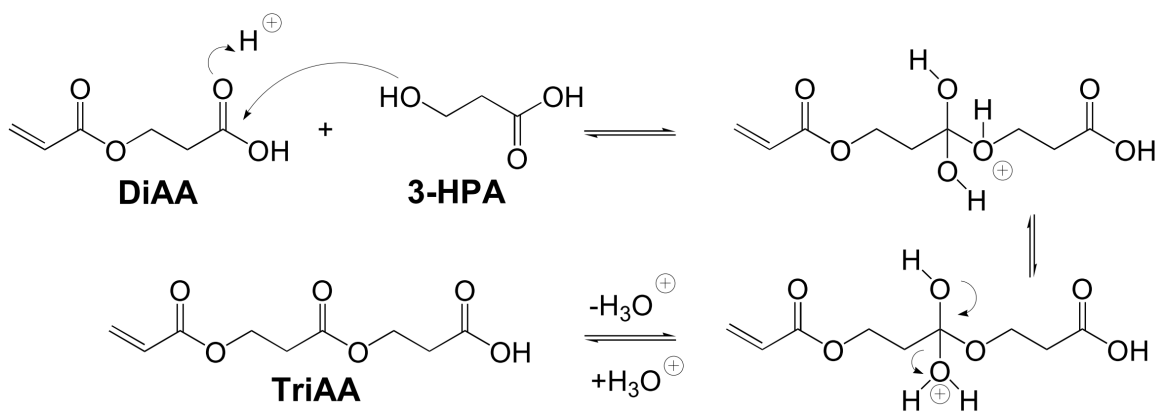


Abbildung 5.22: Veresterung zur TriAA-Bildung aus 3-HPA und DiAA.

Auch die Bildung von TetraAA ist denkbar. Sie verläuft ebenfalls nach einer Michael-Addition der Edukte AA und TriAA analog zu dem in Abbildung 5.21 vorgestellten Bildungsmechanismus der TriAA. Die Bildung von TetraAA wird bei den kinetischen Modellierungen der Ergebnisse zur Reinsäure in Abschnitt 5.6 mitberücksichtigt, um die Abnahme der TriAA zu erklären.

5.5.3 3-Hydroxypropionsäure und 3-Hydroxydiacrylsäure

In Abschnitt 5.1.3 wurde bereits nachgewiesen, dass 3-HPA nicht durch eine Hydratisierung gebildet werden kann. Daher bleibt zu klären, über welche Reaktion 3-HPA stattdessen gebildet wird. Bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Messungen ist, wie bereits in Abschnitt 5.1 gezeigt, zu erkennen, dass sich innerhalb der ersten Stunden zunächst DiAA und dann 3-HPA bildet. Dieses Verhalten lässt sich sogar unter den Bedingungen erkennen, bei denen die höchste Konzentration an 3-HPA nachgewiesen werden kann. Die Konzentrationsverläufe zeigen dabei stets den Verlauf einer Folgereaktion. Es ist daher zu vermuten, dass sich 3-HPA aus DiAA bildet.

Um dies zu bestätigen, wird ein Oligomeren-Gemisch mit Wasser versetzt und temperiert. Zu Beginn sind in dem Gemisch 17 % (g g^{-1}) AA, 35,7 % (g g^{-1}) DiAA und 36,0 % (g g^{-1}) TriAA sowie höhere Oligomere enthalten. In Abbildung 5.23 ist der gemessene 3-HPA Konzentrationsverlauf dargestellt.

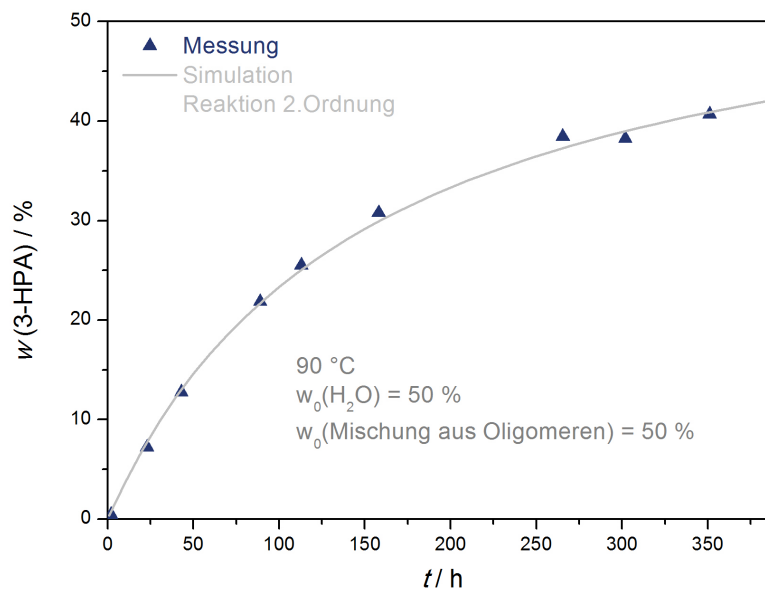


Abbildung 5.23: Bildung von 3-HPA im Oligomer-Gemisch (Fa. Sigma-Aldrich) mit 50 % (g g^{-1}) Wasser bei 90 °C.

Wie zu erkennen ist, entspricht der Verlauf im Gegensatz zu den bisherigen Messungen einer Reaktion 2. Ordnung. Dies lässt sich dadurch erklären, dass in dem Oligomeren-Gemisch bereits eine große Menge an DiAA enthalten ist. Durch die Zugabe von Wasser findet mittels einer Ester-Hydrolyse die Umsetzung zu 3-HPA statt. Eine Ester-Hydrolyse von DiAA zu 3-HPA ist aus der Literatur bereits im Zusammenhang mit der Neutralisation von Polyacrylsäure bekannt (vergleiche Abschnitt 3.7.5). Die hier vorliegende Ester-Hydrolyse ist jedoch sauer katalysiert. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen aus Abschnitt 5.4.

Bei Annahme einer sauren Ester-Hydrolyse könnte 3-HPA nach dem in Abbildung 5.24 dargestellten Mechanismus gebildet werden. Hierbei wird zunächst die Estergruppe der DiAA protoniert. Anschließend wird Wasser angelagert und durch eine Protonenumlagerung DiAA in AA und 3-HPA gespalten.

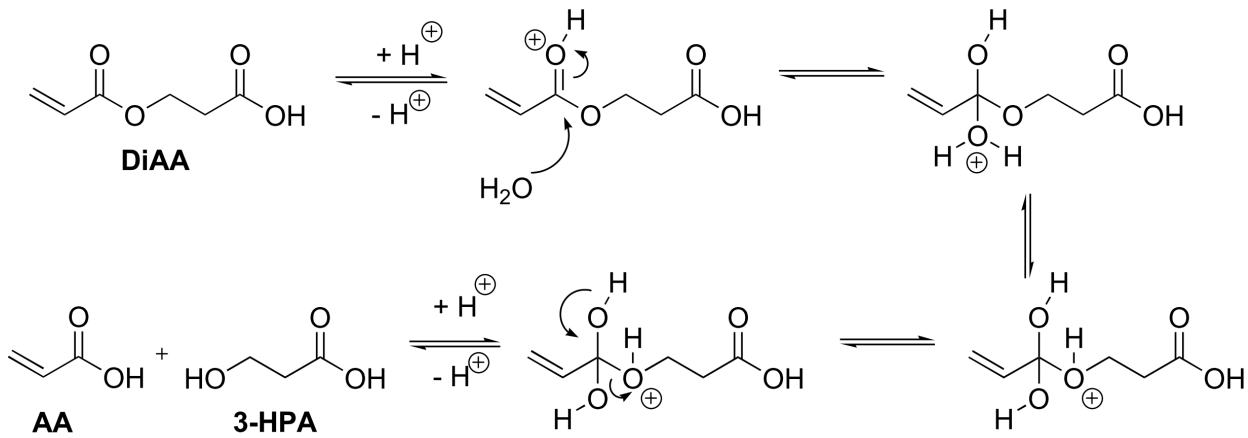


Abbildung 5.24: Mechanismus der sauren Ester-Hydrolyse von DiAA zu 3-HPA und AA, nach dem im *Clayden* allgemein beschriebenen Mechanismus der sauren Ester-Hydrolyse [Cly-2012].

Kinetische Untersuchungen zeigen, dass dieser Mechanismus zur 3-HPA-Bildung die Konzentrationsverläufe für die wässrigen Acrylsäuremischungen bis 30 % ($g\ g^{-1}$) Wasser wiedergeben kann (siehe Abschnitt 5.6). Bei höheren Wasserkonzentrationen muss jedoch zusätzlich die Hydratisierung beachtet werden. In diesem Fall wird Acrylsäure durch die Anwesenheit von Wasser hydratisiert, wodurch sich 3-HPA bildet. Der Bildungsmechanismus ist in Abbildung 5.25 dargestellt.

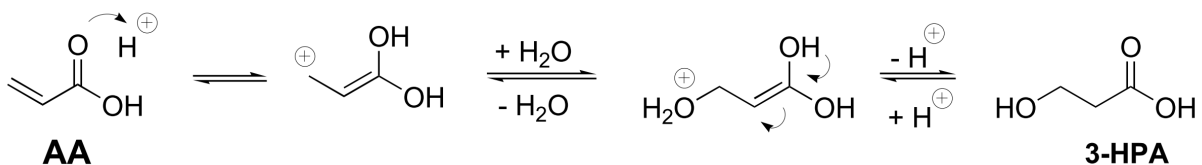


Abbildung 5.25: Mechanismus der elektrophilen Addition von Wasser an Acrylsäure [Cla-2011].

Die Bildung von 3-HDiAA könnte analog zu dem für 3-HPA postulierten Mechanismus der sauren Ester-Hydrolyse verlaufen. Als Edukte wären in diesem Fall TriAA und Wasser zu Grunde zu legen. Das in Abschnitt 5.1.4 gezeigte Bildungsmaximum von 3-HDiAA bei 10 % (g g^{-1}) Wasser erklärt sich dadurch, dass bei diesen Bedingungen auch die Bildung von TriAA am höchsten ist. Die Bildung von 3-HDiAA wäre danach durch folgende Ester-Hydrolyse zu erklären.

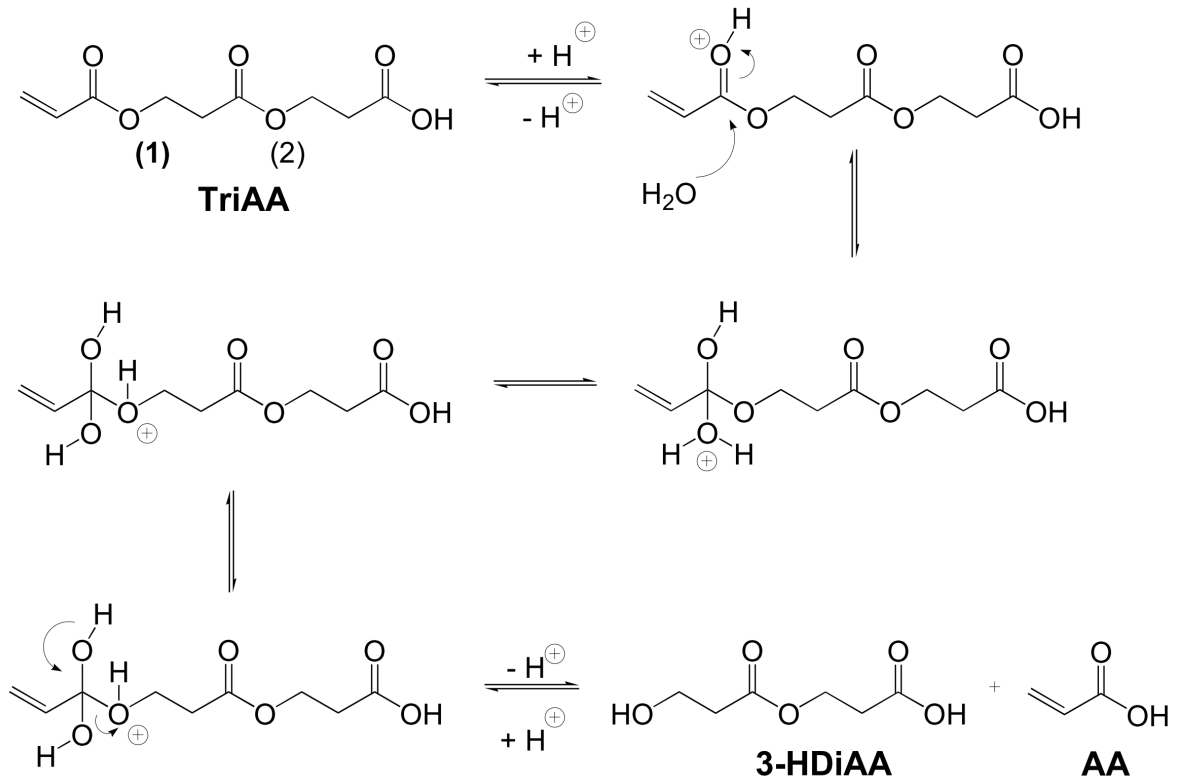


Abbildung 5.26: Mechanismus der sauren Ester-Hydrolyse von TriAA zu 3-HDiAA und AA.

In dem beschriebenen Mechanismus würde die Estergruppe neben der Vinylgruppe protoniert (Position 1) und TriAA somit in 3-HDiAA und AA gespalten. Denkbar wäre ebenfalls, dass sich TriAA durch die Protonierung der zentralen Estergruppe (Position 2) in DiAA und 3-HPA spaltet, wie in Abbildung 5.27 dargestellt.

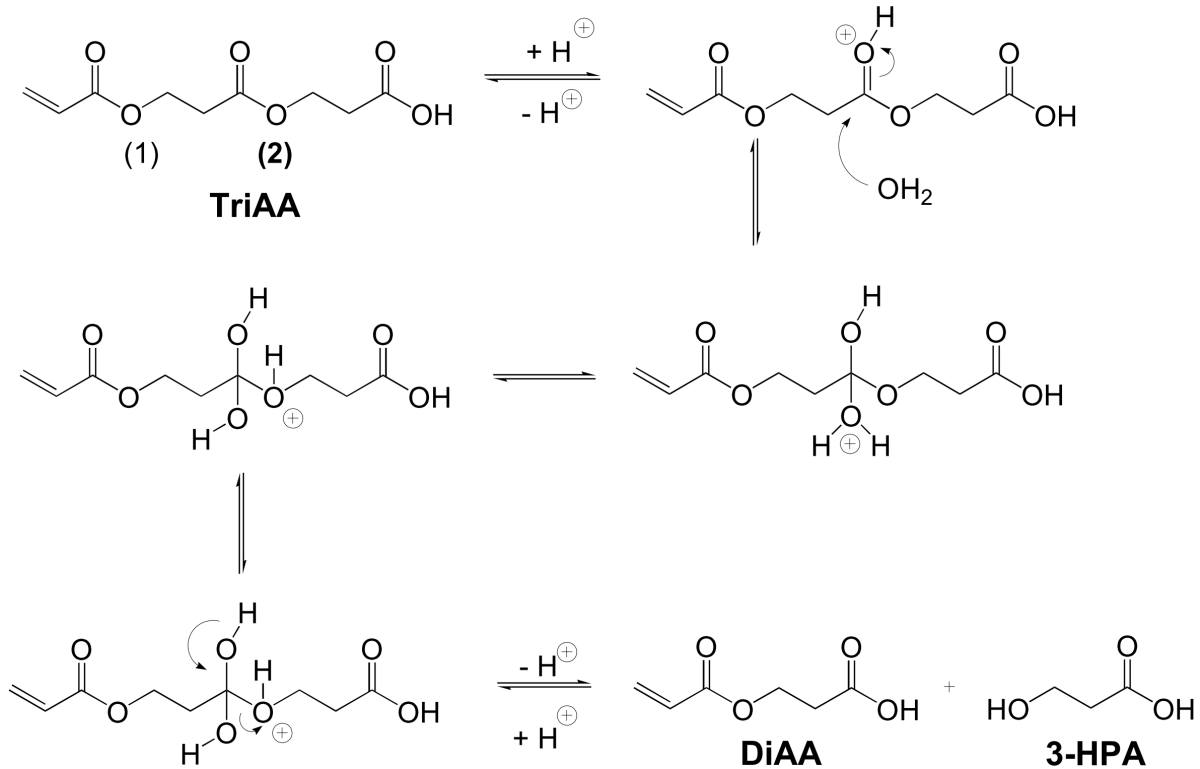


Abbildung 5.27: Mechanismus der sauren Ester-Hydrolyse von TriAA zu DiAA und 3-HPA.

Es ist jedoch davon auszugehen, dass der Bildungsweg zur 3-HDiAA stark begünstigt ist, da in dieser Variante die positive Ladung, welche durch die Protonierung der Estergruppe entsteht, durch die Nachbarstellung zur Vinylfunktion resonanzstabilisiert ist.

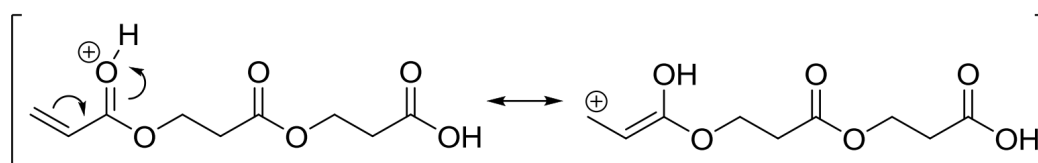


Abbildung 5.28: Resonanzstabilisierung von 3-HDiAA.

Die Bildung von 3-HDiAA lässt sich sehr gut mit dem beschriebenen Mechanismus modellieren (vergleiche Abschnitt 5.6). Jedoch muss wie bei 3-HPA die Hydratisierung bei hohen Wasserkonzentrationen ab 30 % (g g^{-1}) Wasser im Modell eingebaut werden, um die Konzentrationsverläufe zu beschreiben. Hierbei wird DiAA in Anwesenheit von Wasser hydratisiert, wobei 3-HDiAA entsteht. Der Bildungsmechanismus verläuft analog zu Abbildung 5.25.

5.6 Kinetische Analyse

Im vorangegangenen Abschnitt 5.5 wurden Bildungsmechanismen für die Nebenproduktbildung (DiAA, TriAA, 3-HPA, 3-HDiAA) vorgeschlagen. Diese werden als Basis für die Modellierung der Konzentrationsverläufe herangezogen. Damit ist die Bestimmung von kinetischen Daten zur Nebenproduktbildung möglich, um Aktivierungsenergien sowie Stoßfaktoren zu ermitteln. Des Weiteren können durch die Modellierung die vorgestellten Bildungsmechanismen auf Ihre Gültigkeit hin untersucht werden.

Im Folgenden werden 3 Reaktionsnetze für den in dieser Arbeit untersuchten Parameterraum vorgestellt. Zunächst werden die in Reinsäure auftretenden Reaktionen dargestellt, bei denen die Bildung von 3-HPA und 3-HDiAA vernachlässigt wird. Anschließend werden die Reaktionen aufgezeigt, die in Anwesenheit von geringem Wasseranteil (kleiner 30 % (g g^{-1}) Wasser) auftreten, bei denen die Komponenten 3-HPA und 3-HDiAA über eine saure Ester-Hydrolyse gebildet werden. Zuletzt wird das Reaktionsnetz bei hohem Wassergehalt ab 30 % (g g^{-1}) Wasser thematisiert, bei dem die Hydratisierung von AA und DiAA nicht mehr vernachlässigt werden kann. Zu Beginn wird die generelle Vorgehensweise erläutert.

5.6.1 Vorgehensweise zur Bestimmung der kinetischen Daten

Zur Simulation der Konzentrationsverläufe werden zunächst die in den Abschnitten 5.6.2, 5.6.3, 5.6.4 vorgestellten Reaktionsschritte und Reaktionsordnungen in Presto Kinetics eingetragen. Anschließend werden die Geschwindigkeitskonstanten in folgender Reihenfolge simuliert:

- a) Zunächst wird in Presto Kinetics mit Hilfe der Boxsearch die Geschwindigkeitskonstante zur DiAA-Bildung so gewählt, dass die Konzentrationsverläufe in den ersten paar Stunden gut beschrieben werden kann. Hierbei ergibt sich bei Anwesenheit von Wasser und bei längeren Verweilzeiten eine zu hohe Konzentration an DiAA.
- b) Als nächstes wird die Weiterreaktion zur TriAA mit Hilfe der Boxsearch modelliert, um die Konzentrationsverläufe innerhalb der ersten Stunden zu beschreiben.
- c) Dann wird die Weiterreaktion von DiAA zur 3-HPA-Bildung betrachtet, welche die DiAA-Konzentration reduziert und die 3-HPA Verläufe erzeugt. Hierbei wird die Geschwindigkeitskonstante so gewählt, dass die DiAA-Konzentrationsverläufe beschrieben werden können. Auch die Hydrolyse von TriAA zu 3-HDiAA wird modelliert.
- d) Bei sehr hohen Wasserkonzentrationen, wie in Abschnitt 5.6.4 beschrieben, kommt es zu Differenzen zwischen Messdaten und Simulation von 3-HPA, DiAA und AA. Hierzu wird eine Hydratisierung eingebaut, um die 3-HPA-Bildung zu beschreiben.

e) Entstehen bei höheren Verweilzeiten und hohen Wasserkonzentrationen größere Diskrepanzen zwischen Modell und Daten, wird die Geschwindigkeitskonstante der Veresterung zwischen 3-HPA und DiAA zu TriAA modelliert um den TriAA-Verlauf richtig beschreiben zu können, da in diesen Fällen die DiAA-Konzentration nicht ausreicht um die TriAA zu beschreiben.

Welchen Einfluss die Wahl der Geschwindigkeitskonstanten auf die Konzentrationsverläufe der jeweiligen Komponenten ausübt, ist schematisch in Abbildung 5.29 dargestellt. Die bis dahin gewählten Parameter dienen nun als Startparameter für den Parameterschätzer, welcher die Bildung aller Komponenten (AA, DiAA, TriAA, 3-HPA und 3-HDiAA) mit allen Geschwindigkeitskonstanten erneut schätzt. Die finalen Geschwindigkeitskonstanten werden durch den Parametersatz festgelegt, der das geringste Residuum aufweist.

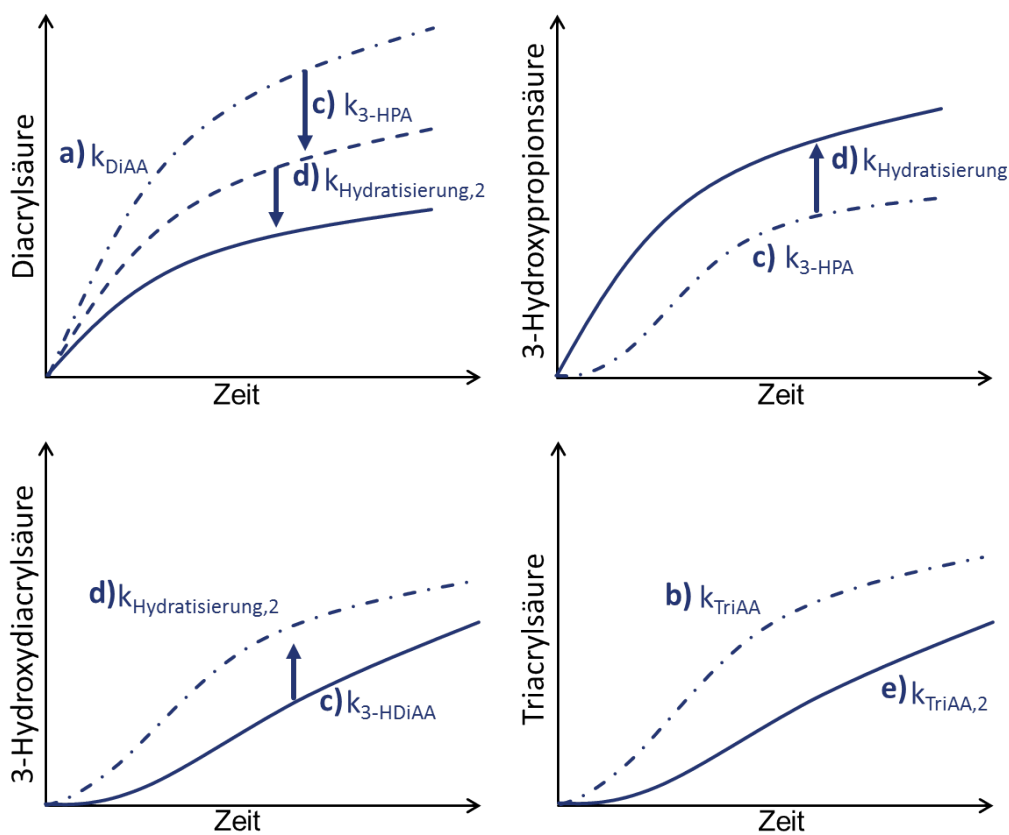


Abbildung 5.29: Einfluss der Geschwindigkeitskonstanten auf die Konzentrationsverläufe der jeweiligen Komponenten. Die Geschwindigkeitskonstante k_{DiAA} beschreibt die Reaktion zweier AA-Moleküle zu DiAA. Die Konstante k_{3-HPA} modelliert die saure Ester-Hydrolyse von DiAA zu 3-HPA und $k_{3-HDiAA}$ die von TriAA zu 3-HDiAA. Des Weiteren wird durch die Konstante k_{TriAA} die Bildung von TriAA durch die Reaktion von AA mit DiAA beschrieben. Bei hohen Wasserkonzentrationen wird zusätzlich $k_{Hydratisierung}$ (die Hydratisierung von AA zu 3-HPA), $k_{Hydratisierung,2}$ (die Hydratisierung von DiAA) und $k_{TriAA,2}$ (die Bildung von TriAA durch die Veresterung von DiAA und 3-HPA) berücksichtigt.

5.6.2 Reine Acrylsäure

In Reinsäure findet lediglich eine Oligomerisierung der AA zu DiAA und TriAA statt. Wie bereits in Abschnitt 5.5.1 beschrieben, wird die Bildung von DiAA als Reaktion 2. Ordnung angenommen analog zu Wampler und BASF ([Wam-1988, BAS-1997]). Zwar besitzt DiAA eine ausgeprägte Anlaufphase, jedoch kann in guter Übereinstimmung mit den Messwerten auf eine gesonderte Beschreibung der Anlaufphase verzichtet werden. Zur Modellierung liegt das Reaktionsnetz in Abbildung 5.30 zu Grunde.

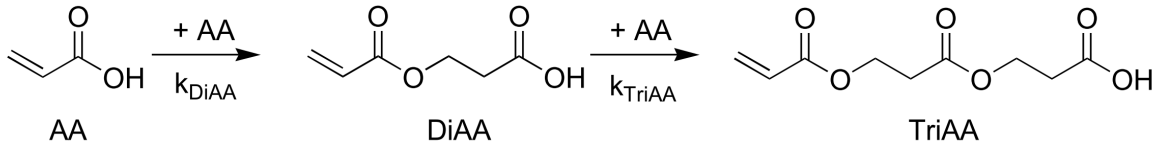


Abbildung 5.30: Reaktionsnetz zur Beschreibung der Nebenproduktbildung in Reinsäure.

Um bei höheren Temperaturen und Verweilzeiten die Abnahme der TriAA-Konzentration zu beschreiben, wird TetraAA in der Modellierung aufgenommen. Sie ist das Michael-Produkt aus TriAA und AA und wird mittels der in Abbildung 5.31 dargestellten Reaktion modelliert. Es ist zu beachten, dass ihre Konzentrationen in dieser Arbeit nicht vermessen ist, sondern durch die Abnahme an TriAA geschätzt wird.

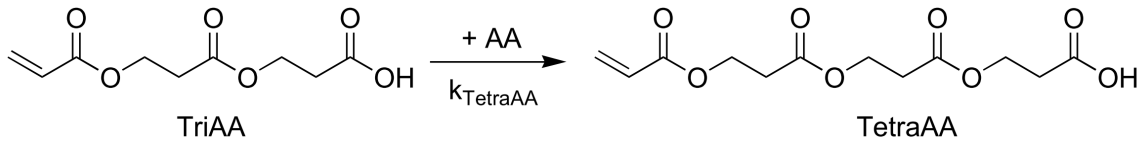


Abbildung 5.31: Reaktion zur Beschreibung des TriAA-Verbrauchs bei langen Verweilzeiten.

Im Folgenden sind die bei der Modellierung verwendeten Reaktionsgleichungen aufgeführt. Wie beschrieben werden drei Reaktionen angenommen.



$$r_{\text{DiAA}} = k_{\text{DiAA}} \cdot c^2(\text{AA}) \quad (5.4)$$

$$r_{\text{TriAA}} = k_{\text{TriAA}} \cdot c(\text{AA}) \cdot c(\text{DiAA}) \quad (5.5)$$

$$r_{\text{TetraAA}} = k_{\text{TetraAA}} \cdot c(\text{AA}) \cdot c(\text{TriAA}) \quad (5.6)$$

Durch die Aufstellung der Reaktionsgleichung ergeben sich folgende Differenzialgleichungen für die jeweilige Komponenten.

$$\begin{aligned}\frac{dc(\text{AA})}{dt} &= -2 \cdot r_{\text{DiAA}} - r_{\text{TriAA}} - r_{\text{TetraAA}} \\ &= -2 \cdot k_{\text{DiAA}} \cdot c^2(\text{AA}) - k_{\text{TriAA}} \cdot c(\text{AA}) \cdot c(\text{DiAA}) - k_{\text{TetraAA}} \cdot c(\text{AA}) \cdot c(\text{TriAA})\end{aligned}\quad (5.7)$$

$$\begin{aligned}\frac{dc(\text{DiAA})}{dt} &= r_{\text{DiAA}} - r_{\text{TriAA}} \\ &= k_{\text{DiAA}} \cdot c^2(\text{AA}) - k_{\text{TriAA}} \cdot c(\text{AA}) \cdot c(\text{DiAA})\end{aligned}\quad (5.8)$$

$$\begin{aligned}\frac{dc(\text{TriAA})}{dt} &= r_{\text{TriAA}} - r_{\text{TetraAA}} \\ &= k_{\text{TriAA}} \cdot c(\text{AA}) \cdot c(\text{DiAA}) - k_{\text{TetraAA}} \cdot c(\text{AA}) \cdot c(\text{TriAA})\end{aligned}\quad (5.9)$$

$$\begin{aligned}\frac{dc(\text{TetraAA})}{dt} &= r_{\text{TetraAA}} \\ &= k_{\text{TetraAA}} \cdot c(\text{AA}) \cdot c(\text{TriAA})\end{aligned}\quad (5.10)$$

Die durchgezogenen Linien in den Abbildungen stellen die Ergebnisse aus den Modellierungen dar. Wie zu erkennen ist, besteht eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messwerten und der Modellierung.

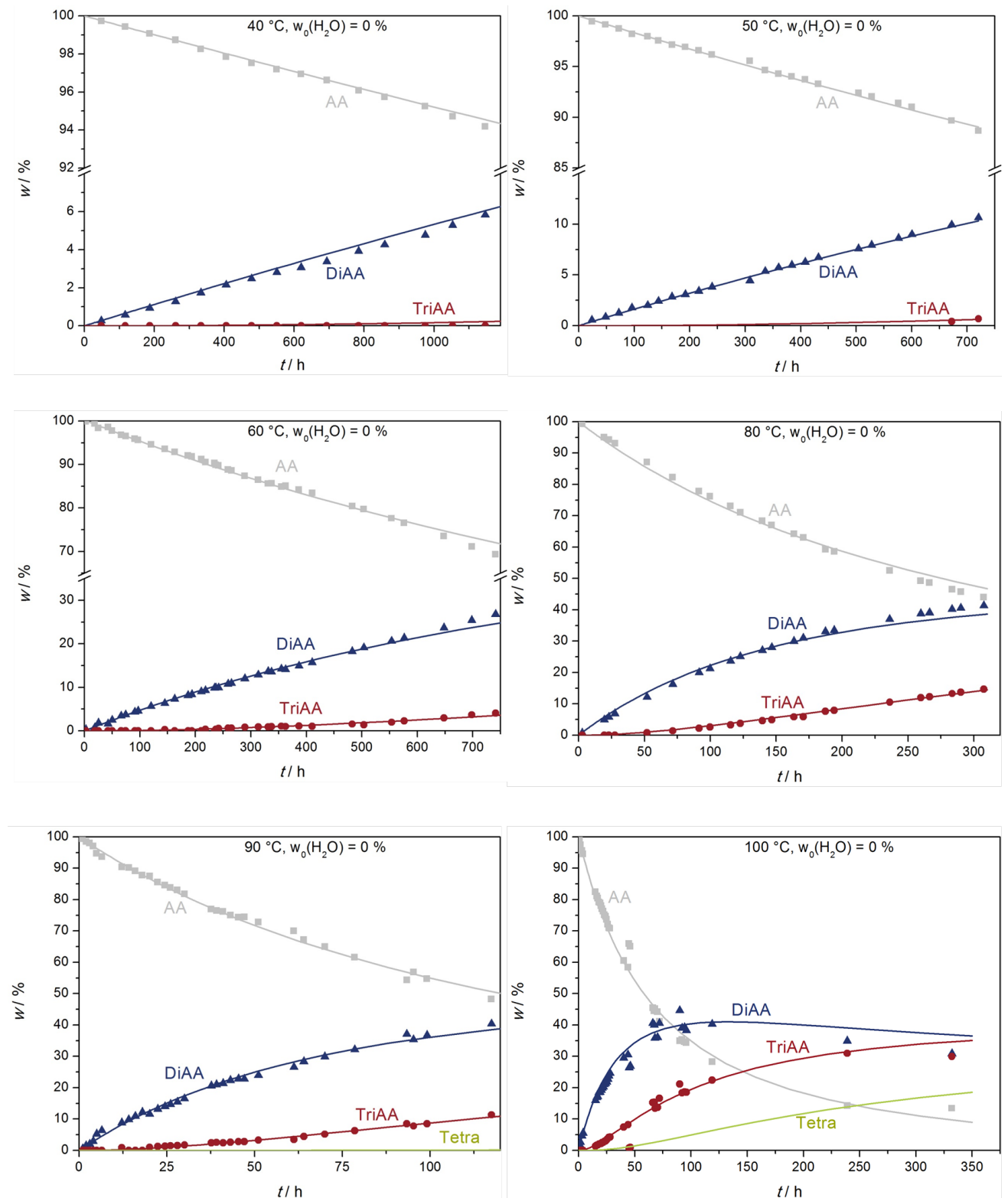


Abbildung 5.32: Massenprozent-/Zeit-Verlauf der Komponenten in Reinsäure, stabilisiert mit 200 ppm (g g^{-1}) MeHQ und 200 ppm (g g^{-1}) PTZ.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren der einzelnen Reaktionen werden die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten durch eine Arrhenius-Auftragung dargestellt.

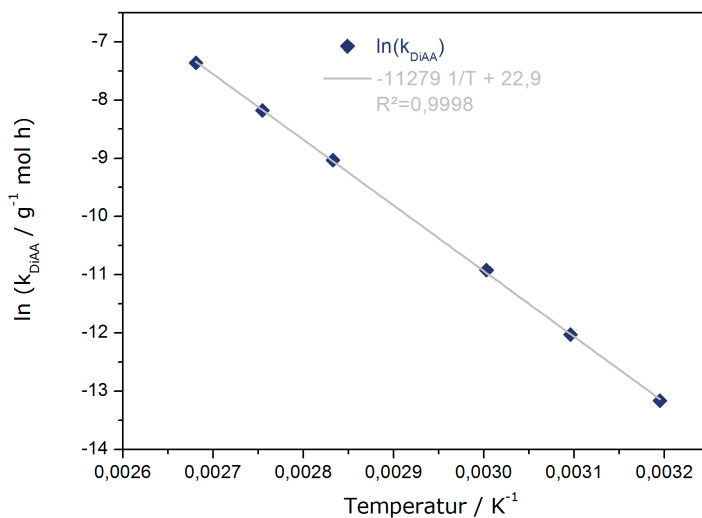


Abbildung 5.33: Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten für die DiAA-Bildung.

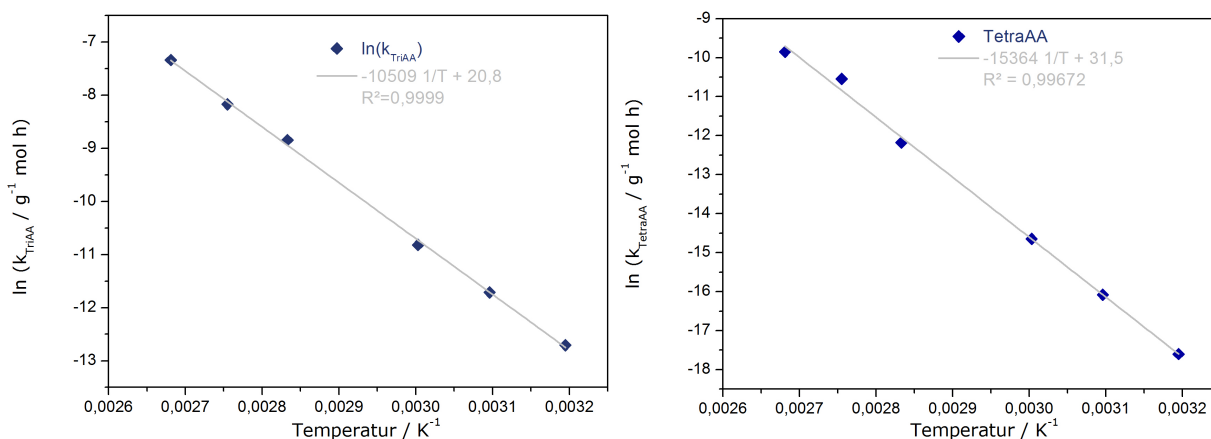


Abbildung 5.34: Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten für die TriAA- und TetraAA-Bildung.

Aus den Auftragungen ergeben sich für die jeweiligen Reaktionsschritte folgende Aktivierungsenergien:

Tabelle 5.4: Aktivierungsenergien der Nebenreaktionen in reiner Acrylsäure.

k_i	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	A	R^2
k_{DiAA}	93	22,9	0,9998
k_{TriAA}	91	20,8	0,9991
k_{Tetra}	128	31,5	0,9974

5.6.3 Mischung von Acrylsäure mit bis zu 30 % (g g⁻¹) Wasser

Durch die Zugabe von Wasser bildet sich im System zusätzlich 3-HPA und 3-HDiAA (vergleiche Abschnitt 5.1). Die Komponente TetraAA ist unter diesen Bedingungen nicht mehr für die Modellierung notwendig. Wie in Abschnitt 5.5 beschrieben wird in dieser Arbeit festgestellt, dass sich 3-HPA durch eine saure Ester-Hydrolyse aus DiAA bildet. Dabei wird ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung bezüglich jeder Komponente angenommen. Die Bildung von 3-HDiAA wird ebenfalls durch eine saure Ester-Hydrolyse von TriAA angesetzt.

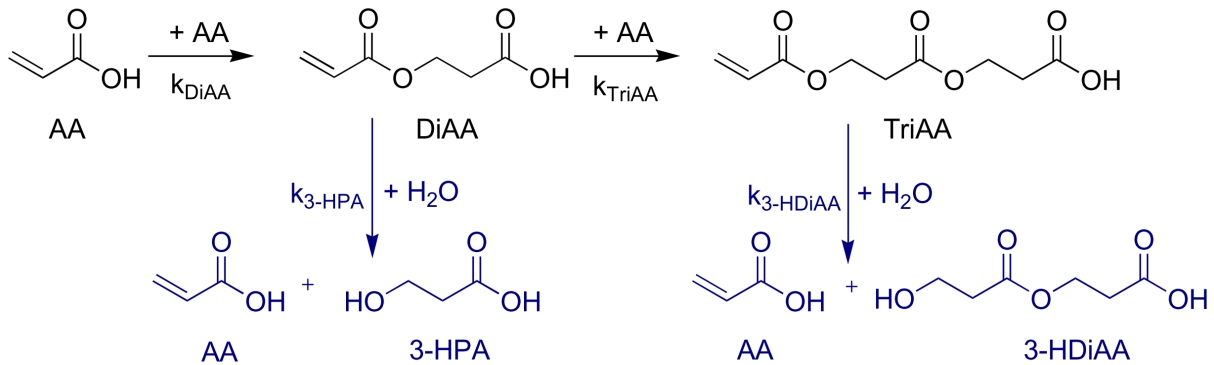


Abbildung 5.35: Reaktionsnetz von Acrylsäure bei Anwesenheit von Wasser.

Die hierbei verwendeten Reaktionen und Gleichungen sind im Folgenden dargestellt.



$$r_{DiAA} = k_{DiAA} \cdot c^2(AA) \quad (5.15)$$

$$r_{TriAA} = k_{TriAA} \cdot c(AA) \cdot c(DiAA) \quad (5.16)$$

$$r_{3-HPA} = k_{3-HPA} \cdot c(DiAA) \cdot c(H_2O) \quad (5.17)$$

$$r_{3-HDiAA} = k_{3-HDiAA} \cdot c(TriAA) \cdot c(H_2O) \quad (5.18)$$

Somit ergeben sich folgendes gekoppeltes Differenzialgleichungssystem.

$$\begin{aligned}
 \frac{dc(AA)}{dt} &= -2 \cdot r_{DiAA} - r_{TriAA} + r_{3-HPA} + r_{3-HDiAA} \\
 &= -2 \cdot k_{DiAA} \cdot c^2(AA) - k_{TriAA} \cdot c(AA) \cdot c(DiAA) \\
 &\quad + k_{3-HPA} \cdot c(DiAA) \cdot c(H_2O) + k_{3-HDiAA} \cdot c(TriAA) \cdot c(H_2O)
 \end{aligned} \tag{5.19}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dc(DiAA)}{dt} &= r_{DiAA} - r_{3-HPA} - r_{TriAA} \\
 &= k_{DiAA} \cdot c^2(AA) - k_{3-HPA} \cdot c(DiAA) \cdot c(H_2O) - k_{TriAA} \cdot c(AA) \cdot c(DiAA)
 \end{aligned} \tag{5.20}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dc(TriAA)}{dt} &= r_{TriAA} - r_{3-HDiAA} \\
 &= k_{TriAA} \cdot c(AA) \cdot c(DiAA) - k_{3-HDiAA} \cdot c(TriAA) \cdot c(H_2O)
 \end{aligned} \tag{5.21}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dc(3-HPA)}{dt} &= r_{3-HPA} \\
 &= k_{3-HPA} \cdot c(DiAA) \cdot c(H_2O)
 \end{aligned} \tag{5.22}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dc(3-HDiAA)}{dt} &= r_{3-HDiAA} \\
 &= k_{3-HDiAA} \cdot c(TriAA) \cdot c(H_2O)
 \end{aligned} \tag{5.23}$$

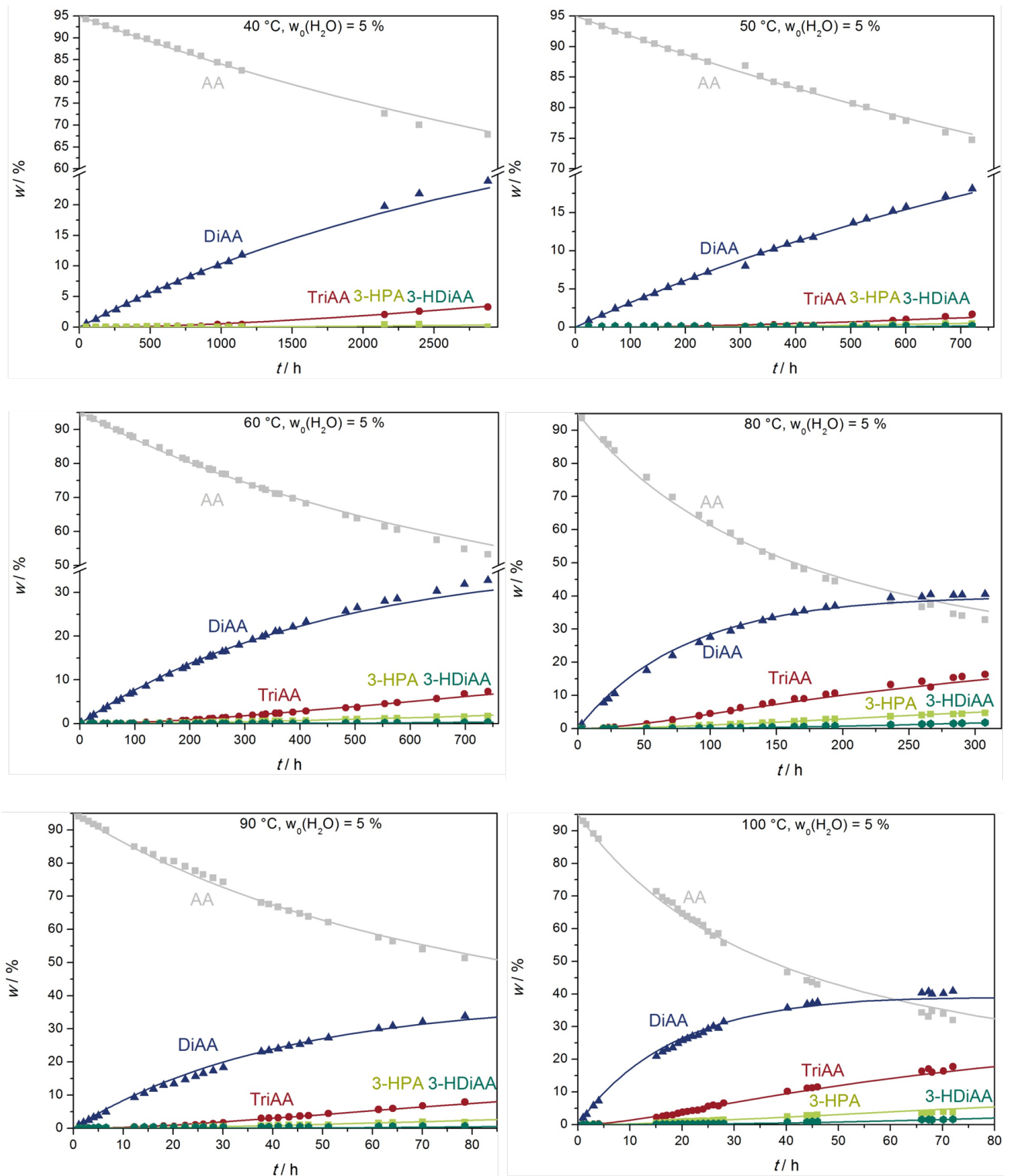


Abbildung 5.36: Massenprozent-/Zeit-Verlauf der 5 % (g g^{-1})igen wässrigen Acrylsäure Mischungen, stabilisiert mit je 200 ppm (g g^{-1}) von MeHQ und PTZ.

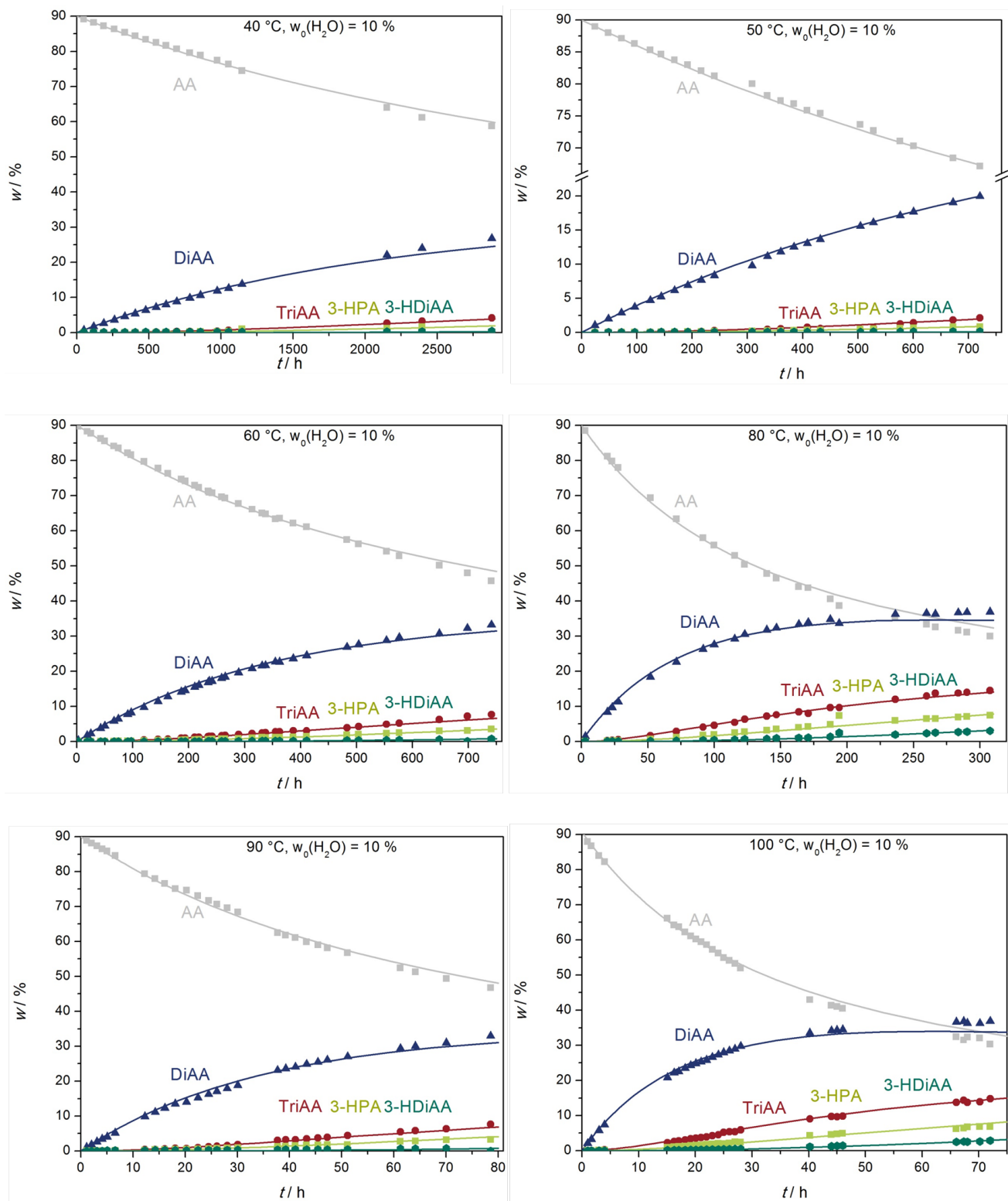


Abbildung 5.37: Massenprozent-/Zeit-Verlauf der 10 % (g g^{-1})igen wässrigen Acrylsäure Mischungen, stabilisiert mit je 200 ppm (g g^{-1}) von MeHQ und PTZ.

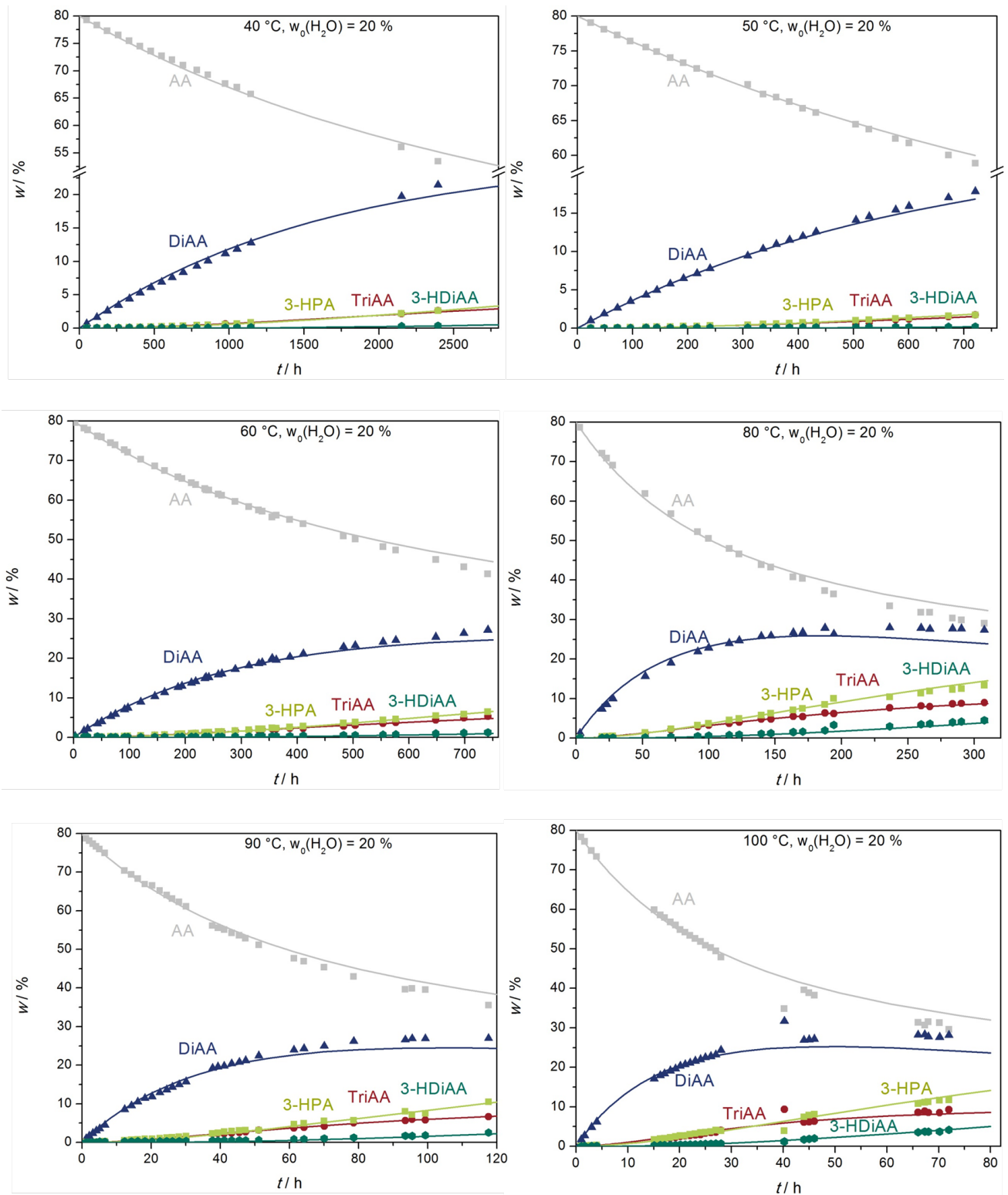


Abbildung 5.38: Massenprozent-/Zeit-Verlauf der 20 % (g g⁻¹)igen wässrigen Acrylsäure Mischungen, stabilisiert mit je 200 ppm (g g⁻¹) von MeHQ und PTZ.

Wie zu erkennen ist, zeigen die modellierten Konzentrationsverläufe wieder eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Diese Übereinstimmung unterstützt das vorgeschlagene Reaktionsnetz.

Tabelle 5.5: Aktivierungsenergien der Nebenreaktionen in Acrylsäure mit 5 % (g g⁻¹) Wasser.

k_i	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	A	R^2
k_{DiAA}	67,1	14,4	0,9732
k_{TriAA}	66,3	14,1	0,9736
k_{3-HPA}	59,4	12,5	0,9632
$k_{3-HDiAA}$	68,5	15,6	0,9758

Tabelle 5.6: Aktivierungsenergien der Nebenreaktionen in Acrylsäure mit 10 % (g g⁻¹) Wasser.

k_i	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	A	R^2
k_{DiAA}	80,5	19,0	0,9994
k_{TriAA}	79,5	18,8	0,9981
k_{3-HPA}	75,6	17,7	0,9979
$k_{3-HDiAA}$	75,7	17	0,9991

Tabelle 5.7: Aktivierungsenergien der Nebenreaktionen in Acrylsäure mit 20 % (g g⁻¹) Wasser.

k_i	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	A	R^2
k_{DiAA}	78,1	18,4	0,9990
k_{TriAA}	78,7	18,3	0,9984
k_{3-HPA}	74,6	17,5	0,9986
$k_{3-HDiAA}$	70,6	16,2	0,9903

5.6.4 Mischung von Acrylsäure ab 30 % (g g⁻¹) Wasser

Bei einem Wassergehalt von mindestens 30 % (g g⁻¹) lassen sich die Konzentrationsverläufe nicht mehr alleine durch das vorgestellte Modell wiedergeben. Die AA-, DiAA- und 3-HPA-Konzentrationen können hiermit nur noch stark fehlerbehaftet beschrieben werden. Dies lässt sich vermutlich dadurch erklären, dass die 3-HPA-Bildung nicht mehr ausschließlich über die saure Ester-Hydrolyse von DiAA stattfindet. Denn bei zusätzlicher Berücksichtigung der Hydratisierung von AA zu 3-HPA im Reaktionsnetz (Abbildung 5.39), lassen sich die Konzentrationsverläufe von 3-HPA sehr gut beschreiben. In Abschnitt 5.6.5 ist dargestellt, zu welchen Anteilen sich 3-HPA durch die Ester-Hydrolyse und die Hydratisierung bildet.

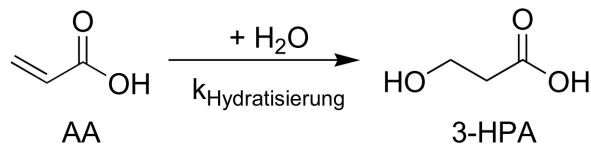


Abbildung 5.39: Hydratisierung von AA, welche ab 30 % (g g⁻¹) und 80 °C berücksichtigt wird.

Auch die Bildung der 3-HDiAA lässt sich nicht mehr ausschließlich über die saure Ester-Spaltung von TriAA erklären. Durch die Berücksichtigung einer Hydratisierung von DiAA zu 3-HDiAA im Modell (Abbildung 5.40) können die gemessenen 3-HDiAA-Verläufe gut beschrieben werden.

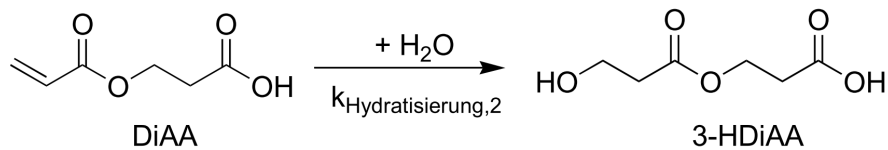


Abbildung 5.40: Hydratisierung von DiAA, welche ab 30 % (g g⁻¹) und 80 °C berücksichtigt wird.

Des Weiteren wird das Modell um eine zusätzliche Reaktion erweitert, da die Bildung von TriAA nicht mehr ausschließlich durch die Michael-Addition erklärbar ist. Aus den Modellierungen geht hervor, dass die TriAA-Bildung verzögert einsetzt. Daher wird eine saure Veresterung von 3-HPA und DiAA zu TriAA eingebaut, welche die Verläufe gut wiedergibt.

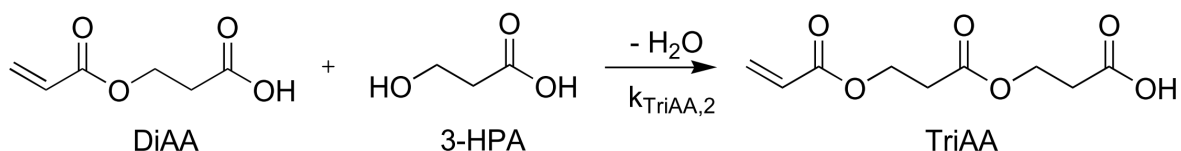


Abbildung 5.41: Veresterung von 3-HPA und DiAA zu TriAA.

In Abbildung 5.42 ist das komplette verwendete Reaktionsnetz vorgestellt.

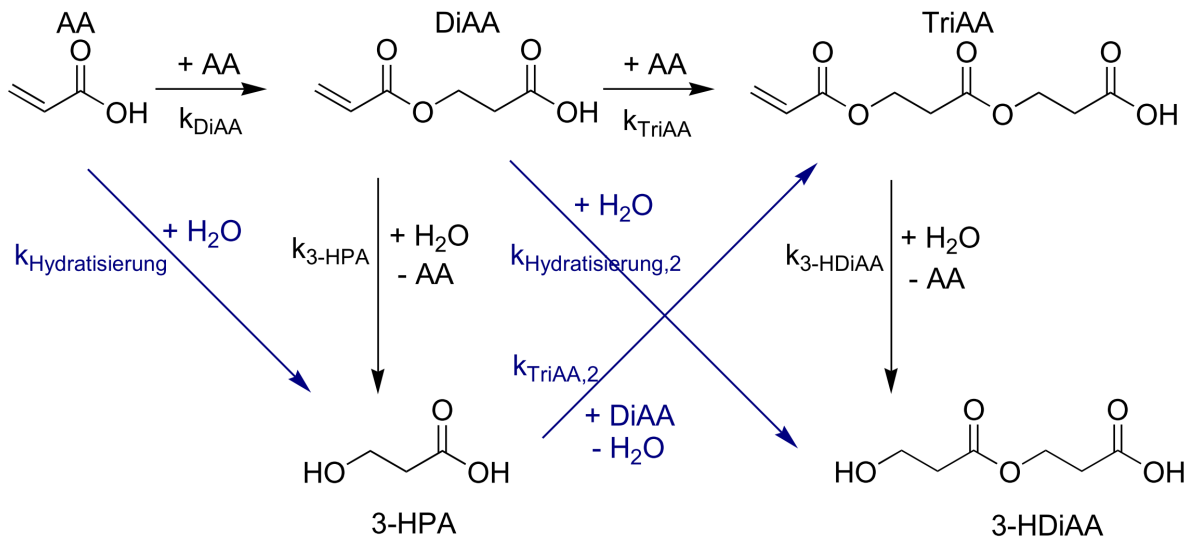


Abbildung 5.42: Reaktionsnetz von AA ab 30 % ($g\ g^{-1}$) Wasser.

Die verwendeten Reaktionen und Gleichungen sind im Folgenden zusammengefasst:



$$r_{DiAA} = k_{DiAA} \cdot c^2(AA) \quad (5.31)$$

$$r_{TriAA} = k_{TriAA} \cdot c(AA) \cdot c(DiAA) \quad (5.32)$$

$$r_{3-HPA} = k_{3-HPA} \cdot c(DiAA) \cdot c(H_2O) \quad (5.33)$$

$$r_{3-HDiAA} = k_{3-HDiAA} \cdot c(TriAA) \cdot c(H_2O) \quad (5.34)$$

$$r_{Hydratisierung} = k_{Hydratisierung} \cdot c(3-HPA) \cdot c(H_2O) \quad (5.35)$$

$$r_{Hydratisierung,2} = k_{Hydratisierung,2} \cdot c(3-HDiAA) \cdot c(H_2O) \quad (5.36)$$

$$r_{TriAA,2} = k_{TriAA,2} \cdot c(3-HPA) \cdot c(DiAA) \quad (5.37)$$

$$\begin{aligned}
\frac{dc(\text{AA})}{dt} &= -2 \cdot r_{\text{DiAA}} - r_{\text{TriAA}} + r_{3\text{-HPA}} + r_{3\text{-HDiAA}} - r_{\text{Hydratisierung}} \\
&= -2 \cdot k_{\text{DiAA}} \cdot c^2(\text{AA}) - k_{\text{TriAA}} \cdot c(\text{AA}) \cdot c(\text{DiAA}) \\
&+ k_{3\text{-HPA}} \cdot c(\text{DiAA}) \cdot c(\text{H}_2\text{O}) + k_{3\text{-HDiAA}} \cdot c(\text{TriAA}) \cdot c(\text{H}_2\text{O}) \\
&- k_{\text{Hydratisierung}} \cdot c(3\text{-HPA}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})
\end{aligned} \tag{5.38}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dc(\text{DiAA})}{dt} &= r_{\text{DiAA}} - r_{\text{TriAA}} - r_{3\text{-HPA}} - r_{\text{TriAA},2} \\
&= k_{\text{DiAA}} \cdot c^2(\text{AA}) - k_{\text{TriAA}} \cdot c(\text{AA}) \cdot c(\text{DiAA}) \\
&- k_{3\text{-HPA}} \cdot c(\text{DiAA}) \cdot c(\text{H}_2\text{O}) - k_{\text{TriAA},2} \cdot c(3\text{-HPA}) \cdot c(\text{DiAA})
\end{aligned} \tag{5.39}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dc(\text{TriAA})}{dt} &= r_{\text{TriAA}} + r_{\text{TriAA},2} - r_{3\text{-HDiAA}} \\
&= k_{\text{TriAA}} \cdot c(\text{AA}) \cdot c(\text{DiAA}) + k_{\text{TriAA},2} \cdot c(3\text{-HPA}) \cdot c(\text{DiAA}) \\
&- k_{3\text{-HDiAA}} \cdot c(\text{TriAA}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})
\end{aligned} \tag{5.40}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dc(3\text{-HPA})}{dt} &= r_{3\text{-HPA}} + r_{\text{Hydratisierung}} - r_{\text{TriAA},2} \\
&= k_{3\text{-HPA}} \cdot c(\text{DiAA}) \cdot c(\text{H}_2\text{O}) + k_{\text{Hydratisierung}} \cdot c(3\text{-HPA}) \cdot c(\text{H}_2\text{O}) \\
&- k_{\text{TriAA},2} \cdot c(3\text{-HPA}) \cdot c(\text{DiAA})
\end{aligned} \tag{5.41}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dc(3\text{-HDiAA})}{dt} &= r_{3\text{-HDiAA}} + r_{\text{Hydratisierung},2} \\
&= k_{3\text{-HDiAA}} \cdot c(\text{TriAA}) \cdot c(\text{H}_2\text{O}) + k_{\text{Hydratisierung},2} \cdot c(3\text{-HDiAA}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})
\end{aligned} \tag{5.42}$$

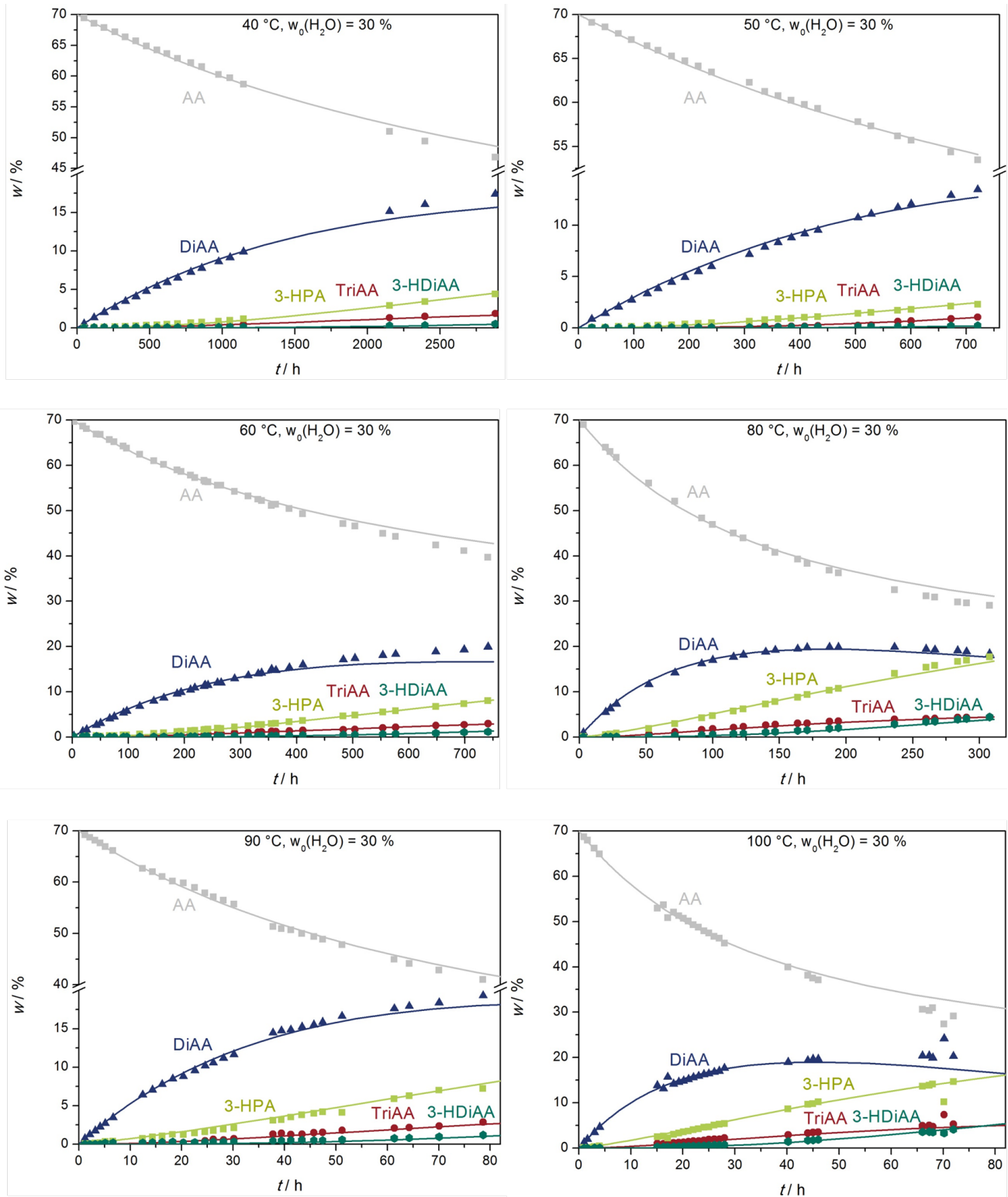


Abbildung 5.43: Massenprozent-/Zeit-Verlauf der 30 % (g g^{-1})igen wässrigen Acrylsäure Mischungen, stabilisiert mit je 200 ppm (g g^{-1}) von MeHQ und PTZ.

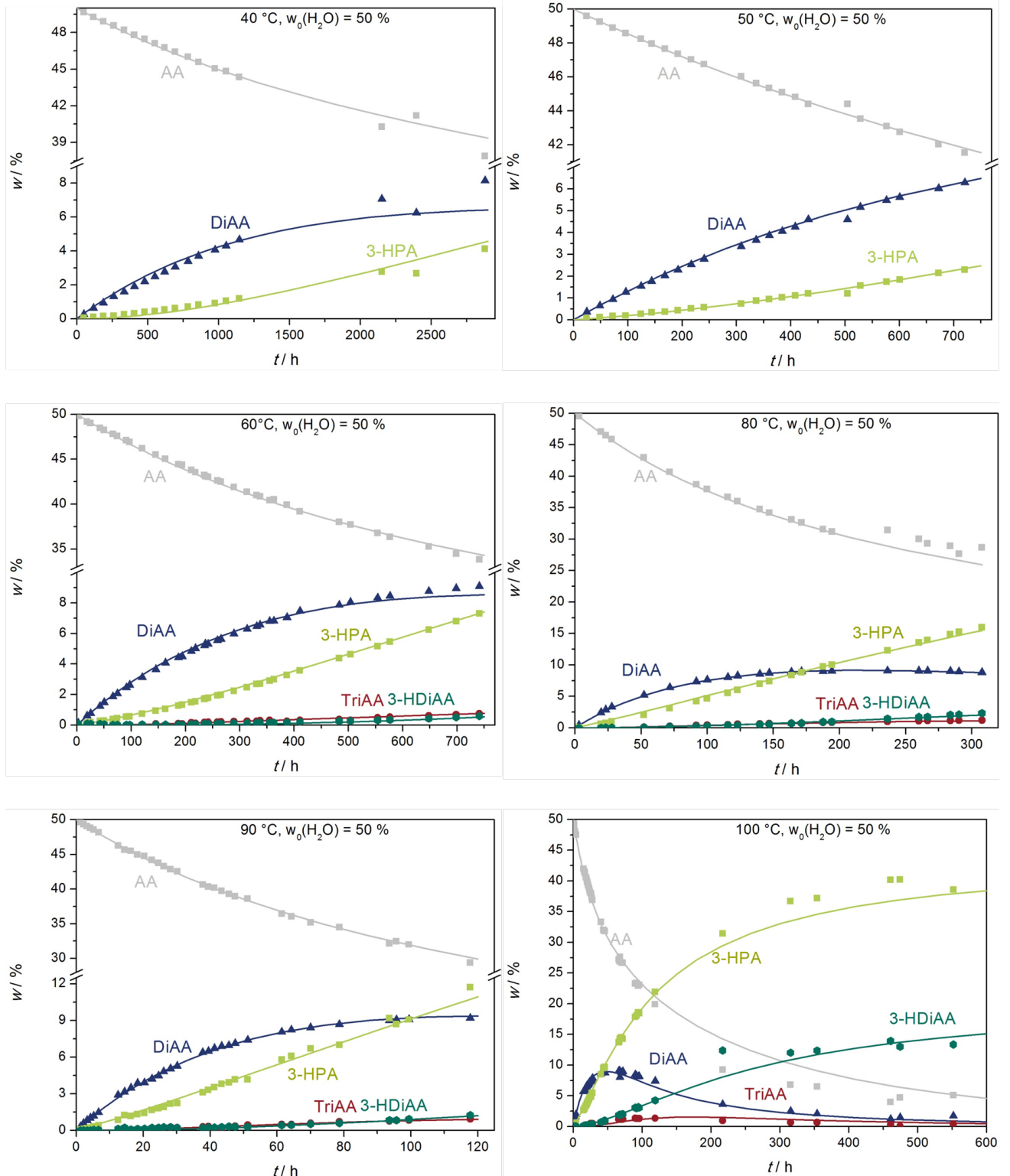


Abbildung 5.44: Massenprozent-/Zeit-Verlauf der 50 % (g g^{-1})igen wässrigen Acrylsäure Mischungen, stabilisiert mit je 200 ppm (g g^{-1}) von MeHQ und PTZ.

Auch hier ist wieder eine sehr gute Übereinstimmung der modellierten Ergebnisse mit den Messergebnissen zu erkennen, welche die vorgeschlagenen Reaktionswege unterstützen.

Tabelle 5.8: Aktivierungsenergien der Nebenreaktionen in Acrylsäure mit 30 % (g g⁻¹) Wasser.

k_i	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	A	R^2
k_{DiAA}	75,1	17,3	0,9988
k_{TriAA}	79,0	18,1	0,9969
k_{3-HPA}	64,2	13,7	0,9901
$k_{3-HDiAA}$	69,9	17,7	0,9910
$k_{TriAA,2}$	78,0	19,1	0,9788
$k_{Hydratisierung}$	84,0	17,8	0,9999

Tabelle 5.9: Aktivierungsenergien der Nebenreaktionen in Acrylsäure mit 50 % (g g⁻¹) Wasser.

k_i	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	A	R^2
k_{DiAA}	72,6	16,2	0,9981
k_{TriAA}	72,1	15,6	0,9987
k_{3-HPA}	59,3	11,7	0,9680
$k_{3-HDiAA}$	54,2	11,7	0,9580
$k_{TriAA,2}$	64,1	14,3	1
$k_{Hydratisierung}$	91,6	21,5	0,9934
$k_{Hydratisierung,2}$	92,4	20,5	0,8314

5.6.5 Differenzierung der 3-Hydroxypropionsäure-Bildung

Wie in Abschnitt 5.6.4 gezeigt wurde, ist es sehr wahrscheinlich, dass sich 3-HPA bei Wasserkonzentrationen ab 30 % (g g^{-1}) sowohl durch eine Hydratisierung als auch durch eine saure Ester-Spaltung bildet. In Abbildung 5.45 ist dargestellt, wie hoch der Anteil der jeweiligen Reaktion an der Gesamtkonzentration an 3-HPA ist.

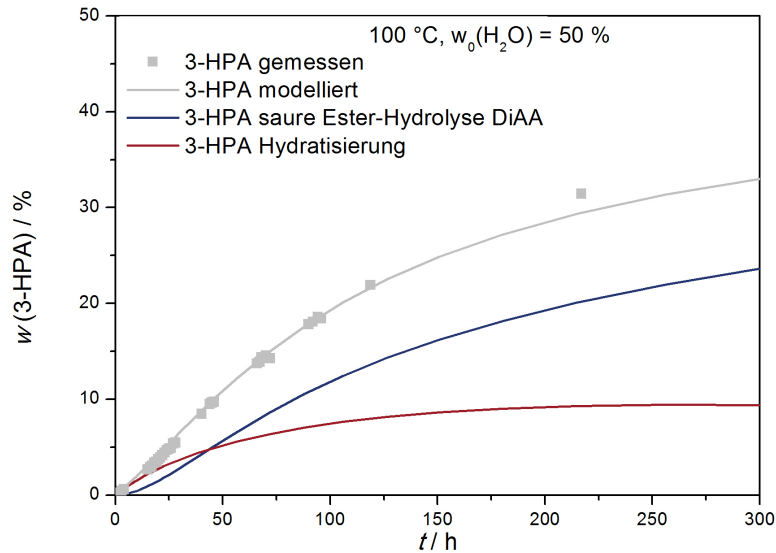


Abbildung 5.45: Gemessene und modellierte 3-HPA-Bildung bei 100 °C und 50 % (g g^{-1}) Wasser (grau), Anteil der sauren Ester-Hydrolyse aus DiAA (blau), Anteil der Hydratisierung aus AA (rot).

Zu erkennen ist, dass die Bildung von 3-HPA innerhalb der ersten Stunden durch die Hydratisierung begründet ist. Mit fortschreitender Verweilzeit nimmt der Anteil der Hydratisierung aus AA jedoch ab, da diese in der zweiten Hauptreaktion zu DiAA und TriAA umgesetzt wird. Dadurch nimmt die AA Konzentration bei längeren Reaktionszeiten entsprechend ab. Bei längeren Verweilzeiten findet daher die Bildung von 3-HPA durch eine saure Ester-Hydrolyse statt. Diese ist somit ursächlich für die hohen Umsätze zu 3-HPA.

5.7 Adiabatischer Temperaturverlauf

Bei der Firma Nippon Shokubai in Japan ist am 29. September 2012 um 14:35 ein Feuer an einem Zwischenlagertank aufgetreten. Dieser Tank, mit einem Volumen von 70 m^3 , war mit Restflüssigkeit aus der Acrylsäure-Rektifikationsanlage gefüllt. Das Feuer breitete sich auf Nachbargebäude und -anlagen, sowie auf nebenstehende Acrylsäure- und den Toluol-Lagertank aus. Bei dem Brand wurden umliegenden Anlagen stark beschädigt und es starb ein Feuerwehrmann und 37 weitere Menschen wurden verletzt [Nip-2012]. In dem Unfallbericht wurde die Oligomerisierung zu DiAA und TriAA als ein Hauptargument für die starke Erhitzung des Tanks herangezogen. Der Verlauf der Oligomerisierungsprodukte unter adiabatischen Verhältnissen wird mit den in dieser Arbeit bestimmten kinetischen Daten nachvollzogen. Hierbei wird ein adiabatisches System angenommen und die Reaktionsenthalpie der DiAA- und der TriAA-Bildung wird mit einem Wert von $-20,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ angesetzt [Nip-2012].

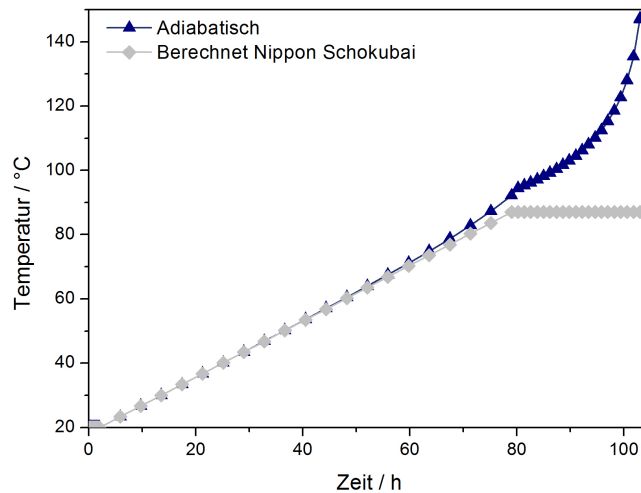


Abbildung 5.46: Temperaturverlauf des Unfallberichts von Nippon Shokubai (grau) und adiabatischer Temperaturverlauf mit Bildungsenthalpie der Oligomere (blau).

In der Abbildung 5.46 ist der geschätzte Temperaturverlauf des Tanks aus dem Unfallbericht in grau dargestellt. Hierbei wurde der Temperaturverlauf mit Hilfe eines Computational Fluid Dynamics-Programms nachträglich aufgrund des Tathergangs geschätzt [Nip-2012]. Die Temperaturerhöhung durch die Oligomerisierung bleibt dabei jedoch unberücksichtigt. Um die Bildung der Oligomere abzuschätzen, werden die aus dieser Arbeit bestimmten Geschwindigkeitskonstanten verwendet. Wie zu erkennen ist, tritt die Temperaturerhöhung durch die Oligomerisierung erst oberhalb von 80 °C auf. Danach steigt die Temperatur innerhalb von 20 h um 55 °C an, was alleine auf die Oligomerisierung zurückzuführen ist. Die gebildeten Oligomere leisten im Modell durch die Bildungsenthalpie wiederum einen Beitrag zur Erwärmung des Tanks. Somit steigt während der *IP* die Temperatur in einem adiabatischen System bei dem verwendeten Szenario auf bis auf 147 °C an, was den Dampfdruck des Gemisches erhöht. Durch die starke Erwärmung ist von einer deutlichen Verkürzung der *IP* auszugehen, welche in der Arbeit von *Brand* durch eine exponentielle Gleichung beschrieben werden konnte [Bra-2011]. Somit kann tatsächlich die Nebenproduktbildung als eine Ursache für das Eintreten der Polymerisation herangezogen werden.

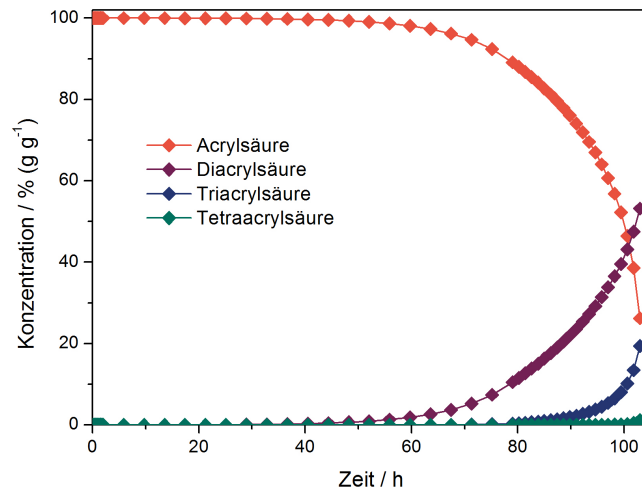


Abbildung 5.47: Konzentrationsverlauf von Acrylsäure und der Nebenprodukte unter adiabatischen Bedingungen.

Der unter den adiabatischen Bedingungen simulierte Konzentrationsverlauf der Nebenprodukte ist in Abbildung 5.47 dargestellt. Dabei wird angenommen, dass zu Beginn im Tank keine Oligomere vorhanden waren. Da die AA jedoch aus einer Destillation stammte, lässt sich ein gewisser Anfangsgehalt an Oligomeren nicht ausschließen. Im vorliegenden Szenario verbrauchen sich insgesamt 73 % Acrylsäure und es bilden sich 53 % Diacrylsäure, 19 % Triacrylsäure und 1 % Tetraacrylsäure.

6 Ergebnisse der Restabilisierung

In diesem Kapitel wird die Effizienz des Restabilisators RESTABTM zum Abfangen einer bereits ange-
laufenen radikalischen Polymerisation untersucht.

Zunächst wird in Abschnitt 6.1 die *IP* von GAA versetzt mit RESTABTM vermessen. In den folgenden
Abschnitten wird auf die Restabilisierung zur Unterdrückung einer anlaufenden Polymerisation mit
RESTABTM eingegangen. Für die Untersuchungen ist eine kontrollierte Initiierung von AA unabdingbar,
um den vorhandenen Stabilisator (200 ppm (g g^{-1}) MeHQ) zu überfahren und die *IP*'s zu verkürzen.
Hierzu werden zunächst orientierende Versuche mit Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) als Initiator durch-
geführt, um die Anwendbarkeit der aufgestellten Restabilisierung-Anlage zu prüfen. Anschließend wird
die Restabilisierung von unterschiedlichen wässrigen Acrylsäuremischungen untersucht, welche in der
Industrie vorkommen. Weiterhin wird die Restabilisierung bei verschiedenen Temperaturen ab 50 °C
durchgeführt, um die nötige Menge einer erfolgreichen Restabilisierung auf 35 °C zu extrapolieren.
Zudem wird die Restabilisierung bei unterschiedlichen Initiator-Konzentrationen vorgestellt, um die
Polymerisation bei niedrigen Temperaturen einzuleiten. Zuletzt wird der Einfluss von Magerluft auf die
Restabilisierung untersucht.

Durch diese Ergebnisse wird ermittelt, welche Einflüsse entscheidend für die Restabilisierung mit
RESTABTM sind. Weiterhin werden mit Hilfe dieser Untersuchungen sicherheitsrelevante Eingreifgren-
zen für die durchgeführten Restabilisierungsszenarien ausgearbeitet.

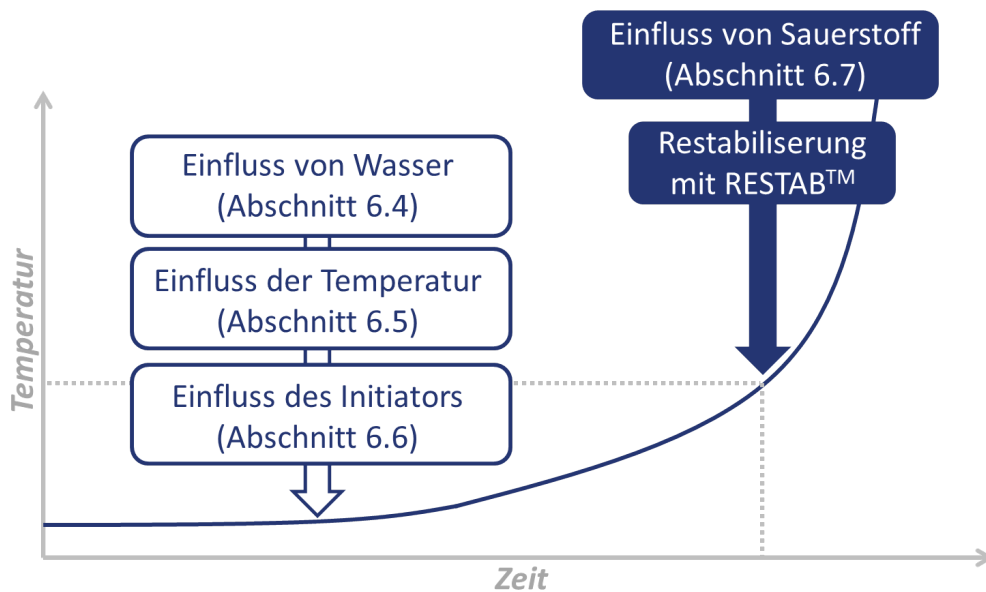


Abbildung 6.1: Untersuchung der Einflussfaktoren und der Effektivität einer Restabilisierung mit RESTABTM.

6.1 Bestimmung der Inhibierungsperiode

Kommt es in der industriellen Praxis beispielsweise aufgrund eines technischen Defekts oder eines umliegenden Feuers zur Erhitzung des Tanks, kann diesem RESTABTM zugesetzt werden. Bei einem 100 m³ Tank ist die Zugabe von 50 kg RESTABTM vorgesehen [Res-2006]. Wird die Dichte von Arcylsäure mit 1,05 cm³ g⁻¹ angenommen, so ergibt sich eine Mindestkonzentration von 476 ppm (g g⁻¹) (somit 167 ppm (g g⁻¹) PTZ, 23,4 ppm (g g⁻¹) MeHQ). Es stellt sich die Frage, wie lange eine Polymerisation bei andauernder Wärmezuführung durch die eingesetzte Menge an RESTABTM verhindert werden kann. Hierzu wird die Inhibierungsperiode, also die Zeit bis zur eintretenden Polymerisation, von GAA versetzt mit 476 ppm (g g⁻¹) RESTABTM bestimmt. Dazu werden die Versuche, wie in Abschnitt 4.2 erläutert, in Glasampullen durchgeführt und zur Temperierung in einem 100 °C heißen Heizblock platziert.

In der Industrie wird üblicherweise als Trägergas für das Einmischen der RESTABTM-Lösung Magerluft eingesetzt (Abschnitt 3.6.2), welche aus 5 % (L L⁻¹) Sauerstoff und 95 % (L L⁻¹) Stickstoff besteht. Als Inhibierungsperiode ergibt sich unter diesen Bedingungen eine Zeitspanne von 92 h ± 7 h. Wird der Sauerstoffanteil im Trägergasmedium variiert, verändert sich auch die Inhibierungsperiode, was in folgender Abbildung 6.2 dargestellt ist.

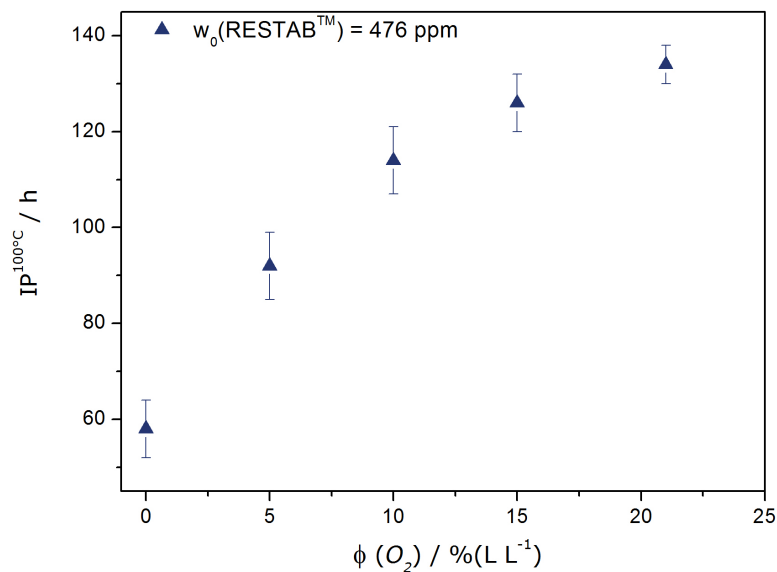


Abbildung 6.2: Inhibierungsperiode von GAA versetzt mit 476 ppm (g g⁻¹) RESTABTM bei unterschiedlicher Sauerstoffsättigung.

Wie zu erkennen ist, nimmt die Inhibierungsperiode mit steigendem Sauerstoffanteil im Sättigungsgas zu. Bei der Verwendung von Phenothiazin als Stabilisator für AA wird in der Literatur ein Stabilitätsmaximum bei niedrigen Sauerstoffanteilen gefunden [Har-2012]. Dass dieses Stabilitätsmaximum in den Messungen in dieser Arbeit nicht zu erkennen ist, liegt am Co-Stabilisator MeHQ. Dieser ist bereits zu 200 ppm (g g⁻¹) in GAA vorhanden und wird durch die Zugabe von RESTABTM nochmals um 23,4 ppm erhöht. In Verbindung mit Sauerstoff wirkt MeHQ als Retarder, wodurch die kontinuierliche Stabilitätszunahme bei steigendem Sauerstoffanteil erklärt wird.

6.2 Validierung der isoperibolen Reaktoren zur Restabilisierung

Die Versuche zur Notfallstabilisierung in den folgenden Abschnitten werden mit den in Abschnitt 4.3 vorgestellten, isoperibol betriebenen Reaktoren durchgeführt. Zur Erprobung dieser Reaktoren werden zunächst Versuche mit Stickstoff gesättigter GAA und AIBN als Initiator bei 45 °C durchgeführt. In Abbildung 6.3 sind die entstehenden Polymerisationsverläufe bei unterschiedlichen Gewichtsanteilen an AIBN dargestellt.

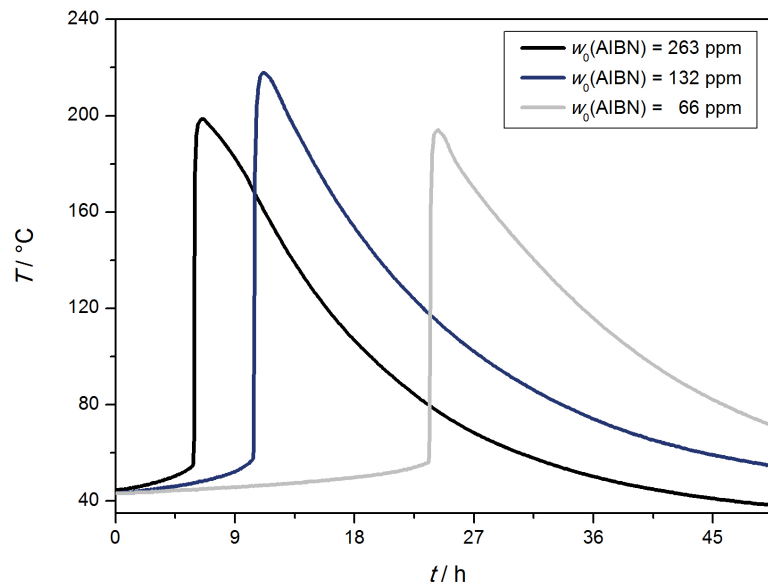


Abbildung 6.3: Temperaturverlauf der Polymerisationen von GAA und unterschiedlichen AIBN-Konzentrationen bei 45 °C.

Der Temperaturverlauf der Messungen lässt sich in verschiedene Bereiche unterteilen, wie in Abbildung 6.4 dargestellt ist. Die Zeitspanne vom Erreichen der Solltemperatur bis zum ersten Temperaturanstieg wird als Inhibierungsperiode und die anschließende Zeitspanne bis zum maximalen Temperaturanstieg als Anlaufphase bezeichnet.

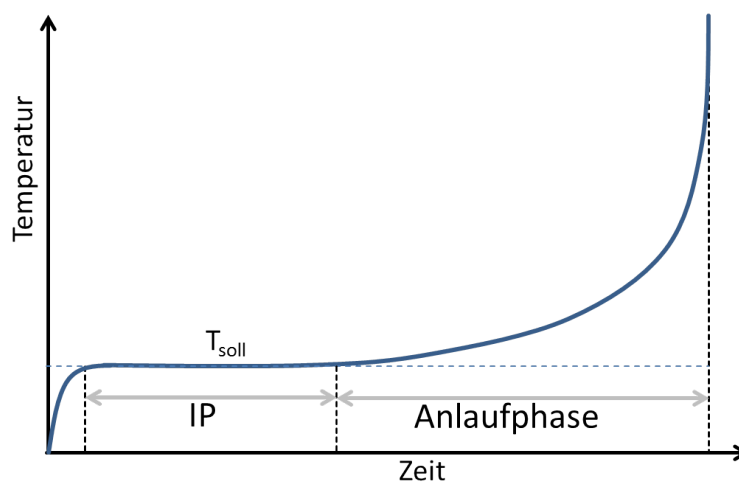


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung der Definition von der IP sowie der Anlaufphase.

Bei allen Messungen ist ein steiler, fast vertikaler Temperaturanstieg innerhalb von Sekunden ab 55 °C zu erkennen. Hierbei nimmt die Anlaufphase mit steigender Initiatormenge ab. Dies kann durch verschiedene Effekte begründet werden:

- 1) Den verstärkten Zerfall von Peroxiden, wie in Abschnitt 3.3 erläutert,
- 2) den Verbrauch des Inhibitors MeHQ,
- 3) den erhöhten Initiatorzerfall aufgrund der gesteigerten Temperatur sowie
- 4) den Gel-Effekt, welcher jedoch aufgrund der bis dahin geringen Umsätze eine untergeordnete Rolle spielt (Abschnitt 3.2.1).

Zur Bestimmung einer geeigneten Initiator-Konzentration an AIBN, welche für die Restabilisierungsversuche in diesem Abschnitt verwendet werden kann, ist die Inhibierungsperiode der Acrylsäuremischungen gegen die Konzentration an AIBN in Abbildung 6.5 aufgetragen.

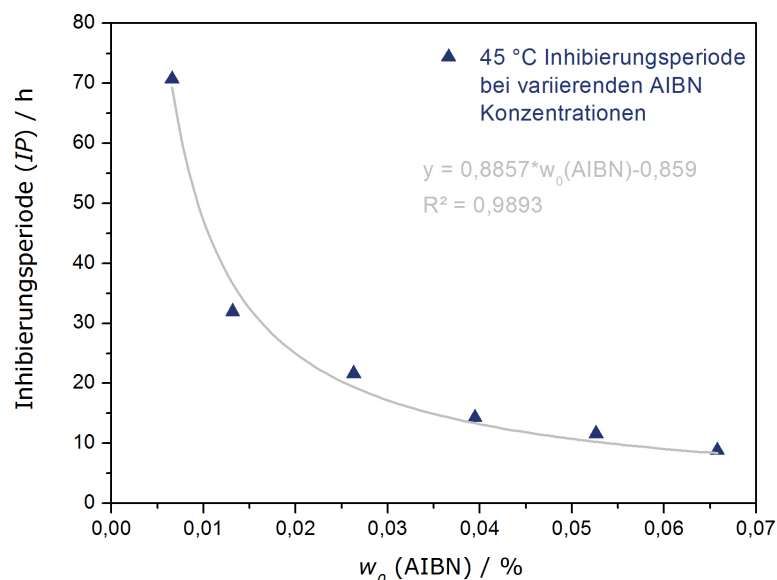


Abbildung 6.5: Dauer der Inhibierungsperiode von GAA aufgetragen gegen die Initiator-Konzentration an AIBN temperiert auf 45 °C.

Der Zusammenhang zwischen Inhibierungsperiode und dem Massenanteil an AIBN kann dabei durch einen Potenzansatz beschrieben werden. Einerseits sollten hohe Initiator-Konzentrationen gewählt werden, um lange Wartezeiten bis zum Einsetzen der Polymerisation bei den Versuchen zu vermeiden. Andererseits verkürzen diese jedoch die Anlaufphase, also die Zeitspanne vom Start des Temperaturanstieges bis zum Zeitpunkt der höchsten Temperatur.

Die Korrelation zwischen der ermittelten Anlaufphase und der eingesetzten Initiator-Konzentration kann ebenfalls durch einen Potenzansatz beschrieben werden und ist in Abbildung 6.6 dargestellt.

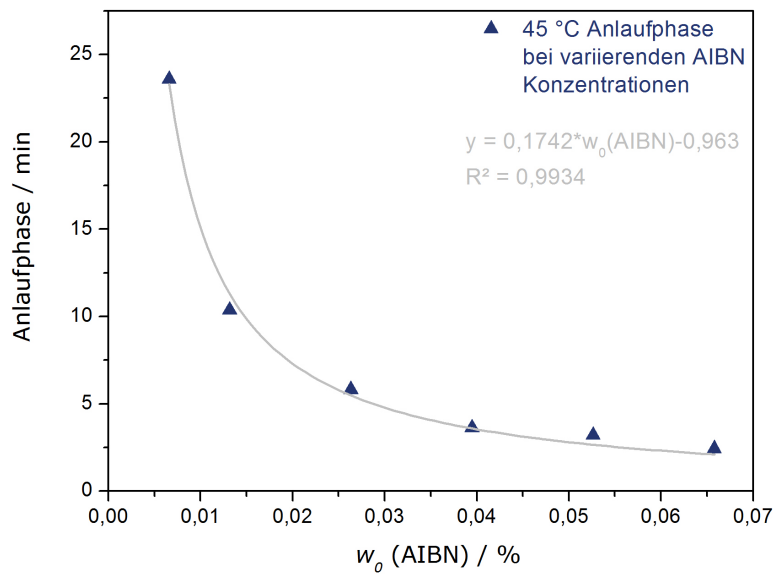


Abbildung 6.6: Dauer der Anlaufphase einer polymerisierenden GAA-Lösung aufgetragen gegen die Initiator-Konzentration an AIBN temperiert auf 45 °C.

Der Temperaturanstieg während der Anlaufphase dient als Indikation zur Notfallstabilisierung. Beim Überschreiten einer vorgegebenen Temperaturdifferenz wird die vorgelegte Stabilisatormenge injiziert. In Abbildung 6.7 ist eine erfolgreiche Restabilisierung dargestellt.

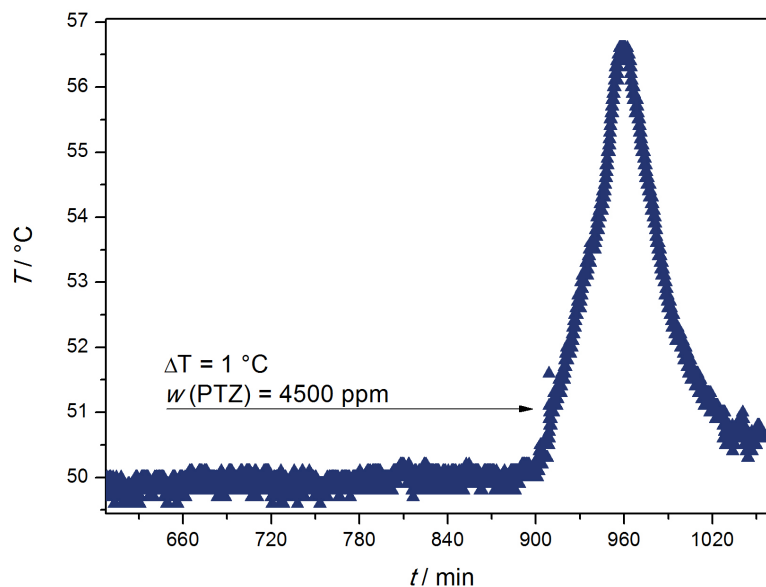


Abbildung 6.7: Polymerisation von GAA versetzt mit 0,0263 % (g g^{-1}) AIBN temperiert auf 50 °C.

Dabei ist zu erkennen, dass nach der Injektion bei einer Temperaturerhöhung (ΔT) von 1 °C die Temperatur noch weiter auf 56,5 °C ansteigt. Es wurde 0,5 g RESTABTM injiziert, womit die PTZ-Konzentration im Reaktor 4500 ppm (g g^{-1}) beträgt. Diese Menge ist unter den genannten Bedingungen ausreichend zur Unterdrückung der angelaufenen Polymerisation.

Durch Vergleichsexperimente, in denen nur die Stabilisatormenge (RESTABTM) variiert wird, kann bei sonst gleichen Ausgangsbedingungen (z.B. Lagertemperatur, Initiatorkonzentration, Temperaturerhöhung) eine Extrapolation verwendet werden, um eine minimale RESTABTM-Menge zu bestimmen, mit der eine erfolgreiche Unterdrückung der angelaufenen Polymerisation möglich ist.

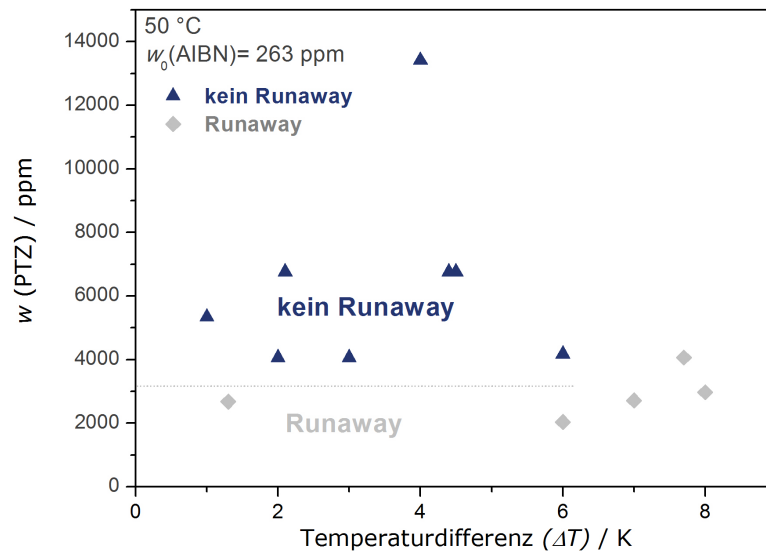


Abbildung 6.8: Sicherheitsdiagramm bei GAA versetzt mit 0,0263 % (g g^{-1}) AIBN temperiert bei 50 °C.

In dem Sicherheitsdiagramm ist die eingesetzte Menge an RESTABTM (umgerechnet in eingestellte PTZ Menge % (g g^{-1})) gegen die Temperaturerhöhung (ΔT) aufgetragen, die bis zur Injektion der RESTABTM-Lösung zugelassen wird. Abbildung 6.8 zeigt ein Beispiel für ein solches Sicherheitsdiagramm. Wie zu erkennen ist, bleibt die benötigte Stabilisatormenge über einen weiten Temperaturbereich relativ konstant. Jedoch sind mindestens 3000 ppm (g g^{-1}) PTZ nötig, um die anlaufende Polymerisation zu unterdrücken. Bei den Versuchen wurde immer zu Beginn 263 ppm (g g^{-1}) AIBN zugegeben, was bei einem Ausbeutefaktor von 1 einer Radikalmenge von $3,22 \cdot 10^{-6}$ mol entspricht. Zur Stabilisierung sind $15,04 \cdot 10^{-6}$ mol nötig, was der 4,7-fachen Menge an eingesetztem Radikalstartern entspricht.

Die benötigte Stabilisatormenge sollte jedoch nicht konstant sein, sondern durch die steigende Temperaturerhöhung zunehmen. Während der fortschreitenden Polymerisation zerfallen die während der Lagerung gebildete Peroxide, welche als Initiatoren funktionieren und die Radikalmenge erhöhen. Dieser Effekt ist nicht zu erkennen, weshalb AIBN ungeeignet ist um die Effizienz von Shortstoppnern zu ermitteln.

6.3 Restabilisierung durch alleiniges Abkühlen

Als ein mögliches weiteres Sicherheitskonzept zur Unterbindung einer spontanen Polymerisation im Lagertank wird die sofortige Kühlung durch Zugabe eines Kühlmittels als Maßnahme vorgeschlagen. Aufgrund seiner hohen Wärmekapazität und Verdampfungswärme wird Wasser in Erwägung gezogen, da dieses die Polymerisationswärme aufnehmen und somit die Polymerisation unterbinden soll [Acr-2006]. Je nach Temperatur entstehen enorme Mengen an Acrylsäure- und Wasserdampf, welche über eine entsprechende Entlastungseinrichtung abgeführt werden müssen. Neben dem kühlenden Effekt wird der Flammpunkt der Mischung durch den Wasserdampf erhöht und somit die Sekundärgefahr einer Entzündung des Acrylsäuredampfes minimiert. Weiterhin dient Wasser als Lösungsmittel für das entstehende Polymer. In reiner Acrylsäure fällt dieses aus, was zu höheren Polymerisationsgeschwindigkeiten führt und durch die Zugabe von Wasser vermieden werden kann. Diesem Vorschlag steht entgegen, dass der Gel-Effekt nicht durch den Temperaturanstieg, sondern durch die Viskositätszunahme verursacht wird. Diese steigt durch die Zugabe von Wasser an, was den Gel-Effekt zusätzlich beschleunigt [Lab-1997, Kli-2010]. Auch die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt durch die Anwesenheit von Wasser zu. Um die Zugabe von Kühlmitteln als Maßnahme zu validieren, wurde eine AA-Lösung bei 80 °C temperiert und bei 85 °C Wasser oder N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) zur Notfallstabilisierung hinzugegeben. Hierbei werden 10 % (g g^{-1}) des jeweiligen Lösungsmittels bezogen auf die Gesamtmasse an AA eingesetzt. Gleichzeitig wird als Trägergas Stickstoff verwendet, welches durch das Begasen auch zur Abkühlung beiträgt. Trotzdem kann die Polymerisation in beiden Fällen nicht unterbunden werden. Somit ist ein reines Abkühlen ohne die Anwesenheit von Stabilisatoren nicht ausreichend.

6.4 Restabilisierung von wässrigen Acrylsäuremischungen

Wasser ist ein Bestandteil vieler Produktions- und Verarbeitungsschritte von Acrylsäure. Beispielsweise wird Wasser auch zum Transport von Acrylsäure zugegeben, um den Flammpunkt herabzusetzen. Jedoch steigt durch Zugabe von Wasser die Polymerisationsneigung, weshalb sich die Inhibierungsperiode verkürzt [Bra-2011]. Um den Einfluss von Wasser auf die Restabilisierung mit RESTABTM zu untersuchen, wird unstabilisierte Acrylsäure mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen Wasser versetzt. Die wässrigen Acrylsäuremischungen werden mit Stickstoff gesättigt und bei 70 °C temperiert, um die Inhibierungsperiode zu verringern. Aufgrund der unterschiedlichen Wärmekapazitäten der Mischungen wird bei den Temperaturdifferenzen die Notfallstabilisierung gestartet, wenn ein Umsatz von 1,03 % Acrylsäure erreicht wird. Bei der Abbildung 6.9 ist auf der Ordinatennachse die eingesetzte RESTABTM-Menge dargestellt. Diese wird in den eingesetzten PTZ-Massengehalt aufgetragen, der sich durch die Zugabe des Stabilisators in der Gesamtmasse einstellt.

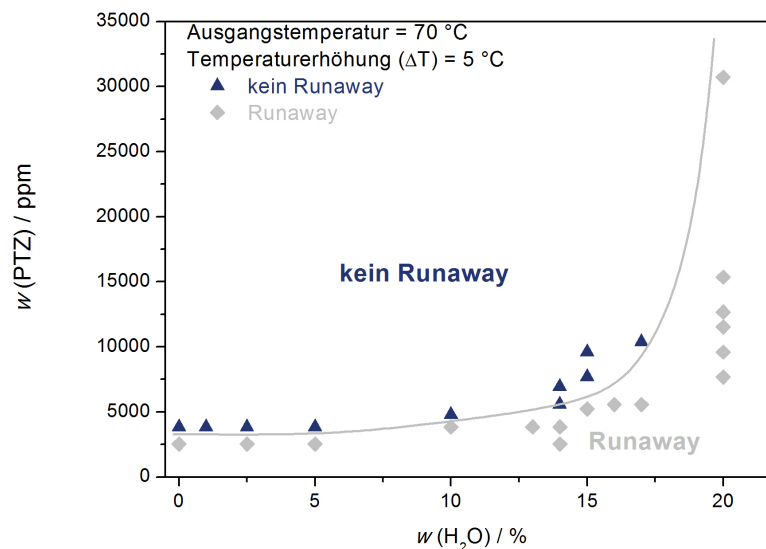


Abbildung 6.9: Restabilisierung von unterschiedlichen Acrylsäure-/Wassermischungen mit RESTABTM bei gleichen AA-Umsätzen.

Bei dem Sicherheitsdiagramm ist zu erkennen, dass bis zu einem Wasseranteil von 10 % (g g^{-1}) der Bedarf an RESTABTM zur Stabilisierung annähernd konstant ist. Bei höherem Wassergehalt nimmt die zur Stabilisierung benötigte Menge an Stabilisator zu. Aus der Literatur ist bekannt, dass wässrige Acrylsäuremischungen weniger stabil sind und früher als reine Acrylsäure polymerisieren [Bra-2011]. Diese gesteigerte Polymerisationsneigung spiegelt sich im Bedarf des Stabilisators zur Notfallstabilisierung wieder. Bei 20 % (g g^{-1}) Wasser ist sogar eine Stabilisatormenge von 8 % (g g^{-1}) RESTABTM (mehr als 30.000 ppm (g g^{-1}) PTZ) nicht ausreichend, um das Gemisch zu stabilisieren.

Um dieses Verhalten zu erklären, wurde die Löslichkeit von RESTABTM in unterschiedlichen wässrigen Acrylsäuremischungen bei Raumtemperatur untersucht. In Abbildung 6.10 sind die auf PTZ umgerechneten Mengen aufgetragen, die sich in wässrigen Acrylsäuremischungen lösen.

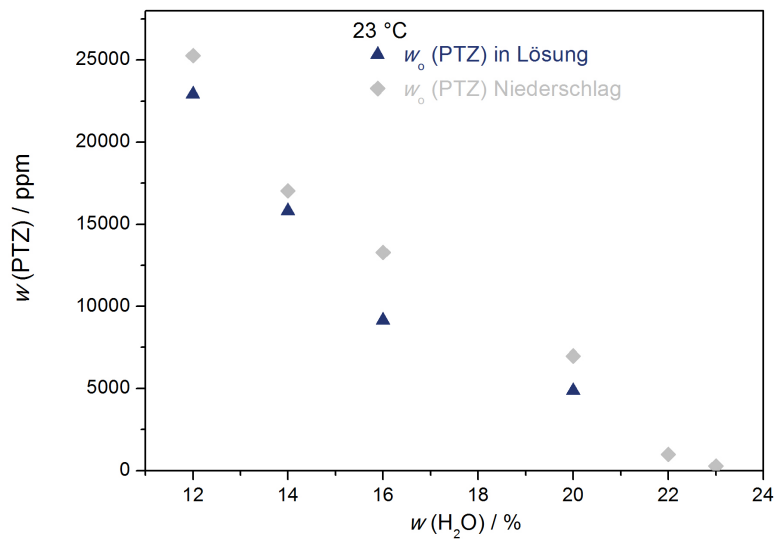


Abbildung 6.10: Löslichkeitsversuche von unterschiedlichen Acrylsäure-/Wassermischungen.

Aus den Messungen geht hervor, dass sich RESTABTM ab 23 % (g g⁻¹) Wasseranteil nicht mehr löst und sich bei 20 % (g g⁻¹) Wasser lediglich 6000 ppm (g g⁻¹) PTZ lösen. Diese Menge reicht jedoch nicht aus, um den gesteigerten Bedarf an PTZ von geschätzt ca. 11000 ppm (g g⁻¹) PTZ zu lösen. Dies erklärt, weswegen die polymerisierende Mischung nicht restabilisiert werden konnte.

Löslichkeitsversuche bei höheren Wasserkonzentrationen und längeren Versuchszeiten haben jedoch gezeigt, dass sich 7000 ppm (g g⁻¹) PTZ (2 % (g g⁻¹) RESTABTM) auch bei 30 % (g g⁻¹) wässriger Acrylsäure bei Raumtemperatur lösen kann. Allerdings wurde die Lösung hierbei mindestens eine Stunde lang gerührt. Somit können wässrige Acrylsäuremischungen mit RESTABTM restabilisiert werden, jedoch muss in solchen Fällen eine frühzeitige Indikation ausgearbeitet werden, damit ausreichend Zeit für das Lösen von PTZ (RESTABTM) im polymerisierenden Gemisch zur Verfügung steht.

6.5 Restabilisierung bei hohen Temperaturen

Zur Bestimmung der benötigten Menge an Notfallstabilisator muss zunächst die Polymerisation zeitnah hervorgerufen werden. Dies wurde erreicht, indem der Lagerstabilisator MeHQ durch Umkristallisierung entfernt und gelöster Rest-Sauerstoff mit Stickstoff gestrippt wurde. Dadurch sinkt die *IP*, was das zeitnahe Hervorrufen einer Polymerisation ermöglicht. Hiermit können Sicherheitsdiagramme für die Temperaturen von 50 bis 80 °C erstellt werden. Die Temperierung auf 35 °C ist für die Industrie interessant, da beim Erreichen ein Warnsignal ertönt und die Notfallstabilisierung bei 40 °C ausgelöst wird. Bei diesen Temperaturen konnten aufgrund der langen *IP* von mehr als 2 Monaten keine Messungen durchgeführt werden. Mit Hilfe der erstellten Sicherheitsdiagramme bei unterschiedlichen Temperaturen können anschließend durch Extrapolationen die benötigten Stabilisatormengen ermittelt werden. In der Abbildung 6.11 ist das Sicherheitsdiagramm für 70 °C dargestellt. Hierbei wurde unstabilierte Acrylsäure verwendet, welcher 10 % (g g⁻¹) Wasser zur zusätzlichen Destabilisierung zugegeben wurden. Unter diesen Bedingungen wird die Polymerisation innerhalb von 2-3 Tagen hervorgerufen. Zur Restabilisierung wird RESTABTM verwendet und Stickstoff als Trägergas verwendet. In den ermittelten Sicherheitsdiagrammen ist nicht die eingesetzte Menge von RESTABTM aufgetragen, sondern der PTZ-Massengehalt, der sich im Reaktionsgemisch durch die Zugabe einstellt.

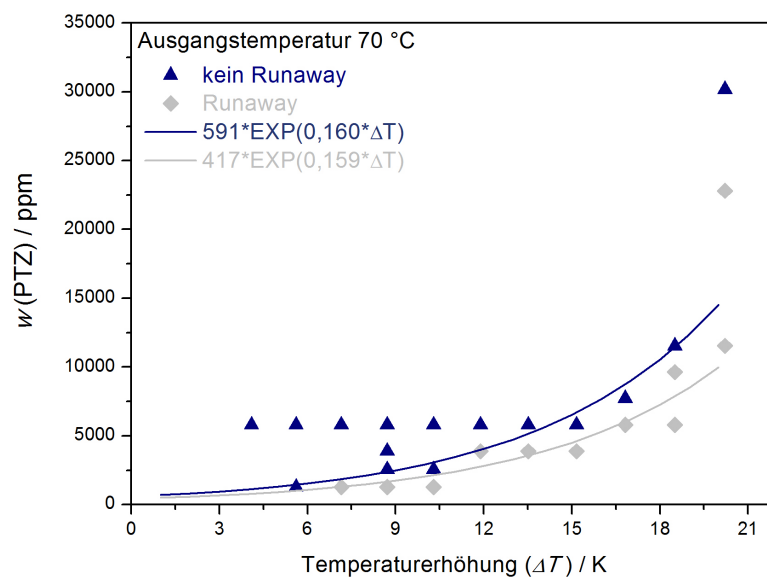


Abbildung 6.11: Sicherheitsdiagramm für unstabilierte AA mit 10 % (g g⁻¹) Wasser bei 70 °C.

Mit steigender Temperatur erhöht sich ebenfalls der Bedarf an Restabilisator. Ab einer Temperaturerhöhung von 20 °C lassen sich die benötigte Menge nicht mehr durch einen exponentiellen Ansatz beschreiben. Die dargestellten Temperaturdifferenzen im Sicherheitsdiagramm sind für ein adiabatisches System ermittelt. Hierbei wurde die Kalibrierung und der Wärmeverlust der Isoperibolreaktoren aus Abschnitt 4.15 berücksichtigt.

In den Abbildungen 6.12 bis 6.13 sind die Sicherheitsdiagramme für 80, 60 und 50 °C mit den jeweiligen Fitfunktionen dargestellt.

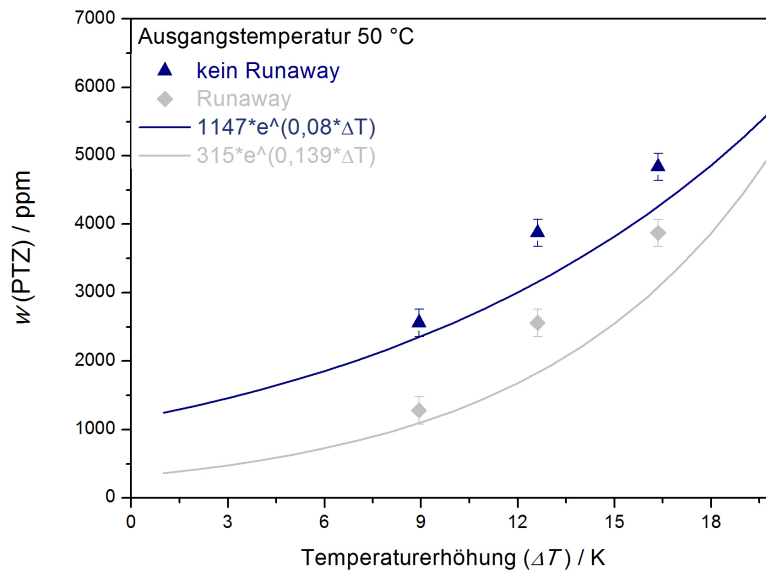


Abbildung 6.12: Sicherheitsdiagramm für unstabilisierte AA mit 10 % (g g^{-1}) Wasser bei 50 °C.

Wie zu erkennen ist, erhöht sich die benötigte Menge an PTZ im System mit zunehmender Ausgangstemperatur. Zudem steigt die Menge wie erwartet auch mit fortschreitender Polymerisation (zugelassenen Temperaturerhöhung).

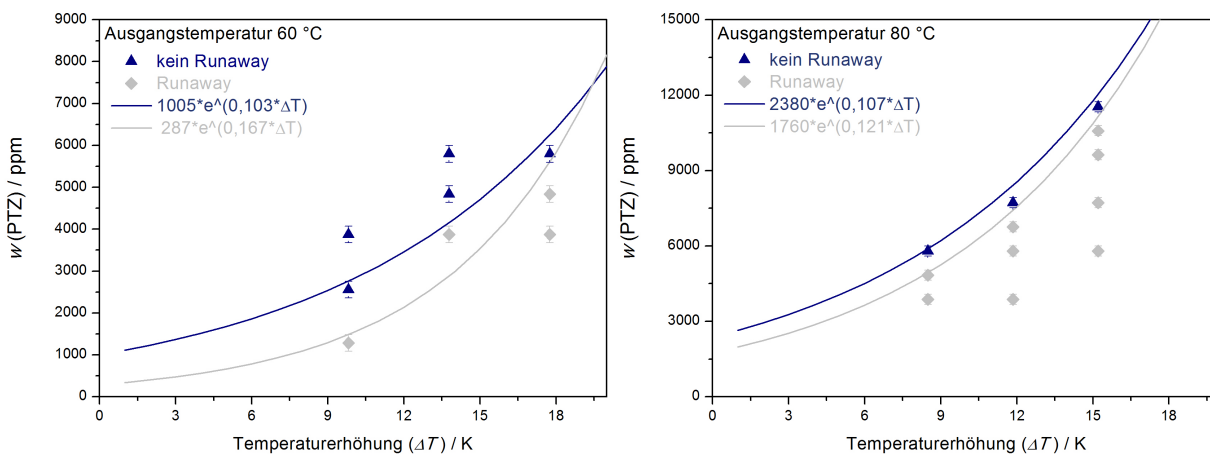


Abbildung 6.13: Sicherheitsdiagramm für unstabilisierte AA mit 10 % (g g^{-1}) Wasser bei 60 °C (links) und 80 °C (rechts).

Die bestimmten Fitfunktionen dienen der Extrapolation auf andere Temperaturerhöhungen. Hierbei wird bei allen Ausgangstemperaturen auf eine Temperaturerhöhung von 5 °C extrapoliert. Diese werden anschließend gegen die Ausgangstemperatur aufgetragen, womit folgende Grenzen entstehen (Abbildung 6.14).

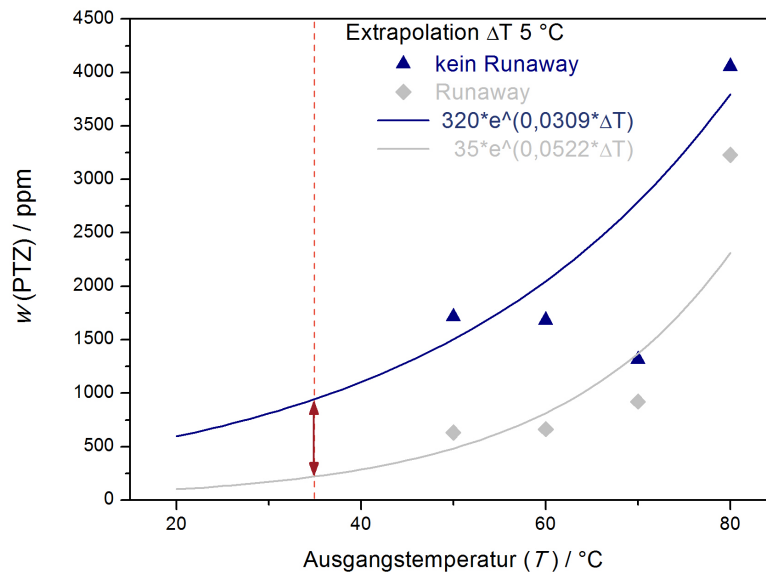


Abbildung 6.14: Extrapolation von ΔT 5 °C.

Das RESTABTM-Konzept sieht eine Restabilisierung vor, wenn der Tank 40 °C erreicht hat. Bei 35 °C ist vorgesehen, den RESTABTM-Behälter an das Injektionssystem anzuschließen und dann auszulösen, wenn andere Gegenmaßnahmen wie z.B. das Umwälzen des Tanks keine Temperatursenkung zur Folge haben. Die Erwärmung des Tanks kann zum einen externe Ursachen haben (z.B. Feuer in der Tankstrasse oder irrtümliche Beheizung mittels umgeleitetem Dampfsystem) oder durch intrinsische Vorgänge (d.h. überraschendem Verbrauch des Inhibitors aufgrund zu hoher Peroxid-Konzentration, zu geringem Sauerstoff-Gehalt oder Verunreinigungen sowie Korrosionen) hervorgerufen werden. Auch bei diesen niedrigen Ausgangstemperaturen kann eine Polymerisation starten, weshalb ein möglichst frühes Eingreifen gewährleistet werden muss. Da wie beschrieben bei niedrigen Temperaturen aufgrund der langen *IP* keine Messungen möglich sind, werden zur Bestimmung der in diesem Fall benötigten Menge an RESTABTM die Fitfunktionen verwendet. Hierbei wird ein exponentieller Fit verwendet, um auf die Ausgangstemperatur von 35 °C zu extrapolieren. Kommt es zu einer Polymerisation von reiner AA, welche auf 35 °C temperiert wird und einer Temperaturerhöhung um 5 °C durch die Polymerisation unter adiabatischen Verhältnissen durchläuft, sind laut der Extrapolation in Abbildung 6.14 maximal **945 ppm** PTZ erforderlich und mindestens **220 ppm** PTZ nötig, um die Polymerisation zu unterbinden. Hierbei ist zu beachten, dass im vorliegenden Fall Stickstoff als Trägergas verwendet wird. In dem RESTABTM-Sicherheitskonzept wird hingegen die Verwendung eines Magerluft-Gas-Gemisches als Trägergas vorgeschrieben. Der Einfluss des dabei zugeführten Sauerstoffs auf die Polymerisation wird in Abschnitt 6.7 quantifiziert. Zudem wird hier von einer thermisch initiierten Polymerisation ausgegangen. Es kann auch der Fall eintreten, dass eine Polymerisation durch einen Initiator ausgelöst wird, was in Abschnitt 6.6 untersucht wird.

6.6 Restabilisierung bei Zugabe von Initiatoren

Auch durch die Zugabe an Initiator kann eine Polymerisation gestartet werden. Daher sollen in diesem Abschnitt die benötigte Mindestmengen an Restabilisator für diesen Fall ermittelt werden. Hierfür wird ein Redox-Initiator gewählt, der schon bei Raumtemperatur eine Polymerisation initiiert. In der vorliegenden Arbeit werden Eisen(II)sulfat und Wasserstoffperoxid gewählt, welche als Initiator-System unter Lagerbedingungen auftreten kann, da sich Eisen-Ionen aus dem Wandmaterial (Edelstahl) in AA lösen können. Wie schon in Abschnitt 3.3 erwähnt, bilden sich bei der Lagerung von AA in Anwesenheit von Sauerstoff Peroxicopolymere, welche mit den gelösten Eisen(II)-Ionen Radikale bilden können [Bec-2003]. Um eine Polymerisation im Labor in kürzester Zeit hervorzurufen, werden jeweils 1,1 % (g g^{-1}) Eisen(II)Sulfat und Wasserstoffperoxid in GAA gelöst. In der Regel werden die Komponenten der Redox-Initiatoren äquimolar zugegeben, da so eine definierte Menge an Radikale erzeugt werden kann. Jedoch haben Vorversuche zur Bestimmung der Inhibierungsperiode gezeigt, dass ein wesentlich höherer Anteil an Wasserstoffperoxid gewählt werden muss (8,17 fache molare Menge), um eine Polymerisation in reiner Acrylsäure hervorzurufen. Zu vermuten ist ein starker Zerfall von Wasserstoffperoxid im sauren Medium, weshalb weniger zur Erzeugung von Radikalen zur Verfügung steht. Anschließend wird das Gemisch in der Isoperibolanlage mit Stickstoff gesättigt und auf 35 °C temperiert. Die benötigte Menge an RESTABTM zur erfolgreichen Restabilisierung wird in Abbildung 6.15 dargestellt. Die aufgetragene Temperaturdifferenz dient wiederum als Zeitpunkt für den Start der Restabilisierung.

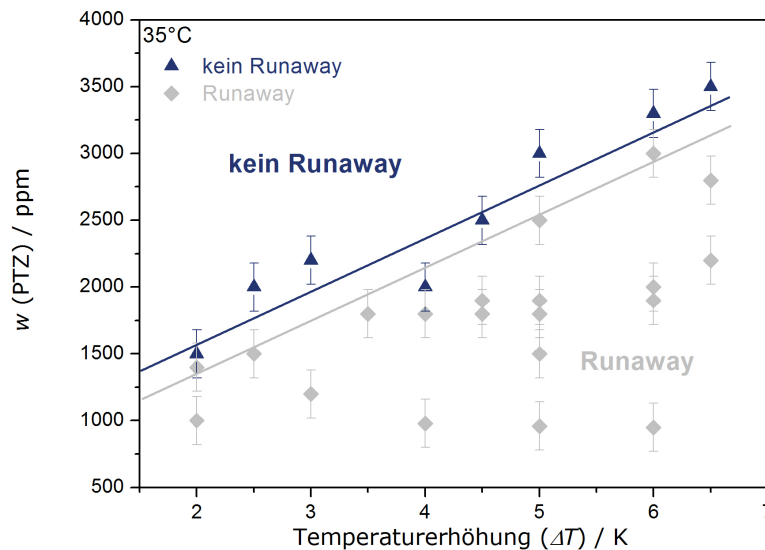


Abbildung 6.15: Sicherheitsdiagramm zur Restabilisierung einer redox-initiierten Polymerisation (Eisen(II)sulfat und Wasserstoffperoxid) bei variierenden Temperaturerhöhungen.

Hierbei ist mit steigender Temperaturdifferenz ein erhöhter Bedarf an PTZ erkennbar. Je früher die Polymerisation erkannt wird, desto weniger RESTABTM muss eingesetzt werden. Die benötigten Mengen gemäß dem Sicherheitsdiagramm sind jedoch erheblich höher als im RESTABTM-Konzept vorgesehenen 167 ppm (g g^{-1}) PTZ. Es muss jedoch beachtet werden, dass der GAA hohe Mengen an Redox-Initiator zugegeben wurden, was den gesteigerten Bedarf erklärt.

Um den Einfluss des Initiators zu ermitteln, wird die benötigte Menge an RESTABTM bei variierenden Initiator-Konzentrationen unter gleichbleibenden Bedingungen ermittelt. Dabei wird eine Ausgangstemperatur von 35 °C sowie eine Temperaturdifferenz von 5 °C zum Start der Notfallstabilisierung gewählt. Die benötigten Mengen zur erfolgreichen Restabilisierung sind in Abbildung 6.16 dargestellt.

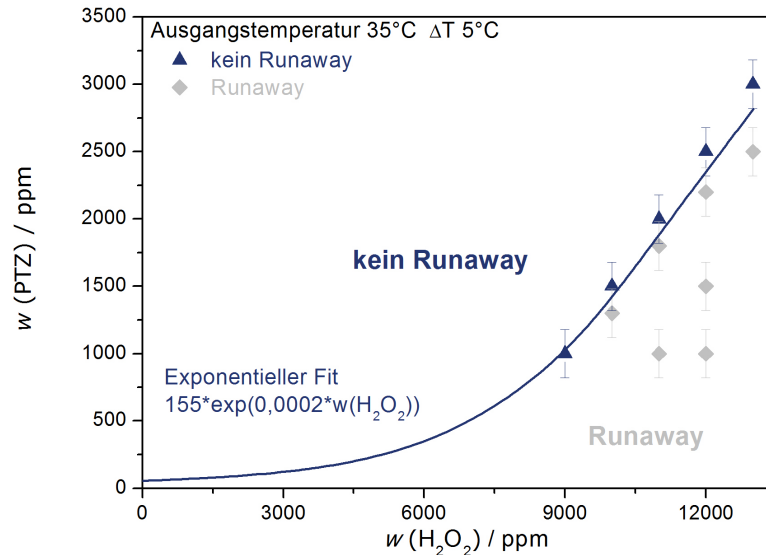


Abbildung 6.16: Restabilisierung bei variierender Initiator-Konzentration und Extrapolation auf niedrigere Initiator-Konzentrationen.

Durch die Verringerung der Initiator-Menge wird auch die benötigte RESTABTM-Menge deutlich reduziert. Hierbei kann ein exponentieller Ansatz zur Beschreibung verwendet werden. Gemäß dieser Extrapolation ist bei einer Polymerisation ohne Initiatorzugabe eine Mindestmenge von 155 ppm (g g^{-1}) PTZ zur Restabilisierung erforderlich. Diese Menge liegt im Bereich der in Abschnitt 6.5 ermittelten Grenzen. Bei einer Restabilisierung mit RESTABTM werden laut Vorgabe mindestens 167 ppm (g g^{-1}) PTZ zugegeben, welche demnach ausreichend für die Notfallstabilisierung wären. Weiterhin kann mit Hilfe der Gleichung aus Abbildung 6.16 die Menge an Initiator berechnet werden, die durch die Zugabe von 167 ppm (g g^{-1}) PTZ noch stabilisiert werden. Diese beträgt bei 40 °C gemäß der Extrapolation 5000 ppm (g g^{-1}) (0,13 % (mol mol^{-1})) an Initiator. Diese Menge überschreiten bei Weitem die unter Lagerbedingungen möglicherweise vorkommenden Mengen. Im Monomer sind 56 ppm (g g^{-1}) Sauerstoff gelöst und die im Monomer vorhandene Eisenionen-Konzentration kann sich auch nur im ein- bis zweistelligen ppm (g g^{-1})-Bereich befinden.

6.7 Einfluss von Sauerstoff auf die Restabilisierung

In den vorangegangenen Abschnitten wurde bei allen Notfallstabilisierungen mit Stickstoff als Träger- und Sättigungsgas gearbeitet. Jedoch wird im RESTABTM-Konzept Magerluft zum Einbringen in den Lagertank und Einmischen verwendet. Daher wird in diesem Abschnitt untersucht, welchen Einfluss die eingesetzten 5 % (L L^{-1}) Sauerstoff auf die Restabilisierung ausüben. Hierzu wird zunächst unstabilisierte Acrylsäure auf 80 °C temperiert und beim Erreichen einer Temperaturerhöhung von 5 °C für 2 Minuten ausschließlich Magerluft durch das polymerisierende Gemisch geleitet. Hierbei ergibt sich der folgende Temperaturverlauf.

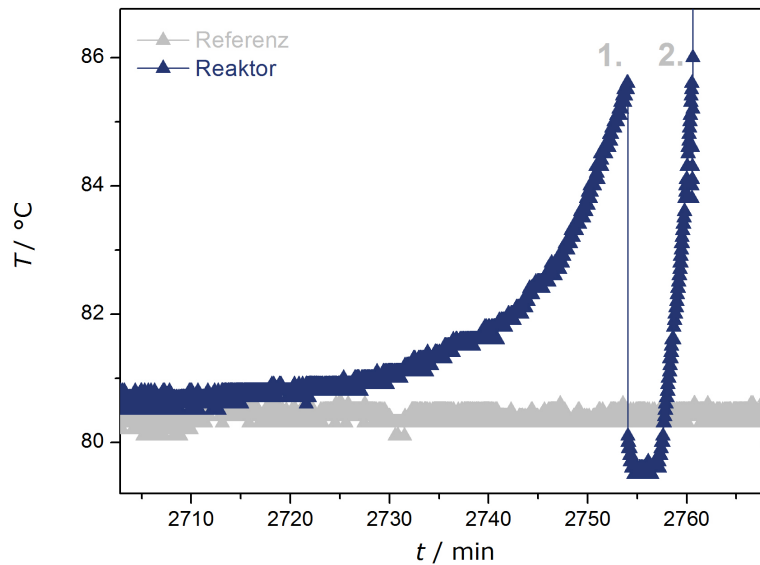


Abbildung 6.17: Restabilisierung einer unstabilisierten AA-Lösung, welche nur mit Magerluft bei 85 °C restabilisiert wird.

Wie zu erkennen ist, konnte die polymerisierende AA zunächst erfolgreich stabilisiert werden. Bei dem Versuch wird AA ohne MeHQ verwendet, so dass die Radikale nur durch den eingetragenen Sauerstoff abgefangen wurden. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Abfangreaktion ist lediglich diffusionslimitiert, weshalb diese schneller ist als die Reaktion mit PTZ und schneller als die Polymerisation der Monomere [Gla-1974]. Die bei Zugabe von Sauerstoff gebildeten Peroxiradikale addieren sich nur sehr langsam an eine Monomer-Einheit ($\text{RO}_2\text{M}\cdot$), wie schon in der Literatur beschrieben (Abbildung 6.18) [Bra-2011]. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Addition ist so klein, dass eine inhibierende Wirkung im Bezug auf den Monomer Umsatz eintritt. Diese Wirkung hält in der gezeigten Messung 4 Minuten an, danach tritt erneut die Polymerisation ein. Grund hierfür ist, dass das gebildete Copolymer, welches thermisch nicht stabil ist und in weitere Radikale zerfällt, welche die Polymerisation erneut einleiten. Bei der zweiten Polymerisation wird das Magnetventil erneut geöffnet, so dass eine erneute Einleitung von Magerluft stattfindet. Jedoch kann die Lösung nicht erneut stabilisiert werden, da die Sauerstoff-Menge vermutlich nicht ausreicht, um alle Radikale abzufangen.

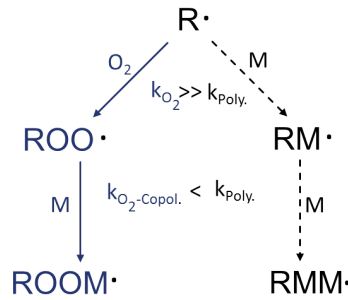


Abbildung 6.18: Reaktionsschritte der Inhibierung durch Sauerstoff.

Nun wird untersucht, wie Sauerstoff eine polymerisierende GAA-Lösung stabilisiert. Im Vergleich zu der obigen Messung sind daher 200 ppm MeHQ gelöst, welche die Peroxiradikale abfangen. Analog zu der reinen AA-Lösung wird die Restabilisierung bei 85 °C eingeleitet. Hierbei wird beim Eintritt der Polymerisation immer wieder mit Magerluft gesättigt. Dabei ergibt sich der in Abbildung 6.19 gezeigte Verlauf.

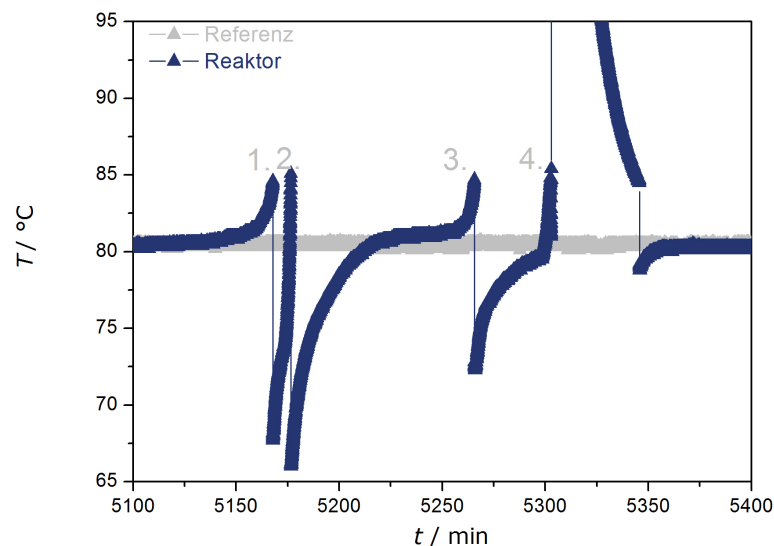


Abbildung 6.19: Restabilisierung einer GAA Lösung welche nur mit Magerluft bei 85 °C restabilisiert wird.

Zu erkennen ist eine viermalige Restabilisierung alleine durch die Zugabe von Magerluft. Jedoch kann das Gemisch nicht dauerhaft stabilisiert werden. Die Sauerstoff-Moleküle reagieren sofort mit den Radikalen zu Peroxiradikalen, welche wiederum vom gelösten MeHQ abgefangen werden. Dabei bilden sich Hydroperoxide und MeHQ-Abbauprodukte. Diese Reaktionen sind aus der Literatur bei stationären Bedingungen bekannt und dienen zur Stabilisierung von Acrylsäure bei Lagerbedingungen. Jedoch kann nach der vierten Restabilisierung die Polymerisation nicht mehr aufgehhalten werden. Denkbar ist, dass sich MeHQ endgültig verbraucht hat und das Retarder-System mit Sauerstoff nicht mehr aktiv ist. Weiterhin kommt es durch die hohen Temperaturen zur Spaltung der sich bildenden Sauerstoff-Acrylsäure-Copolymere, wobei zusätzliche Radikale entstehen.

Hierbei stellt sich die Frage, ob durch die Verwendung von Magerluft als Trägergas die benötigte Menge an RESTABTM gesenkt werden kann. Wie die obige Messung zeigt, hat bereits die Kombination aus MeHQ und Magerluft als Trägergas zumindest kurzfristig eine stabilisierende Wirkung. Aus dem Abschnitt 6.5 ist die Menge an RESTABTM zur Restabilisierung bei 80 °C und Verwendung von Stickstoff bekannt. Vergleicht man die benötigte Menge an RESTABTM mit und ohne Sauerstoff, entsteht das Sicherheitsdiagramm in Abbildung 6.20. Zu erkennen ist, dass die benötigte Menge zur Restabilisierung durch die Anwesenheit von Sauerstoff um das 21-fache auf 300 ppm (g g⁻¹) PTZ sinkt. Aus der Extrapolation aus Abschnitt 6.5 ist bekannt, dass die benötigte Menge an PTZ unter industriell eingesetzten Randbedingungen bei 40 °C und mit Stickstoff als Trägergas mindestens 945 ppm (g g⁻¹) beträgt. Mit den vorherigen Ergebnissen zum Sauerstoffeinfluss ist davon auszugehen, dass sich die benötigte Stabilisatormenge um mindestens das 21-fache reduziert. Damit reicht eine Menge von 45 ppm (g g⁻¹) PTZ zur Notfallstabilisierung mit dem RESTABTM-Konzept aus. Im Sicherheitskonzept zur Notfallstabilisierung mit RESTABTM ist die Verwendung eines Magerluft-Gas-Gemisches vorgesehen. Somit sind die im RESTABTM-Konzept vorgesehenen 167 ppm (g g⁻¹) PTZ sehr konservativ ausgelegt.

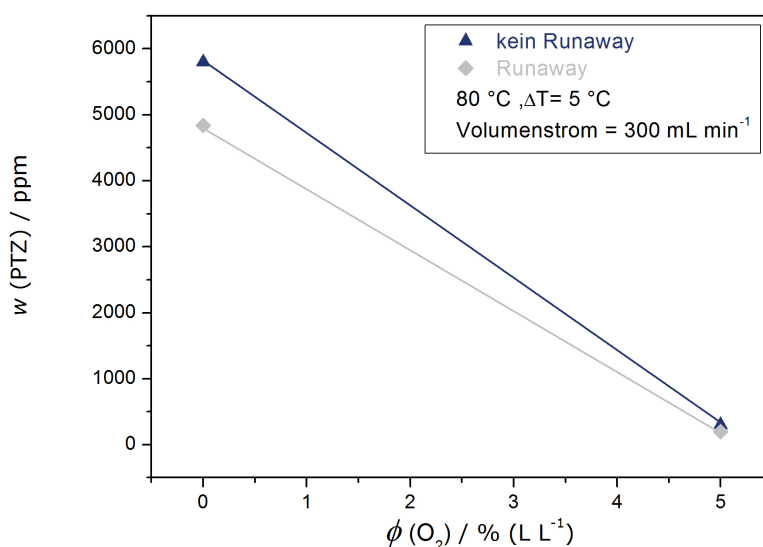


Abbildung 6.20: Einfluss von Sauerstoff auf die Restabilisierung von AA-Lösung bei 85 °C.

Im Folgenden wird der Einfluss von Magerluft auf die Stabilisierung eines redox-initiierten GAA-Gemisches untersucht. Hierbei werden die Versuche analog zu Abschnitt 6.6 durchgeführt, wobei anstelle von Stickstoff Magerluft als Trägergas verwendet wird.

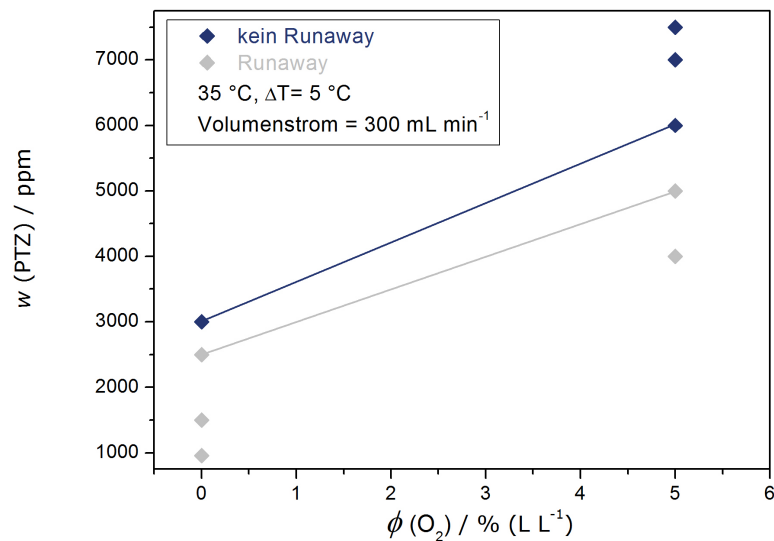


Abbildung 6.21: Einfluss von Sauerstoff auf die Restabilisierung einer GAA-Lösung mit 0,11 % (g g^{-1}) Redox-Initiator bei 40 °C.

Es ist eine starke Zunahme der benötigten RESTABTM-Menge durch die Anwesenheit von Sauerstoff zu erkennen. Dies ist auf die hohe Eisenkonzentration zurückzuführen. Zwar werden die vorhandenen Radikale durch die Anwesenheit von Sauerstoff zum Zeitpunkt der Restabilisierung abgefangen, jedoch initiieren diese aufgrund der Anwesenheit des Eisens sofort wieder. Somit erhöht sich die Radikalanzahl und der Bedarf an PTZ steigt auf das Doppelte.

7 Zusammenfassung

Acrylsäure besitzt eine hohe Reaktivität, welche sich zur Herstellung von einer Vielzahl an Produkten eignet. Die Neigung zur unerwünschten Polymerisation stellt jedoch ein erhebliches Problem beim Transport und der Lagerung dar. Zur Stabilisierung wird Acrylsäure mit dem Retarder MeHQ versetzt, welcher in Verbindung mit dem im Monomer gelösten Sauerstoff die Polymerisation unterdrückt. Bei falscher Lagerung kann aber trotzdem eine Polymerisation der Acrylsäure auftreten. Diese bewirkt einen Temperaturanstieg über den Siedepunkt von Acrylsäure hinaus, weshalb sich der Druck in geschlossenen Behältern so stark erhöhen kann, dass Druckentlastungseinrichtungen versagen und der Behälter zerstört wird. Die freigesetzten Acrylsäure-Dämpfe können dann zu einer Explosion mit Folgebrand führen. Das jüngste Beispiel bei der Firma Nippon Shokubai im Jahre 2012 zeigt, welches Gefahrenpotenzial mit der ungewollten Polymerisation von Acrylsäure einhergeht. Hierbei kam es zu einer unbemerkten spontanen Polymerisation in einem Acrylsäure-Zwischenlagertank, bei dem der Tank aufgrund des entstehenden Überdrucks explodierte. Durch die umherfliegenden, heißen Splitterteile wurden umliegende Tankbehälter in Brand gesetzt. Weiterhin wurden durch den daraus entstehenden Brand umliegende Anlagen stark beschädigt.

In dieser Arbeit wird zunächst die Nebenproduktbildung in reiner Acrylsäure und in wässrigen Acrylsäuremischungen untersucht. Hierzu werden die Konzentrationsverläufe der Komponenten **Acrylsäure (AA)**, **Diacrylsäure (DiAA)**, **Triacrylsäure (TriAA)**, **3-Hydroxypropionsäure (3-HPA)** und **3-Hydroxydiacrylsäure (3-HDiAA)** ermittelt. In der Literatur ist bis heute nur die Bildung von DiAA thematisiert, deren Bildungsmechanismus noch nicht eindeutig bestimmt ist. Somit wurde bislang keine Bildungskinetik der Nebenprodukte aufgestellt, welche den Qualitätsverlust bei unterschiedlichen Bedingungen vorausberechnen könnte. Daher werden zunächst die **Bildungsmechanismen der Komponenten aufgeklärt** und anschließend die **Konzentrationsverläufe mit den vorgestellten Reaktionswegen modelliert**. Die dabei bestimmten Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren werden dann zur Simulation der Nebenproduktbildung herangezogen.

Im Anschluss wird die Effektivität und Wirkungsweise des Restabilisators RESTABTM der Firma BASF SE untersucht. Dieser hat sich zur Unterbindung von Vorfällen wie bei der Firma Nippon Shokubai etabliert. Hierzu werden unterschiedliche Szenarien der Restabilisierung durchgeführt und dabei die eingesetzte Menge an RESTABTM variiert. Bei den Szenarien werden Parameter wie **Ausgangstemperatur** und **Temperaturanstieg (ΔT)** durch die Polymerisation und Ausgangskonzentration an **Initiatoren** untersucht. Zudem wird die Restabilisierung von **wässrigen Acrylsäuremischungen** und der Einfluss von **Magerluft** im Trägergas zur Restabilisierung validiert. Aus den Ergebnissen werden Sicherheitsdiagramme erstellt, mit deren Hilfe die zur Restabilisierung benötigte Menge ermittelt werden kann.

Im Folgenden werden die wichtigsten Thesen dieser Arbeit zusammengefasst.

These 1: Die deprotonierte Acrylsäure ist die Zwischenstufe zur DiAA-Bildung.

Bei der DiAA-Bildung ist der Konzentrationsverlauf einer Reaktion 2. Ordnung zu erkennen, wie in Abschnitt 5.1 gezeigt wird. Bei den in dieser Arbeit gewählten langen Verweilzeiten und relativ hohen Temperaturen kann die in anderen Arbeiten beschriebene Anlaufphase nicht reproduziert werden. Jedoch zeigen die Konzentrationsverläufe bei einem direkten Vergleich (Abbildung 5.16) eine sehr gute Übereinstimmung. Somit ist davon auszugehen, dass die Anlaufphase vorhanden jedoch nur bei niedrigen Temperaturen und kurzen Messintervallen sichtbar ist. NMR-Untersuchungen während der genannten Anlaufphase, bei dem die Konzentration der Zwischenstufe am höchsten sein müsste, lassen vermuten, dass die Anlaufphase durch die Bildung der deprotonierten Spezies der Acrylsäure verursacht wird. Somit könnte die deprotonierte Spezies die Zwischenstufe zur DiAA-Bildung darstellen. Diese Zwischenstufe entsteht dann vermehrt durch die Protonierung der entstehenden DiAA. Daher findet in niedrigen Konzentrationen eine Anlaufphase und somit eine Autokatalyse durch die DiAA-Bildung statt. Bei höheren Verweilzeiten und Temperaturen entspricht der Konzentrationsverlauf einer Reaktion 2. Ordnung.

These 2: Modellierung der Oligomerisierung bei reiner Acrylsäure.

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten der Oligomerisierung von AA zu DiAA und TriAA werden die gemessenen Konzentrationsverläufe mit Hilfe von Presto-Kinetics modelliert. Hierbei werden die aus der Literatur bekannten Reaktionen verwendet, die in Abbildung 7.1 dargestellt sind. Zur Beschreibung des TriAA-Verbrauchs bei höheren Verweilzeiten wird zusätzlich die Oligomerisierung zur Tetraacrylsäure (TetraAA) im Modell eingebaut (Abbildung 7.2). Mit dem verwendeten Reaktionsnetz können die gemessenen Reaktionsverläufe sehr gut wiedergegeben werden. Die Konzentrationsverläufe, die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten zur DiAA-, TriAA-, und TetraAA-Bildung sowie die jeweiligen Aktivierungsenergien sind in Abschnitt 5.6 vorgestellt worden.

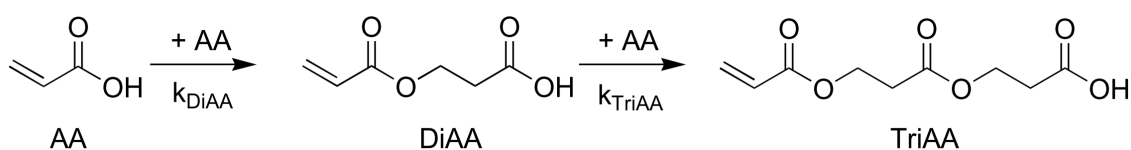


Abbildung 7.1: Reaktionsnetz zur Beschreibung der Nebenproduktbildung in Reinsäure.

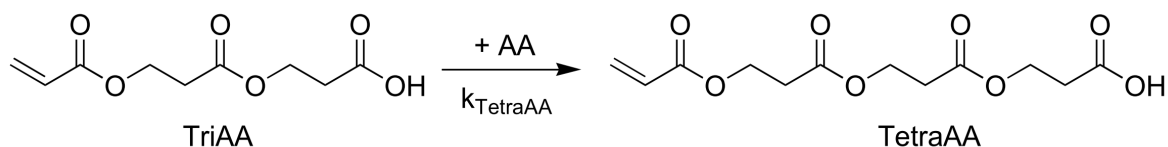


Abbildung 7.2: Reaktion zur Beschreibung des TriAA-Verbrauchs bei langen Verweilzeiten.

These 3: 3-HPA wird durch eine saure Ester-Hydrolyse aus DiAA gebildet.

In Abschnitt 5.5 wird gezeigt, dass 3-HPA bei weniger als 30 % (g g^{-1}) Wasseranteil nicht durch eine Hydratisierung von AA, sondern ausschließlich über eine saure Ester-Hydrolyse der entstehenden DiAA gebildet wird. Die Konzentrationsverläufe von 3-HPA entsprechen dabei einer Folgereaktion und die Bildung kann durch die Zugabe von Säuren gesteigert werden, was in Abschnitt 5.4 vorgestellt ist. Weiterhin wird in Abschnitt 5.5 nachgewiesen, dass sich bei einer Substitution von Acrylsäure durch ein Gemisch aus verschiedenen Oligomeren der Konzentrationsverlauf von 3-HPA zu dem einer Reaktion 2. Ordnung ändert. Die Bildung von 3-HPA durch eine saure Ester-Hydrolyse wird durch die Modellierung der Konzentrationsverläufe bestätigt, was in Abschnitt 5.6 dargelegt ist. Jedoch zeigen die Modellierungen, dass die Hydratisierung von AA zu 3-HPA bei höheren Wasserkonzentrationen ab 30 % (g g^{-1}) nicht vernachlässigt werden kann. Die Hydratisierung muss in das Reaktionsnetz eingebaut werden, um die Konzentrationsverläufe von 3-HPA beschreiben zu können. In Abschnitt 5.6 ist aufgezeigt, dass am Anfang der Reaktion die Hydratisierung überwiegt, jedoch bei längeren Verweilzeiten wesentlich mehr 3-HPA über die Ester-Hydrolyse gebildet wird.

These 4: In wässriger Acrylsäure bildet sich 3-HDiAA.

Die in den HPLC-Untersuchungen aufgetretene Komponente 3-HDiAA wird durch NMR- und MS-Untersuchungen nachgewiesen. Diese bildet sich bei wässrigen Acrylsäuremischungen bis 30 % (g g^{-1}) Wasser über eine saure Ester-Hydrolyse von TriAA, wie in Abschnitt 5.5 erläutert ist. Bei höheren Wasserkonzentrationen findet zudem eine Hydratisierung von DiAA zu 3-HDiAA statt (Abschnitt 5.6).

These 5: Modellierung der AA/H₂O-Mischungen bis 30 % (g g^{-1}) Wasser.

Mit dem vorgestellten Reaktionsnetz (Abbildung 7.3) können kinetische Parameter für wässrige Acrylsäuremischungen bis 30 % (g g^{-1}) modelliert werden. Wie zu erkennen ist, wird die Reaktion der sauren Ester-Hydrolyse von DiAA zu 3-HPA und von TriAA zu 3-HDiAA implementiert. Die verwendeten Differentialgleichungen sowie die dazu modellierten Konzentrationsverläufe und die daraus ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien sind in Abschnitt 5.6 vorgestellt.

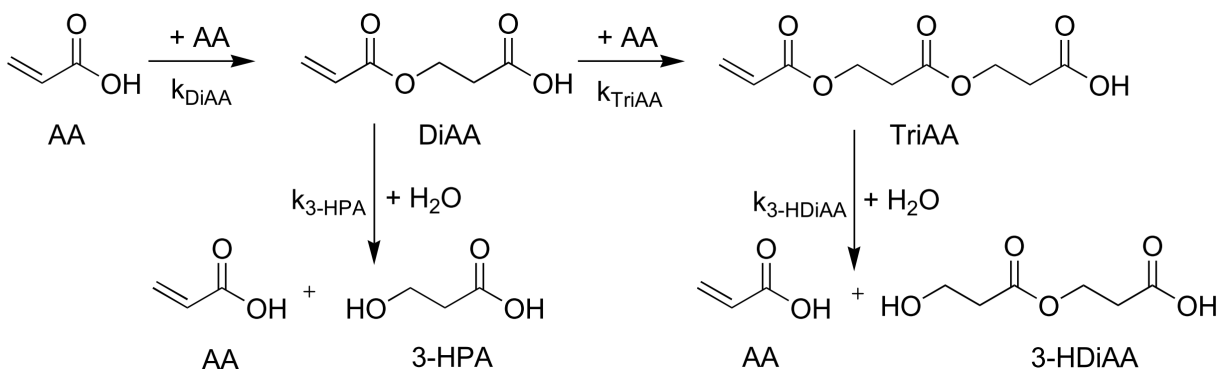


Abbildung 7.3: Reaktionsnetz bei der Zugabe von bis zu 30 % (g g^{-1}) Wasser.

These 6: Modellierung der AA/H₂O-Mischungen ab 30 % (g g⁻¹) Wasser.

Bei höheren Wasserkonzentrationen ab 30 % (g g⁻¹) muss die Hydratisierung von AA zu 3-HPA und die von DiAA zu 3-HDiAA mitberücksichtigt werden, um die in Abschnitt 5.6 vorgestellten Konzentrationsverläufe fehlerfrei beschreiben zu können. Auch die TriAA-Bildung kann nicht ausschließlich durch die Michael-Addition von DiAA modelliert werden. Daher wird zusätzlich eine saure Veresterung von DiAA mit 3-HPA zu TriAA angenommen. Damit lassen sich die Konzentrationsverläufe für TriAA bei hohen Wasserkonzentrationen beschreiben. Das für die Modellierung verwendete Reaktionsnetz ist in Abbildung 7.4 dargestellt.

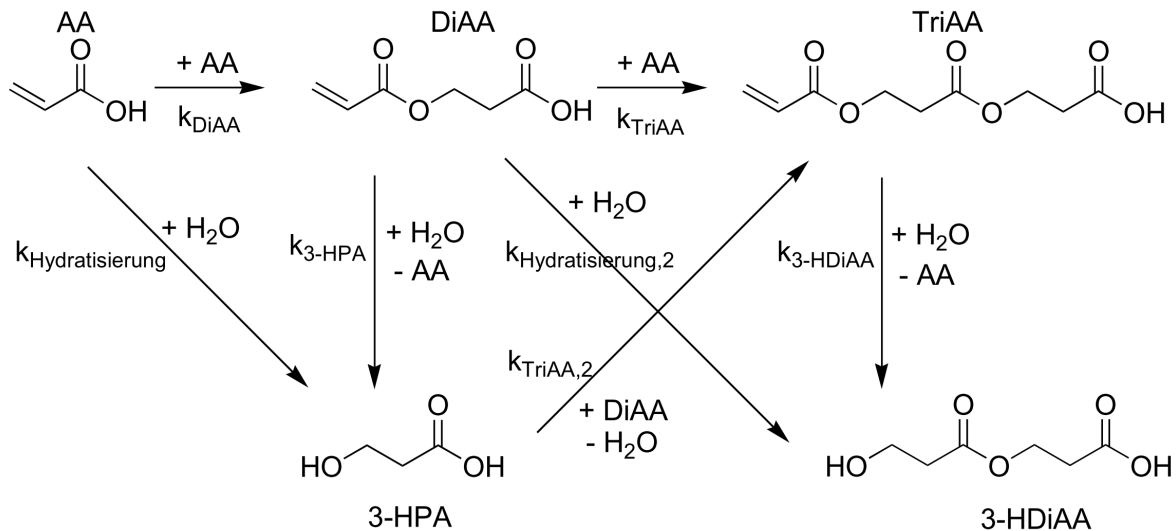


Abbildung 7.4: Reaktionsnetz bei hohen Wasserkonzentrationen ab 30 % (g g⁻¹).

These 7: Als Nebenprodukt entsteht keine Milchsäure.

Unter den gemessenen Bedingungen (0-50 % (g g⁻¹) Wasser und 40 bis 100 °C) konnte keine Bildung von Milchsäure nachvollzogen werden. Als Hydratisierungsprodukt von AA entsteht unter den vorliegenden Bedingungen hauptsächlich das Anti-Markovnikov-Produkt (3-HPA), da das Carbeniumion durch den mesomeren Effekt an der β -Position stabilisiert wird.

These 8: Die Oligomerisierung trägt ab ca. 85 °C zur Temperaturerhöhung im Lagertank bei.

Durch die Berücksichtigung der Bildungsenthalpie von Diacrylsäure wurde mit Hilfe der kinetischen Daten aus Abschnitt 5.6 die Temperaturerhöhung durch die Oligomerisierung in einem adiabatischen System bestimmt (Abschnitt 5.7). Hierzu wird der geschätzte Temperaturverlauf bei einem Acrylsäureunfall aus dem Unfallbereich ([Nip-2012]) verwendet. Die Temperaturerhöhung durch die Oligomerisierung hatte ab ca. 85 °C einen merklichen Anteil an der Erwärmung des Lagertanks, was nicht nur die Oligomerisierung selbst beschleunigte, sondern ebenfalls die Inhibierungsperiode verkürzte.

These 9: Eine spontane Polymerisation lässt sich nicht durch alleiniges Abkühlen unterbinden.
In der Industrie wird als Sicherheitskonzept zur Restabilisierung die Zugabe eines Kühlmittels vorgeschlagen, um die Polymerisation zu unterbinden [Acr-2006]. Zur Validierung der Effektivität einer solchen Maßnahme, wird zu einer polymerisierenden Lösung von AA jeweils 10 % (g g^{-1}) Wasser oder N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) zur Restabilisierung hinzugegeben. Zudem wurde mit Stickstoff gesättigt, da dieser ebenfalls einen kühlenden Effekt besitzt (Abschnitt 6.4). Die AA-Lösung konnte jedoch trotz Kühlung nicht restabilisiert werden.

These 10: Mit fortschreitender Polymerisation nimmt die erforderliche Menge an RESTABTM zu.
In dieser Arbeit sind mehrere Sicherheitsdiagramme bestimmt worden, anhand derer zu erkennen ist, dass die benötigte Menge an Stabilisator von der Temperatur bei der Notfallstabilisierung abhängt (Abbildung 6.11). Daher sollte bei der industriellen Anwendung der Stabilisator möglichst frühzeitig injiziert werden. Die erforderliche Menge an RESTABTM bei unterschiedlichen Bedingungen ist Abschnitt 6.5 zu entnehmen.

These 11: Die Ausgangstemperatur ist entscheidend für die Restabilisierung.

Die Messungen in Abschnitt 6.5 zeigen, dass die Menge zur erfolgreichen Restabilisierung von der Ausgangstemperatur der Mischung abhängig ist. Hierzu wurde eine Extrapolation durchgeführt, um die benötigte Menge zur Restabilisierung bei Lagertemperaturen zu ermitteln.

These 12: Bei gleichen Injizierungsbedingungen ist die Ausgangsmenge an Initiator entscheidend für die benötigte Stabilisatormenge.

Bei Versuchen mit niedriger Ausgangstemperatur (35 °C) und der Zugabe von Redox-Initiatoren zeigt sich, dass die Ausgangsmenge an Initiator entscheidend für die benötigte Menge an RESTABTM ist. Hierzu wurde eine Korrelation zwischen Initiator-Menge und RESTABTM gefunden. Gemäß dieser Korrelation kann mit der aus der Industrie vorgeschlagenen Mindestmenge an RESTABTM eine Polymerisation initiiert mit 0,13 % (mol mol^{-1}) Redox-Initiator restabilisiert werden.

These 13: Sauerstoff ist ein notwendiger Restabilisator.

Die zuvor beschriebenen Restabilisierungen wurden nur mit Stickstoff als Trägergas durchgeführt. Durch die Anwesenheit von Sauerstoff werden Radikale abgefangen, wie in Abschnitt 6.7 gezeigt ist. Die eintretende Polymerisation kann somit kurzfristig alleine durch die Sättigung mit Magerluft unterbunden werden. Hierbei reagieren die Radikale mit Sauerstoff zu Peroxiradikalen, welche jedoch bei hohen Temperaturen ab 80 °C wieder in Radikale zerfallen. Eine langfristige Stabilisierung kann daher alleine durch Sauerstoff nicht erreicht werden. Durch die Verwendung von Magerluft als Trägergas kann die benötigte Menge zur Restabilisierung jedoch um das 21-fache gesenkt werden. Auch die *IP*-Versuche aus Abschnitt 6.1 zeigen, dass durch die Sättigung mit Magerluft die *IP* eines AA-/RESTABTM-Gemisches von 60 h auf 90 h gesteigert wird.

8 Ausblick

In dieser Arbeit wurde ausschließlich die Notfallstabilisierung von Acrylsäure mit RESTABTM untersucht. Zukünftig könnte die aufgebaute Anlage verwendet werden, um die Notfallstabilisierung von Acrylaten zu untersuchen. Diese sind wie Acrylsäure wichtige Zwischenprodukte in der chemischen Industrie, die ebenfalls zur spontanen Polymerisation neigen. Somit sollten auch bei Acrylaten genaue Eingreifgrenzen zur Unterdrückung einer spontanen Polymerisation ermittelt werden. Zudem könnten anstelle von RESTABTM andere Stabilisatoren eingesetzt werden. Beispielsweise könnte die benötigte Menge an 4-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinyloxyl (HO-TEMPO) im Rahmen der Notfallstabilisierung bestimmt werden. Auch ist der Abbaumechanismus von HO-TEMPO bislang nicht untersucht worden.

In dieser Arbeit wurde zudem der Einfluss von Sauerstoff auf die Notfallstabilisierung als wesentlicher Faktor identifiziert. Hierzu sollten weiterführende Messungen durchgeführt werden, um die durch Extrapolation ermittelten Eingreifgrenzen zu validieren.

Anstelle der Notfallstabilisierung kann die in dieser Arbeit aufgebaute und kalibrierte Restabilisierungs-Anlage ebenfalls verwendet werden um Polymerisationsverläufe aufzuzeichnen. Diese Verläufe können dann in Presto Kinetics modelliert werden, um kinetische Daten zu bestimmen und verschiedene Modelle zur Beschreibung des Gel-Effekts zu vergleichen. Mit einer erfolgreichen Modellierung der Polymerisationsverläufe wäre es dann möglich, diese mit den Ergebnissen der Notfallstabilisierung zu verknüpfen. Dadurch könnten tiefere und weiterführende Erkenntnisse für die Restabilisierung von Acrylsäure und anderer Acrylmonomere gewonnen werden.

In dieser Arbeit wurde zudem die Bildung der Nebenprodukte von Acrylsäure thematisiert. Mit dem vorgestellten Reaktionsmodell konnte die Bildung gut beschrieben werden. Jedoch wurde die Anlaufphase von DiAA, die bei niedrigen Temperaturen und kurzen Verweilzeiten auftritt, im verwendeten Reaktionsnetz nicht weiter berücksichtigt. In künftigen Arbeiten könnte diese daher im Reaktionsnetz eingebaut werden, um gegebenenfalls eine noch exaktere Beschreibung zu ermöglichen.



9 Literaturverzeichnis

- [Acr-2006] BASF Corporation, Celanese Ltd.
Rohm und Hass Comapany, Carbid Corporation
Acrylic Acid, A summary of Safety ans Handling 3rd Edition **2007**.
- [Bar-1950] P. D. Bartett, H. Kwart
Dilatrometric Studies of Behavior of Some Inhibitors and Retarders
in the Polymerization of Liquid Vinyl Acetate I,
Journal of the American chemical Society, Havard, **1950**.
- [BAS-1997] BASF Corporation, Chemicals Division
Acrylic Acid Dimerization,
Technical Data Sheet, New Jersey, **1997**.
- [Bec-2001] H. G. O. Becker *et al.*,
Organikum: Organisch Chemisches Grundpraktikum, 21. Auflage
Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2001**.
- [Bec-2002] H. Becker, H. Vogel,
Influence of the Metal Ions Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} on the stability and
Oxygen Consumption of Acrylic Acid and Methacrylic Acid
Chem. Eng. Technol., 25, No. 5, p. 547 – 552, **2002**.
- [Bec-2003] H. Becker
Polymerisationsinhibierung von (Meth-)Acrylaten – Stabilisator und
Sauerstoffverbrauch
Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2003**.
- [Bra-2008] R. H. Brand
Über die Stabilität und die Kinetik des Sauerstoffverbrauchs von
Acrylsäure- / Wassermischungen
Diplomarbeit, Hochschule Mannheim, **2008**.
- [Bra-2011] R. H. Brand
Reaktionstechnische Studien zum Einfluss von Wasser
auf die Stabilität von Acrylsäure
Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2011**.

-
- [Cla-2011] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren
Organic Chemistry, Second Edition
Oxford University Press, **2012**.
- [Dau-1994] H. Dautzenberg, W. Jeager, J. Kötzt *et al.*
Polyelectrolytes: Formation, Characterization and Application
Carl Hansen Verlag, München, **1994**.
- [Dou-1982] T. L. Douglas, P. T. Bramer and W. L. Jenkins
Screen and select vinyl monomer inhibitors
Hydrocarbon Processing, **1982**.
- [Egh-2007] A. Eghbal
Einfluss von Wasser auf die
Polymerisationsinhibierung von Acrylsäure
Diplomarbeit, Hochschule Darmstadt, **2007**.
- [Eli-2000] H. G. Elias
Makromoleküle, Band 2 Physikalische Strukturen und Eigenschaften
6. Auflage, *Wiley-VCH*, **2000**.
- [Fra-2007] Fraunhofer Institut WKI
MPressemitteilung 27.07.2007.
- [Fri-1994] M. J. Fried
Stabilisierung von Acrylmonomeren.
Eine Übersicht über die theoretischen Grundlagen
Farbe & Lack 100, 604-609, **1994**.
- [Fri-1989] L. F. Fieser, M. Fieser
Organische Chemie
2. Auflage, *Wiley-VCH*, **1989**.
- [Gla-1974] G. P. Gladyshev *et al.*
Increase in the effectiveness of weak inhibitors during
thorough polymerization in the presence of oxygen.
Doklady Akademii Nauk SSSR, 214, 898-900, **1974**.

-
- [Haa-1998] T. Haas, C. Brossmer, M. Meier, *et al.*
Verfahren zur Herstellung von 3-Hydroxypropionsäure oder einem Salz derselben
Patent EP0819670 A2, 1998.
- [Han-2011] Handelsblatt
Kein Erdöl mehr für Windeln
<http://de.reuters.com/article/companiesNews/idDEBEE87G03J20120817>
Thomson Reuters Deutschland GmbH, 14.10.2014, 18:00, 2011.
- [Hai-2000] H. Aichinger *et al.*
Verfahren zur Sofortbeendigung von radikalischen Polymerisationen
World Patent 2000064947 A1, **2000.**
- [Hai-2003] H. Aichinger *et al.*
Inhibitor solution, containing at least 10% phenothiazine,
from 5 to 10 % p-methoxyphenol and at
least 50 % N-methylpyrrolidone
US 6518374 B1, **2003.**
- [Har-2012] A. Hartwig
Über die Polymerisationsinhibierung von
Acrylsäure mit Phenothiazin und Sauerstoff
Dissertation, Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [Hen-1955] G. Henrici, G. V. Schulze
Reaktionskinetik der Polymerisationshemmung durch molekularen Sauerstoff
Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz, **1955.**
- [Hen-1956] S. Henrici-Olivé, S. Olivé
Reaktionskinetik der polymerisationshemmung
durch molekularen Sauerstoff. (Versuche mit Methylmethacrylat).
Macromol. Chem., 18, 437-454, **1956.**
- [Hen-1969] G. Henrici-Olivé, S. Olivé
Polymerisation, Kinetik – Katalyse - Mechanismen
Verlag Chemie, 1969.
- [Hof-1992] P. D. Hoffman
AIChE Symp., 88, 77-82, **1992.**

-
- [Ici-2010] <http://www.icis.com/v2/chemicals/9074870/acrylic-acid/uses.html>
23. Juli 2010, 14:18 Uhr.
- [Iwa-1971] T. Iwaoka *et al.*
Mechanistic Studies on the Photochemical Oxidation of
Phenothiazine with Oxygen in Ethanol
Bullet. Chem. Soc. Jap., 44, 341-347, 1971
- [Kam-1996] U. Kammel, S. Schlüter, A. Steiff *et al.*
Chem. Eng. Sci., 51, 2253-2259, 1996.
- [Kao-2002] Chen-Shan Kao, Kwan-Hua Hu
Acrylic reactor runaway and explosion accident analysis
Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 15, 213–222, 2002.
- [Kev-2012] K. Vogel
Kinetische Untersuchung der 3-Hydroxypropionsäure-, Diacrylsäure-,
Triacrylsäure- sowie 3-Hydroxydiacrylsäurebildung
in wässrigen Acrylsäuremischungen
Bachelor Thesis, Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [Kir-1988] L. S.Kirch, J. A. Kargol, J. W. Magee
Stability of Acrylic Monomers
Rohm & Haas Company, PA19477, 1988.
- [Kli-2010] M. Klingenberger
Untersuchung der Assoziatstrukturen von Acrylsäure in Wasser und Dioxan
Hauptvertiefungspraktikum in Technischer Chemie, Technische Universität
Darmstadt, 2010.
- [Kot-1999] S. Kotzenburg, K. R. Kurtz, B.Mohr
2.Auflage, Chemie und Schule, 1992.
- [Kri-1999] K. Platkowski, K. H. Reichert
Untersuchungen zum Stoppen der radikalischen Polymerisation
von Methylmethacrylat mit dem Inhibitor 4-Hydroxy-Tempo
Chemie Ingenieur Technik, 71, 494-496, 1999.

-
- [Kri-1999b] K. Platkowski, K. H. Reichert
Short Stopping of Runaway Methyl Methacrylate Polymerizations
Chem. Eng. Technol., 22, 1034-1038, **1999**.
- [Kur-1980] J. J. Kurland
Quantitative Aspects of Oxygen and p-Methoxyphenol in Acrylic Acid
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 18, 1139-1145, **1980**.
- [Lab-1997] F. Laborie
Influence of the solvents on the gamma-ray polymerization of acrylic acid
J. Polym. Sci., 15, 1257–1288, **1977**.
- [Lev-1987] B. L. Levy,
Inhibitor-Oxygen Interactions in Acrylic Acid Stabilization
Plant/Operations Progress, 6, 188-189, **1987**.
- [Lev-1989] L. B. Levy, J. D. Penrod
The Anatomy of an Acrylic Acid Runaway Polymerization
Plant / Operations Progress, 8, 105 – 108, **1989**.
- [Lev-1993] L. B. Levy, M .B. Lakin
Process Safety Progress, 12, 111-114, **1993**.
- [Man-1988] M. Mandel
Encycl. Polym. Sci. Eng., 11, 739, **1988**.
- [Mar-2010] A. Marx, V. Wendisch, D. Rittmann *et al.*
Mikrobiologische Herstellung von 3-Hydroxypropionsäure
Patent EP 2 175 024 A2, **2010**.
- [Mos-1997] M. Mosebach
Adiabatische Reaktionskalorimetrie zur Bestimmung
kinetischer Daten von radikalischen Polymerisationen
Dissertation, Technische Universität Berlin, **1997**.
- [Mun-1969] M. Munzer, E. Trommsdorff
Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Inhibierungsperiode und
der Radikalbildungskonstanten von AIBN
bei der Polymerisation von Methymethacrylat
Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 11, 15-26, **1970**.

-
- [Nic-1991] A. Nicholson
The Effect of O₂ Concentration on Methacrylic Acid Stability
ICI Chemicals & Polymers Ltd., **1991**.
- [Nip-2012] Accident Investigation Committee
Explosion and Fire at Acrylic Acid Production Facility
Investigation Report, Nippon Shokubai Co. Ltd., **2012**.
- [Opi-2009] B. Opitz
Kinetische Untersuchungen von wässriger Acrylsäure
während der Inhibierungsperiode
Bachelor Thesis, Technische Universität Darmstadt, **2009**.
- [Pfe-2009] C. A. Pfeifer
Kinetische Untersuchung der Diacrylsäurebildung
und der Stabilität von wässrigen Acrylsäuremischungen
Bachelor Thesis, Technische Universität Darmstadt, **2009**.
- [Pfe-2010] C. A. Pfeifer
Synthese und quantitative Analytik von Diacrylsäure
Fortgeschrittenenpraktikum in Technischer Chemie
Technische Universität Darmstadt, **2009**.
- [Pok-1988] S. Pokorný
The Effect of acrylic acid dimer on the properties of carboxycement
J. of Dentistry, 16, 2, 76–79, **1988**.
- [Res-2006] Roman Seliger
http://www.rs-seliger.de/media/download/prospekte-flyer/rs-restab_de.pdf,
20.1.2015, 15:00.
- [Rig-1976] A. T. Riga
Polym. Eng. Sci., 16, 836-840, **1976**.
- [Ros-1975] H. Roseboom, J. A. Fresen
Oxidative degradation of phenothiazines.
Identification of some degradation products of phenothiazine.
Pharmaceutica Acta Helveticae, 50, 55-59, **1975**.

-
- [Ros-1977] H. Roseboom, J. H. Perrin
Oxidation Kinetics of Phenothiazine and
10-Methylphenothiazine in Acetic Medium.
J. Pharm. Sci., 66, 1392-1395, **1977**.
- [Ros-1977a] H. Roseboom, J. H. Perrin
Mechanism for Phenothiazine Oxidation.
J. Pharm. Sci., 66, 1395-1398, **1977**.
- [Row-1994] S. M. Rowe, P. F. Nolan, A. J. Starkie
Inst. Chem. Eng. Symp. Ser., 134, 575-587, **1994**.
- [Sch-1956] G. V. Schulz, G. Henrici
Reaktionskinetik der Polymerisationshemmung
durch molekularen Sauerstoff
Makromol. Chem., 18/19, 437-454, **1956**.
- [Sch-1999] S. König (geb. Schulze)
Stabilisierung von (Meth-)Acrylmonomeren
Einfluss von Sauerstoff, Stabilisatoren, Wasser und Metallionen
Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **1999**.
- [She-1938] S. M. Sherlin *et al.*,
Die Kondensation und Polymerisation von α - β -ungesättigten Aldehyden und Säuren.
Polymerisation von Acrolein und Acrylsäure und der Aufbau von deren Dimeren
Zhurnal Obshchei Khimii, 8, 22-34, **1938**.
- [Son-2002] Ji-Suk Son *et al.*
A Study on the Storage Stability of
Acrylic Acid and Formation of Diacrylic Acid
J. Korean Ind. Eng. Chem., 13, No. 1, 99-113, **2002**.
- [Tie-2005] B. Tieke
Makromolekulare Chemie
Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**.
- [Ulm-2008] C. Ulmer
Mikrobielle Produktion von 3-Hydroxypropionaldehyd.
Prozessentwicklung, Optimierung und Aufarbeitung
Dissertation, Technischen Universität Carolo-Wilhelmina, **2008**.

-
- [Vog-2003] G. H. Vogel
Lehrbuch Chemische Technologie
Wiley-VCH, **2003**.
- [Vog-2005] G. H. Vogel
Process Development, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry
Wiley-VCH, **2005**.
- [Wal-1993] P. Walzel, H. Schoft
Chem.-Ing.-Tech., 65, 447-449, **1993**.
- [Wam-1988] F. M. Wampler III.
Formation of Diacrylic Acid during Acrylic Acid Storage
Plant / Operations Progress., 7, No.3, 183-189, **1988**.
- [Zbi-1990] C. Zbigniew
Wasserlöslicher Haftkleber auf Polyvinylcarbonsäurebasis,
seine Herstellung und seine Verwendung
Patentschrift DE 3825527 C1, **1990**.

10 Anhang

10.1 Abschätzung

Zur Abschätzung der bei einer spontanen Polymerisation von Acrylsäure auftretenden Temperaturen oder Dampfmenngen wurde folgende Abschätzung durchgeführt:

Für die Polymerisationsenthalpie wird ein Wert von $77,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ angenommen.

Für die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität wird folgende Gleichung verwendet:

$$c_p [\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}] = 695,42 + 4,38 \cdot T [^\circ\text{C}]$$

Betrachtet wird ein adiabatischer Fall, bei dem reine Acrylsäure bei $15 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert wird. Zunächst soll ermittelt werden, wieviel Monomerumsatz nötig ist, um reine Acrylsäure durch eine Polymerisation auf die Siedetemperatur zu erwärmen.

$$\text{Wärmemenge} = \text{Summe der Wärmekapazitäten (15 - 141 }^\circ\text{C)} = 281,608 \text{ kJ kg}^{-1}$$

$$\text{Benötigter Umsatz} = \text{Wärmemenge} / \text{Polymerisationsenthalpie} \cdot 100$$

$$U = 281,608 \text{ kJ kg}^{-1} / 1075 \text{ kJ kg}^{-1} \cdot 100 = 26,2\%$$

Im Folgenden werden zwei unterschiedliche Fälle betrachtet. Im Fall a) wird angenommen, dass die Polymerisation ohne die Verdampfung von Acrylsäure stattfindet. Somit wird nur die Polymerisationswärme und die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität berücksichtigt. Aus folgender Berechnung ergibt sich ein Temperaturmaximum von $397,3 \text{ }^\circ\text{C}$.

Wärme aus der Polymerisation der restlichen Acrylsäure = Summe der Wärmekapazitäten (von $141 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $X \text{ }^\circ\text{C}$)

$$0,738 \cdot 1075 \text{ kJ kg}^{-1} = 793,4 \text{ kJ kg}^{-1} = \text{Summe der Wärmekapazitäten (von } 141 \text{ }^\circ\text{C bis } X \text{ }^\circ\text{C)} \cdot X \text{ durch Excel-Solver gelöst.}$$

Im anderen Beispiel b) wird Acrylsäure durch die Polymerisation verdampft. Für die Verdampfung von Acrylsäure sind $737,5 \text{ kJ kg}^{-1}$ nötig, was $68,6 \%$ der Polymerisationsenthalpie entspricht. Wird dieser Faktor mit dem restlichen Acrylsäuregehalt verrechnet, der nach der Erhitzung auf $141 \text{ }^\circ\text{C}$ noch zur Verfügung steht, werden $50,63 \%$ der Acrylsäure verdampft.

$$73,8\% \cdot 0,686 = 50,63 \%$$

In der Realität kommt es aufgrund der starken Erhitzung zur Verdampfung, aber auch der Siedepunkt wird durch die sich bildenden Oligomere und Polymere erhöht, weshalb beide vorgestellte Extremfälle theoretisch sind. Diese Fallunterscheidung soll einen Aufschluss über die theoretisch möglichen Bedingungen während einer spontanen Polymerisation von Acrylsäure aufzeigen.

10.2 Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Messdaten zur Nebenproduktbildung

Tabelle 10.1: Geschwindigkeitskonstanten der kinetischen Modellierung bei 0 % (g g⁻¹) Wasser.

k / mol L ⁻¹ h ⁻¹	40 °C	50 °C	60 °C	80 °C	90 °C	100 °C
k_{DiAA}	1,92E-06	5,96E-06	1,81E-05	1,19E-04	2,80E-04	5,75E-04
k_{TriAA}	3,0253E-06	8,1954E-06	0,00002004	0,00014408	2,83E-04	7,55E-04
$k_{TetraAA}$	2,27E-08	1,0404E-07	4,3393E-07	0,00000514	2,63E-05	6,48E-05
Residuum	0	0	0	0	0	0

Tabelle 10.2: Geschwindigkeitskonstanten der kinetischen Modellierung bei 5 % (g g⁻¹) Wasser.

k / mol L ⁻¹ h ⁻¹	40 °C	50 °C	60 °C	80 °C	90 °C	100 °C
k_{DiAA}	4,831E-06	1,311E-05	3,416E-05	2,054E-04	3,890E-04	9,214E-04
k_{TriAA}	5,413E-06	1,186E-05	3,462E-05	1,793E-04	3,581E-04	8,608E-04
k_{3-HPA}	9,232E-06	4,004E-05	7,730E-05	3,588E-04	8,625E-04	1,492E-03
$k_{3-HDiAA}$	2,409E-05	1,934E-05	8,293E-05	4,295E-04	9,254E-04	1,601E-03
Residuum	0	0	0	0	0	0

Tabelle 10.3: Geschwindigkeitskonstanten der kinetischen Modellierung bei 10 % (g g⁻¹) Wasser.

k / mol L ⁻¹ h ⁻¹	40 °C	50 °C	60 °C	80 °C	90 °C	100 °C
k_{DiAA}	6,781E-06	1,819E-05	4,593E-05	2,442E-04	4,551E-04	1,023E-03
k_{TriAA}	6,561E-06	1,577E-05	3,792E-05	2,192E-04	3,792E-04	9,712E-04
k_{3-HPA}	1,248E-05	3,000E-05	6,560E-05	2,842E-04	7,423E-04	1,284E-03
$k_{3-HDiAA}$	1,390E-05	3,341E-05	8,962E-05	3,714E-05	8,001E-04	1,465E-03
Residuum	0	0	0	0	0	0

Tabelle 10.4: Geschwindigkeitskonstanten der kinetischen Modellierung bei 20 % (g g⁻¹) Wasser.

k / mol L ⁻¹ h ⁻¹	40 °C	50 °C	60 °C	80 °C	90 °C	100 °C
k_{DiAA}	8,563E-06	2,125E-05	5,317E-05	2,847E-04	4,925E-04	1,101E-03
k_{TriAA}	7,197E-06	1,730E-05	4,019E-05	1,950E-04	4,074E-04	9,948E-04
k_{3-HPA}	1,226E-05	3,639E-05	7,263E-05	3,537E-04	6,829E-04	1,318E-03
$k_{3-HDiAA}$	1,730E-05	5,180E-05	7,242E-05	3,527E-04	6,809E-04	1,637E-03
$k_{TriAA,2}$	-	-	-	2,154E-04	-	-
Residuum	0	0	0	0	0	0

Tabelle 10.5: Geschwindigkeitskonstanten der kinetischen Modellierung bei 30 % (g g⁻¹) Wasser.

k / mol L ⁻¹ h ⁻¹	40 °C	50 °C	60 °C	80 °C	90 °C	100 °C
k_{DiAA}	8,844E-06	2,332E-05	5,481E-05	2,574E-04	4,454E-04	1,003E-03
k_{TriAA}	6,450E-06	6,450E-06	3,601E-05	1,899E-04	2,901E-04	5,780E-04
k_{3-HPA}	1,437E-05	4,595E-05	8,740E-05	2,617E-04	4,669E-04	9,997E-04
$k_{3-HDiAA}$	1,730E-05	6,642E-05	1,069E-04	4,531E-04	9,762E-04	2,189E-03
$k_{TriAA,2}$	-	5,046E-05	1,443E-04	3,977E-04	1,301E-03	2,946E-03
$k_{Hydrolyse}$	-	-	-	1,931E-05	4,304E-05	8,962E-05
Residuum	0	0	0	0	0	0

Tabelle 10.6: Geschwindigkeitskonstanten der kinetischen Modellierung bei 50 % (g g⁻¹) Wasser.

k / mol L ⁻¹ h ⁻¹	40 °C	50 °C	60 °C	80 °C	90 °C	100 °C
k_{DiAA}	8,817E-06	1,971E-05	4,652E-05	1,924E-04	3,58E-04	8,523E-04
k_{TriAA}	5,601E-06	-	2,688E-05	1,192E-04	2,61E-04	
k_{3-HPA}	1,931E-05	2,725E-05	5,453E-05	1,540E-04	2,86E-04	8,768E-04
$k_{3-HDiAA}$	1,900E-05	-	1,016E-04	1,545E-04	4,79E-04	9,023E-04
$k_{TriAA,2}$	-	-	1,384E-04			1,656E-03
$k_{Hydrolyse}$	-	8,962E-07	3,022E-06	2,631E-05	4,49E-05	1,034E-04
$k_{3-HDiAA,hydrolyse}$	-	-	-	2,108E-05	2,61E-05	1,155E-04
Residuum	0	0	0	0	0	0

Messdaten der Nebenproduktbildung

40 °C w (H ₂ O) = 0 %				40 °C w (H ₂ O) = 5 %				40 °C w (H ₂ O) = 10 %							
VWZ	AA	DiAA	TriAA	VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDIAA	TriAA	VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDIAA	TriAA
/h	w / %	w / %	w / %	/h	w / %	w / %	w / %	w / %	w / %	/h	w / %	w / %	w / %	w / %	w / %
48,8	99,88	0,27	0,00	48,8	95,92	0,56	0,00	0,00	0,00	48,8	90,76	0,70	0,00	0,14	0,00
116,9	135,27	0,57	0,00	116,9	93,66	1,28	0,00	0,00	0,00	116,9	88,70	1,70	0,00	0,14	0,00
186,8	99,31	0,92	0,00	186,8	94,27	2,14	0,00	0,00	0,00	186,8	88,82	2,65	0,00	0,15	0,00
260,9	98,15	1,27	0,00	260,9	93,24	2,87	0,00	0,00	0,00	260,9	88,14	3,62	0,00	0,14	0,00
333,3	98,94	1,74	0,00	333,3	93,24	3,76	0,00	0,00	0,00	333,3	87,37	4,57	0,00	0,14	0,00
405,3	99,06	2,15	0,00	405,3	92,88	4,56	0,00	0,00	0,00	405,3	85,92	5,39	0,00	0,15	0,08
478,1	98,96	2,47	0,00	478,1	92,25	5,26	0,00	0,00	0,00	478,1	85,94	6,35	0,00	0,18	0,13
550,2	97,94	2,80	0,00	550,2	90,94	6,00	0,00	0,00	0,00	550,2	84,39	7,23	0,06	0,14	0,13
619,7	96,68	3,06	0,00	619,7	89,28	6,62	0,00	0,00	0,00	619,7	82,87	7,95	0,09	0,19	0,16
693,4	96,52	3,38	0,00	693,4	88,68	7,36	0,00	0,00	0,15	693,4	81,94	8,78	0,13	0,18	0,28
784,4	96,26	3,92	0,00	784,4	87,95	8,24	0,00	0,00	0,00	784,4	81,03	9,83	0,15	0,20	0,28
858,8	96,14	4,26	0,00	858,8	87,34	8,95	0,00	0,00	0,13	858,8	80,34	10,61	0,21	0,19	0,18
974,7	95,04	4,76	0,00	974,7	86,24	10,04	0,00	0,00	0,45	974,7	78,16	11,84	0,25	0,21	0,37
1053,3	93,97	5,29	0,00	1053,3	84,63	10,71	0,01	0,00	0,29	1053,3	77,37	12,62	0,34	0,20	0,64
1146,3	93,90	5,81	0,00	1146,3	84,37	11,82	0,08	0,00	0,43	1146,3	76,77	13,75	1,02	0,21	0,81
2152,0	89,90	10,62	0,76	2152,0	74,22	19,73	0,41	0,00	2,07	2152,0	65,36	22,06	1,22	0,31	2,67
2396,0	87,98	11,79	0,89	2396,0	71,82	21,80	0,49	0,00	2,58	2396,0	63,08	23,98	1,63	0,33	3,26
2880,0	83,87	13,92	1,19	2880,0	69,95	23,89	0,00	0,00	3,26	2880,0	58,39	26,79	0,00	0,45	4,19

40 °C w (H ₂ O) = 20 %				40 °C w (H ₂ O) = 30 %				40 °C w (H ₂ O) = 50 %									
VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDIAA	TriAA	VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDIAA	TriAA	VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDIAA	TriAA
/h	w / %	w / %	w / %	w / %	w / %	/h	w / %	w / %	w / %	w / %	w / %	/h	w / %	w / %	w / %	w / %	w / %
48,8	80,68	0,69	0,00	0,04	0,00	48,8	70,74	0,55	0,00	0,03	0,00	48,8	49,49	0,25	0,05	0,05	0,00
116,9	78,72	1,62	0,01	0,05	0,00	116,9	68,06	1,33	0,07	0,08	0,00	116,9	49,27	0,62	0,09	0,04	0,00
186,8	78,55	2,59	0,08	0,08	0,00	186,8	69,12	2,02	0,11	0,06	0,00	186,8	48,71	0,94	0,15	0,04	0,00
260,9	77,43	3,43	0,07	0,04	0,00	260,9	68,06	2,68	0,13	0,03	0,00	260,9	48,60	1,30	0,17	0,00	0,00
333,3	77,27	4,40	0,11	0,06	0,00	333,3	67,99	3,45	0,19	0,05	0,00	333,3	47,80	1,58	0,25	0,03	0,00
405,3	76,65	5,28	0,16	0,07	0,08	405,3	66,95	4,06	0,26	0,06	0,00	405,3	47,89	1,91	0,31	0,05	0,00
478,1	75,76	6,09	0,19	0,07	0,13	478,1	67,10	4,76	0,32	0,07	0,08	478,1	47,36	2,19	0,39	0,04	0,00
550,2	74,38	6,90	0,24	0,08	0,15	550,2	65,83	5,41	0,37	0,07	0,00	550,2	46,72	2,49	0,45	0,04	0,00
619,7	72,74	7,59	0,29	0,08	0,15	619,7	64,56	5,91	0,45	0,08	0,00	619,7	46,38	2,76	0,53	0,06	0,00
693,4	72,06	8,36	0,35	0,09	0,28	693,4	63,81	6,50	0,52	0,08	0,14	693,4	46,10	3,04	0,62	0,06	0,00
784,4	71,25	9,32	0,42	0,09	0,18	784,4	63,23	7,24	0,64	0,10	0,00	784,4	45,85	3,37	0,71	0,06	0,00
858,8	70,47	10,08	0,49	0,10	0,19	858,8	62,71	7,76	0,71	0,09	0,10	858,8	45,50	3,70	0,83	0,07	0,00
974,7	69,39	11,17	0,58	0,11	0,61	974,7	61,32	8,59	0,83	0,11	0,39	974,7	45,23	4,06	0,91	0,07	0,09
1053,3	67,80	11,83	0,66	0,11	0,58	1053,3	60,52	9,14	0,96	0,11	0,31	1053,3	44,40	4,29	1,04	0,07	0,00
1146,3	67,28	12,79	0,81	0,12	0,72	1146,3	59,59	9,89	1,16	0,12	0,43	1146,3	44,40	4,65	1,18	0,07	0,00
2152,0	57,37	19,75	2,19	0,30	2,17	2152,0	52,55	15,12	2,90	0,29	1,31	2152,0	40,60	7,05	2,77	0,15	0,32
2396,0	54,99	21,46	2,61	0,38	2,65	2396,0	50,81	16,03	3,41	0,37	1,48	2396,0	50,07	6,23	2,67	0,15	0,30
2880,0	51,31	23,09	3,43	0,53	3,19	2880,0	47,98	17,39	4,39	0,51	1,85	2880,0	38,10	8,15	4,11	0,26	0,46

50 °C w (H ₂ O) = 0 %				50 °C w (H ₂ O) = 5 %				50 °C w (H ₂ O) = 10 %							
VWZ	AA	DiAA	TriAA	VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDIAA	TriAA	VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDIAA	TriAA
/h	w / %	w / %	w / %	/h	w / %	w / %	w / %	w / %	w / %	/h	w / %	w / %	w / %	w / %	w / %
24,0	99,83	0,56	0,00	24,1	94,97	0,87	0,00	0,00	0,00	24,1	89,60	1,04	0,00	0,00	0,00
48,3	99,87	0,86	0,00	48,3	94,57	1,58	0,00	0,00	0,00	48,4	89,77	1,99	0,00	0,04	0,00
72,2	99,70	1,26	0,00	72,3	94,84	2,42	0,00	0,03	0,00	72,3	89,05	2,86	0,00	0,03	0,00
96,0	99,17	1,78	0,00	96,0	92,32	3,02	0,00	0,03	0,00	96,1	87,25	3,70	0,00	0,02	0,00
124,3	99,96	2,05	0,00	124,3	92,29	3,85	0,00	0,04	0,00	124,3	86,94	4,69	0,01	0,02	0,00
143,8	97,58	2,42	0,00	143,8	91,17	4,41	0,02	0,04	0,00	143,8	85,10	5,24	0,06	0,09	0,00
168,1	98,37	2,87	0,00	168,2	91,19	5,21	0,06	0,06	0,00	168,2	84,89	6,14	0,08	0,06	0,00
192,1	96,88	3,07	0,00	192,1	90,37	5,87	0,03	0,04	0,00	192,2	83,98	6,90	0,10	0,06	0,00
216,5	96,70	3,40	0,00	216,5	89,81	6,55	0,04	0,04	0,00	216,6	83,17	7,66	0,12	0,06	0,14
240,2	96,46	3,83	0,00	240,2	89,06	7,19	0,10	0,07	0,13	240,3	81,49	8,33	0,14	0,07	0,26
308,5	116,09	5,38	0,00	308,5	87,41	8,01	0,08	0,01	0,00	308,6	80,70	9,78	0,18	0,08	0,00
336,1	96,18	5,43	0,00	336,2	86,45	9,70	0,09	0,03	0,00	336,2	78,58	11,13	0,24	0,07	0,45
360,2	96,17	5,83	0,00	360,3	86,16	10,26	0,16	0,07	0,29	360,3	77,83	11,80	0,27	0,08	0,52
384,1	95,72	6,08	0,00	384,1	85,31	10,86	0,17	0,07	0,19	384,2	77,11	12,53	0,30	0,09	0,25
408,2	94,41	6,31	0,00	408,2	84,69	11,42	0,19	0,07	0,24	408,2	77,25	13,06	0,32	0,09	0,73
432,1	104,08	7,49	0,00	432,1	83,85	11,75	0,19	0,08	0,23	432,1	75,40	13,64	0,35	0,10	0,58
504,3	91,99	7,55	0,00	504,3	80,50	13,66	0,27	0,07	0,34	504,4	72,86	15,57	0,48	0,10	0,32
528,2	91,77	7,92	0,00	528,4	79,84	14,19	0,28	0,08	0,38	528,2	72,18	16,10	0,52	0,10	0,70
576,3	91,08	8,58	0,00	576,4	78,51	15,19	0,33	0,09	0,88	576,4	70,74	17,12	0,59	0,12	1,25
600,5	90,56	8,94	0,00	600,6	77,78	15,73	0,34	0,09	1,00	600,7	70,02	17,67	0,62	0,12	1,42
672,1	90,70	10,04	0,40	672,2	77,03	17,14	0,45	0,10	1,40	672,2	68,98	19,03	0,80	0,14	1,82
720,5	89,84	10,77	0,69	720,5	75,59	18,10	0,45	0,10	1,69	720,6	67,91	19,93	0,83	0,15	2,13

50 °C w (H ₂ O) = 20 %				50 °C w (H ₂ O) = 30 %				50 °C w (H ₂ O) = 50 %									
VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDIAA	TriAA	VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDIAA	TriAA	VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDIAA	TriAA
/h	w / %	w / %	w / %	w / %	w / %	/h	w / %	w / %	w / %	w / %	w / %	/h	w / %	w / %	w / %	w / %	w / %
24,2	79,50	1,00	0,00	-0,01	0,00	24,2	70,20	0,85	0,04	0,03	0,00	24,3	49,70	0,36	0,06	0,01	0,00
48,4	78,10	1,90	0,01	0,02	0,00	48,5	69,09	1,40	0,05	-0,01	0,00	48,5	49,54	0,65	0,11	0,02	0,00
72,4	77,93	2,64	0,07	0,05	0,00	72,4	68,40	2,05	0,12	0,03	0,00	72,4	49,23	0,94	0,17	0,02	0,00
96,1	77,13	3,51	0,09	0,03	0,00	96,2	67,70	2,72	0,15	0,03	0,00	96,2	48,87	1,28	0,19	0,00	0,00
124,3	76,19	4,32	0,15	0,06	0,00	124,3	66,97	3,34	0,21	0,04	0,00	124,4	48,47	1,54	0,27	0,01	0,00
143,9	75,16	4,96	0,17	0,07	0,00	143,9	66,07	3,82	0,26	0,06	0,00	144,0	47,90	1,76	0,33	0,03	0,00
168,3	74,90	5,77	0,19	0,05	0,00	168,3	66,05	4,47	0,30	0,04	0,00	168,3	47,59	2,03	0,37	0,02	0,00
192,2	74,14	6,48	0,23	0,06	0,00	192,3	64,71	4,94	0,3								

60 °C w (H ₂ O) = 0 %				60 °C w (H ₂ O) = 5 %				60 °C w (H ₂ O) = 10 %							
VWZ	AA	DiAA	TriAA	VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDiAA	TriAA	VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDiAA	TriAA
/h	w / %	w / %	w / %	/h	w / %	w / %	w / %	w / %	w / %	/h	w / %	w / %	w / %	w / %	w / %
42,6	95,91	1,57	0,00	42,7	92,78	3,22	0,00	0,00	0,00	42,7	85,90	3,77	0,00	0,00	0,00
50,0	95,85	2,43	0,00	50,0	92,58	3,84	0,00	0,00	0,00	50,0	85,91	4,44	0,08	0,00	0,00
66,3	98,50	3,49	0,00	66,4	91,43	5,06	0,00	0,00	0,00	66,4	84,47	5,84	0,09	0,00	0,00
74,4	97,06	3,73	0,00	74,5	90,93	5,58	0,00	0,00	0,00	74,5	83,64	6,44	0,10	0,00	0,00
90,9	96,55	4,36	0,00	91,0	89,56	6,75	0,03	0,00	0,00	91,0	82,38	7,72	0,13	0,00	0,00
96,9	96,51	4,60	0,00	97,0	88,43	7,09	0,02	0,00	0,14	97,0	81,26	8,19	0,16	0,09	0,00
120,2	96,64	5,73	0,00	120,2	87,97	8,60	0,08	0,00	0,30	120,3	80,13	9,70	0,21	0,01	0,42
145,2	94,14	6,38	0,31	145,2	87,48	10,26	0,10	0,01	0,00	145,3	77,24	11,43	0,27	0,02	0,61
162,8	98,17	7,72	0,00	162,9	84,65	11,36	0,10	0,00	0,41	162,9	75,22	12,78	0,29	0,01	0,70
186,8	93,05	8,24	0,00	186,8	82,18	12,60	0,16	0,00	0,70	186,8	73,94	14,10	0,40	0,02	0,93
193,7	92,80	8,45	0,00	193,8	82,19	13,05	0,20	0,00	0,73	193,8	73,81	14,54	0,46	0,03	0,96
210,8	91,84	9,07	0,00	210,8	80,42	13,95	0,18	0,00	0,90	210,9	72,09	15,50	0,47	0,04	1,18
218,3	91,60	9,37	0,38	218,4	80,67	14,40	0,25	0,00	0,91	218,4	72,63	16,03	0,55	0,04	1,23
234,8	91,19	9,95	0,00	234,8	79,02	15,23	0,23	0,01	1,10	234,9	70,53	16,82	0,56	0,05	1,41
241,8	90,59	9,98	0,56	236,8	78,48	15,50	0,25	0,03	1,13	236,8	69,85	17,16	0,57	0,07	1,44
258,9	90,35	10,94	0,64	241,9	78,60	15,51	0,31	0,02	1,17	241,9	70,15	17,16	0,66	0,07	1,48
265,1	89,93	11,08	0,67	258,9	77,75	16,43	0,36	0,04	1,33	259,0	69,12	18,04	0,75	0,08	1,65
289,1	88,74	12,19	0,81	265,2	76,83	16,54	0,30	0,03	1,39	265,2	68,53	18,37	0,71	0,07	1,74
313,4	87,70	13,04	0,90	289,1	75,63	17,97	0,38	0,05	1,64	289,2	67,01	19,59	0,83	0,10	2,01
331,1	86,76	13,85	0,95	313,5	73,90	19,19	0,45	0,06	1,89	313,5	65,35	20,74	0,96	0,13	2,29
337,4	86,85	13,75	1,00	331,1	72,88	19,82	0,56	0,07	1,99	331,1	64,42	21,55	1,13	0,15	2,45
355,1	86,30	14,48	1,08	337,4	72,64	20,24	0,51	0,06	2,14	337,4	63,70	21,67	1,08	0,14	2,56
236,7	99,06	10,87	0,43	355,1	71,37	21,06	0,57	0,07	2,33	355,1	62,59	22,69	1,22	0,16	2,81
362,6	85,98	14,25	1,01	362,6	71,63	21,13	0,55	0,06	2,35	362,7	62,91	22,64	1,18	0,16	2,80
386,7	84,76	15,03	1,10	386,7	70,46	22,10	0,61	0,08	2,61	386,8	61,63	23,58	1,30	0,18	3,08
410,7	87,32	16,44	1,07	410,8	72,68	23,31	0,68	0,11	2,83	410,9	60,66	24,48	1,45	0,23	3,06
482,8	80,59	18,31	1,55	482,9	63,67	25,77	0,92	0,15	3,59	482,9	55,79	26,85	1,90	0,33	3,93
503,7	78,87	18,87	1,35	503,7	62,70	26,56	1,00	0,16	3,67	503,8	54,20	27,60	2,05	0,34	4,25
553,6	77,72	20,65	1,97	553,7	60,24	28,00	1,13	0,18	4,50	553,7	52,36	28,79	2,31	0,40	4,90
576,3	76,61	21,38	2,27	576,3	59,90	28,57	1,18	0,20	4,81	576,4	51,69	29,64	2,45	0,44	5,19
648,0	72,42	23,33	2,93	648,0	56,61	30,34	1,53	0,27	5,72	648,1	48,15	30,72	3,02	0,58	6,24
698,3	69,64	24,90	3,59	698,3	54,71	31,91	1,53	0,31	6,81	698,4	47,47	32,26	3,09	0,11	7,19
741,0	67,44	26,05	3,98	741,0	52,70	32,80	1,67	0,36	7,35	741,1	42,92	33,21	3,48	0,75	7,69

60 °C w (H ₂ O) = 20 %				60 °C w (H ₂ O) = 30 %				60 °C w (H ₂ O) = 50 %									
VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDiAA	TriAA	VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDiAA	TriAA	VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDiAA	TriAA
/h	w / %	w / %	w / %	w / %	w / %	/h	w / %	w / %	w / %	w / %	w / %	/h	w / %	w / %	w / %	w / %	w / %
2,8	79,54	0,31	0,00	0,00	0,00	2,8	69,79	0,24	0,00	0,14	0,00	2,9	49,80	0,12	0,00	0,00	0,00
18,8	78,22	1,70	0,02	0,00	0,00	18,8	69,52	1,26	0,04	0,12	0,00	18,9	49,20	0,60	0,14	0,00	0,00
25,3	78,05	2,14	0,02	0,00	0,00	25,3	68,20	1,64	0,21	0,18	0,00	25,4	48,80	0,76	0,18	0,00	0,00
42,8	76,60	3,48	0,20	0,00	0,00	42,8	67,19	2,69	0,31	0,21	0,00	42,9	48,06	1,24	0,27	0,00	0,00
50,1	75,74	4,01	0,09	0,00	0,00	50,1	66,33	3,08	0,17	-0,02	0,00	50,2	48,15	1,49	0,28	0,00	0,00
66,5	74,22	5,33	0,19	0,04	0,00	66,5	65,42	4,07	0,31	0,05	0,00	66,6	47,32	1,86	0,39	0,00	0,00
74,6	73,59	5,85	0,22	0,05	0,00	74,6	64,82	4,51	0,35	0,04	0,00	74,7	45,89	2,06	0,43	0,00	0,00
91,1	72,26	7,05	0,29	0,05	0,00	91,1	63,94	5,36	0,45	0,05	0,00	91,2	46,60	2,46	0,54	0,00	0,00
97,0	72,21	7,44	0,31	0,05	0,23	97,1	63,74	5,72	0,48	0,05	0,14	97,1	46,60	2,62	0,56	0,00	0,00
120,3	71,00	8,95	0,44	0,07	0,37	120,3	63,06	6,82	0,64	0,06	0,23	120,4	45,98	3,12	0,74	0,03	0,05
145,3	69,19	10,38	0,57	0,08	0,53	145,3	62,20	7,98	0,81	0,07	0,33	145,4	45,51	3,64	0,93	0,04	0,08
163,0	67,39	11,40	0,64	0,08	0,59	163,0	60,10	8,67	0,94	0,07	0,35	163,1	45,40	4,08	1,06	0,04	0,00
186,9	65,93	12,65	0,81	0,09	0,78	186,9	58,66	9,58	1,17	0,10	0,47	187,0	44,18	4,42	1,26	0,04	0,11
193,9	65,69	12,97	0,89	0,11	0,79	193,9	58,64	9,86	1,24	0,10	0,47	194,0	43,70	4,49	1,32	0,02	0,09
210,9	64,23	13,80	0,97	0,12	0,97	211,0	57,41	10,45	1,38	0,11	0,58	211,0	43,56	4,83	1,47	0,06	0,14
218,5	64,50	14,17	1,07	0,13	1,00	218,5	58,18	10,89	1,48	0,12	0,60	218,6	43,90	5,03	1,55	0,06	0,13
234,9	62,87	14,89	1,16	0,14	1,15	235,0	56,41	11,24	1,61	0,13	0,68	235,0	43,12	5,21	1,69	0,07	0,16
236,9	62,75	15,20	1,18	0,15	1,18	236,9	56,50	11,51	1,64	0,15	0,68	236,9	44,51	5,32	1,74	0,08	0,13
241,9	62,49	15,16	1,27	0,16	1,20	241,9	56,27	11,48	1,73	0,15	0,72	242,0	43,04	5,30	1,78	0,09	0,18
259,0	61,64	15,89	1,43	0,18	1,33	259,0	55,57	12,00	1,91	0,18	0,79	259,1	42,71	5,54	1,94	0,09	0,20
265,2	61,09	16,13	1,41	0,18	1,40	265,3	54,89	11,99	1,90	0,17	0,81	265,3	42,40	5,63	1,97	0,09	0,21
289,2	59,02	17,23	1,64	0,23	1,59	289,3	54,48	12,90	2,20	0,24	0,94	289,3	42,05	5,98	2,23	0,12	0,24
313,6	58,00	18,15	1,89	0,25	1,79	313,6	53,25	13,58	2,47	0,24	1,05	313,6	41,58	6,29	2,47	0,13	0,26
331,2	56,21	18,69	2,12	0,28	1,88	331,2	51,84	14,00	2,73	0,28	1,09	331,3	40,54	6,46	2,68	0,15	0,26
337,5	56,86	18,93	2,11	0,32	1,98	337,5	52,53	14,16	2,75	0,32	1,17	337,6	40,59	6,56	2,70	0,15	0,29
355,2	55,88	20,00	2,34	0,32	2,18	355,2	52,56	14,97	2,97	0,31	1,29	355,2	40,81	6,80	2,90	0,16	0,32
362,8	56,16	19,60	2,31	0,31	2,13	362,8	51,57	14,73	3,03	0,30	1,25	362,9	40,12	6,81	3,01	0,16	0,12
386,8	55,02	20,32	2,55	0,35	2,30	386,9	50,19	15,30	3,34	0,33	1,34	387,0	39,62	7,05	3,28	0,18	0,25
410,9	53,61	21,13	2,84	0,42	2,26	410,9	50,87	15,98	3,63	0,41	1,47	411,0	40,62	7,46	3,56	0,22	0,32
483,0	49,75	22,84	3,63	0,56	2,87	483,0	46,34	17,08	4,60	0,54	1,65	483,1	37,47	7,85	4,36	0,27	0,39
503,9	49,45	23,27	3,82	0,57	3,06	503,9	46,23	17,39	4,83	0,54	1,70	504,0	37,10	8,04	4,62	0,27	0,32
553,8	47,47	24,17	4,34	0,69	3,51	553,8	44,21	18,06	5,49	0,66	2,05	553,9	36,23	8,33	5,17	0,32	0,48
576,5	46,63	24,55	4,60	0,75	3,75	576,5	43,45	18,32	5,79	0,72	2,17	576,6	35,96	8,46	5,46	0,35	0,52
648,1	43,99	25,40	5,47	0,96	4,40	648,2	42,01	18,89	6,74	0,91	2,55	648,2	35,14	8,76	6,24	0,43	0,60
698,4	42,84	26,32	5,80	1,13	4,97	698,5	40,65	19,37	7,32	1,08	2,74	698,5	34,39	8,95	6,80	0,51	0,69
741,1	39,65	27,15	6,43	1,26	5,31	741,2	38,46	19,91	8,00	1,21	2,97	741,2	33,80	9,09	7,30	0,58	0,73

80 °C w (H ₂ O) = 0 %				80 °C w (H ₂ O) = 5 %</			
----------------------------------	--	--	--	------------------------------------	--	--	--

80 °C w (H ₂ O) = 20 %						80 °C w (H ₂ O) = 30 %						80 °C w (H ₂ O) = 50 %					
VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDIAA	TriAA	VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDIAA	TriAA	VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDIAA	TriAA
/h	w / %	w / %	w / %	w / %	w / %	/h	w / %	w / %	w / %	w / %	w / %	/h	w / %	w / %	w / %	w / %	w / %
27,8	69,47	9,98	0,54	0,08	0,42	27,8	62,89	7,34	0,82	0,08	0,21	27,8	45,89	3,31	0,96	0,04	0,00
52,1	61,86	15,64	1,36	0,16	1,23	52,1	56,00	11,64	1,89	0,16	0,67	52,2	42,22	5,24	2,05	0,08	0,10
71,6	56,50	19,05	2,24	0,32	2,07	71,6	52,16	14,19	2,97	0,31	1,15	71,7	40,08	6,44	3,09	0,18	0,25
91,7	53,39	21,88	3,25	0,49	2,87	91,7	48,56	16,24	4,22	0,47	1,64	91,8	38,44	7,36	4,20	0,24	0,37
99,9	50,95	22,83	3,68	0,57	3,24	99,9	48,32	17,00	4,68	0,55	1,85	100,0	37,66	7,64	4,67	0,28	0,42
115,5	46,78	24,00	4,52	0,76	3,71	115,6	44,49	17,68	5,68	0,72	2,12	115,6	35,85	8,04	5,56	0,38	0,49
122,9	46,89	24,70	4,92	0,87	4,04	123,0	44,14	18,14	6,17	0,81	2,28	123,0	35,74	8,28	6,00	0,41	0,56
139,6	43,53	25,74	5,74	1,09	4,81	139,7	41,01	18,78	7,29	1,05	2,62	139,7	34,19	8,54	6,99	0,55	0,63
146,8	42,61	25,87	6,25	1,23	4,81	146,8	40,73	19,21	7,78	1,19	2,78	146,9	33,96	8,71	7,41	0,57	0,66
163,6	39,50	26,70	7,10	1,52	5,51	163,7	38,71	19,47	8,76	1,44	3,02	163,7	32,48	8,87	8,36	0,71	0,72
170,8	39,08	26,78	7,46	1,62	5,39	170,8	36,80	19,78	9,35	1,56	3,02	171,3	32,12	8,95	8,79	0,73	0,72
187,5	35,64	27,83	8,49	1,92	6,34	187,5	36,29	19,85	10,33	1,89	3,42	187,6	31,05	9,01	9,73	0,94	0,83
194,2	36,68	26,36	10,02	3,34	6,19	194,2	36,45	19,84	10,71	2,07	3,54	194,3	31,21	9,06	10,00	0,99	0,86
236,3	32,25	27,96	10,37	2,94	7,67	236,3	32,56	19,86	14,03	2,85	3,89	236,4	28,67	9,07	12,30	1,46	1,02
259,9	30,26	27,87	11,34	3,46	8,16	260,0	31,32	19,45	15,40	3,38	4,09	260,0	27,21	9,06	13,56	1,74	1,09
266,5	29,53	27,57	11,85	3,62	7,94	266,5	30,66	19,28	15,78	3,48	4,13	266,6	26,50	9,06	13,97	1,76	1,16
283,6	28,55	27,71	12,23	3,98	8,63	283,7	29,56	19,09	16,66	3,92	4,33	283,8	26,04	9,00	14,86	2,04	1,17
290,3	28,12	27,67	12,47	4,15	8,77	290,4	29,51	18,87	16,94	4,06	4,35	290,4	24,87	8,91	15,25	2,11	1,18
307,6	29,21	27,34	13,34	4,50	8,94	307,7	29,15	18,43	17,69	4,43	4,45	307,7	25,70	8,79	15,95	2,33	1,22

90 °C w (H ₂ O) = 0 %					90 °C w (H ₂ O) = 5 %					90 °C w (H ₂ O) = 10 %						
VWZ	AA	DiAA	TriAA		VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDIAA	TriAA	VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDIAA	TriAA
/h	w / %	w / %	w / %		/h	w / %	w / %	w / %	w / %	w / %	/h	w / %	w / %	w / %	w / %	w / %
1,0	100,3	0,6	0,0		1,1	94,49	0,96	0,00	0,00	0,00	1,1	89,07	1,06	0,00	0,00	0,00
2,0	100,1	1,5	0,0		2,0	94,05	1,68	0,00	0,00	0,00	2,1	88,08	1,83	0,00	0,00	0,00
3,0	99,5	2,1	0,0		3,1	93,42	2,44	0,00	0,00	0,00	3,1	87,59	2,66	0,00	0,00	0,00
4,0	99,1	3,0	0,0		4,1	92,54	3,18	0,00	0,12	0,00	4,1	86,68	3,43	0,04	0,00	0,00
5,0	97,2	5,4	0,0		5,0	91,07	3,72	0,00	0,24	0,00	5,1	85,68	4,03	0,02	0,08	0,00
6,5	96,1	6,5	0,0		6,6	91,17	4,90	0,01	0,21	0,00	6,6	83,29	5,16	0,14	0,15	0,00
12,2	88,4	8,6	0,8		12,2	85,43	9,35	0,14	0,28	0,38	12,3	79,36	9,86	0,24	0,15	0,46
14,2	90,1	9,8	0,0		14,2	83,47	10,60	0,08	0,39	0,10	14,3	77,30	11,11	0,36	0,22	0,45
16,0	88,0	10,8	0,0		16,1	82,12	11,76	0,28	0,35	0,11	16,1	75,68	12,29	0,40	0,22	0,61
18,0	83,6	11,6	0,0		18,1	82,61	12,94	0,29	0,36	0,69	18,1	71,91	13,53	0,47	0,23	0,77
20,1	89,2	11,8	1,0		20,2	81,81	13,43	0,28	0,26	0,57	20,3	75,16	14,04	0,48	0,15	0,72
22,4	86,7	13,4	1,3		22,4	79,87	14,64	0,36	0,35	0,80	22,5	72,34	15,26	0,60	0,23	0,98
24,5	84,3	14,0	1,4		24,5	78,69	15,71	0,37	0,37	1,01	24,5	72,32	16,27	0,65	0,25	1,25
26,0	84,9	14,9	1,5		26,1	77,73	16,53	0,45	0,38	1,23	26,1	71,43	17,09	0,70	0,25	1,41
28,0	84,4	15,7	1,6		28,1	76,42	17,37	0,52	0,35	1,42	28,1	69,93	17,94	0,78	0,24	1,59
30,0	83,7	16,9	1,8		30,1	75,59	18,35	0,54	0,34	1,63	30,1	69,44	18,85	0,89	0,25	1,79
37,7	77,6	20,8	2,5		37,7	68,15	23,08	0,70	0,37	2,98	37,7	61,11	23,14	1,27	0,32	3,05
39,2	77,4	21,3	2,6		39,2	66,55	23,45	0,74	0,37	3,07	39,3	60,33	23,62	1,35	0,35	3,20
41,0	75,7	21,2	2,4		41,1	65,65	23,97	0,92	0,47	3,17	41,1	60,52	24,09	1,56	0,40	3,20
43,1	75,7	22,6	2,7		43,2	65,68	24,82	0,99	0,45	3,39	43,3	59,39	24,89	1,69	0,41	3,48
45,4	75,0	23,0	2,9		45,4	66,52	25,35	0,98	0,47	3,69	45,5	57,25	25,47	1,72	0,39	3,77
47,1	74,7	22,9	2,8		47,2	63,39	26,15	1,03	0,39	3,82	47,3	56,49	26,07	1,83	0,38	3,95
51,1	95,0	31,2	4,2		51,2	62,97	27,31	0,97	0,40	4,43	51,2	53,86	27,03	1,74	0,42	4,45
61,2	69,1	26,2	3,4		61,2	56,49	30,06	1,52	0,54	5,67	61,3	50,97	29,39	2,71	0,61	5,48
64,0	65,2	27,5	4,3		64,1	54,79	30,84	1,64	0,57	5,94	64,1	49,44	30,06	2,86	0,63	5,80
70,0	64,3	29,6	5,1		70,1	51,90	32,14	1,89	0,63	6,78	70,1	47,46	30,99	3,22	0,74	6,38
78,5	73,9	38,6	7,5		78,5	51,85	33,79	1,81	0,67	7,90	78,6	43,86	32,96	3,29	0,00	7,64
93,4	52,1	35,5	8,1		93,4	43,83	35,84	2,84	1,02	9,59	93,5	39,93	33,76	4,82	1,30	8,74
95,3	55,0	34,2	7,5		95,4	45,47	35,78	2,33	0,87	9,37	95,4	40,88	33,97	4,16	1,19	8,67
99,1	51,6	34,7	8,0		99,2	44,80	35,79	2,43	0,94	9,73	99,3	40,30	34,08	4,36	1,31	8,99
117,5	45,0	37,6	10,6		117,5	40,57	38,04	3,46	1,31	12,35	117,6	34,18	34,84	5,84	1,75	12,53
219,3	22,3	41,4	23,4		219,3	23,96	40,73	5,34	3,16	23,37	219,3	20,56	34,81	10,26	5,70	18,65
315,5	16,1	39,9	27,5		315,5	20,36	38,36	7,28	5,20	25,91	315,5	18,96	32,25	12,35	7,98	20,55

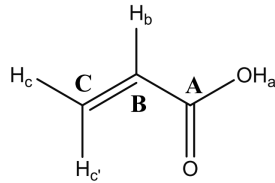
90 °C w (H ₂ O) = 20 %					90 °C w (H ₂ O) = 30 %					90 °C w (H ₂ O) = 50 %							
VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDIAA	TriAA	VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDIAA	TriAA	VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDIAA	TriAA
/h	w / %	w / %	w / %	w / %	w / %	/h	w / %	w / %	w / %	w / %	w / %	/h	w / %	w / %	w / %	w / %	w / %
1,2	79,14	1,00	0,02	0,03	0,00	1,2	69,19	0,73	0,04	0,02	0,00	1,2	48,62	0,31	0,07	0,00	0,00
2,1	78,40	1,64	0,04	0,02	0,00	2,1	68,65	1,25	0,07	0,00	0,00	2,2	48,89	0,59	0,11	0,00	0,00
3,1	77,82	2,34	0,07	0,03	0,00	3,2	68,21	1,75	0,12	0,02	0,00	3,2	48,55	0,82	0,16	0,00	0,00
4,1	77,04	3,00	0,10	0,03	0,00	4,2	67,72	2,25	0,17	0,02	0,00	4,2	48,15	1,01	0,22	0,00	0,00
5,1	76,00	3,53	0,17	0,19	0,00	5,1	68,19	2,70	0,32	0,16	0,00	5,2	47,93	1,18	0,31	0,05	0,00
6,6	74,96	4,50	0,29	0,18	0,00	6,7	67,45	3,46	0,36	0,17	0,00	6,7	47,58	1,47	0,41	0,05	0,00
12,3	70,52	8,53	0,47	0,19	0,34	12,4	62,82	6,41	0,71	0,21	0,21	12,5	46,25	2,89	0,84	0,14	0,06
14,3	68,75	9,52	0,66	0,25	0,13	14,3	61,38	7,05	0,92	0,23	0,00	14,4	45,19	3,14	1,25	0,23	0,00
16,2	65,63	10,52	0,76	0,28	0,12	16,2	61,91	7,77	1,05	0,26	0,09	16,3	44,67	3,49	1,17	0,09	0,00
18,2	64,12	11,44	0,88	0,30	0,56	18,3	57,43	8,49	1,25	0,29	0,09	18,3	43,61	3,87	1,32	0,13	0,00
20,3	66,11	11,88	0,89	0,21	0,48	20,3	59,20	8,82	1,24	0,18	0,20	20,4	44,43	3,89	1,42	0,15	0,10
22,5	65,99	12,94	1,05	0,26	0,62	22,6	59,42	9,57	1,43	0,25	0,13	22,6	43,74	4,21	1,65	0,22	0,12
24,5	64,29	13,67	1,21	0,32	0,82	24,6	58,78	10,16	1,59	0,28	0,43	24,6	43,33	4,47	1,80	0,23	0,13
26,1	64,42	14,37	1,26	0,30	1,06	26,2	56,82	10,57	1,76	0,30	0,63	26,2	44,37	4,82	1,90	0,26	0,16
28,1	63,08	15,04	1,42	0,32	1,12	28,1	57,09	11,15	1,95	0,30	0,57	28,2	43,91	5,04	2,18	0,27	0,17
30,1	62,31	15,77	1,57														

100 °C w (H ₂ O) = 0 %				100 °C w (H ₂ O) = 5 %				100 °C w (H ₂ O) = 10 %							
VWZ	AA	DiAA	TriAA	VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDiAA	TriAA	VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDiAA	TriAA
/h	w/%	w/%	w/%	/h	w/%	w/%	w/%	w/%	w/%	/h	w/%	w/%	w/%	w/%	w/%
18,2	77,8	21,4	2,3	18,2	67,22	23,51	0,65	0,12	2,94	18,2	61,35	23,49	1,28	0,21	3,09
19,2	77,3	21,4	2,4	19,2	65,09	24,84	0,77	0,15	3,41	19,2	60,24	24,23	1,41	0,23	3,36
20,1	76,1	22,3	2,6	20,1	63,07	25,75	0,87	0,17	3,75	20,1	59,28	24,81	1,52	0,26	3,55
21,0	75,0	23,2	2,9	21,0	62,65	26,32	0,93	0,18	4,01	21,0	58,32	25,29	1,62	0,27	3,74
22,0	73,8	23,8	3,1	22,0	61,54	27,01	1,02	0,20	4,27	22,0	57,52	25,80	1,74	0,30	3,94
23,0	72,5	24,8	3,5	23,0	60,87	27,40	1,07	0,20	4,41	23,0	56,05	26,63	1,91	0,34	4,28
24,1	71,9	25,2	3,5	24,1	59,65	28,15	1,18	0,23	4,72	24,1	54,94	27,29	2,08	0,37	4,52
25,0	70,6	25,7	4,0	25,0	58,19	29,25	1,10	0,25	5,58	25,0	54,22	27,96	2,00	0,40	5,16
26,0	68,6	26,9	4,5	26,0	56,94	30,04	1,21	0,28	5,95	26,0	53,39	28,42	2,12	0,44	5,37
27,0	68,2	28,4	4,9	27,0	55,53	29,53	1,31	0,28	5,68	27,0	52,40	28,95	2,47	0,49	5,41
28,0	70,2	29,6	5,1	28,0	57,22	31,45	1,38	0,32	6,57	28,0	53,75	29,71	2,42	0,51	5,95
40,2	56,7	35,5	8,9	40,2	45,47	35,73	2,41	0,68	10,14	40,2	44,00	33,52	4,28	1,16	9,06
44,0	54,4	36,5	9,8	44,0	41,50	36,89	2,72	0,77	11,14	44,0	41,60	34,18	4,60	1,26	9,70
45,0	52,7	36,9	1,1	45,0	41,47	37,15	2,81	0,88	11,25	45,0	41,56	34,32	4,73	1,37	9,68
46,0	51,8	37,9	1,3	46,0	42,41	37,43	2,95	0,93	11,50	46,0	40,82	34,49	4,92	1,43	9,82
66,0	46,6	47,9	18,0	66,0	34,90	40,31	3,42	1,49	16,37	66,0	32,23	36,66	6,24	2,48	13,74
67,3	44,4	46,6	17,9	67,3	33,56	40,67	3,50	1,53	17,09	67,3	31,53	36,81	6,37	2,60	14,31
68,0	40,6	41,2	15,4	68,0	34,79	40,01	3,66	1,46	16,03	68,0	32,69	36,27	6,76	2,56	13,70
70,2	39,5	41,3	15,7	70,2	33,86	40,20	3,83	1,55	16,40	70,2	32,73	36,26	6,84	2,64	13,92
72,0	40,0	46,4	19,0	72,0	31,24	40,85	3,71	1,65	17,73	72,0	30,13	36,87	6,83	2,88	14,76
90,0	35,4	49,1	23,3	90,0	28,75	41,04	4,33	2,15	19,92	90,0	27,57	36,43	7,93	3,76	16,48
92,0	31,4	42,5	20,0	92,0	29,97	40,56	4,45	2,09	19,65	92,0	28,75	35,85	8,27	3,76	16,28
94,3	30,7	42,4	20,2	94,3	28,17	40,57	4,53	2,19	20,02	94,3	28,00	35,85	8,43	3,84	16,15
95,8	29,8	41,2	19,9	95,8	28,75	40,66	4,40	2,04	20,39	95,8	27,56	35,68	8,60	3,87	16,52
118,8	24,7	41,6	23,1	118,8	26,00	40,19	5,21	2,70	22,33	118,8	25,99	34,70	9,74	5,04	18,02
239,0	10,9	31,2	27,7	239,0	22,11	38,45	6,22	4,29	25,40	239,0	22,78	30,86	12,33	8,14	19,72
332,0	9,4	27,2	26,4	332,0	20,56	36,14	7,04	5,41	27,42	332,0	20,20	29,86	13,18	9,53	21,01
				257,0	21,96	35,95	7,78	6,13	25,50	257,0	22,76	25,44	15,02	11,75	19,91
				279,5	21,37	35,51	8,08	6,52	26,00	279,5	22,57	24,40	16,46	12,73	19,21
				304,5	21,59	34,95	8,13	6,76	25,68	304,5	22,85	23,49	16,38	13,09	19,34
				354,0	22,10	34,59	8,95	7,29	24,92	354,0	22,01	21,50	18,06	14,76	18,85
				474,5	20,99	33,82	8,85	7,64	25,64	474,5	21,10	20,09	18,45	15,74	19,28

100 °C w (H ₂ O) = 20 %				100 °C w (H ₂ O) = 30 %				100 °C w (H ₂ O) = 50 %										
VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDiAA	TriAA	VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDiAA	TriAA	VWZ	AA	DiAA	3-HPA	3-HDiAA	TriAA	
/h	w/%	w/%	w/%	w/%	w/%	/h	w/%	w/%	w/%	w/%	w/%	/h	w/%	w/%	w/%	w/%	w/%	w/%
1,0	79,86	1,69	0,03	0,00	0,00	1,0	68,71	1,24	0,07	0,00	0,00	1,00	49,56	0,54	0,11	0,00	0,00	0,00
1,7	78,56	2,71	0,09	0,06	0,00	1,7	67,96	1,95	0,13	0,00	0,00	1,67	48,86	0,84	0,23	0,03	0,00	0,00
3,0	75,42	4,84	0,20	0,06	0,08	3,0	66,71	3,48	0,32	0,06	0,00	3,00	47,51	1,59	0,42	0,04	0,00	0,00
4,0	74,30	6,19	0,29	0,08	0,16	4,0	66,10	4,61	0,45	0,07	0,08	4,00	47,24	1,99	0,59	0,04	0,00	0,00
15,1	59,42	17,06	1,67	0,22	1,53	15,1	54,53	13,83	2,46	0,27	1,02	15,10	41,52	5,70	2,63	0,15	0,10	0,10
16,3	57,40	17,93	1,89	0,27	1,76	16,3	53,64	13,12	2,62	0,26	0,91	16,27	40,96	5,87	2,89	0,15	0,11	0,11
17,1	57,35	18,39	2,00	0,28	1,88	17,1	58,01	15,68	2,19	0,29	1,50	17,10	40,56	6,04	3,03	0,17	0,10	0,10
18,2	55,62	19,11	2,23	0,32	2,05	18,2	52,37	14,16	3,03	0,32	1,14	18,22	39,96	6,34	3,35	0,19	0,12	0,12
19,2	55,35	19,61	2,39	0,34	2,20	19,2	51,28	14,56	3,29	0,35	1,23	19,22	39,69	6,42	3,45	0,20	0,16	0,16
20,1	54,17	20,30	2,62	0,39	2,43	20,1	51,22	14,84	3,52	0,38	1,31	20,12	39,46	6,63	3,74	0,21	0,21	0,21
21,1	53,20	20,71	2,69	0,40	2,61	21,1	50,57	15,18	3,72	0,40	1,40	21,05	38,55	6,77	3,90	0,22	0,24	0,24
22,0	52,66	21,11	3,02	0,45	2,70	22,0	49,26	15,60	4,00	0,45	1,53	22,00	38,26	6,93	4,17	0,25	0,26	0,26
23,0	51,94	21,60	3,16	0,48	2,84	23,0	49,16	15,88	4,24	0,48	1,58	23,02	37,47	7,10	4,41	0,26	0,29	0,29
24,1	51,06	21,98	3,44	0,52	2,96	24,1	47,96	16,27	4,59	0,53	1,68	24,05	37,13	7,29	4,69	0,29	0,34	0,34
25,0	49,68	22,46	3,53	0,60	3,32	25,0	47,64	16,45	4,62	0,59	1,87	25,00	39,46	7,32	4,80	0,33	0,45	0,45
26,0	49,02	22,75	3,71	0,64	3,43	26,0	46,48	16,75	5,01	0,65	1,96	26,00	36,47	7,43	4,87	0,34	0,46	0,46
27,0	48,57	23,18	4,03	0,68	3,56	27,0	47,01	16,98	5,22	0,65	1,98	27,00	36,16	7,65	5,36	0,37	0,47	0,47
28,0	51,37	24,36	3,87	0,70	4,04	28,0	48,37	17,66	5,36	0,71	2,22	28,00	35,14	7,89	5,46	0,39	0,51	0,51
40,2	38,95	31,66	3,89	1,19	9,37	40,2	40,21	18,96	8,66	1,46	2,88	40,22	31,76	8,62	8,46	0,72	0,67	0,67
44,0	39,03	26,88	7,41	1,70	6,10	44,0	38,33	19,36	9,66	1,70	3,31	44,00	30,46	8,80	9,48	0,90	0,83	0,83
45,0	37,92	27,02	7,87	1,86	6,17	45,0	37,33	19,64	9,78	1,76	3,45	45,00	30,02	8,76	9,64	0,95	0,82	0,82
46,0	37,25	27,16	8,09	1,97	6,36	46,0	36,80	19,65	10,16	1,86	3,52	46,00	30,24	8,74	9,70	0,96	0,83	0,83
66,0	31,86	28,22	10,78	3,56	8,61	66,0	35,65	20,38	13,65	3,56	4,94	66,03	25,81	9,04	13,70	1,89	1,17	1,17
67,3	31,06	28,28	11,05	3,73	8,90	67,3	34,24	20,37	13,82	3,62	4,99	67,33	25,47	9,10	13,88	1,93	1,19	1,19
68,0	31,87	27,74	11,23	3,69	8,54	68,0	30,87	19,91	14,09	3,51	4,75	68,00	26,29	8,04	14,35	1,92	1,15	1,15
70,2	31,02	27,62	11,66	3,75	8,46	70,2	34,46	24,16	10,20	3,29	7,40	70,18	25,86	8,78	14,54	1,98	1,15	1,15
72,0	29,88	28,12	11,68	4,15	9,26	72,0	32,67	20,31	14,60	4,11	5,26	72,00	25,84	8,96	14,26	2,02	1,18	1,18
90,0	27,56	26,97	13,75	5,43	10,03	90,0	27,34	19,19	17,46	5,57	5,60	90,00	21,47	8,44	17,82	3,05	1,35	1,35
92,0	27,42	26,54	14,20	5,48	9,77	92,0	26,06	18,71	17,90	5,51	5,43	92,00	21,90	8,26	18,06	2,98	1,30	1,30
94,3	27,23	26,39	14,47	5,70	9,87	94,3	25,54	19,63	16,96	5,73	6,22	94,28	21,06	8,12	18,55	3,16	1,30	1,30
95,8	27,03	26,36	14,53	5,66	9,78	95,8	25,29	18,49	18,51	5,77	5,40	95,83	21,05	8,16	18,42	3,07	1,30	1,30
118,8	24,87	24,78	16,76	7,61	10,56	118,8	23,57	17,08	21,33	7,76	5,76	118,83	18,27	7,42	21,90	4,26	1,36	1,36
160,0	20,30	20,25	21,26	12,11	11,96	160,0	14,46	11,38	31,53	15,87	4,70	217,00	8,77	3,62	31,43	12,40	0,97	0,97
217,0	18,77	19,17	24,47	14,98	9,70	217,0	13,03	8,88	34,24	18,69	4,08	315,50	6,89	2,52	36,67	12,03	0,65	0,65
257,0	17,97	16,20	26,42	17,23	9,63	304,5	12,46	8,46	34,67	19,25	4,06	354,00	5,95	2,06	37,18	12,37	0,68	0,68
279,5	17,46	15,19	27,96	18,34	8,99	315,5	12,01	9,20	35,03	19,27	3,62	460,75	3,52	1,18	40,19	13,93	0,30	0,30
304,5	14,30	14,72	28,13	19,02	8,88	354,0	11,79	8,										

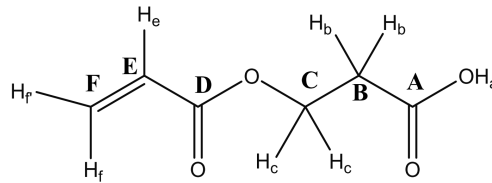
10.3 Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale

Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von Acrylsäure.



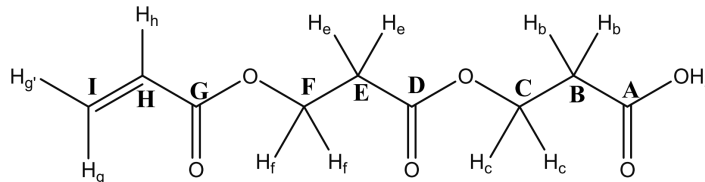
H-Atom	Verschiebung / ppm	Integral	Multiplizität	Kopplungskonstante / Hz
a	11,3	1		
b	6,00	1	d_d	10,4/17,2
c	5,83	1	d_d	10,4/1,3
c'	6,36	1	d_d	1,3/17,2

Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von Diacrylsäure.



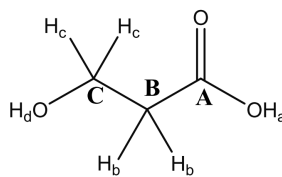
H-Atom	Verschiebung / ppm	Integral	Multiplizität	Kopplungskonstante / Hz
a	11,282	Überschneidung mit Protonensignalen aus AA und TriAA		
b	2,632	2	t	5,81
c	4,302	2	t	6,26
e	5,994	1	d_d	10,43/17,36
f	6,297	1	d_d	1,367/17,36
f'	5,727	1	d_d	1,367/10,43

Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von Triacrylsäure.



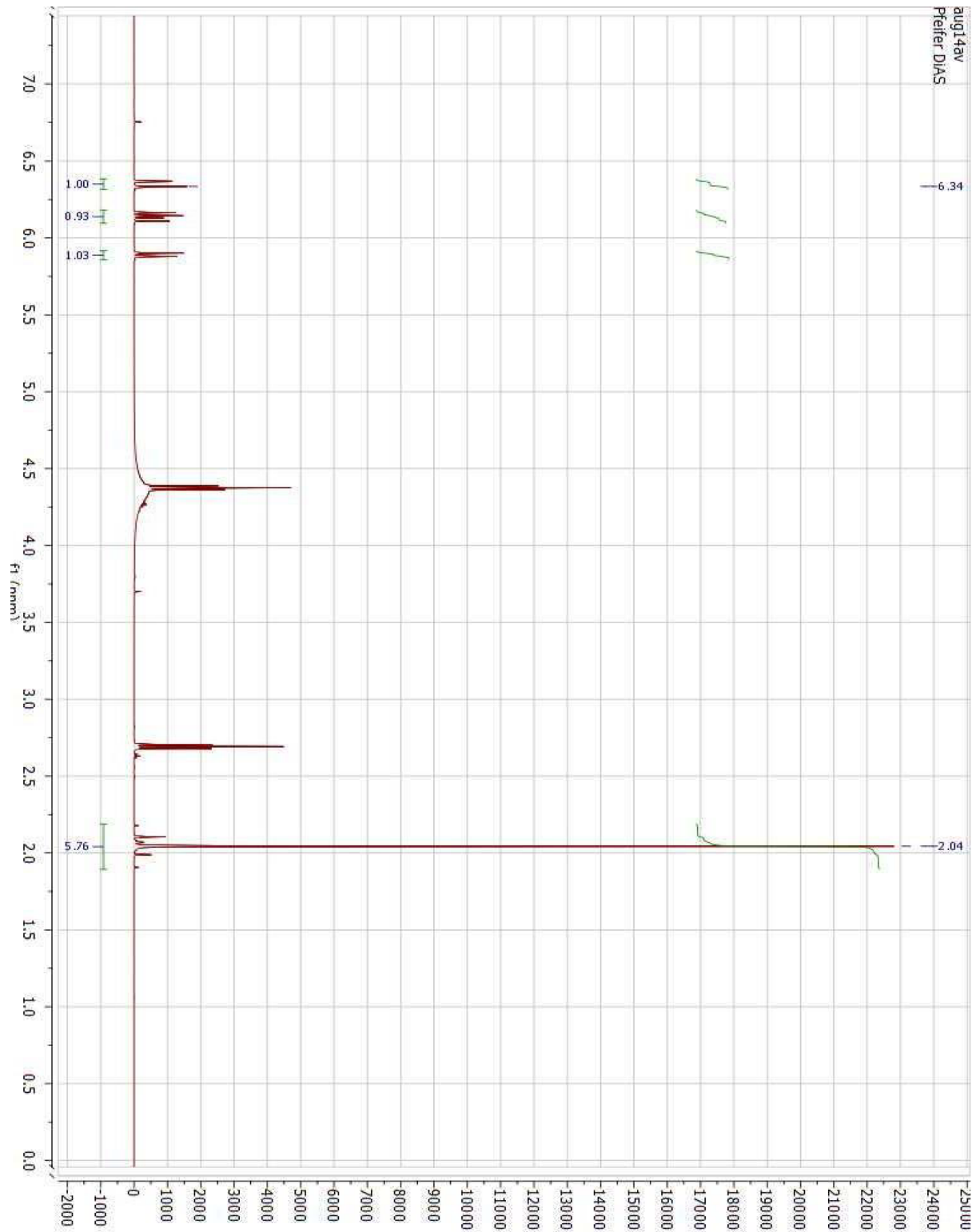
H-Atom	Verschiebung / ppm	Integral	Multiplizität	Kopplungskonstante / Hz
a	11,3			
b	2,63	2	t	5,8
c	4,30	2	t	6,3
e	2,58	2	t	6,2
f	4,21	2	t	6,2
h	5,99	1	d_d	10,4 / 17,4
g	6,28	1	d_d	1,4 / 17,4
g'	5,73	1	d_d	1,4 / 10,4

Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von 3-Hydroxypropionsäure.

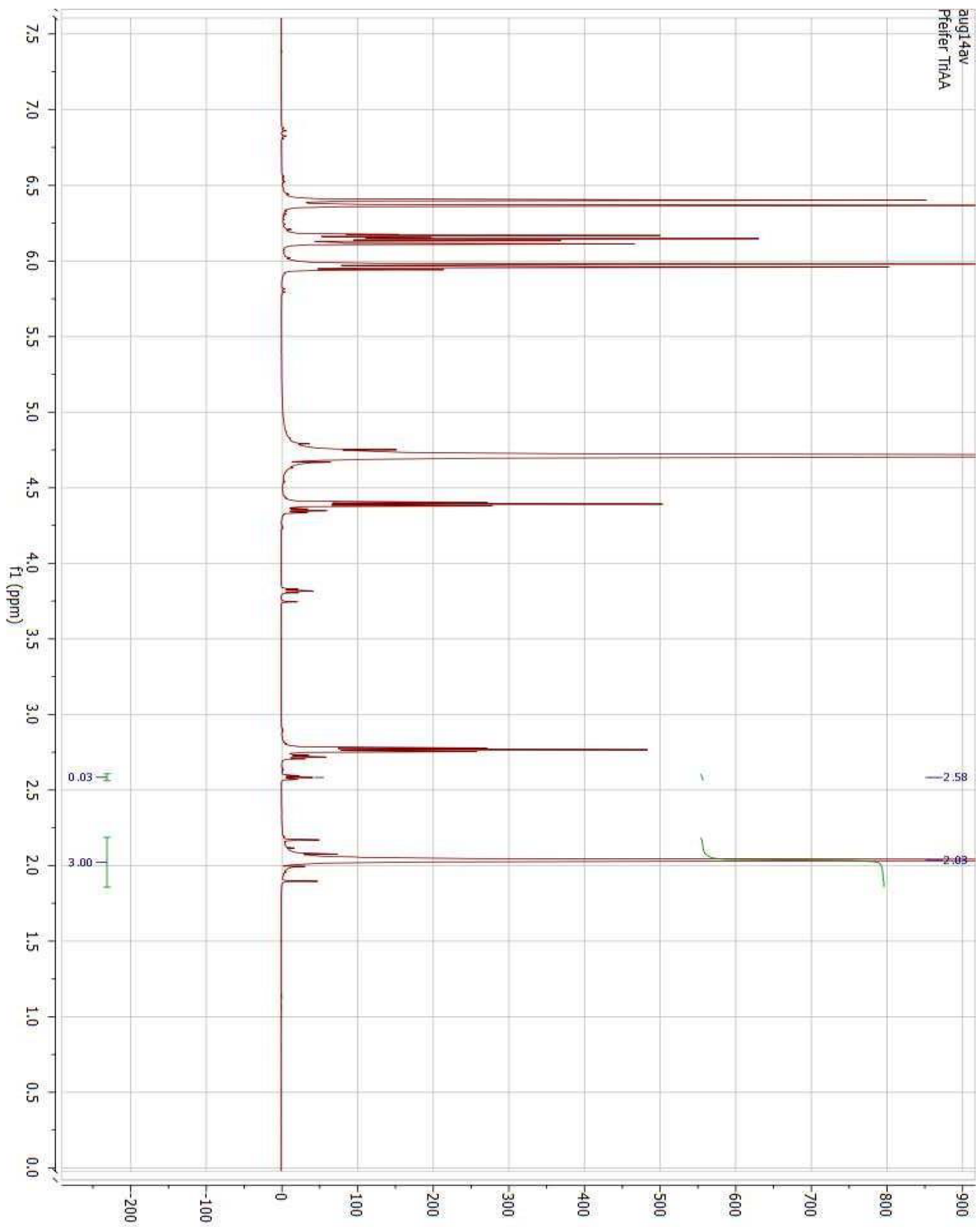


H-Atom	Verschiebung / ppm	Integral	Multiplizität	Kopplungskonstante / Hz
a	11,3			
b	2,51	2	t	5,9
c	3,80	2	t	5,9
d	11,3			

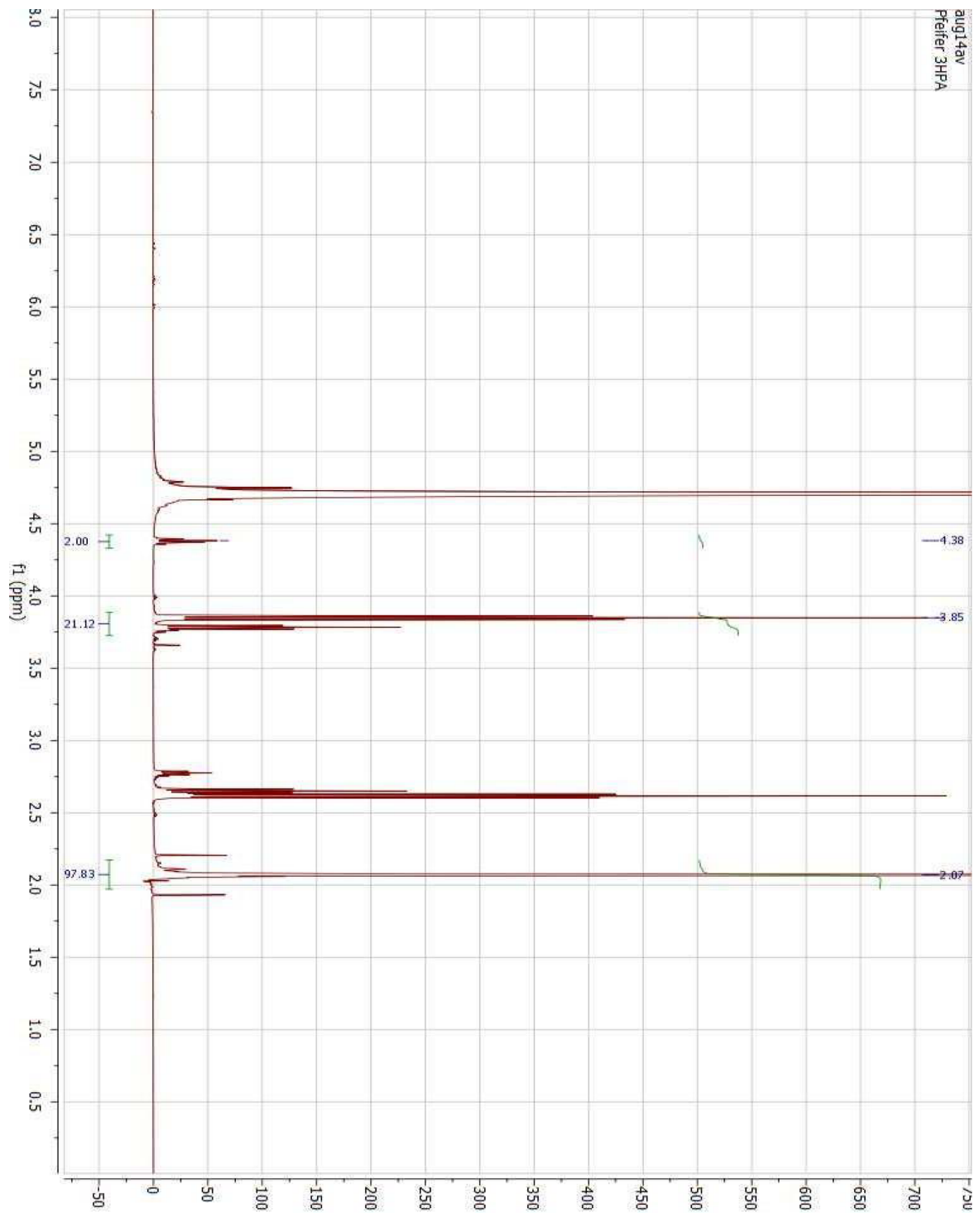
NMR-Spektrum zur Kalibrierung der DiAA



NMR-Spektrum zur Kalibrierung der TriAA



NMR-Spektrum zur Kalibrierung der 3-Hydroxydiacrylsäure



Massenspektrum zur Identifizierung von 3-Hydroxydiacrylsäure

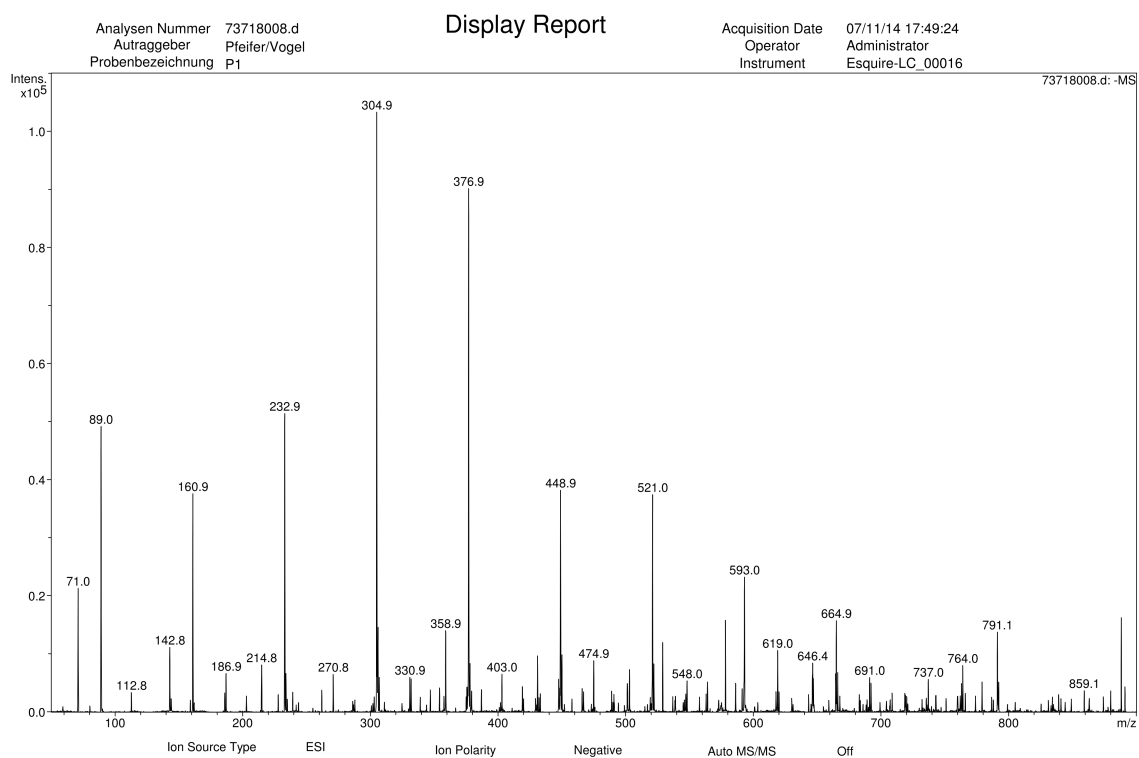
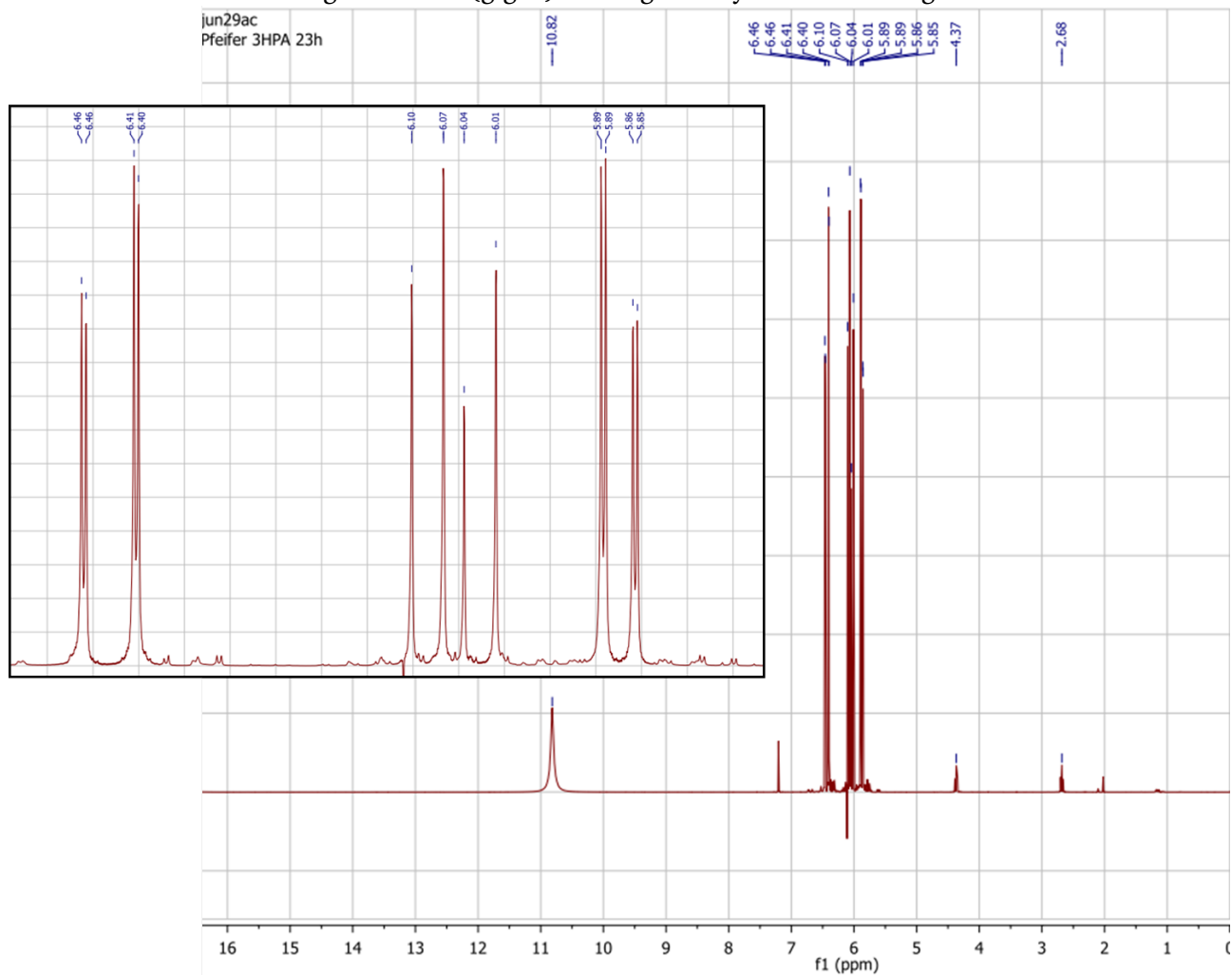


Tabelle 10.7: Massenspektrometrische Auswertung der Probe zur Identifizierung von 3-HDiAA.

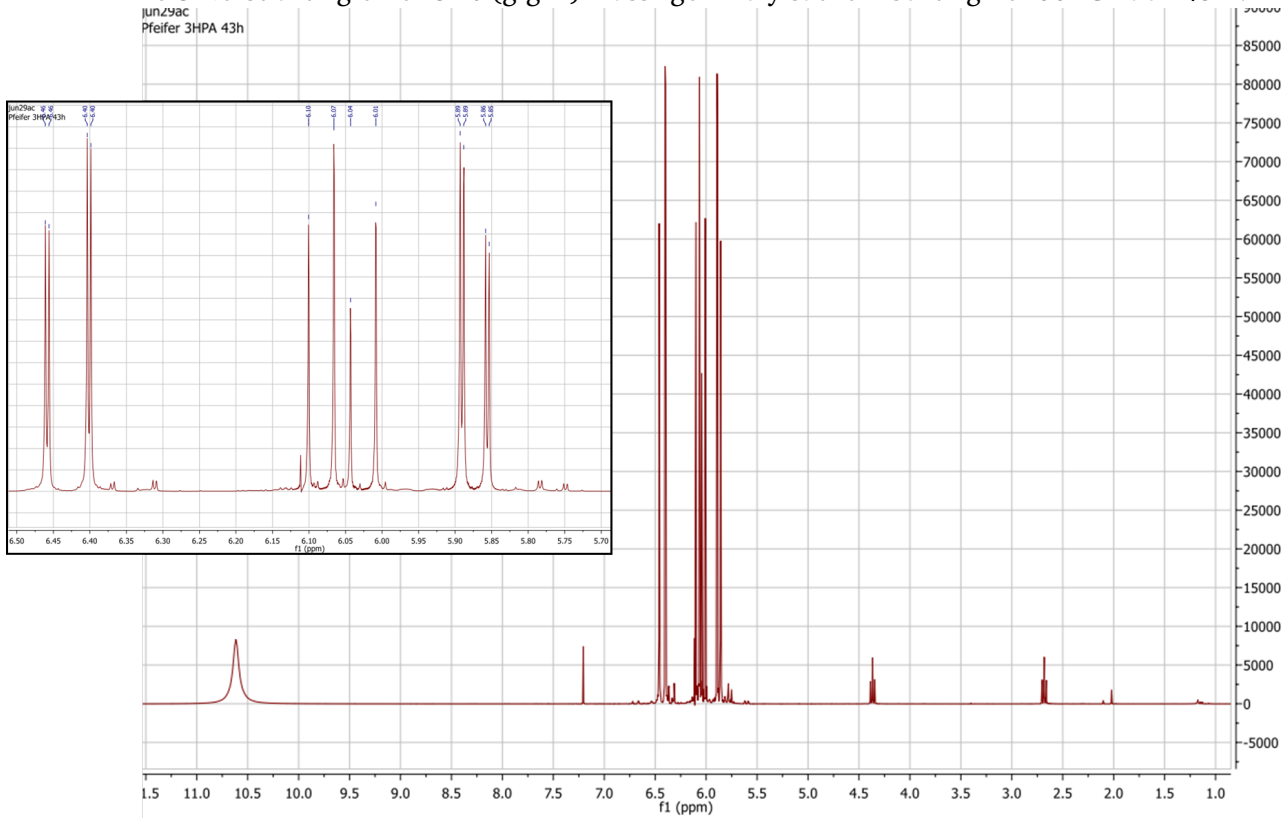
m/z Verhältniss	Komponente
71	Acrylsäure
89	3-Hydroxypropionsäure
143	Diacrylsäure
161	3-Hydroxydiacrylsäure
215	Triacrylsäure
233	3-Hydroxytriacrylsäure
usw	höhere Oligomere und deren Hydratisierungsprodukte

10.4 ^1H -NMR Untersuchungen für die Zwischenstufe zur DiAA-Bildung

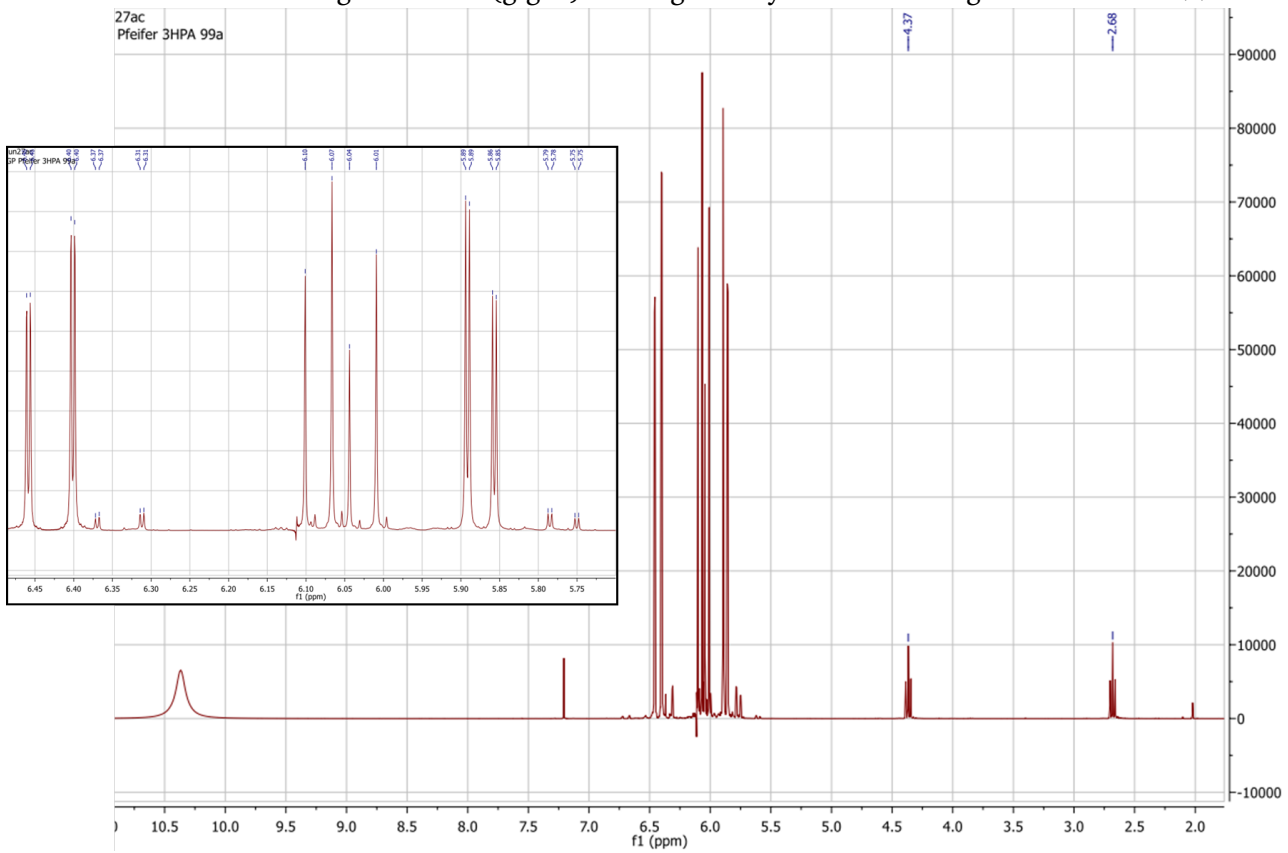
^1H -NMR-Untersuchung einer 3 % (g g^{-1}) wässrigen Acrylsäuremischung bei 60 °C nach 23 h



¹H-NMR-Untersuchung einer 3 % (g g⁻¹) wässrigen Acrylsäuremischung bei 60 °C nach 43 h.



¹H-NMR-Untersuchung einer 3 % (g g⁻¹) wässrigen Acrylsäuremischung bei 60 °C nach 99 h.



10.5 Messdaten zur Notfallstabilisierung

Ausgangstemperatur 80°C		
ΔT	kein Runaway	Runaway
/K	w(PTZ) / ppm	w(PTZ) / ppm
8,5	5800	3874
8,5		4838
11,8		3874
11,8		3874
11,8	7718	
11,8		5800
11,8		6760
15,2		5800
15,2		7718
15,2		9629
15,2	11532	
15,2		10581

Ausgangstemperatur 70°C		
ΔT	kein Runaway	Runaway
/K	w(PTZ) / ppm	w(PTZ) / ppm
4,1	5800	
5,6	5800	
5,6	1282	
7,2	5800	1282
8,7	5800	
8,7	3874	
8,7	2560	1282
8,7		
10,3	5800	
10,3	2560	
10,3		1282
10,3		
11,9	5800	3874
11,9		3874
13,5	5800	3874
15,2	5800	3874
16,8		5800
16,8	7718	
18,5		5800
18,5	11532	9629
18,5		
20,2		11532
20,2		22801
20,2		
20,2	30172	

Ausgangstemperatur 60°C		
ΔT	kein Runaway	Runaway
/K	w(PTZ) / ppm	w(PTZ) / ppm
9,8	3874	
9,8	2560	1282
13,8	5800	3874
13,8	4838	
17,8	5800	3874
17,8		4838

Ausgangstemperatur 50°C		
ΔT	kein Runaway	Runaway
/K	w(PTZ) / ppm	w(PTZ) / ppm
8,9	2560	1282
12,6	3874	2560
16,4	4838	3874

ΔT	w(PTZ)	ΔT	w(PTZ)
/K	/ ppm	/K	/ ppm
kein Runaway		Runaway	
4,5	2500	4	980
2	1500	5	960
3	2200	2	1000
2,5	2000	3	1200
6,5	3500	5	1500
6	3300	5	2500
5	3000	4,5	1800
4	2000	2,5	1500
		6	950
		2	1400
		4,5	1900
		6	2000
		3,5	1800
		5	1800
		5	1900
		6	1900
		4	1800
		6,5	2200
		6	3000
		6,5	2800

w(Fe(II)SO ₄)	w(PTZ)	w(Fe(II)SO ₄)	w(PTZ)
/ ppm	/ ppm	/ ppm	/ ppm
kein Runaway		Runaway	
13000	3000	13000	2500
12000	2500	11000	1000
11000	2000	11000	1800
10000	1500	12000	1000
9000	1000	12000	1500
		12000	2200
		10000	1300

w(H ₂ O)	w(PTZ)	w(H ₂ O)	w(PTZ)
/ %	/ ppm	/ %	/ ppm
0	3839	0	2534
1	3839	1	
2,5	3839	2,5	2534
5	3839	5	2534
10	4799	10	3839
13		13	3839
14		14	3839
14		14	2534
14	5569	14	
14	6951	14	
15	7679	15	
15	9599	15	
15		15	5223
16		16	5569
17		17	5569
17	10391	17	
20		20	30715
20		20	9599
20		20	11518
20		20	12670
20		20	15358
20		20	7679



Christian Alexander Pfeifer
Bahnstraße 182 a
64390 Erzhausen

Erklärung

Ich erkläre hiermit, daß ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Erzhausen, den

(Christian A. Pfeifer)



Christian Alexander Pfeifer

Bahnstr. 182 a

64390 Erzhausen

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Erzhausen, den

(Christian A. Pfeifer)



Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Christian Alexander Pfeifer
Anschrift: Bahnstr. 182 a 64390 Erzhausen
Geboren: 06.10.1986 in Frankfurt a.M.

Studium und Schulische Ausbildung:

seit 02/2012 Promotion am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt

2010 - 2011 Chemiestudium an der Technischen Universität Darmstadt
Abschluss als „Master of Science“

2006 - 2010 Chemiestudium an der Technischen Universität Darmstadt
Abschluss als „Bachelor of Science“

1997 - 2006 Adolf Reichwein Gymnasium Heusenstamm
Abschluss: Abitur

Beruflicher Werdegang:

seit 07/2015 Air Liquide E&C Global Solutions, Prozessingenieur
