

Untersuchung von Gas-Flüssig-Reaktionen in Mikroreaktoren

DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
in der Studienrichtung Verfahrenstechnik

Dipl.-Chem. Esmā Arslan

Technische Universität Graz
Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Betreuer: Em. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Dr. h. c. Rolf Marr

Oktober 2009



Für meine Eltern

Jede Wissenschaft ist, unter anderem,
ein Ordnen, ein Vereinfachen, ein Verdaulichmachen
des Unverdaulichen für den Geist.

H. Hesse

Danksagung

Ich bedanke mich bei Herrn Em. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Dr. h. c. Rolf Marr für die Betreuung sowie hilfreiche Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Otto Wolfbauer danke ich für die Übernahme der Zweitbegutachtung.

Der Firma DSM Fine Chemicals Austria danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit.

Frau Dr. Doris Domin und Frau Dr. Maria Miklautsch danke ich für ihre Diskussionsbereitschaft und Korrekturtätigkeiten. Herrn Stefan Steinhofer danke ich für die technische Unterstützung im Labor.

Weiterhin möchte ich mich bei den Angehörigen des Instituts für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik für ihre Hilfsbereitschaft und freundliche Aufnahme bedanken.

Meinen Eltern möchte ich danken, dass sie mich jederzeit und in jeder Hinsicht unterstützt und mir mein umfangreiches Studium ermöglicht haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Stefan Hauck für sein Verständnis und Geduld für alle Belange meiner Dissertation. Speziell in der Endphase hat er mich stets motiviert und angespornt.

Danke Teşekkür

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	V
Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	XVII
Formelverzeichnis	XIX
Abkürzungsverzeichnis	XXI
Kurzfassung	1
Abstract	2
1. Einleitung	3
2. Aufgabenstellung	7
3. Theorie	8
3.1. Physikalische und chemische Grundprinzipien	8
3.2. Mischergütecharakterisierung	13
3.3. Flüssig-Flüssig-Kontaktierung	14
3.3.1. T- und Y-Mischer	14
3.3.2. Schichtmischer	16
3.3.3. Zyklonmischer	17
3.3.4. Split- und Recombine Mischer	17
3.3.5. Kollisionen von Jet-Strömen	19
3.3.6. Mäander und Zick-Zack Kanäle	19
3.4. Gas-Flüssig-Kontaktierung	21
3.4.1. Disperse Phasenführung	22
3.4.2. Kontinuierliche Phasenführung	26
3.5 Reaktionskinetik	28
3.5.1 Reaktionen erster Ordnung	29
3.5.2 Reaktionen zweiter Ordnung	30
3.5.3 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	31
3.5.4 Selektivitäten bei Reaktionen	32
4. Eigene Ergebnisse	33
4.1. Ozonolyse	33

4.1.1. Aufgabenstellung.....	33
4.1.2. Die Ozonolyse	33
4.1.3. Ozon in der Chemie	34
4.1.4. Ergebnisse und Diskussion.....	36
4.1.4.1 Herstellung von Glyoxylsäuremethylestermethylethylhemiacetal	36
4.1.4.2 Herstellung von o-Phthaldialdehyd	37
4.1.4.3 Ergebnisse der Ozonolyse Versuche	39
4.1.4.4 Fallfilmuntersuchungen an verschiedenen strukturierten Reaktionsplatten ..	46
4.1.4.5. Versuche mit dem IMM-Rohrreaktor.....	48
4.1.4.6. Explosions-Versuche BAM	50
4.1.5. Zusammenfassung.....	53
4.1.6. Experimenteller Teil	54
4.1.6.1. Analytik.....	55
4.1.6.1.1 Probenentnahme und Probenvorbereitung.....	55
4.1.6.1.2 GC-Messung und Auswertung	56
4.2. Bromierung	57
4.2.1. Aufgabenstellung	57
4.2.2. Herstellung von Vitamin A-Acetat nach dem Batch-Verfahren.....	57
4.2.3. Herstellung von Vitamin A-Acetat nach dem Mikroreaktor-Verfahren.....	61
4.2.3.1. Allgemeine Beschreibung der Versuchsanlage	61
4.2.3.2. Ergebnisse der IMM-Fallfilm Versuchsanlage	62
4.2.3.3. Ergebnisse der IMVT-Mikroreaktor Versuchsanlage	66
4.2.3.3.1. Einfluss des Bromwasserstoff-Drucks.....	68
4.2.3.3.2. Einfluss der Konzentration des Acetrens.....	69
4.2.3.3.3. Einfluss der Temperatur und der Volumenströme des Acetrens.....	71
4.2.3.3.4. Einfluss der Verweilzeit im Doppelmantelgefäß	76
4.2.3.3.5. Einfluss des pH-Werts der Natronlauge	76
4.2.3.3.6. Korrelation zwischen Gewichts- und Flächenprozenten	77
4.2.3.3.7. Korrelation zwischen Umsatz und Äquivalenten Bromwasserstoff ...	78
4.2.4. Zusammenfassung und Ausblick.....	79
4.2.5. Experimenteller Teil	80
4.2.5.1. Fließschema der Ausbaustufen der Anlage.....	80

4.2.5.2. Betrieb der Versuchsanlage.....	85
4.2.5.2.1. Anfahren der Anlage	86
4.2.5.2.2. Stationärer Betrieb	86
4.2.5.2.3. Abfahren der Anlage	87
4.2.5.3. Analytik.....	87
4.2.5.3.1. Probenentnahme und Probenbereitung.....	87
4.2.5.3.2. HPLC-Messung und Auswertung	88
4.3. Methylierung	89
4.3.1 Aufgabenstellung.....	89
4.3.2. Synthese von 4,6-Diamylresorcinol und 4,6-Diamyl-2-methylresorcinol.....	89
4.3.3. Herstellung nach dem Batch-Verfahren	91
4.3.4. Herstellung nach dem Mikroreaktor-Verfahren	92
4.3.4.1. Vorstudien.....	93
4.3.4.2. Allgemeine Beschreibung der Versuchsanlage	93
4.3.4.3. Herstellung der Eduktlösung	96
4.3.4.4. Ergebnisse der Flüssig-Flüssig-Versuchsanlage	99
4.3.4.5. Ergebnisse der Gas-Flüssig-Versuchsanlage	100
4.3.4.5.1. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse	103
4.3.4.5.2. Einfluss der Temperatur	107
4.3.4.5.3. Einfluss der Verweilzeit	116
4.3.4.5.4. Einfluss des Drucks.....	121
4.3.4.5.5. Einfluss des Phasentransferkatalysators.....	126
4.3.4.5.6. Einfluss des Volumenstroms	131
4.3.4.5.7. Einfluss der Mikroreaktoren.....	136
4.3.4.5.8. Vergleich der Ergebnisse zwischen Batch- und Mikroreaktor-Verfahren	139
4.3.5. Zusammenfassung und Ausblick.....	142
4.3.6. Experimenteller Teil	144
4.3.6.1. Herstellung von 4,6-Diamylresorcinol	144
4.3.6.2. Herstellung von 4,6-Diamyl-2-methylresorcinol	147
4.3.6.3. Betrieb der Versuchsanlage.....	159
4.3.6.3.1. Sicherheitsvorkehrungen	159

4.3.6.3.2. Anfahren, stationärer Betrieb und Abfahren.....	160
4.3.6.4. Analytik.....	166
4.3.6.4.1. Analytik für 4,6-Diamylresorcinol	166
4.3.6.4.2. Analytik für 4,6-Diamyl-2-methylresorcinol	166
5. Anlagenteil	168
5.1. Mikroreaktoren.....	168
5.1.1. IMM-Fallfilm-Mikroreaktor	168
5.1.2. IMM-Rohrreaktor	170
5.1.3. IMVT-Mikroreaktor	174
5.1.4. Heatric-Mikroreaktor.....	176
5.2. Pumpen.....	178
5.2.1. Encynova-Pumpe	179
5.2.2. Ismatec-Pumpe	180
5.2.3. HPLC-Pumpe.....	181
5.3. Leitungen	181
5.4. Wärmetauscher	182
5.4.1. Spiralwärmetauscher mit austauschbaren Spiralen	182
5.4.2. Wärmetauscher mit definierten Volumina	183
5.5. Messtechnik.....	184
5.6. Konzept einer Versuchsanlage.....	185
6. Literaturverzeichnis	186
7. Anhang	195
7.1. Ozonolyse	195
7.2. Bromierung	202
7.3. Methylierung	207
Eidesstattliche Erklärung.....	230

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Apparate und Technologien zur "Process Intensification"	4
Abbildung 2: Unterschiedliche Strömungsregime veranschaulicht über die berechneten Strömungslinien mit frontalem Blick auf den Strömungskanal...	15
Abbildung 3: Qualität der Mischung bezogen auf die drei Strömungsregime	15
Abbildung 4: Unterschiedliche Prinzipien der Schichtmischer	16
Abbildung 5: Wirbel-Strömungsbild eines Zyklonmischers bei unterschiedlichen Volumenströmen.....	17
Abbildung 6: Funktionsschema eines „Split- und Recombine“ Mischers	18
Abbildung 7: Aufbau eines Raupenmischers	18
Abbildung 8: Prinzip des Micro Jet Reactors.....	19
Abbildung 9: Mäander-Kanal mit zwei Kurven und den berechneten zirkulierenden Strömungsbildern	20
Abbildung 10: Unterschiedliche geometrische Formen der Zick-Zack Kanäle.....	21
Abbildung 11: Klassifizierung der Mikroapparate für die Gas-Flüssig-Kontaktierung	21
Abbildung 12: Mikroreaktor mit einem Mikrokanal.....	22
Abbildung 13: Mikroreaktor mit Multi-Mikrokanälen	22
Abbildung 14: Typische Gas-Flüssig-Strömung in einem 2000 μm Kanal	23
Abbildung 15: Querschnitt durch eine Mikro-Blasensäule (IMM).....	23
Abbildung 16: Foto eines 2-phasigen Strömungsbildes im Mikrokanal	24
Abbildung 17: Verlauf einer 2-phasigen Strömung entlang eines Mikrokanals.....	24
Abbildung 18: Gas-Flüssig-Kontaktierung im Mikro-Fallfilmabsorber.....	26
Abbildung 19: Aufbau des Mikrofallfilmabsorbers (Institut für Mikrotechnik Mainz)	27
Abbildung 20: Mechanismus der Ozonierung nach Criegee	34
Abbildung 21: Folgereaktionen des Carbonyloxids nach Heins und Witthaus	35
Abbildung 22: Reaktionsschema zur Herstellung von Glyoxylsäure.....	37
Abbildung 23: Reaktionsschema zur Herstellung von o-Phthaldialdehyd	38
Abbildung 24: Fliessschema der Ozonolyseanlage	39
Abbildung 25: Foto von diversen Anlageteilen zur Herstellung, Weiterverarbeitung und Messung von Ozon	40

Abbildung 26: Einfluss von Konzentration und Massenstrom auf den Umsatz von Maleinsäuredimethylester (DMM).....	42
Abbildung 27: Druckabhängigkeit bei der Umsetzung von Maleinsäuredimethylester (DMM)	43
Abbildung 28: Umsetzung von Maleinsäuredimethylester in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration	44
Abbildung 29: Umsetzung von Naphthalin in Abhängigkeit der Ozonkonzentration	46
Abbildung 30: Fotos vom Fließverhalten (Fallfilm-Mikroreaktor); Körnungsgröße 60 (links) und Rauten-Muster (rechts).....	47
Abbildung 31: Fotos vom Fließverhalten (Fallfilm-Mikroreaktor); Fischgräten-Muster (links) und Querrillen-Muster (rechts).....	47
Abbildung 32: Draufsicht auf den Rohrreaktor (Fallrohr_600)	49
Abbildung 33: Anlage mit Rohrreaktor; Fallrohr_600 (links) und Fallrohr_200 (rechts).....	49
Abbildung 34: Fliessschema der Test-Anlage für den Rohrreaktor.....	50
Abbildung 35: Fliessschema der Ozonolyseanlage	54
Abbildung 36: Reaktionsschema von Glyoxylsäuremethylestermethylhemiacetal	55
Abbildung 37: Reaktionsschema von o-Phthaldialdehyd	55
Abbildung 38: Reaktionsschema von Vitamin A-Acetat inklusive Bromierungsreaktion ..	58
Abbildung 39: Mechanismus der Bromierungsreaktion	59
Abbildung 40: Quenchen mit Natronlauge und Eliminierungsreaktion	60
Abbildung 41: Reaktionsgemisch	60
Abbildung 42: Schematische Darstellung der Bromierungsanlage	62
Abbildung 43: Eduktlösung und Pumpe.....	62
Abbildung 44: Foto der Bromierungsanlage mit IMM-Fallfilm-Mikroreaktor.....	63
Abbildung 45: Ausbildung eines Fallfilms mit Methylenblau-gefärbtem Methanol bei einem Volumenstrom von 4,0 ml/min	63
Abbildung 46: Fliessschema der Bromierungsanlage mit einem IMM-Fallfilm-Mikroreaktor	64
Abbildung 47: Braunfärbung des Mikroreaktors im Versuch EA 35.	65
Abbildung 48: Foto der Bromierungsanlage mit IMVT-Mikroreaktor (Y-Mischer).....	67
Abbildung 49: Fliessschema der Bromierungsanlage mit einem IMVT-Mikroreaktor.....	67

Abbildung 50: Produktentstehung bei Experimenten unter verschiedenen Drücken	68
Abbildung 51: Einfluss der Konzentration der Acetren-Lösung bei den Versuchen EA 62, EA 67 und EA 68	70
Abbildung 52: Einfluss des Massenstroms der Acetren-Lösung bei den Versuchen EA 67 und EA 68	70
Abbildung 53: Temperaturabhängigkeit bei einem Volumenstrom von 4 ml/min Acetren-Lösung	73
Abbildung 54: Temperaturabhängigkeit bei einem Volumenstrom von 6 ml/min Acetren-Lösung	74
Abbildung 55: Temperaturabhängigkeit bei einem Volumenstrom von 8 ml/min Acetren-Lösung	74
Abbildung 56: Temperaturabhängigkeit bei einem Volumenstrom von 10 ml/min Acetren-Lösung	75
Abbildung 57: Beziehung zwischen Gewichts- und Flächenprozenten von Vitamin A-Acetat	78
Abbildung 58: Korrelation zwischen Ausbeute und Bromwasserstoff-Verbrauch	78
Abbildung 59: Reaktionsschema der Bromierungsreaktion	80
Abbildung 60: Fliessschema A der Bromierungsanlage	81
Abbildung 61: Fliessschema B der Bromierungsanlage (mit Druck-Ausgleichsverbindung)	82
Abbildung 62: Fliessschema C der Bromierungsanlage	82
Abbildung 63: Fliessschema D der Bromierungsanlage	83
Abbildung 64: Fliessschema E der Bromierungsanlage (IMVT-Mikroreaktor)	84
Abbildung 65: Reaktionsgemisch	84
Abbildung 66: Reaktionsschema zur Herstellung von 4,6-Diamylresorcinol (DAR)	89
Abbildung 67: Mögliche Nebenprodukte aus der Herstellung von DAR	90
Abbildung 68: Reaktionsschema zur Herstellung von 4,6-Diamyl-2-methylresorcinol (DAMR)	90
Abbildung 69: Eventuell auftretende Nebenprodukte im Methylierungsschritt	91
Abbildung 70: Apparatur zur Herstellung von 4,6-Diamylresorcinol (DAR)	91
Abbildung 71: Apparatur zur Herstellung von 4,6-Diamyl-2-methylresorcinol (DAMR) ..	92
Abbildung 72: Schematische Darstellung der Methylierungsanlage	94

Abbildung 73: Foto der DAR-Lösung inklusive Isolierung und Pumpe	94
Abbildung 74: Apparatur zur Vernichtung von Methylbromid	95
Abbildung 75: Foto der Methylbromid-Vernichteranlage.....	95
Abbildung 76: Dosierventil mit Swagelokverschraubung und Tülle	96
Abbildung 77: Fließschema der geplanten Methylierungsanlage	97
Abbildung 78: Foto vom Reaktionsabzug (Methylbromid als Flüssigkeit)	98
Abbildung 79: Fließschema A der Methylierungsanlage für DAR.....	98
Abbildung 80: Fließschema B der Methylierungsanlage (Methylbromid als Dampf)	100
Abbildung 81: Fließschema D der Methylierungsanlage (Erwärmung von Methylbromid mit WT 3)	101
Abbildung 82: Foto vom Reaktionsabzug (Methylbromid als Dampf)	102
Abbildung 83: Schematische Darstellung der Probenentnahmestellen der Versuchsanlage.....	102
Abbildung 84: Reproduzierbarkeit der Methylierungsreaktion bei 4 ml/min (Versuche EA 111 und EA 112)	103
Abbildung 85: Reproduzierbarkeit der Methylierungsreaktion bei 4 ml/min DAR-Lösung und WT 2b	104
Abbildung 86: Reproduzierbarkeit der Methylierungsreaktion bei 4 ml/min DAR-Lösung und WT 2c	105
Abbildung 87: Reproduzierbarkeit der Methylierungsreaktion bei 6 ml/min DAR-Lösung mit dem Heatric-Mikroreaktor	106
Abbildung 88: Temperaturabhängigkeit der Methylierungsreaktion (Versuche EA 104 und EA 105)	108
Abbildung 89: Temperaturabhängigkeit am Wärmetauscher (WT 2c)	108
Abbildung 90: Temperaturabhängigkeit bei der Bildung von DAMR im WT 2 bei 4 ml/min DAR-Lösung	109
Abbildung 91: Ausschnitt aus Temperaturabhängigkeit bei der Bildung von DAMR im WT 2 bei 4 ml/min DAR-Lösung.....	110
Abbildung 92: Temperaturabhängigkeit bei der Entstehung von HNP im WT 2 bei 4 ml/min DAR-Lösung	111
Abbildung 93: Temperaturabhängigkeit des Verbrauchs von DAR-Lösung im WT 2 bei 4 ml/min DAR-Lösung	111

Abbildung 94: Ausschnitt aus der Temperaturabhängigkeit des Verbrauchs von DAR-Lösung im WT 2 bei 4 ml/min DAR-Lösung	112
Abbildung 95: Temperaturabhängigkeit des Verbrauchs von DAR-Lösung im WT 2 bei 6 ml/min DAR-Lösung	113
Abbildung 96: Ausschnitt aus der Temperaturabhängigkeit des Verbrauchs von DAR-Lösung im WT 2 bei 6 ml/min DAR-Lösung	113
Abbildung 97: Temperaturabhängigkeit bei der Bildung von DAMR im Heatric-Mikroreaktor bei 7 ml/min DAR-Lösung	114
Abbildung 98: Temperaturabhängigkeit bei der Bildung von DAMR und HNP im Heatric-Mikroreaktor	114
Abbildung 99: Temperaturabhängigkeit des Verbrauchs von DAR-Lösung im Heatric-Mikroreaktor	115
Abbildung 100: Verweilzeitabhängigkeit bei Versuch EA 104 (ohne Wärmetauscher nach dem Mikroreaktor)	116
Abbildung 101: Fliessschema C der Methylierungsanlage mit einem Wärmetauscher WT 2 nach dem Mikroreaktor	117
Abbildung 102: Verweilzeitabhängigkeit bei den Versuchen EA 111 und EA 112	118
Abbildung 103: DAMR Entstehung bei unterschiedlichen Wärmetauschergrößen (WT 2a-WT 2c) und ohne Wärmetauscher	118
Abbildung 104: Fliessschema E der Methylierungsanlage mit WT 2c und WT 2b.....	119
Abbildung 105: DAMR Entstehung bei unterschiedlichen Wärmetauschergrößen und Wärmetauscheranzahl sowie ohne Wärmetauscher	119
Abbildung 106: Fliessschema F der Methylierungsanlage mit Nadelventil	121
Abbildung 107: Druckabhängigkeit der Methylierungsreaktion bei 4 ml/min DAR-Lösung.....	122
Abbildung 108: Druckabhängigkeit des Verbrauchs von DAR Lösung bei 4 ml/min DAR-Lösung.....	123
Abbildung 109: Druckabhängigkeit bei der Entstehung von HNP bei 4 ml/min DAR-Lösung.....	123
Abbildung 110: Druckabhängigkeit der Methylierungsreaktion bei 6 ml/min DAR-Lösung.....	124
Abbildung 111: Druckabhängigkeit bei der Entstehung von HNP	

bei 6 ml/min DAR-Lösung.....	124
Abbildung 112: Druckabhängigkeit beim Heatric-Mikroreaktor	
bei 6 ml/min DAR-Lösung.....	125
Abbildung 113: verwendete Phasentransferkatalysatoren	126
Abbildung 114: Phasenübergänge bei der O-Alkylierung von Phenol	127
Abbildung 115: Reaktionssequenz zur Polymerbildung.....	127
Abbildung 116: Einfluss des Phasentransferkatalysators (PTC-1).....	128
Abbildung 117: Einfluss des Phasentransferkatalysators (PTC-1) auf	
die Bildung von DAMR und HNP	128
Abbildung 118: Einfluss des Phasentransferkatalysators (PTC-2).....	129
Abbildung 119: Einfluss des Phasentransferkatalysators (PTC-2) auf	
die Bildung von DAMR und HNP	130
Abbildung 120: Vergleich der Phasentransferkatalysatoren	
(PTC-1 und PTC-2) bei 4 ml/min DAR-Lösung	130
Abbildung 121: Unterschiedliche Volumenströme von DAR-Lösung mit WT 2a	131
Abbildung 122: Unterschiedliche Volumenströme von DAR-Lösung	
mit zwei Wärmetauschern WT 2	132
Abbildung 123: Einfluss unterschiedliche Volumenströme von	
DAR-Lösung bei der Entstehung von HNP	132
Abbildung 124: Einfluss unterschiedlicher Volumenströme von	
DAR-Lösung auf den Verbrauch von DAR.....	133
Abbildung 125: Unterschiedliche Volumenströme von	
DAR-Lösung beim Heatric-Mikroreaktor	134
Abbildung 126: Einfluss unterschiedliche Volumenströme von	
DAR-Lösung bei der Entstehung von HNP	134
Abbildung 127: Einfluss des Volumenströme von DAR-Lösung auf den	
Verbrauch von DAR während der Methylierungsreaktion	135
Abbildung 128: Einfluss unterschiedliche Volumenströme von	
DAR-Lösung bei der Bildung von DAMR.....	135
Abbildung 129: Fliessschema H der Methylierungsanlage mit Heatric-Mikroreaktor	137
Abbildung 130: Foto der Versuchsanlage mit Heatric-Mikroreaktor.....	137
Abbildung 131: Vergleich der Mikroreaktoren (IMVT-Mikroreaktor	

und Heatric-Mikroreaktor) bei 4 ml/min DAR-Lösung	138
Abbildung 132: Vergleich der Mikroreaktoren (IMVT-Mikroreaktor und Heatric-Mikroreaktor) bei 7 ml/min DAR-Lösung	139
Abbildung 133: Aufbau der 4,6-Diamylresorcinol Anlage	144
Abbildung 134: DAR-Herstellung: Während der Zugabe von destilliertem Wasser und nach Beendigung der Zugabe von destilliertem Wasser	145
Abbildung 135: Endphase der DAR-Herstellung mit Phasentrennung	146
Abbildung 136: Fliessschema A der Methylierungsanlage	147
Abbildung 137: Fliessschema für Probenentnahmestellen I	147
Abbildung 138: Fliessschema B der Methylierungsanlage	149
Abbildung 139: Fliessschema für Probenentnahmestellen I	149
Abbildung 140: Fliessschema C der Methylierungsanlage	150
Abbildung 141: Fliessschema für Probenentnahmestellen II	151
Abbildung 142: Fliessschema für Probenentnahmestellen III	151
Abbildung 143: Fliessschema für Probenentnahmestellen IV	151
Abbildung 144: Fliessschema D der Methylierungsanlage	152
Abbildung 145: Fliessschema E der Methylierungsanlage	153
Abbildung 146: Fliessschema für Probenentnahmestellen V	153
Abbildung 147: Fliessschema F der Methylierungsanlage	154
Abbildung 148: Fliessschema für Probenentnahmestellen VI	154
Abbildung 149: Fliessschema G der Methylierungsanlage	155
Abbildung 150: Fliessschema für Probenentnahmestellen VII	155
Abbildung 151: Fliessschema H der Methylierungsanlage mit Heatric-Mikroreaktor	156
Abbildung 152: Fliessschema für Probenentnahmestellen VIII	156
Abbildung 153: Fliessschema der Methylierungsanlage zur Betriebsweise	161
Abbildung 154: Partikel im Rotameter und defekte Viton-Dichtung am Rotameter	165
Abbildung 155: Beispiel zum Aufbau eines Mikrofallfilmabsorbers (IMM)	169
Abbildung 156: Anschlüsse des Rohrreaktors	171
Abbildung 157: verschiedene Varianten von Flammensperren	172
Abbildung 158: Aufbau der Bodenplatte	173
Abbildung 159: Kopfplatte mit Verteiler und Gasrohr	173
Abbildung 160: Aufbau eines Labormikroreaktors mit Fliessschema eines Y-Mischers ..	175

Abbildung 161: Einzelne Elemente des Y-Mischers	175
Abbildung 162: Strukturfolie.....	175
Abbildung 163: Schematische Darstellung des Heatric-Mikroreaktors (Draufsicht)	176
Abbildung 164: Heatric-Mikroreaktor H1290D (R2 Multi Reactor).....	177
Abbildung 165: Heatric-Mikroreaktor H1290A (R1 Single Reactor)	178
Abbildung 166: 2-4 Nova Base Station (links) und Funktionsweise einer Vier-Kolben-Verdrängerpumpe (rechts).....	179
Abbildung 167: REGLO CPF Digital RH00 Pumpenkopf und Funktionsweise einer Taumelkolbenpumpe (rechts)	180
Abbildung 168: Aufbauschema eines Spiralwärmetauschers.....	183
Abbildung 169: LabBox von HiTec Zang	184
Abbildung 170: Darstellung eines Analogdiagramms	185
Abbildung 171: GC-Eluationsdiagramm von EA 25-5 (GMHA-Synthese).....	199
Abbildung 172: GC-Eluationsdiagramm von EA 28-1 (OPA-Synthese)	201
Abbildung 173: HPLC-Eluationsdiagramm von EA 90B (Vitamin A-Acetat-Synthese)....	206
Abbildung 174: GC-Eluationsdiagramm von EA 194a (DAR-Synthese).....	228
Abbildung 175: GC-Eluationsdiagramm von EA 195-5 (DAMR-Synthese)	207

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kennzahlen aus den Versuchen EA 1 bis EA 6.....	41
Tabelle 2: Kennzahlen von Versuch EA 25.....	42
Tabelle 3: Kennzahlen von den Versuchen EA 20 bis EA 24.....	43
Tabelle 4: Kennzahlen von den Versuchen EA 26 und EA 27.....	45
Tabelle 5: Versuchsdaten zu den Versuchen EA 62, EA 67 und EA 68.....	69
Tabelle 6: Einfluss der Temperatur und der Volumenströme der Acetren-Lösung.....	72
Tabelle 7: nicht ausgewertete Versuche.....	85
Tabelle 8: HPLC-Daten aus dem Versuch EA 66.....	88
Tabelle 9: Kennzahlen nach dem Batch-Verfahren.....	93
Tabelle 10: Betriebsbedingungen für die Flüssig-Flüssig-Anlage anhand eines Versuchs.....	99
Tabelle 11: einige Kennzahlen für die Gas-Flüssig-Anlage.....	100
Tabelle 12: Kennzahlen aus den Versuchen EA 111 und EA 112.....	104
Tabelle 13: Kennzahlen aus den Versuchen EA 135 und EA 142.....	105
Tabelle 14: Kennzahlen aus den Versuchen EA 148 und EA 153.....	106
Tabelle 15: Kennzahlen aus den Versuchen EA 197 und EA 200.....	107
Tabelle 16: Vergleich der Kennzahlen zwischen Batch und Mikroreaktor.....	140
Tabelle 17: Wichtige Kennzahlen.....	140
Tabelle 18: eingesetzten Chemikalien und deren Mengenangaben.....	146
Tabelle 19: Zusammenfassung der Daten zu den Versuchen EA 95 bis EA 103.....	148
Tabelle 20: Auszug aus dem Anhang: Versuche EA 198 bis EA 200.....	158
Tabelle 21: Nicht ausgewertete Versuche.....	159
Tabelle 22: Reaktor Varianten des Rohrreaktors.....	170
Tabelle 23: Kombinationsmöglichkeiten von Rohrreaktoren und Gasrohre.....	171
Tabelle 24: Technische Daten des IMVT-Mikroreaktors.....	174
Tabelle 25: Größenangabe der jeweiligen Heatric-Mikroreaktoren.....	177
Tabelle 26: Technische Daten der Heatric-Mikroreaktoren.....	177
Tabelle 27: verschiedene Pumpenköpfe.....	180
Tabelle 28: mögliche Anschlüsse von Messgeräten an die LabBox.....	184
Tabelle 29: Versuche mit DMM und verschiedene Versuche mit der Ozonolyseanlage.....	195

Tabelle 30: Daten zu den Versuchen EA 13, EA 15 und EA 16.....	196
Tabelle 31: Daten zu den Versuchen EA 20 bis EA 25.....	197
Tabelle 32: Daten zu den Versuchen EA 26 bis EA 28.....	198
Tabelle 33: nicht ausgewertete Versuche	202
Tabelle 34: ausgewertete Versuche.....	226
Tabelle 35: nicht ausgewertete Versuche	227

Formelverzeichnis

Formel 1: Stoffübergangsgleichung	8
Formel 2: Wärmeübergangsgleichung.....	8
Formel 3: Stoffübergangskoeffizient	8
Formel 4: Stoffdurchgangsgleichung.....	9
Formel 5: Stoffstrom bei stationärem Betriebszustand	9
Formel 6: Stoffdurchgangskoeffizienten k' für Phase $'$ und k'' für Phase $''$	10
Formel 7: Stoffstrom.....	10
Formel 8: Reynolds-Zahl, $f(L)$	11
Formel 9: dynamische Viskosität.....	11
Formel 10: Hydraulische Durchmesser beliebiger Querschnittsform.....	11
Formel 11: Hydraulische Durchmesser rechteckiger Querschnittsform	11
Formel 12: Reynolds-Zahl, $f(d_h)$	11
Formel 13: Péclet-Zahl für Stoffübertragung.....	12
Formel 14: Schmidt-Zahl.....	12
Formel 15: Péclet-Zahl für Wärmeübertragung.....	12
Formel 16: Prandtl-Zahl	12
Formel 17: Fourier-Zahl	12
Formel 18: Erstes Fick'sches Gesetz	13
Formel 19: Zweites Fick'sches Gesetz	13
Formel 20: Danckwerts'sche Intensität der Segregation	14
Formel 21: Mischgüte.....	14
Formel 22: Dean-Zahl.....	19
Formel 23: Reaktionsvariable.....	28
Formel 24: Reaktionsordnung.....	28
Formel 25: Gesamtreaktionsordnung.....	28
Formel 26: Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen erster Ordnung.....	30
Formel 27	30
Formel 28	30
Formel 29	30

Formel 30	30
Formel 31	30
Formel 32: Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen zweiter Ordnung.....	31
Formel 33: Vereinfachtes Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen zweiter Ordnung	31
Formel 34	31
Formel 35	31
Formel 36: Arrhenius-Gleichung.....	32
Formel 37	32
Formel 38: Selektivität.....	32
Formel 39: Selektivität.....	32
Formel 40: Mengenermittlung von Bromwasserstoff	59
Formel 41: Berechnung der Vitamin-A-Acetat Menge	88

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen:

Acetren	Produktverhältnis aus HMA : HDA (4:1)
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin
BUR	Kürzel für Gerhard Burschik (Experimentator)
BW	Kürzel für Bärbel Wittel (Experimentator)
DAMR	4,6-Diamyl-2-methylresorcinol
DAR	4,6-Diamylresorcinol
DMM	Maleinsäuredimethylester
EA	Kürzel für Esma Arslan (Experimentator)
FL.%	Flächenprozent
GC	Gaschromatographie
Gew.%	Gewichtsprozent
GMHA	Glyoxylsäuremethylestermethylehemiacetal
HDA	Hydroxynondiacetat
HMA	Hydroxyninmonoacetat
HNP	Hauptnebenprodukt (O-methyliertes DAR)
HPLC	High performance liquid chromatography
IMM	Institut für Mikrotechnik Mainz
IMVT	Institut für Mikroverfahrenstechnik, Forschungszentrum Karlsruhe
LM	Lösungsmittel
MAK	maximale Arbeitsplatzkonzentration
MDM	Massendurchflussmesser für Gase
MR	Mikroreaktor
NP	Nebenprodukt
OPA	o-Phthaldialdehyd
PI	Process Intensification
PTC	Phasentransferkatalysator
PTC-1	Tetrabutylammoniumbromid

PTC-2	Methyltrioctylammoniumhydrogensulfat
SAR	Split und Recombine Mischer
WT	Wärmetauscher

Abkürzungen in Fließschemata:

Lsg	Lösung
P	Druckfühler
Schmizo	Doppelmantelgefäß
T	Temperaturfühler
V	Ventil
WT	Wärmetauscher

Physikalische Größen:

A	Stoffaustauschfläche [m ²]
A	präexponentieller Faktor (Arrhenius-Gleichung) [l/mol s]
a _T	Temperaturleitkoeffizient [m ² /s]
c	Konzentration [mol/l]
c _{max}	Maximum der Konzentration [mol/l]
\bar{c}	Mittelwert der Konzentration [mol/l]
c _p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck [J/kg K]
d _h	hydraulischer Durchmesser [m]
D	Diffusionskoeffizient [m ² /s]
De	Dean-Zahl [-]
E _a	Aktivierungsenergie [J/mol]
Fo	Fourier-Zahl [-]
I _s	Dankwerts'sche Intensität der Segregation [-]
k	Stoffdurchgangskoeffizient [m/s]
k	Geschwindigkeitskonstante [l/mol s]
L	charakteristische Länge [m]
M	Masse [g]

m	Verteilungskoeffizient [-]
\dot{M}	Massenstrom [g/min]
\dot{m}	Massenstromdichte [g/m ² s]
M	Mischgüte [-]
MW	Molekulargewicht [g/mol]
N	Stoffmenge [mol]
n	Gesamtreaktionsordnung [-]
\dot{N}	Stoffstrom [mol/s]
\dot{n}	Stoffstromdichte [mol/m ² s]
p	Druck [bar]
Pe	Péclet-Zahl für Wärmeübertragung [-]
Pe'	Péclet-Zahl für Stoffübertragung [-]
Pr	Prandtl-Zahl [-]
R	Allgemeine Gaskonstante [J/mol K]
Re	Reynolds-Zahl [-]
t	Zeit, Verweilzeit [min]
t_m	Diffusionszeit [min]
t_r	Verweilzeit im Reaktor [s]
Sc	Schmidt-Zahl [-]
S_p	Selektivität [-]
T	Temperatur [K]
U	benetzter Umfang der Stoffaustauschfläche [m]
V	Volumen [ml]
ν	kinematische Viskosität [m ² /s]
\dot{V}	Volumenstrom [ml/min]
$\dot{\nu}$	Volumenstromdichte [ml/m ² s]
w	Strömungsgeschwindigkeit [m/s]
x	Reaktionsvariable [-]
α	Wärmeübergangskoeffizient [W/m ² K]
β	Stoffübergangskoeffizient [m/s]
Δ	Differenz

δ	Schichtdicke [m]
ξ	Reaktionslaufzahl [-]
ρ	Krümmung [m]
ρ	Massendichte [kg/m^3]
η	dynamische Viskosität [kg/ms]
σ	Standardabweichung [-]
σ^2	Varianz [mol^2/l^2]
σ_{max}^2	maximale Varianz [mol^2/l^2]
j_L	Geschwindigkeit im mittleren Bereich vom Mikrokanal [m/s]
$j_{G,0}$	Geschwindigkeit im Eingangsbereich Mikrokanal [m/s]

Indizes Hochgestellt:

*	Im Gleichgewicht
'	Phase'
''	Phase''

Indizes Tiefgestellt:

i	Komponente
l	An der Grenzfläche
P	gewünschtes Produkt
Z	umgesetzter Ausgangsstoff
0	zu Beginn einer Reaktion

Kurzfassung

Die weltweite Bedeutung der ökonomischen und ökologischen Nachhaltigkeit nimmt in Zeiten von Rohstoffknappheit und zunehmender Konkurrenz aufgrund der Globalisierung ständig zu. An diese Situation passt sich die chemische Industrie an, indem sie in möglichst kurzer Zeit neue Produkte aus optimierten Prozessen auf den Markt bringt. Die Mikroverfahrenstechnik bietet gute Möglichkeiten, diese Anforderungen zu erfüllen. Mikrostrukturierte Anlagen werden in der chemischen Industrie zunächst im Labormaßstab gebaut und anschließend zur Prozessintensivierung im Produktionsmaßstab eingesetzt. Nicht zuletzt besteht das Bestreben, schon etablierte Prozesse vom Batch-Verfahren in kontinuierliche Prozesse umzuwandeln.

Ziel dieser Arbeit war es, drei verschiedene Gas-Flüssig-Reaktionen in unterschiedlichen Mikroreaktoren zu testen. Zunächst wurden Untersuchungen zur Benetzung und von Randeffekten bei unterschiedlichen Fallfilm-Platten durchgeführt. Die Ozonolyse diente hierbei als Testreaktion. Die Resultate führten zum Bau eines Rohrreaktors, welcher für die zukünftige industrielle Produktion dienen sollte.

Bei der Produktion eines Vitamins wird für einen Reaktionsschritt schon seit einigen Jahrzehnten das Batch-Verfahren angewandt. Der untersuchte Reaktionsschritt sollte in einen kontinuierlichen Prozess umgesetzt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Überführung vom Batch-Verfahren in ein kontinuierliches Verfahren möglich ist. Die Ausbeute konnte ebenfalls gesteigert werden.

Auch eine Methylierungsreaktion konnte in einen kontinuierlichen Prozess überführt werden. Als Methylierungsreagenz kam Methylbromid zum Einsatz, dessen Verbrauch gesenkt werden konnte, wodurch sich sowohl ökonomische als auch ökologische Vorteile ergeben. Zudem konnte die Produktivität im Vergleich zum Batch-Verfahren um das Doppelte erhöht werden.

Abstract

Due to increasing scarcity of raw materials and competition in a global economy, increases in both economical as well as ecological sustainability become more important. Chemical industry adapts to this situation by rapidly optimizing processes for new products. In this context micro process engineering is a powerful tool. Micro structured reactors are used at process development at lab scale and later on at industrial production. Conversion of batch production into continuous processes is a further ambition.

Goals of this study were the implementation of three different gas liquid reactions in different micro structured reactors.

Wettability and fringe effects on falling film plates were investigated. Test reaction was the ozonolysis. With the results of this testing, a tubular reactor was designed.

For several decades, a step in the synthesis of a vitamin has been done by batch process. The investigated reaction step should be transferred into a continuous process. Experiments proofed the feasibility and led to higher yields.

Furthermore, a methylation reaction was transferred from batch process into a continuous process. Methyl bromide was used as methylating agent. Consumption of methyl bromide could be decreased, which is an advantage from an economical and ecological point of view. Compared with the batch process, productivity was doubled.

1. Einleitung

Im Laufe ihrer Entwicklung hat die chemische Industrie einen immer größeren Beitrag zur Erfüllung unserer täglichen Bedürfnisse geleistet. Dabei werden in einer langen Wertschöpfungskette aus einer vergleichsweise geringen Anzahl von wenigen hundert Grundchemikalien und Zwischenprodukten mit Produktionsvolumina im Bereich von wenigen Tausend bis Millionen Tonnen pro Jahr Veredelungsprodukte hergestellt ^[1].

Aufgrund der Globalisierung kommt es zu immer härteren Wettbewerbsbedingungen. Dabei sorgen bestimmende Produktionsfaktoren wie Kapital und Personal, als auch der freie Informationsaustausch und der Wegfall von bürokratischen Hürden für einen intensiven Wettbewerb unter den Chemieunternehmen. Für den Absatz von Chemikalien geben in erster Linie Nutzen und Preis den Ausschlag. Hinzu kommen Faktoren wie konstante Qualität und Zuverlässigkeit des produzierenden Betriebs. Aus diesem Grund konzentrieren sich die Forschungsaktivitäten eines Unternehmens letztlich auf drei Basisfaktoren zur Erzielung von Wettbewerbsvorteilen, nämlich billiger, besser und schneller als Konkurrenten zu produzieren.

Der Wandel des Marktes weg von einem nationalen Käufermarkt hin zu einem Weltmarkt ging auch an der chemischen Industrie nicht spurlos vorbei. In einer Welle der Spezialisierung haben sich aus breit diversifizierten Konzernen in den letzten 15 Jahren spezialisierte Unternehmen entwickelt, die jeweils ihre eigenen Nischen besetzen ^[2]. Ein zunehmender Preisverfall und Wettbewerb im Bereich der als Commodities bezeichneten Massenchemikalien in Kombination mit immer stärker schwankenden Rohstoffpreisen führt zurzeit wieder in eine entgegengesetzte Richtung. Dies zeigt sich deutlich in der aktuellen Konsolidierungsphase in der chemischen Industrie.

Studien belegen die Tendenz zu weiteren erheblichen Umbrüchen im fortschreitenden 21. Jahrhundert ^[3]. Sowohl soziale Trends als auch technologische Innovationen werden die weltweiten Wirtschaftsstrukturen weiterhin massiv beeinflussen. Aufgrund dieser Entwicklungen wird die chemische Industrie dazu gezwungen, neue Produktionstechnologien einzuführen, bei denen eine hohe Flexibilität ein wichtiges Element in der Produktion darstellt. Prozessintensivierung und Miniaturisierung spielen

dabei eine wesentliche Rolle um die Produktion flexibler zu gestalten und dem Markt dynamisch anzupassen.

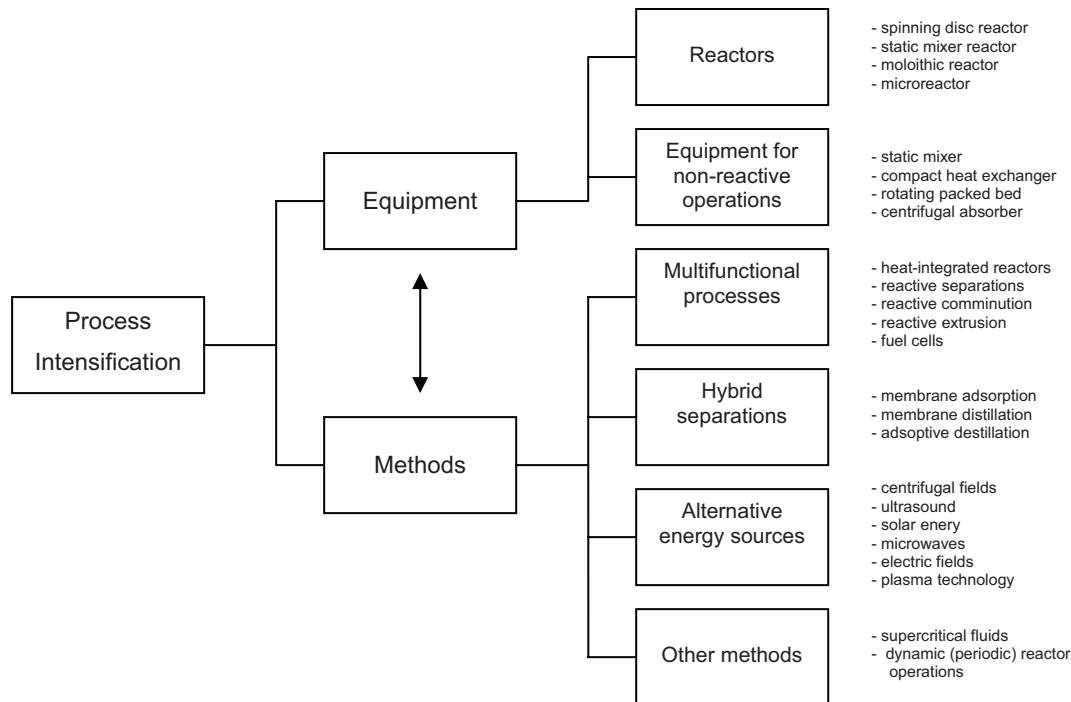


Abbildung 1: Apparate und Technologien zur "Process Intensification" [4]

Eine Möglichkeit zur Prozessintensivierung stellt der Einsatz mikroverfahrenstechnischer Reaktoren dar (Abbildung 1). Darunter versteht man Apparate, deren Kanaldimensionen sich in den Bereich von wenigen Mikrometern bis Millimetern erstrecken. Größter Vorteil dieser Apparate ist die Vervielfachung des Oberflächen-zu-Volumenverhältnisses. Während konventionelle Produktionsreaktoren eine spezifische Oberfläche von maximal $1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ aufweisen, kommen mikrostrukturierte Reaktoren auf eine spezifische Oberfläche von 10.000 bis $50.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ [5]. Aus der resultierenden Intensivierung von Stoff- und Wärmeübergängen werden Limitierungen des Prozesses durch Transportvorgänge minimiert. So konnten bei Mikrowärmetauschern beispielsweise Wärmedurchgangskoeffizienten von bis zu $26.000 \text{ W}/\text{m}^2\text{K}$ festgestellt werden [6]. Reaktionsgeschwindigkeiten werden dadurch praktisch ausschließlich durch Reaktionskinetik und Reaktionsmechanismus bestimmt. Darüber hinaus gewinnen Oberflächeneffekte gegenüber Volumeneffekten an Bedeutung, was sich besonders günstig bei heterogen katalysierten Reaktionen auswirkt [7]. Somit kann eine Anpassung der Reaktoren an die chemische Reaktion erfolgen, was deren Potential vergrößert [8].

Weitere Vorteile entstehen durch die geringen Abmessungen der mikrostrukturierten Anlagen. Die Reduzierung des Reaktorvolumens ermöglicht eine bessere Überwachung von Druck, Temperatur und Verweilzeit, wodurch sich die Prozesssicherheit und die Prozesskontrolle deutlich verbessern. Zudem können größere Ausbeuten und Selektivitäten erreicht werden, was die Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit des Prozesses durch Verringerung des Rohstoffverbrauchs und Abfallströme verbessert.

Durch die Möglichkeit des „Numbering-up“, d.h. die Erhöhung der Kapazität durch Parallelschaltung mikrostrukturierter Elemente, lassen sich Probleme, wie sie aus dem klassischen „Scale-up“ bei konventionellen Reaktoren resultieren, minimieren. Insbesondere bereiten schlechte Durchmischungen und Wärmeübertragungen beim „Scale-up“ Probleme, die sowohl die Ausbeuten, als auch die Prozesssicherheit beeinträchtigen. Die Parallelschaltung von Mikrostrukturen ermöglicht hingegen, die physikalischen Eigenschaften der Transportvorgänge eines Versuchsreaktors im Labormaßstab auf Produktionsanlagen zu übertragen. Dabei können zwei Arten unterschieden werden:

Die Parallelschaltung gesamter mikrostrukturierter Apparate wird als „externes Numbering-up“ bezeichnet. Dabei werden Transportphänomene und Hydrodynamik der Apparate vollständig beibehalten, wodurch sich allerdings aufgrund der größeren Anzahl kompletter Reaktoren ein hoher regelungstechnischer Aufwand und höhere Produktionskosten ergeben. Im Gegenzug wird jedoch die Zeit für eine Umsetzung in den Produktionsmaßstab minimiert und die Sicherheit bei kritischen Reaktionen erhöht.

Dagegen werden beim „internen Numbering-up“ mikrostrukturierte Einheiten vervielfältigt und in einem Apparat zusammengefasst. Hierbei ist jedoch eine Neuentwicklung diverser Apparateteile notwendig, was die Umsetzung verzögert^[9]. Ein großes Problem bei der Verwendung von mikrostrukturierten Anlagen entsteht aus der Bildung von Feststoffen in der Anlage, zum Beispiel durch das Eintragen von Partikeln. Aufgrund der kleinen Dimensionen der Strukturelemente kann es leicht zu Verstopfungen und Ablagerungen kommen. Dieses Phänomen wird als „Fouling“ bezeichnet. In der Praxis angewandt führt es daher zu einer teilweisen Verkleinerung der Kanalabmessungen^[9].

Abgesehen vom Anwendungsbereich der Prozessintensivierung werden mikrostrukturierte Anlagen auch im Laborbetrieb eingesetzt. Zum einen können so reaktionskinetische

Untersuchungen durchgeführt werden, wobei Zeit und Volumen für die einzelnen Screeningversuche durch die mikroverfahrenstechnischen Anlagen deutlich reduziert werden. Zum anderen können neue chemische Prozesse aufgrund der verbesserten Prozesskontrolle durch die hohe Wärmeleitfähigkeit des Reaktors untersucht werden. Exothermie oder Reaktivität der eingesetzten Komponenten sind somit besser handhabbar ^[10].

In dieser Arbeit sollten einige dieser zuvor erwähnten Punkt untersucht werden. Im Mittelpunkt stand zunächst die Verbesserung der Ausbeute durch die Verwendung mikrostrukturierter Versuchsanlagen. Ein weiteres Ziel war die Erhöhung der Prozesssicherheit durch eine Volumenreduzierung im Reaktionsraum. Der ökonomische Aspekt musste ebenso berücksichtigt werden.

2. Aufgabenstellung

Die zunehmende Globalisierung erhöht den Konkurrenzkampf unter den produzierenden Firmen weltweit. In kürzester Zeit sollen neue und verbesserte Produkte auf den Markt gebracht werden. Die Zeitspanne zwischen den ersten Laborversuchen und der großtechnischen Produktion wird immer kürzer. Um den Anforderungen gerecht zu werden, wird in der chemischen Industrie die Verwendung von mikrostrukturierten Anlagen unerlässlich.

Ziel dieser Arbeit ist es, drei verschiedene Gas-Flüssig-Reaktionen in unterschiedlichen mikroverfahrenstechnischen Versuchsanlagen zu testen. Zunächst sollen Untersuchungen zur Benetzung und Randeffekten bei Verwendung unterschiedlicher Fallfilm-Platten im Fallfilm-Mikroreaktor durchgeführt werden. In dieser Versuchsanlage sollte dann die Ozonolyse von Naphthalin und Maleinsäuredimethylester erfolgen.

Im nächsten Schritt soll die Bromierung bei der Herstellung von Vitamin A-Acetat in einer mikroverfahrenstechnischen Versuchsanlage in einen kontinuierlichen Prozess überführt werden. Ziel ist hierbei die Steigerung der Ausbeute.

Ebenso sollte die Methylierung von 4,6-Diamylresorcinol in einen kontinuierlichen Prozess überführt werden. Hierbei wurde bislang mit einem Batch-Verfahren bei großem Überschuss an Methylbromid gearbeitet. Als Mikroreaktoren sollen sowohl ein IMVT- als auch ein Heatric-Mikroreaktor eingesetzt werden. Ziel ist die Steigerung der Produktivität und eine Kostensenkung durch die Reduzierung des Methylbromideinsatzes.

3. Theorie

3.1. Physikalische und chemische Grundprinzipien

Aufgrund ihrer geringen Abmessungen herrschen in mikrostrukturierten Anlagen andere Strömungsverhältnisse als in konventionellen Anlagen. Die Miniaturisierung beeinflusst auch den Wärme- und Stoffaustausch in einer günstigen Art und Weise. Die speziellen Eigenschaften der Mikroreaktoren sollen im Folgenden näher betrachtet werden:

Unter dem Begriff Stoffübergang versteht man den Übergang einer Stoffkomponente zwischen einem fluiden Medium und der Phasengrenzfläche^{[89], [90]}. So lautet die Stoffübergangsgleichung (Formel 1):

$$\dot{n}'_i = \dot{n}''_i = \beta'_i \cdot (c'_i - c'_{i,l}) = \beta''_i \cdot (c''_{i,l} - c''_i)$$

Formel 1: Stoffübergangsgleichung

Analog gilt für Wärmeübergänge folgender Zusammenhang (Formel 2):

$$\dot{q}'_i = \dot{q}''_i = \alpha' \cdot (T' - T'_l) = \alpha'' \cdot (T''_l - T'')$$

Formel 2: Wärmeübergangsgleichung

In Formel 1 und Formel 2 befinden sich der Stoffübergangskoeffizient β und der Wärmeübergangskoeffizient α . Für den Stoffübergangskoeffizient β gilt Formel 3 mit D als Diffusionskoeffizient und δ als Schichtdicke^[89].

$$\beta = \frac{D}{\delta}$$

Formel 3: Stoffübergangskoeffizient

Zur Berechnung des übertragenen Stoffstroms über eine Phasengrenzfläche mit den Stoffübergangskoeffizienten β in jeder Phase, benötigt man die Konzentrationen an der

Phasengrenzfläche. Meist ist ein experimentelles Messen nicht möglich. Aus diesem Grunde wird ein Stoffdurchgangskoeffizient k eingeführt. Dieser wird auch als gesamter Stoffübergangskoeffizient bezeichnet ^[89]. Die Stoffdurchgangsgleichung lautet (Formel 4):

$$\dot{n}_i = k'_i \cdot (c'_i - {}^*c'_i) = k''_i \cdot ({}^*c''_i - c''_i)$$

Formel 4: Stoffdurchgangsgleichung

Im stationären Betriebszustand setzt man die Stoffstromdichte bei Stoffdurchgang und Stoffübergang gleich und erhält folgende Formel 5:

$$\dot{n}_i = k'_i \cdot (c'_i - {}^*c'_i) = k''_i \cdot ({}^*c''_i - c''_i) = \beta'_i (c'_i - c'_{i,I}) = \beta''_i (c''_{i,I} - c''_i)$$

Formel 5: Stoffstrom bei stationärem Betriebszustand

Aus Formel 5 lässt sich der Zusammenhang zwischen Stoffübergangskoeffizienten β und Stoffdurchgangskoeffizient k ableiten:

$$\frac{1}{k'_i} = \frac{1}{\beta'_i} \frac{(c'_i - {}^*c'_i)}{(c'_i - c'_{i,I})} \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{k''_i} = \frac{1}{\beta''_i} \frac{({}^*c''_i - c''_i)}{(c''_{i,I} - c''_i)}$$

Im Fall einer linearen Gleichgewichtslinie mit der Steigung m (Verteilungskoeffizient) ergibt sich ^[90]:

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{\beta'} + \frac{m}{\beta''} \quad \text{und} \quad \frac{1}{k''} = \frac{1}{m\beta'} + \frac{1}{\beta''}$$

Damit gilt die Beziehung:

$$k'' = m \cdot k'$$

Die Größen k' und k'' (Formel 6) stellen Stoffdurchgangskoeffizienten dar, die sich entweder nur auf die Phase $'$ oder nur auf die Phase $''$ beziehen.

$$k' = \frac{1}{\frac{1}{\beta'} + \frac{m}{\beta''}} \quad \text{bzw.} \quad k'' = \frac{1}{\frac{1}{m\beta'} + \frac{1}{\beta''}}$$

Formel 6: Stoffdurchgangskoeffizienten k' für Phase I und k'' für Phase II

Gradienten der Temperatur, des Drucks und der Konzentration stellen die Triebkräfte für Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik dar. In der allgemeinen Gleichung für den Stoffdurchgang ergibt sich der übertragene Stoffstrom \dot{N} als Produkt aus dem Stoffdurchgangskoeffizienten k , der Stoffaustauschfläche A und dem Konzentrationsgradienten Δc (Formel 7):

$$\dot{N} = k \cdot A \cdot \Delta c$$

Formel 7: Stoffstrom

Die Minimierung der Abmessungen von Strukturen, wie sie in mikrostrukturierten Anlagen gegeben ist, führt zu einer Maximierung des Konzentrationsgradienten. Somit führen geringere Abmessungen in mikrostrukturierten Anlagen zu kleineren Schichtdicken und einer vergrößerten Austauschfläche und somit einem beschleunigten Stofftransportvorgängen. Gleiches gilt für den Wärmeaustausch in Mikroreaktoren.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, konnte bei Mikrowärmeüberträgern die vierfache Wärmeübertragungsleistung makroverfahrenstechnischer Apparate erreicht werden^[6]. Zusätzlich bewirken die geringen Fluidschichtdicken eine drastische Verringerung der Mischzeiten und der Verweilzeiten im Reaktor. So ist das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis im Vergleich zu konventionellen Anlagen in mikrostrukturierten Systemen um einen Faktor 10 bis 100 größer. Die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche in einphasigen und in zweiphasigen Fluidsystemen führt aufgrund geringer Fluidschichtdicken zu einer Verbesserung des Stoff- und Wärmetransports.

Zudem ergibt sich aus dem reduzierten Apparatolumens, in mikrostrukturierten Anlagen eine Erhöhung der Prozesssicherheit und der Prozesskontrolle. Parameter wie Verweilzeit, Temperatur und Druck können besser gesteuert und überwacht werden, wodurch sich die Selektivität und Ausbeuten der Reaktionen verbessern.

Die Reynoldszahl Re beschreibt das Strömungsverhalten in Reaktoren. Als dimensionslose Kennzahl gibt sie das Verhältnis von Trägheits- zu Reibungskräften wieder (Formel 8). Im Zähler befindet sich die Strömungsgeschwindigkeit w und die charakteristische Länge L und im Nenner die kinematische Viskosität ν . Die dynamische Viskosität η ist das Produkt aus der kinematische Viskosität ν und der Massendichte ρ (Formel 9).

$$Re = \frac{w \cdot L}{\nu}$$

Formel 8: Reynolds-Zahl, $f(L)$

$$\eta = \nu \cdot \rho$$

Formel 9: dynamische Viskosität

Mikrokanäle besitzen häufig einen rechteckigen Querschnitt, weshalb die charakteristische Länge L durch den hydraulischen Durchmesser d_h bei beliebiger Querschnittsform ersetzt werden kann (Formel 10). Hierbei stellt U den benetzten Umfang der Stoffaustauschfläche dar.

$$d_h = \frac{4 \cdot A}{U}$$

Formel 10: Hydraulische Durchmesser beliebiger Querschnittsform

Der hydraulische Durchmesser d_h sieht bei einer rechteckigen Querschnittsform mit den Seitenlängen a und b wie folgt aus (Formel 11):

$$d_h = \frac{2 \cdot a \cdot b}{a + b}$$

Formel 11: Hydraulische Durchmesser rechteckiger Querschnittsform

Damit ergibt sich Re (Formel 12) zu

$$Re = \frac{w \cdot d_h}{\nu}$$

Formel 12: Reynolds-Zahl, $f(d_h)$

Bei Reynolds-Zahlen kleiner 100 liegen laminare Strömungsverhältnisse vor^[86]. Mit größer werdender Reynoldszahl wird die Strömung zunehmend turbulenter. Durch die Verkleinerung der charakteristischen Länge vergrößert sich der Einfluss der Reibungskräfte. Dies führt zu kleinen Reynoldszahlen in mikrostrukturierten Apparaten. Da somit vorwiegend laminare Strömungsverhältnisse vorliegen, erfolgt die Mischung durch Diffusion. Eine Aussage über die Rückvermischung erfolgt durch den Vergleich der Strömungsgeschwindigkeit (w) mit dem Diffusionskoeffizienten (D) in Form der Péclet-Zahl Pe' für Stoffübertragung (Formel 13). Die Péclet-Zahl Pe' ist das Produkt aus der Reynolds-Zahl und der Schmidt-Zahl Sc (Formel 14). Während die Péclet-Zahl Pe (Formel 15) für Wärmeübertragung aus dem Produkt Re und der Prandtl-Zahl Pr (Formel 16) gebildet wird. Hierbei stellt a_T den Temperaturleitkoeffizienten dar.

$$Pe' = \frac{w \cdot d_h}{D}$$

Formel 13: Péclet-Zahl für Stoffübertragung

$$Sc = \frac{\nu}{D}$$

Formel 14: Schmidt-Zahl

$$Pe = \frac{w \cdot d_h}{a_T}$$

Formel 15: Péclet-Zahl für Wärmeübertragung

$$Pr = \frac{\nu}{a_T}$$

Formel 16: Prandtl-Zahl

Eine direkte Auskunft über die Mischung liefert die Fourier-Zahl FO (Formel 17), da diese die Diffusionszeit (t_m) mit der Verweilzeit (t_r) im Reaktor verknüpft.

$$FO = \frac{t_r}{t_m}$$

Formel 17: Fourier-Zahl

Der diffusive Massenstrom pro Fläche wird durch das erste Fick'sche Gesetz beschrieben: Er ist an jedem Ort direkt proportional zum Diffusionskoeffizienten und dem örtlichen Konzentrationsgradienten der betrachteten Komponente. Daraus folgt, dass die von der Grenzfläche zum Zeitpunkt null am weitesten entfernten Bereiche einer Phase umso schneller einem Konzentrationsgradienten ausgesetzt werden und sich mit der Nachbarphase mischen, je dünner die Schichten sind (Formel 18).

$$\dot{n} = -D \frac{dc}{dx}$$

Formel 18: Erstes Fick'sches Gesetz

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Formel 19: Zweites Fick'sches Gesetz

Das zweite Fick'sche Gesetz beschreibt die zeitabhängige Änderung des Konzentrationsprofils und ist direkt proportional dem Diffusionskoeffizienten, sowie der zweiten örtlichen Ableitung des Konzentrationsgradienten (Formel 19).

Dies bewirkt, dass in den Bereichen mit größerer Entfernung ein größerer Konzentrationsgradient auftritt, wodurch sich die Mischung an diesen Orten weiter beschleunigt. Dabei verbessert sich die Vermischung und Wärmeleitung umso mehr, je kleiner die Kanäle sind. Gleichzeitig steigen dadurch jedoch auch die Druckverluste, die Verstopfungsgefahr nimmt zu. Durch Veränderungen in der Mischergeometrie und der Konstruktion, wie Umlenkungen, können Schlieren und Verwirbelungen erzeugt werden. Diese vergrößern die Austauschfläche durch die Deformation der laminaren Flüssigkeitsschichten.

Für die Mischung von Flüssigkeiten, kann man zwei Methoden anwenden. Einerseits kann aktiv Energie in Form von Ultraschall, Akustik, Vibrationen oder Pulsationen eingebracht werden. Andererseits besteht auch die Möglichkeit einer passiven Zufuhr. Im Fall dieser statischen Mischer wird die Energie durch eine Pumpe aufgebracht. Aktive Mischer besitzen häufig bewegliche Teile, die für Störungen anfällig sind. Passive Mischer besitzen keine beweglichen Teile und sind daher weniger störanfällig. Im folgenden Abschnitt soll kurz eine Beschreibung der passiven Mischerprinzipien erfolgen ^[12].

3.2. Mischergütecharakterisierung

Eine Charakterisierung der Mischgüte von Mikromischern kann mit Hilfe chemischer und physikalischer Verfahren vorgenommen werden. Hierzu erfolgt die Fertigung des Mischers aus transparenten Materialien wie z.B. Glas, wodurch die Beobachtung der Strömungsvorgänge möglich wird. Die einfachsten Methoden bestehen in Verdünnungsexperimenten von (fluoreszierenden) Farbstoffen unter Detektion durch

Mikroskop, Video- oder High-speed Kameras oder durch Photometrie^{[12], [13]}. Zieht man chemische Methoden zur Beurteilung heran, so müssen diese so schnell ablaufen, dass deren Gesamtumsatz nur von der Diffusion und somit der Mischleistung abhängen. Auch hier erfolgt die Detektion über Farbgeneration^[13], Farbveränderung oder Intensitätsänderung^{[12], [13]}. Weiterhin können auch Säure-Base-Reaktion durch Indikatoren verfolgt werden. Eine größere Aussagekraft über die Mischqualität kann jedoch durch die Methode der konkurrierenden Reaktionen gewonnen werden^[12].

Quantitativ kann die Qualität der Vermischung mit Hilfe der Danckwerts'schen Intensität der Segregation I_s (Formel 20) und der daraus abgeleiteten Mischgüte M (Formel 21) erfolgen. Für eine vollständige Segregation ist $M = 0$ und für ein homogen gemischtes System $M = 1$. Diese werden über die Standardabweichung der durchschnittlichen Konzentration errechnet^[14].

$$I_s = \frac{\sigma^2}{\sigma_{\max}^2} \quad \text{mit} \quad \sigma_{\max}^2 = \bar{c}(c_{\max} - \bar{c})$$

Formel 20: Danckwerts'sche Intensität der Segregation

$$M = 1 - \sqrt{I_s}$$

Formel 21: Mischgüte

3.3. Flüssig-Flüssig-Kontaktierung

Passive Mischer waren die ersten Mischertypen, die konstruiert und vorgestellt wurden. Wichtig für die Mischeffizienz ist bei diesen Mischertypen die Geometrie. Im Folgenden werden kurz die häufigsten passiven Mischertypen vorgestellt.

3.3.1. T- und Y-Mischer

T- und Y-Mischer stellen den einfachsten passiven Mischertyp dar. Die zu mischenden Flüssigkeiten prallen in T- bzw. Y-Stücken aufeinander und fließen dann gemeinsam als Mischung aus dem ableitenden Kanal in den Reaktor. Außer der Durchmischung durch

Diffusion können bei ausreichenden Fluidgeschwindigkeiten auch sekundäre Ströme und Verwirbelungen entstehen, die die Mischung zusätzlich beschleunigen ^{[14], [15], [16]}.

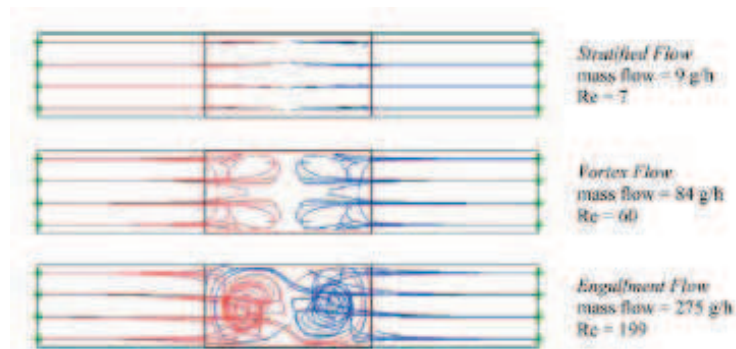


Abbildung 2: Unterschiedliche Strömungsregime veranschaulicht über die berechneten Strömungslinien mit frontalem Blick auf den Strömungskanal ^[18]

In Abhängigkeit vom Massenstrom können drei Strömungsregime unterschieden werden, welche in ihrer Mischung stark variieren (Abbildung 2). Im laminaren oder „stratified flow“ Regime fließen die beiden Ströme nach dem T- oder Y- Stück weitgehend ohne Vermischung nebeneinander her. Somit begrenzt sich die Grenzfläche für die Diffusion auf die Ebene zwischen den beiden Flüssigkeiten. Beim „vortex“ Regime treten ab dem Erreichen einer bestimmten Reynolds-Zahl Zentrifugalkräfte auf, die einen Doppelwirbel verursachen. Dabei bleibt die Symmetrieebene der Einlasskanäle unverändert. Im „engulfment“ Regime geht diese Symmetrie verloren und die gebildeten Wirbel verschränken sich ineinander. Dadurch erreichen Teile der Ausgangslösungen die jeweils andere Symmetrieebene. In diesem Regime wird die maximale Kontaktfläche und somit auch diffuse Mischung erreicht ^[17]. Abbildung 3 zeigt die Mischqualität der unterschiedlichen Regime.

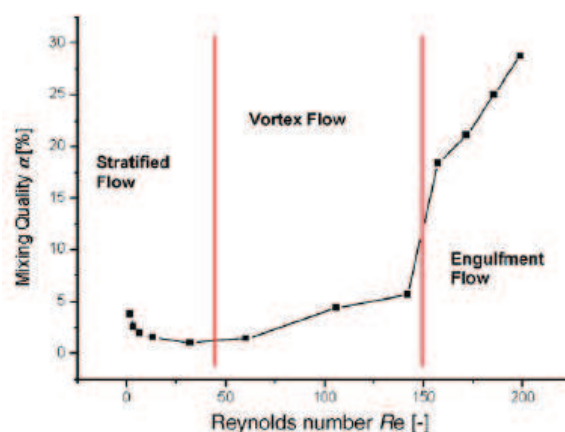


Abbildung 3: Qualität der Mischung bezogen auf die drei Strömungsregime ^[18]

Deutlich zu erkennen ist die starke Verbesserung der Mischqualität ab Reynoldszahlen von ca. 150. Ab diesen Werten beginnen auch die Vorgänge des „engulfment“ Regimes. Die nur kleinen Verbesserungen im „vortex“ Regime gegenüber dem „stratified flow“ Regime kommen durch eine geringere Verweilzeit bei erhöhtem Massenstrom zustande. Diese kann durch die erhöhte Kontaktfläche noch nicht ausgeglichen werden. Erhöhte Verweilzeiten sorgen für die Verbesserung der Mischleistung bei sehr geringen Reynoldszahlen. Die drei Strömungsregime entstammen theoretischen Berechnungen und konnten in der Praxis beobachtet und bestätigt werden^{[17], [18]}. Darüber hinaus beeinflussen die Parameter Druck, Abmessung des Mischers, Einlassgeometrie und Wandbeschaffenheit die Mischgüte^{[15], [19], [20]}. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich ein Y-Mischer verwendet, weshalb das Funktionsprinzip von anderen Mischertypen nur kurz angeführt werden soll.

3.3.2. Schichtmischer

Bei diesem Mischertyp fließen zwei oder mehrere Flüssigkeitsschichten ineinander. Dabei kann man anhand der Orientierung der Eingangsströme zueinander drei Einsatzmöglichkeiten unterscheiden (Abbildung 4)^{[20], [21]}:

- Gleichstrom: Hier fließen die beiden Ströme im Gleichstrom ineinander und werden in der gleichen Ebene gemischt.
- Kreuzstrom: Ein Fluss wird im Kreuzstrom in den anderen geleitet, wobei dieser in der gleichen Ebene weiter fließt.
- Gegenstrom: Die beiden Ströme fließen aufeinander zu und mischen sich senkrecht zu dieser Ebene.

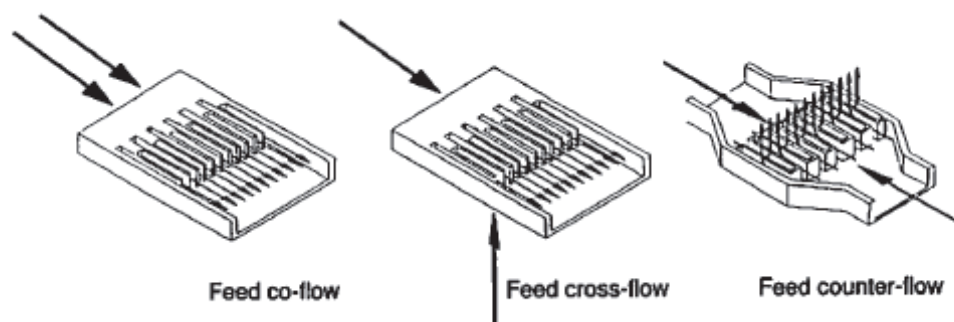


Abbildung 4: Unterschiedliche Prinzipien der Schichtmischer^[21]

3.3.3. Zyklonmischer

Bei diesem Mischertyp entsteht der Mischeffekt durch tangenciales Einleiten der Fluidströme in einen Zylinder in einem rotierenden Strömungsfeld. Die Rotation setzt sich dabei nach dem Austritt des Gemisches aus dem Mischer fort. Durch den tangentialen Einlass entstehen Lamellen, wobei die Lamellendicke durch Faltung der Wirbel verringert wird. Die Rotation bewirkt dabei einer Verringerung der Lamellendicke um etwa die Hälfte pro Umdrehung^[20]. In Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit kann auf diese Weise eine vollständige Durchmischung erzielt werden (Abbildung 5)^[12].

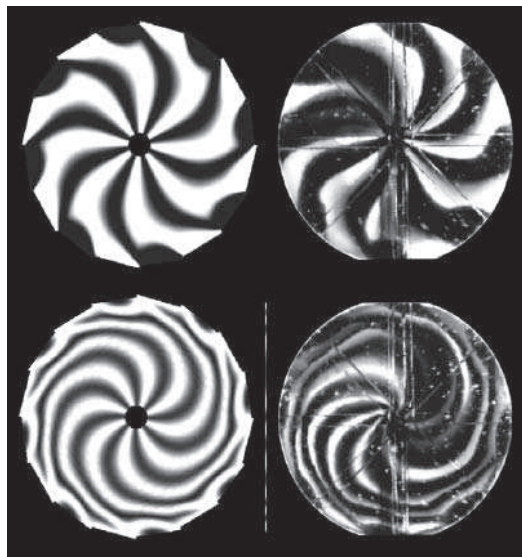


Abbildung 5: Wirbel-Strömungsbild eines Zyklonmischers bei unterschiedlichen Volumenströmen; links: CFD-Simulation, rechts: experimentelle Ergebnisse, oben: 30 ml/h : 20 ml/h, unten: 64 ml/h : 42 ml/h^[12]

3.3.4. Split- und Recombine Mischer

Mit diesem Typ erfolgt die Durchmischung über mehrere Schritte. Dabei verdoppelt sich bei jedem Schritt die Lamellenzahl der einzelnen Fluidschichten, während sich die Lamellendicke verkleinert. Hierzu werden die beiden Flüssigkeiten nebeneinander in den Mischer eingeleitet. Bei jedem Schritt wird die Flüssigkeitsschicht geteilt und nach einer Umformung der Schichten wieder zusammengefügt (Abbildung 6). Am Ende der Mischung soll der Querschnitt der Lösung dieselbe Form besitzen wie zu Beginn und ein neuer Zyklus startet.

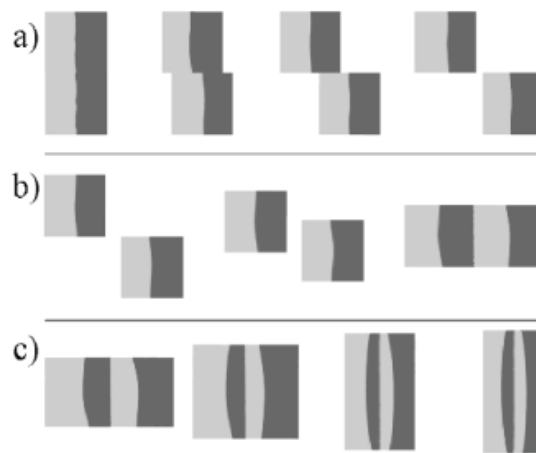


Abbildung 6: Funktionsschema eines „Split- und Recombine“ Mischers, wobei die einzelnen Schritte, der Flussaufteilung a), der Rekombination b) und der Rückführung in die Ausgangsform c) dargestellt sind ^[26]

Ein Vertreter des Split-und Recombine Mischers ist der Raupenmischer des Instituts für Mikrotechnik Mainz (Abbildung 7). Dieser besteht aus einer Grund- und einer Deckplatte. Beide Platten sind mit einer rampenförmigen Mikrostruktur versehen. Die zu vermischenden Fluidströme werden nebeneinander in den Mischer eingeleitet. Die horizontale Teilung erfolgt im ersten Mischelement und die beiden übereinander liegenden Querschnittsteile werden danach nebeneinander geführt. Der Fluidstrom tritt anschließend in das nächste Mischelement ein ^{[5], [45]}.

Der Fluidstrom besteht bei der Anströmung des ersten Mischelements aus zwei Fluidbereichen. Er wird dort geteilt und rekombiniert, sodass vier Fluidbereiche entstehen. Dieser Vorgang kann wiederholt werden um einen besseren Mischeffekt zu erzielen.

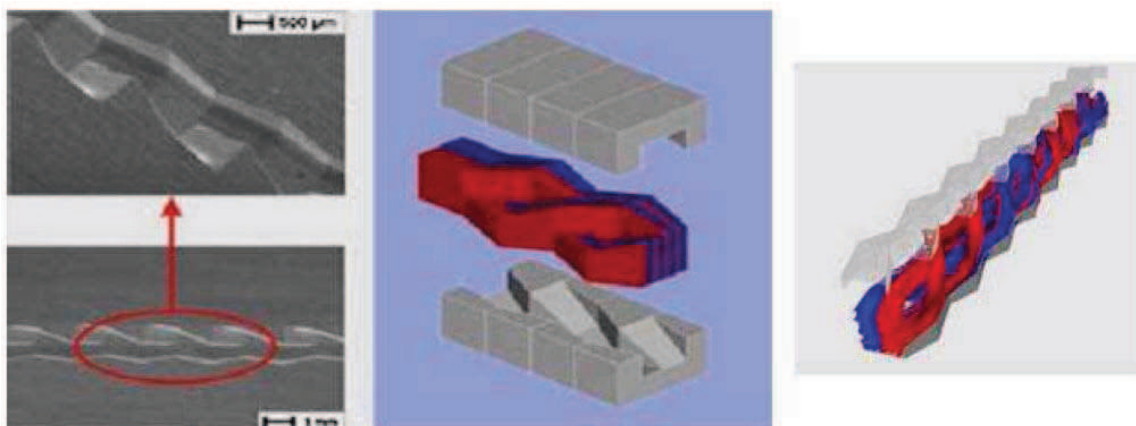


Abbildung 7: Aufbau eines Raupenmischers ^[5]

3.3.5. Kollisionen von Jet-Strömen

Eine intensive Mischung wird durch die Kollision von Flüssigkeitsströmen erreicht, die durch Düsen in einen Gasraum gesprüht werden. Das Produkt wird danach mit dem Gas aus dem Mischer abgeleitet (Abbildung 8).

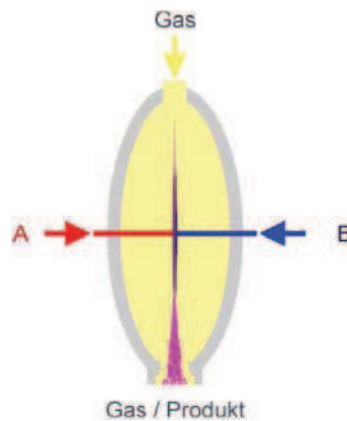


Abbildung 8: Prinzip des Micro Jet Reactors ^[22]

3.3.6. Mäander und Zick-Zack Kanäle

Die konstruktiv einfachste Möglichkeit eine gute Durchmischung zu erreichen, ist die Anordnung der Kanäle in Zick-Zack- ^[23] bzw. Mäander-Formen ^{[24], [25], [26]}. Weiterhin kann auch der Einbau von Strömungshindernissen in den Kanälen zur Erzeugung von Turbulenzen genutzt werden ^[27]. Zur Beschreibung der Durchmischung und Rezirkulation sind bei Zick-Zack- und Mäander-Formen die Reynolds-Zahl (Re) und die Dean-Zahl (De) wichtige Kenngrößen. Bei der Dean-Zahl beschreibt d den hydraulischen Durchmesser des Kanals und ρ die durchschnittliche Krümmung des Kanals (Formel 22).

$$De = Re \cdot \sqrt{\frac{d}{\rho}}$$

Formel 22: Dean-Zahl

Ab Dean-Zahlen von $De = 150$ treten die gewünschten Sekundärströmungen zum Vorschein. Dabei entstehen als „Dean Vortices“ bezeichnete, helikale Strömungen, bei denen sich zwei gegenläufige rotierende Wirbel ausbilden. Diese sind durch eine

Symmetrieebene getrennt. Ursache hierfür sind die Zentrifugalkräfte, die wegen der Biegungen des Kanals entstehen und die Rezirkulation verursachen. Die daraus resultierenden gegenläufig rotierende Wirbel sowie chaotische Strömungen wurden von Schönfeld und Hardt ^[26] für einen Mäander-Kanal berechnet und dargestellt (Abbildung 9).

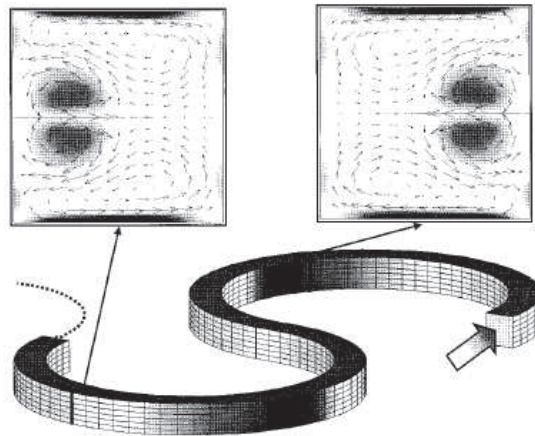


Abbildung 9: Mäander-Kanal mit zwei Kurven und den berechneten zirkulierenden Strömungsbildern ^[26]

Zick-Zack-Kanäle ermöglichen gleichermaßen eine Verbesserung der Durchmischung. Untersuchungen von Mengeaud et. al ^[23] haben unterschiedliche geometrische Formen dieser Kanäle bei variierenden Reynolds-Zahlen betrachtet. Dazu wurde eine dimensionslose geometrische Größe definiert, die aus dem periodischen Abstand der Kanäle und der Kanalbreite gebildet wird. Jede Umlenkung besteht aus einem 90° Winkel, als Einlass wurde ein Y-Mischer verwendet. Abbildung 10 zeigt die untersuchten Geometrien, wobei in 10e und 10f die Grenzfälle von unendlich kleinem und unendlich großem Abstand zwischen den einzelnen Kanalumlenkungen sind. Die Mischungseffizienz wurde zur Charakterisierung der Mischgüte herangezogen. Um eine verstärkte Vermischung zu erreichen, sind Ströme ab einer kritischen Reynolds-Zahl von etwa 80 nötig, da sich sonst die Rezirkulationsbereiche nicht ausbilden können. Diese Abschnitte nehmen bei gleich bleibendem Fluss mit steigender Umlenkungszahl zu, wodurch die Durchmischung immer intensiver werden sollte. Daher gibt es für jede Reynolds-Zahl ein ideales geometrisches Verhältnis von Kanalanzahl zur Breite, das eine maximale Durchmischung gewährleistet. Ist die Anzahl der Umlenkungen zu groß, so sinkt der Einfluss dieses Effekts.

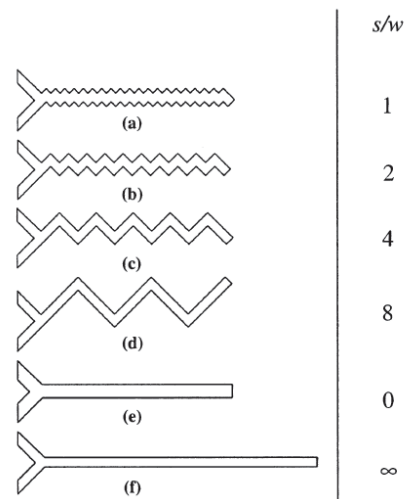


Abbildung 10: Unterschiedliche geometrische Formen der Zick-Zack Kanäle ^[23]

3.4. Gas-Flüssig-Kontaktierung

Ein wesentlicher Bestandteil der Mikroreaktionstechnik ist das Design von Mikroreaktoren, mit dem sich eine Vielzahl von Entwicklern befasst hat ^{[9], [28], [29]}. In diesem Abschnitt soll eine Klassifizierung gängiger Mikroreaktoren basierend auf der Art des Phasenkontaktes erfolgen. Je nach Art der Phasenführung können zwei Gruppen von Mikroreaktoren für die Gas-Flüssig-Kontaktierung unterschieden werden (Abbildung 11):

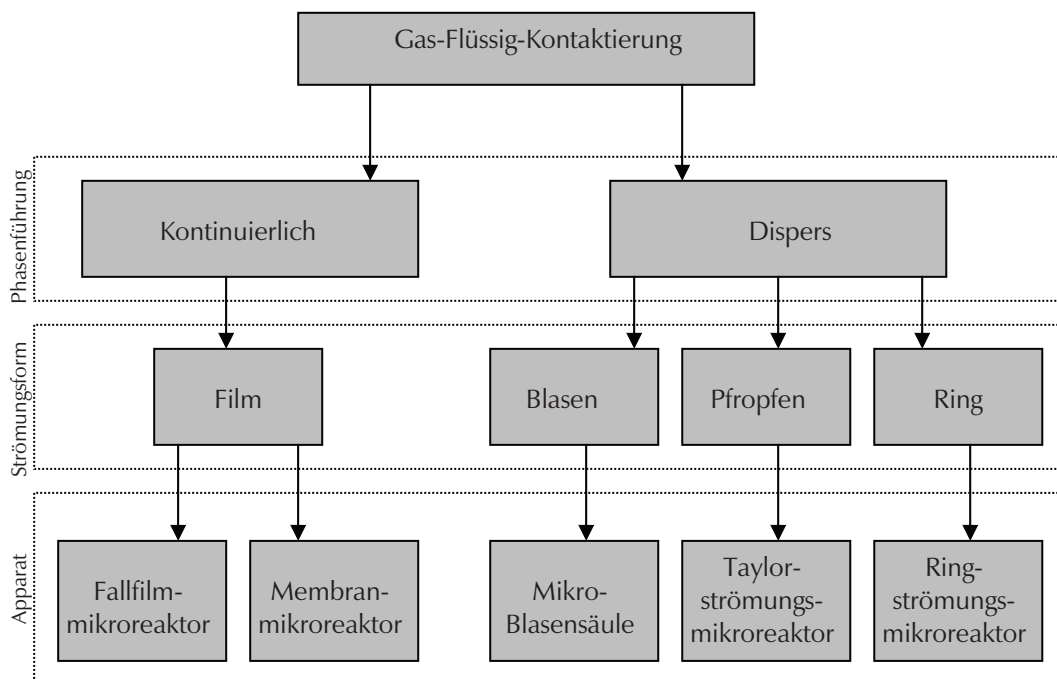


Abbildung 11: Klassifizierung der Mikroapparate für die Gas-Flüssig-Kontaktierung ^[5]

3.4.1. Disperse Phasenführung

Bei Mikroreaktoren zur Gas-Flüssig-Kontaktierung bei disperser Phasenführung werden die Phasen im Reaktor ineinander dispergiert. In der einfachsten Ausführung besteht der Mikroapparat aus nur einem Mikrokanal (siehe Abbildung 12) ^{[30], [31], [32], [33], [34]}.

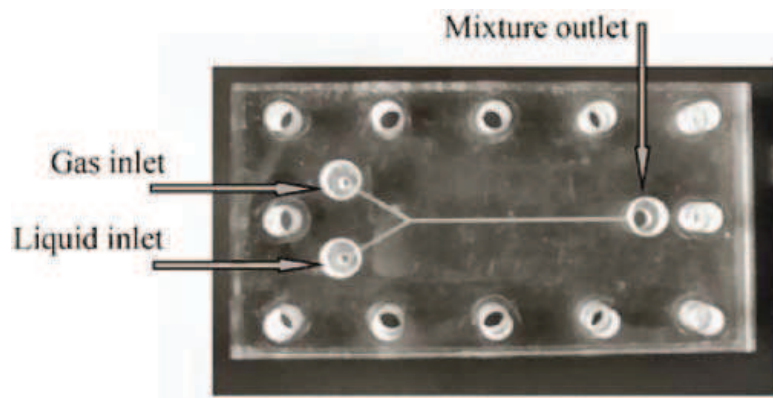


Abbildung 12: Mikroreaktor mit einem Mikrokanal ^[34]

Die parallele Anordnung wird durch Multikanäle in nur einem Apparat erreicht (Abbildung 13). Die beiden Phasen werden in die einzelnen Mikrokanäle aufgeteilt und nach der Reaktion im Ausgang gesammelt. Auf Grund der Verteilungsproblematik wurde oft eine Koexistenz von verschiedenen Strömungsmustern beobachtet. Bei Kanalgrößen über $2000\ \mu\text{m}$ konnte Abbildung 14 mit dem Mikroskop aufgenommen werden. Dabei handelt es sich um eine Strömung zwischen „Slug-and-Annular-flow“.

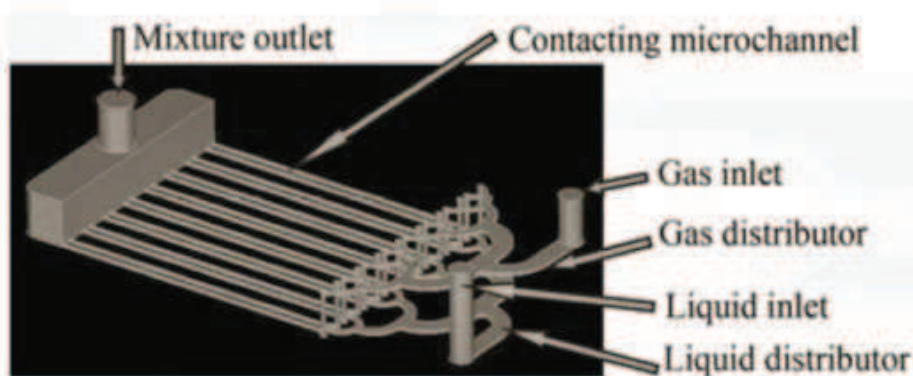


Abbildung 13: Mikroreaktor mit Multi-Mikrokanälen ^[34]

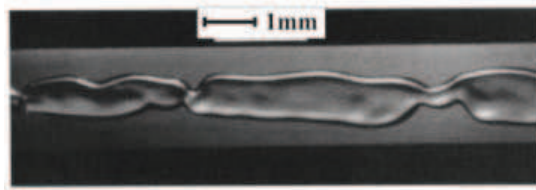


Abbildung 14: Typische Gas-Flüssig-Strömung in einem 2000 μm Kanal ^[29]

In Abbildung 15 ist ein Querschnitt durch ein Multi-Mikrokanal-System dargestellt. Diese wird als Mikro-Blasensäule (hergestellt vom IMM) bezeichnet, gehört in die Gruppe der statischen Mikromischer. Die Reaktionskanäle sind parallel auf einem Blech angeordnet, so dass diese auf beiden Seiten von Wärmetauscherkanälen umschlossen werden.

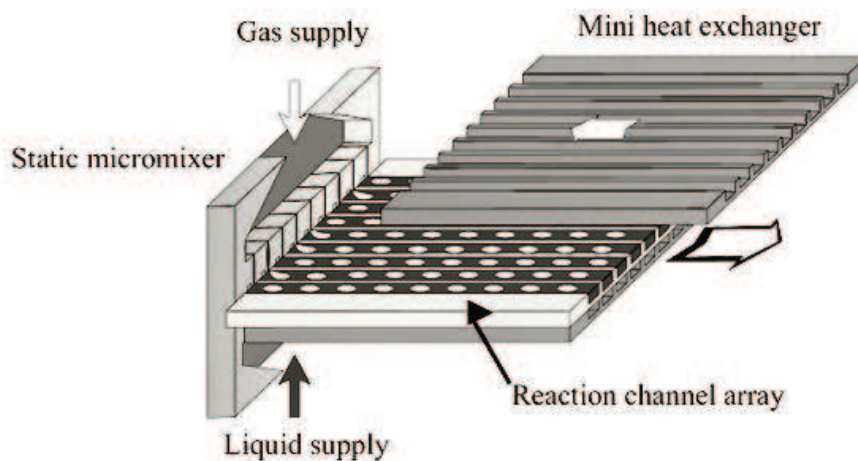


Abbildung 15: Querschnitt durch eine Mikro-Blasensäule (IMM) ^{[29], [44]}

Der Einbau von schmalen Mikrodispergierkanälen als Druckbarriere bei der Zufuhr von Gas- und Flüssigphase wirkt sich positiv auf die Strömungsgleichverteilung in einer Mikro-Blasensäule aus. Dabei dürfen die Gaszuführungskanäle nicht breiter als $5\ \mu\text{m}$ und die Flüssigkeitszuführungskanäle nicht breiter als $25\ \mu\text{m}$ sein.

Bei beiden Mikroapparaten erfolgt die Dispersion der beiden Phasen direkt am Reaktoreinlass (siehe Abbildung 12 und Abbildung 13). Die Hydrodynamik dieser Reaktoren hängt von einigen Parametern ab: Das Verhältnis zwischen Gas- und Flüssigkeitsdurchsatz kann dabei als wesentliche Einflussgröße gesehen werden ^[9]. In Abhängigkeit von der erhaltenen Strömungsform lassen sich die Mikro-Blasensäule, der Taylorströmungsmikroreaktor und der Ringströmungsmikroreaktor unterscheiden. Bei einer Blasenströmung wird nicht der gesamte Querschnitt des Mikrokanals im

Mikroreaktor durch die Gasblasen ausgefüllt (siehe Abbildung 16) ^{[29], [35]}. Durch eine Veränderung des Gas-Flüssig-Phasenverhältnisses im Mikrokanal kann man dies ändern und eine Taylor- oder Pfropfen-Strömung erreichen. Bei einem sehr großen Gasphasenanteil im Mikroreaktor kommt es zur Ausbildung einer Ringströmung, bei der ein dünner Flüssigkeitsring die Gasphase umschließt.

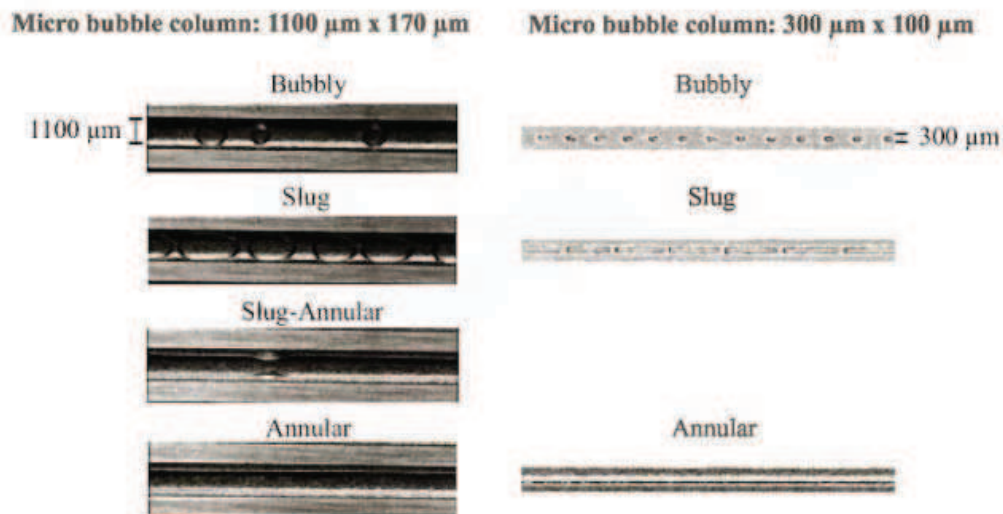


Abbildung 16: Foto eines 2-phasigen Strömungsbildes im Mikrokanal ^[29]

In Abbildung 17 ist der Verlauf eines 2-phasigen Reaktionsgemisches entlang eines Mikrokanals in Abhängigkeit des Kanaldurchmessers zu sehen ^[36].

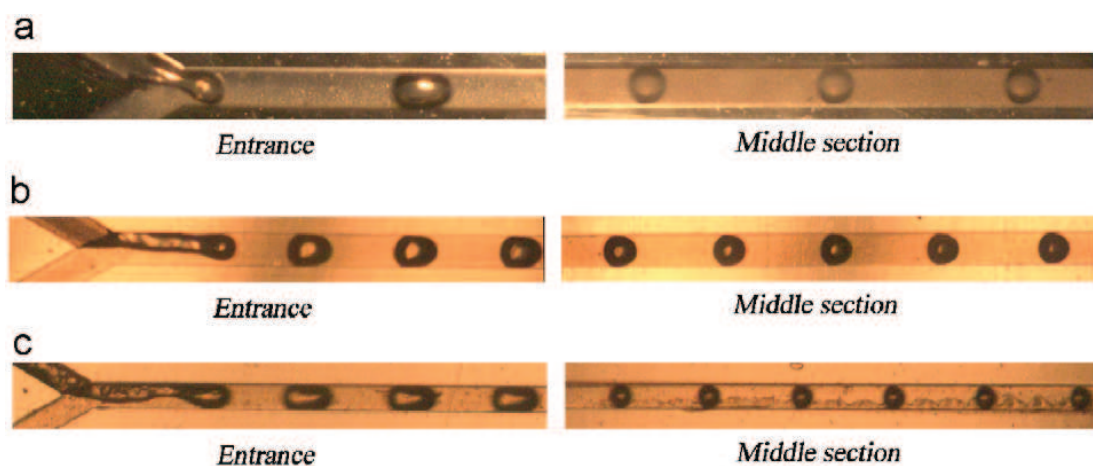


Abbildung 17: Verlauf einer 2-phasigen Strömung entlang eines Mikrokanals; (a) $d_h = 667 \mu\text{m}$, $j_{G,0} = 0.089 \text{ m/s}$, $j_L = 0.50 \text{ m/s}$; (b) $d_h = 400 \mu\text{m}$, $j_{G,0} = 0.29 \text{ m/s}$, $j_L = 0.51 \text{ m/s}$; (c) $d_h = 200 \mu\text{m}$, $j_{G,0} = 0.40 \text{ m/s}$, $j_L = 0.54 \text{ m/s}$ ^[36]

Es wurde festgestellt, dass der Durchmesser eines Mikrokanals einen wesentlichen Einfluss auf die Größe der Gasblasen besitzt. Je größer der Durchmesser, desto schneller ist die Bildung einer Blase im Mikrokanal. Somit überwiegt der Einfluss des Stofftransportübergangs, die Gaskompressibilität gerät in den Hintergrund. Bei kleineren Durchmessern herrscht im Eingangsbereich ein größerer Druckabfall, da dort ein größerer Anfangsdruck vorhanden ist. Gleichzeitig ist die Gasblase größer. Somit ist für die Durchmischung neben dem Kanaldurchmesser vor allem der Eingangsbereich des Mikroreaktors ausschlaggebend. Der mittlere Bereich der untersuchten Mikrokanäle ist für die Betrachtung des Mischeffekts von geringerer Bedeutung^[36].

Grundsätzlich ist man bemüht, für alle analytischen Berechnungen die Strömungsform, den Druckabfall und das Gasvolumen zu bestimmen. Messungen haben gezeigt, dass die vorherrschende Strömungsform einen Einfluss auf den Druckabfall in zweiphasigen Strömungen in Mikrokanälen hat^[37]. Als Beispiel sei hier die Ringströmung erwähnt. Eine Ringströmung reduziert den Druckabfall im Vergleich zu intermittierender Strömung, obwohl ein höherer totaler Volumenstrom herrscht. Das Maximum für den Druckverlust befindet sich im Übergangsbereich zwischen Ringströmung und intermittierender Strömung. Das Gasvolumen hängt entscheidend von der Strömungsform ab. Die intermittierende Strömung und deren Geschwindigkeitsverteilung in der Flüssigphase wurde ebenfalls untersucht^[37]. Ergebnis dieser Untersuchung war, dass Durchmischung, Stofftransport und reaktive Phasengrenzfläche der chemischen Reaktionen durch interne Zirkulation beeinflusst ist. Bei geraden Mikrokanälen findet im mittleren Bereich kein nennenswerter Stoffaustausch statt^{[36], [38]}. Somit kann die interne Durchmischung mit der Anwendung gewundener Kanäle verbessert werden^{[39], [40], [41]}. Diese Erkenntnisse gaben den Anlass einen Mikroreaktor der Firma Heatric mit Zick-Zack-Kanal bauen zu lassen (siehe Kapitel Anlagenteil).

Zwar kann der Stoffübergang in Mikroreaktoren mit disperser Phasenführung signifikant verbessert werden, jedoch gibt es bei diesen Reaktoren immer eine Unsicherheit in der Bestimmung der aktuellen Fluidgeometrien und damit der zur Verfügung stehenden Austauschflächen. Zusätzlich stellt die anschließend notwendige Phasentrennung ein nicht zu vernachlässigendes Problem dar. Bei disperser Phasenführung ist nach dem Reaktor noch ein Abscheider zur Trennung von Gas- und Flüssigphase notwendig.

3.4.2. Kontinuierliche Phasenführung

Bei Mikroreaktoren zur Gas-Flüssig-Kontaktierung mit kontinuierlicher Phasenführung wird die Gas- und die Flüssigphase kontinuierlich geführt. Der Mikroreaktor dient dabei zur Erzeugung möglichst großer, spezifischer Austauschflächen. Der Vorteil bei dieser Art der Phasenführung liegt in der einfachen Trennung der Phasen am Rektorausgang. In diesen Reaktoren werden die Gas- und die Flüssigphase nicht miteinander vermischt; die Gas-Flüssig-Grenzfläche ist daher sehr genau definiert. Die Stabilisierung der Grenzfläche, des Flüssigfilms und des Gasfilms stehen im Mittelpunkt des Reaktordesigns. Mikrofallfilmabsorber benutzen hierzu die Gravitation^{[9], [44]} in Kombination mit der mikrostrukturierten Platte um den Flüssigfilm zu stabilisieren. Die Ausnutzung eines Benetzungswinkels, der sich in kleinen Kapillaren bildet, wird in Membranreaktoren zur Ausbildung der Gas-Flüssig-Grenzfläche benutzt^[9].

Ein Mikro-Fallfilmabsorber besteht aus einem Gehäuseboden mit integriertem Wärmeüberträger, einem Reaktionsblech, einer Kontaktzonenmaske und einem Gehäusedeckel mit Gasraum^[42]. Die Flüssigphase strömt von oben auf das vertikal angeordnete Reaktionsblech und wird auf die Mikrokanäle verteilt. Die Kontaktierung mit dem gasförmigen Reaktanten erfolgt aus dem Gasraum über die offenen Mikrokanäle (siehe Abbildung 18). Die Gasphase kann sowohl im Gegenstrom als auch im Gleichstrom geführt werden^[43].

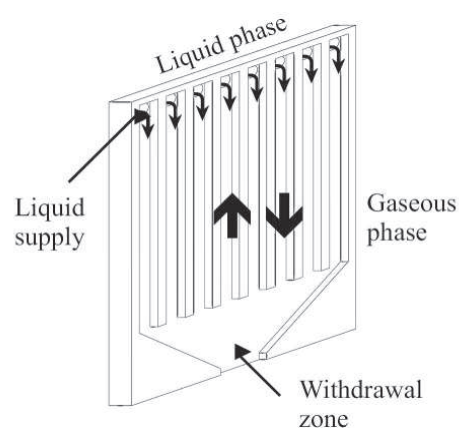


Abbildung 18: Gas-Flüssig-Kontaktierung im Mikro-Fallfilmabsorber^[29]

Dieser Reaktor zählt zur Gruppe der Gas-Flüssig-Mikroreaktoren mit kontinuierlicher Phasenführung. Im Inneren des Reaktors befindet sich ein Reaktionsblech, das aus 32

senkrechten Kanälchen besteht, auf denen sich der Fallfilm ausgebildet. Der Zu- und Ablauf der Flüssigkeit erfolgt über waagerechte Schlitze. Durch die Schlitze wird die Flüssigkeit über die gesamte Breite des Reaktionsbleches verteilt. Das Reaktionsblech selbst befindet sich in einem Stahlgehäuse. Hinter dem Blech ist eine Kupferplatte angebracht, die einen Wärmetauscher zur Thermostatisierung des Reaktors abgrenzt. Ein Sichtfenster im Deckel des Mikroreaktors ermöglicht die Beobachtung der Vorgänge im System. Die Ausführung mit einem Quarzfenster ermöglicht auch die Durchführung photochemischer Reaktionen. An der Vorderseite des Deckels befinden sich die beiden Gasanschlüsse (Abbildung 19).

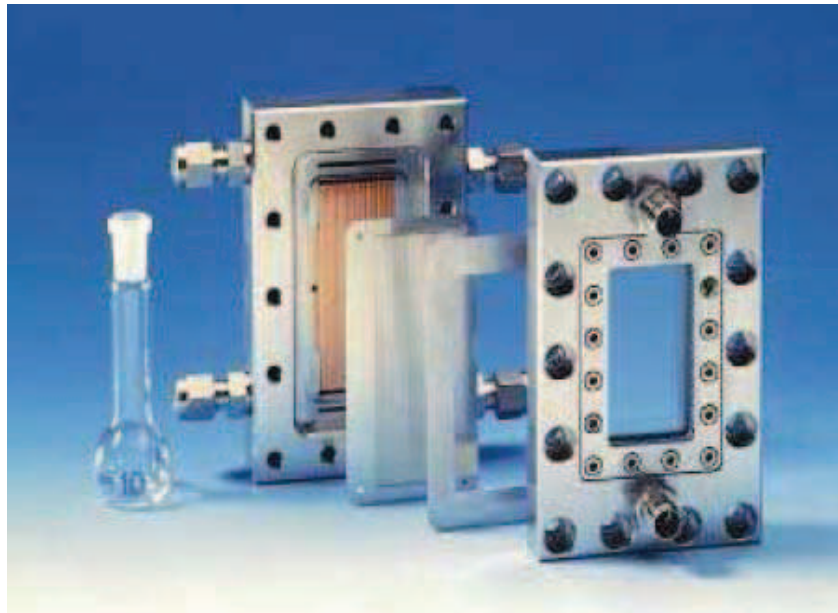


Abbildung 19: Aufbau des Mikrofallfilmabsorbers (Institut für Mikrotechnik Mainz) ^[45]

In Rahmen dieser Arbeit wurde ein IMM-Mikrofallfilmabsorber verwendet. Neben diesen für Gas-Flüssig-Kontaktierung hergestellten IMM-Fallfilm-Mikroreaktoren wurden auch ein IMVT-Mikroreaktor mit einem Y-Mischer und ein Heatric-Mikroreaktor eingesetzt. Diese letztgenannten Mikroreaktoren sind eigentlich für Flüssig-Flüssig-Kontaktierung konzipiert gewesen. Bei den untersuchten Gas-Flüssig-Reaktionen handelt es sich um Ozonolyse, Bromierung und Methylierung.

3.5 Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik beschäftigt sich mit dem zeitlichen Ablauf von chemischen Reaktionen und hängt von einigen Größen ab. Hierbei spielen folgende Faktoren eine Rolle: Die Konzentrationen der Reaktionspartner, die Zeit und die Temperatur. Zusätzlich kann sich die Geschwindigkeit einer Reaktion durch die Anwesenheit eines Katalysators, die Einstrahlung von Licht geeigneter Wellenlänge und dem Aggregatzustand der Reaktionspartner ändern. Ferner wirken sich die Verteilung der Reaktionspartner im Reaktionsgefäß und die vorliegenden Strömungsverhältnisse auf die Reaktionskinetik aus^[87].

Für die genauere Betrachtung einer chemischen Reaktion wird eine Vereinfachung eingeführt. Die Reaktionen finden in einer homogenen Gasphase statt. Alle eingehenden Parameter werden konstant gehalten, wie beispielsweise die Temperatur. Es wird ausschließlich die Abhängigkeit der Konzentration von der Zeit betrachtet.

Für allgemein gültige Überlegungen wird eine der Reaktionslaufzahl ξ entsprechende Konzentration, die Reaktionsvariable x und das Volumen V eingeführt (Formel 23). Die zeitliche Änderung von x kann man als eine Geschwindigkeit von dx/dt bezeichnen (Formel 24). Somit ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Häufigkeit der Stöße zwischen den Reaktanten und proportional zu den jeweiligen Konzentrationen^[87].

$$x = \frac{\xi}{V}$$

Formel 23: Reaktionsvariable

$$\frac{dx}{dt} = k[A]^a[B]^b \dots$$

Formel 24: Reaktionsordnung

$$n = a + b + \dots$$

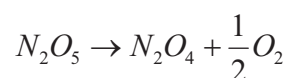
Formel 25: Gesamtreaktionsordnung

Die Exponenten a, b, \dots bezeichnen die Ordnung einer Reaktion und die Summe n die Ordnung der gesamten Reaktion (Formel 25). Es ist zu unterscheiden zwischen der Reaktionsordnung und der Molekularität. Die Ordnung einer chemischen Reaktion ist veränderbar durch die Wahl der Reaktionsbedingungen. Während die Reaktionsordnung eine rein experimentelle Größe darstellt und abhängig von den Reaktionsbedingungen ist,

gibt die Molekularität an, wie viele Teilchen an einem elementaren Schritt beteiligt sind. Die Gleichung $A \rightarrow B + C$ beschreibt eine monomolekulare Reaktion und die Gleichung $A + B \rightarrow C + D$ eine bimolekulare Reaktion. Bei sehr einfachen Reaktionen stimmen Ordnung und Molekularität überein. Die Wahrscheinlichkeit einer tri- oder höhermolekulare Reaktion ist gering, da mehrere Moleküle gleichzeitig aneinander stoßen müssen. Deshalb setzen sich kompliziertere Reaktionen aus mehreren Teilreaktionen niedrigerer Molekularität zusammen. Gleichzeitig gilt für die Gesamtreaktion eine komplizierte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der einzelnen Komponenten. Hierbei können ebenso gebrochene Reaktionsordnungen auftreten. Allein aus der Reaktionsordnung lässt sich nichts über den tatsächlichen Verlauf einer Reaktion und insbesondere nichts über den Reaktionsweg aussagen. Verschiedene Modelle für den Reaktionsweg führen oft zu den gleichen Reaktionsordnungen. Bei den nachfolgenden Beispielen handelt es sich um einfache homogene Reaktionen ohne Rückreaktion. Die hier abgeleiteten Resultate stellen Idealfälle da und sollen nur als Beispiel für verschiedene Reaktionsordnungen dienen. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente sind zu komplex und wurden daher bezüglich ihrer Reaktionsordnung nicht untersucht.

3.5.1 Reaktionen erster Ordnung

Als Reaktion erster Ordnung wird unter anderem der thermische Zerfall von Distickstoffpentoxid (Gleichung 1) und von Dimethylether bezeichnet. Hierbei handelt es sich um eine Reaktion vom Typ $A \rightarrow B + C$ ^[87].



Gleichung 1: Zerfall von Distickstoffpentoxid

[A] bezeichnet die Konzentration des Stoffes A zur Zeit t . Die Geschwindigkeit v mit der [A] abnimmt ist proportional zu [A]. Somit gilt gemäß Formel 26:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Formel 26: Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen erster Ordnung

Die Proportionalitätskonstante k wird auch Geschwindigkeitskonstante genannt. Nach Trennung der Variablen erhält man die Formel 27 und die anschließende unbestimmte Integration liefert die Formel 28.

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

Formel 27

$$\ln[A] = -kt + c$$

Formel 28

Aus den Anfangsbedingungen ergibt sich die Integrationskonstante c . $[A]_0$ bezieht sich auf die Anfangskonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$. So gilt gemäß Formel 29:

$$\ln[A]_0 = c$$

Formel 29

Für die zur Zeit t noch vorliegende Konzentration von A erhält man die Formel 30 und Formel 31:

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

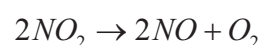
Formel 30

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

Formel 31

3.5.2 Reaktionen zweiter Ordnung

Als Reaktion zweiter Ordnung wird der thermische Zerfall von Stickstoffdioxid bezeichnet^[88]. Hierbei handelt es sich um eine Reaktion des Typs $A + B \rightarrow C + D$.



Gleichung 2: Zerfall von Stickstoffdioxid

Das allgemeine Geschwindigkeitsgesetz lautet:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

Formel 32: Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen zweiter Ordnung

Existiert wie im Beispiel des Zerfalls von Stickstoffdioxid nur ein Reaktant, so vereinfacht sich die Formel 32 zu Formel 33.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][A] = k[A]^2$$

Formel 33: Vereinfachtes Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen zweiter Ordnung

Anschließend werden die Variablen getrennt (siehe Formel 34). Die Integration in den Grenzen von $t = 0$ bis t und der Anfangskonzentration $[A]_0$ bis zum Zeitpunkt t der Konzentration $[A]$ ergibt (Formel 35).

$$\frac{d[A]}{[A]^2} = -kdt$$

Formel 34

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

Formel 35

3.5.3 Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Geschwindigkeitskonstanten k (siehe Formel 27). Diese ändert sich mit der Temperatur gemäß der Arrhenius-Gleichung (Formel 36)^{[88], [91]}. Sie basiert auf der Stoßtheorie, wonach die Reaktanten die entsprechende Orientierung aufweisen und mit der nötigen kinetischen Energie zusammen stoßen müssen um in das Produkt umgewandelt zu werden. Hierzu benötigt man die Stoßdichte, also die Zahl von Stößen zwischen A und B pro Zeit- und Volumeneinheit. In der Arrhenius-Gleichung wird diese vereinfacht als A , einem präexponentiellen Faktor dargestellt, der für die jeweilige Reaktion charakteristisch ist. E_a stellt die Aktivierungsenergie, R die ideale Gaskonstante und T die absolute Temperatur dar. Durch Logarithmieren erhält man Formel 37:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Formel 36: Arrhenius-Gleichung

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Formel 37

Eine Auftragung von $\ln k$ gegen $1/T$ ergibt eine Gerade mit der Steigung $-E_a/R$ und dem Ordinatenabschnitt $\ln A$. Bestimmt man bei unterschiedlichen Temperaturen die k -Werte, so kann die Aktivierungsenergie aus der Steigung bestimmt werden. Aus dem Ordinatenabschnitt erhält man den Wert A . Weil k exponentiell von T abhängt, bedingt eine kleine Änderung von T eine vergleichsweise große Änderung von k und somit eine große Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Eine Temperaturerhöhung von 10°C erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit zweifach, wenn die Aktivierungsenergie 60 kJ/mol beträgt. Bei einer Aktivierungsenergie von 250 kJ/mol ändert sich dagegen die Reaktionsgeschwindigkeit 25-fach^[88].

3.5.4 Selektivitäten bei Reaktionen

Die Selektivität ist definiert als das Verhältnis der gebildeten Stoffmenge P eines gewünschten Produkts zur insgesamt umgesetzten Stoffmenge Z des Ausgangsstoffes (Formel 38 und Formel 39). In der Regel setzen sich nicht alle Moleküle zum gewünschten Produkt um, da durch Folge- oder Konkurrenzreaktionen andere Produkte entstehen können. Die stöchiometrischen Koeffizienten der Produkte und der Edukte können unterschiedlich sein, daher müssen dieser in der Gleichung berücksichtigt werden^[11]. Läuft nur eine Reaktion im Reaktor ab, so ist die Selektivität definitionsgemäß $S_p = 1$.

$$S_p = \frac{(N_p - N_{p,0})|v_z|}{(N_{z,0} - N_z)v_p}$$

Formel 38: Selektivität

$$S_p = \frac{\text{gebildete Stoffmenge (P)}}{\text{umgesetzte Stoffmenge (Z)}}$$

Formel 39: Selektivität

4. Eigene Ergebnisse

4.1. Ozonolyse

4.1.1. Aufgabenstellung

Die vorliegende Untersuchung der Ozonolysereaktion unter Verwendung von mikrostrukturierten Anlagen sollte zunächst die Randeffekte bei der Benetzung von Fallfilmreaktoren beleuchten. Als Testreaktionen wurden die Synthesen von Glyoxylsäuremethylestermethylhemiacetal (GHMA) und o-Phthaldialdehyd (OPA) herangezogen. Die Übertragung der Ergebnisse des Fallfilmreaktors auf einen IMM-Rohrreaktor sollte ein weiteres Ziel sein. Dieser Reaktortyp ist langfristig für die industrielle Produktion der oben genannten Produkte vorgesehen.

4.1.2. Die Ozonolyse

Ozon wurde von Christian Friedrich Schönbein im Jahre 1839 zum ersten Mal beschrieben^{[46], [47]}. Zunächst kam Ozon als Oxidationsmittel in verschiedenen Anwendungsbereichen zum Einsatz, wie der Reinigung von Spiritus und zur Desinfektion von Trinkwasser. Heutzutage wird Ozon in zwei unterschiedlichen Bereichen angewendet: Das Haupteinsatzgebiet für Ozon ist die Wasser- und Abwasserbehandlung. Die wirksame Oxidationsreaktion führt zum Abbau einer Vielzahl unerwünschter Substanzen und Mikroorganismen^{[48], [49]}. In der präparativen Chemie wird Ozon als selektives Reagenz mit ungesättigten Verbindungen verwendet^[50].

Der Begriff Ozonolyse umfasst die Ozonierung (Ozonisierung) von Alkenen, oder allgemein von ungesättigten organischen Verbindungen mit anschließender Spaltung der entstanden Ozonide.

4.1.3. Ozon in der Chemie

Nach der Entdeckung des Ozons wurden viele Arbeiten über die Chemie des Ozons veröffentlicht. C. Harries etabliert die Ozonolyse in der organischen Chemie als wichtige Reaktion^[51]. Durch die Anwendung von Ozon konnte C. Harries die Struktur von Naturkautschuk aufklären. Erst die Arbeiten von Rudolf Criegee ermöglichten die Aufklärung des Mechanismus der Ozonolyse, daher wird dieser als Criegee-Mechanismus bezeichnet^{[52], [53]}. Hierbei ist die Wahl des Reaktionsmediums ebenso entscheidend wie die Anzahl und die Art der Substituenten an der Doppelbindung des Alkens. In Abbildung 20 ist der Mechanismus der Ozonierung dargestellt.

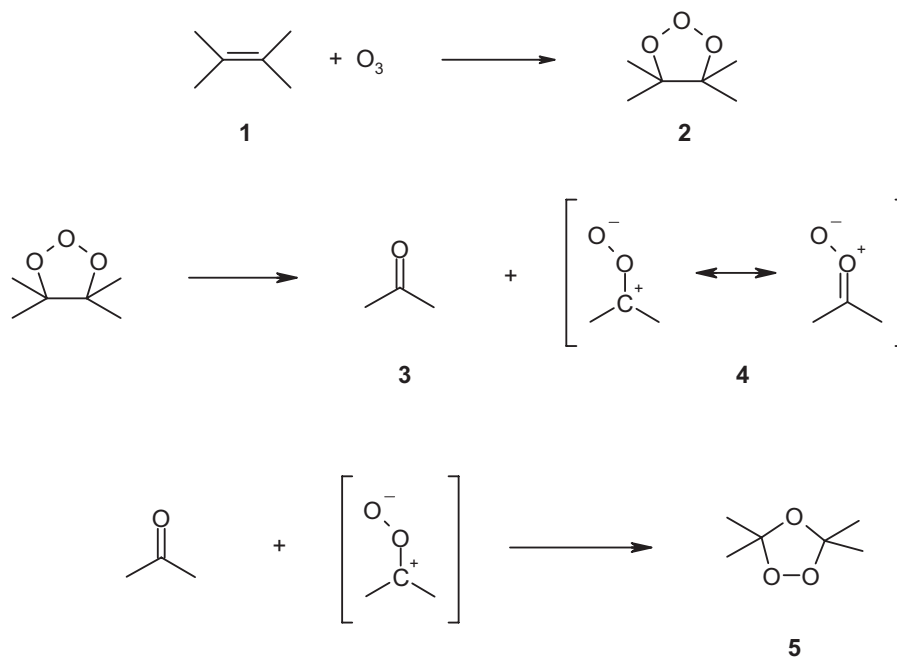


Abbildung 20: Mechanismus der Ozonierung nach Criegee^[52]

Zunächst reagiert Ozon aufgrund seiner Elektronenstruktur als 1,3 Dipol in einer [3+2]-Cycloaddition mit der Doppelbindung des jeweiligen Alkens (**1**). Das so entstandene 1,2,3-Trioxolan (**2**) wird als Primärozonid bezeichnet. Auf Grund der energiereichen O-O-O-Bindung zerfällt 1,2,3-Trioxolan (**2**) unter Spaltung der C-C-Bindung und einer O-O-Bindung im Sinne einer Cycloreversion zu einem Aldehyd oder Keton (**3**), je nach Grad der Substitution, und einem Zwitterion, dem Carbonyloxid (**4**). Dieser Teilschritt findet selbst bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt statt. Verbindung (**4**) ist ebenfalls sehr

reaktiv und kann mehrere Folgereaktionen eingehen. Im letzten Schritt kann Carbonyloxid (4) mit der gebildeten Carbonylverbindung (3) über eine weitere 1,3-dipolare Cycloaddition zum Sekundärozonid (5) reagieren. Dabei handelt es sich um ein 1,2,4-Trioxolan (5), welches stabiler ist als 1,2,3-Trioxolan (2).

Ob eine Bildung des Sekundärozonids stattfindet, hängt maßgeblich von den Reaktionsbedingungen ab. In Abbildung 21 sind mögliche Folgereaktionen des Carbonyloxids schematisch dargestellt. Die Umlagerungsreaktion führt zu einem Ester. Dabei wandert ein Sauerstoff aus der peroxidischen Verbindung in die C-C-Bindung, ähnlich einer Baeyer-Villiger-Reaktion (7). Bei der Ozonierung spielt das Lösungsmittel eine wichtige Rolle. Verwendet man statt eines inerten Lösungsmittels ein protonenaktives Lösungsmittel, so greift das Lösungsmittel aktiv in die Folgereaktion ein.

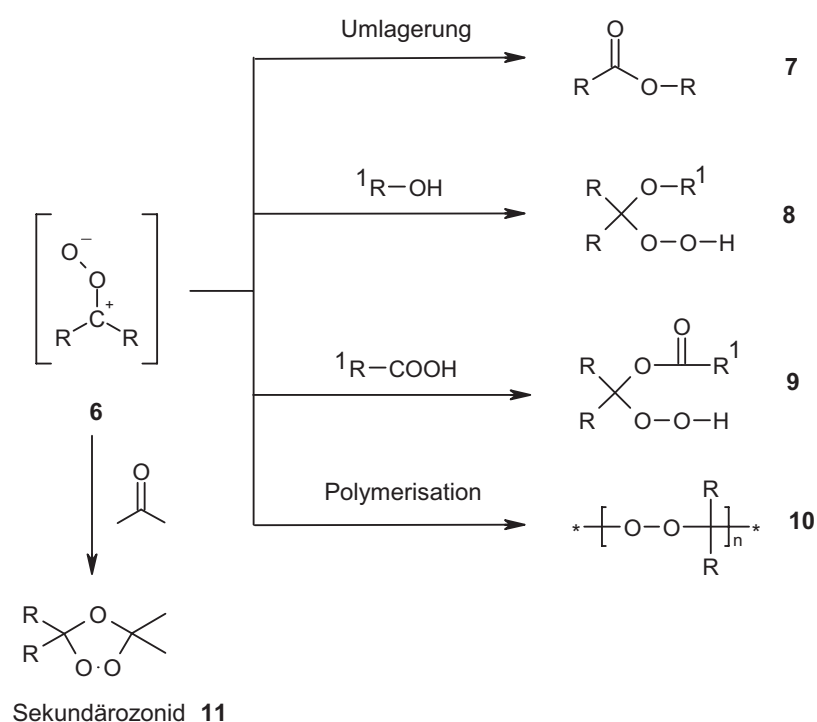


Abbildung 21: Folgereaktionen des Carbonyloxids nach Heins und Witthaus ^[54]

Zu den protonenaktiven Lösungsmitteln gehören unter anderem Alkohole, Wasser und Carbonsäuren. Die Verwendung eines Alkohols als Lösungsmittel lässt ein α -Alkoxyhydroperoxid (8) und bei Verwendung einer Carbonsäure ein α -Acyloxyhydroperoxid (9) entstehen. Anschließend können diese auf verschiedene Weise behandelt werden. Die Hydrolyse führt zum Keton oder Aldehyd. Die Oxidation

führt zum Keton oder zur Carbonsäure und die Reduktion zum Keton, Aldehyd oder Alkohol. Die Polymerisation des Carbonyloxids (**6**) führt zu oligomeren oder polymeren Peroxiden (**10**). Eine Dimerisierung des Carbonyloxids zum Tetroxan wird häufig bei der Ozonierung eines Alkens mit vierfach substituierter Doppelbindung beobachtet. Die Verbindung (**11**), ein Sekundärozonid entsteht, wie schon bereits erwähnt, durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition.

Die Herstellung von Ozon ist teurer als jene von Chlor. Es ist ebenfalls sehr reaktiv, hinterlässt jedoch ausschließlich Sauerstoff als Zerfallsprodukt. Daher ist die Ozonierung für pharmazeutische Prozesse interessant.

Heutzutage existieren in größeren Maßstab nur wenige Ozonolyseprozesse mit technischer Anwendung. Eine wichtige Umsetzung stellt die von Unilever Emery/Henkel durchgeführte Ozonolyse von Fettsäuren dar ^[55]. Eine weitere Anwendung der Ozonolyse ist der Cephalosporin-Prozess von Eli Lilly. Cephalosporine sind eine Gruppe von Antibiotika.

Bei DSM Fine Chemicals Austria wurde die Ozonolyse von Maleinsäuredimethylester (DMM) und Naphthalin im Großmaßstab in einem kontinuierlichen Prozess etabliert ^[56]. Auf Grund von Schwierigkeiten wurde die Produktion ab 2004 eingestellt.

4.1.4. Ergebnisse und Diskussion

4.1.4.1 Herstellung von Glyoxylsäuremethylestermethylehemiacetal

Die Ozonolyse von Maleinsäuredimethylester (DMM) (**12**) erfolgt wie in Abbildung 22 dargestellt. Die Umsetzung findet in Methanol bei Temperaturen zwischen -10 °C bis $+5\text{ °C}$ statt. Zunächst wird DMM mit Ozon in einer Gas-Flüssig-Reaktion zum Primärozonid (**13**) umgesetzt. Auf Grund seiner Instabilität zerfällt das Primärozonid in ein Carbonyloxid und ein Aldehyd.

Die Verbindungen α -Methoxyhydroperoxid (**14**) und Glyoxylsäuremethylestermethylehemiacetal (GMHA) (**15**) werden durch die Addition von Methanol gebildet. Im nächsten Schritt wird α -Methoxyhydroperoxid (**14**) mit Wasserstoff zu GMHA reduziert. Die

Verseifung von GMHA führt zu Glyoxylsäure (**16**). Hierbei wird GMHA mit Wasser erhitzt und das gebildete Methanol durch Destillation abgetrennt. Da reine Glyoxylsäure instabil ist, wurde eine 50% -ige wässrige Glyoxyllösung hergestellt. Daraus können Folgeprodukte wie Vanillin, Ethylvanillin und Allantoin produziert werden. Weitere Anwendungsmöglichkeiten findet man in den Bereichen Duft- und Aromastoffe, Agrochemikalien, Farbstoffe und Pigmente ^[57].

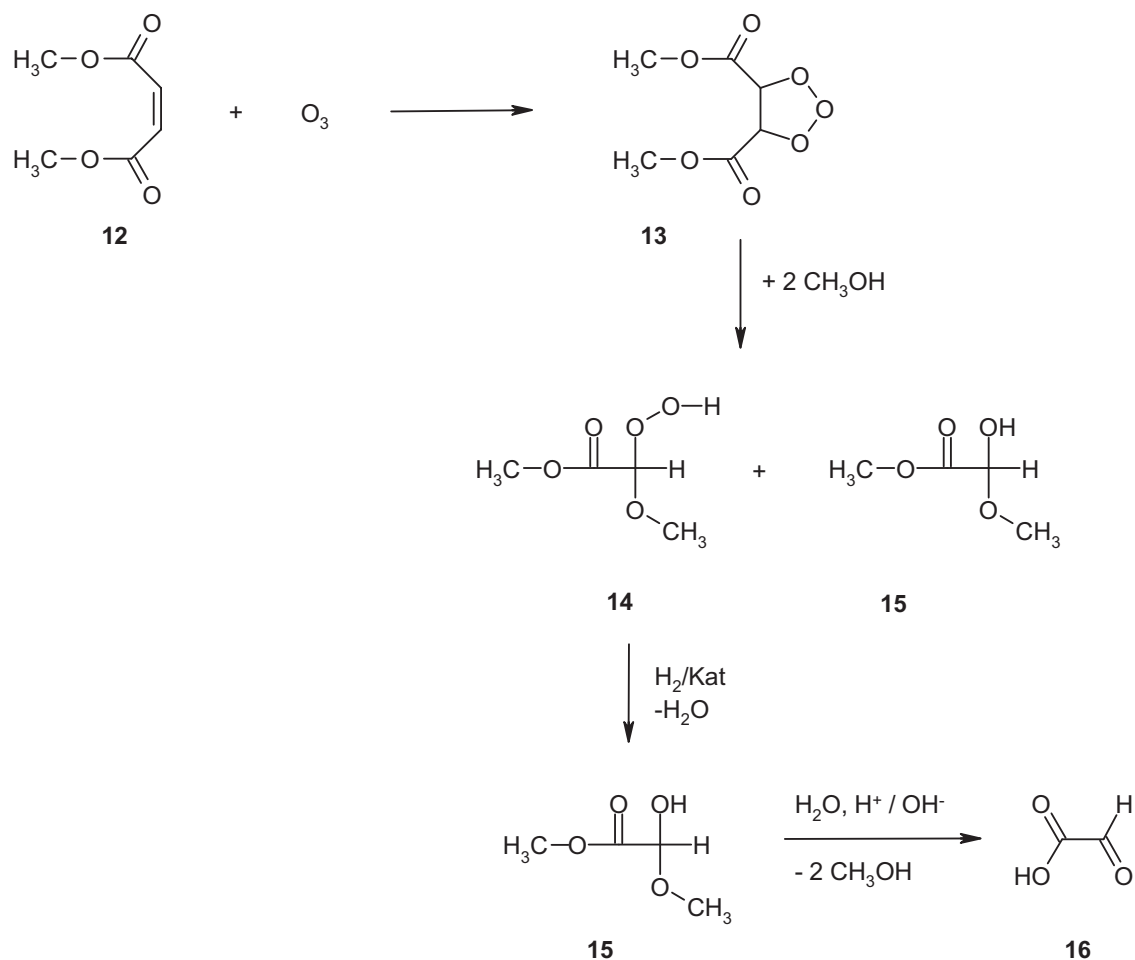


Abbildung 22: Reaktionsschema zur Herstellung von Glyoxylsäure

4.1.4.2 Herstellung von o-Phthaldialdehyd

o-Phthaldialdehyd (**20**) (OPA) wird hauptsächlich zur Herstellung von Bioziden verwendet ^[58]. Die großtechnische Herstellung von o-Phthaldialdehyd (**20**) wird bei DSM Fine Chemicals Austria durch die Ozonolyse von Naphthalin (**17**) bewerkstelligt. Die

Ozonierungskolonnen werden kontinuierlich mit einer methanolischen Naphthalinlösung und einer Mischung aus Sauerstoff/Ozon gespeist. Das benötigte Ozon wird mittels Ozongenerator hergestellt. Zunächst reagiert Ozon mit Naphthalin und Methanol, wie in Abbildung 23 dargestellt, zu den Verbindungen *o*-Phthaldialdehydperoxid (**18**) und Glyoxalperoxid (**19**). Der Sauerstoffstrom wird kontinuierlich gereinigt und recycelt, während die Peroxidlösung in einem kontinuierlichen Verfahren einer Hydrierung zugeführt wird. Die Peroxide (**18**) und (**19**) werden unter Druck mit Wasserstoff in Gegenwart eines Platin-Katalysators hydriert, dabei entsteht das gewünschte Produkt (**20**) und Glyoxal (**21**). Diese Hydrierlösung wird anschließend bei Raumtemperatur durch Acetalisierung aufgearbeitet. Die Acetalisierung der Carbonylgruppen führt zu den Verbindungen *o*-Phthaldialdehyddimethylacetal (**22**), Phthaldialdehydtetramethylacetal (**23**) und Glyoxaltetramethylacetal (**24**).

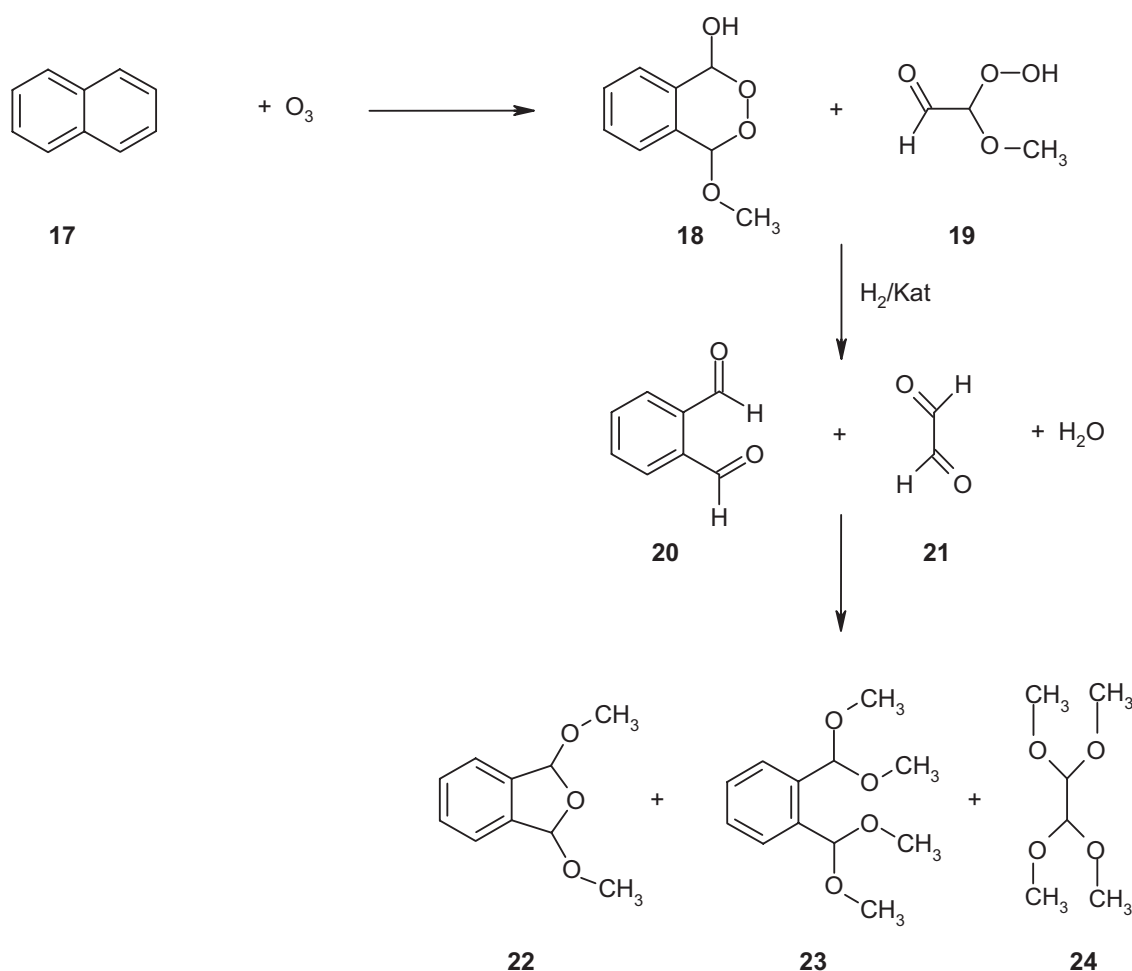


Abbildung 23: Reaktionsschema zur Herstellung von *o*-Phthaldialdehyd

Die Herstellung von Glyoxylsäuremethylestermethylhemiacetal (GMHA) und o-Phthaldialdehyd (OPA) soll nicht wie bisher nach dem Verfahren von Sajtos^[56] erfolgen, sondern die Ozonierung soll im Fallfilmreaktor durchgeführt werden. Diese Variante des kontinuierlichen Verfahrens verspricht eine höhere Prozesssicherheit durch die geringeren Volumina in der Lösung und Gasphase unter intensivem Stoff- und Wärmeaustausch im Reaktionsraum.

4.1.4.3 Ergebnisse der Ozonolyse Versuche

Im Vordergrund standen zunächst die sichere Handhabung und ein stabiler Betrieb der mikroverfahrenstechnischen Versuchsanlage. Der Einfluss verschiedener Prozessparameter und der Struktur der Fallfilmplatten sollten untersucht werden.

In Abbildung 24 ist die entsprechende Ozonolyseanlage in Form eines Fließschemas zu sehen.

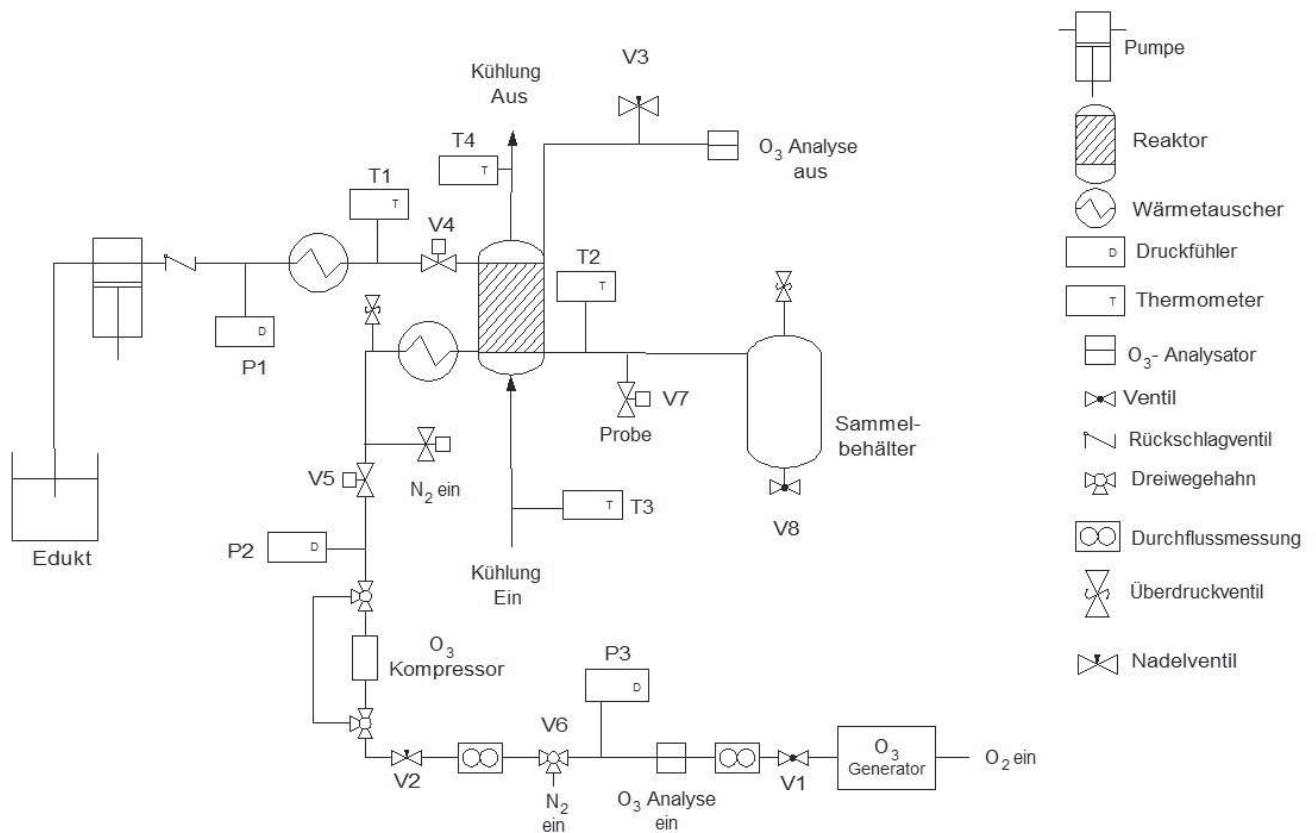


Abbildung 24: Fließschema der Ozonolyseanlage

Das eingesetzte Ozon wurde mit einem Ozongenerator hergestellt. Anschließend wurde der Ozongehalt mit einem Ozonanalysator vor und nach dem Mikroreaktor gemessen (siehe Abbildung 25).

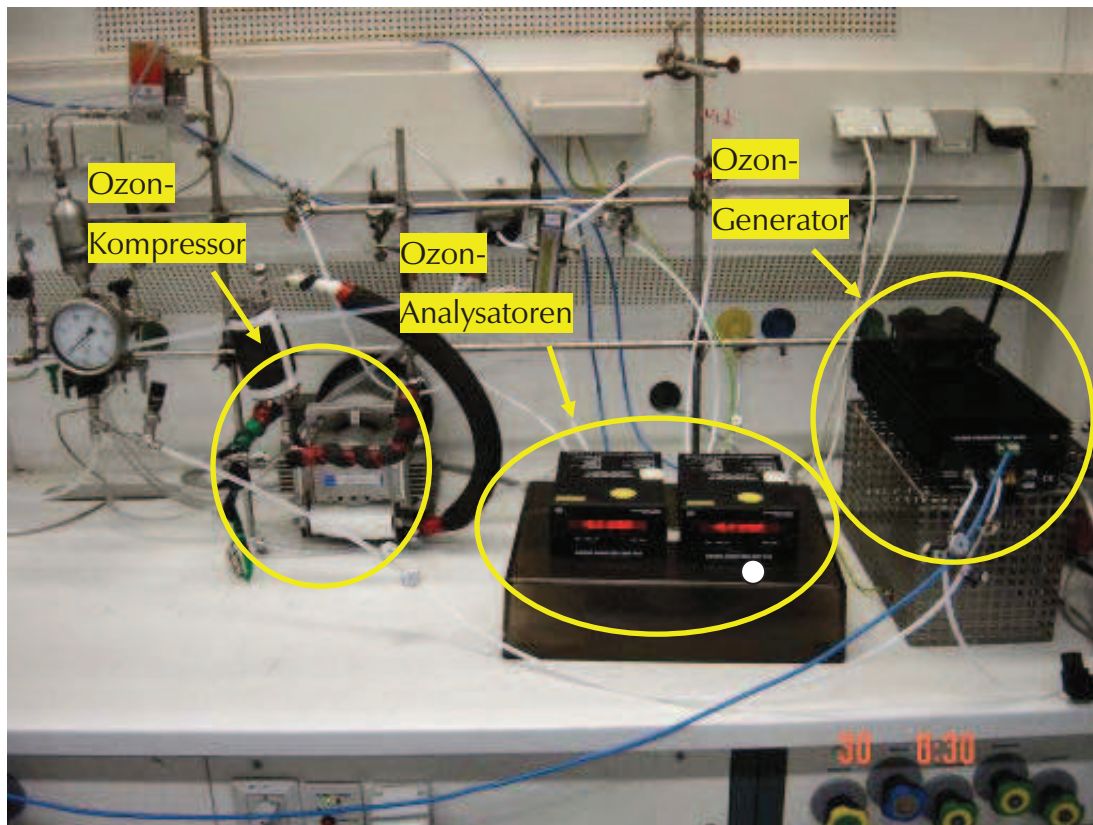


Abbildung 25: Foto von diversen Anlageteilen zur Herstellung, Weiterverarbeitung und Messung von Ozon

Die Ozonkonzentration, die zur Reaktion zur Verfügung steht, wurde als Ozoneingangskonzentration bezeichnet. Die Probenentnahme fand direkt nach dem Fallfilm-Mikroreaktor mit einem Pneumatikventil statt. Eine Versuchsreihe dauerte 30 Minuten und pro Versuchsreihe wurden je drei Proben entnommen.

Die Eduktlösung (DMM-Lösung) bestand aus Maleinsäuredimethylester (DMM) und Methanol als Lösungsmittel. In den Versuchen EA 1 bis EA 6 wurden unterschiedliche Konzentrationen der Eduktlösung angesetzt (siehe Tabelle 1). Die Experimente wurden mit einer Ozoneingangskonzentration von $161,4 \pm 1,73 \text{ g/Nm}^3$ bei einem Absolutdruck von $5,29 \pm 0,31 \text{ bar}$ durchgeführt. Als Fallfilmplatte im Mikroreaktor wurde eine mikrostrukturierte Platte verwendet.

Massenstrom von DMM- Lösung	DMM-Lösung 2 Gew.%				DMM-Lösung 4 Gew.%				DMM-Lösung 8 Gew.%			
	[g/min]	Versuchsnummer	Umsatz [%]	Mittelwert	Standard- abweichung	Versuchsnummer	Umsatz [%]	Mittelwert	Standard- abweichung	Versuchsnummer	Umsatz [%]	Mittelwert
4	EA 5	95,79	97,08	1,83	EA 3	98,00	94,24	3,31	EA 1	77,92	67,16	9,50
		98,38				91,76				59,92		
		-				92,96				63,66		
8	EA 6	81,99	87,20	7,36	EA 4	57,56	63,07	6,41	EA 2	37,72	39,84	2,04
		92,40				70,10				41,80		
		-				61,56				39,98		

Tabelle 1: Kennzahlen aus den Versuchen EA 1 bis EA 6

Der Umsatz aus den Versuchen EA 1 bis EA 6 wurde gemittelt und aus den einzelnen Versuchsreihen die Standardabweichung errechnet und in Form von Streubereichen dargestellt (siehe Abbildung 26). Auf Grund von konstanter Ozoneingangskonzentration und Druck der Versuchsanlage konnte das Verhältnis Ozon zu DMM durch unterschiedliche Massenströme der Eduktlösung geändert werden. Je höher der Massenstrom der Eduktlösung, desto größer war das Verhältnis zwischen DMM und Ozon. Der prozentual höchste Umsatz wurde wie erwartet bei geringerer DMM-Konzentration und geringerem Massenstrom für die Eduktlösung erreicht. Der lineare Zusammenhang zwischen den unterschiedlichen DMM-Konzentrationen ist in Abbildung 26 zu sehen.

Alle Versuche von EA 25 wurden mit einer 4 Gew. % Eduktlösung und einem Massenstrom von 4 g/min durchgeführt (siehe Tabelle 2). Die Versuche wurden bei einer Ozoneingangskonzentration von $100,4 \pm 1,28 \text{ g/Nm}^3$ durchgeführt. Im Fallfilmreaktor wurde eine mit 60er Körnung geschliffene Platte verwendet.

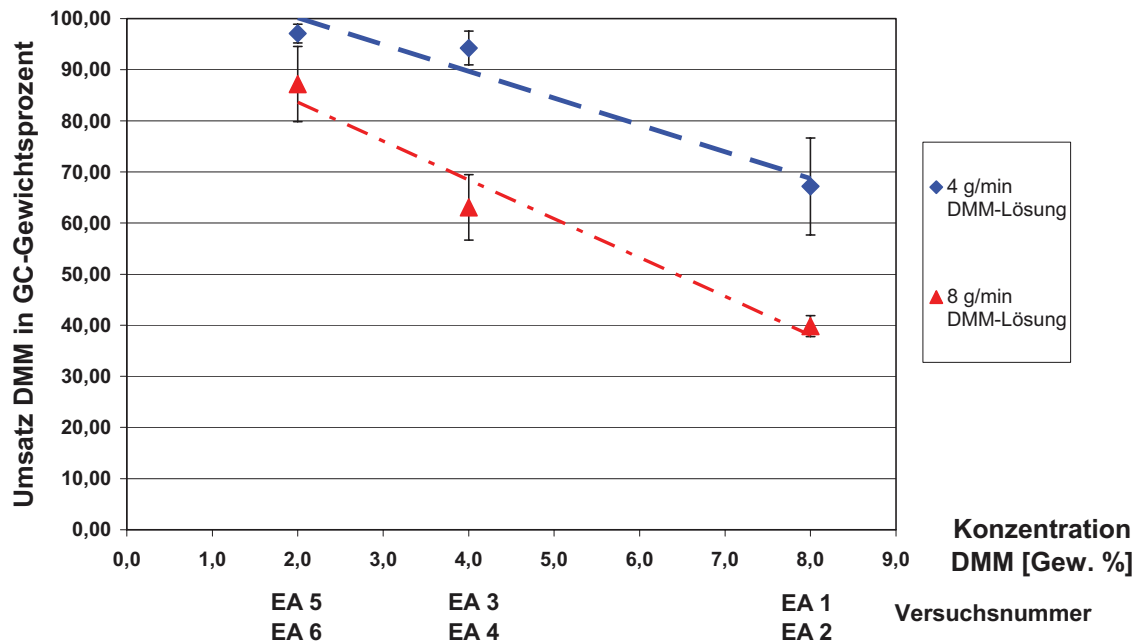


Abbildung 26: Einfluss von Konzentration und Massenstrom auf den Umsatz von Maleinsäure-dimethylester (DMM)

Versuchsnummer	Druck	Mittelwert Druck	Umsatz DMM	Mittelwert Umsatz	Standardabweichung Umsatz	Ausbeute GMHA [%]	Mittelwert Ausbeute	Standardabweichung Ausbeute
	[bar]	[bar]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
EA 25-4	5,04	5,04	75,5	76,0	1,91	-	-	-
EA 25-5	5,06		78,1					
EA 25-6	5,02		74,3					
EA 25-1	4,14	4,15	71,3	73,3	1,90	54,3	54,7	0,31
EA 25-2	4,15		73,5			54,8		
EA 25-3	4,17		75,1			54,9		
EA 25-7	2,97	2,98	63,0	62,6	4,22	37,3	41,4	3,51
EA 25-8	2,97		66,6			43,4		
EA 25-9	2,99		58,1			43,4		
EA 25-13	1,26	1,25	34,7	36,6	2,59	34,0	33,9	0,98
EA 25-14	1,25		35,7			32,9		
EA 25-15	1,25		39,6			34,9		

Tabelle 2: Kennzahlen von Versuch EA 25

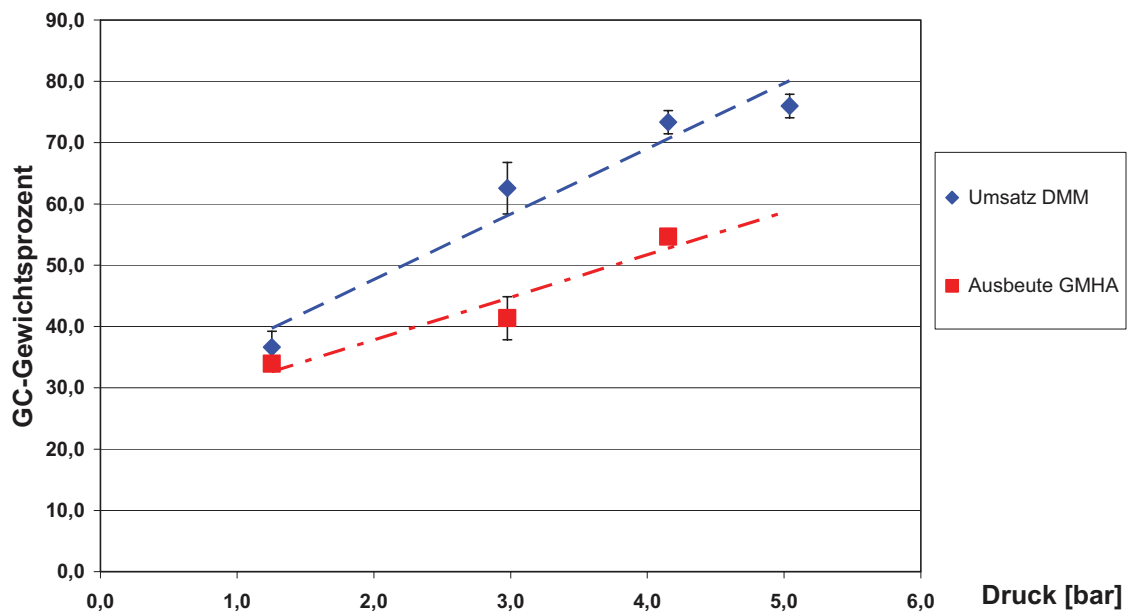


Abbildung 27: Druckabhängigkeit bei der Umsetzung von Maleinsäuredimethylester (DMM)

Versuchsnummer	Ozon	Mittelwert Ozonkonzentration [g/Nm ³]	Umsatz DMM [%]	Mittelwert Umsatz [%]	Standard-Abweichung Umsatz [%]	Ausbeute GMHA [%]	Mittelwert Ausbeute [%]	Standard-Abweichung Ausbeute [%]
	[g/Nm ³]							
EA 20-1	103,6	102,17	64,6	63,06	2,30	43,2	45,91	2,61
EA 20-2	96,1		60,4			46,1		
EA 20-3	106,8		64,2			48,4		
EA 21-1	81,2	80,17	50,6	53,07	2,18	39,3	38,91	0,97
EA 21-2	80,2		54,6			37,8		
EA 21-3	79,1		54,0			39,6		
EA 22-1	60,1	60,00	44,8	46,31	2,31	31,6	30,10	1,44
EA 22-2	59,9		45,2			30,0		
EA 22-3	60,0		49,0			28,7		
EA 23-1	39,8	39,97	40,5	37,18	5,39	24,0	22,97	0,92
EA 23-2	40,0		31,0			22,5		
EA 23-3	40,1		40,1			22,4		
EA 24-1	20,2	20,63	21,9	18,8	3,37	13,1	12,77	0,33
EA 24-2	20,6		15,2			12,7		
EA 24-3	21,1		19,5			12,5		

Tabelle 3: Kennzahlen von den Versuchen EA 20 bis EA 24

In Abbildung 27 ist die Druckabhängigkeit dargestellt. Je höher der Druck desto höher der Umsatz von DMM und die Ausbeute von GMHA. Anhand der Trendlinie ist die Tendenz eindeutig zu erkennen. Die besten Ergebnisse wurden bei einem Druck von fünf bar erzielt. Die Optimierung des Prozesses sollte jedoch bei geringeren Drücken vorgenommen werden. Grund hierfür sind die Vorgaben der vorhandenen Produktionsstätte zur Ozonolyse.

Bei den Versuchen EA 20 bis EA 24 wurde die Ozonabhängigkeit untersucht. Dabei wurde eine 4 Gew. % DMM-Lösung und eine Massenstrom von 4 g/min verwendet (siehe Tabelle 3). Die Versuche wurden bei einem Druck von $3,12 \pm 0,09$ bar durchgeführt.

In Abbildung 28 wurden die Kennzahlen aus der Tabelle 3 dargestellt. Je höher die Ozonkonzentration, desto höher der Umsatz von DMM und die Ausbeute für GMHA. Diese Erkenntnis deckt sich mit den in Tabelle 1 und Abbildung 26 gezeigten Daten und Diagrammen.

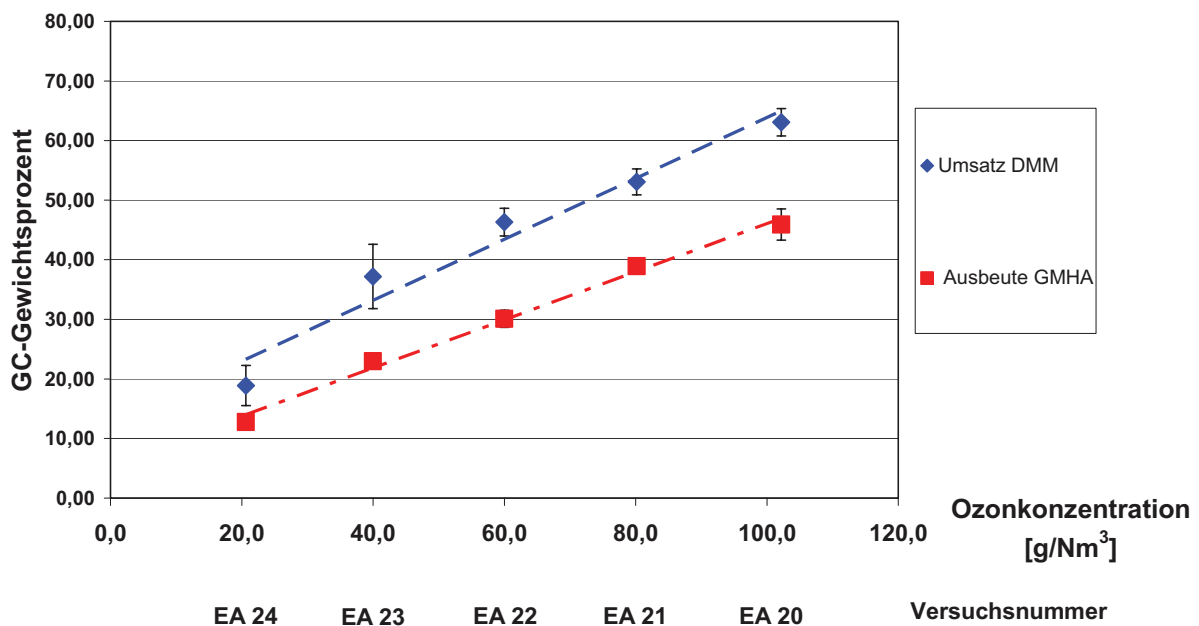


Abbildung 28: Umsetzung von Maleinsäuredimethylester in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration

Bei den Versuchen EA 26 bis EA 27 wurde Naphthalin als Edukt verwendet. Die Eduktlösung (Naphthalin-Lösung) bestand aus Naphthalin und Lösungsmittel. Als Lösungsmittel für das Naphthalin wurde eine 10 Gew. % Methanol/90 Gew. % n-Butylacetat – Lösung verwendet. Beide Versuche wurden bei

einem Massenstrom von 4 g/min durchgeführt (siehe Tabelle 4). Als Fallfilmplatte im Mikroreaktor wurde eine mit 60er Körnung geschliffene Platte eingesetzt. Die Versuche zur Bestimmung der Ozonkonzentrationsabhängigkeit wurden bei einem Druck von $3,00 \pm 0,04$ bar durchgeführt. Bei den Versuchen EA 26 wurde eine 2,31 Gew. %-Naphthalin-Lösung und bei den Versuchen EA 27 wurde eine 4,54 Gew. %-Naphthalin-Lösung benutzt. Die grau unterlegten Werte wurden auf Grund starker Abweichung bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Versuchsnummer	Konzentration Naphthalin	Ozon	Mittelwert Ozonkonzentration	Umsatz DMM	Mittelwert Umsatz	Standardabweichung Umsatz	Ausbeute GMHA	Mittelwert Ausbeute	Standardabweichung Ausbeute
EA 26-1	2,31	99,0	97,97	71,3	64,1	6,24	32,9	44,75	10,64
EA 26-2		97,6		61,8			48,6		
EA 26-3		97,3		59,5			52,7		
EA 26-5		60,3	60,27	35,2	32,99	1,87	38,4	37,26	1,29
EA 26-5		60,4		32,0			37,5		
EA 26-6		60,1		31,8			35,9		
EA 27-1	4,54	60,5	60,23	19,4	21,52	3,06	19,1	19,59	2,19
EA 27-2		60,1		3,8			22,0		
EA 27-3		60,1		23,7			17,7		
EA 27-4		102,7	101,80	15,3	36,55	9,65	37,6	32,26	5,17
EA 27-5		101,5		29,7			31,8		
EA 27-6		101,2		43,4			27,3		

Tabelle 4: Kennzahlen von den Versuchen EA 26 und EA 27

Die Kennzahlen aus Tabelle 4 wurden in Abbildung 29 graphisch dargestellt. Die Erkenntnisse aus den vorherigen Versuchen mit Maleinsäuredimethylester wurden auf die Umsetzung mit Naphthalin angewendet. Hierbei bestätigte sich die Tendenz der Ozonkonzentrationsabhängigkeit. Somit gilt bei der Umsetzung von Naphthalin „Je höher die Ozonkonzentration, desto höher der Umsatz und die Ausbeute von OPA“.

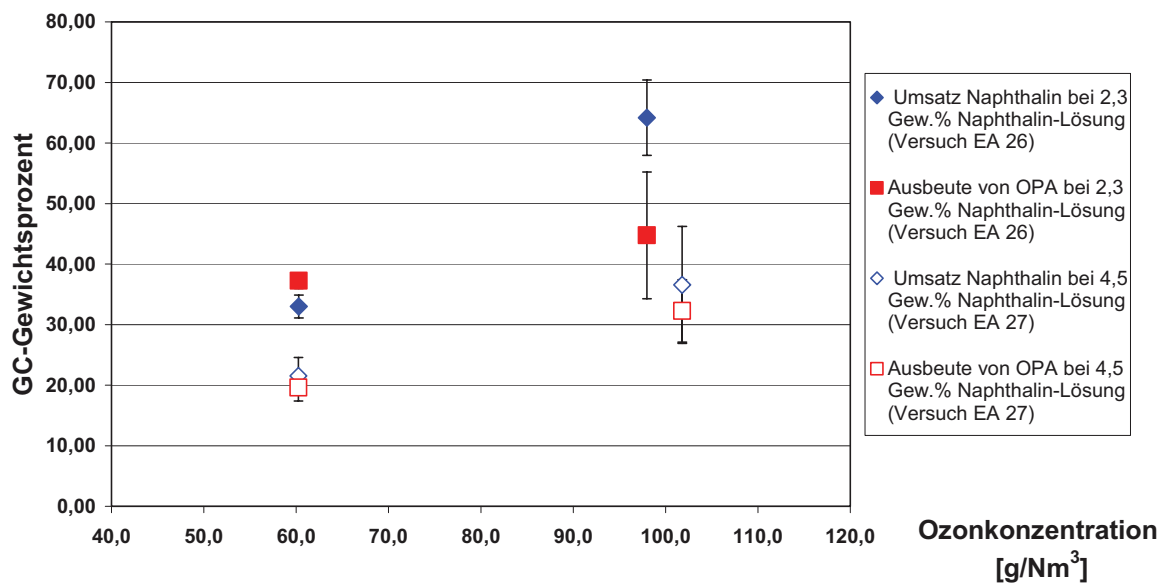


Abbildung 29: Umsetzung von Naphthalin in Abhängigkeit der Ozonkonzentration

Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit hängt von den Konzentrationen der reagierenden Edukte ab. Bei hohen Ozonkonzentrationen sind mehr Moleküle im Reaktionsraum vorhanden. Dies führt zu häufigeren Kollisionen der zu reagierenden Edukte und es entsteht mehr Produkt. Die Reaktion läuft daher schneller ab. Näherungsweise kann man sagen, dass eine Reaktion 2. Ordnung durch einen größeren Überschuss eines Edukts in eine Reaktion 1. Ordnung übergehen. Die Reaktion ist somit nur von einem Edukt abhängig. Nähere Ausführungen hierzu befindet sich im Kapitel Theorie.

4.1.4.4 Fallfilmuntersuchungen an verschieden strukturierten Reaktionsplatten

Im folgenden Abschnitt soll der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit der Reaktionsplatten untersucht werden. Es wurden unterschiedlich strukturierte Reaktionsplatten angefertigt. Mit Methyleneblau-gefärbtem Methanol wurde das Benetzungsverhalten bei Raumtemperatur analysiert. Das beste Ergebnis wurde mit einer

60er Körnung geschliffene Platte erzielt. Dabei wurde ein gleichmäßiger Fluss über einen Zeitraum von 30 Minuten beobachtet, ohne dass die Strömung abbriss. Einziger Nachteil war die unvollständige Benetzung am Rand (siehe Abbildung 30 links).

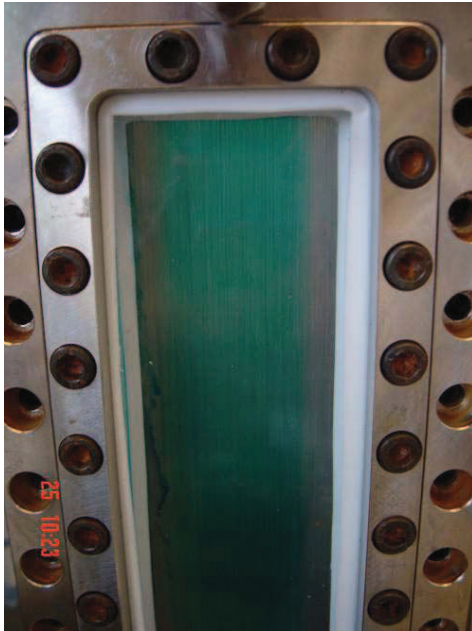


Abbildung 30: Fotos vom Fließverhalten (Fallfilm-Mikroreaktor); Körnungsgröße 60 (links) und Rauten-Muster (rechts)

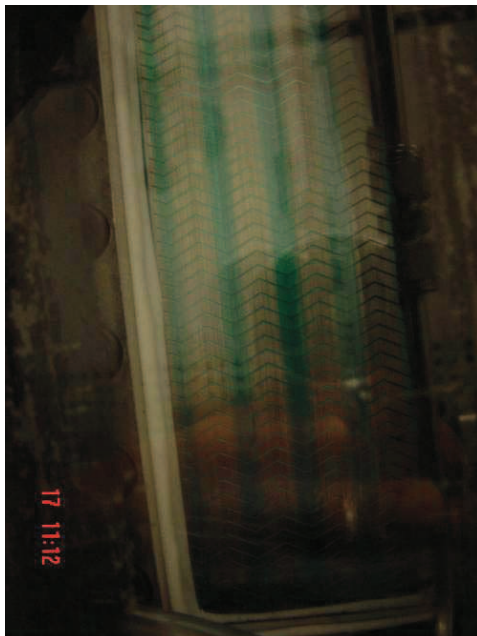


Abbildung 31: Fotos vom Fließverhalten (Fallfilm-Mikroreaktor); Fischgräten-Muster (links) und Querrillen-Muster (rechts)

Das in Abbildung 30 rechts dargestellte Foto zeigt, wie sich das Rauten-Muster auf das Fließverhalten des Fallfilms auswirkte. Die gefärbte Lösung floss ungleichmäßig diagonal entlang des Rautenmusters hinunter. Diese Reaktionsplatte ist somit für die Ozonolyse-Versuche mit dem Fallfilm-Mikroreaktor ungeeignet.

In Abbildung 31 links ist ein Fischgrätenmuster für die Reaktionsplatte zu sehen. Hierbei konnte keine ausreichende Benetzung der Platte erzielt werden. An den nach unten gezackten Stellen entstanden mehrere Fallfilmstränge. Auch das Querrillen-Muster bildete einen Fallfilm aus, wobei jedoch wegen der Querrillen die Lösung schubweise abfloss (siehe Abbildung 31). Somit schied diese Variante von strukturierter Reaktionsplatte aus.

4.1.4.5. Versuche mit dem IMM-Rohrreaktor

Für diese Versuche wurde vom Institut für Mikrotechnik Mainz (IMM) eigens drei Rohrreaktoren konstruiert. In Abbildung 32 ist die Draufsicht für den Rohrreaktor (Fallrohr_600) zu sehen. Dieser sollte als Prototyp für die Produktionsanlage dienen. Benetzungsversuche am Rohrreaktor (Fallrohr_600) wurden mit unterschiedlichen Lösungsmitteln und bei Raumtemperatur durchgeführt (Abbildung 33 links). Hierbei sollten als Lösungsmittel destilliertes Wasser mit Methylenblau, Methanol mit Methylenblau und ein Lösungsmittelgemisch aus 72 % n-Butylacetat / 28 % Methanol mit Methylenblau dienen. Diese Lösungsmittel wurden anschließend mit 2 g/min, 3,6 g/min, 7 g/min und 12 g/min drucklos durch die Anlage gepumpt. Durch den Einsatz eines Endoskops konnte das Innere des Apparates gefilmt werden. Bei allen Volumenströmen mit destilliertem Wasser und 72 % n-Butylacetat / 28 % Methanol als Lösung wurde keine vollständige Benetzung des Rohrs festgestellt. Es waren 4 Rinnsale über die ganze Rohrlänge zu sehen. Die Versuche mit Methanol und Methylenblau waren erfolgreich, da eine vollständige Benetzung des Rohrs zu sehen war. Abbildung 33 rechts zeigt den Rohrreaktor (Fallrohr_200) als Foto. Die Versuchsanlage wurde, wie in Abbildung 34 zu sehen ist, gebaut.

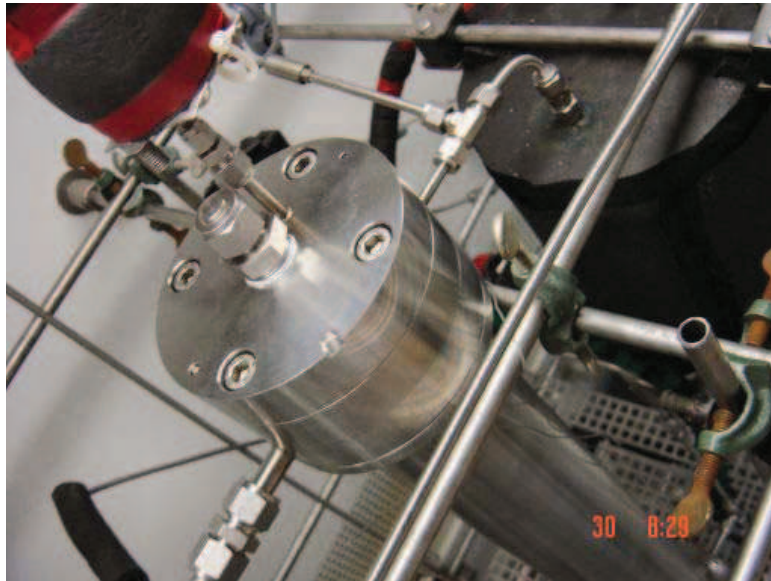


Abbildung 32: Draufsicht auf den Rohrreaktor (Fallrohr_600)

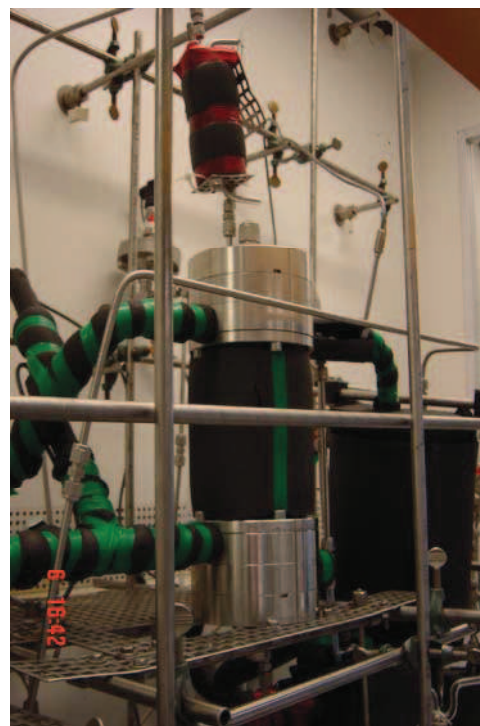


Abbildung 33: Anlage mit Rohrreaktor; Fallrohr_600 (links) und Fallrohr_200 (rechts)

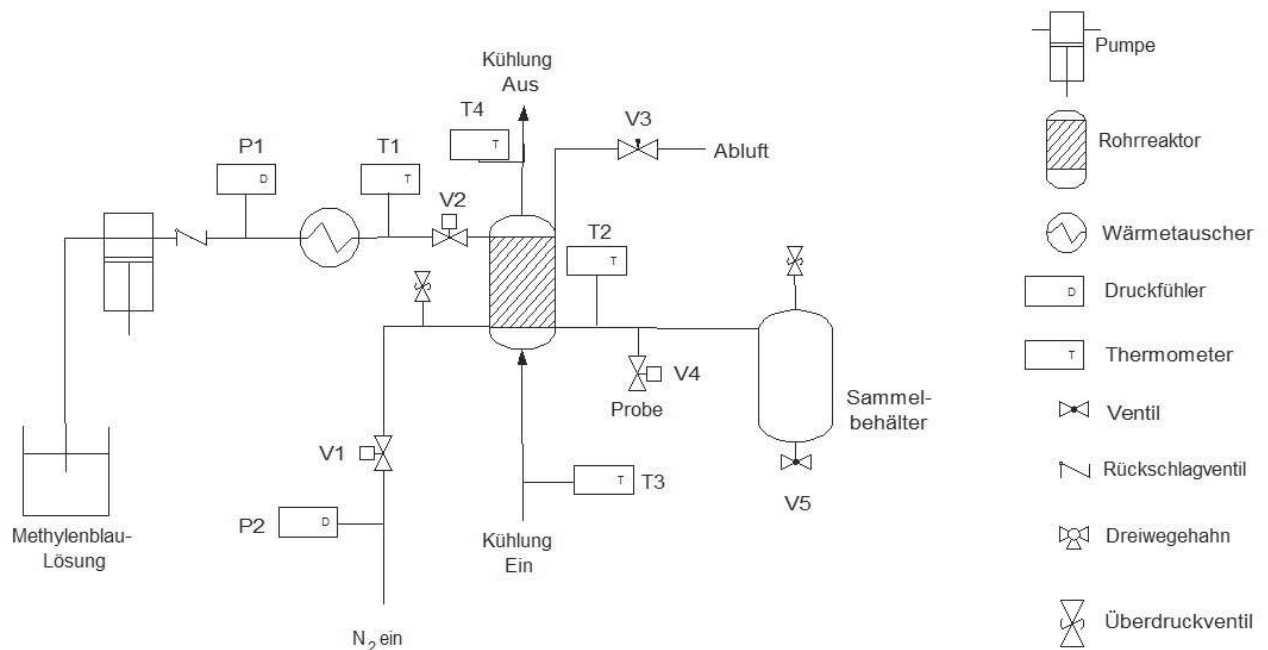


Abbildung 34: Fließschema der Test-Anlage für den Rohrreaktor

4.1.4.6. Explosions-Versuche BAM

Parallel zu den Benetzungsversuchen wurden bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin (BAM) sicherheitstechnische Untersuchungen an den IMM-Rohrreaktoren durchgeführt.

Folgende Versuche wurden bei der BAM in Berlin durchgeführt:

Zitat aus dem Prüfbericht 1: „Untersuchungen zur Explosionsausbreitung in einem Mikrofallfilmreaktor mit Propan-Sauerstoffgemischen

...

Zusammenfassung und sicherheitstechnische Bewertung:

Bei allen gewählten Versuchsbedingungen traten bei jedem Versuch Detonationen im Reaktionsraum mit Druckspitzen bis zu 100 bar auf. Der Reaktor unterdrückt die Explosionsausbreitung von Gasgemischen von Brenngasen der Klasse IIa in der Mischung mit Sauerstoff als Oxidatorgas nicht. Es wurden keine Schäden am Reaktor, der für

mindestens 100 bar ausgelegt war, hervorgerufen. Bei allen Versuchsbedingungen, wenn auch nicht bei jedem Versuch, zeigten die Drucksignale an der Messstelle PIR-201 im Gasauslass steile Anstiegsflanken und hohe Spitzendrücke, die eine Detonation im Gasauslass anzeigen. Das bedeutet, dass die eingesetzte Sperre nicht als Detonationssperre für das Testgasgemisch in den untersuchten Geometrien wirkt. Es ist hierbei zu beachten, dass versuchsbedingt im Gasauslass ebenfalls das gleiche explosionsfähige, stöchiometrische Gasgemisch vorlag wie im Reaktionsraum. Beim Reaktorbetrieb mit einem Methanolfilm unter Sauerstoff ist bei den vorgesehenen Betriebsbedingungen nicht mit einem explosionsfähigen Gasgemisch zu rechnen, da die Gasphase dabei unterhalb der unteren Explosionsgrenze liegt. Die Versuche mit dem Propan-Sauerstoffgemisch haben gezeigt, dass die Messanordnung geeignet ist, den Explosionsverlauf in dem Reaktionsraum und gegebenenfalls im Gasauslass zu verfolgen. Die Ergebnisse deuten an, dass Versuche mit einem Methanolfilm unter Sauerstoff bei denen durch eine Zündquelle lokal ein explosionsfähiges Methanoldampf/Aerosol-Sauerstoffgemisch erzeugt, notwendig und sinnvoll sind, um zu klären, inwieweit sich auf der dabei vorhandenen Methanolfallfilmoberfläche eine durch die Zündquelle hervorgerufene Störung in Form einer lokalen Zündung ausbreiten kann.“^[59]

Zitat aus dem Prüfbericht 2: „Untersuchung zur Explosionsausbreitung in einem Mikrofallfilmreaktor mit einem Methanolfilm unter ruhendem Sauerstoff

...

Zusammenfassung

Der Reaktor hält als Autoklav den beobachteten Detonationsbelastungen sicher stand. In allen untersuchten Fällen kam es zu Detonationen im Inneren des Reaktors. Die Flammensperren sind nicht ausreichend wirksam. Der Flüssigkeitsverteiler und die Dichtungen in seiner unmittelbaren Umgebung stellen konstruktive Schwachstellen dar, was jedoch korrigiert werden könnte. Offengeblieben sind die Fragen nach anderen Lösungsansätzen, um das Entstehen einer Explosion zu vermeiden. Andere Lösemittel wie n-Butanol oder iso-Propanol bieten engere Explosionsgrenzen und kleinere Dampfdrücke. Inertgasbeimischung führen zur Vergrößerung der Detonationszellbreite und Herabsetzung des verfügbaren energetischen Potentials durch Verringerung der verfügbaren Sauerstoffmenge. Ein engerer Spalt zwischen Fallfilm und Verdrängerrohr

verringert ebenfalls die Gesamtsauerstoffmenge und behindert möglicherweise eine Explosion bei ihrer Entstehung oder Ausbreitung. Der Einfluss des Gasverdrängerrohres sollte näher untersucht werden.“^[60]

Zitat aus dem Prüfbericht 3: „Sicherheitstechnische Untersuchungen zur Explosionsausbreitung in einem Mikroreaktor mit einem Methanolfallfilm unter ruhendem Sauerstoff, Reaktorlänge 400 mm

...

Zusammenfassung

Für den Betriebsdruck von 3 bar(a) und eine Temperatur von -10 °C wurde auch bei dem Aufbau mit einer Länge des Reaktionsraums von 400 mm keine Verdrängerrohrvariante gefunden, bei denen der hier getestete Reaktor so betrieben werden könnte, dass eine Explosionsausbreitung in seinem Inneren sicher unterdrückt werden würde. Die sehr unterschiedlichen erhaltenen Druckspitzen sind bedingt durch die komplizierte Geometrie im Inneren des Fallfilmreaktors. In allen hier beobachteten Fällen kam es zu Detonationen im Reaktionsraum. Allerdings hat der Reaktor den vorstehend berichteten Druckeinwirkungen ohne unmittelbare sicherheitskritische Schäden standgehalten. Der Zylinder des Reaktionsraumes blieb völlig unbeschadet. Undichtigkeiten, die aus Explosionsschäden herrührten, wurden weder vor, noch während oder nach den Zündversuchen beobachtet. Der Flüssigkeitsverteiler und die Dichtungen in seiner unmittelbaren Umgebung stellen konstruktive Schwachstellen dar, die jedoch korrigiert werden könnten. Es ist im Gegensatz zu den Untersuchungen am Reaktoraufbau mit einem 600 mm langen Reaktionsraum lediglich in einem Fall zu einem Explosionsdurchschlag durch die Flammensperre in den Gasauslass gekommen. Maßnahmen zur Erlangung eines sichereren Betriebes könnten in der Verwendung eines anderen Lösemittels (mit engeren Explosionsgrenzen und niedrigerem Dampfdruck), eines Verdrängerrohres mit größerem Durchmesser oder einer Inertgasbeimischung bestehen. Für das Auffinden der sicheren Betriebsgrenzen wären in einem solchen Falle allerdings weitere Untersuchungen erforderlich.“^[61]

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde das Projekt vorübergehend stillgelegt.

4.1.5. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es eine mikroverfahrenstechnische Versuchsanlage zu betreiben und zwei Ozonolyse-Produkte herzustellen. Bei dem ersten Produkt handelt es sich um die Vorstufe von Glyoxylsäure, das Glyoxylsäure-methylestermethylhemiacetal (GMHA). Mit derselben Versuchsanlage sollte dann o-Phthaldialdehyd (OPA) aus Naphthalin synthetisiert werden. Beide Produkte ließen sich in einer mikroverfahrenstechnischen Versuchsanlage herstellen. Anschließend wurden die Anlagenparameter geändert, um eine Optimierung des Umsatzes und der Ausbeute zu erreichen. Mit steigender Ozonkonzentration und steigendem Anlagendruck wurden sowohl ein vollständigerer Umsatz als auch höhere Ausbeuten erzielt. Reaktionsplatten mit unterschiedlichen Strukturen konnten ebenfalls getestet werden. Reaktionsplatten mit einer Lasergravur, wie Rauten-Muster, Querrillen-Muster und Fischgräten-Muster waren ungeeignet. Entweder riss der Fallfilm während des Versuchs ab oder die Reaktionsplatte wurde ungleichmäßig benetzt. Die mit 60er Körnung handgeschliffene Reaktionsplatte erzielte die besten Ergebnisse. Als nachteilig erwies sich hierbei, dass sich an beiden Enden der Reaktionsplatte von oben nach unten kein Fallfilm ausbildete. Diese Problematik veranlasste die Herstellung eines Rohrreaktors, der Randeffekte verhindern sollte. Die Benetzung des Rohrreaktors wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie destilliertem Wasser, Methanol und einem Lösungsmittelgemisch aus 72 % n-Butylacetat / 28 % Methanol gefärbt mit Methyleneblau untersucht. Hierbei wurden die Massenströme variiert. Ergebnis dieser Versuche war, dass der Massenstrom der Lösungsmittel keinen Einfluss auf die Benetzbarkeit besitzt. Der Einfluss des Lösungsmittels war gravierender, da ausschließlich bei den Versuchen mit Methanol und Methyleneblau eine vollständige Benetzung des IMM-Rohrreaktors mit einem Endoskop zu sehen war. Der Rohrreaktor wurde aus Sicherheitsgründen vor dem Einsatz im Labor bei der BAM auf physikalische Belastbarkeit und Sicherheit untersucht. Die Ergebnisse waren für die untersuchten Rohrreaktoren in Kombination mit den verwendeten Lösungsmitteln nicht zufrieden stellend. Das Projekt Ozonolyse wurde daher eingestellt.

4.1.6. Experimenteller Teil

Die Ozonolyse-Versuche wurden mit der nachfolgenden mikroverfahrenstechnischen Anlage durchgeführt (siehe Abbildung 35). Genauere Angaben zu den Vorgehensweisen und Anlagebauteilen sind aus der Dissertation von M. Kober zu entnehmen ^[5].

Alle Versuche wurden bei einer Temperatur von -30°C durchgeführt und der Volumenstrom des Ozons wurde auf $0,65\text{ NL/min}$ eingestellt. Als Ozongenerator wurde ein *BMT 802X* und als Ozonkompressor ein *OZC-222, Double-Head 316L, 3-Phasig* verwendet.

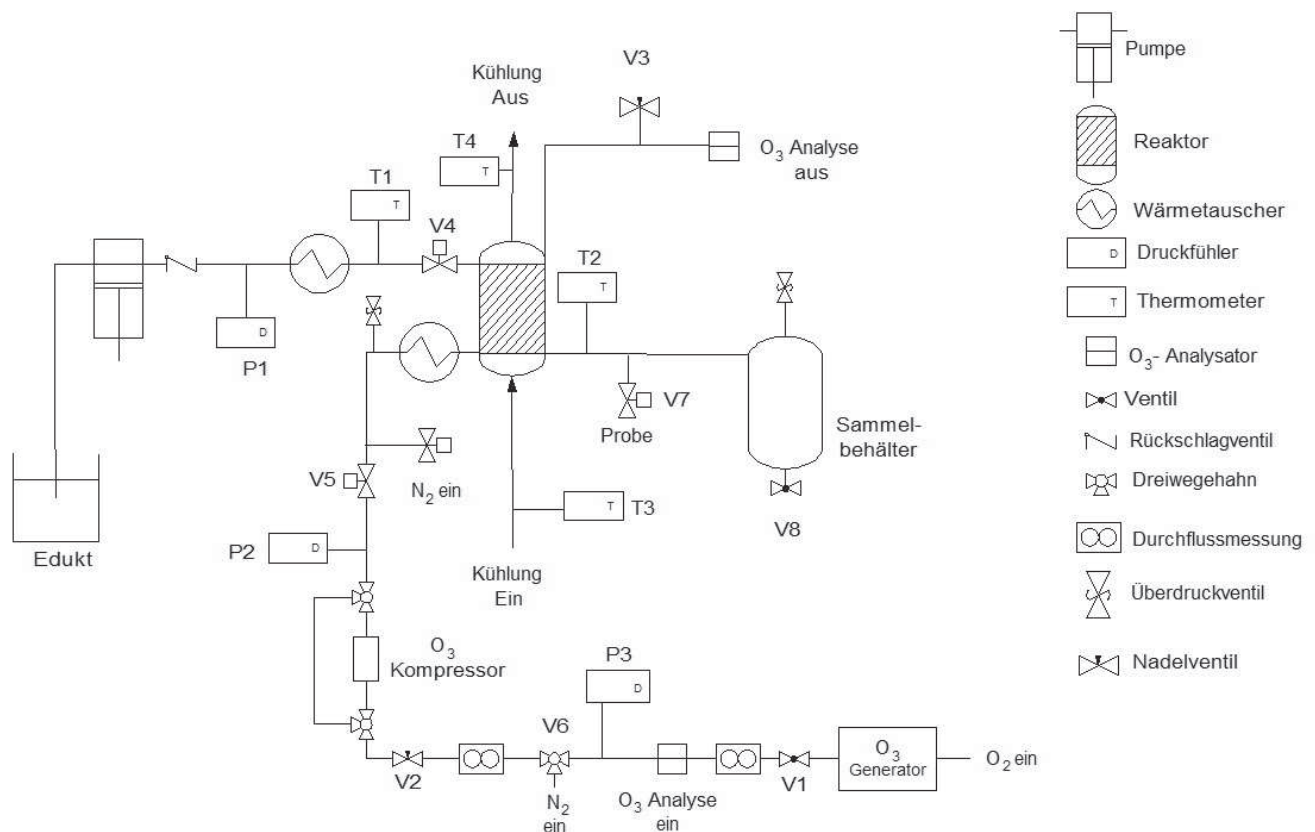


Abbildung 35: Fließschema der Ozonolyseanlage

Zur Ozonolyse wurden zwei verschiedene Edukte herangezogen, Maleinsäuredimethylester (DMM) und Naphthalin. Während DMM zu Glyoxylsäuremethylestermethylhemiacetal (GMHA) reagiert (siehe Abbildung 36), wird Naphthalin zu o-Phthaldialdehyd (OPA) umgesetzt (siehe Abbildung 37). Beide Reaktionen wurden mit einer mikroverfahrenstechnischen Versuchsanlage, wie in Abbildung 35 zu sehen ist, durchgeführt.

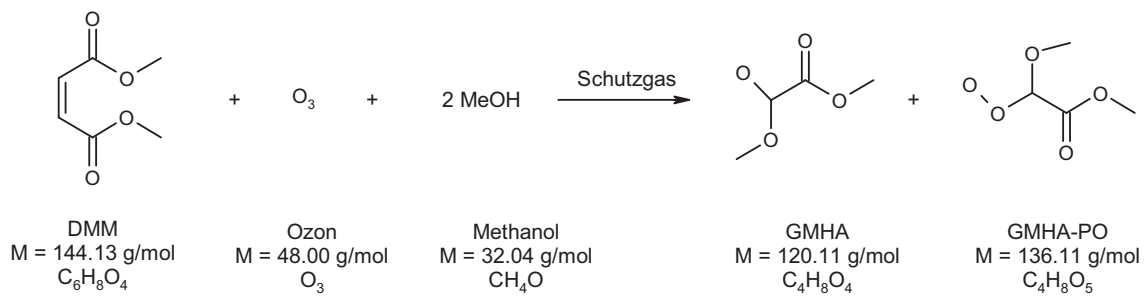


Abbildung 36: Reaktionsschema von Glyoxsäuremethylestermethylhemiacetal (GMHA)

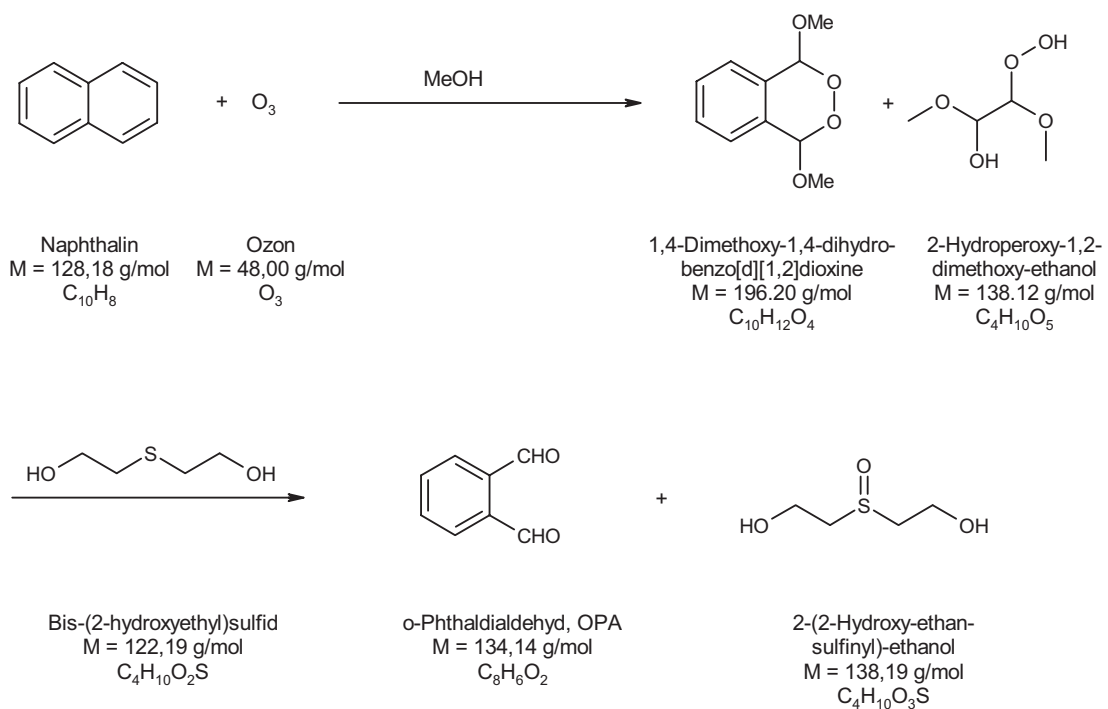


Abbildung 37: Reaktionsschema von o-Phthaldialdehyd (OPA)

4.1.6.1. Analytik

4.1.6.1.1 Probenentnahme und Probenvorbereitung

Pro Versuchsreihe wurden bei gleichen Anlagebedingungen drei Proben direkt nach dem Mikroreaktor zu unterschiedlichen Zeiten entnommen. Dadurch wurde die Versuchsreihe kontinuierlich über diesen Zeitraum untersucht. Die mehrfache Beprobung während der Versuchsreihe wurde durch Hinzufügen einer Ziffer nach der Versuchsreihe gekennzeichnet (siehe Anhang). Anhand der Uhrzeit der Probenentnahme ist es möglich

die Dauer pro Versuchreihe zu berechnen, wie am Beispiel von EA 3-1 (Uhrzeit: 09:08), EA 3-2 (Uhrzeit: 09:26) und EA 3-3 (Uhrzeit: 09:49) zu sehen ist.

Probenvorbereitung für die Versuche zur Herstellung von GMHA:

In ein 1 ml GC-Vial wurden 0,7 ml Probenlösung zur Analyse abgefüllt und in den Gaschromatographen injiziert.

Probenvorbereitung für die Versuche zur Herstellung von OPA:

In eine 10 ml Glasflasche wurden maximal 0,3 g Bis-(2-hydroxyethyl)sulfid als Quench-Lösung vorgelegt und anschließend 1,1 g bis 1,4 g der Reaktionslösung zudosiert. Die Glasflasche wurde verschlossen und 30 Sekunden kräftig geschüttelt. Aus dieser vorbereiteten Probenlösung wurde 0,7 ml gequenchte Probenlösung in ein GC-Vial abgefüllt und in den Gaschromatographen injiziert. Die Ergebnisse sind im Anhang aufgelistet.

4.1.6.1.2 GC-Messung und Auswertung

Für Glyoxylsäuremethylestermethylhemiacetal (GHMA) wurde die Säule DB-1 (15 m, 7.00 ml N₂) verwendet.

o-Phthaldialdehyd (OPA) wurde mit der Säule DB-1 (30m x 0,32 mmx1, 5 µm) analysiert. In Anhang befinden sich alle GC-Ergebnisse und deren Auswertung, sowie exemplarisch die GC-Eluationsdiagramme für die Versuche EA 25-5 (GMHA-Synthese) und EA 28-1 (OPA-Synthese).

4.2. Bromierung

4.2.1. Aufgabenstellung

Vitamin A und seine Derivate sind seit einigen Jahrzehnten wichtige Produkte von DSM Nutritional Products AG in Sisseln, Schweiz. Die neunte Reaktionsstufe der Vitamin A-Acetatsynthese bietet Raum für Optimierungen. Diese Stufe besteht aus der Bildung eines Acetats, einer Bromierungs- und einer Eliminierungsreaktion. Im Batch-Verfahren wird hierzu Acetren in Dichlormethan gelöst und bei niedrigen Temperaturen mit wässriger Bromwasserstoff-Lösung umgesetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob dieser Reaktionsschritt mit gasförmigem Bromwasserstoff durchführbar ist und ein kontinuierlicher Prozess etabliert werden kann. Hierzu sollten sowohl ein IMM-Fallfilm-Mikroreaktor als auch ein IMVT-Mikroreaktor getestet werden. Ziel war die Steigerung der Produktivität und Kostensenkung durch geringeren Eduktverbrauch.

4.2.2. Herstellung von Vitamin A-Acetat nach dem Batch-Verfahren

Die Synthese von Vitamin A-Acetat stellt die letzte Reaktion in einem neunstufigen Prozess dar.

Zunächst wird Hydroxenin mit Essigsäureanhydrid umgesetzt. Die Anzahl der Acetatgruppen am Hydroxenin wird über die Menge Essigsäureanhydrid bestimmt. Die freiwerdende Essigsäure wird durch Zugabe von Triethylamin abgefangen. Nach der Veresterung sind im Reaktionsgemisch zwei Produkte enthalten^[62]. Dabei handelt es sich um einfach substituiertes Hydroxeninmonoacetat (HMA) und zweifach substituiertes Hydroxeninindiacetat (HDA) in einem Produktverhältnis von 4:1. Dieses als Acetren bezeichnete Gemisch wird anschließend mit Bromwasserstoff zu Vitamin A-Acetat umgesetzt (siehe Abbildung 38).

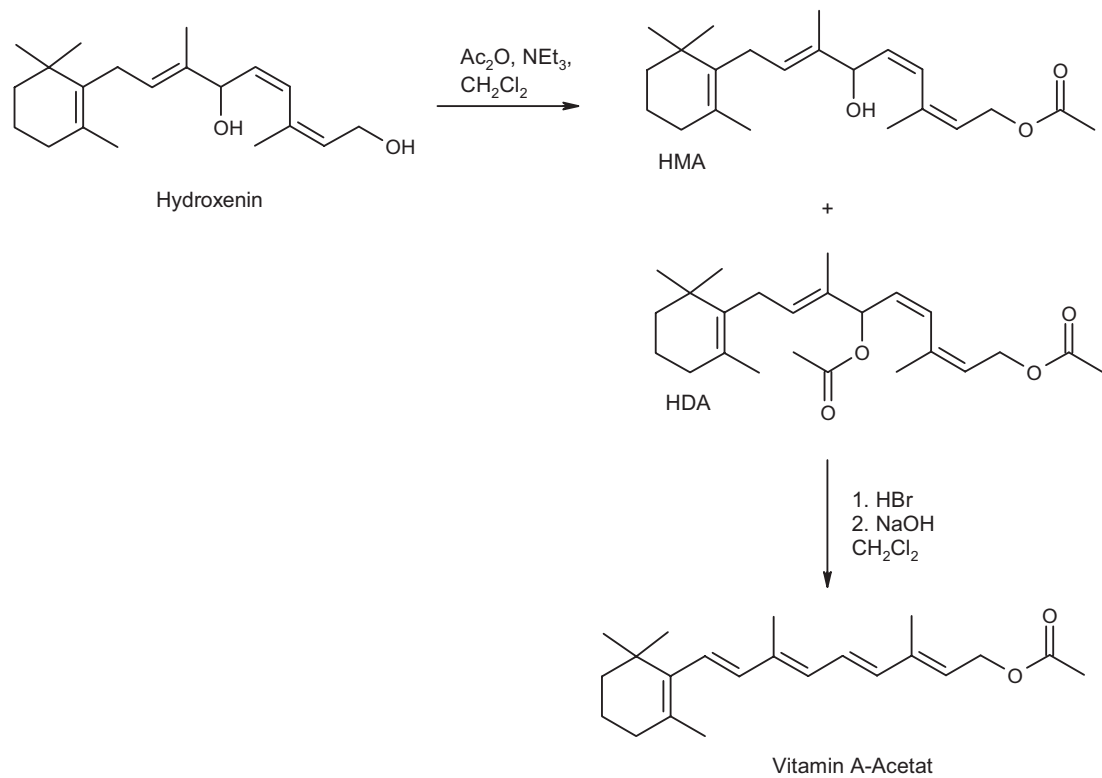


Abbildung 38: Reaktionsschema von Vitamin A-Acetat inklusive Bromierungsreaktion

Im nächsten Schritt wird durch die Zugabe von Bromwasserstoff die Hydroxy-Gruppe des HMA bzw. der Ester des HDA an Position 4 der Kette protoniert. Durch die Abspaltung von Wasser bzw. Essigsäure entsteht ein Carbeniumion im Gerüst der Vitamin A-Kette (siehe Abbildung 39). Die positive Ladung kann sich aufgrund des konjugierten π -Systems verschieben und mehrere mesomeriestabilisierte Grenzformen bilden. Diese Carbeniumionen reagieren mit dem Bromid-Ion zu vier Regioisomeren, wie in Abbildung 39 zu sehen ist.

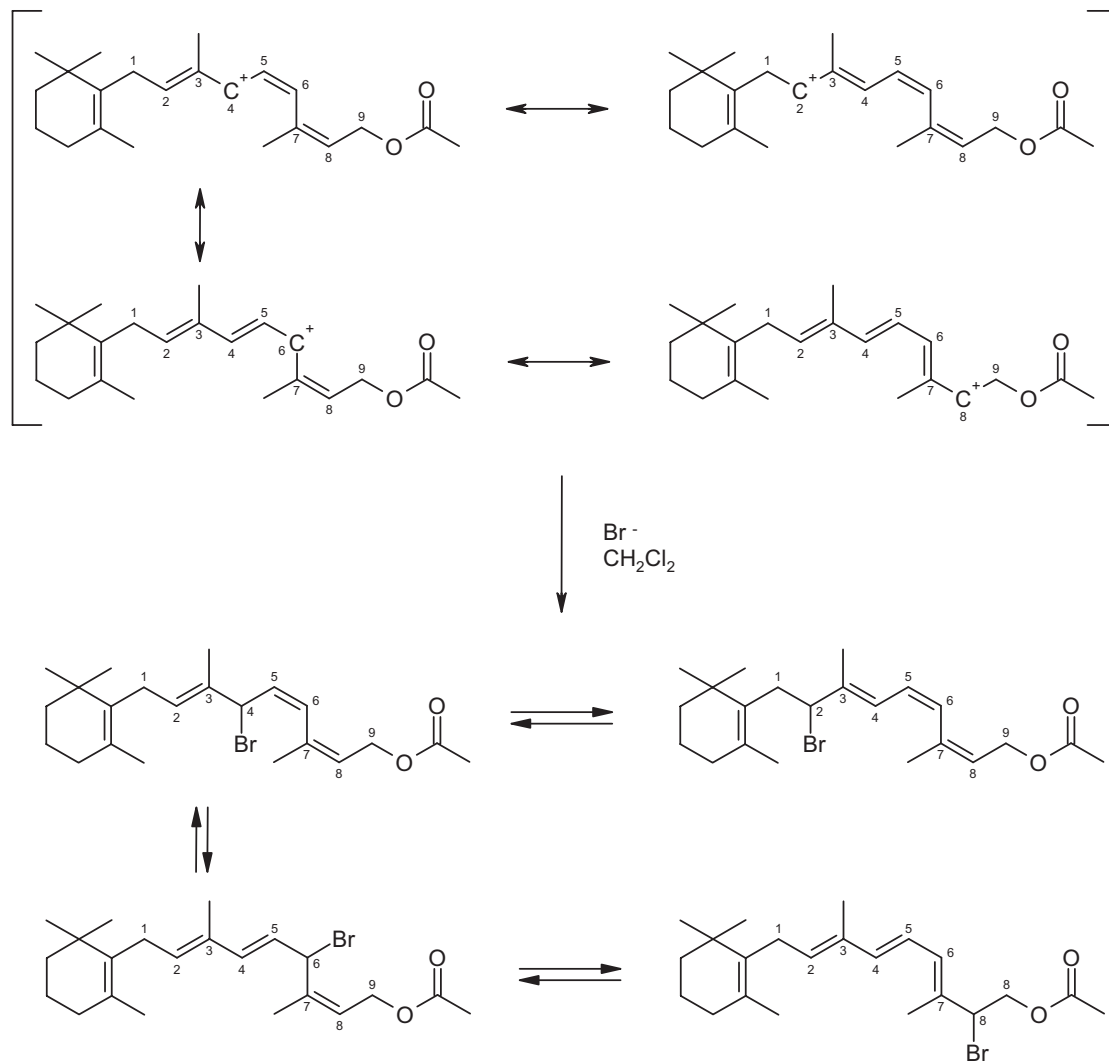


Abbildung 39: Mechanismus der Bromierungsreaktion

Im nächsten Schritt wird in einer Eliminierungsreaktion das konjugierte System des Vitamin A-Acetats durch Einsatz von Natriumhydroxid generiert (siehe Abbildung 40).

Da ein Gemisch eingesetzt wird, kommt es bei der Eliminierung des Bromid-Ions zu verschiedenen, schnellen Reaktionskinetiken. Ein Grund hierfür ist die sehr unterschiedlichen Abspaltungszeiten des Broms, bedingt durch die unterschiedlichen Positionen des Broms am Kohlenstoffgerüst. Die Dosierung der Natronlauge spielt ebenso hierbei eine große Rolle. Die erforderliche Menge wurde wie folgt berechnet ^[63]:

$$V(\text{NaOH } 8,5\%) = m(\text{HBr}) \times 3,41$$

Formel 40: Mengenermittlung von Bromwasserstoff

Nach der Eliminierung wird durch Hinzufügen von weiterer Natronlauge ein pH-Wert von 9,5 bis 10,8 eingestellt. Untersuchungen zeigen, dass die Emulsion gut gerührt sein muss. Bei einem nicht gut durchmischten Zweiphasengemisch, treten Stoff- und Wärmetransportprobleme auf, welche die Bildung von Vitamin A-retro-Acetat begünstigen ^[63].

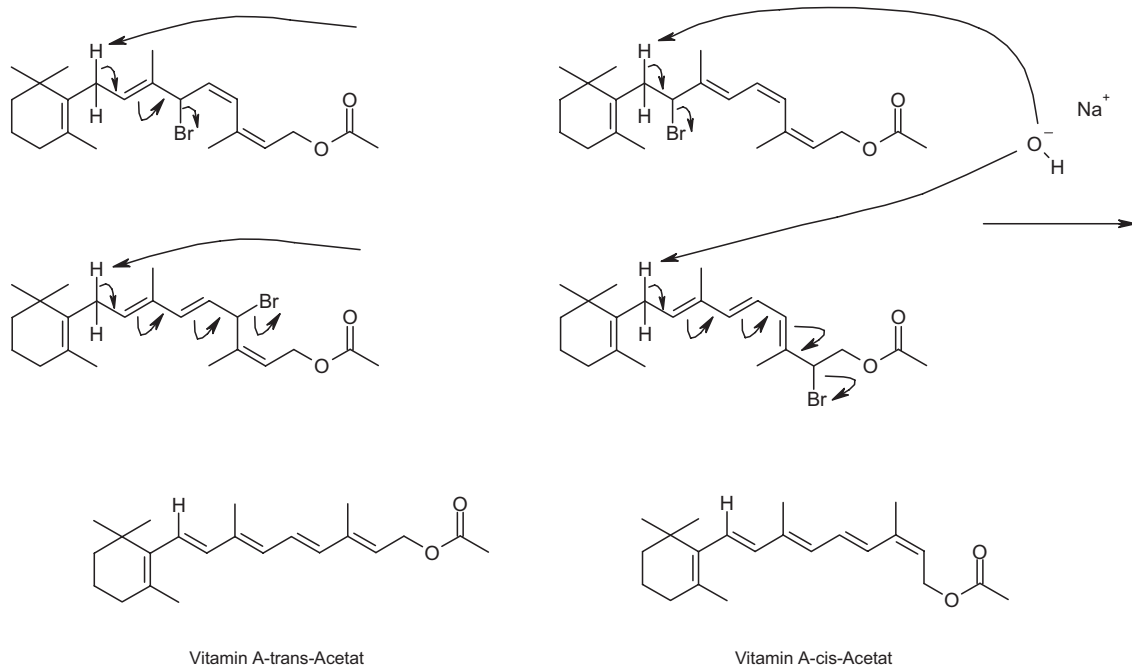


Abbildung 40: Quenchen mit Natronlauge und Eliminierungsreaktion

In der Reaktionsmischung sind neben der Zielverbindung Vitamin A-trans-Acetat noch Vitamin A-cis-Acetat und Vitamin A-retro-Acetat enthalten (siehe Abbildung 41).

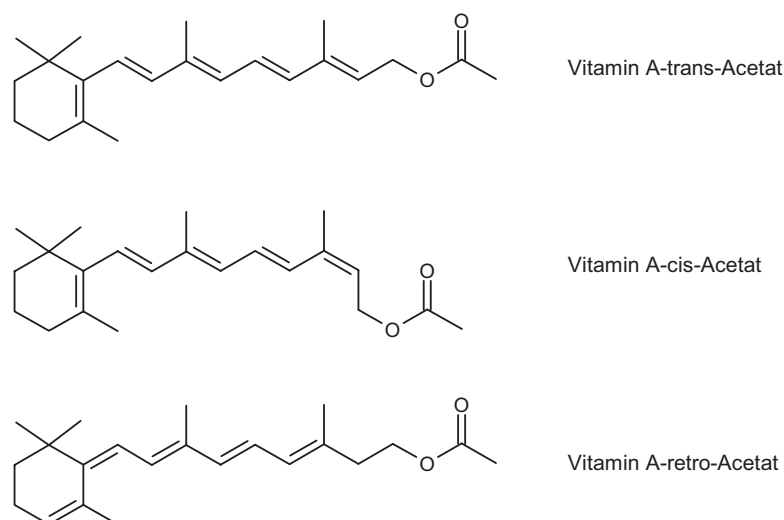


Abbildung 41: Reaktionsgemisch

4.2.3. Herstellung von Vitamin A-Acetat nach dem Mikroreaktor-Verfahren

Der Bromierungsschritt bei der Herstellung von Vitamin A-Acetat sollte in einer mikroverfahrenstechnischen Versuchsanlage im kontinuierlichen Prozess durchgeführt werden. Ein Ziel war hierbei die Steigerung der Ausbeute. Zudem sollte die Korrosionsanfälligkeiten durch den Einsatz von gasförmigem Bromwasserstoff begrenzt werden, die im Batch-Verfahren durch die Verwendung von wässrigem Bromwasserstoff aufgetreten waren.

Auf Grund der guten Erfahrungen mit dem IMM-Fallfilm-Mikroreaktor bei Gasphasen-Reaktionen, wie der Ozonolyse, wurde zunächst dieser getestet. Anschließend wurden Versuche mit dem IMVT-Mikroreaktor, bestückt mit einem Y-Mischer, durchgeführt.

4.2.3.1. Allgemeine Beschreibung der Versuchsanlage

Aus den Vorgaben des diskontinuierlichen Prozesses wurde eine Versuchsanlage aufgebaut. Vor allem sollte die Produktivität gesteigert und die Korrosionsbelastung durch Verwendung von gasförmigem Bromwasserstoff vermindert werden.

Der Aufbau der Anlage erfolgte in zwei Abzügen. Der Mikroreaktor, die Bromwasserstoff-Druckflasche sowie der Reaktionsgemischbehälter befanden sich in dem fortan als Reaktionsabzug bezeichneten Abzug. Im dazu benachbarten Abzug befand sich die Eduktlösung aus Acetren in Dichlormethan (siehe Abbildung 43). Als Behälter für das Reaktionsgemisch wurde ein Doppelmantelgefäß verwendet. Die Kontrolle der Anlagenparameter wurde mit Hilfe des Prozessleitsystems der Firma HiTec Zang vorgenommen. Die Temperatur des Mikroreaktors wird zukünftig als Reaktionstemperatur der Bromierungsreaktion bezeichnet.

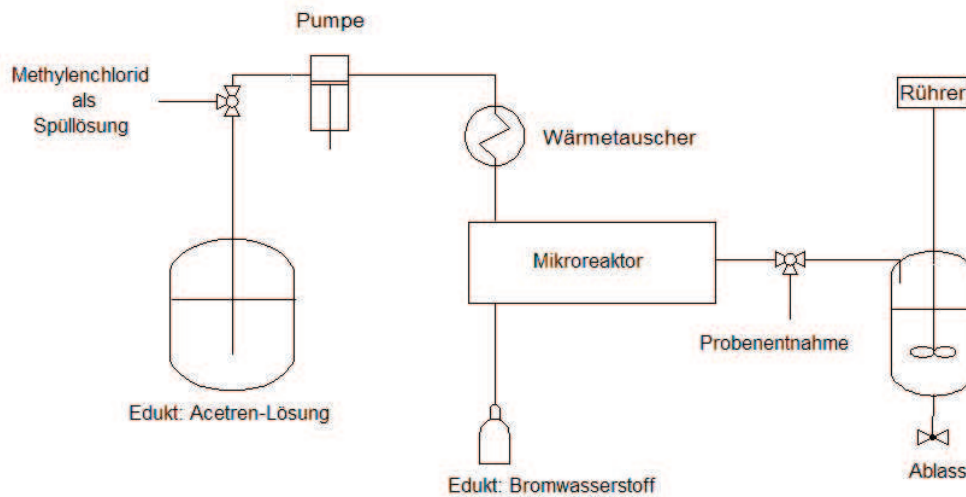


Abbildung 42: Schematische Darstellung der Bromierungsanlage

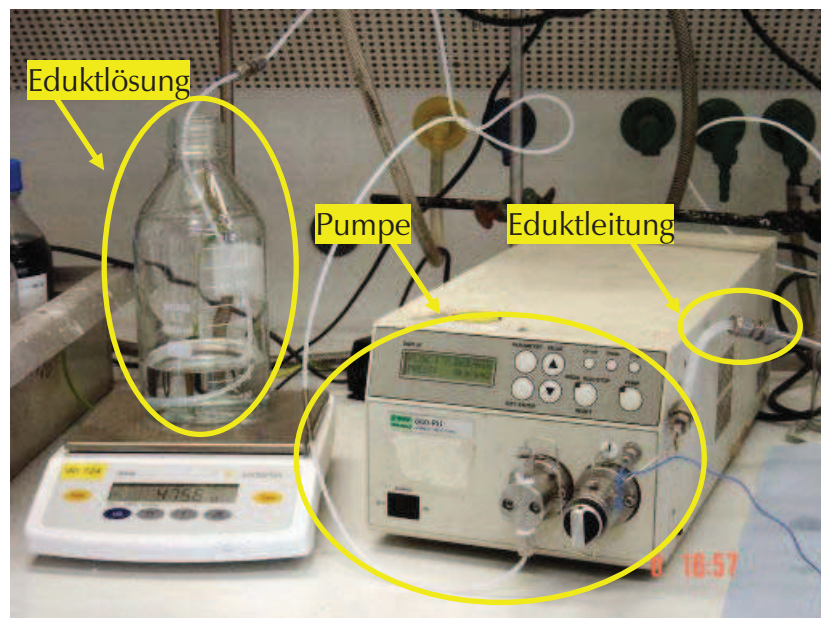


Abbildung 43: Eduktlösung und Pumpe

4.2.3.2. Ergebnisse der IMM-Fallfilm Versuchsanlage

Die mikroverfahrenstechnische Versuchsanlage wurde aufgebaut und einige Vorversuche durchgeführt (siehe Abbildung 44). Zunächst wurde die Ausbildung eines Fallfilms im IMM-Fallfilm-Mikroreaktor untersucht. Hierzu wurde eine Lösung mit Methylenblau und Dichlormethan angesetzt. Bei verschiedenen Durchsätzen war die Ausbildung des

Fallfilms zu beobachten. Der optimale Volumenstrom für den Fallfilm wurde bei 4 ml/min gefunden (siehe Abbildung 45).

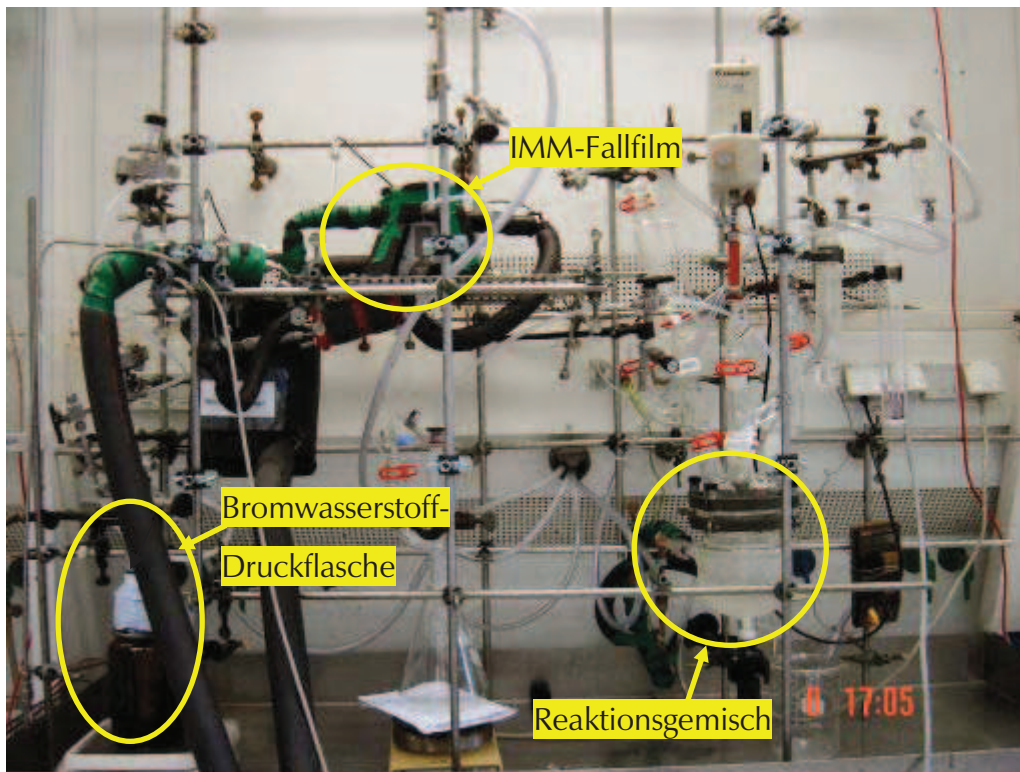


Abbildung 44: Foto der Bromierungsanlage mit IMM-Fallfilm-Mikroreaktor

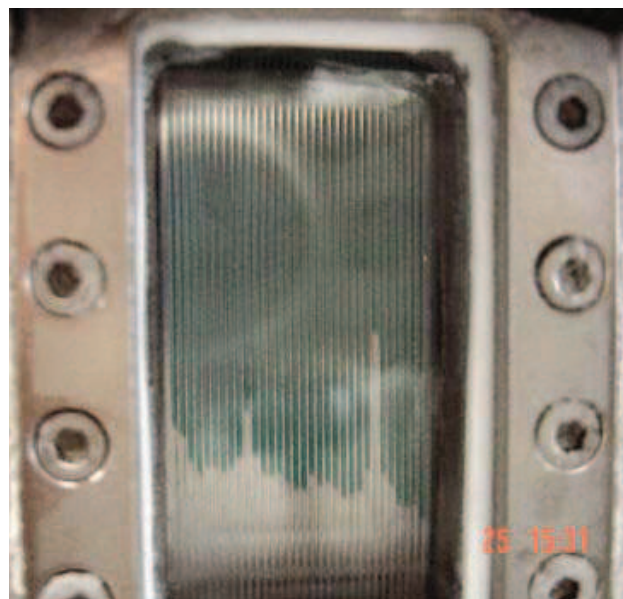


Abbildung 45: Ausbildung eines Fallfilms mit Methylenblau-gefärbtem Methanol bei einem Volumenstrom von 4,0 ml/min

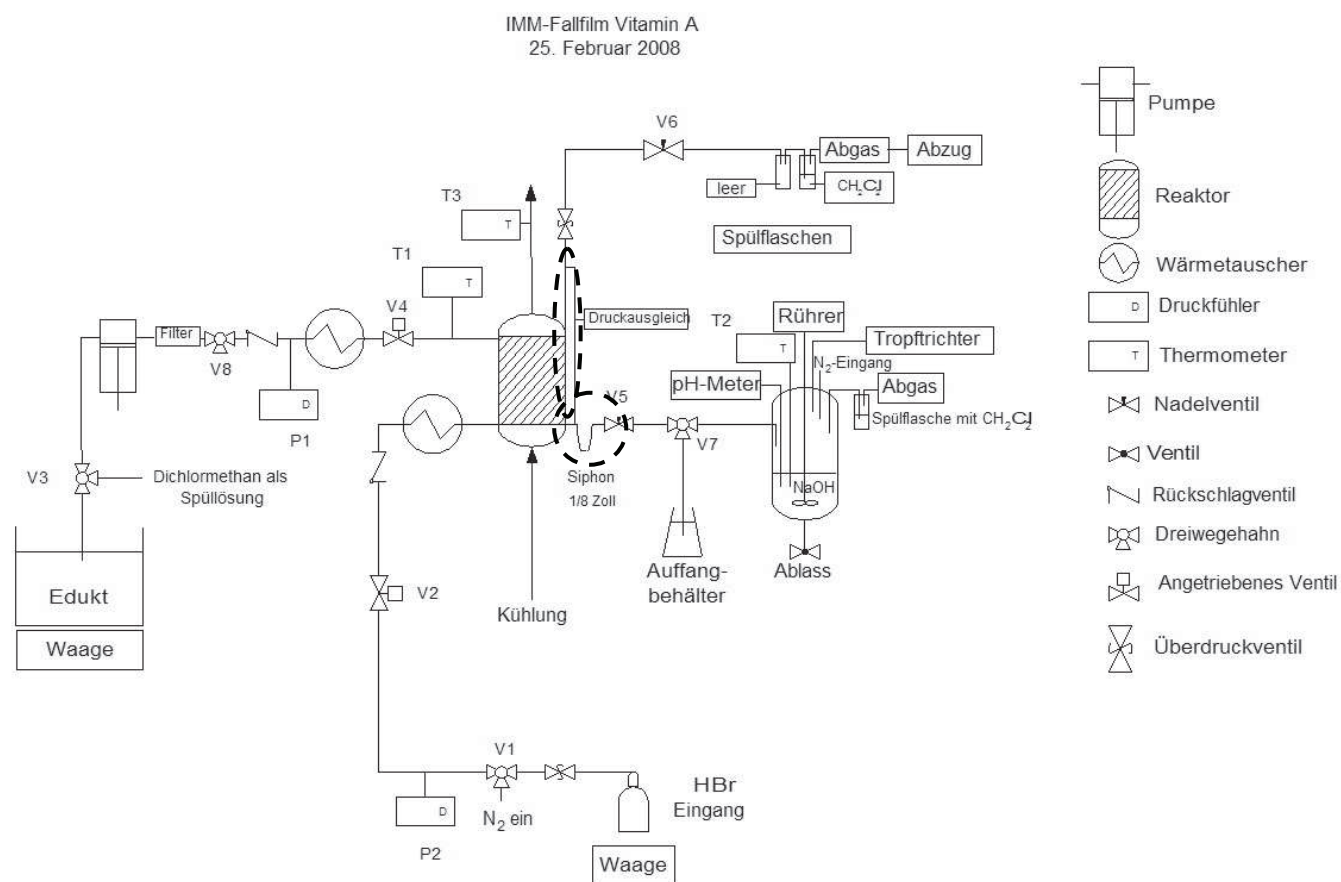


Abbildung 46: Fließschema der Bromierungsanlage mit einem IMM-Fallfilm-Mikroreaktor

Die Versuche zur Synthese von Vitamin A-Acetat gestalteten sich sehr problematisch, da der IMM-Fallfilm-Mikroreaktor häufig flutete (siehe Abbildung 46). So wurde das Gas über den Flüssig-Ausgang ausgetragen und nicht nur über den Gas-Ausgang. Kurzfristig konnte durch Öffnen des Nadelventils V 5 eine Besserung erreicht werden. Bei Versuchen, die länger als 15 Minuten liefen, konnte jedoch keine Verbesserung erzielt werden, weshalb eine Variation der Siphonhöhe getestet wurde. Änderungen im Niveau von Siphon-Eingang zu Siphon-Ausgang brachten jedoch nur eine geringe Verbesserung (Versuche EA 31 bis EA 33). Ein weiteres Problem entstand durch Druckschwankungen im System, die periodisch alle 30 Minuten zur Flutung des Mikroreaktors führten (Versuche EA 31 bis EA 33). Der Austausch des Siphons (1/8") gegen ein Siphon mit größerem Durchmesser (1/4") brachte keine Verbesserung mit sich. Durch den Einbau einer Druckausgleichsverbindung am Mikroreaktor konnte das Problem nur teilweise behoben werden (siehe Abbildung 46).

Abbildung 47 zeigt eine Braunfärbung am Mikroreaktor, die einmalig beim Versuch EA 35 auftrat. Hierbei war die Reaktionslösung braun gefärbt. Eine Oxidation des Stahls durch Einwirkung des Bromwasserstoffs konnte ausgeschlossen werden. Es wurden weniger als 20 ppm Eisen im Reaktionsgemisch gefunden. Die Ursache dieser Verfärbung ist unbekannt.

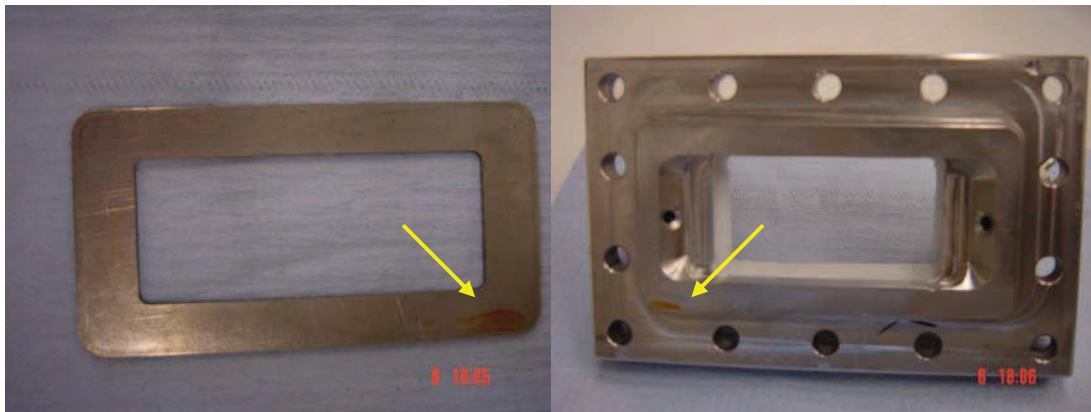


Abbildung 47: Braunfärbung des Mikroreaktors im Versuch EA 35 (Pfeile).

Der Verbrauch von Bromwasserstoff wurde über eine Waage ermittelt. Dabei traten zeitweise Probleme durch Schwankungen der Waagemesswerte auf, die eine eindeutige Mengenbestimmung von Bromwasserstoff unmöglich machten. Weiterhin kam es zu Problemen im Zusammenhang mit den eingesetzten Pumpen. Ursprünglich wurde eine Stepdos 08 RC Pumpe (bezogen von DSM Sisseln) verwendet. In mehreren Versuchen kam es zur Bildung von braunen oder dunkelgrünen Reaktionslösungen (EA 37 bis EA 43). Korrosion konnte als Ursache ausgeschlossen werden, da die Analyse einen Gehalt kleiner als 10 ppm aus Schwermetallen ergab. Durch Schwankungen der Pumpleistung kam es zur Bildung des dunkelgrünen Vitamin A-retro-Acetats, daher wurde die Pumpe gegen eine JASCO 880-PU HPLC-Pumpe getauscht.

Die Versuche waren auf Grund des ungleichmäßigen Abfließens der Reaktionsmischung aus dem IMM-Fallfilm-Mikroreaktor nicht reproduzierbar und auswertbar. Aus den Versuchen mit dem IMM-Fallfilm-Mikroreaktor kann daher ausschließlich die prinzipielle Durchführbarkeit der Vitamin A-Acetat-Synthese in einem kontinuierlichen Prozess abgeleitet werden.

4.2.3.3. Ergebnisse der IMVT-Mikroreaktor Versuchsanlage

Die mikroverfahrenstechnische Versuchsanlage mit dem IMM-Fallfilm-Mikroreaktor (Gas-Flüssig-Mikroreaktor) wurde gegen einen IMVT-Mikroreaktor (Flüssig-Flüssig-Mikroreaktor) mit einem Y-Mischer ausgetauscht (siehe Abbildung 48 und Abbildung 49). Dieser Reaktor bewirkt den Gas-Flüssig-Kontakt nicht über einen freien Gasraum wie beim IMM-Fallfilm-Mikroreaktor, sondern durch einen „slug-flow“, die sich in den Kanälen des IMVT-Mikroreaktors ausbildet. Zur besseren Mengenummessung und Regulierung von Bromwasserstoff wurde ein Massendurchflussmesser (MDM) eingesetzt.

Vor dem Betrieb der Anlage wurde der IMVT-Mikroreaktor temperiert, mit Stickstoff gespült und die Eduktlösung aus Acetren in Dichlormethan eingeleitet. Das Doppelmantelgefäß wurde auf 2 °C gekühlt und mit Natronlauge zum Quenchen der Reaktion gefüllt. Über einen Tropftrichter und einen Schlaucheingang mit angehängter Pumpe konnte Natronlauge zudosiert werden um den pH-Wert einzustellen. Der Volumenstrom der Eduktlösung und der Massendurchflussmesser für Bromwasserstoff wurden auf die gewünschten Werte eingestellt und die Bromwasserstoff-Druckflasche geöffnet. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Austritt aus dem Mikroreaktor im Doppelmantelgefäß aufgefangen. Als zweiphasiges Gemisch wurde es bei unterschiedlichen Rührzeiten unter Stickstoff-Atmosphäre gerührt (siehe Anhang). Der Ansatz wurde aufgearbeitet und Proben aus der organischen Phase für die HPLC-Messung entnommen.

Zur experimentellen Ermittlung der besten Reaktionsbedingungen wurden die folgenden Parameter variiert: Die Temperatur des Mikroreaktors, der pH-Wert, die Rührzeiten im Doppelmantelgefäß, der Bromwasserstoff-Druck sowie die Konzentration der Acetren-Lösung und deren Volumenstrom. Die Tabellen in Kapitel Anhang zeigen die zugehörigen Messwerte.

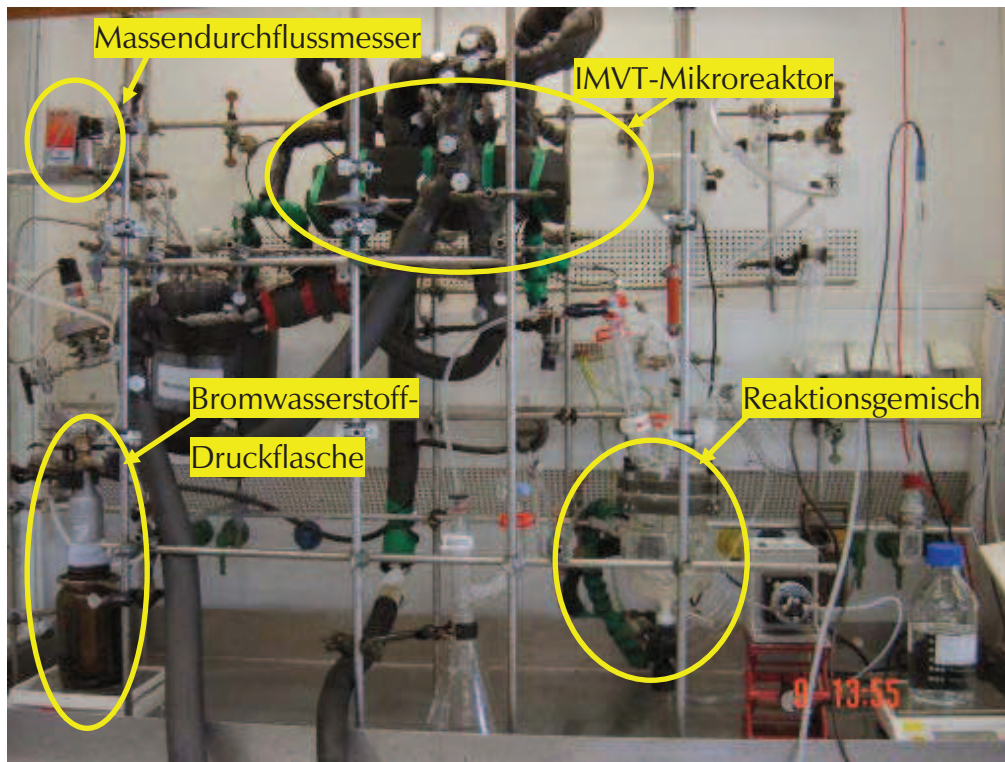


Abbildung 48: Foto der Bromierungsanlage mit IMVT-Mikroreaktor (Y-Mischer)

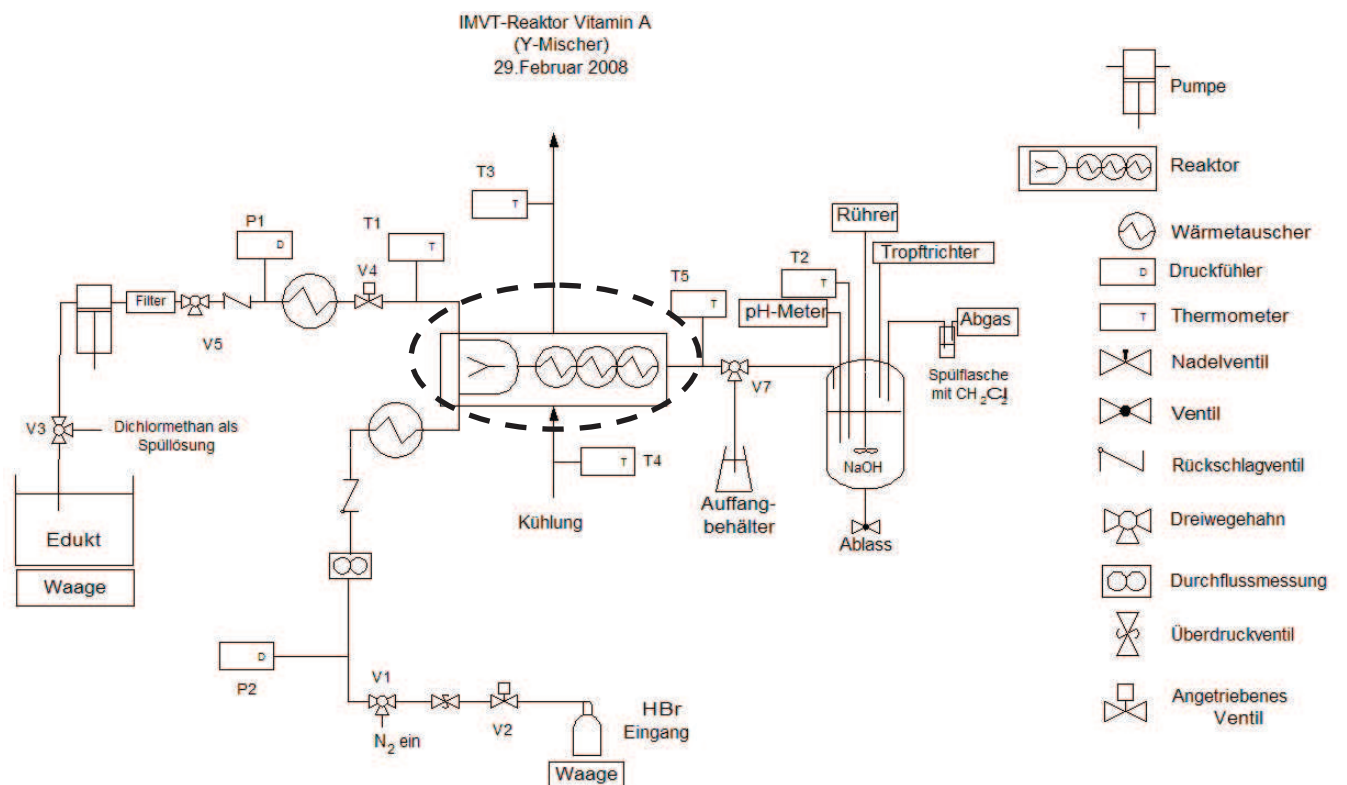


Abbildung 49: Fließschema der Bromierungsanlage mit einem IMVT-Mikroreaktor

4.2.3.3.1. Einfluss des Bromwasserstoff-Drucks

Der Start-Druck des Bromwasserstoffs wurde in den Experimenten EA 52, EA 54 und EA 55 zwischen 1,70 und 7,70 bar variiert. Der Volumenstrom lag bei allen Versuchen bei 8 ml/min und es wurde eine 15 Gew. % Acetren-Lösung verwendet. Die Temperatur des Mikroreaktors lag bei -20 °C. Aufgrund von Schwierigkeiten bei der Einstellung schwankte der Massenstrom von Bromwasserstoff zwischen 0,34 g/min (EA 52), 0,50 g/min (EA 54) und 0,87 g/min (EA 55). Dabei wurde ausschließlich in Versuch EA 55 mit 80,64 HPLC-Flächenprozenten Vitamin A-retro-Acetat als Hauptprodukt erhalten sowie 16,24 HPLC-Flächenprocente Vitamin A-Acetat (Summe aus Vitamin A-cis-Acetat und Vitamin A-trans-Acetat). Die weiteren Experimente ergaben Werte von 0,46 HPLC-Flächenprozent Vitamin A-retro-Acetat. Sie unterschieden sich jedoch sonst beträchtlich: So kam es beim Versuch EA 54 zu einer guten Umsetzung zu Vitamin A-Acetat mit 78,85 HPLC-Flächenprozenten, während Versuch EA 52 99,08 HPLC-Flächenprozent Acetren ergaben. Ein hoher Bromwasserstoff-Druck und ein hoher Massenstrom von Bromwasserstoff, wie in Versuch EA 55 begünstigen demnach die Bildung des unerwünschten Vitamin A-retro-Acetats (siehe Abbildung 50).

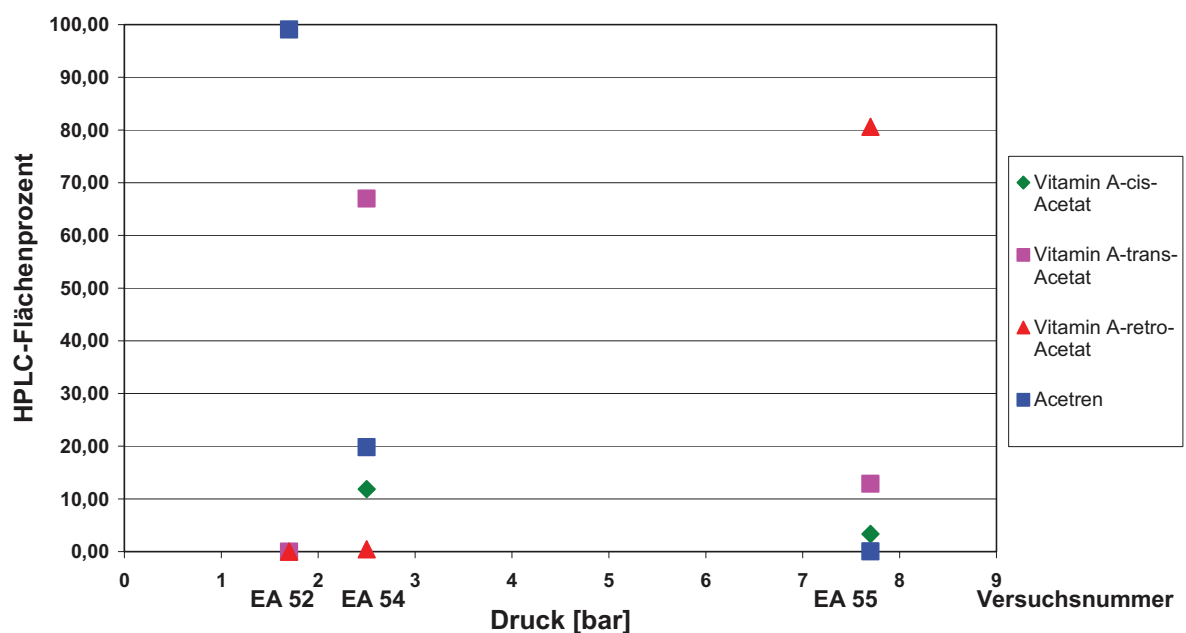


Abbildung 50: Produktentstehung bei Experimenten unter verschiedenen Drücken

Die besten Ergebnisse lieferte Versuch EA 54. Das Reaktionsgemisch enthielt 67,01 HPLC-Flächenprozent Vitamin A-trans-Acetat und 11,84 HPLC-Flächenprozent Vitamin A-cis-Acetat. Hierfür mussten folgende Versuchsbedingungen eingehalten werden: Der Bromwasserstoff-Druck war bei 2,5 bar, der Volumenstrom der 15 Gew. % Acetren-Lösung bei 8 ml/min und die Temperatur des Mikroreaktors wurde auf -20 °C eingestellt.

4.2.3.3.2. Einfluss der Konzentration des Acetrens

Die Konzentration der Acetren-Lösung wurde im Versuch EA 68 von 15 - auf 30 HPLC-Gewichtsprozent erhöht (siehe Tabelle 5). Als Vergleich müssen hier die Versuche EA 62 und EA 67 (beide Volumenströme mit 4 ml/min) herangezogen werden, da die Volumenströme mit 3 ml/min bei Versuch EA 68 niedriger war als zuvor. Bei allen verglichenen Experimenten war die Mikroreaktor Temperatur bei -15 °C und der Bromwasserstoff-Druck über die Versuchsdauer von 30 Minuten hinweg konstant bei 2,40 bar.

Versuchsnummer	Konzentration Acetren-Lösung	Volumenstrom Acetren-Lösung	Massenstrom Acetren	Massenstrom HBr	Vitamin A-cis-Acetat	Vitamin A-trans-Acetat	Vitamin A-Acetat	Vitamin A-retro-Acetat	Acetren
	HPLC-Gew.[%]	[ml/min]	[g/min]	[g/min]	HPLC-FL.[%]	HPLC-FL.[%]	HPLC-FL.[%]	HPLC-FL.[%]	HPLC-FL.[%]
EA 62	15	4,0	0,77	0,44	13,54	74,08	87,62	9,19	1,89
EA 67	15	4,0	0,77	0,39	12,92	76,91	89,83	6,99	0,11
EA 68	30	3,0	1,15	0,38	5,76	27,50	33,26	65,06	0,09

Tabelle 5: Versuchsdaten zu den Versuchen EA 62, EA 67 und EA 68

Die gemessenen Massenströme für Bromwasserstoff lagen bei 0,44, 0,39 und 0,38 g/min für EA 62, EA 67 und EA 68. Sowohl bei EA 67 als auch bei EA 68 wurde das Reaktionsgemisch eine Stunde mit Natronlauge gerührt und über Nacht im Doppelmantelgefäß belassen. Die Reproduzierbarkeit konnte in den Versuchen EA 62 und EA 67 belegt werden (siehe Tabelle 5 und Abbildung 51). Bei beiden Proben wurden sowohl HMA als auch HDA fast vollständig verbraucht. Die Elutionsdiagramme der HPLC-Proben EA 67 und EA 68 zeigen deutliche Unterschiede: Bei EA 67 entstanden

89,84 HPLC-Flächenprozent Vitamin A-Acetat sowie 6,99 HPLC-Flächenprozent Vitamin A-retro-Acetat. Dagegen entstand bei EA 68 mit 65,06 HPLC-Flächenprozent hauptsächlich Vitamin A-retro-Acetat und 33,26 HPLC-Flächenprozent Vitamin A-Acetat (siehe Abbildung 51).

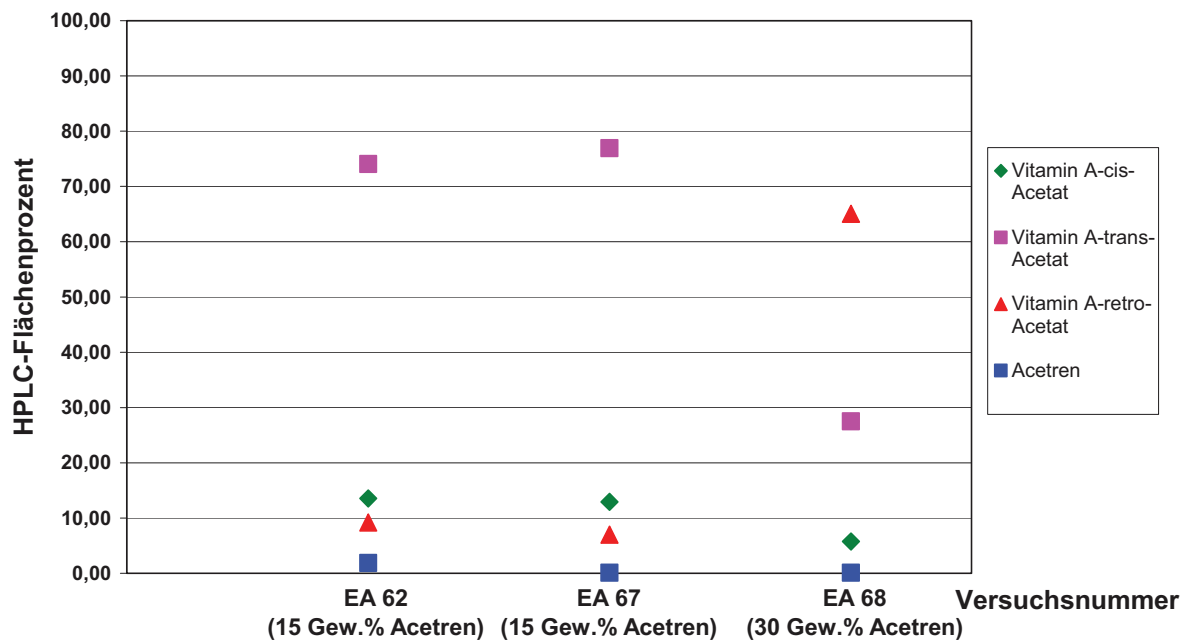


Abbildung 51: Einfluss der Konzentration der Acetren-Lösung bei den Versuchen EA 62, EA 67 & EA 68

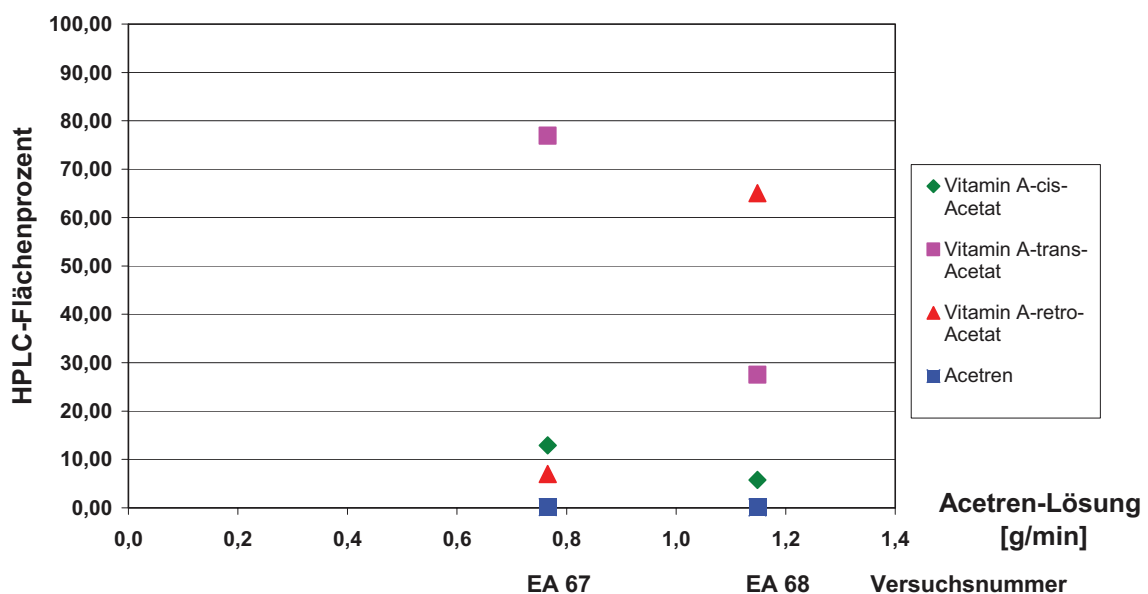


Abbildung 52: Einfluss des Massenstroms der Acetren-Lösung bei den Versuchen EA 67 und EA 68

In Abbildung 52 wurde die Abhängigkeit der Massenströme von Acetren bei den Versuchen EA 67 und EA 68 verglichen. Hierbei lässt sich feststellen, dass bei niedrigerem Durchsatz von Acetren (EA 67) und bei gleich bleibendem Massenstrom von Bromwasserstoff höhere Flächenprozentanteile für Vitamin A-trans-Acetat erzielt werden (siehe Tabelle 5). Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die weiteren Versuche ausschließlich mit 15 Gew. % Acetren-Lösung durchgeführt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt allgemein von den Konzentrationen der reagierenden Edukte ab. Der höhere Massenstrom von Acetren, was gleich bedeutend mit einer höheren Acetren-Konzentration ist, begünstigt die Entstehung von Vitamin A-retro-Acetat. Die Bildung des gewünschten Produkts Vitamin-A-Acetat, ein Gemisch aus Vitamin A-cis-Acetat und Vitamin A-trans-Acetat, stellt somit die Konkurrenzreaktion zur Entstehung von Vitamin A-retro-Acetat dar. Die Selektivität ist bei einem niedrigeren Massenstrom von Acetren besser. (siehe Kapitel Theorie).

4.2.3.3.3. Einfluss der Temperatur und der Volumenströme des Acetrens

Beide Parameter wurden in mehreren Experimenten variiert. Tabelle 6 zeigt die Resultate. Dabei sind jene Experimente mit höchsten Werten für die HPLC-Flächenprozentanteile für Vitamin A-Acetat grau unterlegt. Bei allen zur Auswertung der Temperaturabhängigkeit herangezogenen Versuchen wurde eine 15 Gew. % Acetren-Lösung verwendet. Versuche EA 62 und EA 79 ergaben die höchsten Werte für Vitamin A-Acetat bei einem Volumenstrom von 4 ml/min und -15 °C bzw. -30 °C Reaktionstemperatur. Versuch EA 75 lieferte die besten Ergebnisse bei einem Volumenstrom von 6 ml/min und -35 °C Reaktionstemperatur. Bei einer Reaktionstemperatur von -40 °C wurden in den Versuchen EA 70 und EA 71 gute Resultate erzielt: Bei Versuch EA 70 wurden 90 HPLC-Flächenprozent Vitamin A-Acetat und 9 HPLC-Flächenprozent Vitamin A-retro-Acetat gebildet. Im Experiment EA 71 wurden ebenfalls 90 HPLC-Flächenprozent Vitamin-A-Acetat gebildet, es konnten jedoch 7 HPLC-Flächenprozent Acetren im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden. Umsetzungen bei -20 °C und -25 °C ergaben keine zufriedenstellenden Ergebnisse, da entweder eine unvollständige Reaktion beobachtet wurde, wie

in Versuch EA 60, oder zwischen 26 bis 88 HPLC-Flächenprozent Vitamin A-retro-Acetat gefunden wurden, wie in den Versuchen EA 83, EA 85 und EA 86.

Temperatur [°C]	Verbindung	Volumenstrom: 4 [ml/min]		Volumenstrom: 6 [ml/min]		Volumenstrom: 8 [ml/min]		Volumenstrom: 10 [ml/min]	
		Versuchs- nummer	HPLC- FL.[%]	Versuchs- nummer	HPLC- FL.[%]	Versuchs- nummer	HPLC- FL.[%]	Versuchs- nummer	HPLC- FL.[%]
-15	Acetren	EA 62	1,89	EA 63	35,64	EA 64	55,81	EA 65	85,99
	Vitamin A-retro-Acetat		9,19		0,22		0,00		0,00
	Vitamin A-Acetat		87,63		63,17		43,67		11,74
-20	Acetren	EA 57	0,18	EA 58	0,19	EA 59	77,29	EA 60	93,99
	Vitamin A-retro-Acetat		42,02		36,53		0,00		0,00
	Vitamin A-Acetat		56,30		61,47		22,28		5,05
-25	Acetren	EA 83	0,30	EA 84	0,45	EA 85	0,13	EA 86	0,00
	Vitamin A-retro-Acetat		86,49		26,70		87,51		87,85
	Vitamin A-Acetat		11,08		71,18		9,96		9,81
-30	Acetren	EA 79	4,44	EA 80	0,14	EA 81	0,00	EA 82	0,05
	Vitamin A-retro-Acetat		2,89		54,29		89,83		89,23
	Vitamin A-Acetat		91,63		44,01		9,19		9,44
-35	Acetren	EA 74	0,13	EA 75	13,32	EA 76	28,18	EA 77	49,42
	Vitamin A-retro-Acetat		37,52		0,88		0,15		0,38
	Vitamin A-Acetat		60,53		84,93		68,62		46,57
-40	Acetren	EA 73	0,10	EA 70	0,07	EA 71	7,00	EA 72	22,52
	Vitamin A-retro-Acetat		59,66		8,69		1,45		0,46
	Vitamin A-Acetat		38,30		89,92		90,42		75,87

Tabelle 6: Einfluss der Temperatur und der Volumenströme der Acetren-Lösung

Zur besseren Übersicht wurden die Ergebnisse aus Tabelle 6 in den nachfolgenden Abbildungen graphisch dargestellt.

In Abbildung 53 wurde die Temperaturabhängigkeit bei einem Volumenstrom von 4 ml/min Acetren-Lösung dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass ein vollständiger Umsatz von Acetren stattgefunden hat. Es lässt sich jedoch keine Aussage über das Produktbild in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur treffen.

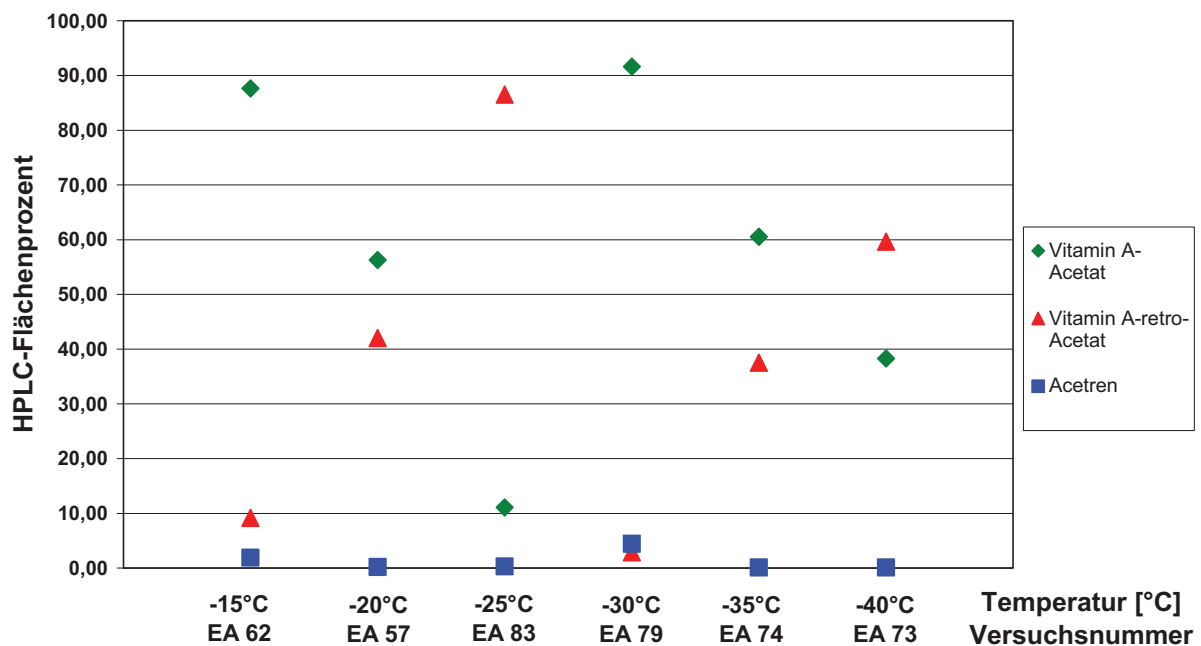


Abbildung 53: Temperaturabhängigkeit bei einem Volumenstrom von 4 ml/min Acetren-Lösung

Die Abbildung 54 zeigt Versuche bei sechs unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und gleich bleibendem Volumenstrom der Acetren-Lösung. Hier ist zu sehen, dass bei allen Versuchen über 60 HPLC-Flächenprozent Vitamin A-Acetate entstand. Eine Ausnahme stellte der bei -30 °C durchgeführte Versuch EA 80 dar. Die höchsten Werte für Vitamin A-Acetate wurden bei einer Reaktionstemperatur von -35 °C gemessen. Die Entstehung von Vitamin A-retro-Acetate war vernachlässigbar gering. Durch Rückgewinnung des verbleibenden Acetrens aus dem Reaktionsgefäß könnte die Ausbeute zusätzlich gesteigert werden. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Bromierungsreaktion stark von der Temperatur abhängt. Das Verhältnis von Vitamin A-Acetate zu Vitamin A-retro-Acetate wurde bei niedrigen Temperaturen größer.

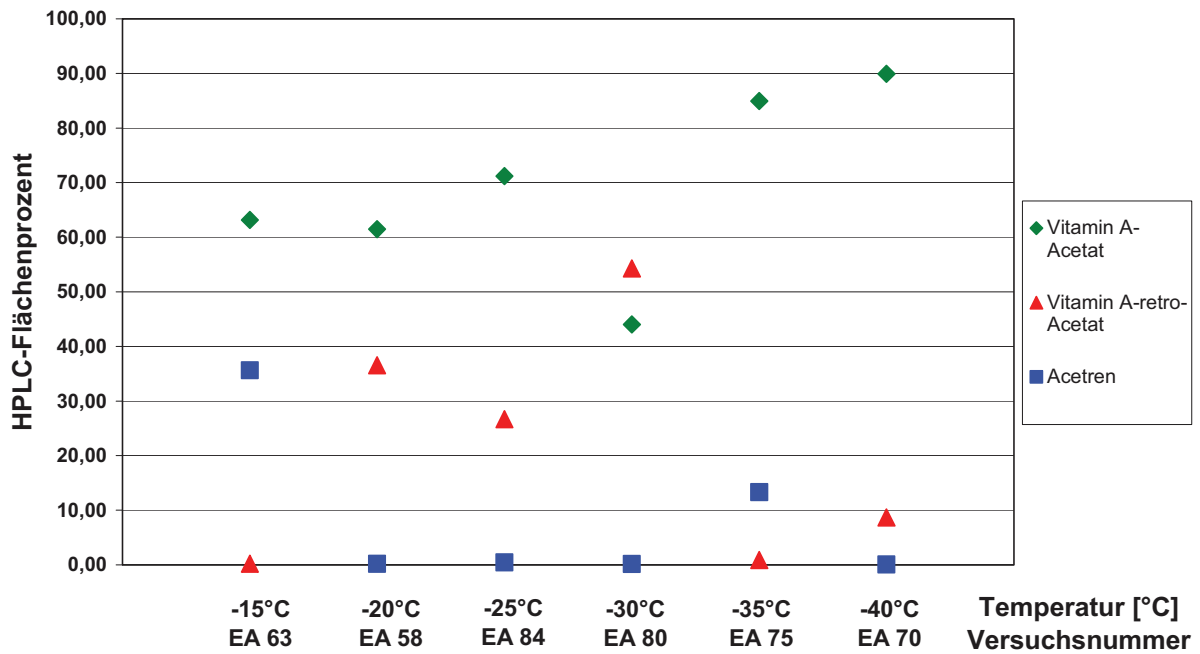


Abbildung 54: Temperaturabhängigkeit bei einem Volumenstrom von 6 ml/min Acetren-Lösung

In Abbildung 55 wurde die Temperaturabhängigkeit bei 8 ml/min Volumenstrom und in Abbildung 56 die Temperaturabhängigkeit bei 10 ml/min Volumenstrom für eine 15 Gew. % Acetren-Lösung dargestellt.

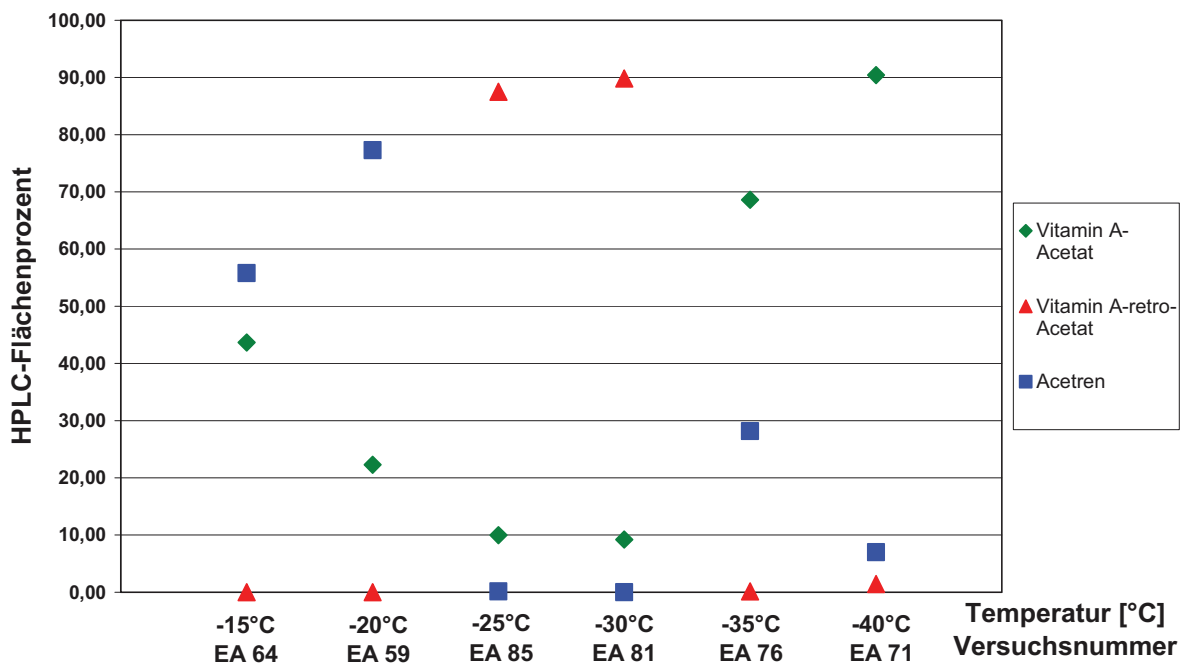


Abbildung 55: Temperaturabhängigkeit bei einem Volumenstrom von 8 ml/min Acetren-Lösung

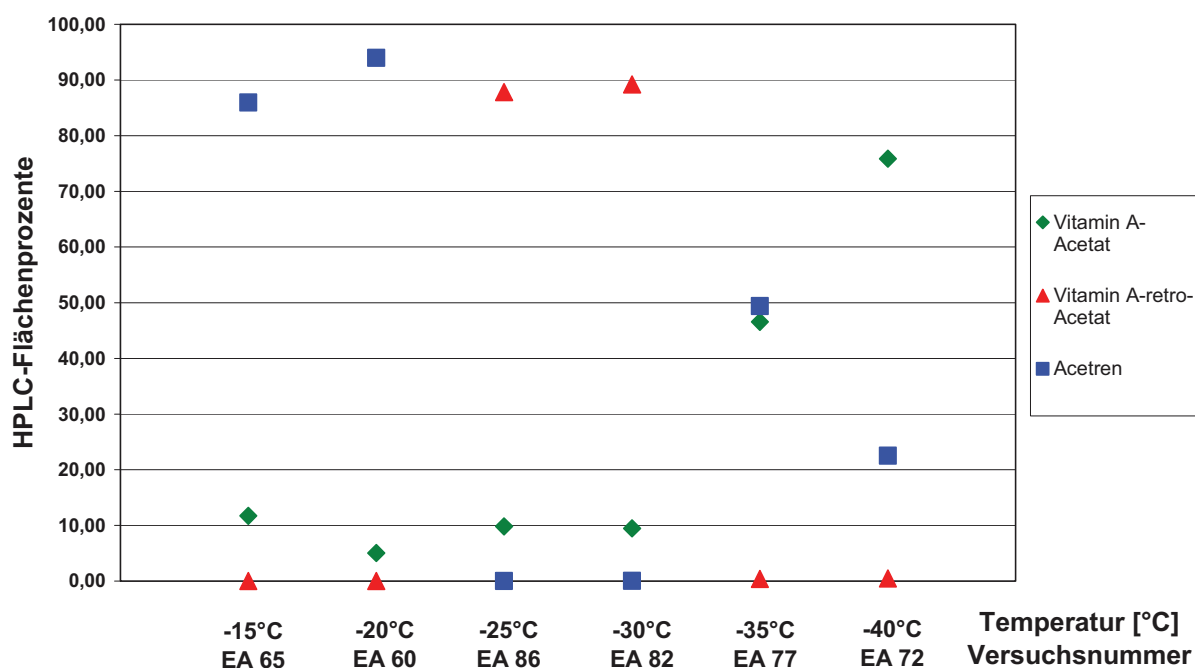


Abbildung 56: Temperaturabhängigkeit bei einem Volumenstrom von 10 ml/min Acetren-Lösung

Hierbei ist kein gravierender Unterschied zwischen den Resultaten der einzelnen Versuchsreihen festzustellen. Die Versuche bei -35 °C und -40 °C lieferten die besten Ergebnisse. Das Nebenprodukt Vitamin A-retro-Acetat wird in sehr geringen Mengen gebildet und liegt unterhalb von 1,5 HPLC-Flächenprozenten. Bei einer Reaktionstemperatur von -25 °C und -30 °C entstehen deutlich mehr Vitamin A-retro-Acetat. Die Versuche bei Temperaturen über -25 °C ergaben bei beiden Volumenströmen einen relativ hohen Acetren-Gehalt im Reaktionsgemisch. Das Verhältnis von Vitamin A-Acetat zu Vitamin A-retro-Acetat wird bei höheren Temperaturen geringer als bei niedrigeren Temperaturen. Bei höheren Temperaturen entweicht mehr Bromwasserstoff aus dem Reaktionsgemisch und der Anlage. Daraus resultiert der geringere Umsatz an Acetren.

Durch höhere Volumenströme der Acetren-Lösung wurde bei gleich bleibendem Massenstrom von Bromwasserstoff ein größeres Verhältnis zwischen Acetren und Bromwasserstoff erreicht. Somit konnte der Verbrauch von Bromwasserstoff gedrosselt werden. Bei einem Volumenstrom von 4 ml/min wird der Bromierungsreaktion mehr Bromwasserstoff zur Verfügung gestellt als bei höheren Volumenströmen von Acetren-

Lösung, was zur vollständigen Umsetzung von Acetren führt (siehe Abbildung 53). Dabei werden in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmte Positionen bevorzugt bromiert, wobei eine Tendenz aus den vorliegenden Daten nicht ableitbar ist.

Das Stoffmengenverhältnis bei einem Volumenstrom von 6 ml/min Acetren-Lösung wirkt sich im Temperaturbereich von -15 °C bis -40 °C positiv auf die Bildung von Vitamin A-Acetat aus (siehe Abbildung 54).

Noch höhere Volumenströme zeigen ein anderes Produktbild (Abbildung 55 und Abbildung 56): Bei Reaktionstemperaturen von -15 °C und -20 °C wird Acetren nur unvollständig umgesetzt. Bei -25 °C und -30 °C entsteht mehr Vitamin A-retro-Acetat als Vitamin A-Acetat. Hierbei wird die Reaktion bevorzugt, die zur Bildung von Vitamin A-retro-Acetat führt. Temperaturen unter -30 °C begünstigen dagegen die Entstehung des gewünschten Produkts.

Augenscheinlich spielen die verschiedenen Reaktionskinetiken bereits bei der Bromierung eine wichtige Rolle. Je nach Temperatur und verfügbarer Bromwasserstoff-Menge werden unterschiedliche Reaktionskinetiken bevorzugt, was die stark unterschiedlichen Ergebnisse im Produktbild verursacht (siehe Kapitel Theorie).

4.2.3.3.4. Einfluss der Verweilzeit im Doppelmantelgefäß

In den Versuchen EA 53 und EA 54 wurde die Stabilität des Produktgemischs in Abhängigkeit von der Rührzeit im Doppelmantelgefäß untersucht. Hierzu wurden nach 1½, 2½ und 3½ Stunden Proben aus der organischen Phase entnommen und aufgearbeitet. Eine vierte Probe wurde nach 17 (EA 54D) und 18 Stunden (EA 53D) entnommen. Es wurden keinerlei Unterschiede zwischen den Proben festgestellt, somit können Zersetzungsprozesse im betrachteten Zeitraum ausgeschlossen werden.

4.2.3.3.5. Einfluss des pH-Werts der Natronlauge

Die Einstellung des pH-Werts ist für die Ausbeute von enormer Bedeutung. Die unterschiedlichen Positionen des Broms im Kohlenstoffgerüst wirken sich auf die Kinetiken der Eliminierung des Broms aus. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist daher bei

allen Regioisomeren unterschiedlich. Somit spielt die Konzentration der Natronlauge als Reaktionspartner eine wichtige Rolle. Reaktionskinetische Untersuchungen der einzelnen Reaktionen und Reaktionsschritte lagen nicht vor. Durch eine genaue Dosierung der Natronlauge und der verwendeten Natronlaugen-Konzentration kann man das Produktbild beeinflussen (siehe Kapitel Theorie). Anfänglich wurde eine 8,5 Gew. % Natronlauge verwendet, um die Reaktion im Doppelmantelgefäß zu quenchen. Ihr pH-Wert war größer 13. Ein pH-Wert von 10 sollte eingestellt werden, indem Natronlauge mit einer Pumpe zudosiert wurde. Es erwies sich als schwierig den pH-Wert auf 10 einzustellen, da ständig sowohl saures Reaktionsgemisch als auch Natronlauge in das Doppelmantelgefäß gefördert wurden. Das Verfahren war wenig praktikabel, da lange Zeit gebraucht wurde, um eine Einstellung zu erreichen. Der Versuche eine Lösung aus $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ – Lösung zur Pufferung des Reaktionsgemischs im Doppelmantelgefäß einzusetzen, führten ebenso nicht zum gewünschten Erfolg.

4.2.3.3.6. Korrelation zwischen Gewichts- und Flächenprozenten

Als Grundlage für diese Untersuchung dienten Experimente, die eine gute Umsetzung zum Vitamin A-Acetat erbracht hatten (EA 54, EA 62, EA 66, EA 67, EA 70, EA 71, EA 72, EA 75, EA 79 und EA 84). Hierzu wurden die zugehörigen Ansätze bei Raumtemperatur im Vakuum zu einem Öl eingengt und per HPLC gegen einen Standard gemessen, der von DSM Sisseln (CH) geliefert wurde. Hierbei stellte sich heraus, dass die HPLC-Gewichtsprozente etwa der Hälfte der gemessenen HPLC-Flächenprozente für Vitamin A-Acetat entsprachen (siehe Abbildung 57). Die HPLC-Werte hierfür stammen aus den Versuchen EA 62/BW 86, EA 72/BW 87, EA 75/BW 83, EA 87, EA 88, EA 89, EA 90 und EA 91. Zusätzlich zeigten 6 der 10 Proben eine Zunahme an Vitamin A-retro-Acetat (EA 62/BW 86, EA 66/BW 89, EA 70/BW 90, EA 71/BW 81, EA 79/BW 85, und EA 84/BW 82), während die anderen vier Proben (EA 54/BW 91, EA 67/BW 84, EA 72/BW 87 und EA 75/BW 83) unverändert blieben. Eine Ursache für diese Beobachtung konnte nicht festgestellt werden.

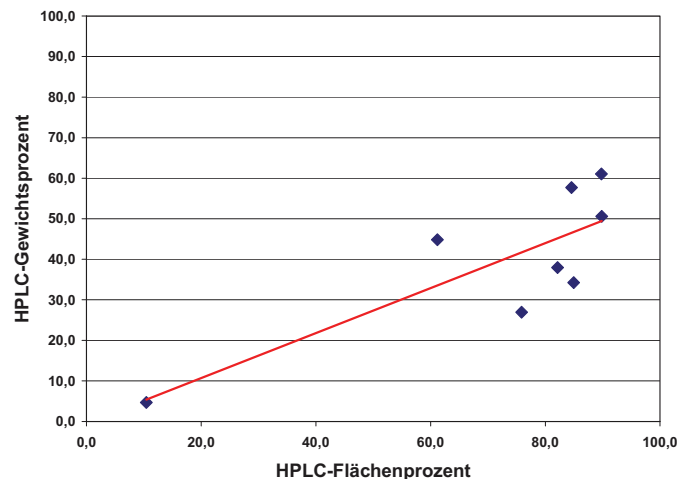


Abbildung 57: Beziehung zwischen Gewichts- und Flächenprozenten von Vitamin A-Acetat

4.2.3.3.7. Korrelation zwischen Umsatz und Äquivalenten Bromwasserstoff

Die rechnerische Auswertung der Versuchsergebnisse bezüglich des Verhältnisses von Ausbeute zu Bromwasserstoff-Verbrauch ist in Abbildung 58 dargestellt. Jeder Punkt stellt das Ergebnis eines Versuchs dar. Der polynomische Mittelwert der Messwerte ergibt ein Maximum bei 2,00 Äquivalenten Bromwasserstoff, d.h. für ein Verhältnis von 2,00 Äquivalenten Bromwasserstoff zu Acetren wurden die höchsten Werte für Vitamin A-Acetat erzielt.

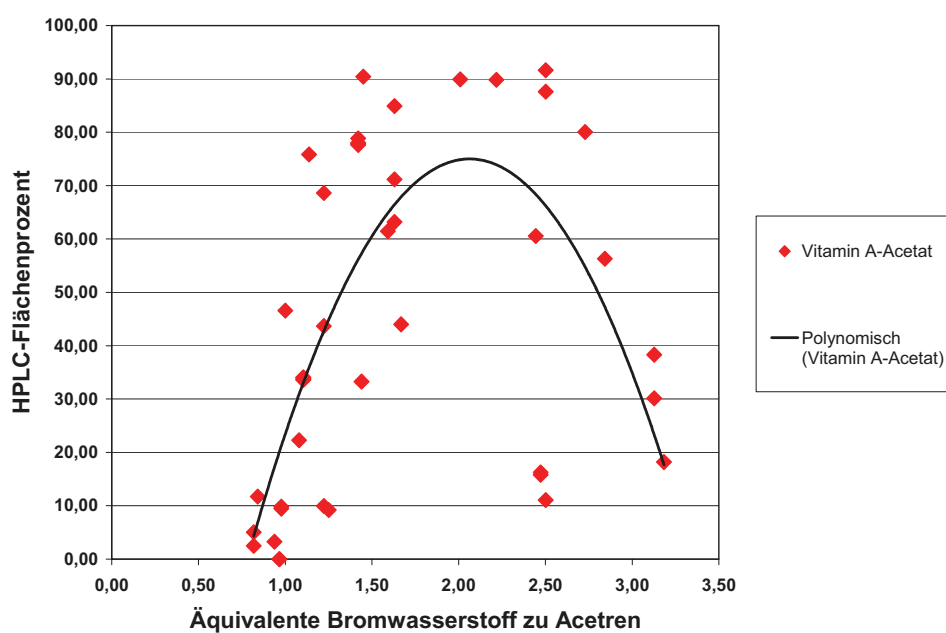


Abbildung 58: Korrelation zwischen Ausbeute und Bromwasserstoff-Verbrauch

4.2.4. Zusammenfassung und Ausblick

Die neunte Synthesestufe bei der Herstellung von Vitamin A-Acetat sollte vom Chargenprozess in ein kontinuierliches Verfahren umstrukturiert werden. Ziel war eine Steigerung der Produktivität und Kostenersparnis durch geringeren Eduktverbrauch.

Im bisherigen Verfahren wurde Acetren mit wässrigem Bromwasserstoff bei niedrigen Temperaturen in Dichlormethan umgesetzt. Bei der Übertragung auf das kontinuierliche Verfahren wurde gasförmiger Bromwasserstoff eingesetzt. Zwei Mikroreaktoren wurden für die Experimente ausgewählt.

Mit dem IMM-Fallfilm-Mikroreaktor konnte die prinzipielle Machbarkeit bewiesen werden. Vorversuche zur Benetzung mit Dichlormethan und Methylenblau ergaben eine optimale Benetzung bei einem Durchsatz von 2-5 ml/min. Bei Versuchen zur Bromierung wurden verschiedene Parameter variiert, wie Volumenstrom und Reaktionstemperatur. Dabei zeigte sich, dass die Reaktion im IMM-Fallfilm-Mikroreaktor realisierbar war, das System aber aufgrund vielfältiger Probleme, wie Druckschwankungen oder Flutung des Reaktors, instabil lief.

Versuche mit dem IMVT-Mikroreaktor verliefen deutlich stabiler. Zur experimentellen Ermittlung der besten Reaktionsbedingungen wurden die folgenden Parameter variiert: Die Temperatur des IMVT-Mikroreaktors, der pH-Wert der Natronlauge, die Rührzeiten des Reaktionsgemischs im Doppelmantelgefäß, der Bromwasserstoff-Druck, sowie die Konzentration der Acetren-Lösung und deren Volumenströme. Ein weiterer Optimierungsansatz könnte der Einbau eines zweiten Mikroreaktors sein. Die genauere kontinuierliche Zudosierung von Natronlauge könnte die Ausbeute von Vitamin A-Acetat steigern. Gleichzeitig könnte eine bessere Vermischung des Zweiphasengemischs erreicht werden. Sowohl der IMVT-Mikroreaktor als auch der Heatric-Mikroreaktor wären hierfür geeignet.

Es konnte eine deutlich Steigerung der Ausbeute von Vitamin A-Acetat im Vergleich zum IMM-Fallfilm-Mikroreaktor erzielt werden. Optimale Ausbeuten wurden für ein Verhältnis Bromwasserstoff zu Acetren von 2:1 erhalten. Somit konnte die Umsetzung in ein kontinuierliches Verfahren erfolgreich durchgeführt werden.

4.2.5. Experimenteller Teil

Abbildung 59 zeigt das allgemeine Reaktionsschema für die Umsetzung von Acetren (Gemisch aus HMA und HDA) mit Bromwasserstoff zu Vitamin A-Acetat.

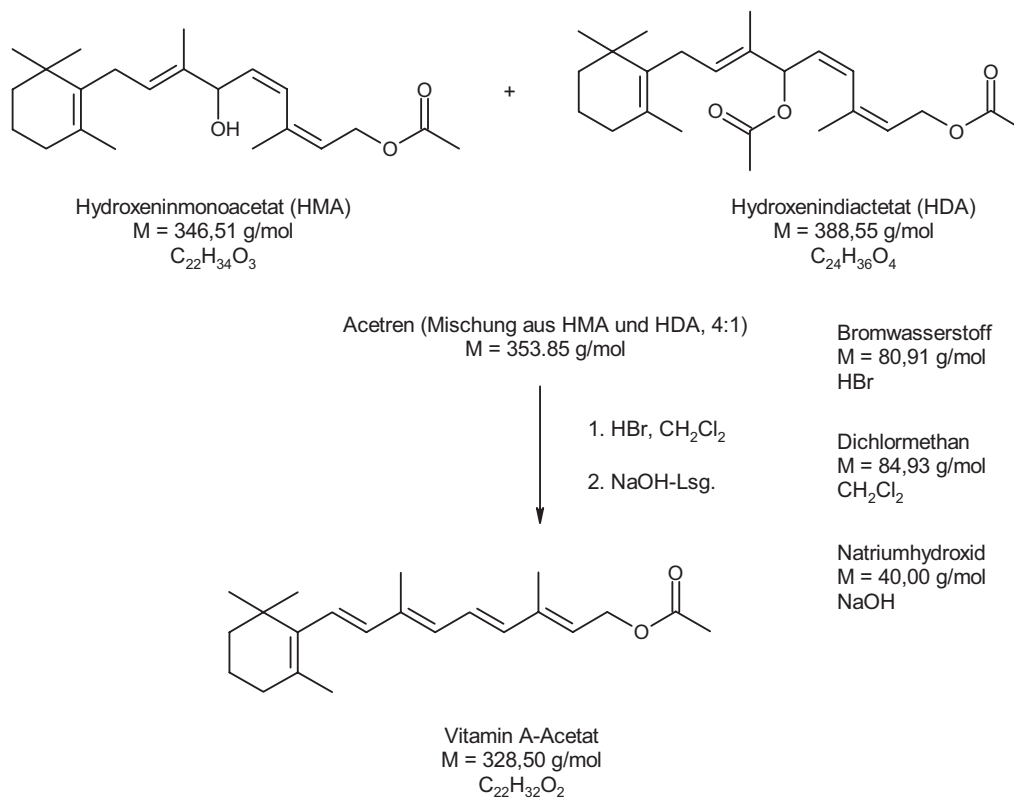


Abbildung 59: Reaktionsschema der Bromierungsreaktion

4.2.5.1. Fließschema der Ausbaustufen der Anlage

Nachfolgend soll der chronologische Ablauf der Versuche in Form von Fließschemata der Bromierungsanlage erfolgen.

Zunächst wurde die Bromierungsanlage mit einem IMM-Fallfilm-Mikroreaktor bestückt und im Gegenstromprinzip betrieben. Anschließend wurden Versuche zur Ausbildung eines Fallfilms gemacht. Die Funktion der Anlage konnte gleichzeitig getestet werden (siehe Abbildung 60).

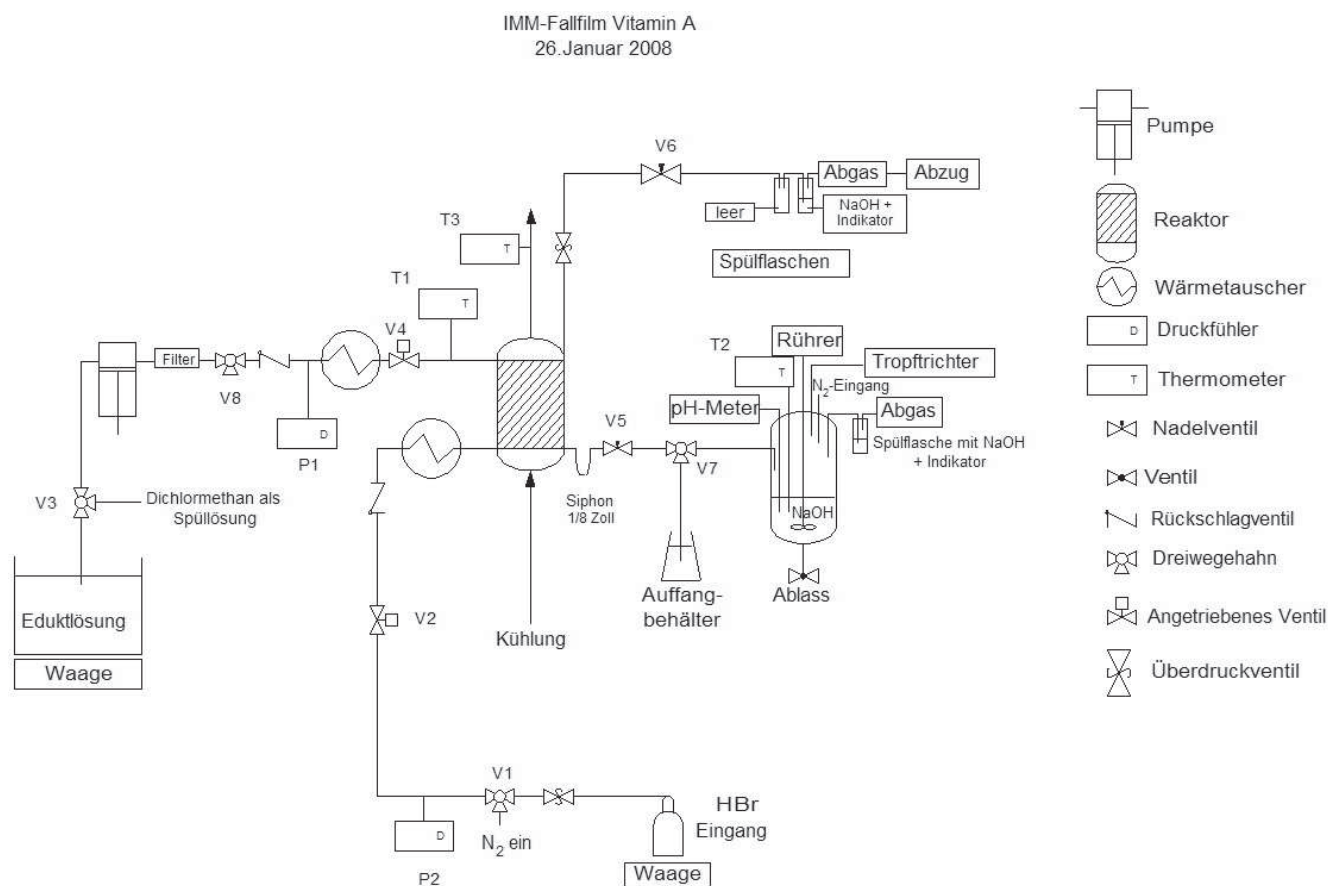


Abbildung 60: Fließschema A der Bromierungsanlage

Die ersten Versuche gestalteten sich als sehr problematisch, da häufig Fluten des IMM-Fallfilm-Mikroreaktors beobachtet wurde. Durch den Einbau einer Druckausgleich-Verbindung sollte diese Schwierigkeit behoben werden. Die Verbindung ist in Abbildung 61 markiert. Das Fluten konnte nur bedingt unterdrückt werden, da ein Fluten des IMM-Fallfilm-Mikroreaktors nicht komplett ausgeschlossen werden konnte.

Die Spülflasche an der Gasausgang-Leitung enthielt eine Natronlauge-Indikator-Lösung, dabei diente Phenolphthalin als Indikator. Wegen ständigen Flutens der Gasausgangsleitungen wurde zunächst die Spülflasche an der Gasausgang-Leitung von Natronlauge-Indikator-Lösung auf Dichlormethan umgestellt (siehe Abbildung 62). So wurde verhindert, dass eine farbige Natronlauge-Indikator-Lösung in den Reaktionsraum und in die Gasausgangsleitungen drang.

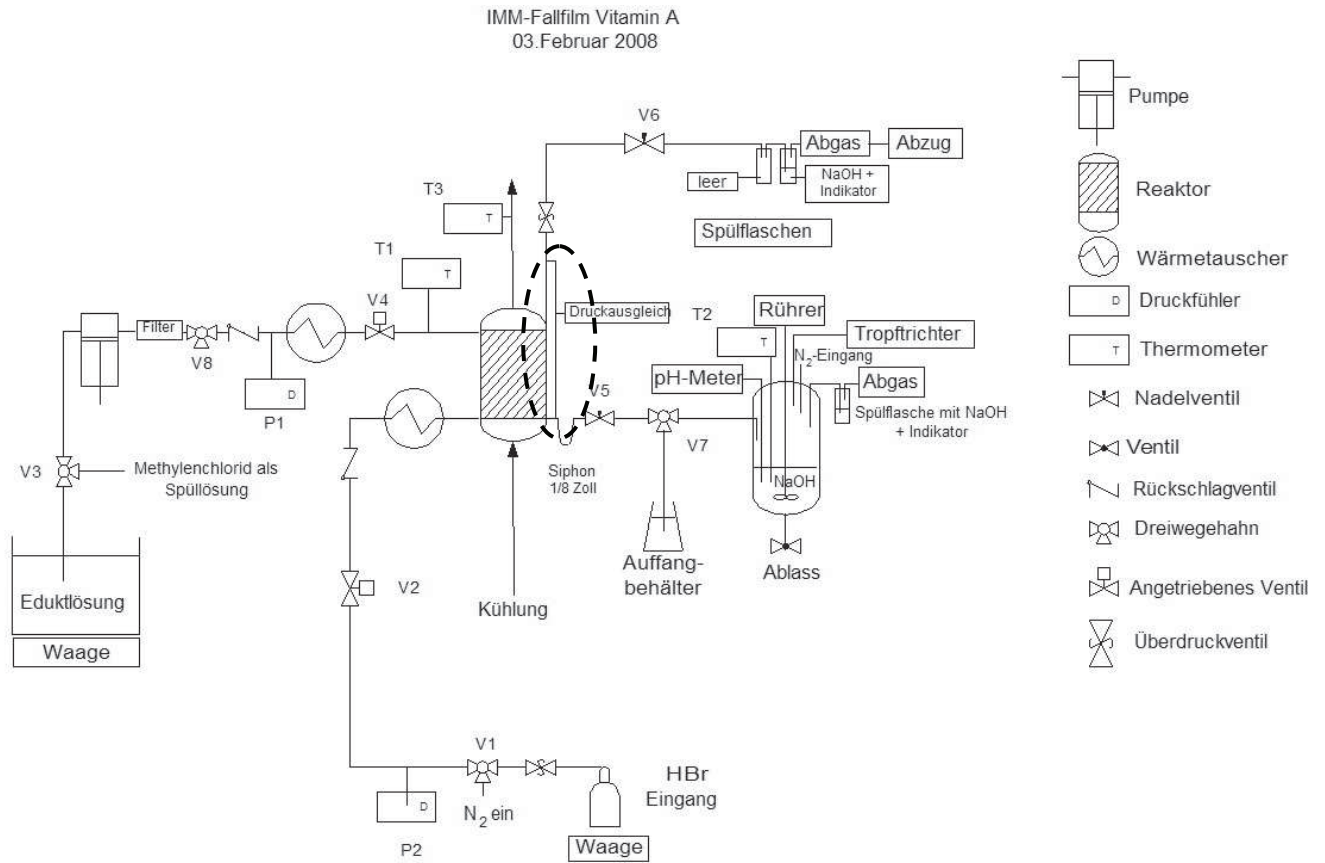


Abbildung 61: Fließschema B der Bromierungsanlage (mit Druck-Ausgleichsverbindung)

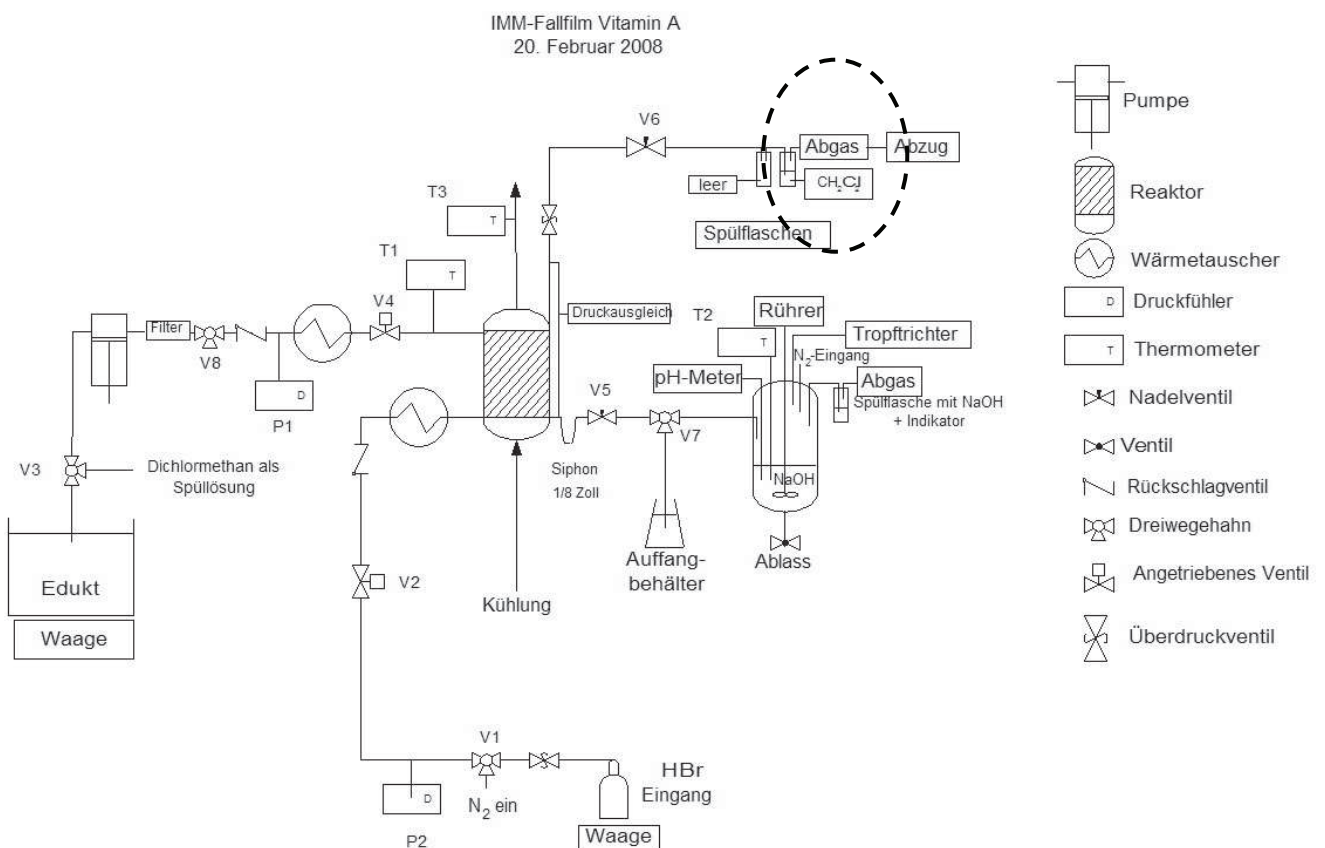


Abbildung 62: Fließschema C der Bromierungsanlage

Um Fluten des Mikroreaktors zu verhindern wurden verschiedene Durchmesser, wie 1/8" und 1/4" –Leitung am Siphon getestet. Der erwünschte Erfolg blieb aus. Anschließend wurde zusätzlich der Spülflascheninhalt am Doppelmantelgefäß gewechselt (siehe Abbildung 63).

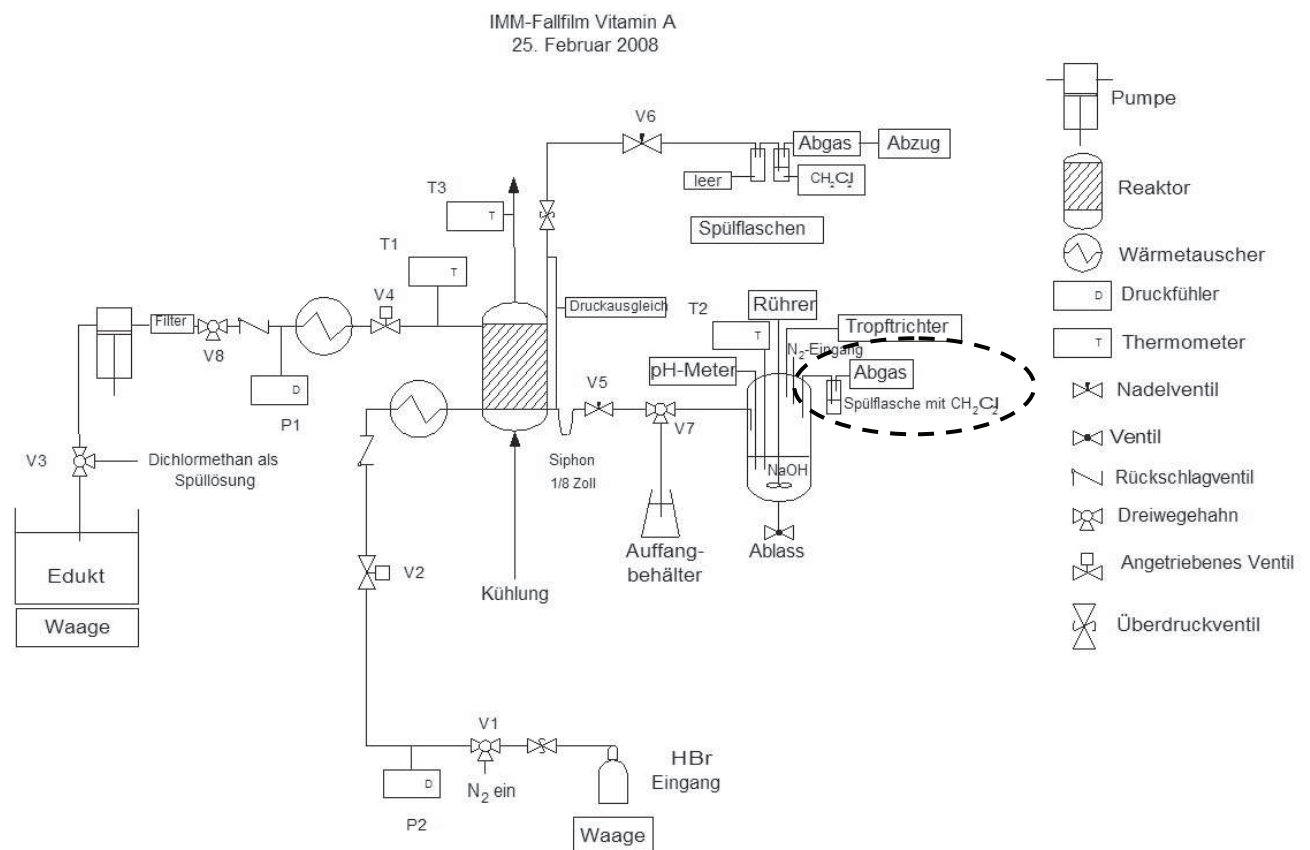


Abbildung 63: Fließschema D der Bromierungsanlage

Auf Grund dieser Schwierigkeiten wurde der IMM-Fallfilm-Mikroreaktor gegen einen IMVT-Mikroreaktor mit einem Y-Mischer getauscht. Hierbei wurde festgestellt, dass diese Versuchsanlage ohne Probleme betrieben werden konnte (siehe Abbildung 64).

In Abbildung 65 ist das Reaktionsgemisch im Doppelmantelgefäß zu sehen. Das Reaktionsgemisch enthielt bereits Natronlauge als Quench. Diese wurde zu Beginn einer Versuchsreihe in das Doppelmantelgefäß vorgelegt. Der pH-Wert des Reaktionsgemischs hatte einen sehr großen Einfluss auf die Ausbeute von Vitamin A-trans-Acetat. Der pH-Wert des Reaktionsgemischs soll im Bereich von 9,5 bis 10,8 liegen. Die Messung des pH-Werts hatte ergeben, dass die Einstellung über die Vorlage mit Natronlauge im Doppelmantelgefäß schwierig war. Eine mögliche Problembehebung wäre das

kontinuierliche Dosieren der Natronlauge mit einer Pumpe. Einige Versuche zeigten, dass diese Variante der pH-Wert Einstellung für einen kontinuierlichen Prozess ungeeignet war. Letztendlich wurde ein Versuch (EA 92) mit einer Pufferlösung aus $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ durchgeführt. Die Pufferlösung war für einen pH-Wert 10,25 geeignet, und es wurde entsprechend dem berechneten Bromwasserstoff-Verbrauch eine bestimmte Menge an Pufferlösung im Doppelmantelgefäß vorgelegt. Dieser Versuch brachte nicht den erwünschten Erfolg.

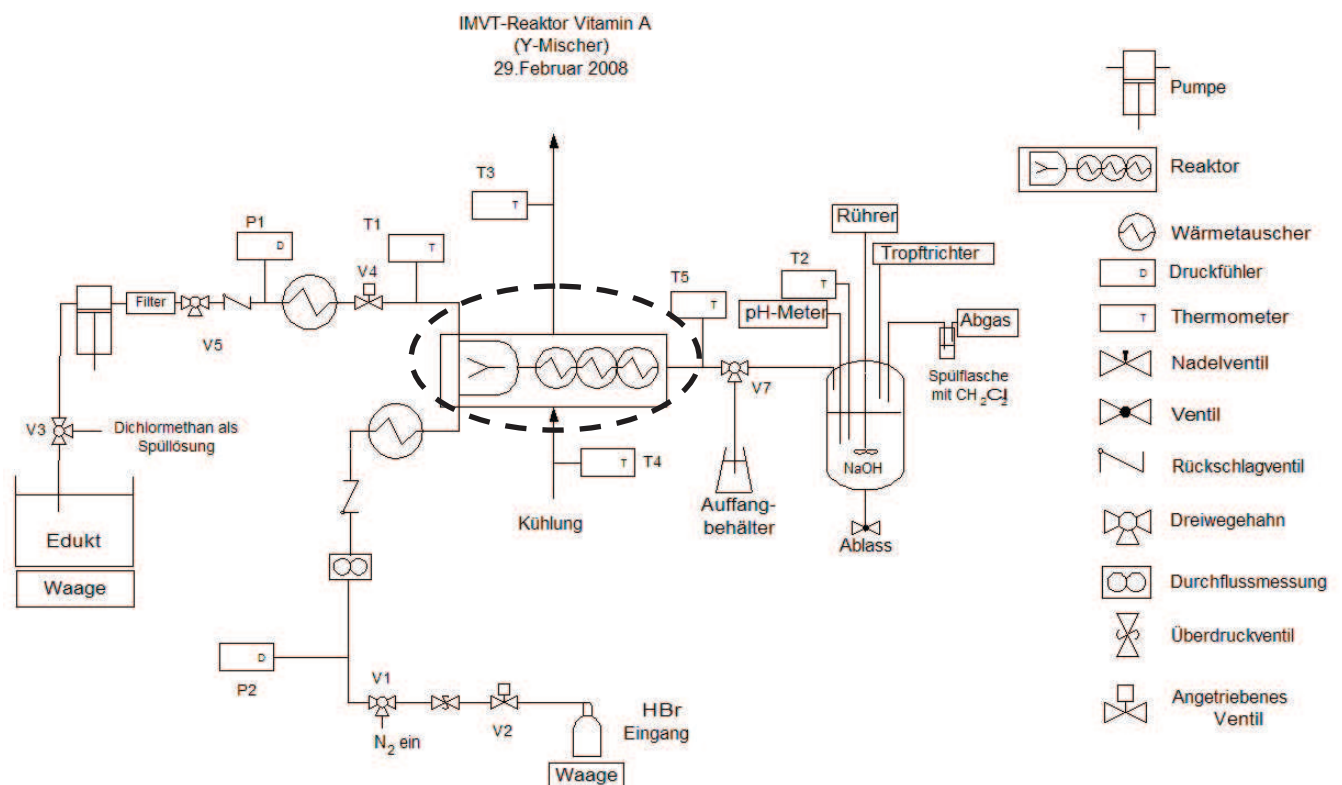


Abbildung 64: Fließschema E der Bromierungsanlage (IMVT-Mikroreaktor)

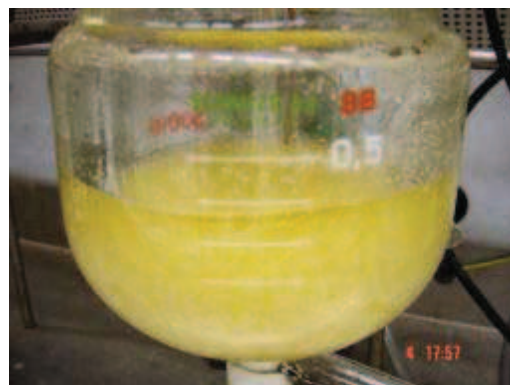


Abbildung 65: Reaktionsgemisch

Einige Versuche wurden nicht zur Auswertung herangezogen. Hierbei handelte es sich um Versuche, welche aus anlagentechnischen Gründen Probleme bereiteten. In Tabelle 7 sind diese Versuche mit einer kurzen Beschreibung der jeweiligen Bedingungen aufgelistet.

Versuchsnummer	Zweck	Bemerkung
EA 31	Ausbildung eines Fallfilms	MR überflutet
EA 32	Untersuchung von verschiedenen Volumenströme mit Methylenchlorid (2 ml/min; 3 ml/min und 4 ml/min)	MR überflutet bei 2 und 3 ml/min 4 ml/min funktioniert ohne Probleme
EA 34	Versuch mit Bromwasserstoff	MR überflutet; Gasblasen im Siphon zu sehen.
EA 35	Versuch mit Bromwasserstoff	Versuchsanlage verblockt; Bromwasserstoff Verbrauch unbekannt!
EA 36	Versuch mit Bromwasserstoff	MR überflutet; Gasblasen im Siphon zu sehen; Nadelventil V 5 komplett geöffnet, damit wieder alles abläuft!
EA 37	Versuch mit Bromwasserstoff	Messung von Bromwasserstoff problematisch, kein plausibler Wert vorhanden.

Tabelle 7: nicht ausgewertete Versuche

4.2.5.2. Betrieb der Versuchsanlage

In diesem Abschnitt soll die Betriebsweise der Versuchsanlage zur Bromierungsreaktion beschrieben werden. Die Betriebsweise wird anhand des Fließschemas E in Abbildung 64 nachfolgend für alle verwendeten Versuchsanlagen erläutert.

Die Zeitspannen zur Umschaltung von Stickstoff auf Bromwasserstoff wurden den entsprechenden Volumenströme der Acetren-Lösung angepasst. Damit sollte das zeitgleiche Erreichen beider Ströme im Mikroreaktor gewährleistet werden. Das Sammeln der Reaktionslösung erfolgte nach der dreifachen bis vierfachen Verweilzeit der Acetren-Lösung in der Anlage.

4.2.5.2.1. Anfahren der Anlage

- Einschalten der Thermostaten und des Prozessleitsystems
- Einschalten der Edukt-Pumpe und spülen der Flüssigseite der Versuchsanlage mit Dichlormethan
- Gewünschte Natronlauge in das Doppelmantelgefäß nach dem Mikroreaktor vorlegen
- Ventil V 1 öffnen und Versuchsanlage mit Stickstoff fluten
- Versuchsanlage optisch auf Undichtigkeit überprüfen und anschließend mit Leckagespray kontrollieren
- Einstellen des gewünschten Drucks
- Umschalten der Edukt-Pumpe am Ventil 3 auf Aceten-Lösung bei Erreichen der gewünschten Temperaturen und Drücke
- Öffnen der Bromwasserstoff-Druckflasche
- Eventuell Einschalten der Natronlauge-Pumpe

4.2.5.2.2. Stationärer Betrieb

- Laufende Kontrolle der Temperatur und der Drücke
- Kontrolle der Pumpentätigkeit oder Volumenströme im Intervall von 5 Minuten
- Kontrolle und Notizen von Waagenwert der Bromwasserstoff-Druckflasche oder Massendurchflussmesser am Prozessleitsystem überprüfen und nachregeln.
- Bei konstanten Betriebsbedingungen Ventil V 7 nach Durchlaufen der dreifachen bis vierfachen Verweilzeit in Richtung Doppelmantelgefäß drehen und die Reaktionslösung bei unauffälligem Versuchsverlauf mindestens 30 Minuten lang sammeln. Im Anhang ist die jeweilige Versuchsdauer pro Versuch zu sehen.
- Probenahme nach entsprechenden Reaktionszeiten im Doppelmantelgefäß

4.2.5.2.3. Abfahren der Anlage

- Ventil V 7 umschalten auf Auffangbehälter
- Bromwasserstoff-Druckflasche schließen
- Eventuell Natronlauge-Pumpe ausschalten
- Ventil V 1 in Richtung Stickstoff drehen und Ventil 3 in Richtung Dichlormethan und Versuchsanlage mit einem Liter Dichlormethan spülen. Anschließend mit zwei Liter destilliertem Wasser die Versuchsanlage spülen
- Abschalten des Thermostaten für den Mikroreaktor
- Abschalten des Prozessleitsystems
- Entsorgung der Reinigungslösung im Auffangbehälter
- Entsorgung der Reaktionslösung nach Beendigung des Versuchs
- Ausschalten aller Thermostaten an der Versuchsanlage

4.2.5.3. Analytik

4.2.5.3.1. Probenentnahme und Probenbereitung

Zunächst wurde eine Probe nach entsprechenden Rührzeiten aus dem Doppelmantelgefäß entnommen (siehe Anhang). Eine mehrfache Beprobung des jeweiligen Versuchs wurde um einen Buchstaben nach der Versuchsbezeichnung ergänzt, wie EA 53A oder EA 53B. Hierbei handelte es sich um unterschiedliche Reaktionszeiten im Doppelmantelgefäß. Eine Probe von 0,7 ml wurde zur Analytik aus der organischen Phase entnommen und eine HPLC-Messung durchgeführt. dabei erhielt man folgende HPLC-Flächenprozentage für EA 66 (siehe Tabelle 8).

Die Bestimmung von HPLC-Gewichtsprozentage der jeweiligen Probe wurde wie folgt durchgeführt. Hierbei soll exemplarisch für EA 71 die Vorgehensweise erläutert werden. Zunächst wurde Dichlormethan aus dem Produktgemisch EA 71 am Rotationsverdampfer bei 25 °C abrotiert. Dabei wurden 292,53 g von EA 71 eingesetzt und man erhielt nach dem Einrotieren 34,78 g Rotationsrückstand von EA 71 (siehe BW 81).

4.2.5.3.2. HPLC-Messung und Auswertung

Die HPLC-Messungen wurden mit folgender Säule und den aufgelisteten Parametern und Lösungsmitteln durchgeführt:

Methoden Info: PC-1101-001 Gehalt Vitamin A-Acetat

Säule: Grom-Sil 800DS-2 FE, 250 x 4, 6mm, 3 μ , Int.Nr.:410

Eluent: 2% Dioxan, 18% H₂O, 11% 2-Propanol, 69 % Acetonitril (v/v), isokratisch

Volumenstrom: 1,3 ml/min, (ca. 220 bar) Temperatur: 25 °C

Detektion: 1-12 min 215 nm, 12-26 min 326 nm

Sample Info: in Ethanol, 100 μ l/25 ml

Retentionszeit [min]	HPLC-Flächenprozent [%]	Substanz
6,420	0,0612	HMA
10,424	0,4450	HDA
10,705-16,703	17,8090	Vitamin A-retro-Acetat
17,499	11,2289	Vitamin A-cis-Acetat
18,645	68,7967	Vitamin A-trans-Acetat

Tabelle 8: HPLC-Daten aus dem Versuch EA 66

Alle Signale $\geq 0,50$ Flächenprozent wurden hier aufgelistet.

Alle Signale zwischen HDA und Vitamin A-cis-Acetat wurden addiert und als Vitamin A-retro-Acetat Verbindung bezeichnet.

Die Berechnung erfolgte nach folgender Gleichung (siehe Formel 41):

$$\frac{\text{Amount [\%] Vitamin A-trans-Acetat} \times \text{Area[\%] gesucht}}{\text{Area [\%] Vitamin A-trans-Acetat}} = \text{Amount [\%] gesucht}$$

Formel 41: Berechnung der Vitamin-A-Acetat Menge

Im Anhang ist ein HPLC-Eluationsdiagramm exemplarisch angeführt. Dafür wurde Versuch EA 90B ausgewählt. Die Pufferlösung wurde mit Na₂CO₃/NaHCO₃ gemäß bekannter Literaturvorschriften angesetzt [69].

4.3. Methylierung

4.3.1 Aufgabenstellung

4,6-Diamyl-2-methylresorcinol (DAMR) wird in der Industrie für verschiedene Produkte, wie Haarfärbemittel und Kosmetika verwendet. DAMR wurde von DSM in Linz (A) zuletzt in einem diskontinuierlichen Prozess hergestellt. Hierbei wird 4,6-Diamylresorcinol (DAR) mit einem größeren Überschuss an Methylbromid umgesetzt. Aufgrund der hohen Preise für Methylbromid birgt dieser Produktionsschritt ein großes Einsparpotential. Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob die Methylierung in einem kontinuierlichen Prozess durchführbar ist. Dazu sollten sowohl ein IMVT-Mikroreaktor als auch ein Heatric-Mikroreaktor eingesetzt werden. Ziel war die Steigerung der Produktivität sowie eine Kostensenkung durch geringeren Verbrauch von Methylbromid.

4.3.2. Synthese von 4,6-Diamylresorcinol und 4,6-Diamyl-2-methylresorcinol

Ausgehend von 1,3-Dihydroxybenzol (Resorcinol) und 2-Methyl-2-buten (Isoamylen) wurde zunächst 4,6-Diamylresorcinol (DAR) hergestellt (Abbildung 66) ^{[65], [66]}. Die Amylgruppen in 4 und 6 Position dienen als Schutz, um eine Reaktion an diesen Positionen bei der anschließenden Methylierung zu verhindern.

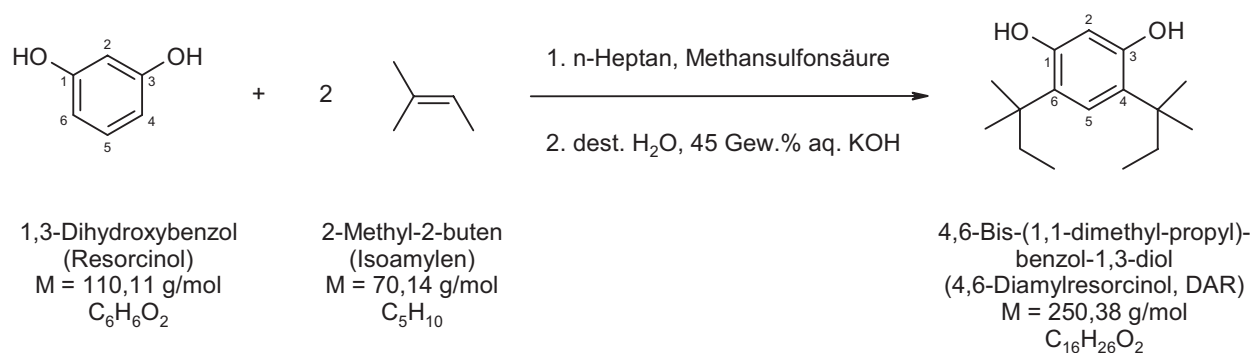


Abbildung 66: Reaktionsschema zur Herstellung von 4,6-Diamylresorcinol (DAR)

Bekannte Nebenprodukte sind monoamyliertes Resorcinol **(A)** und Polyamylen **(B)** aus der Polymerisierungsreaktion von Isoamylen (siehe Abbildung 67).

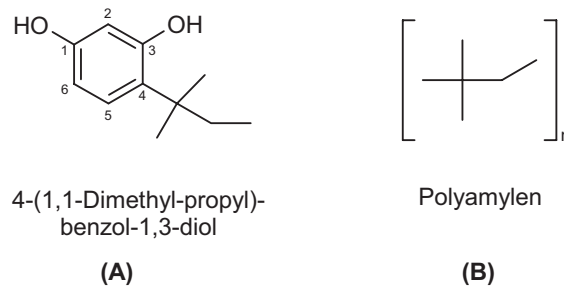


Abbildung 67: Mögliche Nebenprodukte aus der Herstellung von DAR

Im nächsten Schritt wurde unter Verwendung von Methylbromid die Position 2 methyliert (Abbildung 68).

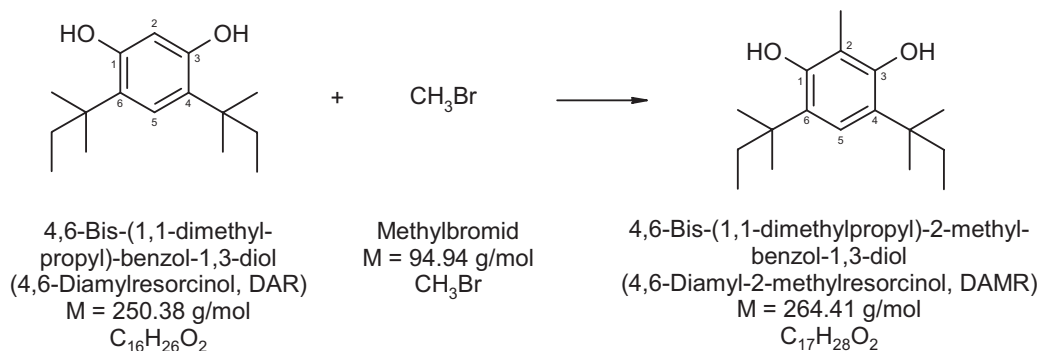


Abbildung 68: Reaktionsschema zur Herstellung von 4,6-Diamyl-2-methylresorcinol (DAMR)

Die Methylierung von DAR zu 4,6-Diamyl-2-methylresorcinol (DAMR) kann verschiedene Nebenprodukte erzeugen. Bei Nebenprodukt **(C)** in Abbildung 69 handelt es sich um ein O-methyliertes DAR, welches das Hauptnebenprodukt (HNP) darstellt. Die Verbindung **(D)** entstand durch die Methylierung des Nebenprodukts **(A)**, dabei wurde monoamyliertes Resorcinol zweifach methyliert. Durch Hydrolyse von Methylbromid entstand Methanol **(E)**, während Dimethylether **(F)** durch die Reaktion von Kaliumhydroxid und Methylbromid gebildet wurde.

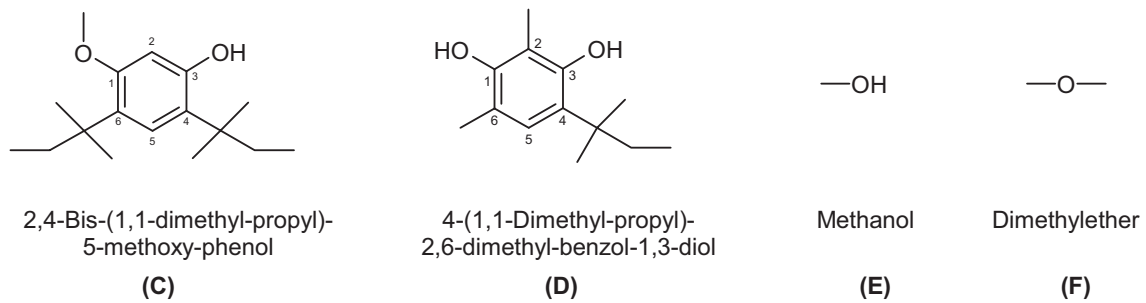


Abbildung 69: Eventuell auftretende Nebenprodukte im Methylierungsschritt

4.3.3. Herstellung nach dem Batch-Verfahren

Im Laborverfahren und in der Produktion wird DAR im Batch-Verfahren hergestellt. Die Apparatur (Abbildung 70) hierfür sieht wie folgt aus:

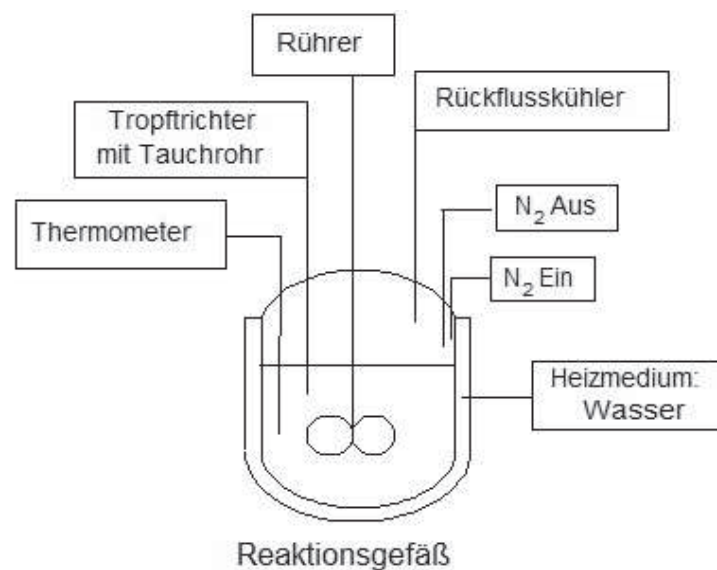


Abbildung 70: Apparatur zur Herstellung von 4,6-Diamylresorcinol (DAR)

Eine Beschreibung zur Herstellung von DAR befindet sich im Kapitel Experimenteller Teil. Die Methylierung von DAR erfolgt nach dem Batch-Verfahren. Bei 43 bis 45 °C wird aus einem Druckcontainer über ein Tauchrohr Methylbromid in das Reaktionsgefäß eingeleitet (siehe Abbildung 71). Die Reaktionsgeschwindigkeit der Methylierung bei Temperaturen unterhalb von 35 °C verläuft langsam. Oberhalb einer Temperatur von

45 °C wird vermehrt Methylbromid verbraucht. Es entsteht daher mehr O-methyliertes DAR (HNP). Die Menge an Methylbromid ist im Laborverfahren optimiert und beträgt 1,71 Mol-Äquivalente bezogen auf eingesetztes DAR. Die Kennzahlen nach dem Batch-Verfahren im Labor sind in Tabelle 9 dargestellt.

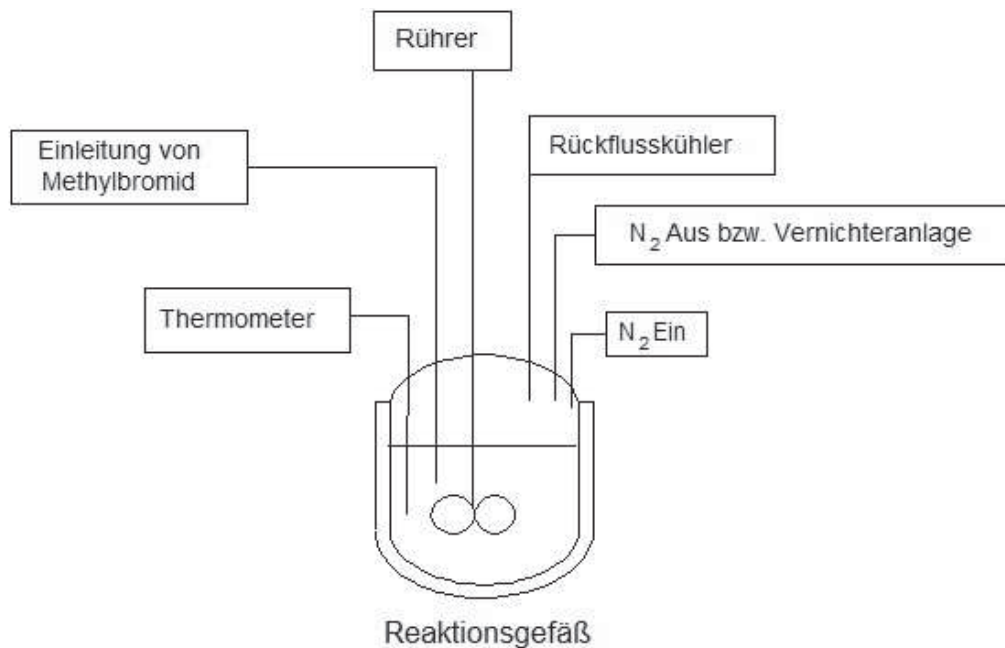


Abbildung 71: Apparatur zur Herstellung von 4,6-Diamyl-2-methylresorcinol (DAMR)

4.3.4. Herstellung nach dem Mikroreaktor-Verfahren

Der Methylierungsschritt bei der Herstellung von 4,6-Diamyl-2-methylresorcinol (DAMR) sollte mit einer mikroverfahrenstechnischen Laborversuchsanlage in einem kontinuierlichen Prozess durchgeführt werden. Auf Grund der guten Erfahrungen mit dem IMVT-Mikroreaktor bei Flüssigphasen-Reaktionen wurde dieser zusammen mit einem Y-Mischer getestet^{[48], [67]}. Auch mit einem Heatic-Mikroreaktor sollten Experimente durchgeführt werden.

Die Methylierung im Batch-Verfahren benötigt einen Überschuss an Methylbromid (siehe Tabelle 9). Aus Kostengründen sollte dieser Überschuss bei der Herstellung von DAMR mittels Methylbromid so gering wie möglich gehalten werden.

Versuchsnummer	Reaktionszeit	Mol-Äquivalente Methylbromid zu DAR	DAMR-HNP-Verhältnis	DAMR	HNP	DAR
	[min]			GC-FL.[%]	GC-FL.[%]	GC-FL.[%]
BUR 2369-4	360	1,71	4,2:1,0	64,39	14,92	5,42

Tabelle 9: Kennzahlen nach dem Batch-Verfahren

4.3.4.1. Vorstudien

Die Erfahrungen aus dem diskontinuierlichen Prozess wurden gesammelt und ausgewertet. Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse wurde eine Versuchsanlage entwickelt. Diese wurden nach Gesichtspunkten der Sicherheit, Produktivität, ökologischen und ökonomischen Vertretbarkeit validiert und erweitert.

Zu Beginn wurden die Daten zur Umsetzung von 4,6-Diamylresorcinol (DAR) mit Methylbromid in einer mikroverfahrenstechnischen Anlage ermittelt. Hierfür wurde Versuchsnummer BUR 2369-4 (DSM-interne Versuchsprotokollnummer) des Batch-Verfahrens herangezogen (siehe Tabelle 9) ^[68].

4.3.4.2. Allgemeine Beschreibung der Versuchsanlage

In Abbildung 72 sind die wichtigsten Anlagenteile der mikroverfahrenstechnischen Versuchsanlage skizziert. In einem Abzug, zukünftig als Reaktionsabzug bezeichnet, befanden sich der Mikroreaktor, die Methylbromid-Druckflasche, der Reaktionsgemischbehälter und die Vernichteranlage für überschüssiges Methylbromid (Abbildung 78). Im benachbarten Abzug befand sich die basische Eduktlösung (DAR-Lösung). Diese wurde mit einem Wärmetauscher temperiert und mit Hilfe einer Ismatec-Pumpe mit Stahlkopf in den Mikroreaktor befördert (Abbildung 73). Nach der Reaktion im Mikroreaktor wurden Proben entnommen und analysiert. Ein Doppelmantelgefäß nach dem Mikroreaktor diente als Sammelbehälter für das Reaktionsgemisch.

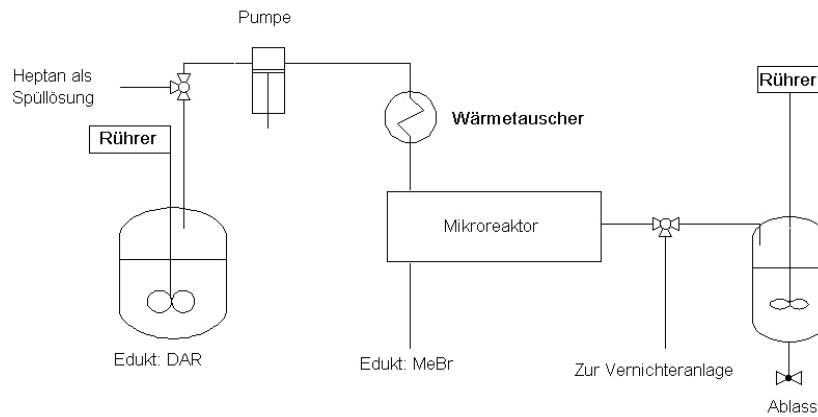


Abbildung 72: Schematische Darstellung der Methylierungsanlage

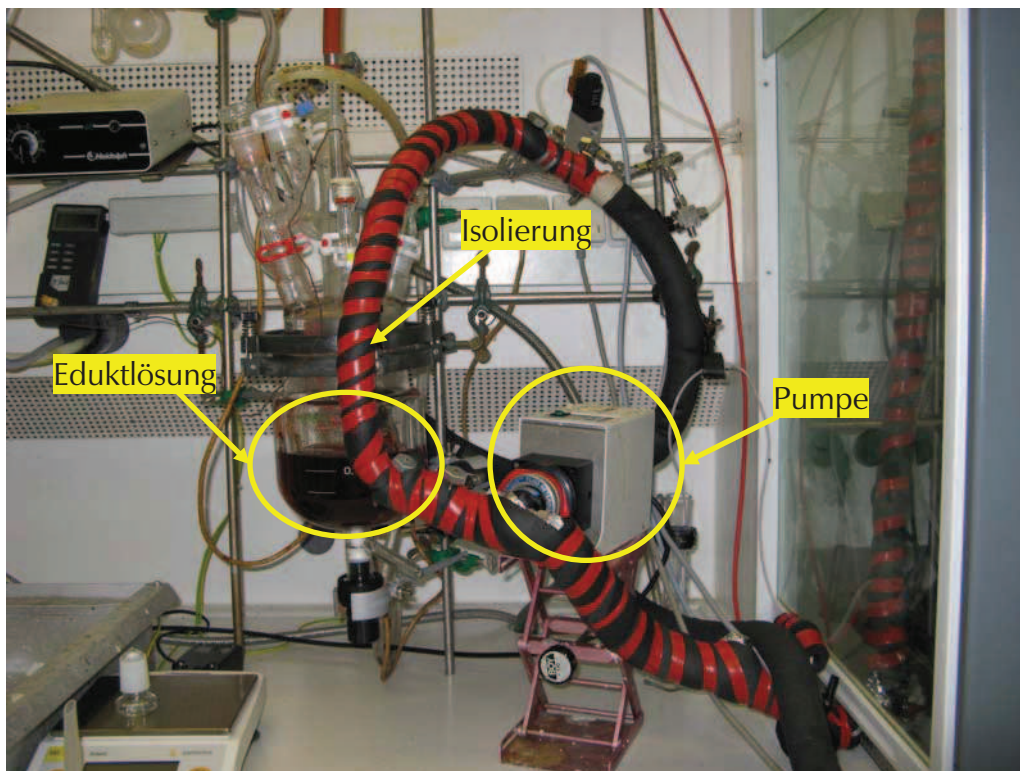


Abbildung 73: Foto der DAR-Lösung inklusive Isolierung und Pumpe

Der IMVT-Mikroreaktor in Abbildung 78 wurde gegen Ende der Versuchsreihen durch einen Heatic-Mikroreaktor H1290A (*R1 Single Reactor*) (siehe Abbildung 130) ersetzt.

In Abbildung 74 ist die Apparatur zur Vernichtung von überschüssigem Methylbromid aus der Reaktion zu sehen. Die Apparatur befindet sich im gleichen Abzug wie der Mikroreaktor und die Methylbromid-Druckflasche, um kurze Wege zur Vernichteranlage zu gewährleisten (siehe Abbildung 75).

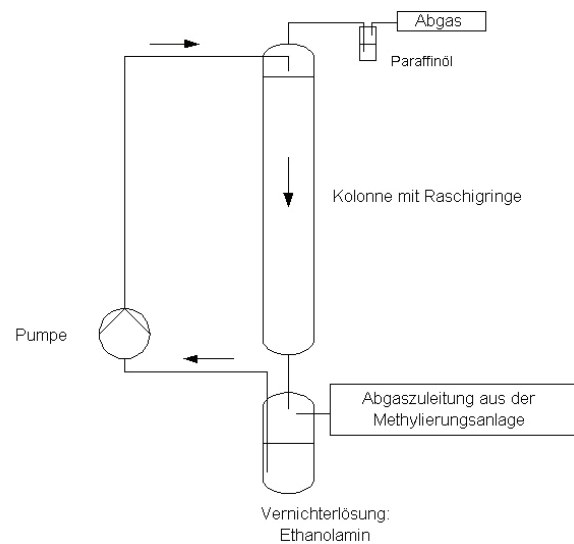


Abbildung 74: Apparatur zur Vernichtung von Methylbromid

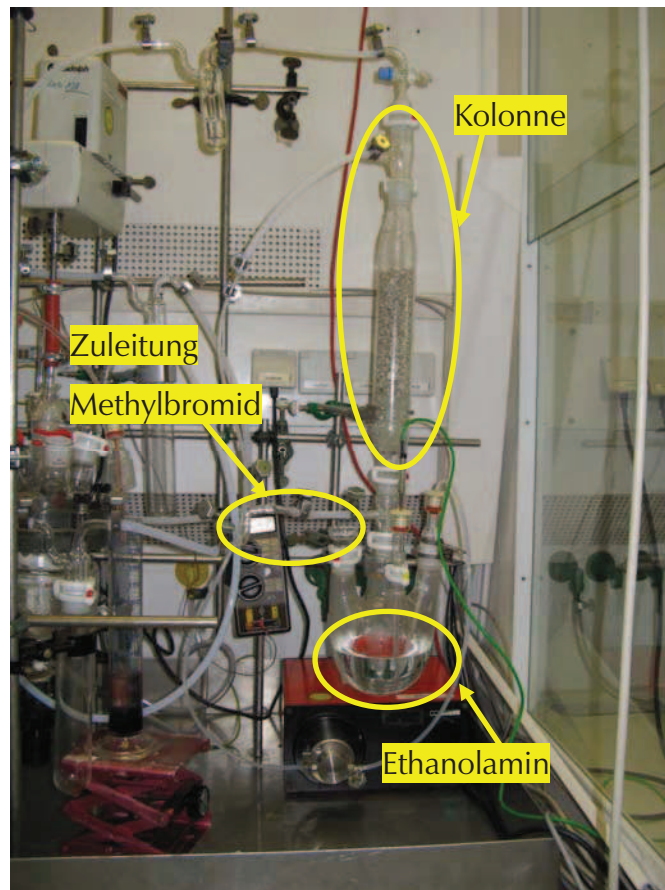


Abbildung 75: Foto der Methylbromid-Vernichteranlage

Auf Grund der Toxizität des Methylbromids sollten die Verbindungstücke an der Versuchsanlage absolut dicht sein. Um dies zu gewährleisten, musste das von der Firma Lüdi mit konischer Tülle gelieferte Dosierventil (HL-Nr. 70689) gegen eine zöllige Einschraubverschraubung (Firma Swagelok) mit Außengewinde (Seriennummer: 12060615) am Druckflaschenventil ausgetauscht werden (siehe Abbildung 76). Nach der

Erneuerung des Austrittsstutzens wurde das Ventil einer Druckprobe mit Wasser von der Firma Chemserv in Linz (A) unterzogen. Nach der Dichtigkeitsprüfung konnte dieses Ventil ohne Sicherheitsbedenken in die Versuchsanlage eingebaut werden.

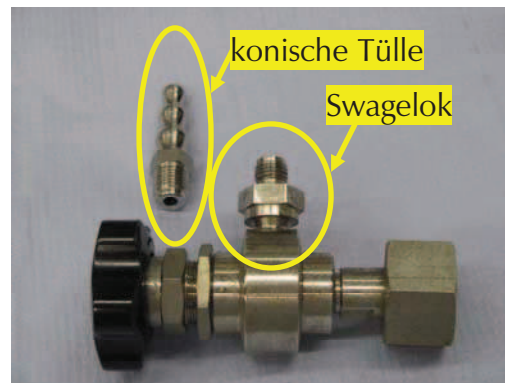


Abbildung 76: Dosierventil mit Swagelokverschraubung und konische Tülle

4.3.4.3. Herstellung der Eduktlösung

Mit der Versuchsanlage sollte die Eduktlösung (DAR-Lösung) kontinuierlich hergestellt werden. Lösung 1 bestand aus 1,3-Dihydroxybenzol und 2-Methyl-2-buten und Lösung 2 aus einer 45 Gew. % Kaliumhydroxid-Lösung. Diese Lösungen sollten mit Pumpen in das Edukt-Doppelmantelgefäß befördert werden. Die so hergestellte DAR-Lösung musste mit einer weiteren Pumpe zum IMVT-Mikroreaktor befördert werden. Methylbromid sollte in der Versuchsanlage als Flüssigkeit bis zum IMVT-Mikroreaktor gepumpt werden. Der Transport von Flüssigkeiten erfordert keinen größeren Aufwand in der Produktion, weshalb man sich hier für diese Variante entschied. Die Methylbromid-Druckflasche wurde über Kopf gehängt, damit Methylbromid als Flüssigkeit befördert werden konnte (siehe Abbildung 78). Pumpe 1 und Pumpe 2 waren Encynova Pumpen. Hier diente die Pumpe 2 zur Spülung der Anlage mit Heptan. Pumpe 1 förderte während des Versuchs zuerst Methylbromid und im Anschluss daran Heptan. Im folgenden Fließschema sind die entsprechenden Anlagenteile zu sehen (siehe Abbildung 77).

Die basische Eduktlösung (DAR-Lösung) wurde im Batch-Verfahren produziert, da die Realisierung eines kontinuierlichen Verfahrens problematisch war.

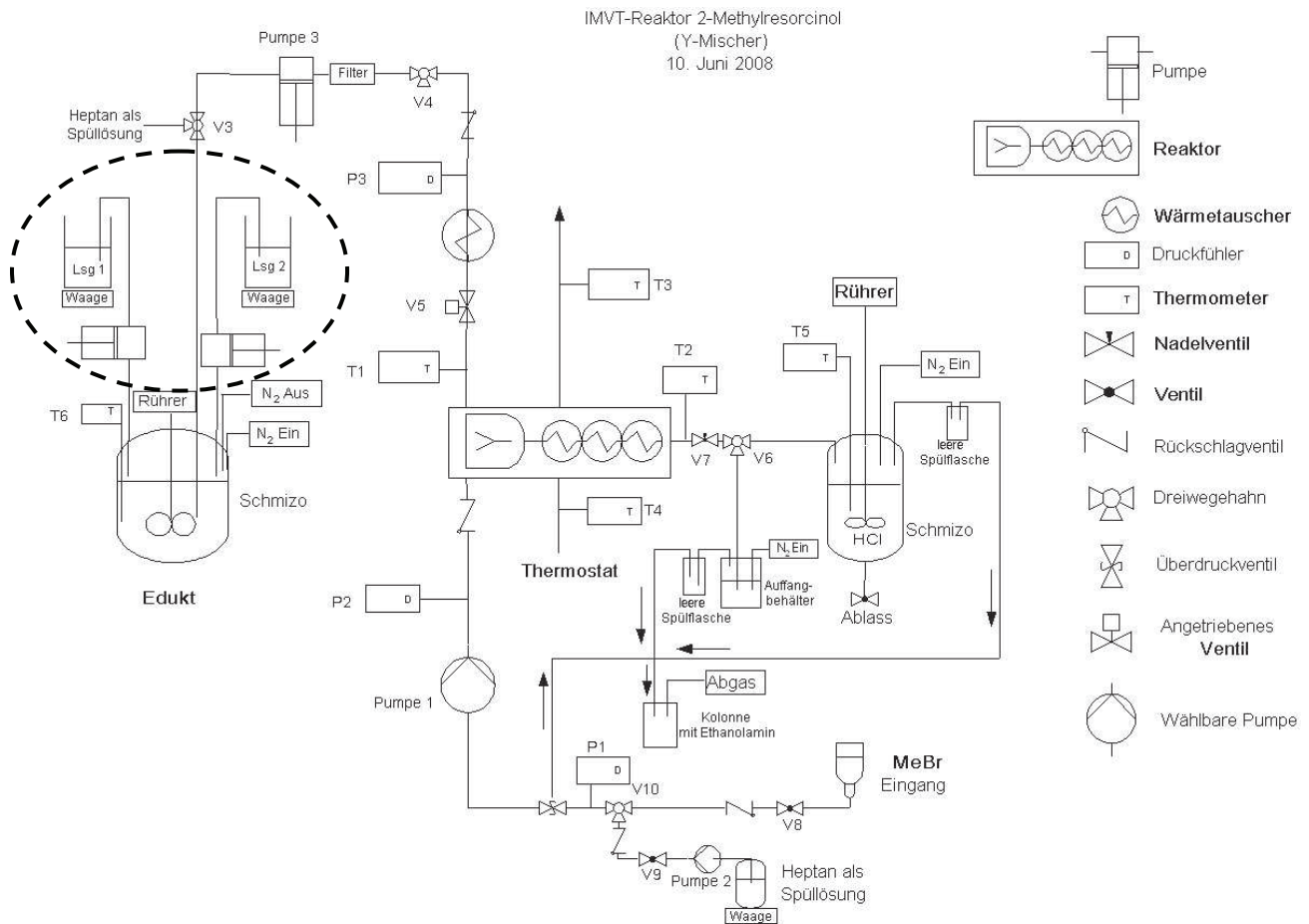


Abbildung 77: Fließschema der geplanten Methylierungsanlage

Folgende Vorgehensweise sollte bei der Herstellung beachtet werden. Zunächst sollte während des Chargierens die Temperatur zwischen 20-40 °C gehalten werden, da 2-Methyl-2-buten einen Siedebereich von 37-38 °C bei Normaldruck besitzt. Die erforderliche Reaktionszeit von zwei Stunden nach dem Einleiten von 2-Methyl-2-buten war ein weiterer Nachteil der kontinuierlichen Fahrweise. Zusätzliche Probleme bereiteten das Ausflocken und das Stocken der Lösung nach dem Hinzufügen von destilliertem Wasser. Rühren war nicht möglich, nur das Hinzufügen von 45 Gew. % Kaliumhydroxid brachte die feste Masse in Lösung. Auf Grund dieser Probleme wurde die in Abbildung 77 gezeigte Anlage im gekennzeichneten Bereich modifiziert.

Zunächst wurde die Eduktlösung (DAR-Lösung) in einer separaten Apparatur hergestellt (Abbildung 70). Auf Grund der Luftempfindlichkeit der DAR-Lösung fand das Umfüllen unter Argonatmosphäre statt. Die Anlage (siehe Abbildung 79) wurde somit ausschließlich zur Methylierung von DAR genutzt.

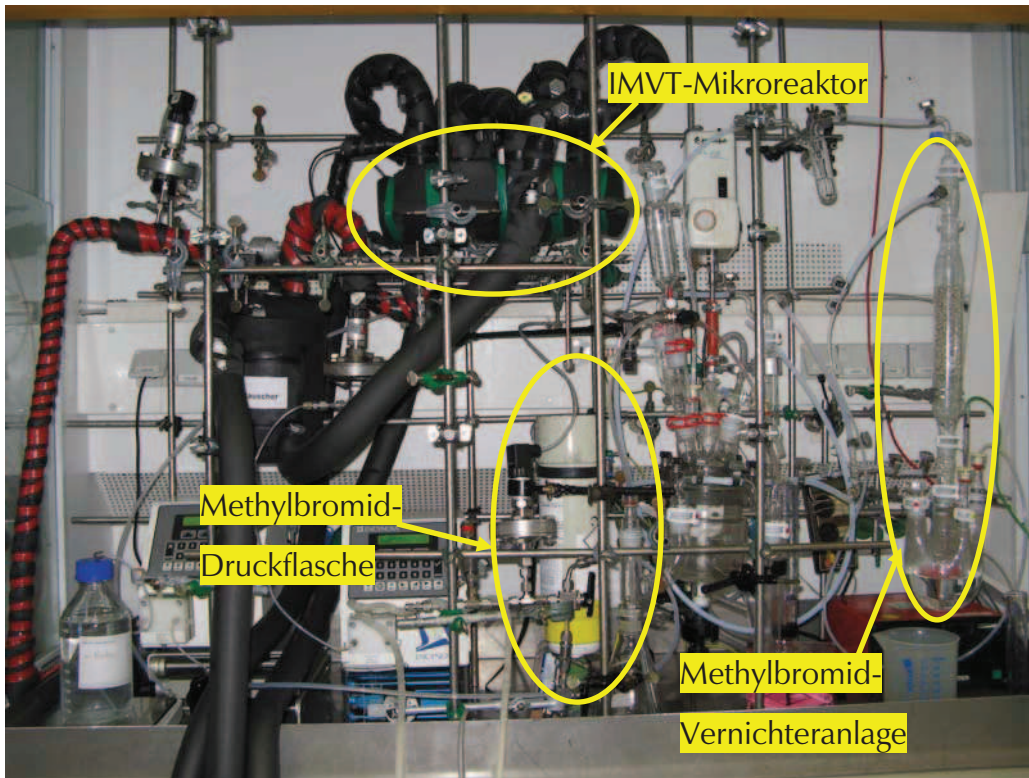


Abbildung 78: Foto vom Reaktionsabzug (Methylbromid als Flüssigkeit)

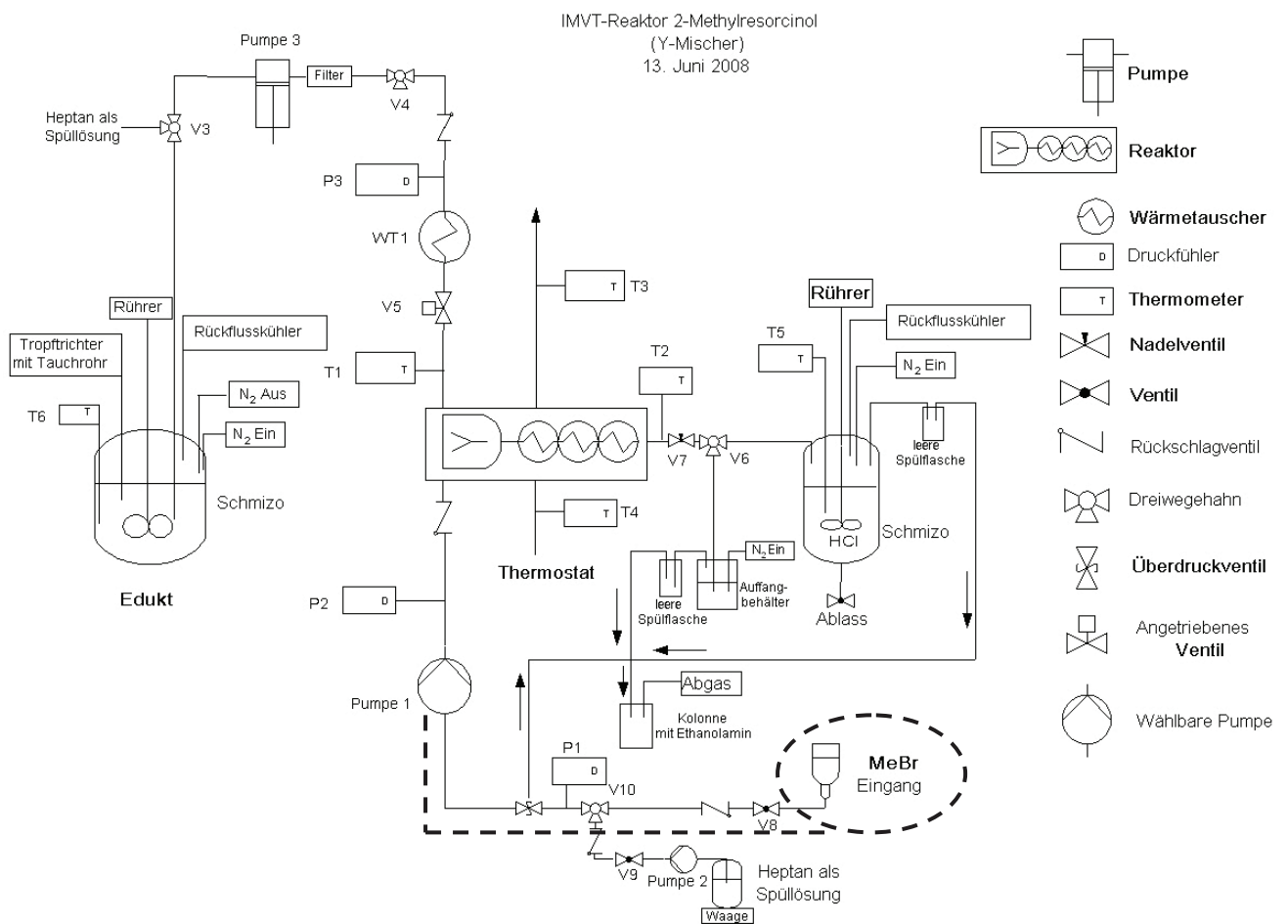


Abbildung 79: Fließschema A der Methylierungsanlage für DAR

4.3.4.4. Ergebnisse der Flüssig-Flüssig-Versuchsanlage

Anhand der Daten aus Tabelle 9 wurden die Bedingungen für die ersten Versuche wie folgt festgelegt:

Versuchsnummer	DAR-Lösung	Methylbromid	Verbrauch DAR	Verbrauch Methylbromid	Mol-Äquivalente MeBr zu DAR
	[ml/min]	[ml/min]	[mmol]	[mmol]	
EA 95	5	0,577	186,69	315,42	1,69
EA 98	5	1,000	187,33	546,66	2,92

Tabelle 10: Betriebsbedingungen für die Flüssig-Flüssig-Anlage anhand eines Versuchs

Pro Versuch wurden 30 Minuten Reaktionszeit nach der ersten Probenentnahme veranschlagt. Anhand der Fördermenge konnte der Verbrauch an DAR und Methylbromid berechnet werden (siehe Tabelle 10 und Tabelle 11). Die ersten Versuche mit der Anlage in Abbildung 79 zeigten, dass die Förderung von Methylbromid als Flüssigkeit einige Probleme bereitet. So wurde an Pumpe 1 nach einigen Minuten Versuchsdauer eine sichtbare Leckage festgestellt. Im Pumpenkopf erhitze sich Methylbromid, dabei wurde ein Teil als Dampf durch die Anlage gefördert. Der Rest gelangte als Flüssigkeit durch den Pumpenkopf nach außen. Die Fördermenge konnte daher nicht exakt bestimmt werden. Deshalb wurde die Methylbromid-Leitung (schwarze Linie in Abbildung 79) von der Methylbromid-Druckflasche bis zur Förderpumpe 1 mit Kaiflex isoliert, um Methylbromid (Siedepunkt 4 °C) flüssig zu halten.

Dazu wurden unterhalb der Isolierung zur Temperierung der Methylbromid-Rohrleitung Silikon-Schläuche angebracht. Während des Versuchs wurde das Kühlmedium im Wärmetauscher bei -17 °C gehalten. Trotz dieser Maßnahmen konnte das Problem mit der Förderung von flüssigem Methylbromid nicht behoben werden. Daher wurde das Konzept geändert und Methylbromid als Dampf in den IMVT-Mikroreaktor geleitet (siehe Abbildung 80).

4.3.4.5. Ergebnisse der Gas-Flüssig-Versuchsanlage

Die Flüssig-Flüssig-Versuchsanlage wurde umgebaut und die erforderlichen Parameter berechnet. In Tabelle 11 sind die unterschiedlichen Fördermengen für DAR-Lösung und Methylbromid dargestellt. Die restlichen Daten befinden sich im Anhang.

Versuchsnummer	DAR-Lösung	Methylbromid	Verbrauch DAR	Verbrauch Methylbromid	Mol-Äquivalente MeBr zu DAR
	[ml/min]	[l/min]	[mmol]	[mmol]	
EA 104	4,0	0,225	146,21	276,48	1,89
EA 113	2,5	0,225	92,97	276,48	2,97
EA 114	1,5	0,225	55,78	276,48	4,96
EA 160	6,0	0,225	221,60	276,48	1,25
EA 187	7,0	0,225	259,25	276,48	1,07

Tabelle 11: einige Kennzahlen für die Gas-Flüssig-Anlage

Nach dem Umbau wurde Methylbromid als Dampf gefördert (siehe Abbildung 80 und Abbildung 82)

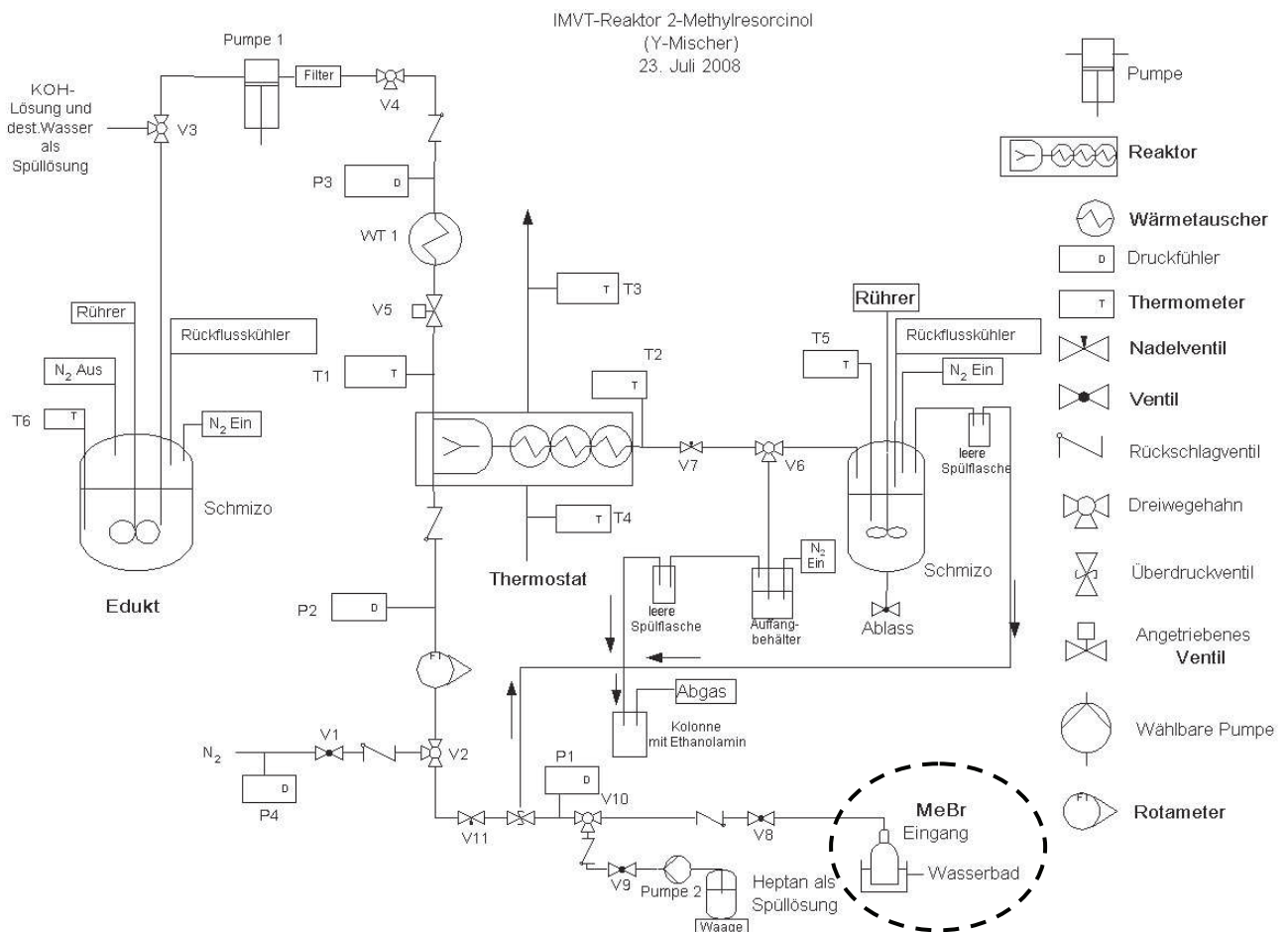


Abbildung 80: Fließschema B der Methylierungsanlage (Methylbromid als Dampf)

Zu Beginn der Versuche wurde die Druckflasche in einem Wasserbad bei einer Temperatur von 40 °C temperiert. Zusätzlich wurde die zuvor eingebaute Kühlleitung als Heizleitung verwendet. Hierzu wurde der Thermostat auf 50 °C eingestellt. Außerdem musste in die mikroverfahrenstechnische Anlage ein Rotameter zur Mengenbestimmung eingebaut werden.

In Folge des Verbrauchs an Methylbromid sank der Druck (P1) von Seiten der Druckflasche und Methylbromid kam als Flüssigkeit im Rotameter an. Die Erwärmung von Methylbromid über das Wasserbad sowie das Erhitzen des Heizmediums in den Temperierschläuchen entlang der Rohrleitungen waren nicht ausreichend um Methylbromid in der Dampfphase zu halten. Das Problem konnte mit dem Einbau eines Wärmetauschers (WT 3), wie in Abbildung 81 zu sehen ist, behoben werden.

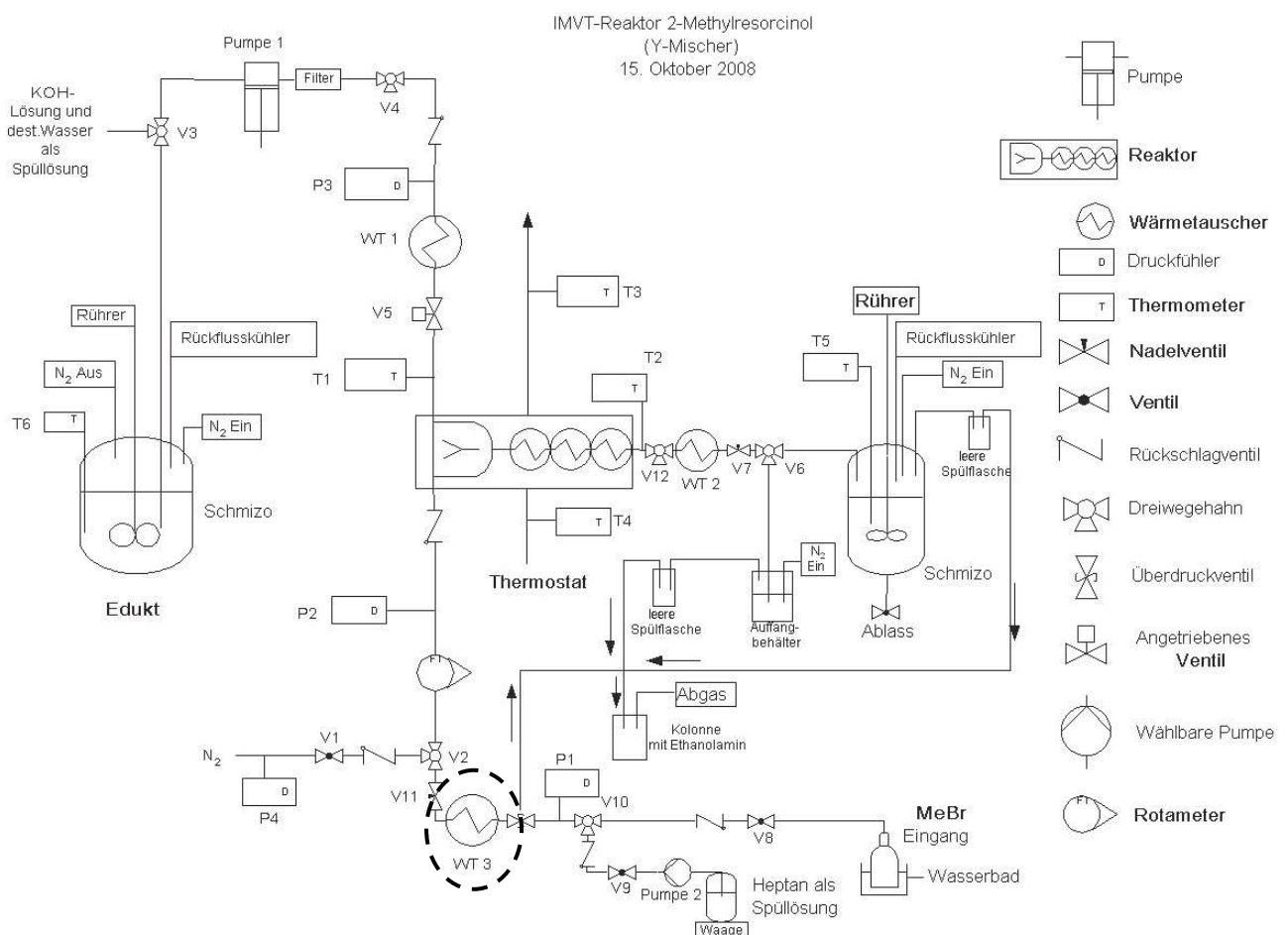


Abbildung 81: Fließschema D der Methylierungsanlage (Erwärmung von Methylbromid mit WT 3)

Die erste Probenentnahme fand direkt nach dem Mikroreaktor statt. Andere Probenentnahmestellen wurden hinzugefügt. Im Verlauf des Projekts konnte festgestellt werden, dass mehrere Wärmetauscher eingebaut werden mussten. Im Anschluss an jeden Wärmetauscher wurde eine Probenentnahmestelle angebracht. Aus dem Reaktionsgemisch im Doppelmantelgefäß wurden ebenfalls Proben zur Analyse entnommen (siehe Kapitel Experimenteller Teil). In Abbildung 83 sind die Probenentnahmestellen aus der letzten Ausbaustufe der Versuchsanlage schematisch zu sehen.

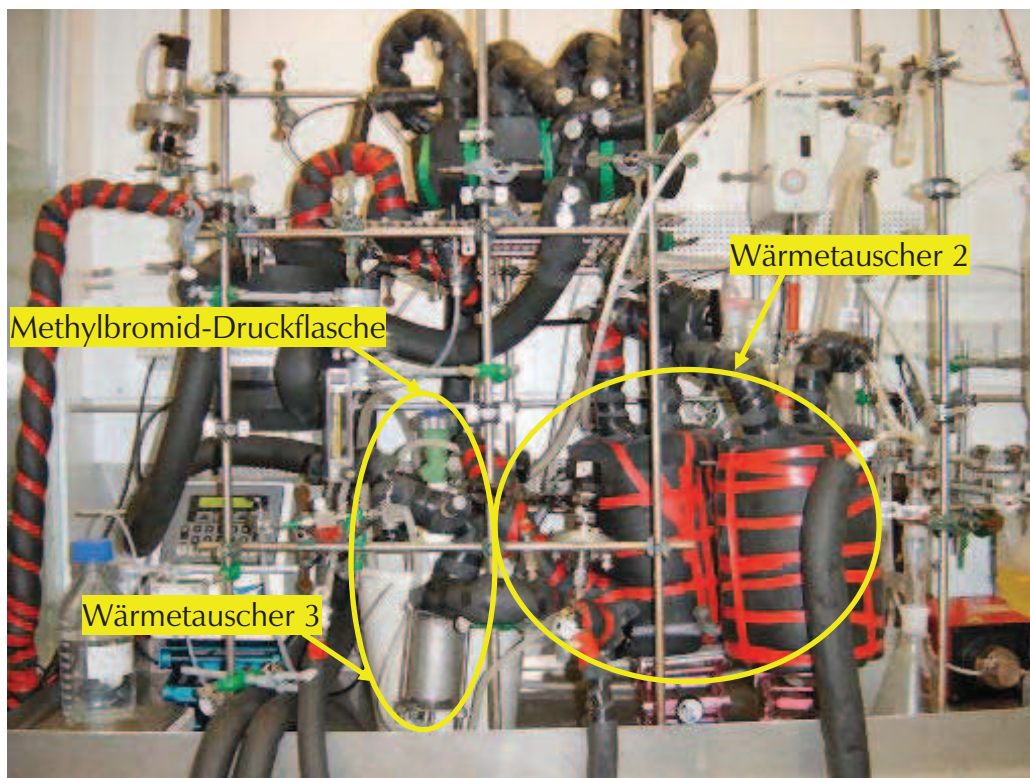


Abbildung 82: Foto vom Reaktionsabzug (Methylbromid als Dampf)

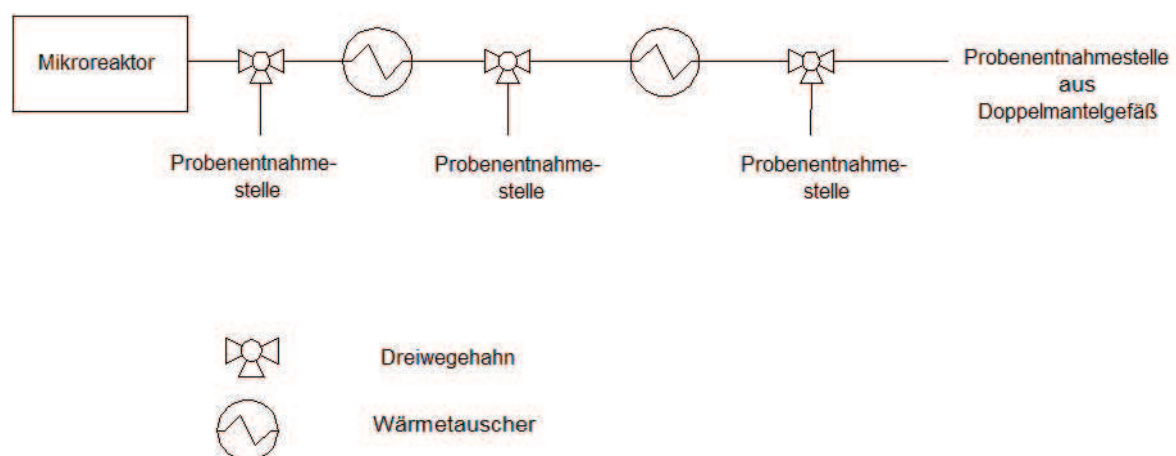


Abbildung 83: Schematische Darstellung der Probenentnahmestellen der Versuchsanlage

4.3.4.5.1. Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

Zunächst soll in diesem Abschnitt die Reproduzierbarkeit der Versuchsdaten diskutiert werden. Die Messwerte nach dem Mikroreaktor (nach MR) und nach dem Wärmetauscher WT 2a wurden innerhalb der 30 Minuten Reaktionszeit mehrfach gemessen. Hieraus konnte ein Mittelwert und eine Standardabweichung innerhalb einer Versuchsreihe errechnet werden. Die Standardabweichungen wurden für die jeweiligen Versuche in einem Diagramm in Form von Streuungsbereichen dargestellt.

Wie in Abbildung 84 ersichtlich ist, konnten die Ergebnisse aus den Versuchen EA 111 und EA 112 reproduziert werden. Die Abweichung der gemittelten DAMR GC-Flächenprozent zwischen den Versuchen betragen lediglich 1,4 % nach dem Mikroreaktor und 5,3 % nach dem Wärmetauscher (siehe Tabelle 12). Der Verlauf von den Versuchen EA 111 und EA 112 ist in Abbildung 84 dargestellt.

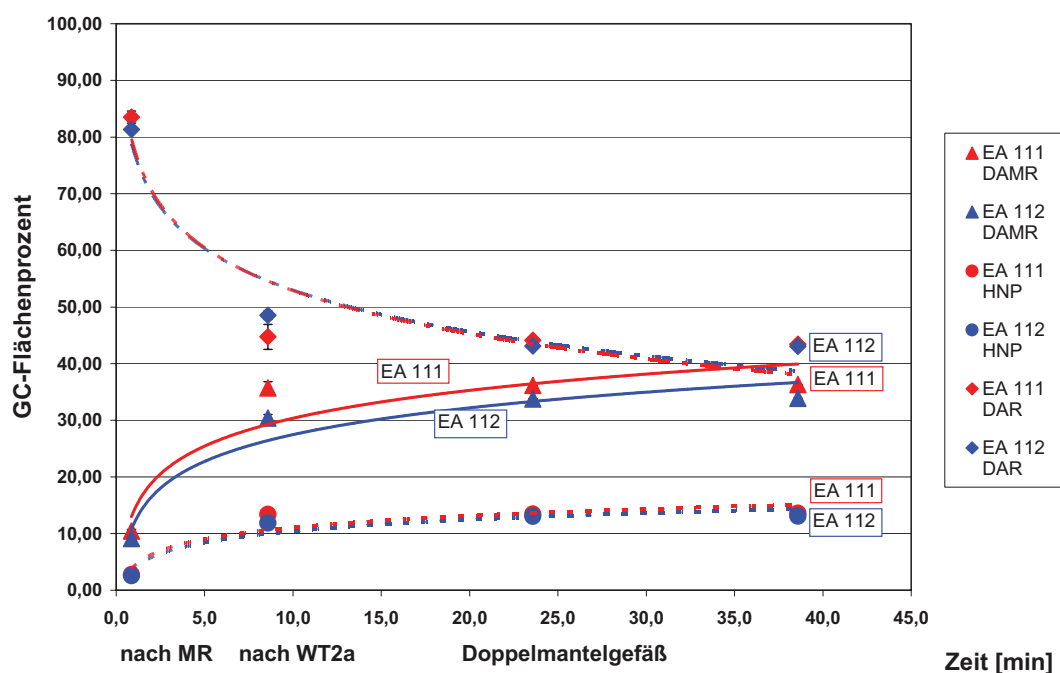


Abbildung 84: Reproduzierbarkeit der Methylierungsreaktion bei 4 ml/min (Versuche EA 111 und EA 112)

Die Reproduzierbarkeit konnte auch in den Versuchen EA 135 und EA 142 belegt werden. Der Unterschied zu den Versuchen EA 111 und EA 112 liegt in der längeren Verweilzeit, bedingt durch einen längeren Wärmetauscher WT 2b.

	Zeit	EA 111 HNP	EA 111 DAMR	EA 111 DAR	EA 112 HNP	EA 112 DAMR	EA 112 DAR
	[min]	GC-FL.[%]	GC-FL.[%]	GC-FL.[%]	GC-FL.[%]	GC-FL.[%]	GC-FL.[%]
nach MR	0,9	2,77	10,23	82,31	2,42	8,58	81,38
nach MR	0,9	2,73	10,44	84,12	2,57	9,23	80,67
nach MR	0,9	2,80	10,74	84,16	2,52	8,90	81,21
nach MR	0,9	-	-	-	2,74	9,77	82,03
Mittelwert	0,9	2,76	10,47	83,53	2,56	9,12	81,32
Standardabweichung	0,9	0,03	0,26	1,06	0,14	0,51	0,56
nach WT2a	8,6	12,83	35,04	45,78	11,88	30,55	48,33
nach WT2a	8,6	13,05	35,18	46,21	11,68	29,93	49,25
nach WT2a	8,6	14,26	36,95	42,20	11,72	30,00	49,04
nach WT2a	8,6	-	-	-	12,23	31,18	47,56
Mittelwert	8,6	13,38	35,72	44,73	11,88	30,42	48,55
Standardabweichung	8,6	0,77	1,06	2,20	0,25	0,58	0,76
Doppelmantelgefäß	23,6	13,44	36,15	44,14	13,05	33,78	43,13
Doppelmantelgefäß	38,6	13,60	36,30	43,43	13,10	33,87	43,06

Tabelle 12: Kennzahlen aus den Versuchen EA 111 und EA 112

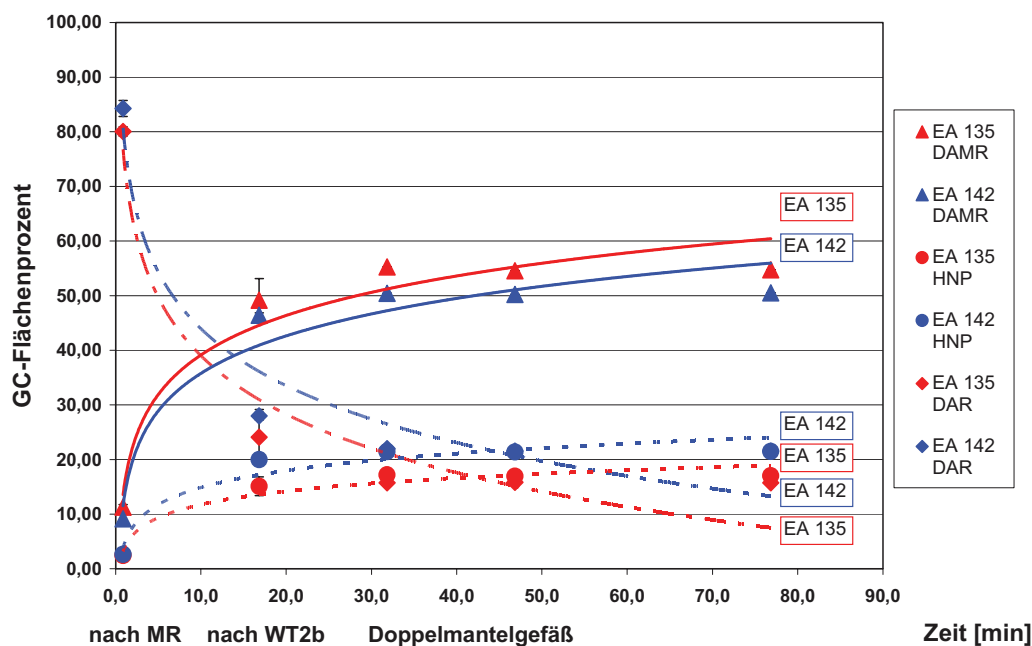


Abbildung 85: Reproduzierbarkeit der Methylierungsreaktion bei 4 ml/min DAR-Lösung und WT 2b

Die Abweichungen der gemittelten DAMR GC-Flächenprozent zwischen den Versuchen betragen lediglich 2,2 % nach dem Mikroreaktor und 5,3 % nach dem Wärmetauscher (siehe Tabelle 13). Der Verlauf von den Versuchen EA 135 und EA 142 ist in Abbildung 85 dargestellt.

	Zeit	EA 135 HNP	EA 135 DAMR	EA 135 DAR	EA 142 HNP	EA 142 DAMR	EA 142 DAR
	[min]	GC-FL.[%]	GC-FL.[%]	GC-FL.[%]	GC-FL.[%]	GC-FL.[%]	GC-FL.[%]
nach MR	0,9	2,34	11,61	80,18	2,66	9,14	84,26
nach MR	0,9	2,25	10,85	81,16	3,13	11,49	81,37
nach MR	0,9	2,49	11,02	79,69	2,49	8,76	84,23
nach MR	0,9	2,63	11,75	79,17	2,91	10,43	82,19
Mittelwert	0,9	2,43	11,31	80,05	2,66	9,14	84,26
Standardabweichung	0,9	0,17	0,44	0,85	0,28	1,25	1,46
nach WT 2b	16,8	14,11	47,04	27,50	19,99	46,41	27,96
nach WT 2b	16,8	16,94	53,58	18,62	19,49	45,90	29,24
nach WT 2b	16,8	16,09	51,23	21,11	19,74	46,40	27,82
nach WT 2b	16,8	13,23	44,93	29,23	19,34	45,50	28,96
Mittelwert	16,8	15,10	49,19	24,12	19,99	46,41	27,96
Standardabweichung	16,8	1,71	3,92	5,06	0,29	0,44	0,71
Doppelmantelgefäß	31,8	17,21	55,24	15,72	21,44	50,42	21,96
Doppelmantelgefäß	46,8	16,94	54,56	15,83	21,38	50,23	21,57
Doppelmantelgefäß	76,8	17,01	54,74	15,73	21,48	50,51	21,55

Tabelle 13: Kennzahlen aus den Versuchen EA 135 und EA 142

In Abbildung 86 wurden die Graphen der Versuche EA 148 und EA 153 aufgetragen. Wie in den obigen Diagrammen konnte die Reproduzierbarkeit bestätigt werden. Die Abweichung der gemittelten DAMR GC-Flächenprozent betragen zwischen den Versuchen nach dem Mikroreaktor und nach dem Wärmtauscher WT 2c maximal 2,1 % (siehe Tabelle 14).

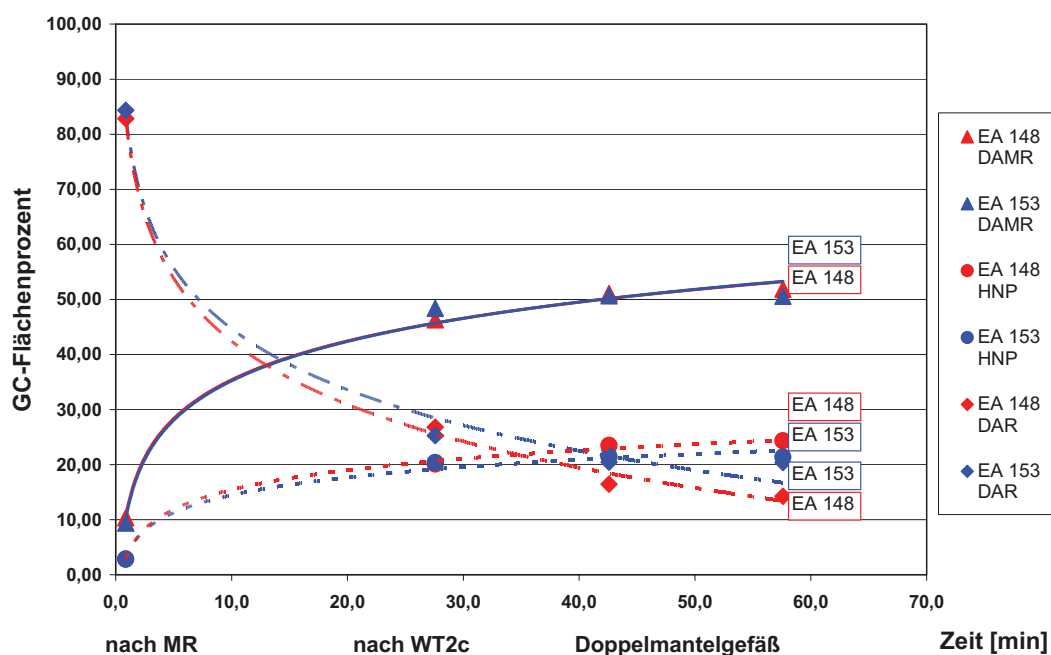


Abbildung 86: Reproduzierbarkeit der Methylierungsreaktion bei 4 ml/min DAR-Lösung und WT 2c

	Zeit	EA 148 HNP	EA 148 DAMR	EA 148 DAR	EA 153 HNP	EA 153 DAMR	EA 153 DAR
	[min]	GC-FL.[%]	GC-FL.[%]	GC-FL.[%]	GC-FL.[%]	GC-FL.[%]	GC-FL.[%]
nach MR	0,9	2,47	8,80	84,76	3,12	8,25	84,40
nach MR	0,9	3,04	10,90	81,79	2,59	9,26	84,45
nach MR	0,9	3,43	12,50	80,05	2,76	10,17	83,98
nach MR	0,9	2,56	9,15	84,69	2,85	9,97	84,57
Mittelwert	0,9	2,87	10,34	82,82	2,83	9,41	84,35
Standardabweichung	0,9	0,45	1,71	2,31	0,22	0,87	0,25
nach WT2c	27,6	19,89	46,35	27,37	20,36	48,42	24,98
nach WT2c	27,6	20,45	46,10	25,82	20,52	48,32	26,69
nach WT2c	27,6	19,95	46,13	26,95	19,98	48,08	25,64
nach WT2c	27,6	20,07	46,63	27,07	20,61	48,77	23,77
Mittelwert	27,6	20,09	46,30	26,80	20,37	48,40	25,27
Standardabweichung	27,6	0,25	0,24	0,68	0,28	0,29	1,22
Doppelmantelgefäß	42,6	23,51	51,08	16,47	21,44	50,67	20,46
Doppelmantelgefäß	57,6	24,33	51,88	14,27	21,38	50,60	20,39

Tabelle 14: Kennzahlen aus den Versuchen EA 148 und EA 153

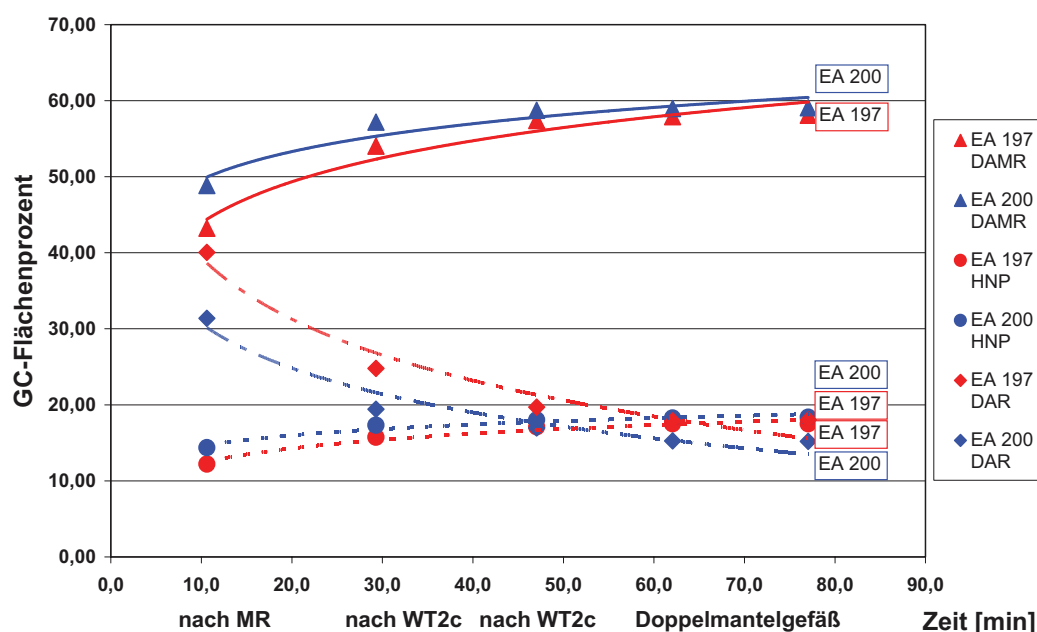


Abbildung 87: Reproduzierbarkeit der Methylierungsreaktion bei 6 ml/min DAR-Lösung mit dem Heatric-Mikroreaktor

Zuletzt sollte die Reproduzierbarkeit der Versuchsdaten mit dem Heatric-Mikroreaktor überprüft werden. Wie in Abbildung 87 zu sehen ist, konnten die Ergebnisse aus den Versuchen EA 197 und EA 200 reproduziert werden. Zwischen den Versuchen betragen die Abweichung der gemittelten DAMR GC-Flächenprozent lediglich 5,6 % nach dem Mikroreaktor, 3,2 % nach dem ersten WT 2c und 1,3 % nach dem zweiten WT 2c (siehe

Tabelle 15). Die Reproduzierbarkeit konnte anhand der dargestellten Diagramme und Kennzahlen aus den jeweiligen Tabellen gezeigt werden. Um eine übersichtliche Darstellung der Kurven zu gewährleisten, wird im weiteren Verlauf der Diskussion auf die Abbildung der Fehlerbalken verzichtet.

	Zeit	EA 197 HNP	EA 197 DAMR	EA 197 DAR	EA 200 HNP	EA 200 DAMR	EA 200 DAR
	[min]	GC-FL.[%]	GC-FL.[%]	GC-FL.[%]	GC-FL.[%]	GC-FL.[%]	GC-FL.[%]
nach MR	10,6	13,10	46,34	37,10	14,96	50,16	29,32
nach MR	10,6	13,32	45,22	36,19	13,26	45,94	35,30
nach MR	10,6	13,11	45,78	36,00	13,87	47,81	33,38
nach MR	10,6	9,25	35,63	50,88	15,39	51,51	27,54
Mittelwert	10,6	12,20	43,24	40,04	14,37	48,86	31,38
Standardabweichung	10,6	1,97	5,10	7,24	0,98	2,47	3,58
nach WT2c	29,3	14,99	52,74	26,96	17,29	57,62	19,06
nach WT2c	29,3	15,63	53,76	25,21	17,22	57,03	19,62
nach WT2c	29,3	16,73	55,07	22,30	17,47	57,24	19,24
nach WT2c	29,3	15,66	54,58	24,70	17,26	56,88	19,77
Mittelwert	29,3	15,75	54,04	24,80	17,31	57,19	19,42
Standardabweichung	29,3	0,72	1,02	1,92	0,11	0,32	0,33
nach WT2c	47,0	17,51	57,67	19,01	18,03	59,11	16,38
nach WT2c	47,0	16,35	56,52	22,06	17,99	58,75	16,84
nach WT2c	47,0	16,44	55,58	21,01	18,06	58,87	17,21
nach WT2c	47,0	18,04	59,83	16,68	18,01	58,22	16,98
Mittelwert	47,0	17,09	57,40	19,69	18,22	58,74	17,21
Standardabweichung	47,0	0,82	1,83	2,37	0,04	0,38	0,47
Doppelmantelgefäß	62,0	17,48	57,90	17,89	18,28	58,98	15,27
Doppelmantelgefäß	77,0	17,48	58,11	18,02	18,36	59,08	15,18

Tabelle 15: Kennzahlen aus den Versuchen EA 197 und EA 200

4.3.4.5.2. Einfluss der Temperatur

Zur Festlegung der Betriebstemperatur wurde ein Temperaturprofil erstellt. Die Versuchsanlage durfte nicht unter 45 °C betrieben werden, da sonst das Kaliumsalz des DARs in der Versuchsanlage ausfiele und eine Verblockung verursachen würde. Die Temperatur T2 wurde direkt nach dem Mikroreaktor gemessen (siehe Abbildung 106). Die Temperaturabhängigkeit wurde in den Versuchen EA 104 bei T2 = 56 °C und EA 105 bei T2 = 70 °C untersucht (siehe Abbildung 88).

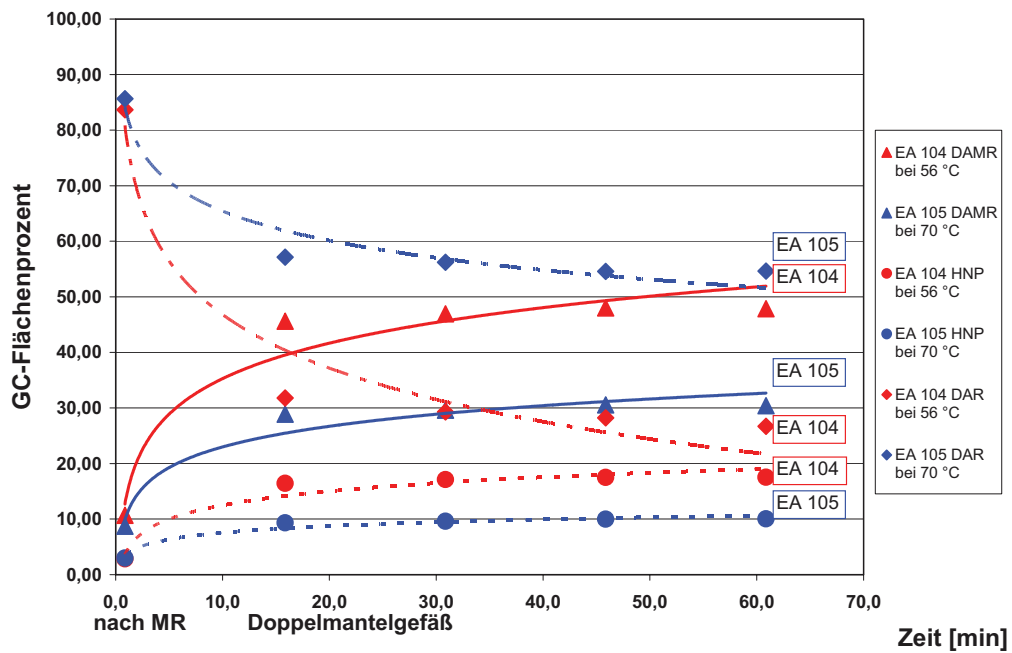


Abbildung 88: Temperaturabhängigkeit der Methylierungsreaktion (Versuche EA 104 und EA 105)

Methylbromid wird bei höherer Temperatur abgebaut, wodurch weniger DAMR und HNP entstand. Somit wird bei höheren Temperaturen mehr Methylbromid aus der Versuchsanlage in die Methylbromid-Vernichteranlage gefördert.

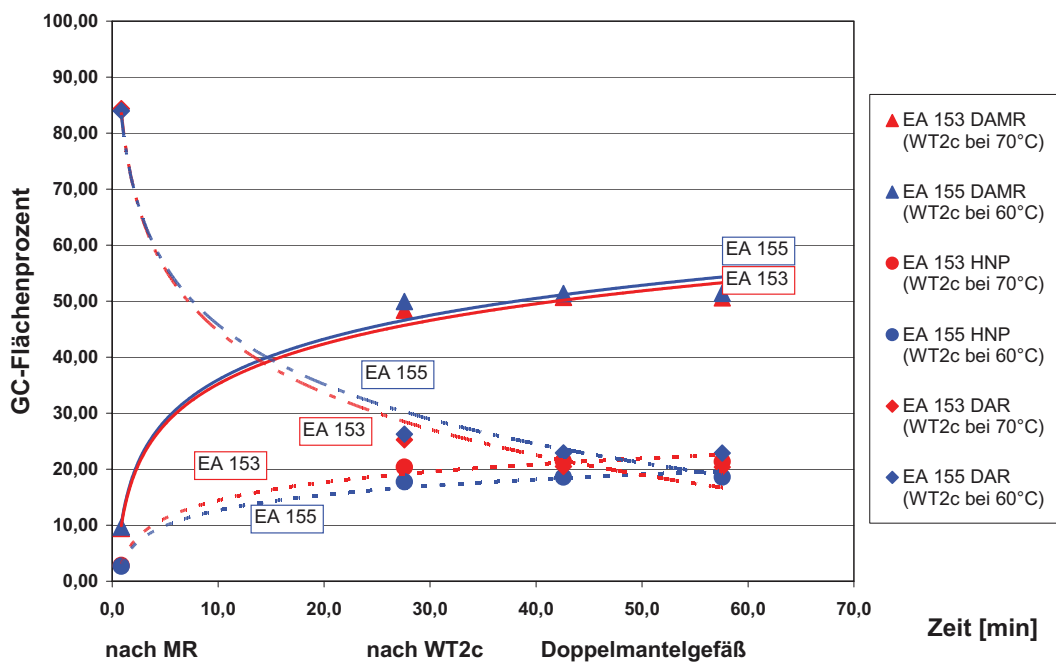


Abbildung 89: Temperaturabhängigkeit am Wärmetauscher (WT 2c)

Auf Grund der Ergebnisse aus den Versuchen EA 104 und EA 105 wurde eine Versuchsreihe in verschiedenen Temperaturbereichen gestartet. In Abbildung 89 sind die Verläufe von den Versuchen EA 153 und EA 155 zu sehen. Versuch EA 153 wurde bei einer Temperatur von 70 °C des Thermostaten (Badtemperatur) durchgeführt. Die jeweilige Temperatur des Thermostaten wird als Badtemperatur bezeichnet. Die Temperaturmessung T2 direkt nach dem Mikroreaktor ergab 54 °C. Für die Versuchsreihe EA 155 wurde der Wärmetauscher WT 2c von der Thermostatisierung des Mikroreaktors entkoppelt und mit einem separaten Thermostat versorgt. Die Badtemperatur für den Wärmetauscher WT 2c und das Doppelmantelgefäß betrug 60 °C.

Für DAMR, HNP und DAR wurden für beide Versuche direkt nach dem Mikroreaktor auf Grund der gleichen Temperatur im Mikroreaktor gleiche GC-Flächenprozent gemessen. Bei einer Temperaturdifferenz des Thermostaten des WTs von 10 °C zwischen den Versuchen EA 153 und EA 155 wird die Produktbildung begünstigt. Daher wurden die nachfolgenden vier Versuche zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit in 5 °C Intervallen durchgeführt. Die tiefste Temperatur war bei 45 °C, da eine weitere Temperaturerniedrigung ein Ausflocken des DARs in der Versuchsanlage begünstigt hätte.

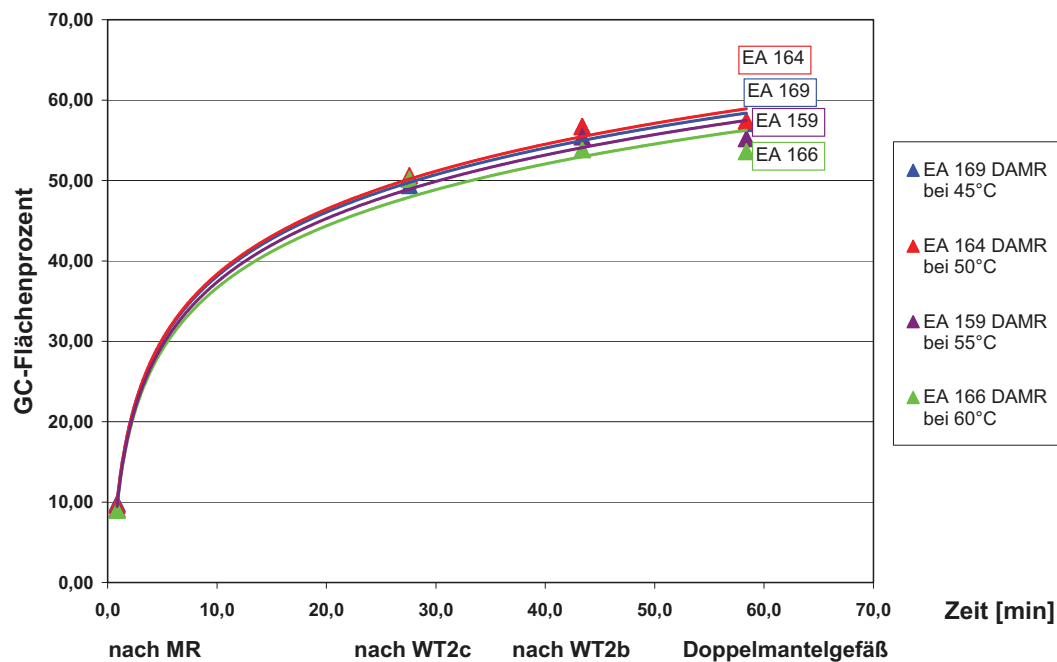


Abbildung 90: Temperaturabhängigkeit bei der Bildung von DAMR im WT 2 bei 4 ml/min DAR-Lösung

In Abbildung 90 zeigt sich, dass bei geringer Badtemperatur des Wärmetauschers die GC-Flächenprozent des DAMRs höher sind. Alle DAMR Werte liegen zwischen 50 bis 60 GC-Flächenprozent. In Abbildung 91 wurde der Ausschnitt vergrößert.

Bei höheren Badtemperaturen für die Wärmetauscher nach dem Mikroreaktor entsteht mehr HNP als bei niedrigeren Badtemperaturen. So liegen die GC-Flächenprozent für HNP bei einer Badtemperatur von 60 °C bei 22 GC-Flächenprozent und bei einer Badtemperatur von 45 °C bei 17 GC-Flächenprozent (siehe Abbildung 92). Dies lässt den Schluss zu, dass bei höherer Temperatur die Selektivität schlechter wird. Je geringer die Badtemperatur, desto mehr DAR GC-Flächenprozent sind noch im Reaktionsgemisch messbar (Abbildung 93). Die Rückgewinnung von DAR könnte bei Bedarf und Machbarkeit die Herstellungskosten für DAMR gering halten.

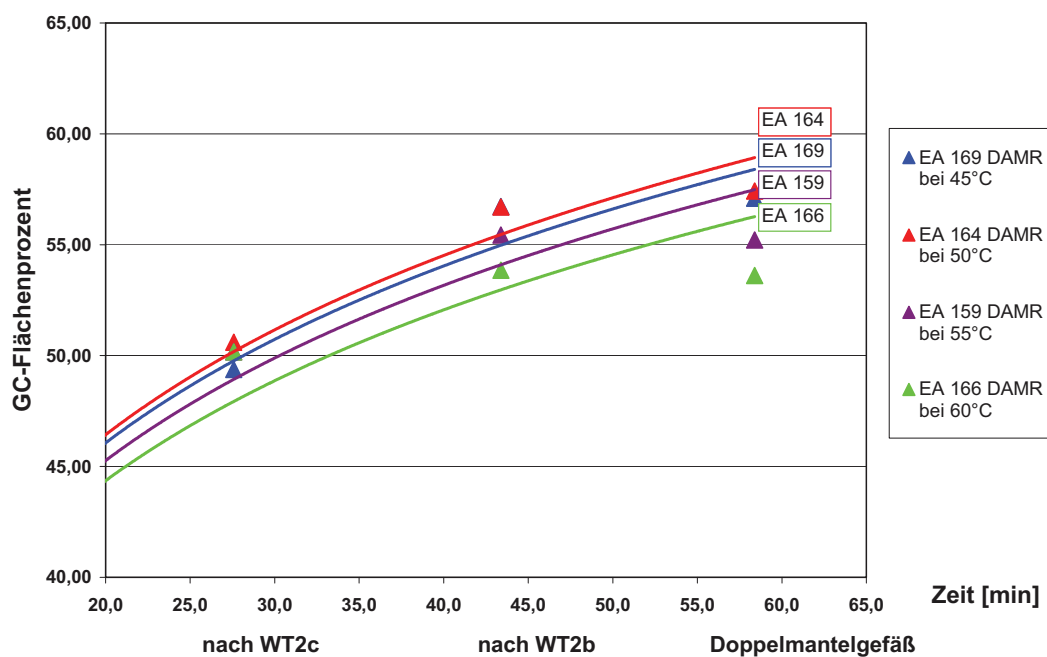


Abbildung 91: Ausschnitt aus Temperaturabhängigkeit bei der Bildung von DAMR im WT 2 bei 4 ml/min DAR-Lösung

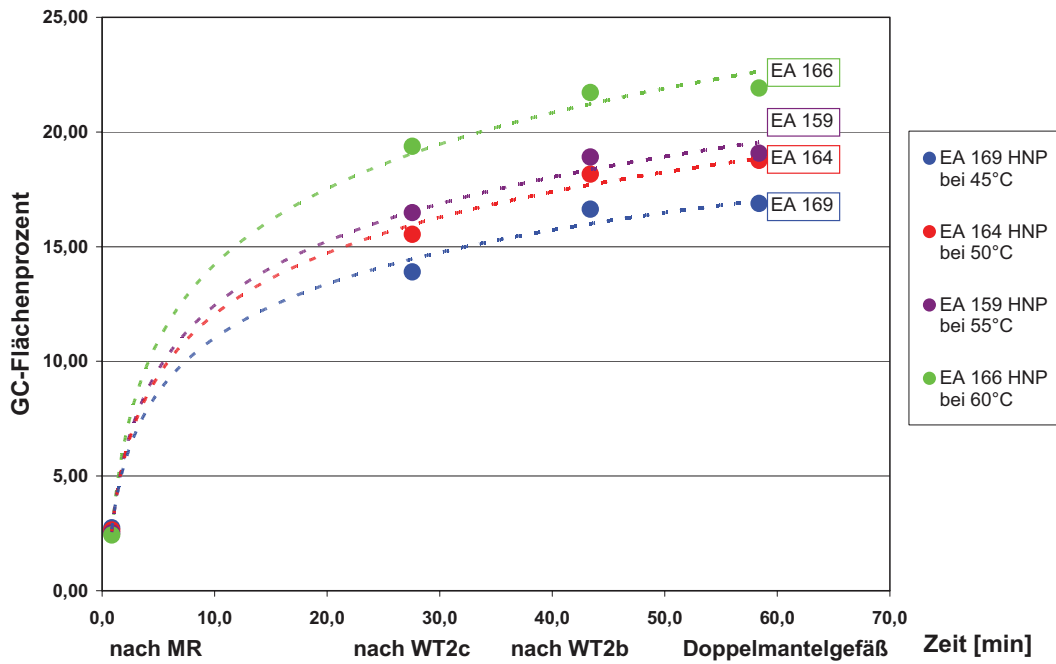


Abbildung 92: Temperaturabhängigkeit bei der Entstehung von HNP im WT 2 bei 4 ml/min DAR-Lösung

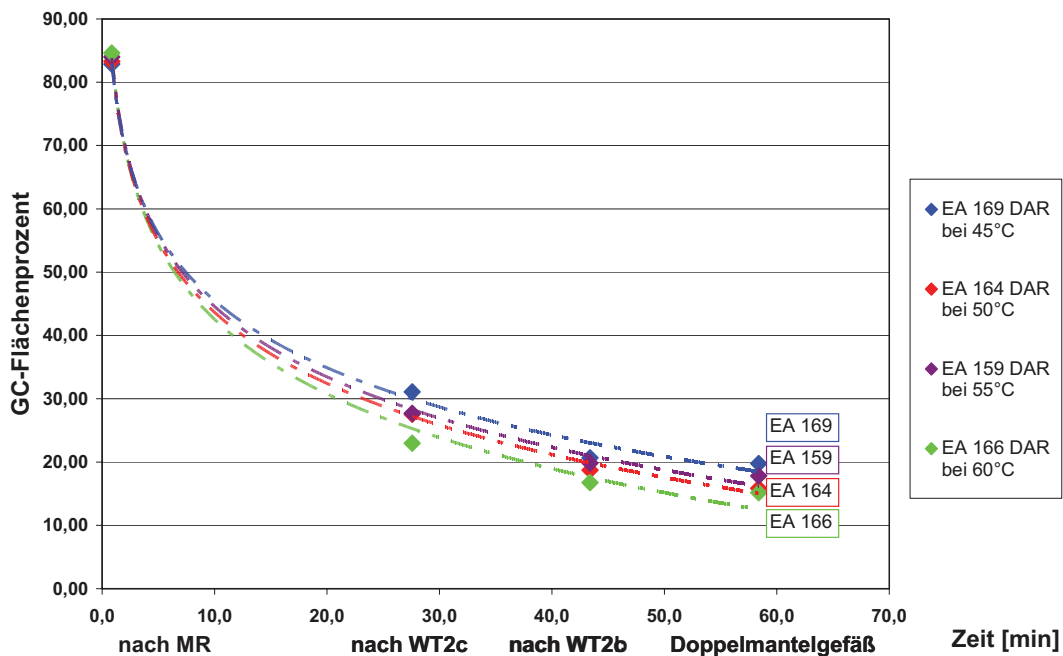


Abbildung 93: Temperaturabhängigkeit des Verbrauchs von DAR-Lösung im WT 2 bei 4 ml/min DAR-Lösung

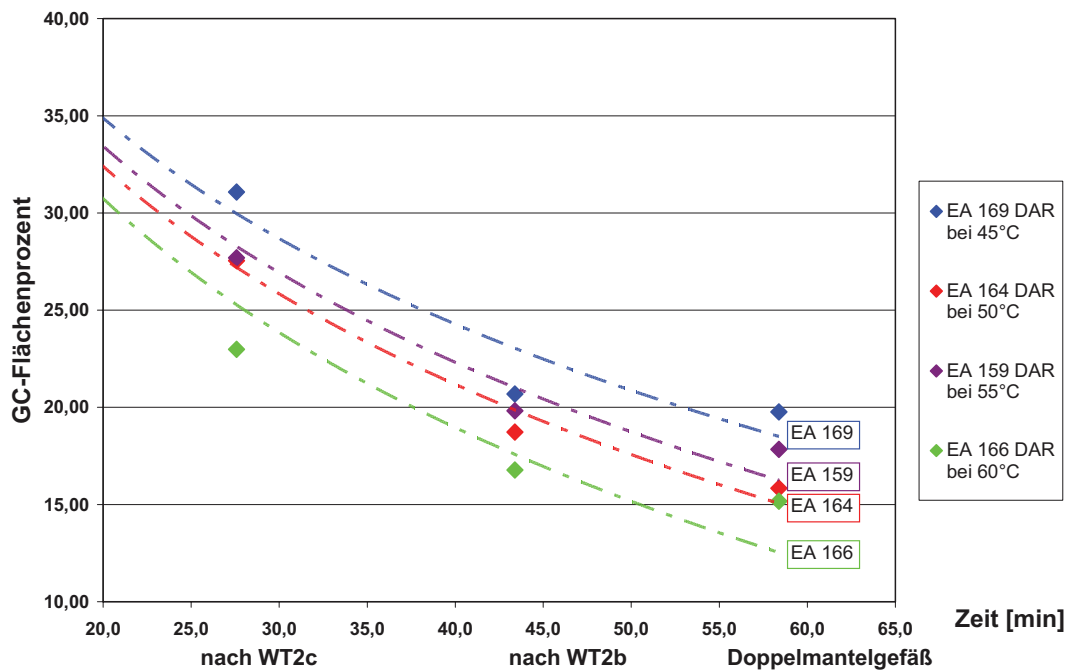


Abbildung 94: Ausschnitt aus der Temperaturabhängigkeit des Verbrauchs von DAR-Lösung im WT 2 bei 4 ml/min DAR-Lösung

In Abbildung 94 wurde zur besseren Darstellung der Abschnitt zwischen WT 2c und Doppelmantelgefäß aus Abbildung 93 separat abgebildet.

Zusätzlich wurde der Einfluss des Volumenstroms von DAR-Lösung in Abhängigkeit der Badtemperatur untersucht. Diese Versuche wurden bei einem Volumenstrom von 6 ml/min und verschiedenen Badtemperaturen der Wärmetauscher WT 2 (45 °C bis 60 °C) durchgeführt. Die Verläufe von den Versuchen EA 160, EA 165, EA 167 und EA 170 sind in Abbildung 95 zu sehen. Proben aus dem Doppelmantelgefäß wurden nicht entnommen. Die Temperaturabhängigkeit der Methylierung verhält sich bei höherem Volumenstrom der DAR-Lösung tendenziell gleich. Die visuelle Darstellung wurde in Abbildung 96 durch einen Ausschnitt aus Abbildung 95 verbessert. Bisher wurde ausschließlich der IMVT-Mikroreaktor mit einem Volumen von 0,5 ml bei der Diskussion betrachtet. Das geringe Volumen des Mikroreaktors machte eine Absenkung der Temperatur des Thermostaten zu einem Risikofaktor für eine Verblockung. Durch den Einbau des Heatric-Mikroreaktors wurde das Volumen des Mikroreaktorsystems 120-fach vergrößert und gleichzeitig die Verstopfungsgefahr verringert.

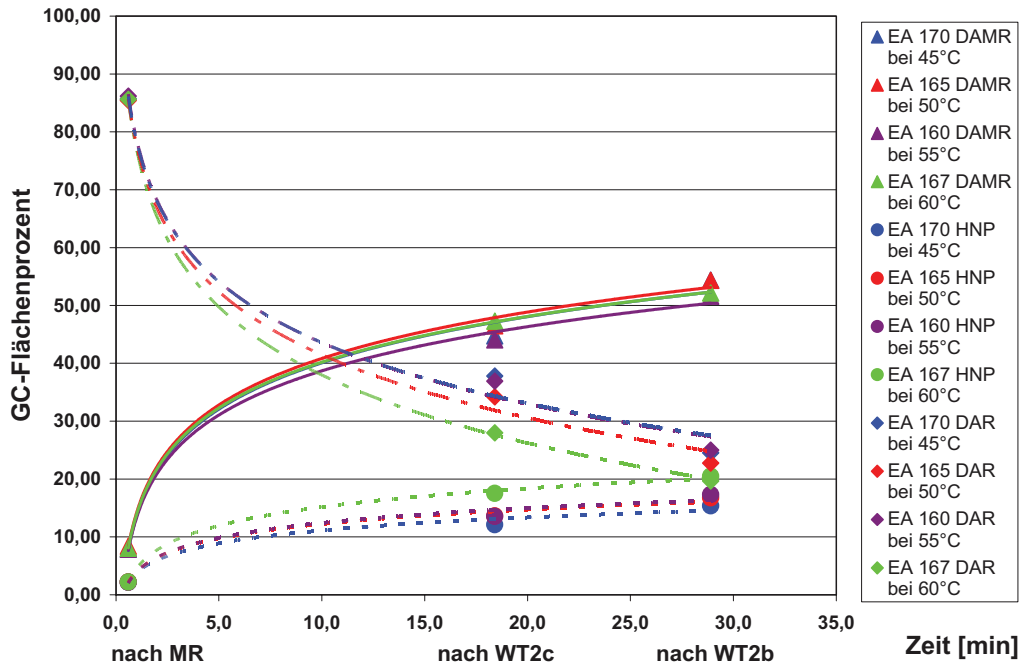


Abbildung 95: Temperaturabhängigkeit des Verbrauchs von DAR-Lösung im WT 2 bei 6 ml/min DAR-Lösung

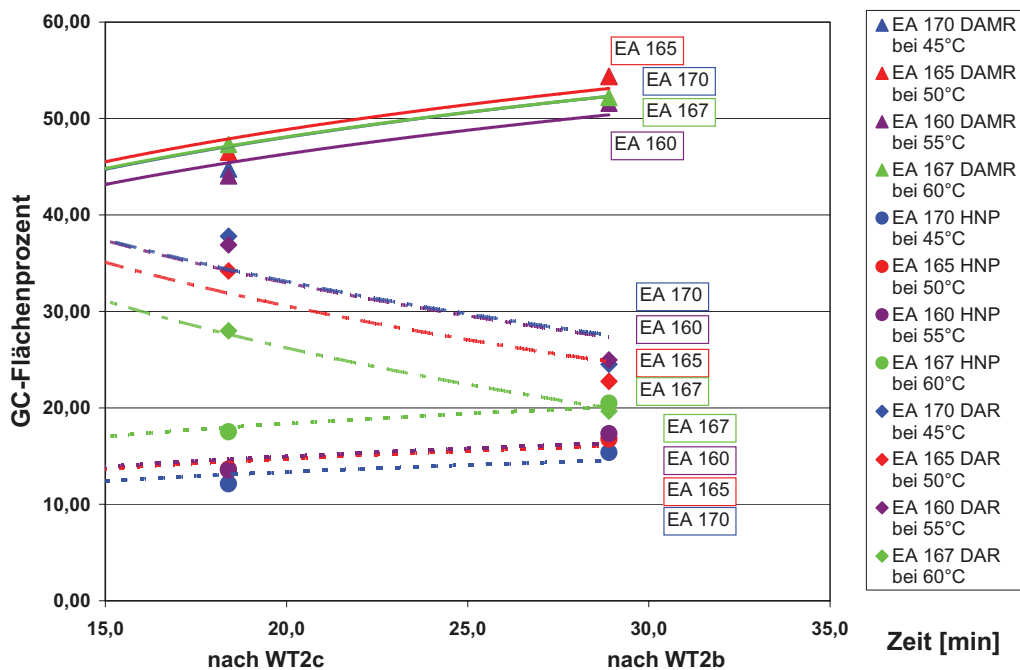


Abbildung 96: Ausschnitt aus der Temperaturabhängigkeit des Verbrauchs von DAR-Lösung im WT 2 bei 6 ml/min DAR-Lösung

Bei den nachfolgenden Versuchen (siehe Abbildung 97) wurde die Badtemperatur des Mikroreaktors in einem Intervall von 8 °C je Versuch bis zu einer Temperatur von 45 °C

gesenkt. Die Durchführung der Versuche gestaltete sich unproblematisch. Ein Verstopfen der Versuchsanlage konnte durch sofortiges Fördern von Methylbromid verhindert werden.

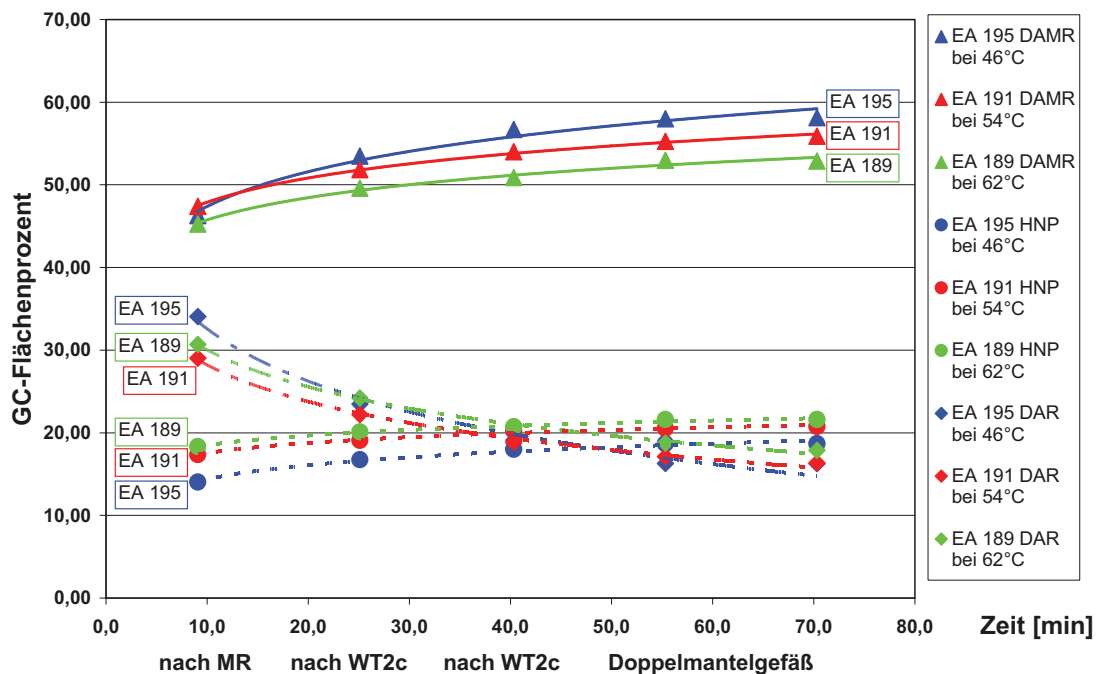


Abbildung 97: Temperaturabhängigkeit bei der Bildung von DAMR im Heatric-Mikroreaktor bei 7 ml/min DAR-Lösung

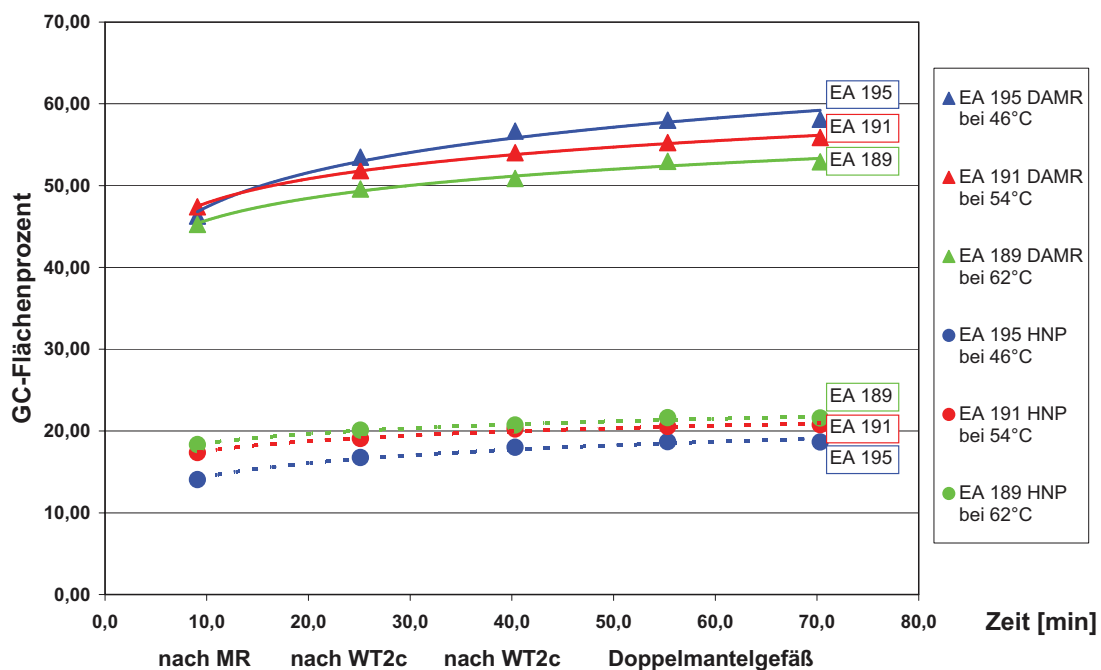


Abbildung 98: Temperaturabhängigkeit bei der Bildung von DAMR und HNP im Heatric-Mikroreaktor

Hier zeigte sich, wie zuvor bei den Versuchen mit dem IMVT-Mikroreaktor, dass sich die Temperaturniedrigung günstig auf die gemessenen GC-Flächenprozent auswirkte. So entstand bei geringer Temperatur mehr DAMR und weniger HNP (siehe Abbildung 98). Bei der Methylierungsreaktion wurde bei höherer Temperatur mehr DAR verbraucht. Somit begünstigt eine niedrigere Temperatur des Mikroreaktors das Verhältnis DAMR zu HNP; die Menge an DAR ist somit im Reaktionsgemisch höher (siehe Abbildung 99).

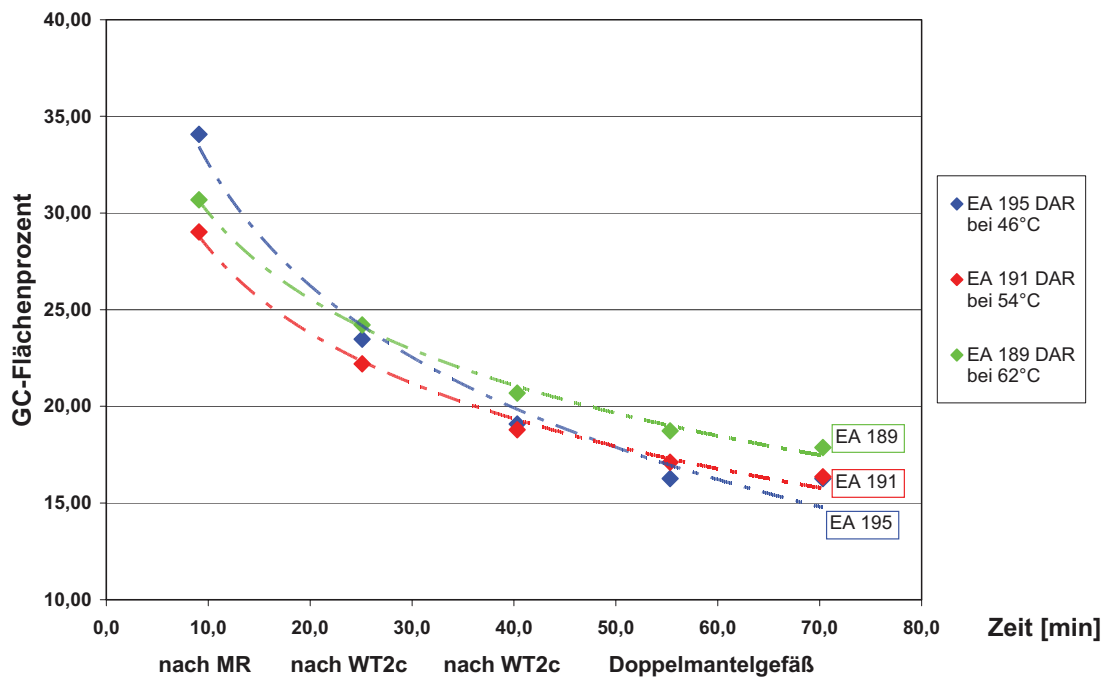


Abbildung 99: Temperaturabhängigkeit des Verbrauchs von DAR-Lösung im Heatric-Mikroreaktor

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Selektivität der Methylierungsreaktion stark von der Temperatur abhängig ist. Hierbei ist sowohl die Badtemperatur des Wärmetauschers WT 2 als auch die des Mikroreaktors wichtig. Das Verhältnis von DAMR zu HNP wird bei niedrigen Temperaturen besser. Zudem wird weniger DAR verbraucht. Erniedrigt sich die Temperatur, so ändert sich die Geschwindigkeitskonstante k gemäß der Arrhenius-Gleichung bei jeder Reaktion. Im vorliegenden Fall verändert dies auch die Selektivität zum Vorteil des gewünschten Produkts (siehe Kapitel Theorie). Zudem wird bei höheren Temperaturen Methylbromid abgebaut bzw. aus der Anlage in die Methylbromid-Vernichteranlage gefördert, was sich ebenfalls auf die Kinetik auswirkt.

4.3.4.5.3. Einfluss der Verweilzeit

Der verwendete IMVT-Mikroreaktor mit dem Y-Mischer besaß ein Volumen von 0,5 ml. Bei gleich bleibender Förderung von Methylbromid und unterschiedlichen Fördermengen von DAR-Lösung konnten unterschiedliche Verweilzeiten im IMVT-Mikroreaktor realisiert werden.

Die Ergebnisse mit der Versuchsanlage in Abbildung 80 zeigten, dass das Reaktionsgemisch im Doppelmantelgefäß nach dem IMVT-Mikroreaktor weiter reagierte (siehe Abbildung 100). Bei Versuch EA 104 verringerte sich das Edukt (DAR) von ca. 84 bis auf 27 GC-Flächenprozent und das gewünschte Produkt (DAMR) stieg von 11 auf 48 GC-Flächenprozent an.

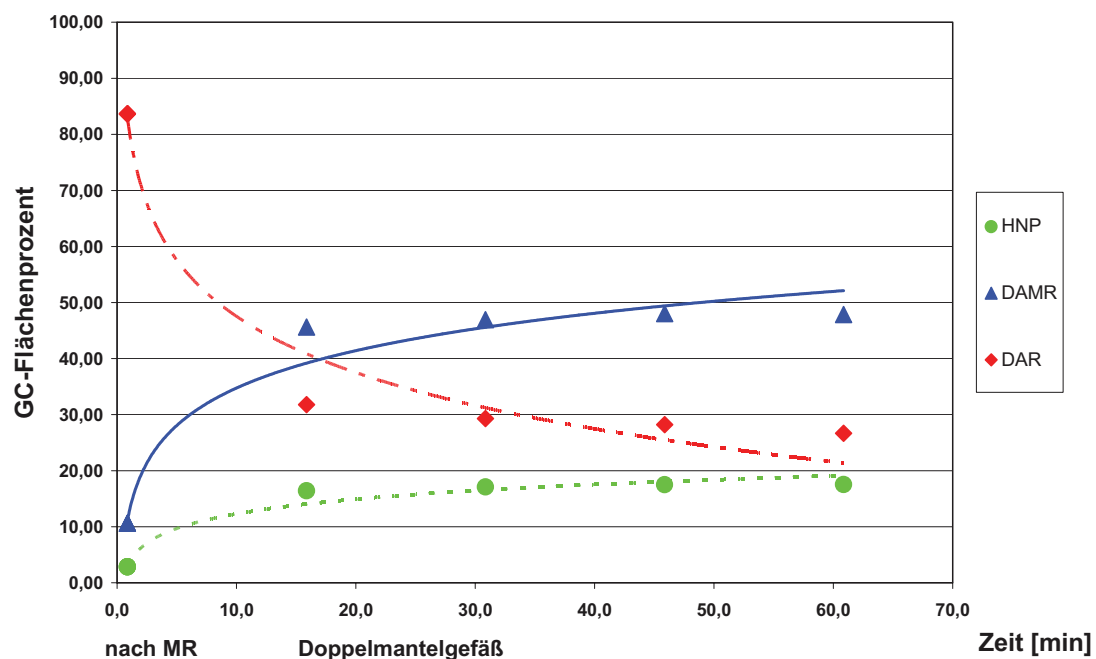


Abbildung 100: Verweilzeitabhängigkeit bei Versuch EA 104 (ohne Wärmetauscher nach dem Mikroreaktor)

Diese Erkenntnis wurde zum Anlass genommen, direkt nach dem Mikroreaktor einen Wärmetauscher einzubauen, um die Verweilzeiten zu verlängern (siehe Abbildung 101). Zunächst wurde ein Wärmetauscher mit einem Volumen von 23 ml (WT 2a) verwendet. Die Auswertung der Ergebnisse ergab, dass das Reaktionsgemisch trotz verlängerter Verweilzeit im Doppelmantelgefäß weiter reagierte.

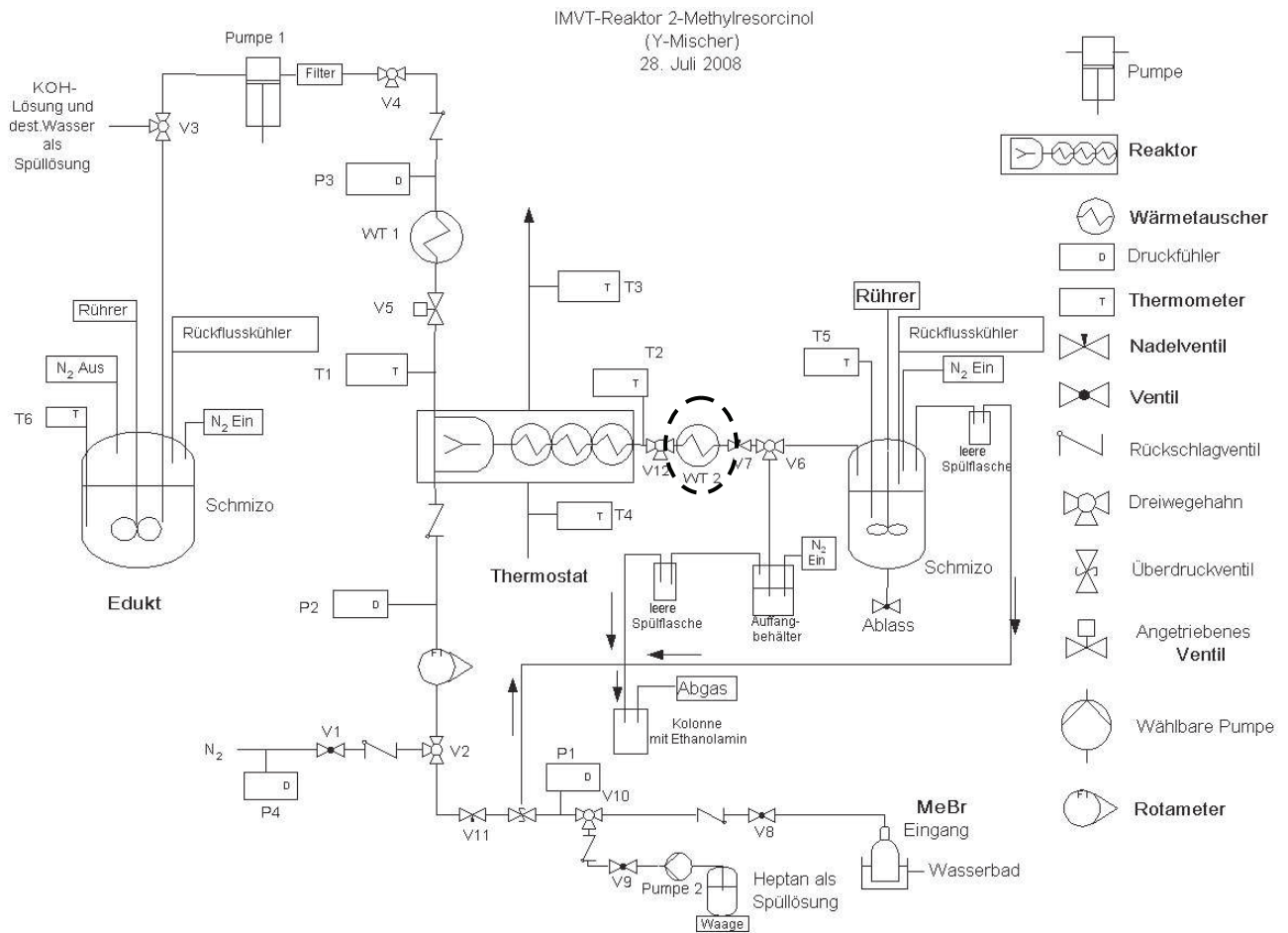


Abbildung 101: Fließschema C der Methylierungsanlage mit einem Wärmetauscher WT 2 nach dem Mikroreaktor

Der Einbau eines größeren Wärmetauschers war nötig. Hierfür wurde ein Wärmetauscher mit einem Volumen von 56 ml (WT 2b) verwendet (siehe Abbildung 102). Wie aus dem Verlauf von Versuch EA 135 zu sehen ist, war nach dem Wärmetauscher WT 2b im Doppelmantelgefäß immer noch eine Reaktion zu beobachten.

Nach der Auswertung der Ergebnisse wurde die Installation eines noch größeren Wärmetauschers unabdingbar. Dieser Wärmetauscher hatte ein Volumen von 98 ml und wurde als WT 2c bezeichnet (siehe Abbildung 103). Die Probenentnahmestellen befanden sich zuerst direkt nach dem Mikroreaktor (MR) am Ventil V 12 und nach den eingebauten Wärmetauschern (WT 2a, WT 2b und WT 2c) am Ventil V 6. Weiterhin wurden im Doppelmantelgefäß nach unterschiedlichen Reaktionszeiten Proben entnommen (siehe Abbildung 101). Der Einbau eines längeren Wärmetauschers WT 2c mit einem Volumen von 98 ml zeigte, wie bei WT 2a und WT 2b, dass das Reaktionsgemisch im Doppelmantelgefäß weiter reagierte (Abbildung 103).

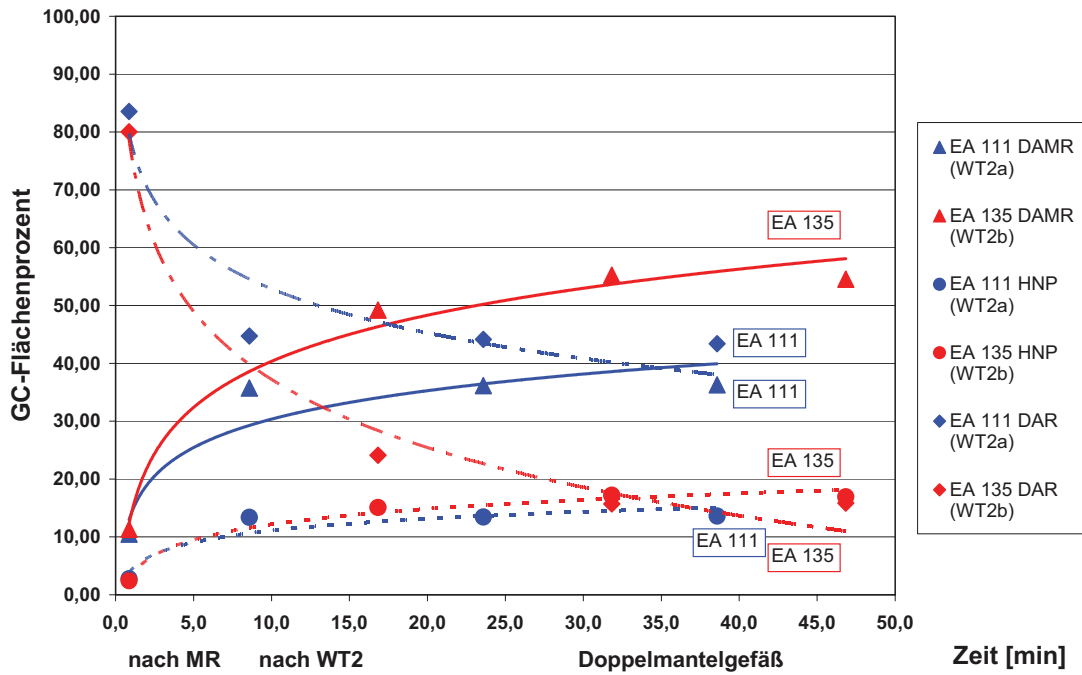


Abbildung 102: Verweilzeitabhängigkeit bei den Versuchen EA 111 und EA 112

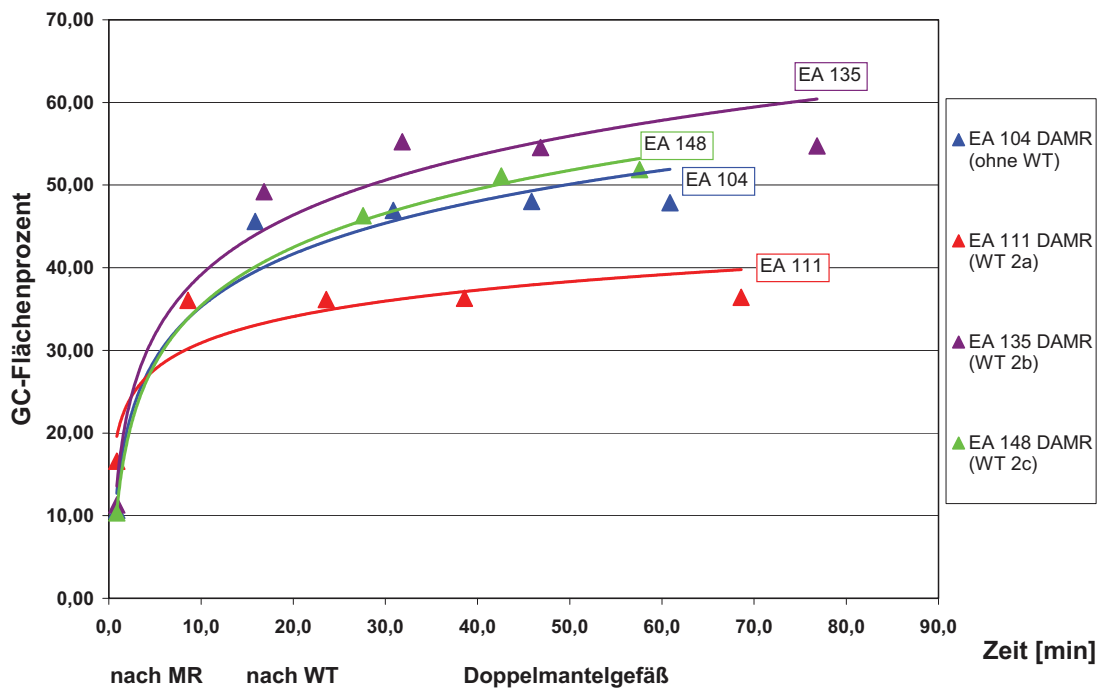


Abbildung 103: DAMR Entstehung bei unterschiedlichen Wärmetauschergrößen (WT 2a-WT 2c) und ohne Wärmetauscher

Während des Versuchs EA 148 mit WT 2c waren Gasblasen zu sehen. Der Einbau eines weiteren Wärmetauschers sollte das Ausgasen verhindern (siehe Abbildung 104).

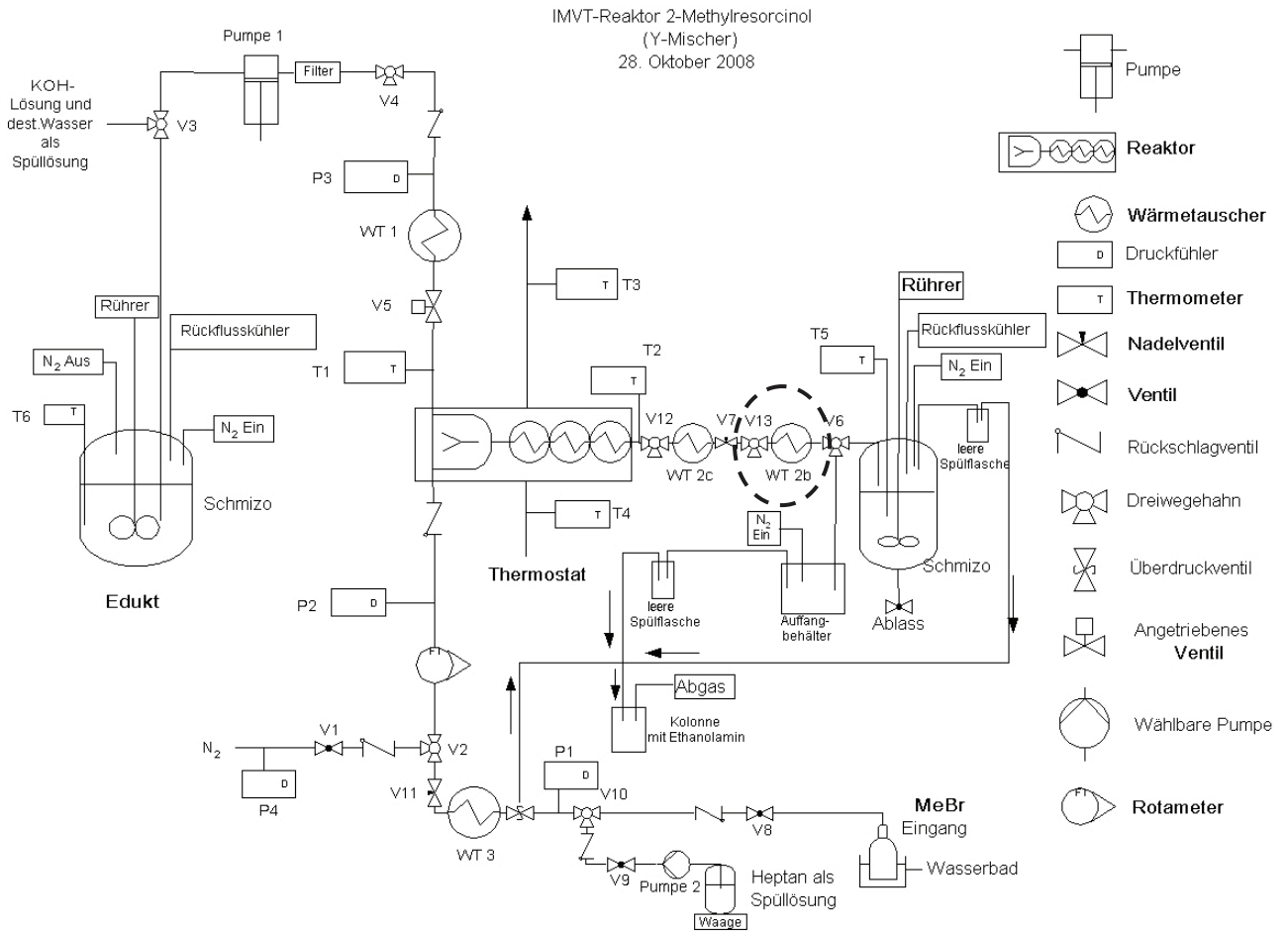


Abbildung 104: Fließschema E der Methylierungsanlage mit WT 2c und WT 2b

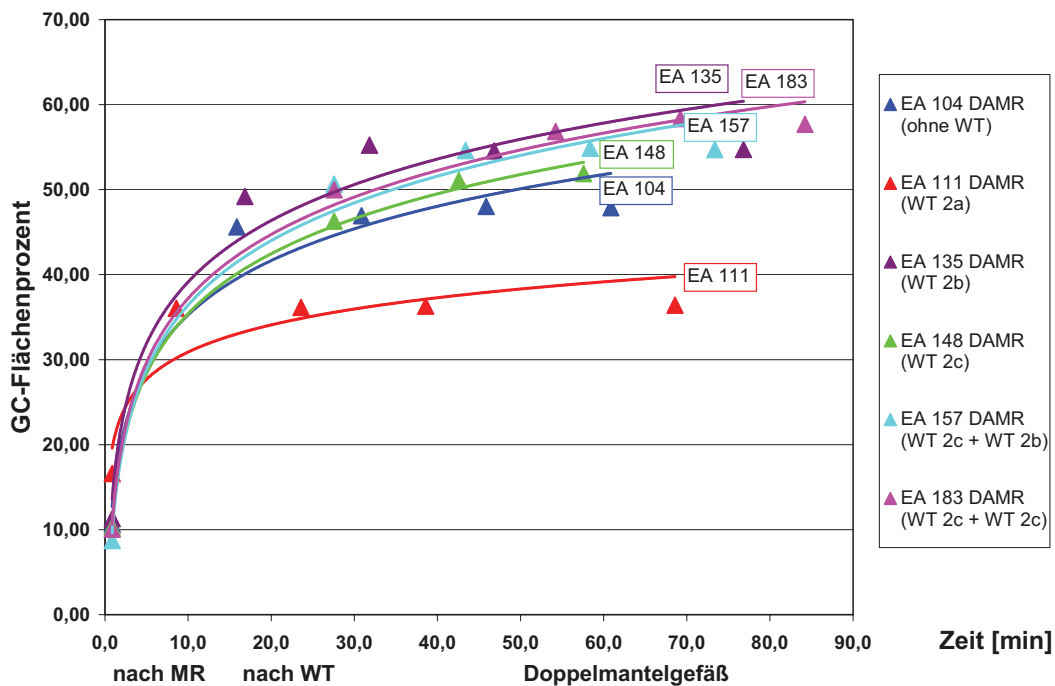


Abbildung 105: DAMR Entstehung bei unterschiedlichen Wärmetauschergrößen und Wärmetauscheranzahl sowie ohne Wärmetauscher

Eine Verlängerung der Verweilzeit konnte mit dem Einbau eines weiteren Wärmetauschers (WT 2b) realisiert werden. Auf Grund der Ergebnisse aus dem Diagramm in Abbildung 105 wurde beschlossen, das Volumen des zweiten Wärmetauschers ebenfalls zu vergrößern. Der Wärmetauscher WT 2b mit einem Volumen von 56 ml wurde gegen einen Wärmetauscher WT 2c ausgetauscht. Somit betrug das Gesamtvolumen der Wärmetauscher 196 ml.

Bedingt durch den Einbau eines zweiten Wärmetauschers nach dem Mikroreaktor kam zu den schon vorhandenen Probenentnahmenstellen V 12, V 6 und dem Doppelmantelgefäß noch eine Probenentnahmestelle V 13 hinzu (siehe Abbildung 104).

Wie in Abbildung 105 zu sehen ist, konnte durch den Einbau eines zweiten Wärmetauschers WT 2c die Reaktionszeit nach dem Mikroreaktor im Doppelmantelgefäß verkürzt und zugleich der Umsatz, wie anhand der DAMR GC-Flächenprozentage qualitativ ersichtlich, gesteigert werden.

Der Einbau von Spiralwärmetauschern in die mikroverfahrenstechnische Versuchsanlage verlängert die Verweilzeit. Die Ergebnisse nach dem Mikroreaktor und nach den Wärmetauschern lassen den Schluss zu, dass die Methylierungsreaktion nicht nur im Mikroreaktor stattfindet sondern ebenso in den Wärmetauschern. Die Reaktionszeit bis nach dem Mikroreaktor ist nicht ausreichend, da im Reaktionsgemisch noch nicht umgesetztes DAR vorhanden war. Aus dem Geschwindigkeitsgesetz lässt sich die Zeitabhängigkeit der Konzentration des Produkts erkennen. Dies wiederum bedeutet, dass erst nach einer bestimmten reaktionsspezifischen Zeit die Reaktion abgeschlossen ist. Durch den Einbau von Spiralwärmetauschern konnte die Reaktionszeit verlängert werden. Gleichzeitig bewirken die Spiralwärmetauscher eine gute Durchmischung des Reaktionsgemischs aus gasförmigen Methylbromid und flüssigem DAR. Zusätzlich begünstigt der gewundene Reaktionskanal in mäanderähnlicher Form die Rezirkulation und verhindert das Entweichen von Methylbromid. Eine ausführlichere Erklärung hierfür findet sich im Kapitel Theorie^[39]. Für die Konstruktion des Spiralwärmetauschers sei auf das Kapitel Anlagenteil verwiesen.

4.3.4.5.4. Einfluss des Drucks

Die Installation eines weiteren Wärmetauschers nach dem Mikroreaktor führte nicht zum gewünschten Erfolg. Die Reaktion benötigte zusätzlich eine Reaktionszeit im Doppelmantelgefäß (siehe Abbildung 103).

Die Ergebnisse glichen denen der in Abbildung 103 gezeigten Versuche. Alle Ergebnisse aus den unterschiedlichen Wärmetauschergrößen werden in Abbildung 105 gezeigt. Der Verlauf von EA 183 lässt darauf schließen, dass ein Gesamtvolumen von 196 ml nicht ausreichend war. Um auszuschließen, dass Methylbromid als Dampf aus der Anlage entweicht ohne zu reagieren, wurde ein Nadelventil V 14 vor dem Doppelmantelgefäß eingebaut (siehe Abbildung 106). Mit der Drosselung sollte Methylbromid als Dampf in der Flüssigphase gelöst werden, um dort mit DAR zu DAMR zu reagieren.

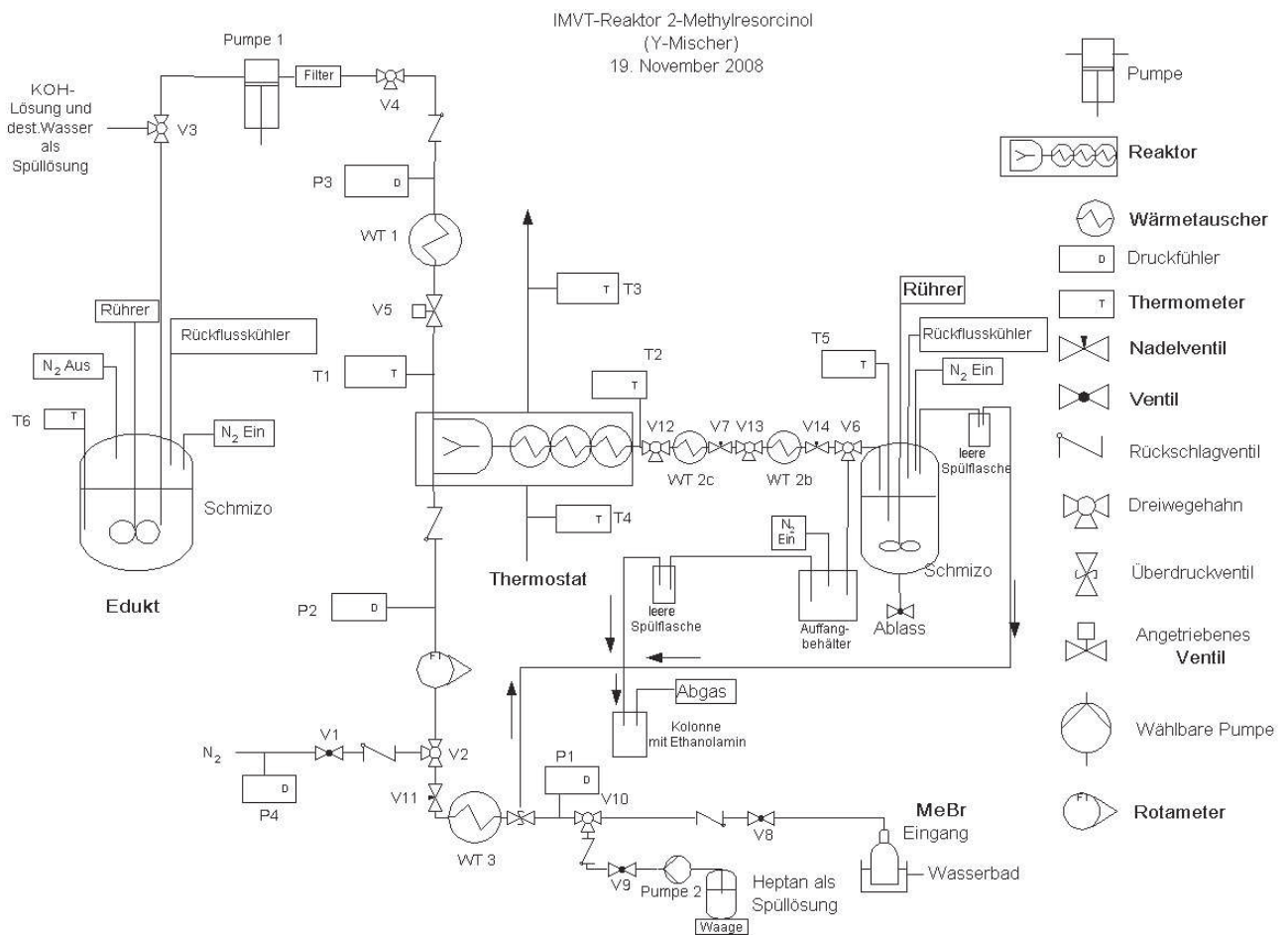


Abbildung 106: Fließschema F der Methylierungsanlage mit Nadelventil

In Abbildung 107 wurden die Versuche EA 173, EA 175 und EA 178 in einem Diagramm dargestellt. Bei dem Versuch EA 173 war das Nadelventil (V 14) zur Drosselung der Methylierungsanlage halb geschlossen. Während das Nadelventil (V 14) bei Versuch EA 175 dreiviertel geschlossen war, wurde bei dem Versuch EA 178 das Nadelventil komplett geöffnet.

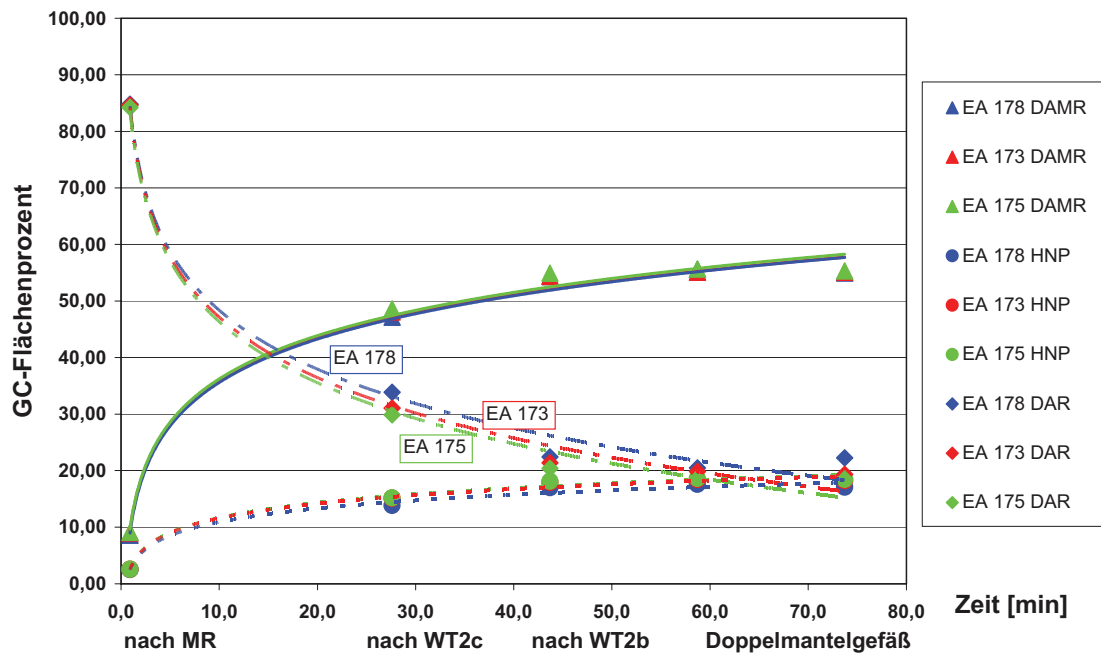


Abbildung 107: Druckabhängigkeit der Methylierungsreaktion bei 4 ml/min DAR-Lösung

Hierbei stellte sich heraus, dass der Versuch EA 178 ohne Drosselung ähnliche GC-Flächenprozent für das DAMR, niedrigere GC-Flächenprozent für das HNP (siehe Abbildung 107) und höhere GC-Flächenprozent für das DAR erreicht.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden zwei Ausschnitte der Abbildung 107 vergrößert. Zunächst ist der Ausschnitt für den Verbrauch von DAR während der Methylierung ab dem ersten WT 2c bis zum Doppelmantelgefäß gezeigt. Wie hier zu sehen ist, sind die DAR GC-Flächenprozent für den Versuch EA 178 ohne Drosselung des Stroms höher. Dies bedeutet, dass weniger DAR GC-Flächenprozent während der Methylierungsreaktion verbraucht wurde (siehe Abbildung 108).

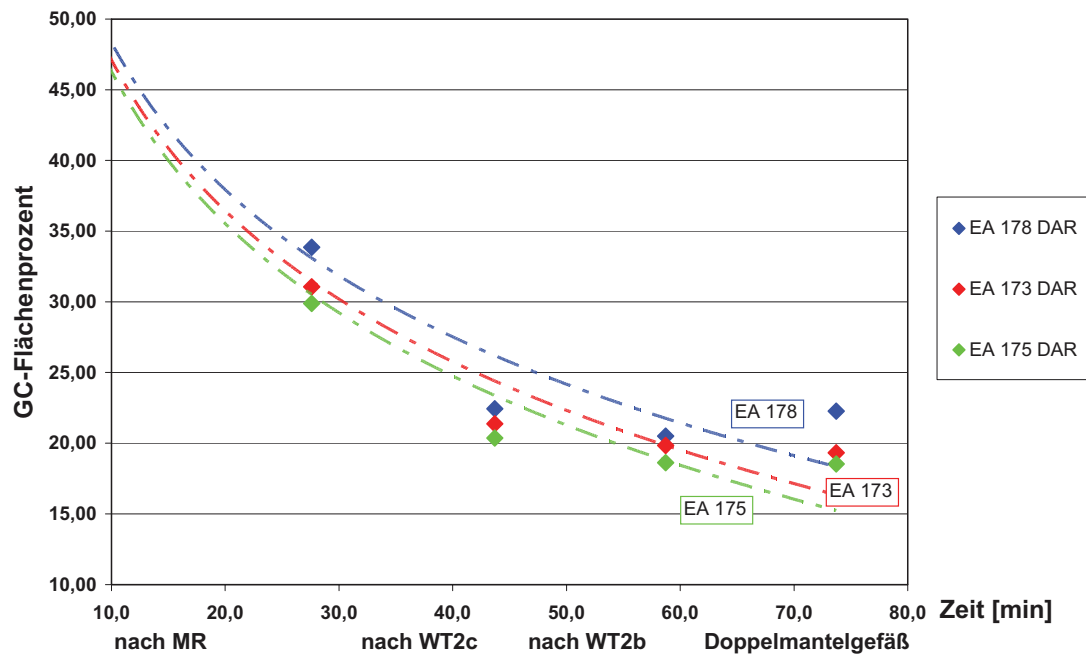


Abbildung 108: Druckabhängigkeit des Verbrauchs von DAR Lösung bei 4 ml/min DAR-Lösung

In der Abbildung 109 ist der Verlauf nach dem Mikroreaktor bis zum Doppelmantelgefäß dargestellt. Hierbei ist deutlich festzustellen, dass bei drucklosem Verfahren weniger HNP entsteht.

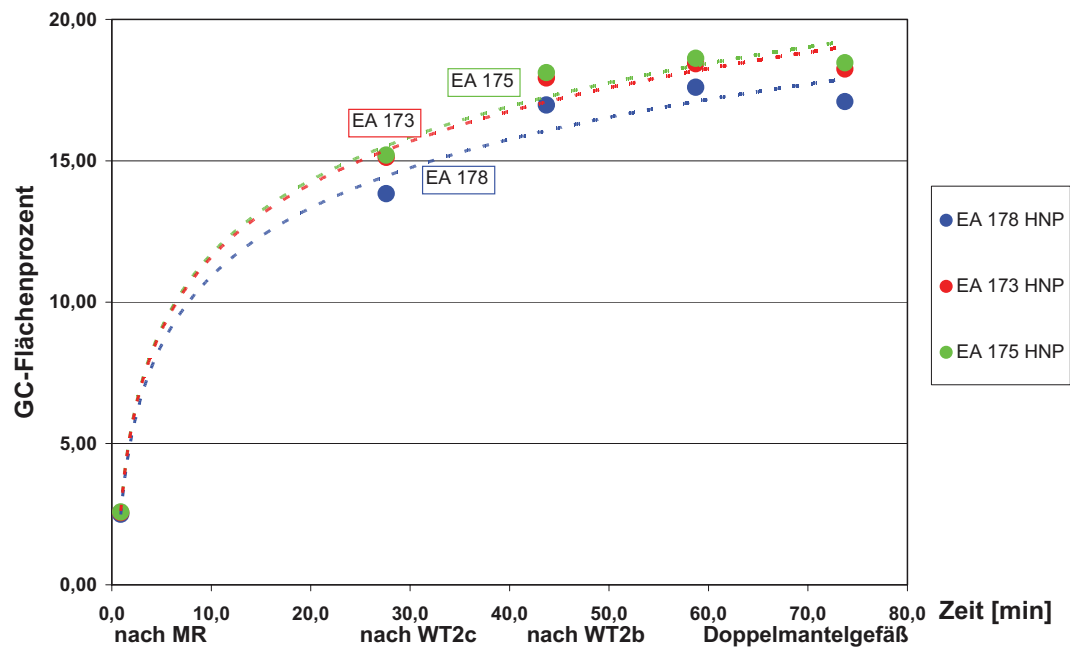


Abbildung 109: Druckabhängigkeit bei der Entstehung von HNP bei 4 ml/min DAR-Lösung

In weiteren Versuchen wurde ausschließlich der Volumenstrom der DAR-Lösung verändert (siehe Abbildung 110). Der Volumenstrom betrug 6 ml/min. Bei dem Versuch EA 170 handelt es sich um ein druckloses Verfahren, dabei wurde das Nadelventil V 14 offen gelassen. Bei dem Versuch EA 174 wurde das Nadelventil V 14 halb geschlossen und bei Versuch EA 176 wurde das Nadelventil zu dreiviertel geschlossen.

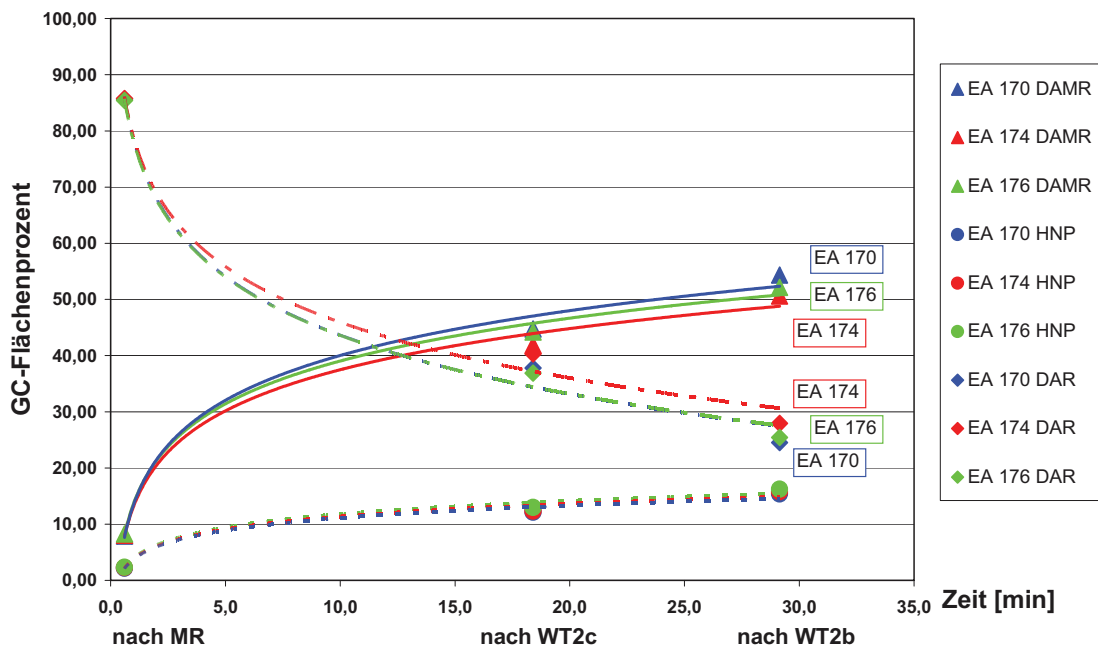


Abbildung 110: Druckabhängigkeit der Methylierungsreaktion bei 6 ml/min DAR-Lösung

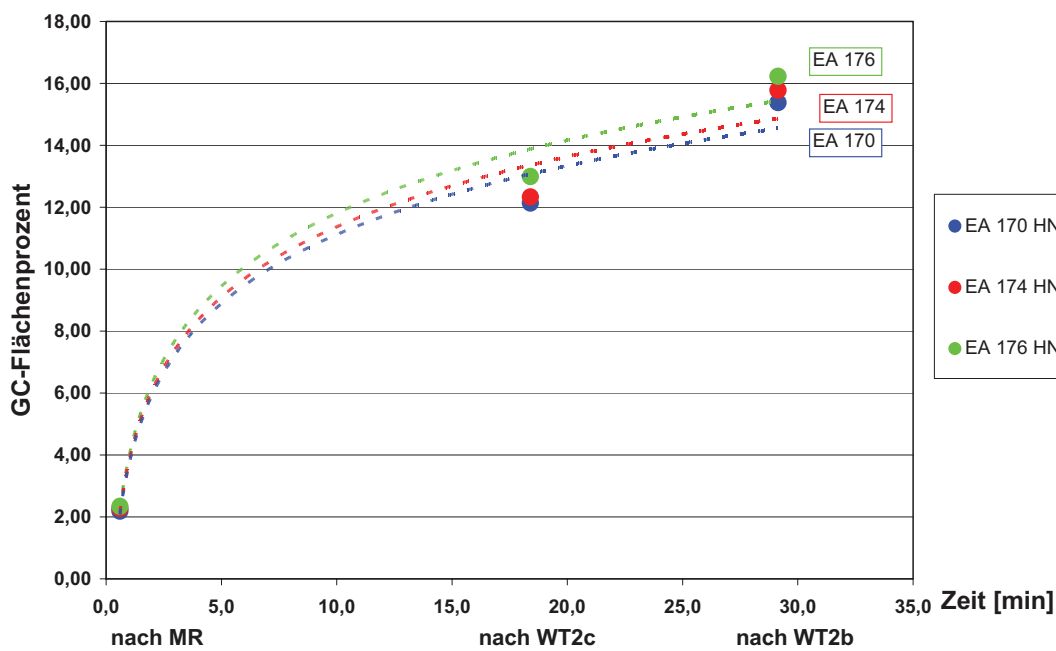


Abbildung 111: Druckabhängigkeit bei der Entstehung von HNP bei 6 ml/min DAR-Lösung

Der Verlauf für die Bildung von DAMR zeigt, dass beim drucklosen Verfahren mehr DAMR GC-Flächenprozent entstehen. In Abbildung 111 wurde ein Ausschnitt zur Entstehung von HNP nach dem Mikroreaktor bis zum zweiten Wärmetauscher dargestellt. Je geringer die Drosselung durch das Nadelventil V 14, desto weniger HNP GC-Flächenprozent wurde gebildet. Die Drosselung durch das Nadelventil brachte somit nicht den gewünschten Erfolg.

Nach den Untersuchungen des Einflusses auf die GC-Flächenprozent der mikroverfahrenstechnischen Versuchsanlage mit einem IMVT-Mikroreaktor soll in der nachfolgenden Abbildung 112 die Anlage mit einem Heatric-Mikroreaktor verglichen werden. Bei den Versuchen EA 197 und EA 198 wurde DAR-Lösung mit einem Volumenstrom von 6 ml/min gefördert. Versuch EA 197 wurde ohne Drosselung und EA 198 mit einer Drosselung von dreiviertel geschlossenem Nadelventil V 14 durchgeführt. Bei dem Versuch EA 197 ohne Drosselung wurden während der Versuchsreihe durchgehend weniger DAMR GC-Flächenprozent gemessen. Die Drosselung begünstigte somit die Bildung von DAMR und HNP. Das größere Volumen des Heatric-Mikroreaktors, im Vergleich zum IMVT-Mikroreaktor, verhindert das Entweichen des Methylbromids aus der Versuchsanlage. Durch die Installation des WT 2 konnte dieses Phänomen beim IMVT-Mikroreaktor nicht vollständig nachgeahmt werden.

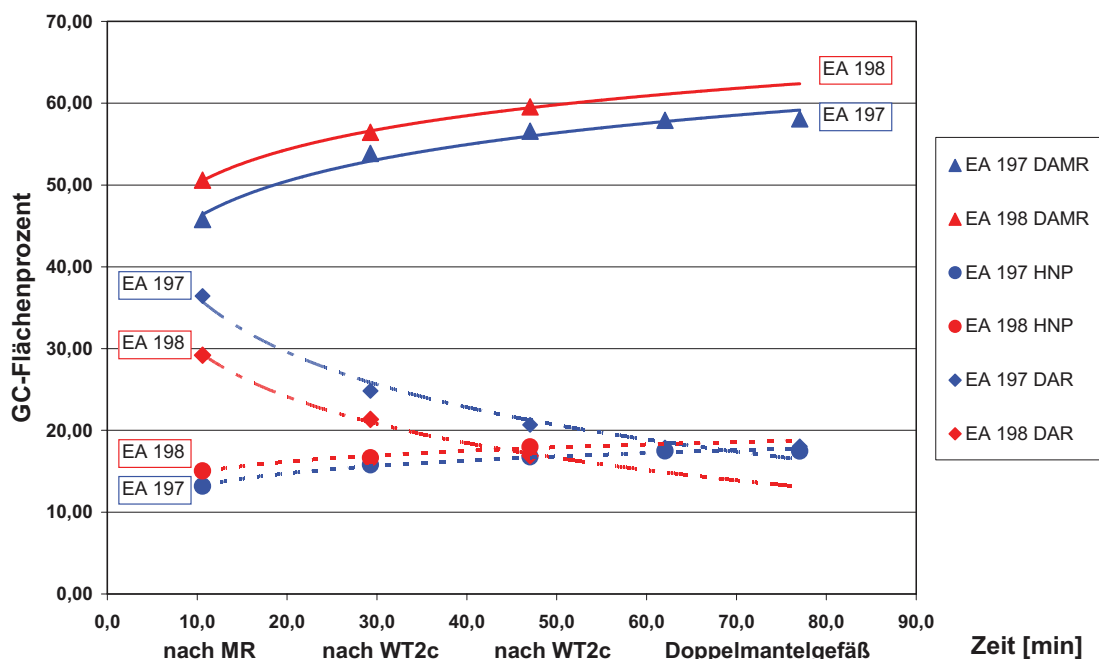


Abbildung 112: Druckabhängigkeit beim Heatric-Mikroreaktor bei 6 ml/min DAR-Lösung

4.3.4.5.5. Einfluss des Phasentransferkatalysators

Phasentransfer-Katalyse (PTC) ist ein effizientes System zur Erzeugung und Reaktion von Carbanionen mit einer Vielzahl elektrophiler Partner. Eine der wichtigsten Reaktionen dieses Typs ist die Reaktion von Carbanionen mit Halogenalkanen zum Aufbau neuer C-C-Bindungen aufzubauen. Je nach Acidität und anderen Eigenschaften der verwendeten CH-aciden Verbindung müssen verschiedene Varianten der PTC benutzt werden. Betrachtet man die Alkylierung von Phenylacetonitril und Derivaten, so wird die Alkylierung für gewöhnlich in NaNH_2 in Toluol oder flüssigem Ammoniak durchgeführt. Hier sind PTC-Bedingungen wie 50 % wässrige Natronlauge und Tetraalkylammoniumsalze praktischer in der Anwendung, liefern höhere Ausbeuten und sind selektiver in der Monoalkylierung^[69]. Wenngleich die C-Alkylierung von DAR eine andere Reaktion darstellt, so war jedoch auch hier aufgrund der Reaktionsbedingungen (basisch, 2-Phasen) die Zugabe von Phasentransferkatalysatoren nahe liegend. Durch deren Verwendung sollte der Übergang von Methylbromid, welches sich in Heptan löste, in die DAR-Lösung erleichtert werden. Es wurden hierfür zwei verschiedene Phasentransferkatalysatoren getestet.

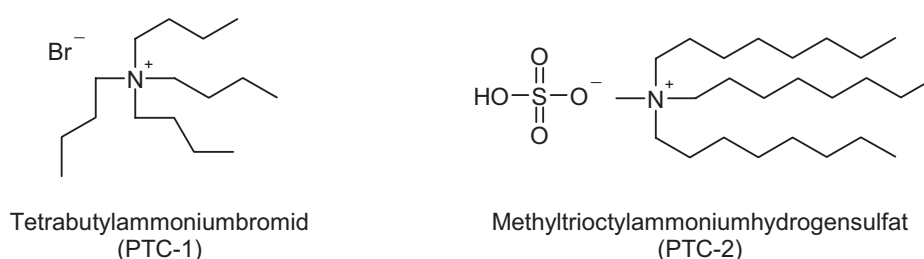


Abbildung 113: verwendete Phasentransferkatalysatoren

Dabei handelte es sich um Tetrabutylammoniumbromid (PTC-1) und Methyltrioctylammoniumhydrogensulfat (PTC-2) (siehe Abbildung 113). Unabhängig von den eingesetzten Phasentransferkatalysatoren sollte die HNP-Bildung verstärkt werden. Ursache hierfür ist die Bevorzugung der O-Alkylierung. Eine Erklärung wird am Beispiel des Phenols gegeben: Phenol liegt als starke Säure (Phenolat) vor und kann daher leicht aus einem unpolaren Lösungsmittel in wässrige Natronlauge extrahiert werden. Von dort

wird das Phenolat direkt durch das lipophile Kation des Phasentransferkatalysators zurückextrahiert, wobei es als Ionenpaar $\text{PhO}^- \text{Q}^+$ übergeht und mit dem Alkylhalogenid in einer O-Alkylierung reagiert. Der gesamte Vorgang ist in Abbildung 114 schematisch dargestellt ^[70].

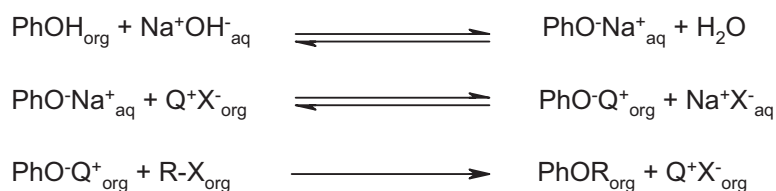


Abbildung 114: Phasenübergänge bei der O-Alkylierung von Phenol

Bei ambidenten Phenolen können Alkylierungen sowohl an C- als auch an O-Zentren erfolgen. In der Literatur ist die Bevorzugung der O-Alkylierung bei Einsatz von Tetraalkylammoniumsalzen bekannt ^[71]. Selbige Prozesse sollten bei der vorliegenden Alkylierung von DAR für die HNP-Bildung verantwortlich sein. Phasentransferkatalysatoren wie Tetrabutylammoniumbromid sind als Initiatoren oder Cokatalysatoren zur Herstellung von Polymeren bekannt ^{[72], [73]}. Hier dürfte unter dem Einfluss von Phasentransferkatalysator der nukleophile Angriff vorliegender phenolischer Anionen auf HNP eine Rolle spielen. Gemäß Abbildung 115 sollten sodann polymere Verbindungen entstehen. Dies soll in den nachfolgenden Versuchen untersucht werden.

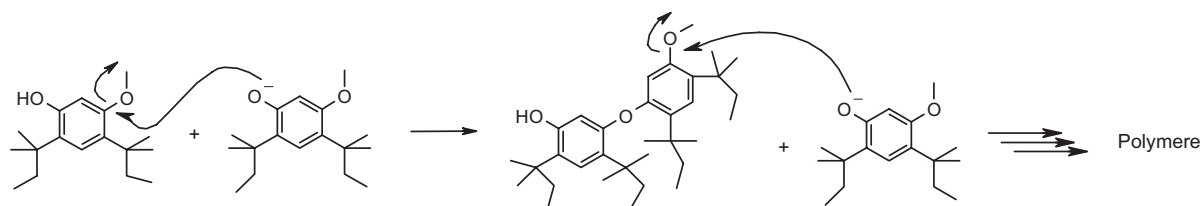


Abbildung 115: Reaktionssequenz zur Polymerbildung

In Abbildung 116 wurden die Versuchsergebnisse aus dem Versuch EA 131 mit Phasentransferkatalysator PTC-1 und die Ergebnisse aus dem Versuch EA 135 ohne Phasentransferkatalysator aufgetragen. Der Vergleich zeigte, dass durch Einsatz von

Phasentransferkatalysatoren die Nebenproduktbildung begünstigt wird (Abbildung 116). Das Gleichgewicht wurde in Richtung Hauptnebenprodukt (HNP) verschoben. Zur besseren Übersicht wurde ein Ausschnitt aus Abbildung 116 angefertigt und in Abbildung 117 dargestellt.

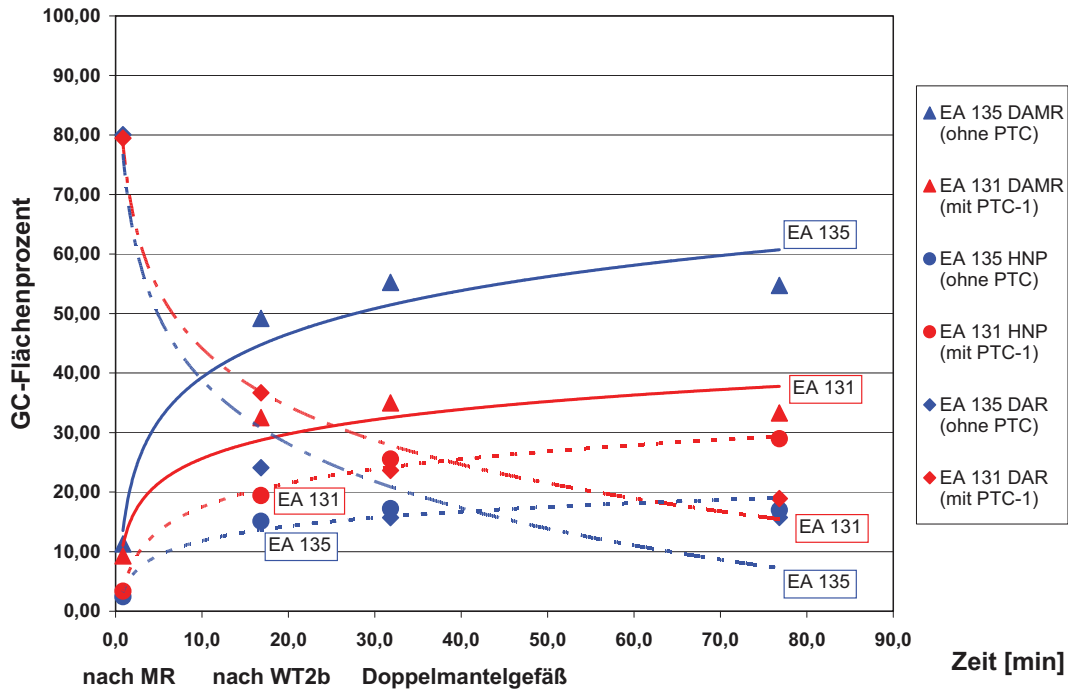


Abbildung 116: Einfluss des Phasentransferkatalysators (PTC-1)

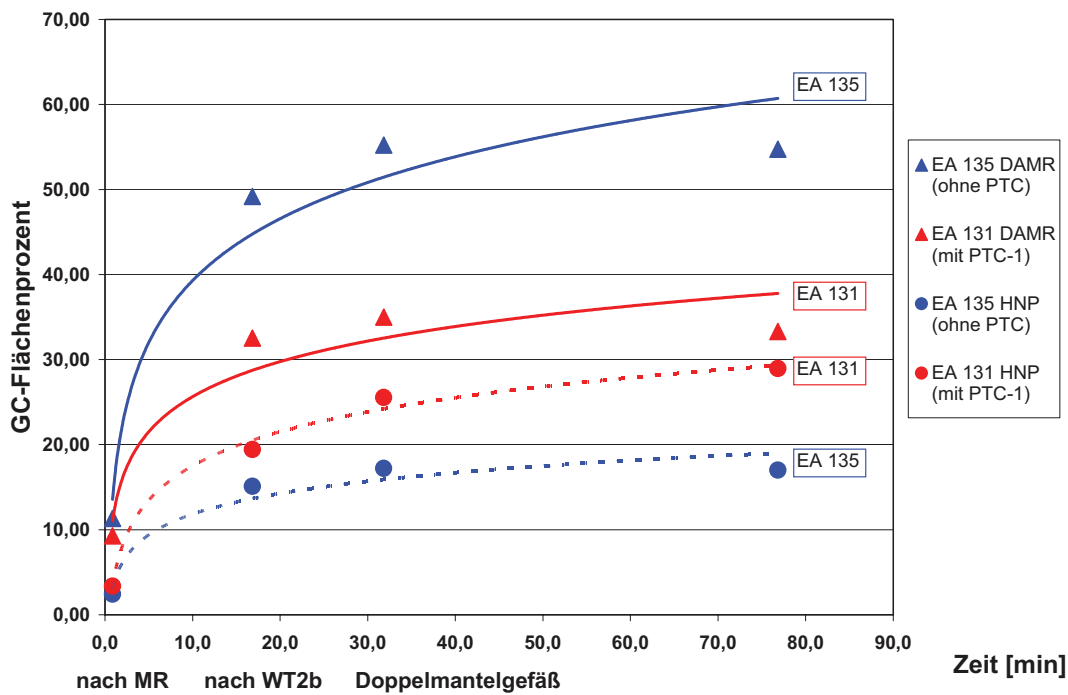


Abbildung 117: Einfluss des Phasentransferkatalysators (PTC-1) auf die Bildung von DAMR und HNP

Im nächsten Schritt wurde PTC-2 getestet (siehe Abbildung 118). Ein Vergleich mit dem Versuch EA 135 (ohne PTC) zeigte, dass die Ergebnisse mit denen des PTC-1 tendenziell vergleichbar sind. Hier wurde, wie im Versuch EA 131, weniger DAMR GC-Flächenprozent und mehr HNP GC-Flächenprozent im Reaktionsgemisch festgestellt.

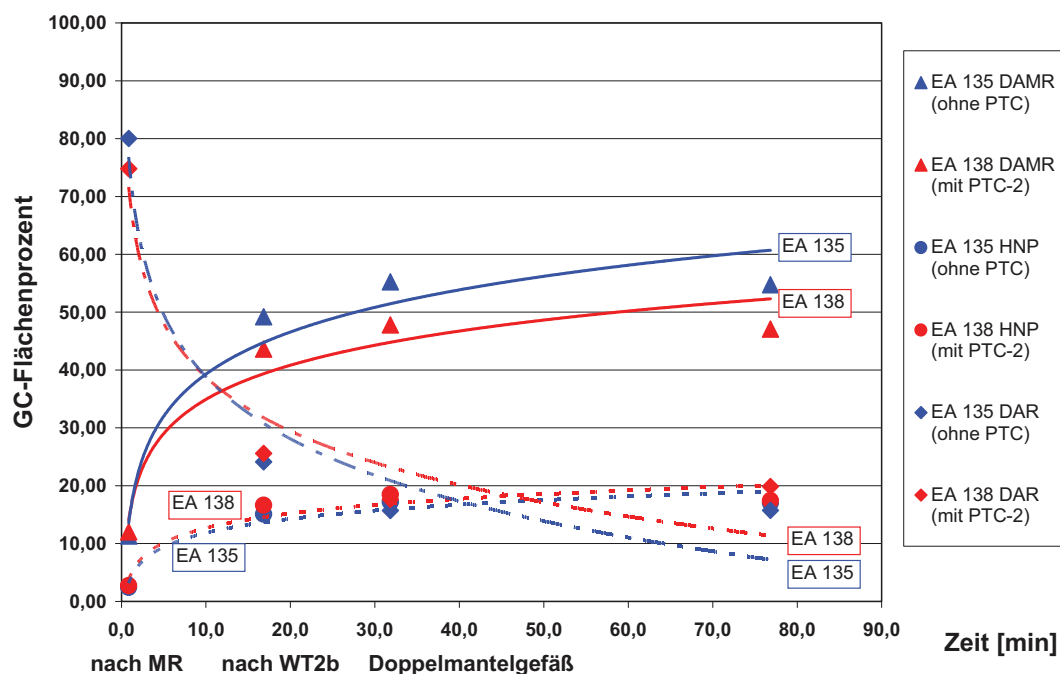


Abbildung 118: Einfluss des Phasentransferkatalysators (PTC-2)

In Abbildung 119 wurden wegen der Übersicht der Verlauf des DAR-Verbrauchs bei der Methylierung weggelassen. Wie in Abbildung 120 zu sehen ist die Bildung von DAMR mit PTC-1 geringer als mit PTC-2. Während die Entstehung von HNP mit PTC-1 begünstigt ist. Bei den Versuchen mit Phasentransferkatalysatoren konnte die Bildung einer viskosen roten Substanz beobachtet werden. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Polymerbildung unabdingbar ist. Die Ergebnisse aus den Versuchen bestätigen die theoretischen Erwartungen. Sowohl die Polymerbildung als auch die O-Alkylierung (HNP) traten im untersuchten System unter Einfluss der Phasentransferkatalysatoren auf.

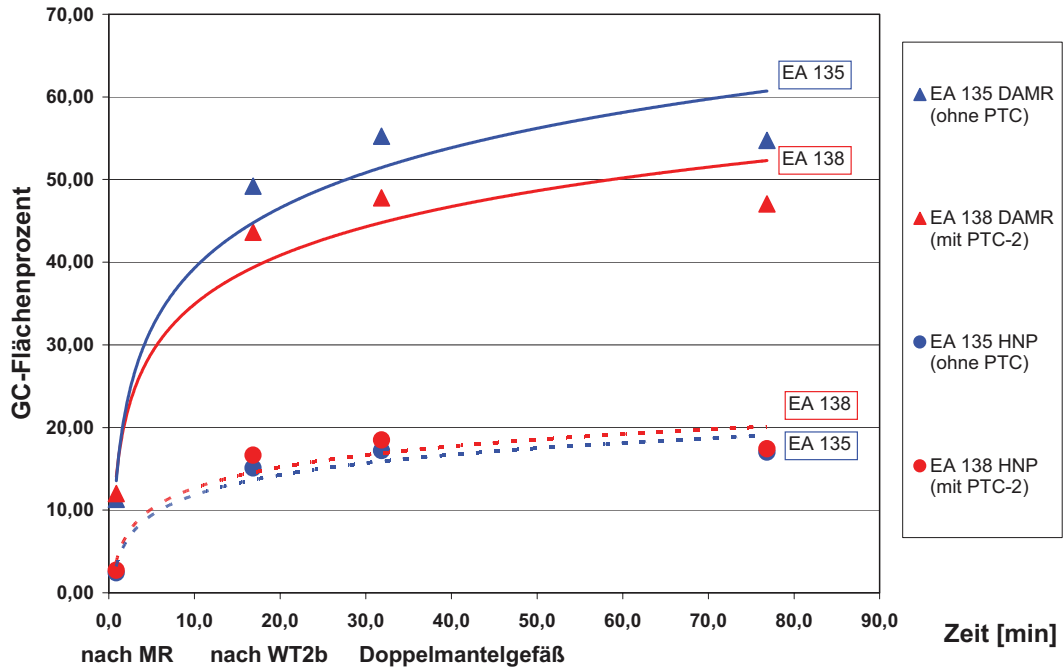


Abbildung 119: Einfluss des Phasentransferkatalysators (PTC-2) auf die Bildung von DAMR und HNP

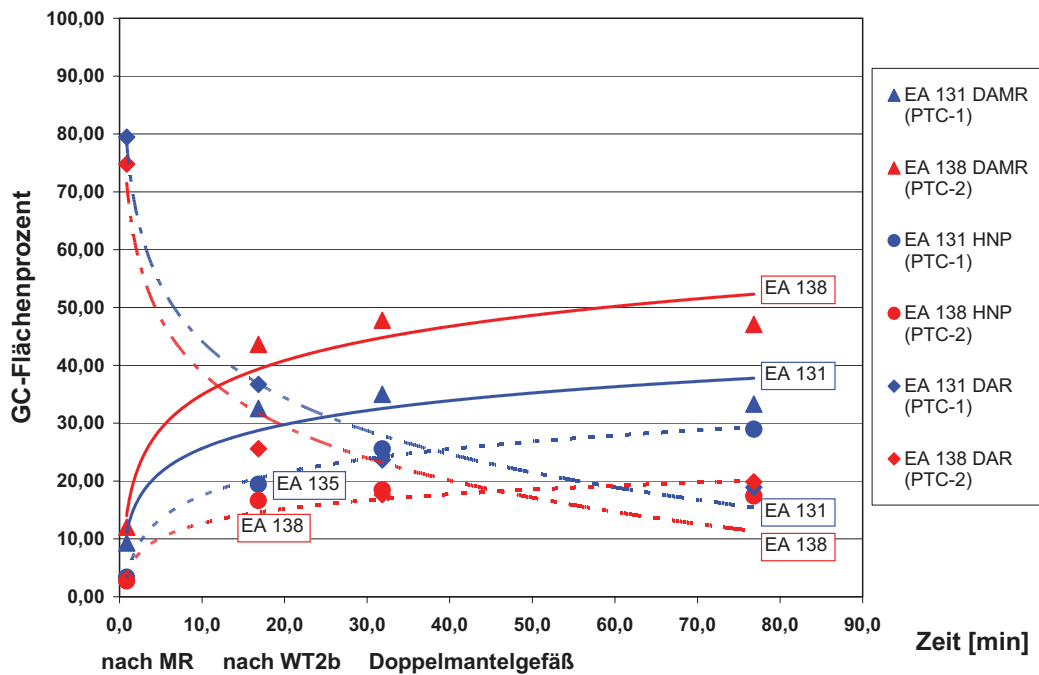


Abbildung 120: Vergleich der Phasentransferkatalysatoren (PTC-1 und PTC-2) bei 4 ml/min DAR-Lösung

4.3.4.5.6. Einfluss des Volumenstroms

Durch Änderung des Volumenstroms der DAR-Lösung konnte bei gleich bleibendem Volumenstrom an Methylbromid die Stöchiometrie von DAR zu Methylbromid beeinflusst werden. Bei höheren Volumenströmen von DAR-Lösung wurde die Verweilzeit in der Versuchsanlage verringert und das stöchiometrische Verhältnis von DAR zu Methylbromid in Vergleich zum Batch-Verfahren verbessert. In diesem Zusammenhang ist eine Beeinflussung der Reaktionsordnung erkennbar (Abbildung 121). Bei geringen Volumenströmen an DAR-Lösung kann die Reaktion auf Grund des Überschusses an Methylbromid einer Reaktion 1. Ordnung zugeordnet werden (Versuch EA 114). Die Analysen mittels Gas-Chromatographie zeigen eine schnellere Umsetzung des DARs zu DAMR und HNP, während bei größeren Volumenströmen eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet wurde. Bei größeren Volumenströmen ist somit eine Reaktion 2. Ordnung wahrscheinlicher, was im Einklang mit der Theorie steht (siehe Kapitel Theorie). Ein geringer Volumenstrom von DAR-Lösung bedeutet eine längere Verweilzeit im Reaktor. Dadurch kam es aber zu einem höheren Verbrauch an Methylbromid.

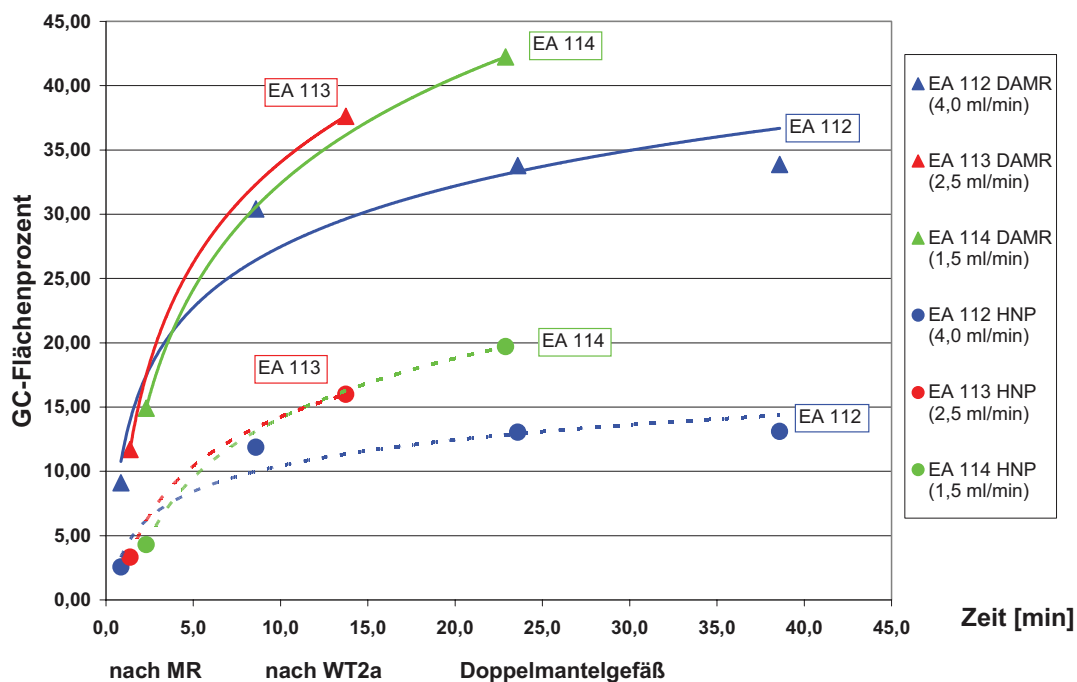


Abbildung 121: Unterschiedliche Volumenströme von DAR-Lösung mit WT 2a

Durch den Einbau von größeren Wärmetauschern konnte der Faktor Volumenstrom vernachlässigt werden, da die Verlängerung der Verweilzeit zu einem vergleichbaren Umsatz führte (siehe Abbildung 122).

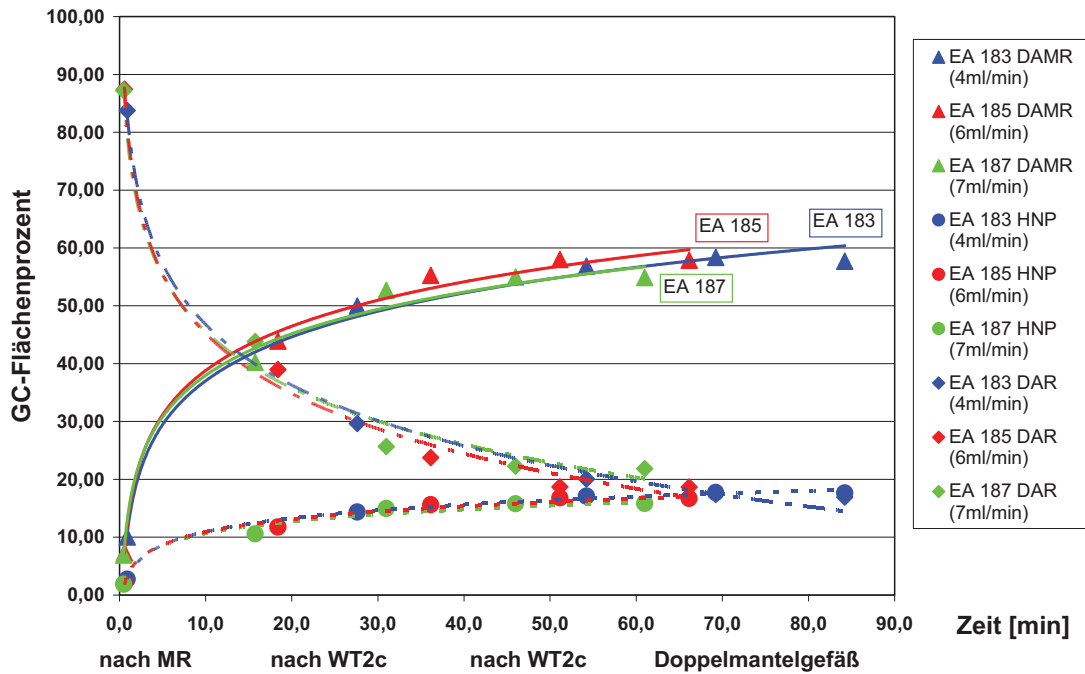


Abbildung 122: Unterschiedliche Volumenströme von DAR-Lösung mit zwei Wärmetauschern WT 2

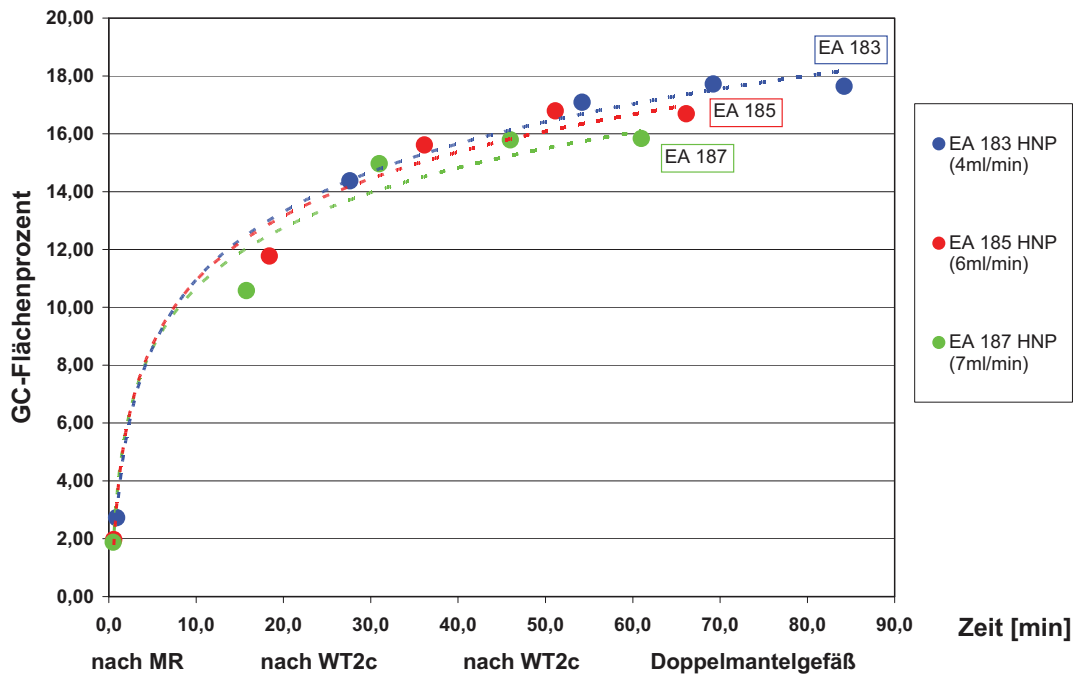


Abbildung 123: Einfluss unterschiedliche Volumenströme von DAR-Lösung bei der Entstehung von HNP

In Abbildung 123 (HNP-Werte) und Abbildung 124 (DAR-Werte) wurde ein Ausschnitt aus der Abbildung 122 dargestellt. Die jeweiligen Versuche hatten unterschiedliche Volumenströme von DAR-Lösung. Die Versuche EA 183 mit 4 ml/min, EA 185 mit 6 ml/min und EA 187 mit 7 ml/min DAR Volumenströmen wurden wie folgt dargestellt. Für beide Abbildungen gilt, dass sich bis nach dem zweiten WT 2 ein ähnlicher Verlauf zeigt. Die GC-Flächenprozent unterscheiden sich nicht gravierend voneinander, obwohl ein 1,75-facher Unterschied von größten bis zum geringsten Volumenstrom der DAR-Lösung existiert.

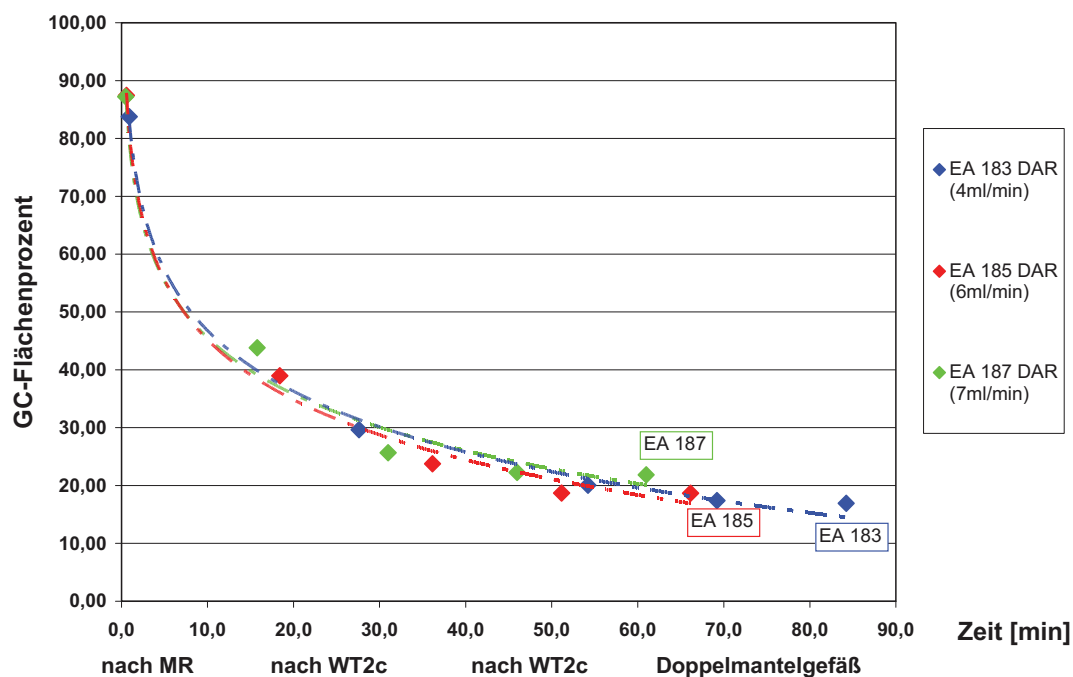


Abbildung 124: Einfluss unterschiedlicher Volumenströme von DAR-Lösung auf den Verbrauch von DAR

In Anschluss daran wurden die Versuche mit dem Heatric-Mikroreaktor unter denselbigen Versuchsbedingungen durchgeführt. Dabei wurden die Versuche EA 196 mit 4 ml/min, EA 200 mit 6 ml/min und EA 195 mit 7 ml/min DAR-Lösung Volumenströme untersucht. Ein Gesamtüberblick über die Methylierungsreaktion der Versuche EA 195, EA 200 und EA 196 soll Abbildung 125 zeigen und die nachfolgenden Abbildung 126, Abbildung 127 und Abbildung 128 sind Ausschnitte zur besseren Darstellung.

Der Verlauf der Versuche EA 195, EA 196 und EA 200 bei der Entstehung von HNP ist in Abbildung 126 zu sehen. Zwischen den Versuchen EA 195 (7 ml/min) und EA 196 (4 ml/min) existieren im Reaktionsgemisch (Doppelmantelgefäß) kaum Unterschiede bei

den Werten für die GC-Flächenprozent. Ähnliche Ergebnisse sind bei der Abnahme der DAR GC-Flächenprozent zu sehen (siehe Abbildung 127).

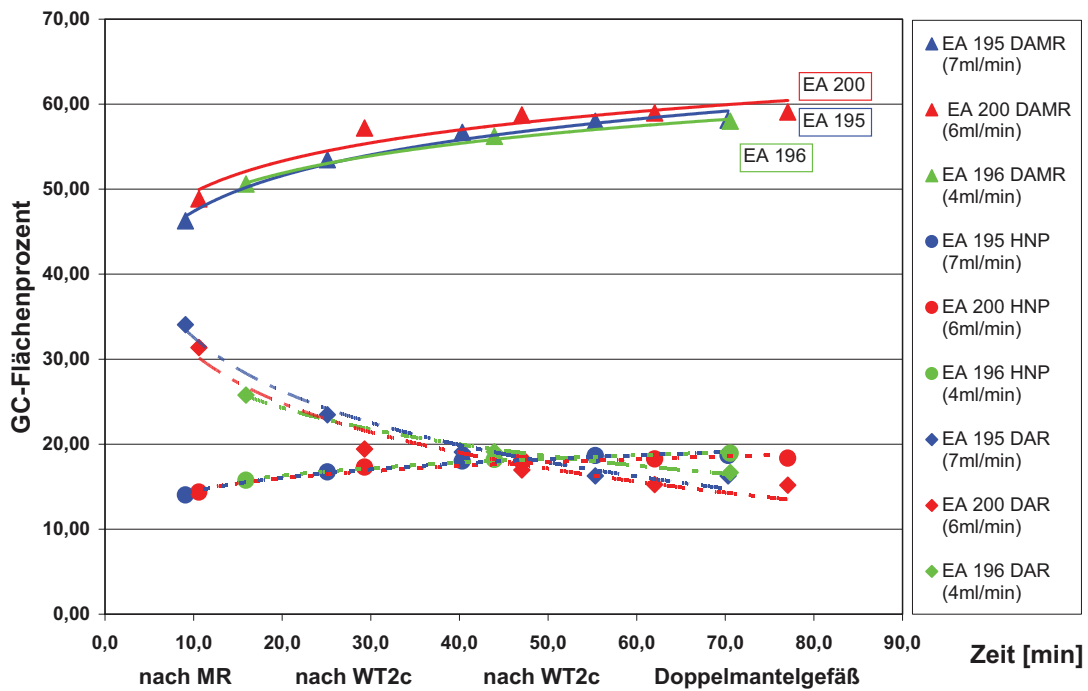


Abbildung 125: Unterschiedliche Volumenströme von DAR-Lösung beim Heatric-Mikroreaktor

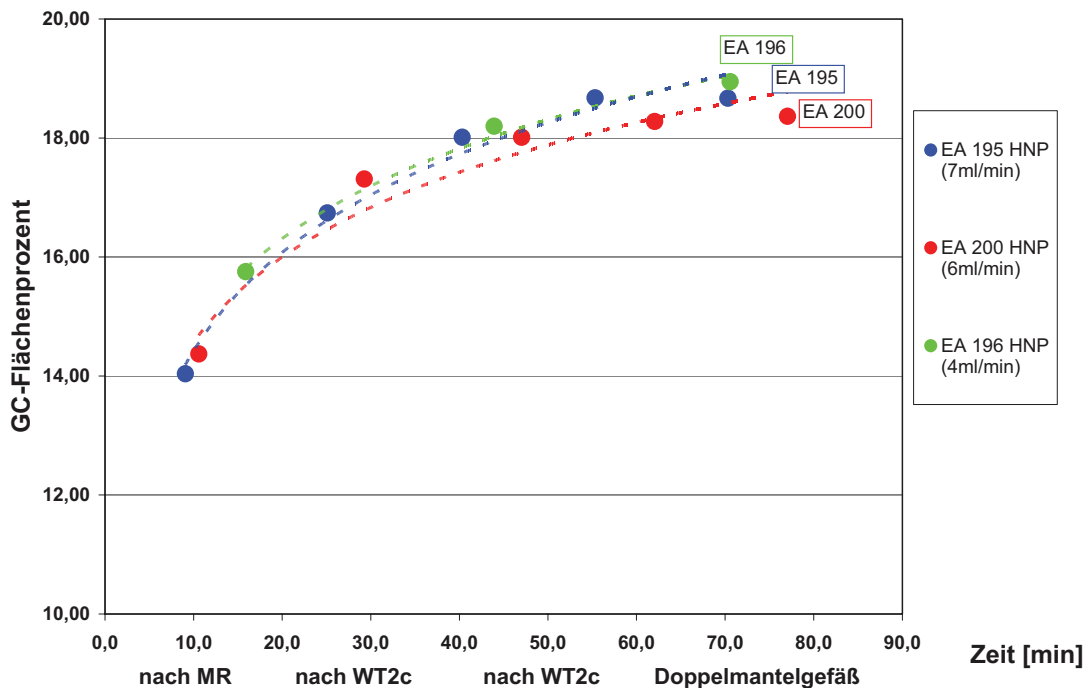


Abbildung 126: Einfluss unterschiedliche Volumenströme von DAR-Lösung bei der Entstehung von HNP

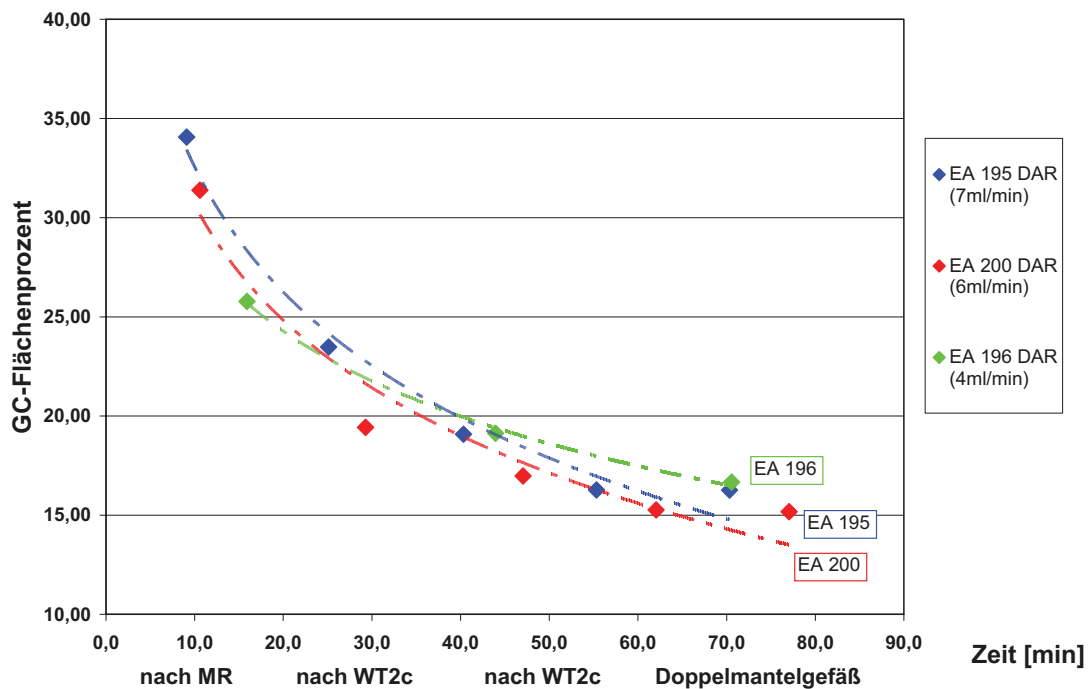


Abbildung 127: Einfluss des Volumenströme von DAR-Lösung auf den Verbrauch von DAR während der Methylierungsreaktion

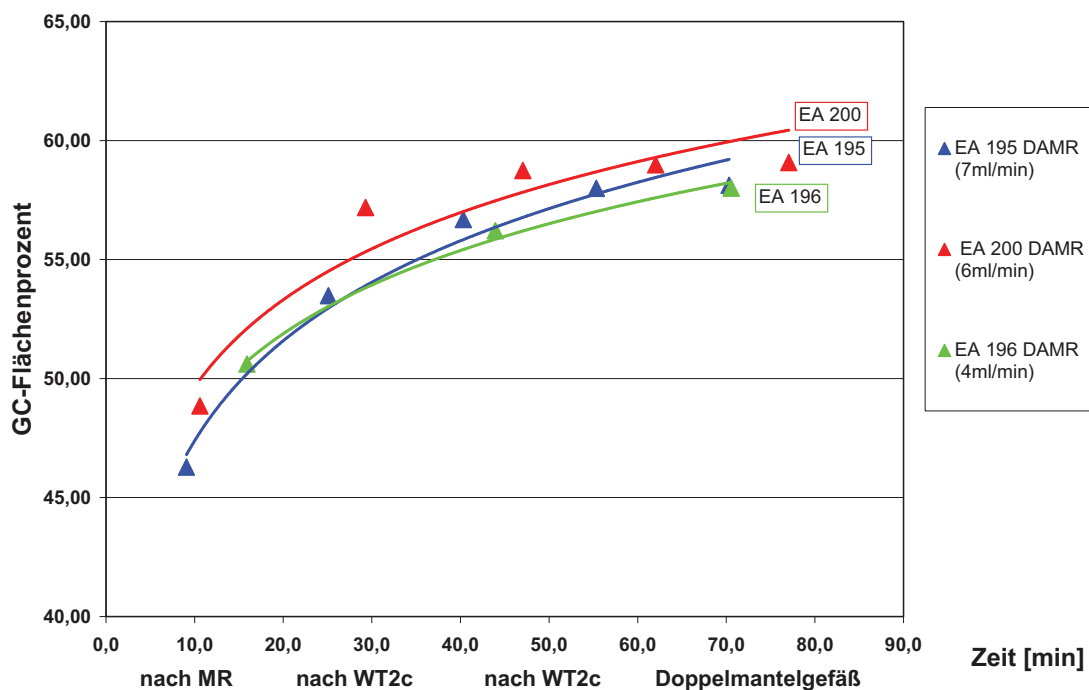


Abbildung 128: Einfluss unterschiedliche Volumenströme von DAR-Lösung bei der Bildung von DAMR

Die Abbildung 128 zeigt die Bildung von DAMR im Laufe des mikroverfahrenstechnischen Prozesses. Wie in den Abbildungen zuvor ist der Unterschied zwischen den Versuchen EA 195 und EA 196 vernachlässigbar. Dies bedeutet, dass ein größerer Volumenstrom von DAR-Lösung bei gleich bleibendem Volumenstrom von Methylbromid keinen Einfluss auf die Höhe der DAMR GC-Flächenprozentage hat.

Durch den Einbau von größeren Wärmetauschern konnte der Faktor Volumenstrom vernachlässigt werden, da die Verlängerung der Verweilzeit zu einem vergleichbaren Umsatz führte (siehe Abbildung 122). Dagegen wurde durch den höheren Volumenstrom ein ökonomisch günstigeres Verhältnis zwischen DAR und Methylbromid ermöglicht (Abbildung 128).

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt allgemein von den Konzentrationen der reagierenden Edukte ab. Bei den durchgeführten Experimenten wurde ausschließlich der Volumenstrom der DAR-Lösung verändert, was einer Änderung der DAR-Konzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit entspricht. Durch einen höheren Volumenstrom an DAR-Lösung wird das Stoffmengen-Verhältnis von Methylbromid zu DAR geringer wodurch die Reaktionskinetik in Richtung einer Reaktion 2. Ordnung verschoben wird und längere Verweilzeiten (durch längere Wärmetauscher) nötig werden.

Das Produktbild im Reaktionsgemisch war unabhängig von den DAR-Volumenströmen, was bezogen auf DAR eine gleichbleibende Selektivität bedeutet. Betrachtet man jedoch die Selektivität bezogen auf Methylbromid, so wird diese mit steigenden DAR-Volumenströmen verbessert (siehe Kapitel Theorie). Aufgrund der höheren DAR-Volumenströme wurde ein größerer Stoffumsatz pro Zeiteinheit erzielt und gleichzeitig ein geringerer Methylbromid-Verbrauch erreicht. Da Methylbromid sowohl aus ökonomischer als auch aus ökologischer Sicht von Bedeutung ist, konnte diesbezüglich eine deutliche Verbesserung gegenüber dem bisherigen Prozess erreicht werden.

4.3.4.5.7. Einfluss der Mikroreaktoren

Der IMVT-Mikroreaktor in Abbildung 78 wurde durch einen Heatric-Mikroreaktor H1290A (*R1 Single Reactor*) (siehe Abbildung 130) ersetzt. Im Fliesschema Abbildung 129 ist die Versuchsanlage dargestellt.

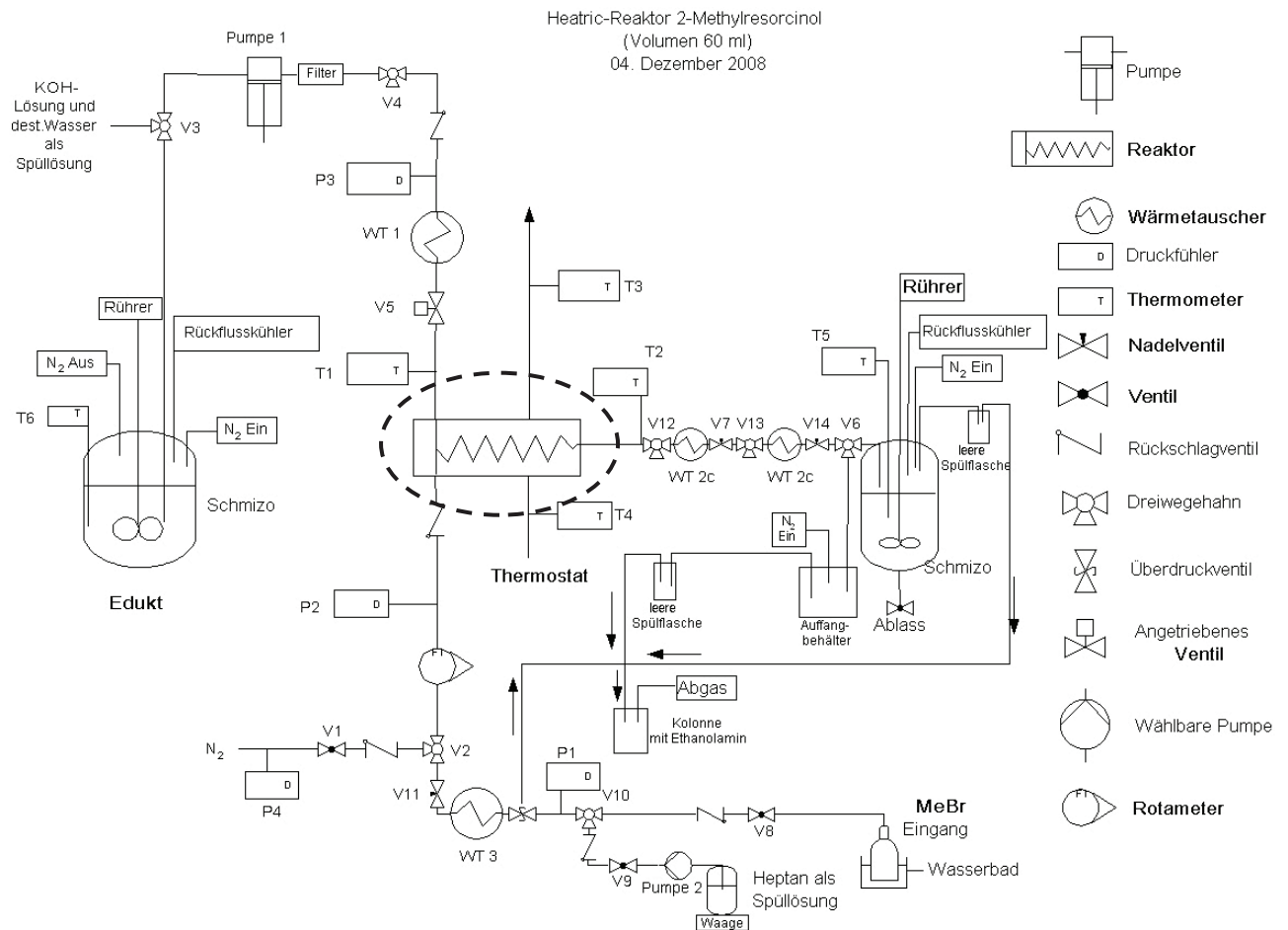


Abbildung 129: Fließschema H der Methylierungsanlage mit Heatric-Mikroreaktor

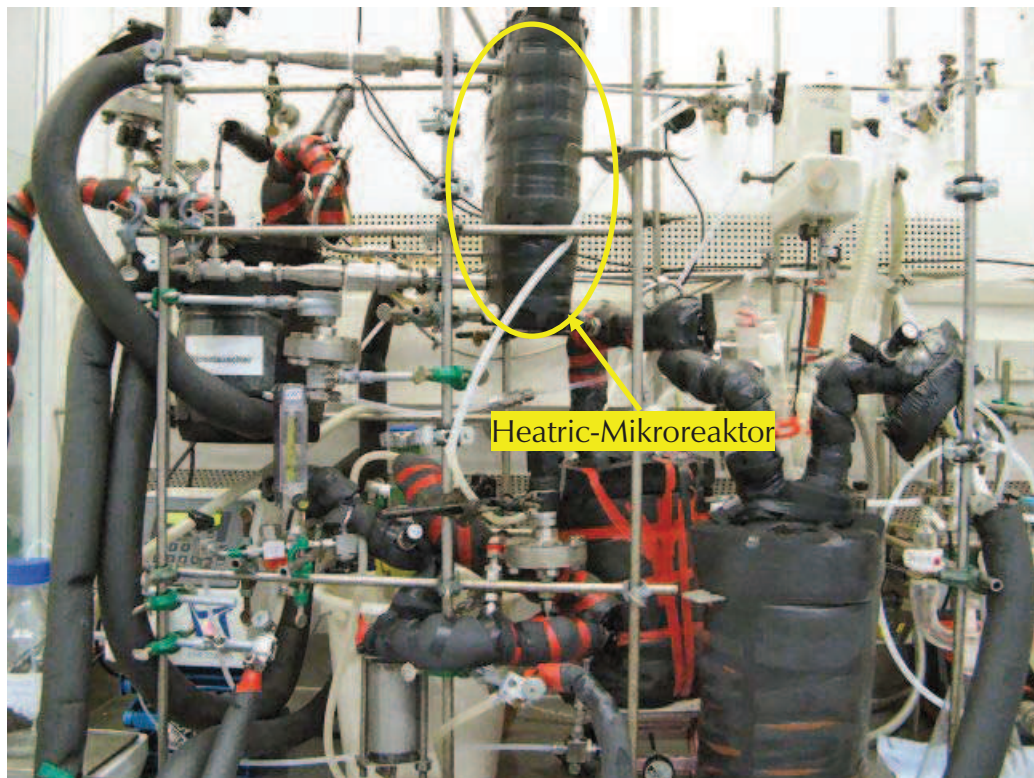


Abbildung 130: Foto der Versuchsanlage mit Heatric-Mikroreaktor

Der Vergleich der beiden Mikroreaktoren in den Versuchen EA 183 und EA 195 zeigte, dass die Unterschiede nach 60 Minuten Laufzeit nach der ersten Probenentnahme (nach MR) sehr gering waren (siehe Abbildung 131). Der Volumenstrom betrug 4 ml/min bei den Versuchen EA 183 und EA 196 und 7 ml/min bei den Versuchen EA 187 und EA 195. Ein Unterschied ist erst bei einem Volumenstrom von 7 ml/min DAR-Lösung zu sehen. Hier entsteht beim Versuch EA 195 mit dem Heatric-Mikroreaktor deutlich mehr DAMR und HNP als beim IMVT-Mikroreaktor (siehe Abbildung 132). Der höhere Volumenstrom von DAR-Lösung wirkt sich auf die Durchmischung im Heatric-Mikroreaktor günstiger als im IMVT-Mikroreaktor aus.

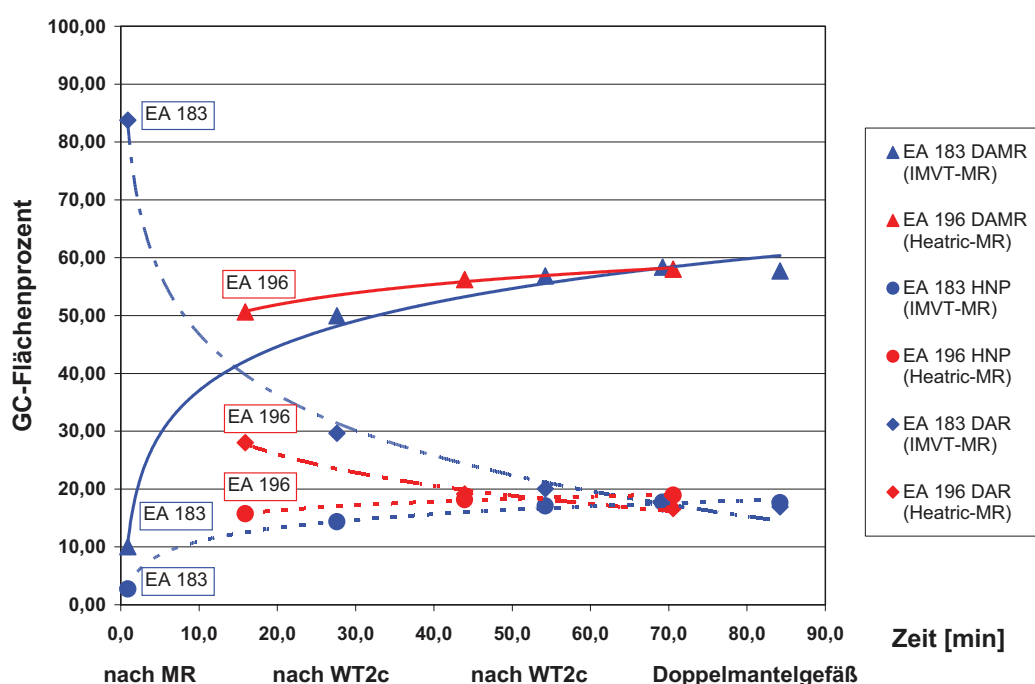


Abbildung 131: Vergleich der Mikroreaktoren (IMVT-Mikroreaktor und Heatric-Mikroreaktor) bei 4 ml/min DAR-Lösung

Der Hauptunterschied zwischen den beiden Versuchen liegt bei den Ergebnissen nach dem Mikroreaktor. Die Methylierungsreaktion erreicht bei den Versuchen mit dem Heatric-Mikroreaktor schneller höhere GC-Flächenprozent für DAMR und HNP. Die Mikrostruktur verhindert im Heatric-Mikroreaktor das Entweichen von Methylbromid und sorgt für die bessere Durchmischung als die Wärmetauscher WT 2. Der Einfluss der Wärmetauscher WT 2 bei der Versuchsanlage mit dem IMVT-Mikroreaktor ist wesentlich größer, da ein Volumen von 0,5 ml keinen großen Einfluss auf die Methylierungsreaktion haben wird. Eine weitere Begründung könnte die gute Durchmischung und Rezirkulation

der Reaktionspartner durch die Zickzack-Struktur im Heatric-Mikroreaktor sein, was bei einer Verlängerung der Spiralwendel in den WT 2 der IMVT-Mikroreaktor Versuchsanlage weniger der Fall sein dürfte ^{[23], [24], [36], [39]} (siehe Kapitel Theorie).

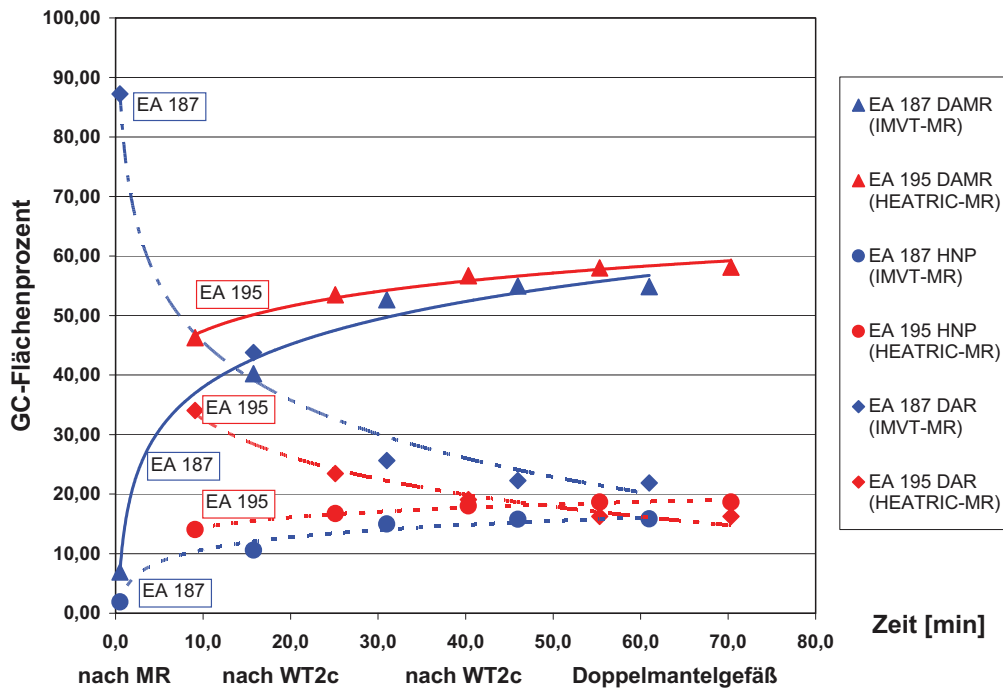


Abbildung 132: Vergleich der Mikroreaktoren (IMVT-Mikroreaktor und Heatric-Mikroreaktor) bei 7 ml/min DAR-Lösung

4.3.4.5.8. Vergleich der Ergebnisse zwischen Batch- und Mikroreaktor-Verfahren

In diesem Abschnitt soll ein Vergleich zwischen dem Batch- und Mikroreaktor-Verfahren stattfinden. Die Daten für das Batch-Verfahren stammen aus dem Referenzansatz BUR 2369-4 (DSM-Interne Protokollnummer). Für das Mikroreaktor-Verfahren wurde der Versuch EA 195 mit dem Heatric-Mikroreaktor mit einem Volumenstrom von 7 ml/min DAR-Lösung herangezogen. Die Daten des Versuchs EA 195 stammen aus dem Doppelmantelgefäß (EA 195-5) nach 15 Minuten Rührzeit. Die entsprechenden Kennzahlen sind in Tabelle 16 aufgelistet. Die grau unterlegten Werte mussten berechnet werden, da eine Ausbeutebestimmung während des Mikroreaktor-Verfahrens nicht durchgeführt wurde. Der Verbrauch an Moläquivalenten Methylbromid im Mikroreaktor-

Verfahren ist deutlich geringer. Dieser Wert liegt bei 1,07 während im Batch-Verfahren bei 1,71. Nach der Methylierungsreaktion befindet sich beim Mikroreaktor-Verfahren deutlich mehr DAR im Reaktionsgemisch als nach dem Batch-Verfahren.

Verfahren	Reaktionszeit	Volumen	Verbrauch MeBr	DAMR:HNP-Verhältnis	Mol-äquivalente MeBr zu DAR	DAMR GC-Fl. %	HNP GC-Fl. %	DAR GC-Fl. %	DAMR	DAR
	[min]	[l]	[g]			[%]	[%]	[%]	[g/l]	[g/l]
Batch	360	0,82	145,00	4,3:1	1,71	64,39	14,92	5,42	134,20	10,20
MR	55	0,28	47,93	3,1:1	1,07	58,00	18,67	16,27	120,87	30,62

Tabelle 16: Vergleich der Kennzahlen zwischen Batch und Mikroreaktor

Die Daten aus der Tabelle 16 werden für die folgende Tabelle 17 weiter verwendet. Die Produktivität im Mikroreaktor-Verfahren ist 2,0-fach und die Raum-Zeit-Ausbeute 5,9-fach besser als im Batch-Verfahren. Die chemische Ausbeute ist mit dem Mikroreaktor-Verfahren bezogen auf Methylbromid besser als im Batch-Verfahren und bezogen auf DAR schlechter. Die grau unterlegten Werte in Tabelle 17 zeigen den günstigeren Wert beim Vergleich der jeweiligen Verfahren mit einander.

Versuchsnummer	Produktivität	Raum-Zeit-Ausbeute	Eingesetztes DAR	Eingesetztes MeBr	Erhalten DAMR	Chemische Ausbeute bezogen auf MeBr	Chemische Ausbeute bezogen auf DAR
	[g/min]	[g/l min]	[mol]	[mol]	[mol]		
BUR 2369-4	0,31	0,37	0,90	1,53	0,41	27,16	46,32
EA 195-5	0,61	2,18	0,48	0,51	0,18	34,72	37,03

Tabelle 17: Wichtige Kennzahlen

Es konnte gezeigt werden, dass die Methylierungsreaktion von einem diskontinuierlichen Prozess (Batch-Verfahren) in einen kontinuierlichen Prozess (MR-Verfahren) unter Verwendung von Mikroreaktoren überführt werden kann.

Die verkleinerten Abmessungen führen zu einer Beschleunigung von Stoff- und Wärmetransportvorgängen. Die geringen Fluidschichtdicken verringern die Mischzeiten

und die Verweilzeiten im Reaktor oder Spiralwärmetauscher. Somit ist das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis im Vergleich zu konventionellen Anlagen besser. Die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche in einphasigen und in zweiphasigen Fluidsystemen führt aufgrund geringer Fluidschichtdicken zu einer Verbesserung des Stoff- und Wärmetransports. Diese Faktoren nehmen sodann einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Methylierungsreaktion. Dabei konnte der Verbrauch an Methylbromid gesenkt, die Produktivität gesteigert und die Raum-Zeit-Ausbeute verbessert werden.

4.3.5. Zusammenfassung und Ausblick

Aus einem diskontinuierlichen Prozess sollte ein kontinuierlicher Prozess unter Verwendung von Mikroreaktoren entwickelt werden. Die Vorteile von Mikroreaktoren, wie bessere Durchmischung und höhere Produktivität gegenüber konventionellen Reaktoren ist ein Hauptanliegen bei der Methylierung von DAR. Als Methylierungsreagenz wurde Methylbromid verwendet. Zunächst wurde eine mikroverfahrenstechnische Versuchsanlage konstruiert und in Betrieb genommen. Die Parameter Temperatur, Volumen und Volumenströme wurden optimiert und die Versuchsanlage an die Erfordernisse der Methylierungsreaktion angepasst. Zudem wurde der Einfluss von Phasentransferkatalysatoren und verschiedener Mikroreaktoren getestet. Zunächst wurde ein Temperaturprofil erstellt und ein optimaler Temperaturbereich für die Versuchsanlage definiert. Niedrigere Reaktionstemperaturen begünstigen hierbei die Produktbildung. Anschließend wurde auf Grund der langen Reaktionszeit des Reaktionsgemischs ein Einbau von verschieden großen Wärmetauschern vorgenommen. Zunächst wurde nach dem Mikroreaktor ein Wärmetauscher mit einem Volumen von 98 ml eingebaut. Die Auswertungen der Ergebnisse ergaben, dass ein zweiter Wärmetauscher in der Versuchsanlage benötigt wurde. Gleichzeitig wurden neben den Verweilzeiten durch die Verlängerung der Reaktionsstrecke auch die Einflüsse der Volumenströme von DAR-Lösung untersucht. Je höher der Volumenstrom von DAR-Lösung ist, umso geringer wird der Methylbromid-Verbrauch bei gleich bleibendem Volumenstrom von Methylbromid. Der Einbau von längeren Wärmetauschern wirkte sich somit positiv auf die Produktbildung aus. Die Verwendung von Phasentransferkatalysatoren ergab, dass diese für die Methylierungsreaktion ungeeignet waren, da diese das Gleichgewicht in Richtung HNP verschieben. Zuletzt wurde der eingebaute IMVT-Mikroreaktor gegen einen Heatric-Mikroreaktor ausgetauscht. Auf Grund der Zick-Zack-Struktur des Heatric-Mikroreaktors konnten die Ergebnisse nochmals verbessert werden. Die bessere Durchmischung im Heatric-Mikroreaktor sorgte dafür, dass die Messwerte der DAMR GC-Flächenprozentage nach kürzerer Zeit höhere Werte erreichten als beim IMVT-Mikroreaktor. Eventuell könnte ein Einbau eines zweiten Heatric-Mikroreaktors oder eines Heatric-Mikroreaktors mit höherem Volumen das

Entweichen des Methylbromids aus der Versuchsanlage verzögern und sich aufgrund der intensiveren Durchmischung positiv auf die Bildung des gewünschten DAMR auswirken. Im Zuge dieser Arbeit war es möglich einen diskontinuierlichen Prozess in einen kontinuierlichen Prozess umzuwandeln. Gleichzeitig konnte der Verbrauch des teuren Methylbromids gesenkt werden, was sowohl aus ökonomischer als auch ökologischer Hinsicht sehr von Vorteil ist. Die Produktivität konnte im Vergleich zum Batch-Verfahren um das Doppelte erhöht werden.

4.3.6. Experimenteller Teil

4.3.6.1. Herstellung von 4,6-Diamylresorcinol

Alle Arbeitsschritte wurden unter Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die Apparatur bestehend aus einem 2 L-Doppelmantelgefäß und Thermostaten ist detailliert in Abbildung 133 dargestellt.

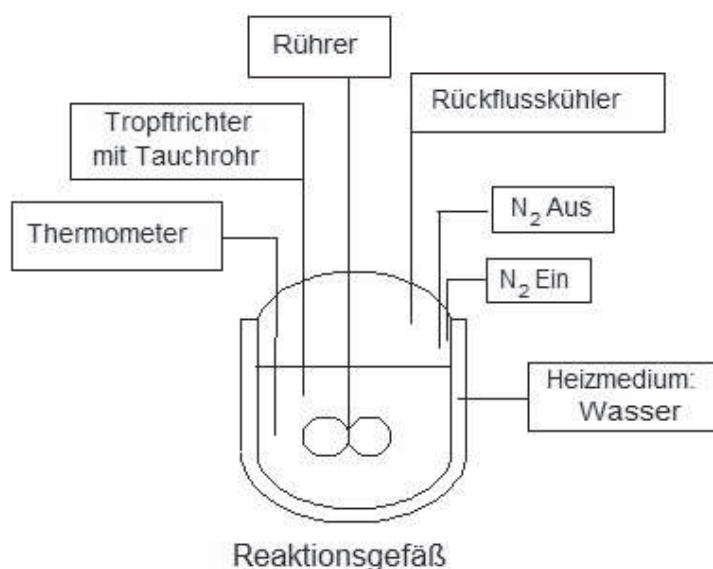


Abbildung 133: Aufbau der 4,6-Diamylresorcinol Anlage

Resorcinol wurde mit katalytischen Mengen Methansulfonsäure in n-Heptan suspendiert. Isoamylen wurde auf Grund seines niedrigen Siedebereichs von 35-38 °C mittels Teflon-Tauchrohr direkt in die Suspension getropft (siehe Abbildung 134 links). Die Zugabe erfolgte unter Kühlung auf 30-35 °C. Nach der Zugabe von Isoamylen wurde die Reaktionslösung erwärmt. Das Lösen des Resorcinols dauerte bis zu vier Stunden. Um den Lösevorgang zu beschleunigen, wurden große Schuppen im Mörser zerkleinert. Nach Bildung einer orange-roten Lösung wurde der Rührer ausgeschaltet und destilliertes Wasser zugefügt, wobei DAR ausfiel (siehe Abbildung 134 rechts).

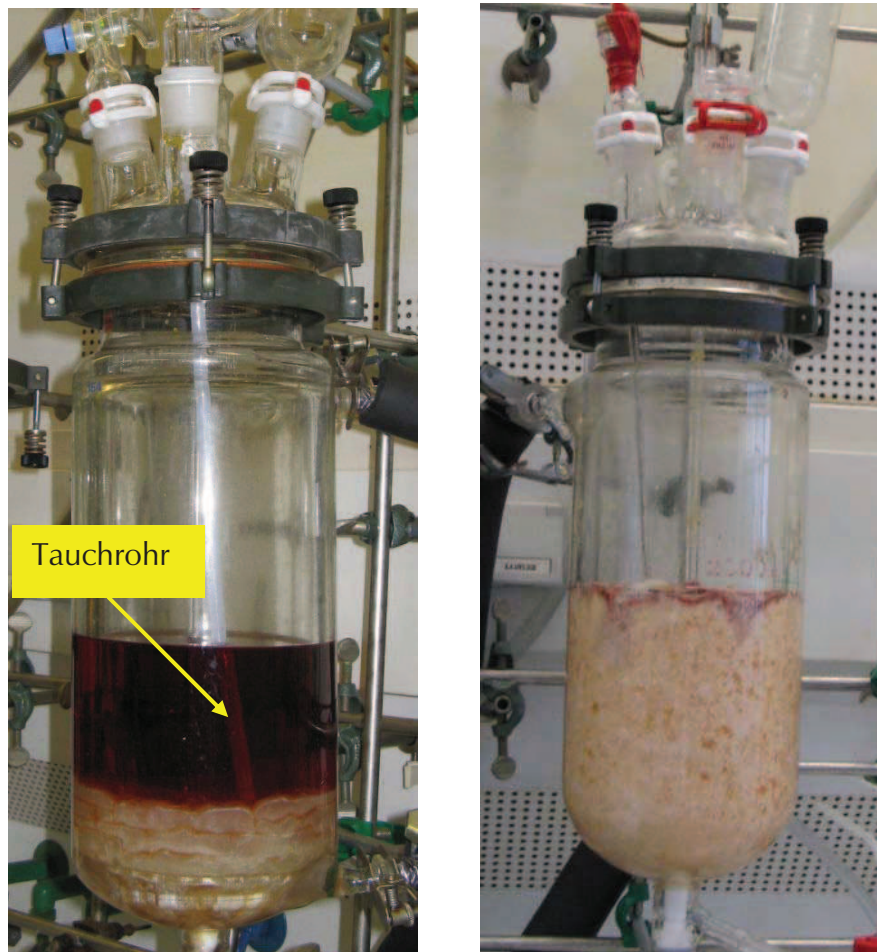


Abbildung 134: DAR-Herstellung: Während der Zugabe von destilliertem Wasser (links) und nach Beendigung der Zugabe von destilliertem Wasser (rechts)

Das Doppelmantelgefäß wurde mittels Thermostat auf 50 °C erwärmt und eine 45 Gew. %ige Kaliumhydroxid-Lösung über das Tauchrohr hinzugegeben, wobei nach einem Zeitraum von drei Stunden aus einer Suspension ein Gemisch aus wässriger und organischer Phase entstand.

Vor der Entnahme der hergestellten DAR-Lösung wurde das Reaktionsgemisch gut gerührt um die Phasentrennung zu verhindern (siehe Abbildung 135).

Die nachfolgende Tabelle 18 zeigt die eingesetzten Chemikalien zur Herstellung des DARs nach dem Batch-Verfahren.

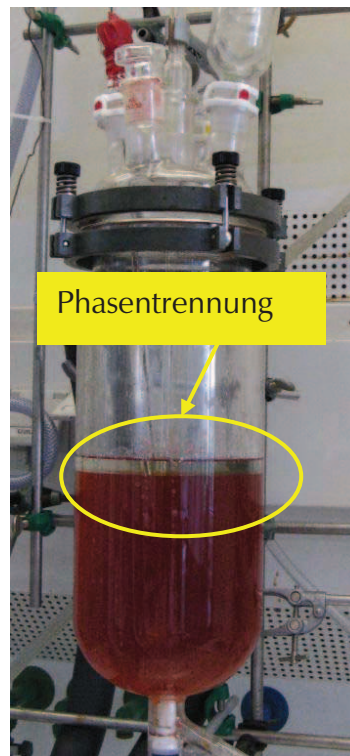


Abbildung 135: Endphase der DAR-Herstellung mit Phasentrennung

Versuchsnummer	Resorcinol	Isoamylen	n-Heptan	Methansulfonsäure	45 Gew.-% KOH-Lösung	dest. Wasser	DAR-Lösung
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	GC-FL. [%]
EA 93	262,52	398,40	166,95	2,40	541,16	496,06	97,48
EA 97	262,80	399,50	167,02	2,40	544,00	497,08	99,40
EA 102	262,51	401,10	170,03	2,50	541,16	496,02	97,69
EA 110	262,75	402,10	168,00	2,40	541,42	496,69	99,46
EA 119	206,56	315,75	133,90	1,88	425,25	390,12	99,14
EA 125	262,30	404,00	170,20	2,40	540,44	496,69	95,73
EA 134	262,69	404,66	173,15	2,40	537,77	497,41	96,81
EA 141	262,84	400,63	169,82	2,40	541,35	502,68	97,61
EA 146	262,64	401,80	170,83	2,40	540,71	502,93	98,11
EA 150	262,88	403,10	171,50	2,48	541,11	499,16	98,66
EA 156	262,42	403,05	171,09	2,50	540,86	499,56	97,69
EA 161	262,51	402,02	172,80	2,40	540,31	499,60	99,00
EA 168	262,72	411,20	173,09	2,40	540,31	499,66	100,00
EA 171	262,82	403,50	172,28	2,44	540,13	499,70	99,14
EA 177	236,67	363,35	155,14	2,20	486,40	449,98	99,03
EA 182	262,82	401,25	173,24	2,50	540,35	499,78	98,07
EA 186	262,82	403,22	172,50	2,41	540,48	499,76	96,84
EA 190	262,95	401,31	173,15	2,43	541,11	499,55	99,14
EA 194	262,62	401,11	170,13	2,55	540,49	501,00	99,20
EA 199	262,52	400,11	170,62	2,50	541,67	500,03	98,74

Tabelle 18: eingesetzten Chemikalien und deren Mengenangaben

4.3.6.2. Herstellung von 4,6-Diamyl-2-methylresorcinol

Nachfolgend soll der chronologische Ablauf der Versuche in Form von Fließschemata der Methylierungsanlage und deren Probenentnahmestellen in gesonderten Fließschemata gezeigt werden. Zunächst werden die Fließschemata kurz beschrieben und mit einem Buchstaben alphabetisch durchnummeriert. Diese Kennzeichnungen sollen in der nachfolgenden Tabelle 19 verwendet werden.

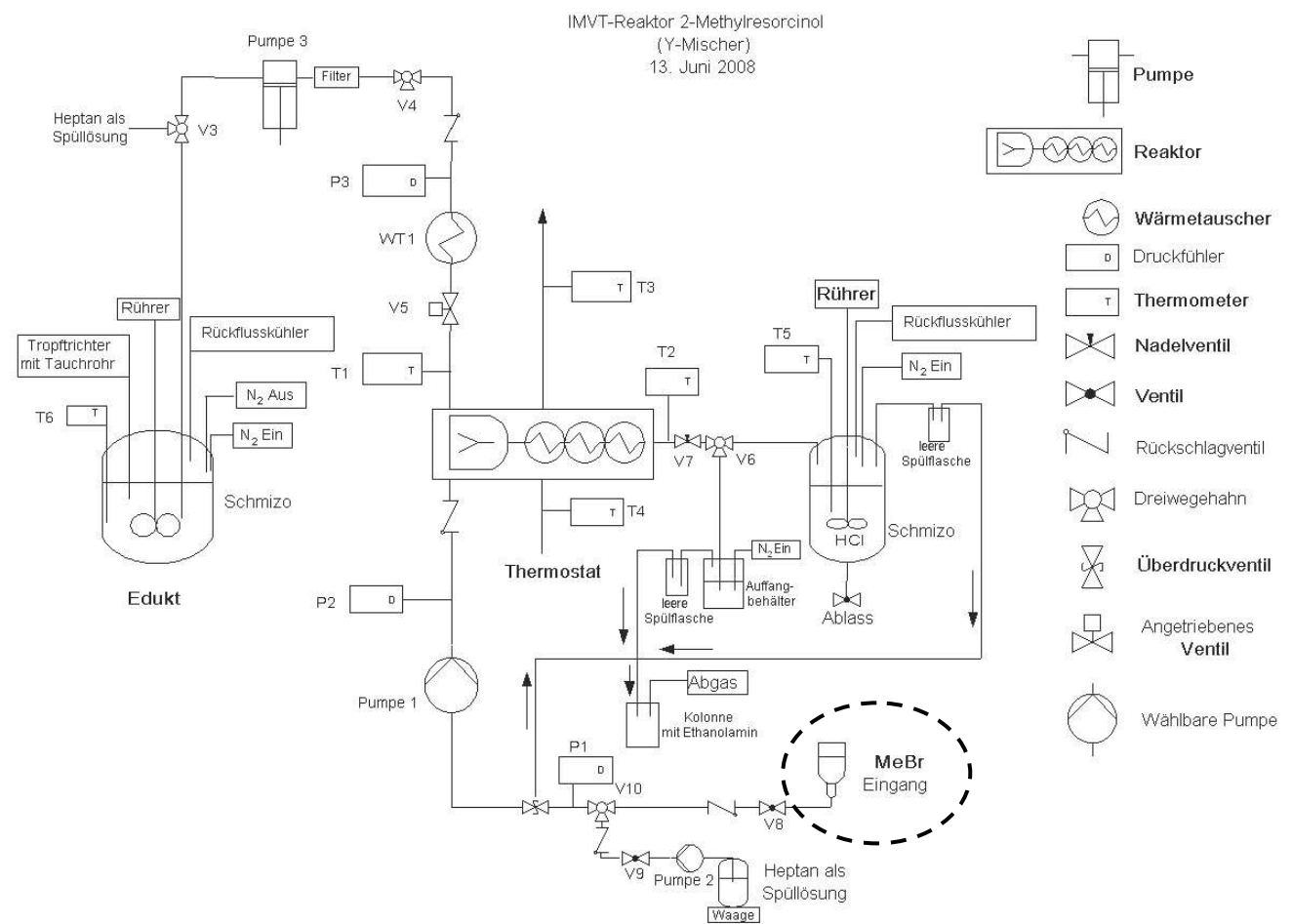


Abbildung 136: Fließschema A der Methylierungsanlage

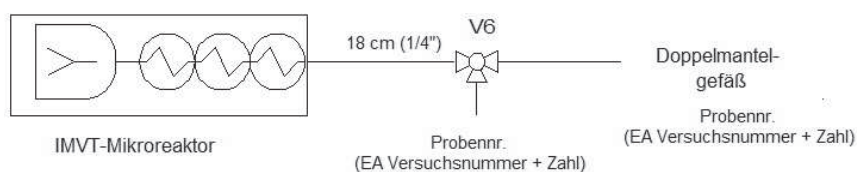


Abbildung 137: Fließschema für Probenentnahmestellen I

Laborjournalnummer	Fliessschema	Probenentnahmestellen	Temperatur nach MIR	Volumenstrom DAR-Lösung	DAR-Lösung GC-Flächenprozent	Volumenstrom Methylbromid	Verbrauch Methylbromid	Verbrauch DAR	Äquivalente MeBr zu DAR	HNP GC-Flächenprozent	DAMR GC-Flächenprozent	DAR GC-Flächenprozent	DAMR : HNP-Verhältnis	Volumen bis Probe nach MR	Gesamtvolumen	Reaktionszeit inkl. Doppelmantelgefäß
			[°C]	[ml/min]	[%]	[ml/min]	[mmol]	[mmol]		[%]	[%]	[%]		[ml]	[ml]	[min]
EA 95	A	I	40,80	5,00	99,48	0,577	315,42	186,69	1,69	16,43	46,70	24,27	2,84	3,455	3,455	45,69
EA 95-1	A	I	40,80	5,00	99,48	0,577	315,42	186,69	1,69	22,11	53,82	13,05	2,43	3,455	3,455	1605,69
EA 96-1	A	I	40,00	5,00	99,82	0,577	315,42	187,33	1,68	0,29	1,24	95,99	4,35	3,455	3,455	0,69
EA 96-2	A	I	40,00	5,00	99,82	0,577	315,42	187,33	1,68	0,00	0,00	96,78	-	3,455	3,455	0,69
EA 96-3	A	I	40,00	5,00	99,82	1,000	546,66	187,33	2,92	2,24	10,76	83,43	4,80	3,455	3,455	0,69
EA 96-4	A	I	40,00	5,00	99,82	0,577	315,42	187,33	1,68	0,19	0,63	95,85	3,26	3,455	3,455	0,69
EA 96-5	A	I	40,00	5,00	99,82	0,577	315,42	187,33	1,68	5,03	21,10	69,00	4,20	3,455	3,455	30,69
EA 96-6	A	I	40,00	5,00	99,82	0,577	315,42	187,33	1,68	5,21	21,31	68,43	4,09	3,455	3,455	60,69
EA 98-1	A	I	42,60	5,00	99,82	1,000	546,66	187,33	2,92	2,01	9,14	85,04	4,55	3,455	3,455	0,69
EA 98-2	A	I	42,60	5,00	99,82	1,000	546,66	187,33	2,92	2,19	9,74	84,74	4,45	3,455	3,455	0,69
EA 98-3	A	I	42,60	5,00	99,82	1,000	546,66	187,33	2,92	7,94	28,64	56,06	3,61	3,455	3,455	30,69
EA 98-4	A	I	42,60	5,00	99,82	1,000	546,66	187,33	2,92	8,36	29,15	54,22	3,49	3,455	3,455	60,69
EA 98-5	A	I	42,60	5,00	99,82	1,000	546,66	187,33	2,92	8,79	30,06	55,80	3,42	3,455	3,455	120,69
EA 98-6	A	I	42,60	5,00	99,82	1,000	546,66	187,33	2,92	8,58	31,06	57,32	3,62	3,455	3,455	180,69
EA 98-7	A	I	42,60	5,00	99,82	1,000	546,66	187,33	2,92	8,28	30,20	54,21	3,65	3,455	3,455	1080,69
EA 99-1	A	I	39,90	4,00	99,22	0,577	105,14	49,57	2,12	0,00	0,00	97,89	-	3,455	3,455	0,86
EA 100-1	A	I	48,60	4,00	97,98	0,577	315,42	146,84	2,15	0,00	0,00	97,24	-	3,455	3,455	0,86
EA 100-2	A	I	48,60	4,00	97,98	0,577	315,42	146,84	2,15	0,00	0,00	96,56	-	3,455	3,455	0,86
EA 100-3	A	I	48,60	4,00	97,98	0,577	315,42	146,84	2,15	0,00	0,00	97,43	-	3,455	3,455	0,86
EA 100-4	A	I	48,60	4,00	97,98	0,577	315,42	146,84	2,15	0,00	0,00	96,70	-	3,455	3,455	0,86
EA 100-5	A	I	48,60	4,00	97,98	0,577	315,42	146,84	2,15	0,09	0,00	96,65	0,00	3,455	3,455	30,86
EA 100-6	A	I	48,60	4,00	97,98	0,577	315,42	146,84	2,15	0,09	0,00	96,34	0,00	3,455	3,455	60,86
EA 101-1	A	I	52,00	4,00	99,06	0,577	157,71	74,23	2,12	1,86	6,45	84,60	3,48	3,455	3,455	0,86
EA 101-2	A	I	52,00	4,00	99,06	0,577	157,71	74,23	2,12	1,73	6,30	88,86	3,65	3,455	3,455	0,86
EA 101-3	A	I	52,00	4,00	99,06	0,577	157,71	74,23	2,12	1,98	7,13	86,76	3,59	3,455	3,455	0,86
EA 101-4	A	I	52,00	4,00	99,06	0,577	157,71	74,23	2,12	2,14	7,64	85,84	3,56	3,455	3,455	30,86
EA 101-5	A	I	52,00	4,00	99,06	0,577	157,71	74,23	2,12	2,15	7,94	87,74	3,69	3,455	3,455	60,86
EA 101-6	A	I	52,00	4,00	99,06	0,577	157,71	74,23	2,12	2,06	7,65	86,96	3,71	3,455	3,455	120,86
EA 101-7	A	I	52,00	4,00	99,06	0,577	157,71	74,23	2,12	2,06	7,75	87,34	3,77	3,455	3,455	1200,86
EA 103-1	A	I	52,40	4,00	98,84	0,577	52,57	24,69	2,13	2,76	10,38	83,54	3,77	3,455	3,455	0,86
EA 103-2	A	I	52,40	4,00	98,84	0,577	52,57	24,69	2,13	2,77	9,87	84,23	3,56	3,455	3,455	0,86
EA 103-3	A	I	52,40	4,00	98,84	0,577	52,57	24,69	2,13	8,69	29,06	57,15	3,34	3,455	3,455	30,86
EA 103-4	A	I	52,40	4,00	98,84	0,577	52,57	24,69	2,13	8,59	28,68	57,10	3,34	3,455	3,455	60,86
EA 103-5	A	I	52,40	4,00	98,84	0,577	52,57	24,69	2,13	8,68	28,85	56,93	3,32	3,455	3,455	120,86
EA 103-6	A	I	52,40	4,00	98,84	0,577	52,57	24,68	2,13	8,31	28,34	58,63	3,41	3,455	3,455	1200,86

Tabelle 19: Zusammenfassung der Daten zu den Versuchen EA 95 bis EA 103

Die ersten Versuche zur Herstellung von DAMR wurden mit der in Abbildung 136 gezeigten Apparatur gemacht. Das zugehörige Fliessschema wurde mit A bezeichnet. Die Methylbromid-Druckflasche wurde über Kopf gestellt und mit einer Klammer befestigt. Die Förderung von Methylbromid als Flüssigkeit erfolgte durch eine Encynova Pumpe (siehe Anlagenteil).

Die Probenentnahmestellen befanden sich nach dem Mikroreaktor und im Doppelmantelgefäß (siehe Abbildung 137). Die Proben wurden durchgehend

nummeriert. Alle Proben mit einer Reaktionszeit größer einer Minute wurden aus dem Doppelmantelgefäß entnommen (siehe letzte Spalte in Tabelle 19).

Auf Grund der Förderproblematik von flüssigem Methylbromid wurde die in Abbildung 136 gezeigte Anlage umgebaut und Methylbromid als Dampf gefördert. Zur Mengenummessung wurde ein Rotameter verwendet und zum Spülen der Anlage eine Stickstoffleitung installiert (siehe Abbildung 138).

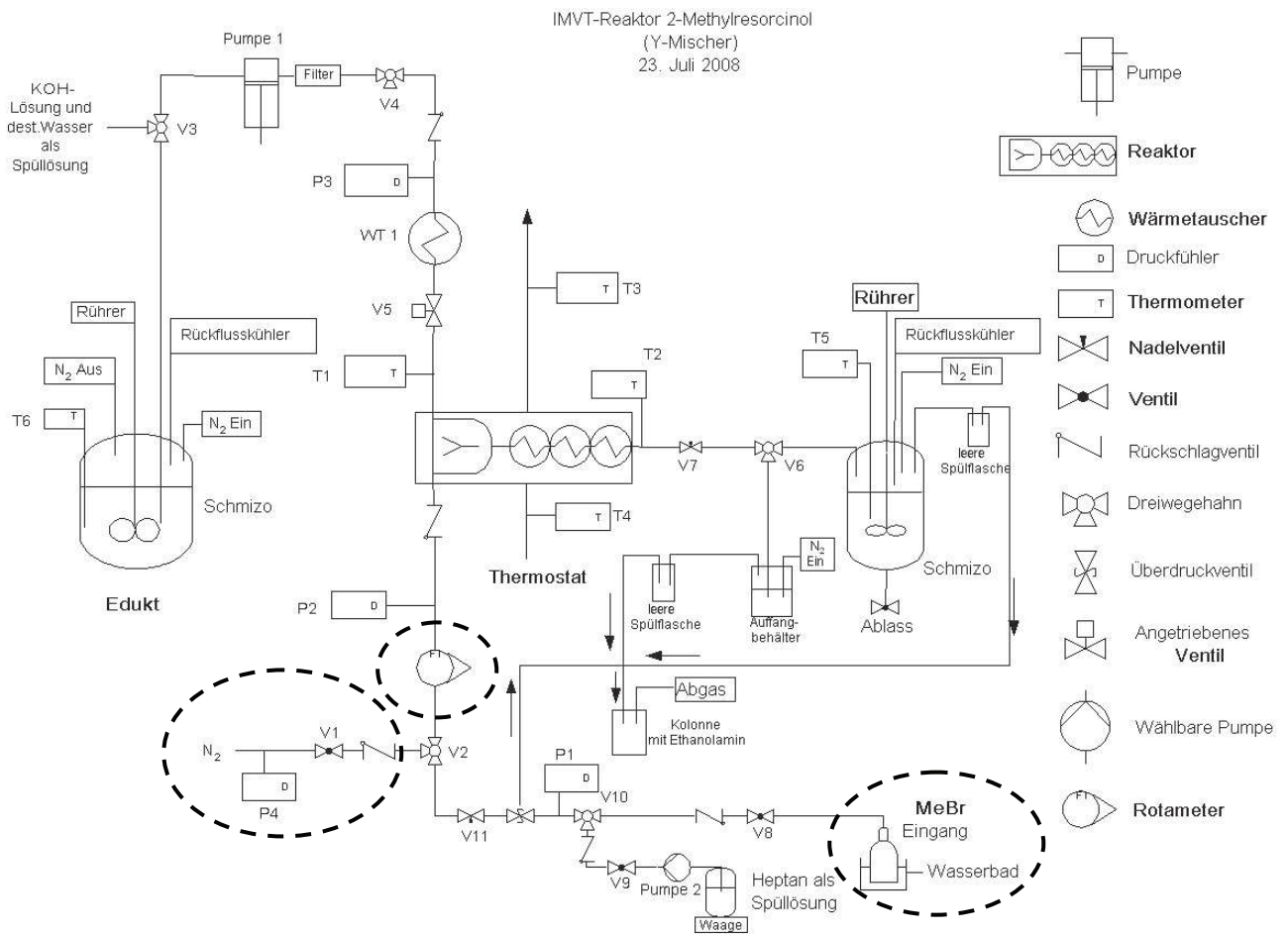


Abbildung 138: Fließschema B der Methylierungsanlage

In Abbildung 139 sind die einzelnen Probenentnahmestellen zu sehen. Eine mehrfache Beprobung wurde durch einen Buchstaben nach der Zahl gekennzeichnet.

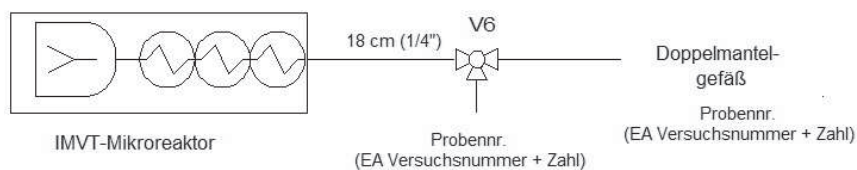


Abbildung 139: Fließschema für Probenentnahmestellen I

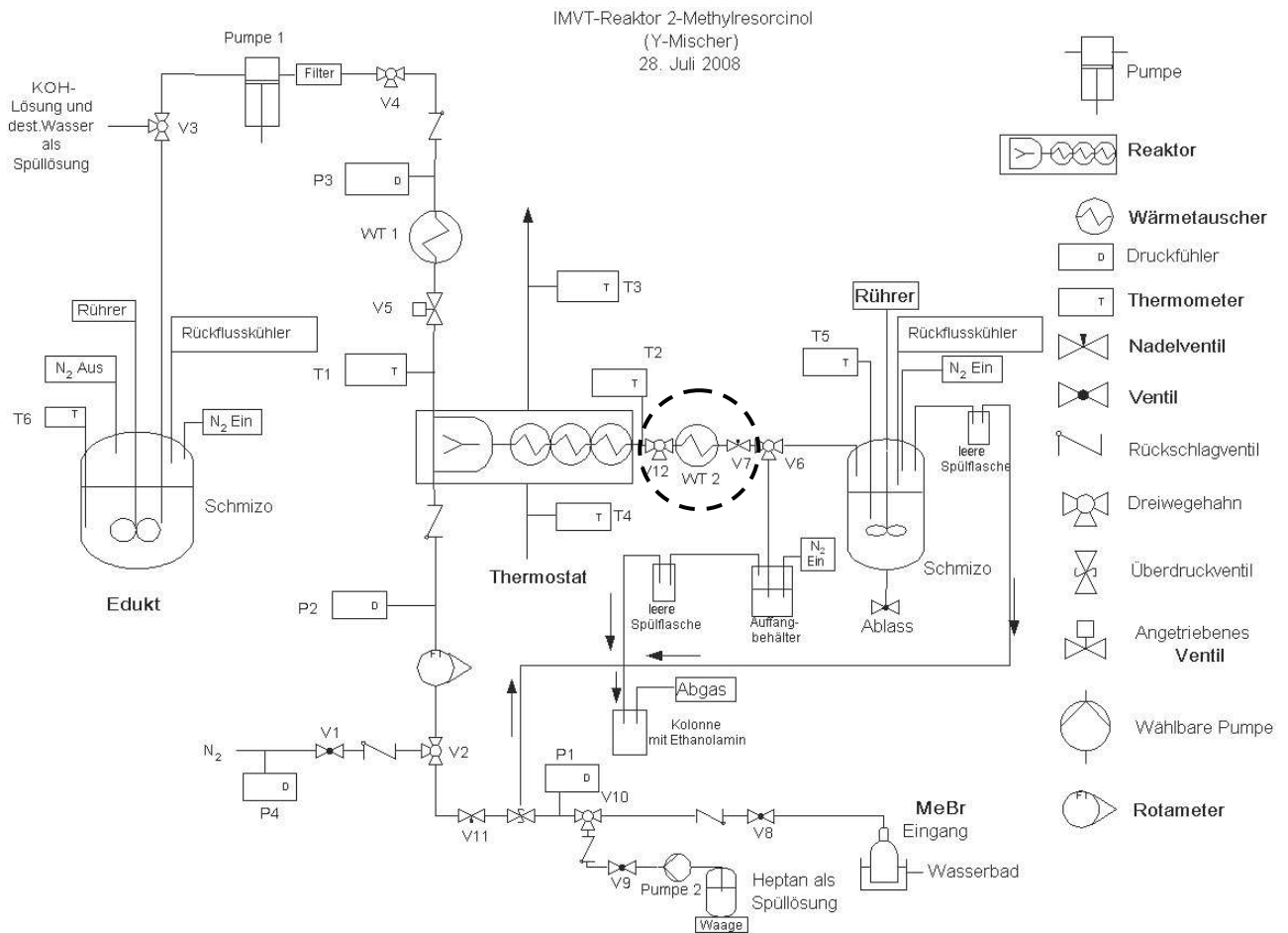


Abbildung 140: Fließschema C der Methylierungsanlage

Zunächst wurde, wie in Abbildung 140 gezeigt, ein Wärmetauscher mit einem Volumen von 23 ml (WT 2a) installiert. Das Volumen dieses Wärmetauschers wurde anschließend auf 56 ml (WT 2b) sowie 98 ml (WT 2c) erhöht. Durch den Ein- und Ausbau der Wärmetauscher mussten die Verbindungen zwischen den Anlagenteilen verändert oder angepasst werden. Diese Verbindungsstücke konnten von unterschiedlicher Länge sein und veränderten somit die Volumina. In Abbildung 139, Abbildung 141, Abbildung 142, Abbildung 143, Abbildung 146, Abbildung 148, Abbildung 150 und Abbildung 152 sind die Unterschiede zu sehen.

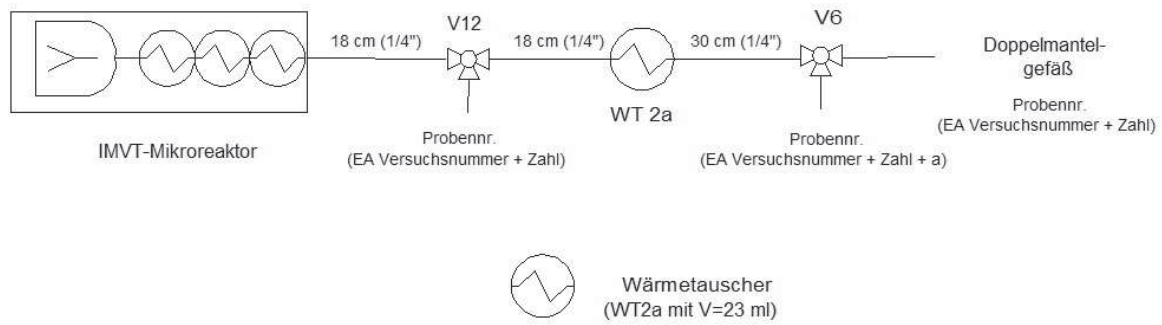


Abbildung 141: Fließschema für Probenentnahmestellen II

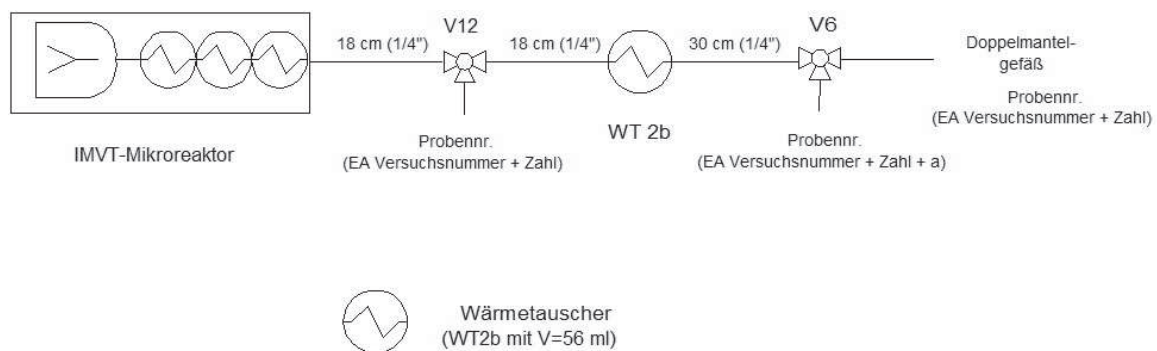


Abbildung 142: Fließschema für Probenentnahmestellen III

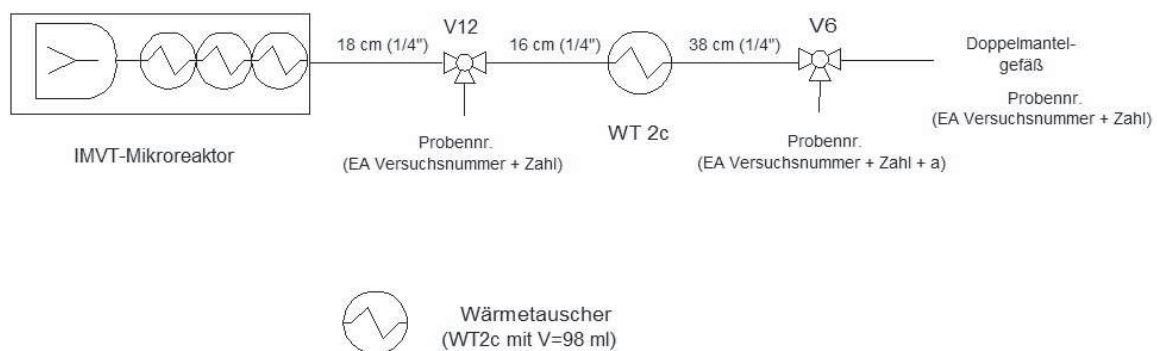


Abbildung 143: Fließschema für Probenentnahmestellen IV

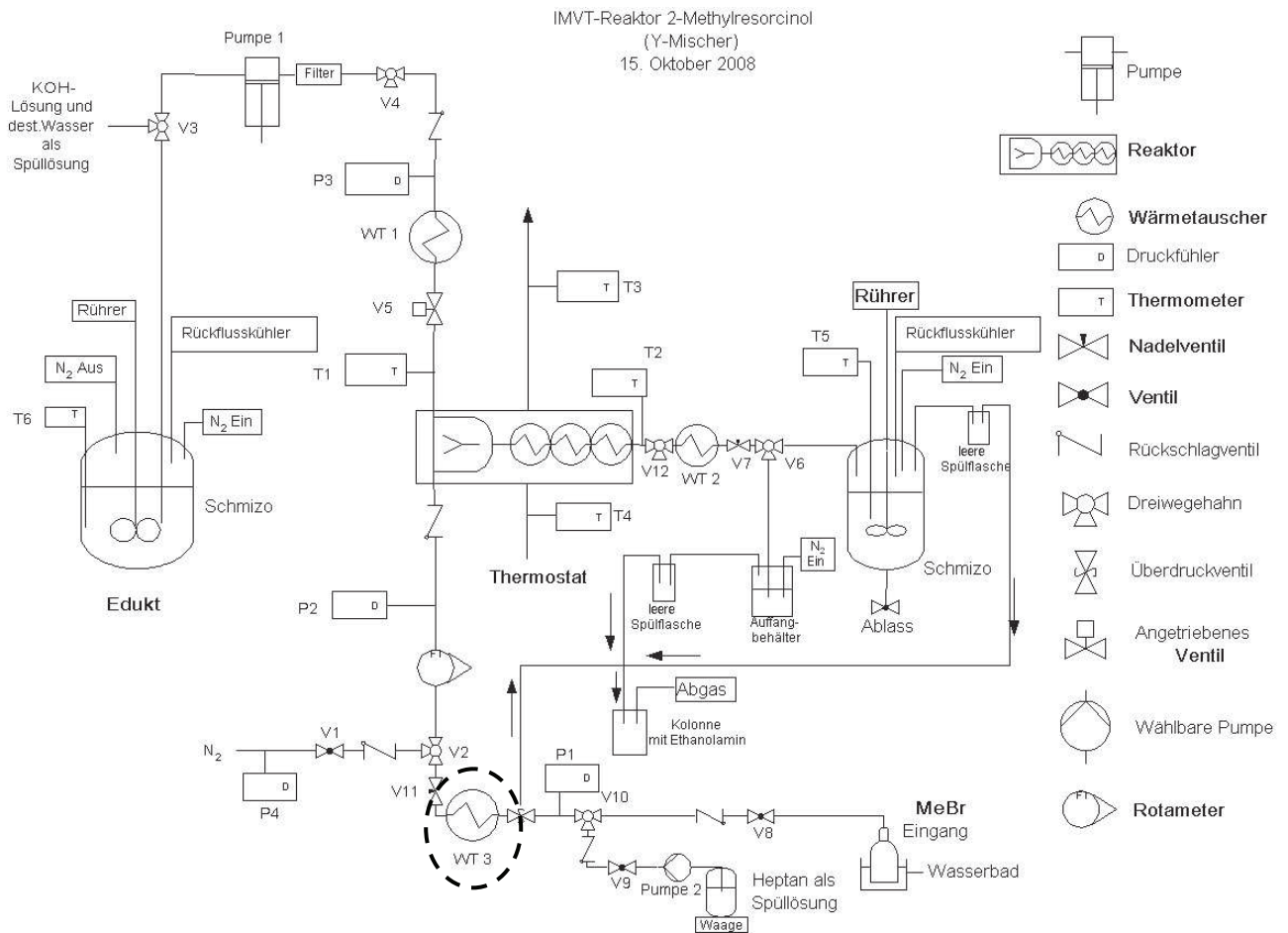


Abbildung 144: Fließschema D der Methylierungsanlage

Durch den Verbrauch an Methylbromid und die damit verbundene Abkühlung des Dampfes wurde Methylbromid bis zum Rotameter als Flüssigkeit gefördert. Um dies zu vermeiden war der Einbau eines weiteren Wärmetauschers (WT 3) mit einem Volumen von sechs ml nach der Methylbromid-Druckflasche notwendig (siehe Abbildung 144). Die Probenentnahmestellen wurden unverändert beibehalten (siehe Abbildung 143).

Bei der Folgeversion der Versuchsanlage in Abbildung 144 war ein Wärmetauscher WT 2c mit einem Volumen von 98 ml eingebaut. In die Versuchsanlage wurde auf Grund der Nachreaktionszeiten im Doppelmantelgefäß ein zusätzlicher Wärmetauscher WT 2b mit einem Volumen von 56 ml eingebaut. Die erweiterte Versuchsanlage wird in Fließschema E in Abbildung 145 gezeigt.

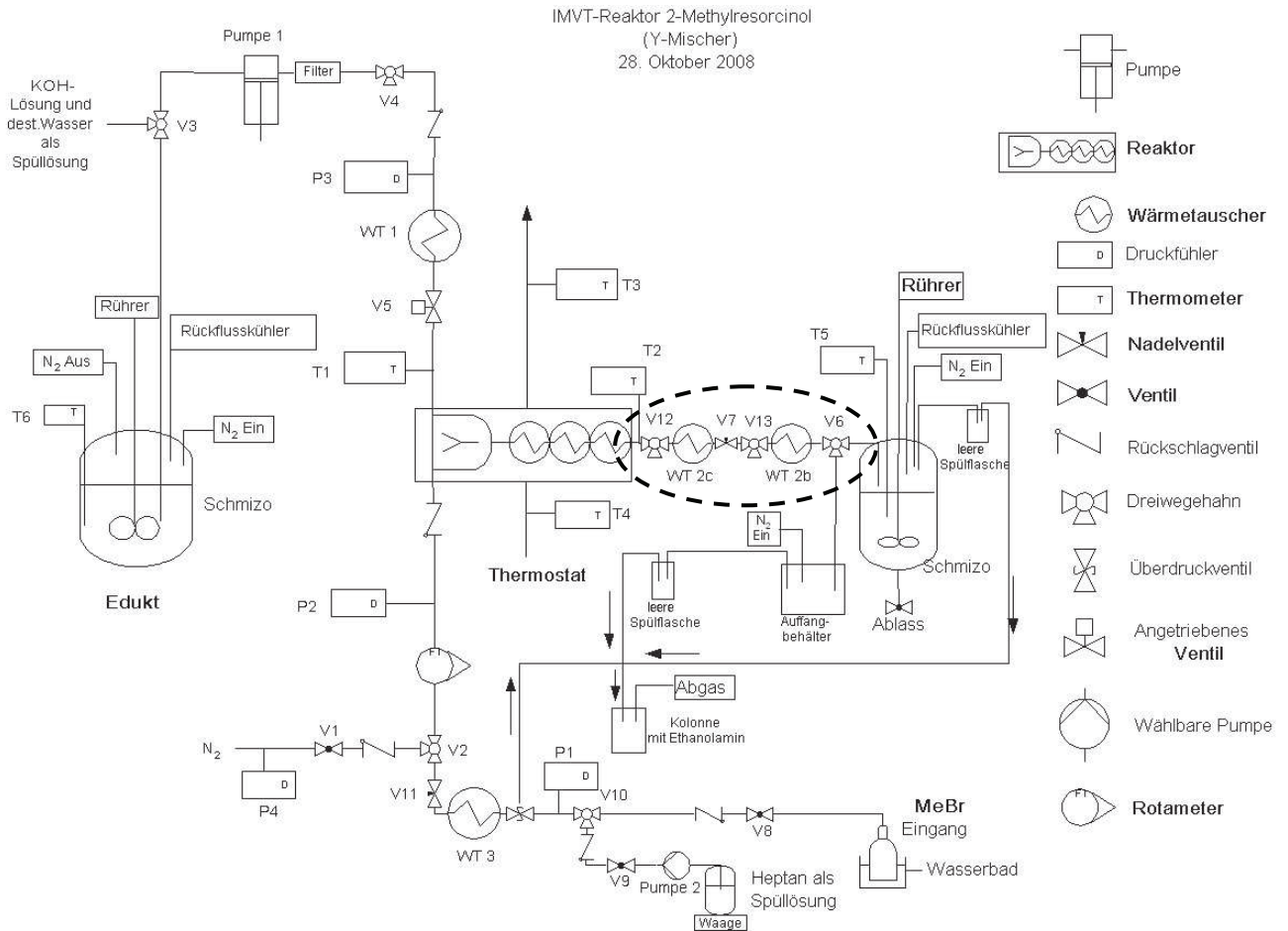


Abbildung 145: Fließschema E der Methylierungsanlage

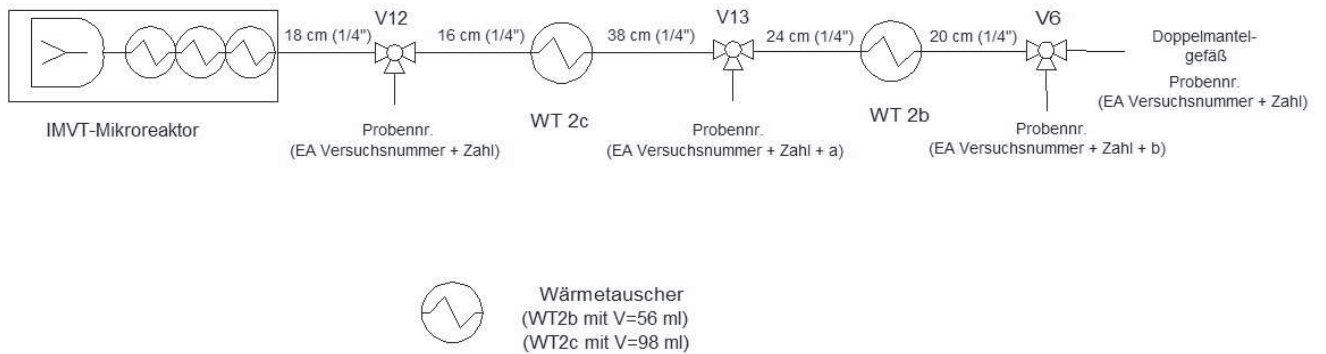


Abbildung 146: Fließschema für Probenentnahmestellen V

Auf Grund der Erweiterung wurde eine neue Probenentnahmestelle angebracht. Die Proben wurden, wie in Abbildung 146 angegeben benannt. Jeder Zyklus erhielt die gleiche Zahl nach der Versuchsnummer.

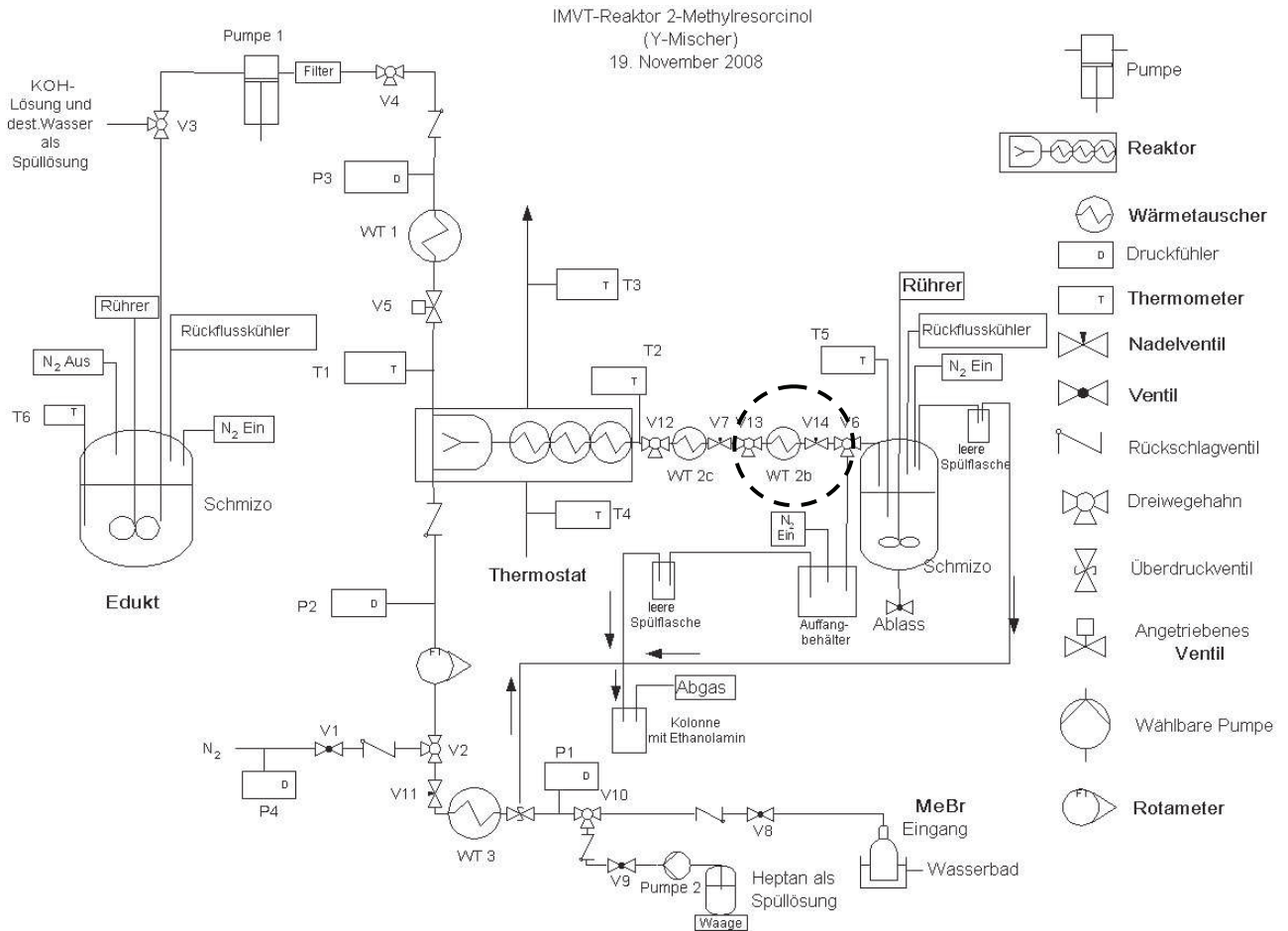


Abbildung 147: Fließschema F der Methylierungsanlage

Die Versuchsanlage in Abbildung 145 wurde durch den Einbau eines Nadelventils V 14 nach dem zweiten WT 2b verändert. Die Anlage ist in Abbildung 147 abgebildet.

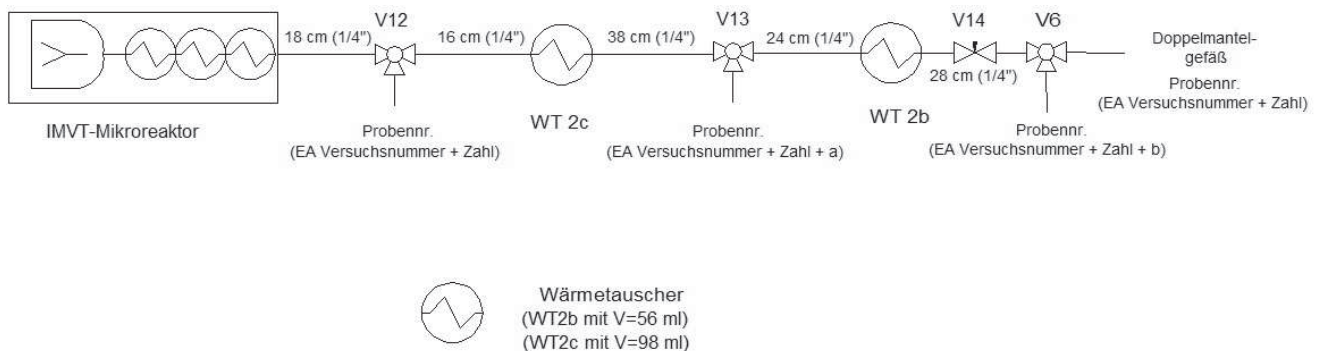


Abbildung 148: Fließschema für Probenentnahmestellen VI

Auf Grund des Einbaus eines Nadelventils verlängerte sich das Verbindungsstück nach dem WT 2b um 8 cm, damit verändert sich das Volumen bis zum Ventil V 6 der Probenentnahmestelle (siehe Abbildung 148).

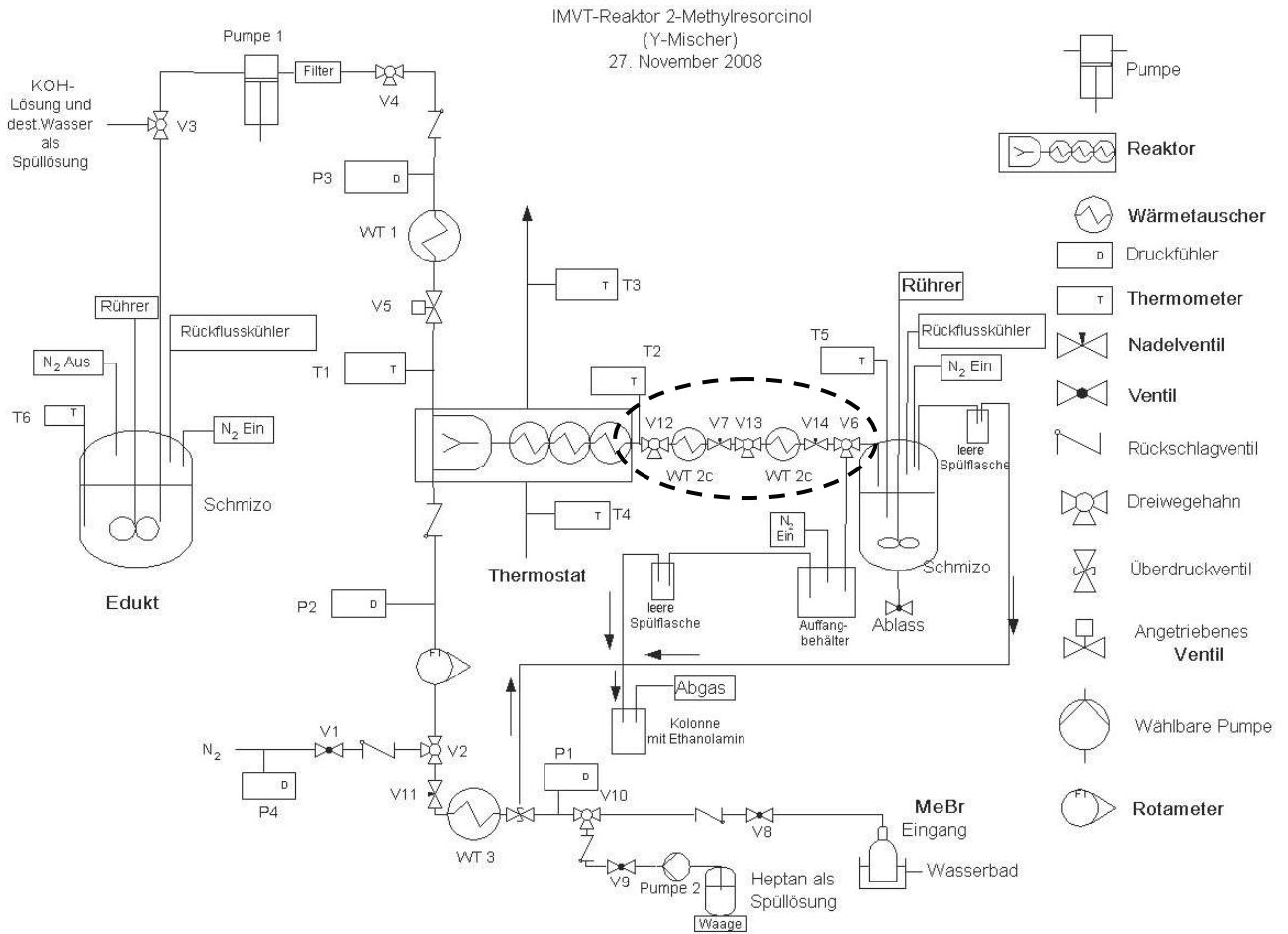


Abbildung 149: Fließschema G der Methylierungsanlage

Die Endversion der Anlage für Versuche mit dem IMVT-Mikroreaktor ist Abbildung 149 dargestellt. Dabei wurde das Volumen des zweiten Wärmetauschers WT 2b ebenfalls auf 98 ml (WT 2c) erhöht. Das eingebaute Nadelventil V 14 wurde ab Versuch EA 183 stets offen gehalten. Die Probenentnahmestellen sind in Abbildung 150 zu sehen.

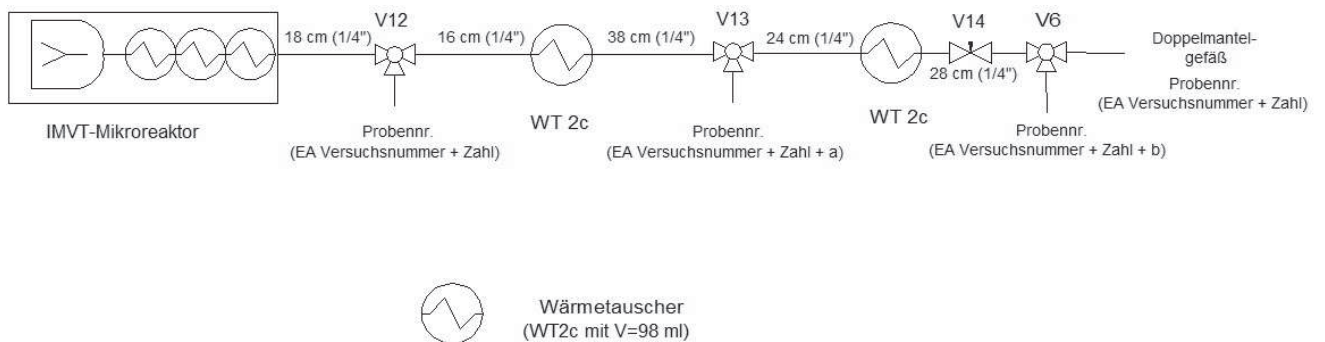


Abbildung 150: Fließschema für Probenentnahmestellen VII

Der IMVT-Mikroreaktor wurde durch einen Heatric-Mikroreaktor H1290A (*R1 Single Reactor*) (siehe Abbildung 151) ersetzt. In Abbildung 152 sind die Probenentnahmestellen zu sehen.

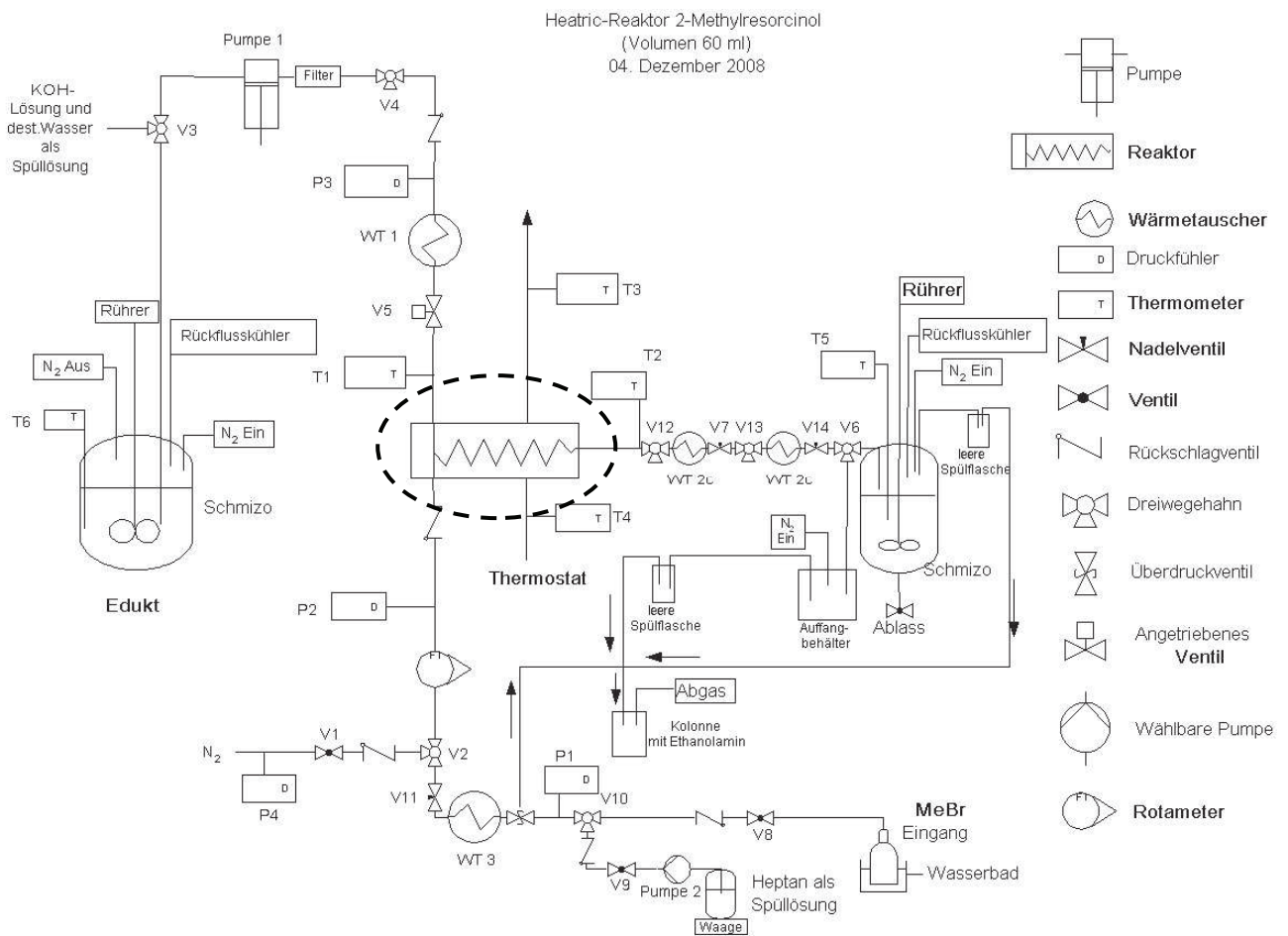


Abbildung 151: Fließschema H der Methylierungsanlage mit Heatric-Mikroreaktor

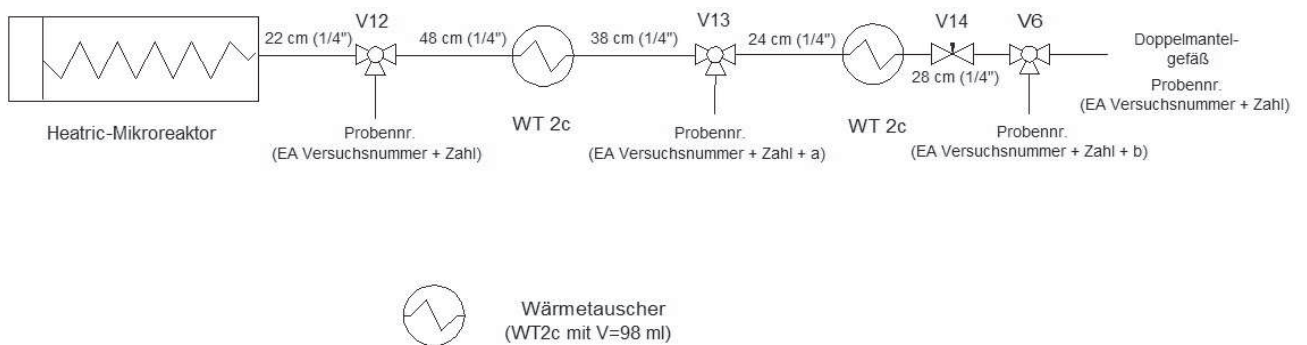


Abbildung 152: Fließschema für Probenentnahmestellen VIII

In der nachfolgenden Tabelle 20 sind die wichtigsten Daten der mikroverfahrenstechnischen Versuchsanlage zusammengefasst. Die Spalte Fließschema gibt die verwendete mikroverfahrenstechnische Versuchsanlage an und anhand der

Fliessschemata der Probenentnahmestelle kann der Ort der Probenentnahme identifiziert werden. Die Temperatur nach dem Mikroreaktor wurde aus dem Prozessleitsystem abgelesen. Die Temperatur der Wärmetauscher stammt aus den Angaben der Thermostaten. Der Volumenstrom der DAR-Lösung wurde vor jedem Versuch kontrolliert und entsprechend den geforderten Bedingungen eingestellt. Der Volumenstrom für Methylbromid konnte am Rotameter abgelesen und eingestellt werden. Der Verbrauch von Methylbromid und DAR-Lösung wurde über den gesamten Versuchsverlauf summiert und daraus das molare Verhältnis Methylbromid zu DAR berechnet. Die GC-Flächenprozentage von Hauptnebenprodukt (HNP), 4,6-Diamyl-2-methylrescorinol (DAMR) und Diamylrescorcinol (DAR) wurden ebenso in der Tabelle 20 eingetragen. Eine zusätzliche Spalte in der Tabelle gibt Aufschluss über das Verhältnis von DAMR und HNP. Die Volumina setzen sich wie folgt zusammen:

Volumen bis zur Probenentnahmestelle nach dem Mikroreaktor:

- Volumina vom Mikroreaktor: 0,5 ml beim IMVT-Mikroreaktor und 60 ml beim Heatric-Mikroreaktor
- Die Volumina vom Mikroreaktor bis zur ersten Probenentnahme wurden ausgemessen und berechnet. Die genauen Abmessungen sind in den Fliessschemata zur jeweiligen Probenentnahmestellen (siehe entsprechende Spalte) dargestellt.

Volumen nach dem Mikroreaktor bis nach dem ersten Wärmetauscher:

- Von der ersten bis zur zweiten Probenentnahmestelle wurde das Volumen wie oben beschrieben berechnet.

Volumen nach dem ersten Wärmetauscher bis nach dem zweiten Wärmetauscher:

- Hier wurde nach der zweiten Probenentnahmestelle bis zur nächsten wieder ausgemessen und die Volumina berechnet (siehe oben).

- In der Spalte „Reaktionszeit inklusive Doppelmantelgefäß“ wurden die aus den Volumina und Volumenströmen berechneten Verweilzeiten zur Verweilzeit im Doppelmantelgefäß addiert.

Alle Daten aus den Versuchen EA 104 bis EA 200 befinden sich im Anhang. Die Tabelle 20 soll einen Auszug aus dem Anhang darstellen:

Labordatennummer	Fliessschema	Probenentahmestelle	Temperatur nach MR	Temperatur von WT nach MR	Volumenstrom DAR-Lösung	DAR-Lösung GC-Flächenprozent	Volumenstrom Methylbromid (MeBr)	Verbrauch von MeBr	Verbrauch von DAR	Äquivalente MeBr zu DAR	HNP GC-Flächenprozent	DAMR GC-Flächenprozent	DAR GC-Flächenprozent	DAMR : HNP-Verhältnis	Volumen nach MR	Volumen nach MR bis nach 1. WT	Volumen vom 1. WT bis nach 2. WT	Gesamtvolumen	Reaktionszeit inklusive Doppelmantelgefäß
			[°C]	[°C]	[ml/min]	[%]	[l/min]	[mmol]	[mmol]		[%]	[%]	[%]		[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[min]
EA 198-1	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	15,42	51,11	28,07	3,31	63,61	0,00	0,00	63,61	10,60
EA 198-1a	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	16,84	56,36	21,16	3,35	63,61	112,12	0,00	175,73	29,29
EA 198-1b	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	18,25	59,08	16,36	3,24	63,61	112,12	106,54	282,27	47,04
EA 198-2	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	14,67	50,07	30,29	3,41	63,61	0,00	0,00	63,61	10,60
EA 198-2a	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	16,48	56,54	21,52	3,43	63,61	112,12	0,00	175,73	29,29
EA 198-2b	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	17,71	60,02	17,45	3,39	63,61	112,12	106,54	282,27	47,04
EA 198-3	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	9,76	35,37	48,76	3,62	63,61	0,00	0,00	63,61	10,60
EA 198-3a	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	14,46	50,58	29,29	3,50	63,61	112,12	0,00	175,73	29,29
EA 198-3b	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	16,53	57,98	22,01	3,51	63,61	112,12	106,54	282,27	47,04
EA 200-1	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	14,96	50,16	29,32	3,35	63,61	0,00	0,00	63,61	10,60
EA 200-1a	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	17,29	57,62	19,06	3,33	63,61	112,12	0,00	175,73	29,29
EA 200-1b	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	18,03	59,11	16,38	3,28	63,61	112,12	106,54	282,27	47,04
EA 200-2	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	13,26	45,94	35,30	3,46	63,61	0,00	0,00	63,61	10,60
EA 200-2a	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	17,22	57,03	19,62	3,31	63,61	112,12	0,00	175,73	29,29
EA 200-2b	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	17,99	58,75	16,84	3,27	63,61	112,12	106,54	282,27	47,04
EA 200-3	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	13,87	47,81	33,38	3,45	63,61	0,00	0,00	63,61	10,60
EA 200-3a	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	17,47	57,24	19,24	3,28	63,61	112,12	0,00	175,73	29,29
EA 200-3b	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	18,06	58,87	17,21	3,26	63,61	112,12	106,54	282,27	47,04
EA 200-4	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	15,39	51,51	27,54	3,35	63,61	0,00	0,00	63,61	10,60
EA 200-4a	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	17,26	56,88	19,77	3,30	63,61	112,12	0,00	175,73	29,29
EA 200-4b	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	17,97	58,22	17,46	3,24	63,61	112,12	106,54	282,27	47,04
EA 200-5	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	18,28	58,98	15,27	3,23	63,61	112,12	106,54	282,27	62,04
EA 200-6	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	18,36	59,08	15,18	3,22	63,61	112,12	106,54	282,27	77,04

Tabelle 20: Auszug aus dem Anhang: Versuche EA 198 bis EA 200

Einige Versuche wurden nicht zur Auswertung herangezogen. In Tabelle 21 sind diese Versuche mit einer kurzen Beschreibung der Versuchsbedingungen aufgelistet. In der Spalte Bemerkung wurde das Problem beschrieben und die durchgeführte Gegenmaßnahme in der darauf folgenden Spalte erläutert.

Versuchsnummer	Bemerkung	Gegenmaßnahme
EA 109	DAR-Lösung fiel aus	WT isoliert
EA 147	MeBr als Flüssigkeit bis zum Rotameter, bei Gas-Flüssig-Anlage	WT 3 für Methylbromid wurde eingebaut
EA 172	Kaliumsalz des DARs fiel aus	Methylbromid-Druckflasche wurde, sofort nach Austritt der DAR-Lösung aus dem MR, geöffnet

Tabelle 21: Nicht ausgewertete Versuche

4.3.6.3. Betrieb der Versuchsanlage

Zunächst wird die allgemeine Betriebsweise der Anlage für eine Methylierungsreaktion beschrieben. Im Anschluss daran wird auf die wichtigsten Besonderheiten der verschiedenen Ausbaustufen einer Versuchsanlage eingegangen.

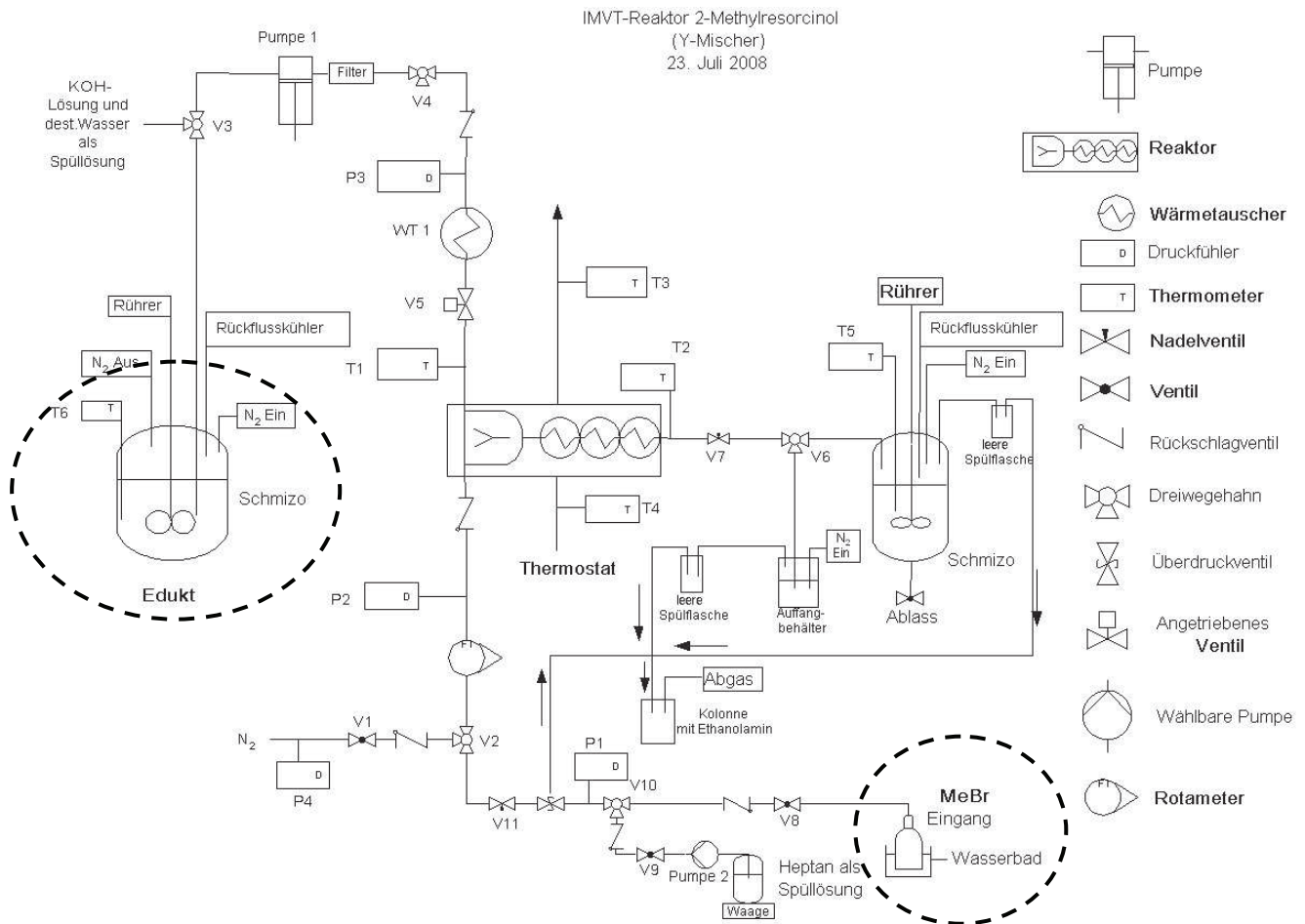
4.3.6.3.1. Sicherheitsvorkehrungen

Ein Photoionisationsdetektor (PID) *Modell MiniRAE 3000* (Firma RAESystems) wurde zur Detektion von Methylbromid eingesetzt ^[74]. Dieses kabellose PID-Gerät wurde vor jedem Versuch im Reaktionsabzug kalibriert. Zusätzlich wurden Drägerröhrchen zur Bestimmung von Methylbromid verwendet ^[75]. Während des Betriebs der Anlage wurde eine Gasmasken mit einem *AX-Filter* getragen. Zur Sicherheit sollte bei einer Methylbromid-Kontamination ein Mundspray mit dem Inhaltstoff Fluticasonpropionat, einem entzündungshemmendes Kortikosteroid im Erste-Hilfe-Koffer sein. Die Verwendung der stark basischen Eduktlösung veranlasst die Bereitstellung einer Spüllösung im Erste-Hilfe-Koffer um die Folgen einer Verätzungen gering zu halten. Hierbei handelt es sich um das Medikament *Previn®*, welches als chelatbildendes und amphoterer Molekül wirkt ^[76].

Während des Versuchs war eine speziell geschulte Person anwesend, damit diese im Notfall jederzeit eingreifen und helfen konnte. Zur Vernichtung von überschüssigem Methylbromid aus der Versuchsanlage wurden alle Leitungen zur Ableitung zusammengefasst und in die Methylbromid-Vernichteranlage geführt. Als Vernichterlösung wurde Ethanolamin im Gegenstrom in einer Kolonne verwendet. Die Reaktionslösungen mit Methylbromid und kontaminierte Schutzhandschuhe wurden in einem mit Natronlauge versetzten Abfallbehälter aufbewahrt. Die kontaminierten Apparate wurden zunächst mit Natronlauge gespült und anschließend mit Aceton gereinigt. Ein mobiler Brandmelder wurde im Reaktionsabzug und ein weiterer auf der Arbeitsfläche gegenüber dem Reaktionsabzug bereitgestellt.

4.3.6.3.2. Anfahren, stationärer Betrieb und Abfahren

In diesem Abschnitt soll die Betriebsweise der Versuchsanlage zur Methylierungsreaktion beschrieben werden. Da sich der Betrieb als Flüssig-Flüssig-Anlage nicht bewährt hat, wird hier ausschließlich der Betrieb der Gas-Flüssig-Anlage dargestellt (siehe Abbildung 153).



4.3.6.3.2.1. Anfahren der Anlage

- Einschalten der Thermostate und des Prozessleitsystems.
- Apparatur zur Vernichtung von Methylbromid in Betrieb nehmen.
- Visuelle Kontrolle auf undichte Verbindungsstücke.
- Versuchsanlage mit fünf bar Stickstoffdruck anlegen und anschließend mit Leckagespray undichte Stellen aufspüren und beheben.
- Spülen der Flüssigseite der Anlage mit destilliertem Wasser um Verstopfungen zu vermeiden, welche durch eventuell rückständige Partikel oder Kristallisationskeime aus Kaliumhydroxid in der Anlage aus dem vorherigen Versuch zurück geblieben sein könnte.

-
- Vorbereitung einer Kaliumhydroxid-Lösung (5 Gew. %) in einem 1 L-Vorratsbehälter, damit bei einem Abbruch der Versuchsdurchführung sofort die DAR-Lösung Leitung gespült werden können.
 - Wasserbad für Methylbromid auf 40 °C einstellen.
 - Wasserbad für Produkt-Doppelmantelgefäß auf 45 °C einstellen.
 - Ventil V 2 und Ventil V 10 wird in Richtung Methylbromid gedreht.
 - Nadelventil V 11 wird zur Dosierung von Methylbromid verwendet.
 - Nadelventil V 7 nach dem Mikroreaktor sollte offen sein und V 6 in Richtung Auffangbehälter gestellt sein, damit ausschließlich Reaktionslösung im Doppelmantelgefäß gesammelt werden kann.
 - Pumpe 1 wird eingeschaltet (DAR-Lösung) und V 4 Richtung Mikroreaktor gedreht.
 - Ventil V 8 direkt an der Methylbromid-Druckflasche wird geöffnet
 - Rotameter wird auf gewünschte Gasmenge eingestellt
 - Beginn der Reaktion im Mikroreaktor. Nach 15 Minuten wird Ventil V 6 in Richtung Doppelmantelgefäß geöffnet.
 - Reaktionslösung wird im Doppelmantelgefäß gesammelt.

4.3.6.3.2.2. Stationärer Betrieb

- Ständige Kontrolle der Temperatur und der Drücke.
- Kontrolle der Pumpentätigkeit oder Volumenströme im Intervall von 15 Minuten.
- Ein Zyklus beinhaltet eine Probenentnahme nach dem Mikroreaktor und dem Wärmetauscher. Es wird im Abstand von 10 oder 15 Minuten ein Zyklus begonnen. Nach einer Dauer von 30 Minuten Reaktionszeit wird das im Doppelmantelgefäß gesammelte Reaktionsgemisch aus allen Zyklen nach 15, 30 sowie bei Bedarf nach 60 Minuten untersucht.

4.3.6.3.2.3. Abfahren der Anlage

- Ventil V 6 wird in Richtung Auffangbehälter gedreht.
- Ventil V 8 wird geschlossen.
- Nadelventil V 11 wird geschlossen.
- Druck zwischen P 4 und P 2 wird kontrolliert. Der Druck P 4 wird höher als P 2 eingestellt um Rückströmen in die Stickstoff-Leitung zu vermeiden.
- Ventil V 2 wird in Richtung Stickstoff-Leitung gedreht und Ventil V 1 geöffnet.
- Umschalten der Pumpe 1 auf Kaliumhydroxid-Lösung (5 Gew.%) aus dem 1 L-Vorratsbehälter. Im Anschluss wird mit knapp zwei Liter destilliertem Wasser die Anlage gespült. Bevor der Spülvorgang beendet wird, wird der pH-Wert mit Lackmuspapier kontrolliert. Erst bei einem pH-Wert von 7 wird der Spülvorgang beendet.
- Ventil V 1 wird geschlossen.
- Apparatur zur Vernichtung von Methylbromid wird abgestellt, wenn kein Methylbromid in der Apparatur vorhanden ist. Nachweis erfolgt mit Drägerröhrchen.
- Ausschalten des Thermostaten für den Mikroreaktor.
- Speichern der Daten und abschalten des Prozessleitsystem.
- Entsorgung der Reinigungslösung im Auffangbehälter.
- Entsorgung der Reaktionslösung nach Beendigung der Versuchsreihe.
- Ausschalten aller Thermostaten und Pumpen.

4.3.6.3.3. Spezialfall

- Methylbromid wird während der Versuchsreihe komplett verbraucht:
- Erkennbar durch den Druckabfall direkt an der Methylbromid-Druckflasche.
- Druckanzeige P 1 zeigt einen Überdruck von 0,1 bar an.
- Ventil V 8 wird geschlossen und anschließend wird Nadelventil V 11 geschlossen.
- Ventil an der Methylbromid-Druckflasche wird sofort zugedreht.
- Spülvorgang mit Stickstoff fortsetzen.

- Anschließend Pumpe 1 zur Förderung der Eduktlösung (DAR-Lösung) ausschalten.
- Apparatur zur Vernichtung von Methylbromid abstellen, wenn kein Methylbromid in der Apparatur vorhanden ist. Nachweis erfolgt mit entsprechenden Drägerröhrchen.

4.3.6.3.4. Anlagestörungen und deren Behebungen

Die nachfolgenden Szenarien sind im Laufe der Methylierungsreaktion aufgetreten:

- Ausfall des Thermostaten:
Die Rohrleitungen, der Mikroreaktor und die Wärmetauscher kühlten ab und das Kaliumsalz des DARs fiel aus und verursachte eine Verblockung.
- DAR-Pumpe funktionierte während des Versuchs nicht:
Hier fiel ebenso das Kaliumsalz des DARs aus, da die DAR-Lösung in der Versuchsanlage nicht weiter floss und eine höher temperierte DAR-Lösung aus dem Edukt-Doppelmantelgefäß wurde nicht nachgefördert.
- Leckage an DAR-Pumpe:
Größere Leckagen verursachten einen geringeren Volumenstrom der DAR-Lösung und führten ebenso zu einem Ausfall des Kaliumsalzes von DAR und damit zu einer Verblockung der Versuchsanlage.
- Fehlende oder nicht ausreichende Isolierung der Anlage:
Dieses Problem trat in der Anfangsphase ein und wurde durch geeignete Isolierungen behoben (siehe Anlagenteil). Hier kühlte die DAR-Lösung trotz temperiertem Edukt-Doppelmantelgefäß aus. Die Rohrleitungen und die Wärmetauscher mussten besonders sorgfältig isoliert werden.
- Dichtungen im Rotameter:
Die Viton-Dichtungen lösten sich trotz geeignetem Material (siehe Abbildung 154 rechts) und verstopften die Anlage. Sichtbar waren diese Partikel in den PVA-Schläuchen oder im Rotameter selbst (siehe Abbildung 154 links). Zunächst wurde das Rotameter aus der Anlage ausgebaut und anschließend mit Ethanol und destilliertem Wasser gereinigt. Danach wurde das Rotameter komplett demontiert und mechanisch gesäubert. Bei Bedarf wurden die Rückstände im Rotameter mit

Aceton gereinigt, da Aceton die Partikel der Viton-Dichtungen und eventuell chemische Verunreinigungen löst. Der Einbau erfolgte erst nachdem das Rotameter über Nacht mit Stickstoff getrocknet wurde und die Rotameterkugel frei beweglich war. Die verunreinigten Verbindungsstücke wurden aus der Anlage ausgebaut und mit Aceton gereinigt.

- Phasentransferkatalysatoren verharzt:

Bei den Versuchen mit den Phasentransferkatalysatoren in der DAR-Lösung gab es Probleme durch Verharzen des Reaktionsgemisches. Mit fortschreitender Versuchsdauer stieg der Druck in der Versuchsanlage und die Folge war Verblockung.

- Behebung einer Verblockung:

Erste Anzeichen waren der Druckanstieg in der mikroverfahrenstechnischen Anlage. Erkennbar über das Prozessleitsystem durch den Anstieg des Drucks an den verschiedenen Druckmessstellen der Versuchsanlage. Ein sofortiges Stoppen der Reaktion und Abfahren der Anlage war notwendig. Zunächst wurde die Anlage mit einer Spüllösung aus fünf gewichtsprozentiger Kaliumhydroxid-Lösung gespült. Bei Misserfolg war eine Demontage der jeweiligen Verblockungsstellen nötig. Eine chemische oder mechanische Reinigung der demontierten Anlageteile war erforderlich.

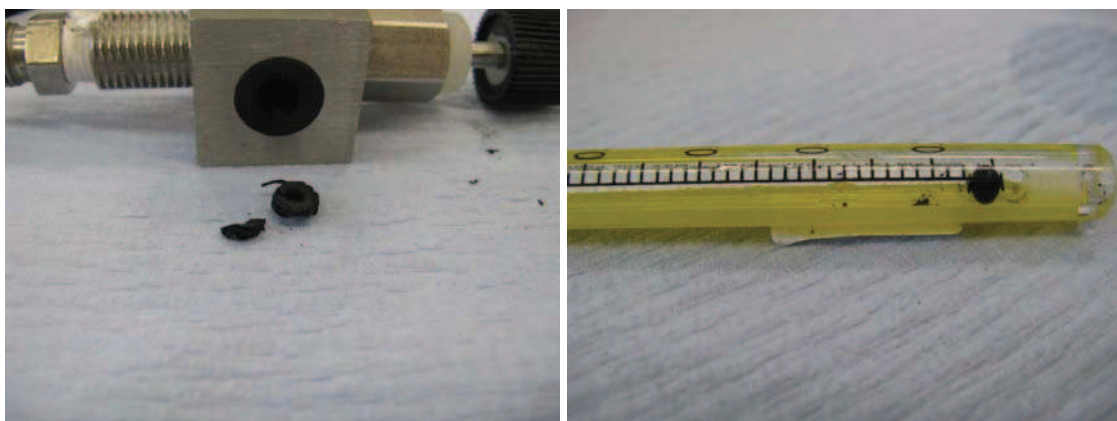


Abbildung 154: Partikel im Rotameter (links) und defekte Viton-Dichtung am Rotameter (rechts)

4.3.6.4. Analytik

4.3.6.4.1. Analytik für 4,6-Diamylresorcinol

Herstellung einer 5 Gew.-%-Bicarbonat-Lösung:

In einen 200 ml Erlenmeyerkolben mit Schliff wurden 10 g Natriumhydrogencarbonat eingewogen und mit 190 g destilliertes Wasser versetzt.

Anschließend wurde jede DAR-Probe wie folgt bearbeitet:

In einer 20 ml Glasflasche wurden 2 ml der Bicarbonat Lösung vorgelegt und dann 1 ml der Reaktionslösung (DAR-Lösung) zudosiert. Nach Zugabe von 10 ml Toluol wurde die Glasflasche verschlossen und 30 Sekunden kräftig geschüttelt. Sobald sich die Phasen getrennt hatten, wurde ein Aliquot von 0,7 ml der oberen Phase in ein GC-Vial abgefüllt und die GC injiziert.

Methode: C:\HPCHEM\1\METHODS\2-MR.M

Säule: DB-624 30 m x 0,32 mm x 1,8 μ m// 60°/2 min mit 45°/min -> 260° split 10:1

Programm: Const flow 2 ml/'// FID 300°

Injektionsvolumen: 1 μ l

Im Anhang ist ein GC-Eluationsdiagramm exemplarisch angeführt. Dafür wurde Versuch EA 194a zur DAR-Synthese ausgewählt.

4.3.6.4.2. Analytik für 4,6-Diamyl-2-methylresorcinol

Probenvorbereitung:

In einer 20 ml Glasflasche wurden 1 ml konzentrierte Salzsäure vorgelegt und anschließend 1 ml der Reaktionslösung zudosiert. Nach Zugabe von 10 ml Toluol wurde die Glasflasche verschlossen und 30 Sekunden kräftig geschüttelt. Sobald sich die Phasen getrennt hatten, wurde ein Aliquot von 0,7 ml der oberen Phase in ein GC-Vial abgefüllt und in die GC injiziert.

Methode: C:\HPCHEM\1\METHODS\2-MR.M

Säule: DB-624 30 m x 0,32 mm x 1,8 μm // 60°/2 min mit 45°/min -> 260° split 10:1

Programm: Const flow 2 ml/'// FID 300°

Injektionsvolumen: 1 μl

Im Anhang ist ein GC-Eluationsdiagramm exemplarisch angeführt. Dafür wurde Versuch EA 195-5 zur DAMR-Synthese ausgewählt.

5. Anlagenteil

Die einzelnen Versuchsanlagen für Gas-Flüssig-Reaktionen werden gesondert in den jeweiligen Kapiteln dargestellt. Zunächst sollen die wesentlichen Bestandteile einer mikroverfahrenstechnischen Versuchsanlage wie Mikroreaktoren, Pumpen, Wärmetauscher und Messtechnik beschrieben werden.

5.1. Mikroreaktoren

Das Herzstück einer mikroverfahrenstechnischen Versuchsanlage ist der Mikroreaktor selbst. Aus einer Vielzahl von unterschiedlichen Reaktor-Typen wurde eine Auswahl getroffen und für die Durchführungen der Versuche verwendet. Im folgenden Abschnitt sollen die in dieser Arbeit verwendeten Mikroreaktoren näher beschrieben werden.

5.1.1. IMM-Fallfilm-Mikroreaktor

Bei dem IMM-Fallfilm-Mikroreaktor handelt es sich um einen Mikrofallfilmabsorber^[45]. Dieser Mikroreaktor kommt bei Gas-Flüssig-Reaktionen zum Einsatz. Hierbei bildet sich ein dünner Flüssigkeitsfilm am Reaktionsblech aus und das Gas strömt im Gleichstrom oder im Gegenstrom-Prinzip darüber. Der IMM-Fallfilm-Mikroreaktor erzeugt einen μm dicken, aufgrund der Schwerkraft nach unten fließenden oder fallenden Flüssigkeitsfilm. Die Reaktion findet an der Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit statt. Das Reaktionsblech besteht aus 32 senkrechten Kanälen auf denen sich der Fallfilm ausbildet. Die Flüssigkeit wird kontinuierlich über einen waagrechten Schlitz oberhalb des Reaktionsblechs gefördert. Somit wird eine gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit über die gesamte Breite des Reaktionsblechs ermöglicht. Nach der Reaktion wird das Reaktionsgemisch über einen waagrechten Schlitz unterhalb des Reaktionsblechs zum Ablauf geführt.

Zur Thermostatisierung des Fallfilms wird an seiner Rückseite ein Kühlmedium entlang geführt. An der Vorderseite befindet sich ein Sichtfenster aus Glas. Dies ermöglicht die visuelle Kontrolle über den Zu- und Ablauf der Reaktionslösung. Zusätzlich befinden sich an der Vorderseite des Deckels die beiden Gasanschlüsse (Abbildung 155).

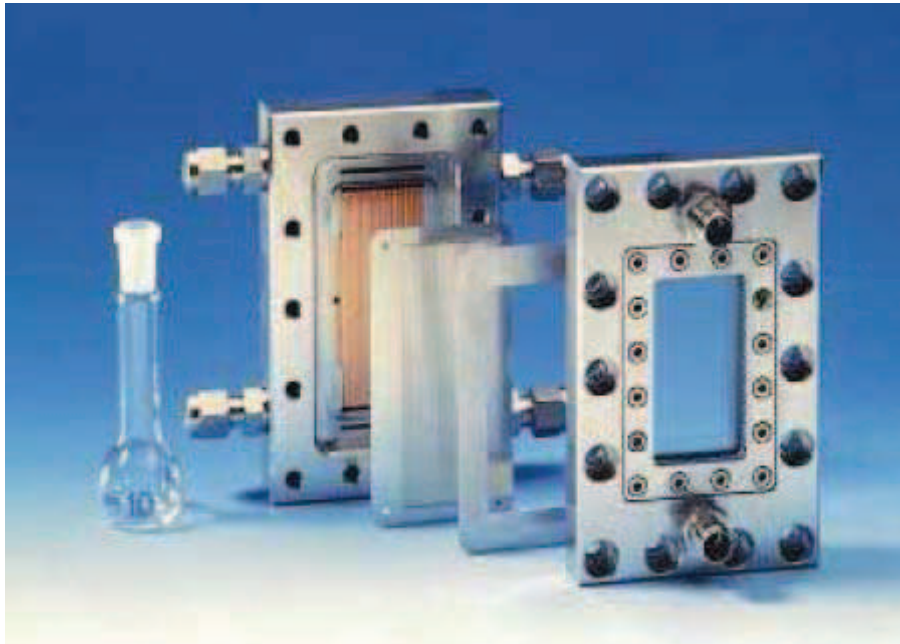


Abbildung 155: Beispiel zum Aufbau eines Mikrofallfilmabsorbers (IMM) ^[45]

Es wurde verschiedene mikrostrukturierte Reaktionsbleche von DSM Nutritional Products AG in der Schweiz angefertigt ^[77].

Hierbei handelte es sich um drei verschiedene Lasergravuren:

45° schräge Linien mit ca. drei mm Abstand zueinander, ähnlich einem Rauten-Muster
waagerechte Linien mit ca. drei mm Abstand wurden als Querrillen-Muster bezeichnet
und waagerechte Zick-Zack-Linien mit ca. drei mm Abstand, ähnlich einem Fischgräten-Muster.

Zusätzlich wurden zwei Reaktionsbleche von Hand geschliffen und mit Schleifmittel der Körnungsgröße 40 und 60 bearbeitet.

Durch die Verwendung verschieden hoher und breiter Fallfilmabsorber wurden Durchsatz und Verweilzeit variiert.

5.1.2. IMM-Rohrreaktor

Zur Durchführung der Ozonolyse wurde von DSM Fine Chemicals Austria ein innen benetztes Fallfilmrohr in Auftrag gegeben. Der Bau und die Konstruktion eines Prototyps wurden vom Institut für Mikrotechnik Mainz (IMM) durchgeführt^[78]. Hierbei handelt es sich um einen Gas-Flüssig-Reaktor. Es wurden drei Reaktoren von unterschiedlicher Größe gebaut. Der Unterschied liegt zunächst in der Gasrohrlänge, wie dem Fallrohr_200 mit einer Gasrohrlänge von 200 mm für den Innenraum. Die Zahl nach dem Fallrohr gibt somit die Gasrohrlänge an. Je länger das Gasrohr desto länger die Verweilzeit und desto größer das Innenvolumen des Rohrreaktors (Tabelle 22).

Reaktor Variante	Innenvolumen [ml]
Fallrohr_200	119
Fallrohr_400	217
Fallrohr_600	315

Tabelle 22: Reaktor Varianten des Rohrreaktors

Die Anschlüsse für die Zu- und Abläufe der Flüssigkeit und der beiden Gasanschlüsse sind in Abbildung 156 zu sehen.

Die wichtigsten Bauteile des Rohrreaktors sind der Verteiler für die Flüssigkeit, das Gasrohr und die Flammensperre. Eine gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit auf der Innenseite des Fallfilmrohres war eine der wichtigsten Anforderung an den Rohrreaktor. Das Gasrohr ist eine Einrichtung zur Abgrenzung der gaseitigen Reaktion. Die Länge des Gasrohrs ist abhängig vom Fallrohr (Tabelle 22). Ein Gasrohr besteht aus drei Teilen: Gasrohr-Basis und Gasrohr, sowie einem O-Ring. Es gibt drei verschiedene Größen der Gasrohr-Basis und drei verschiedene Gasrohrängen (siehe Tabelle 23).

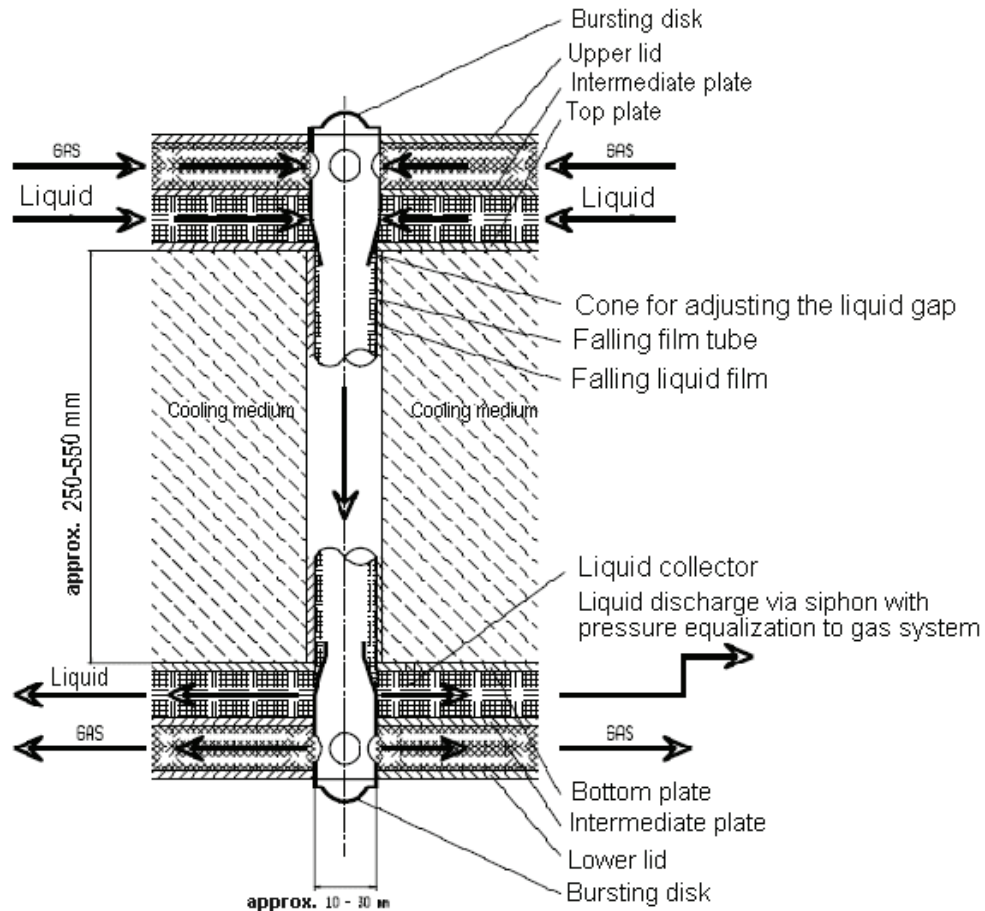


Abbildung 156: Anschlüsse des Rohrreaktors ^[78]

Unterschiedliche Gasvolumina sind somit durch die verschiedene Kombinationsmöglichkeiten zu realisieren. Somit können unterschiedliche Gasvolumina durch die einzelnen Kombinationsmöglichkeiten realisiert werden (siehe Tabelle 23). Pro X in der Tabelle ist eine Kombination möglich, d.h. eine Zeile mit einer Spalte ergibt eine Kombination, wie z.B. Fallrohr_200, Gasrohrlänge 200 [mm] mit Gasrohr-Basis 5 [mm].

Zu jeder Reaktor Variante existiert ein Gasrohr in entsprechender Rohrlänge und je drei Gasrohr-Basis mit Durchmessern der Größe 5 mm, 10 mm und 15 mm. Somit können neun Kombinationsmöglichkeiten realisiert werden.

Reaktor Variante	Gasrohrlänge	Gasrohr-Basis 5 [mm]	Gasrohr-Basis 10 [mm]	Gasrohr Basis 15 [mm]
Fallrohr_200	200	X	X	X
Fallrohr_400	400	X	X	X
Fallrohr_600	600	X	X	X

Tabelle 23: Kombinationsmöglichkeiten von Rohrreaktoren und Gasrohre

Die Flammensperren unterscheiden sich in der Spalthöhe (Abbildung 157). Die Spalthöhe wird durch die eingeschweißte Metallfolie mit unterschiedlicher Schichtdicke bestimmt. Diese soll ein Durchschlagen der Flammen in Richtung Gaszufuhr und Gasabfuhr verhindern, daher befand sich je eine Flammensperre an der Kopfplatte und an der Bodenplatte. Zusätzlich befanden sich an jeder Flammensperre zwei O-Ringe, oberhalb und unterhalb der Flammensperre, zur Abdichtung.

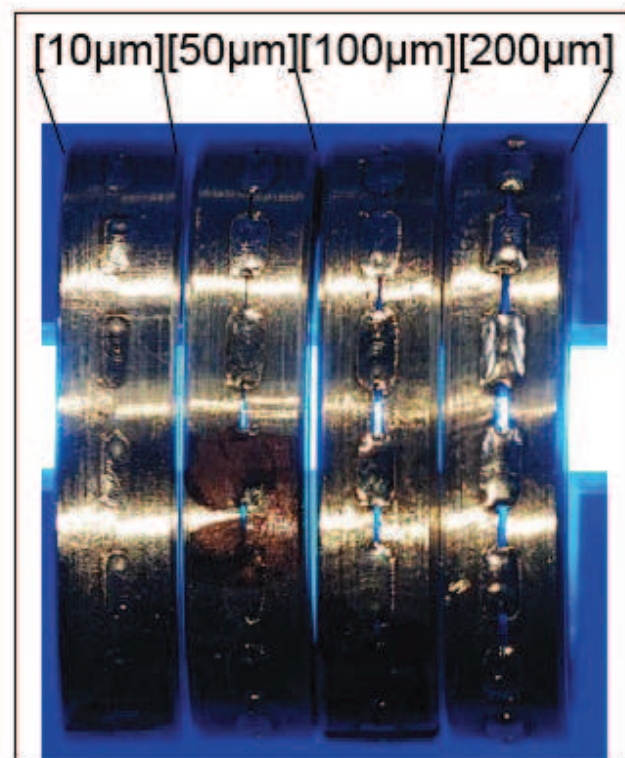


Abbildung 157: verschiedene Varianten von Flammensperren

In Abbildung 158 ist der Aufbau einer Bodenplatte zu sehen während Abbildung 159 den Aufbau einer Kopfplatte mit Gasrohr zeigt.

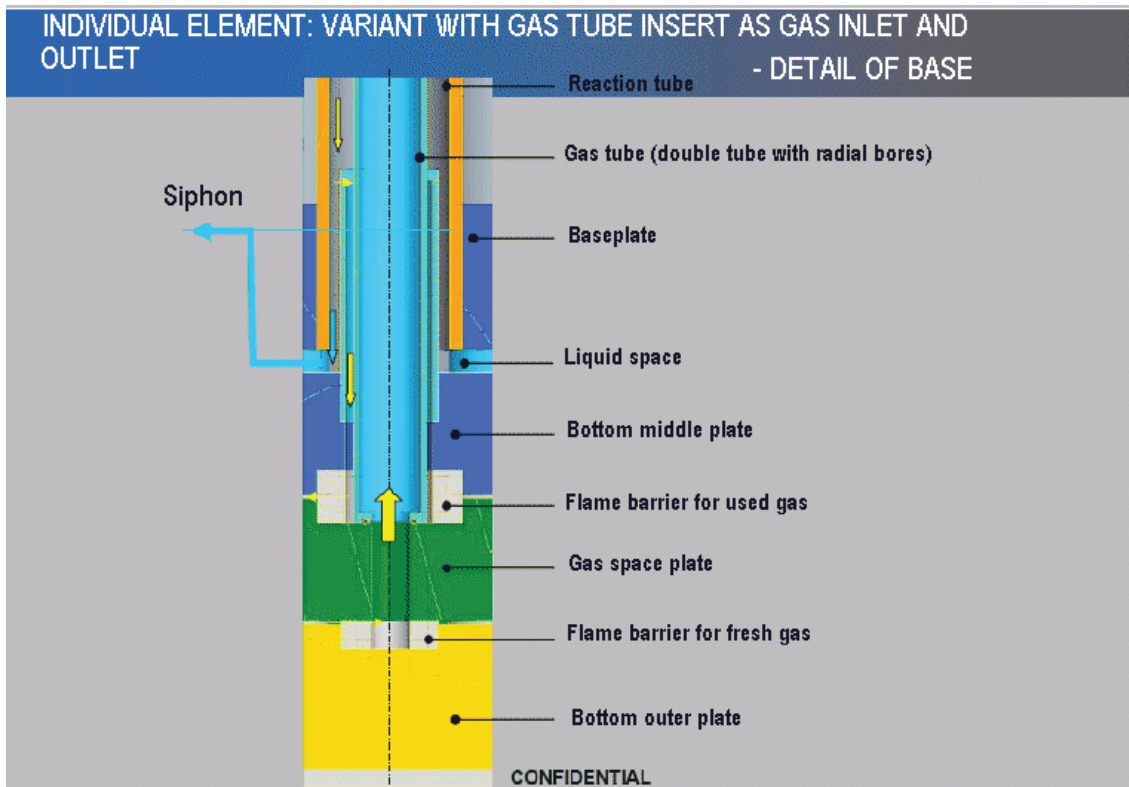


Abbildung 158: Aufbau der Bodenplatte (inkl. Gasrohr mit Basis und Flammensperre) ^[78]

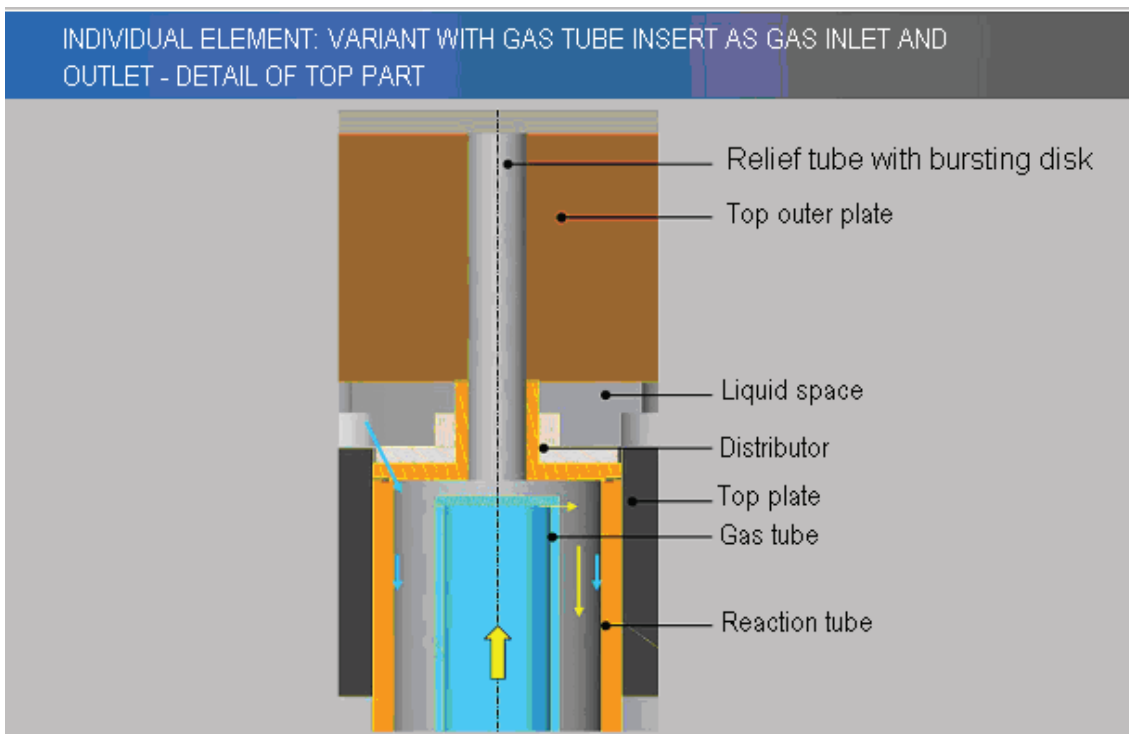


Abbildung 159: Kopfplatte mit Verteiler und Gasrohr ^[78]

5.1.3. IMVT-Mikroreaktor

Am Institut für Mikroverfahrenstechnik des Forschungszentrums Karlsruhe wurden zwei Mikroreaktoren 1183-X-19.0 und 1184-X-19.0 angefertigt und für die Herstellung von Diacetonacrylamid verwendet ^{[67], [48]}. Diese Mikroreaktoren bestehen aus austauschbaren Mischern wie Einfachzyklonmischer, Zweifachzyklonmischer, Fünffachzyklonmischer, Schichtmischer und Y-Mischer. Im Anschluss an den Mischer erfolgt die Aufspaltung des Reaktionsgemisch auf die Kanäle des Mikrowärmetauschers oder der Strukturfolien, welche aus Hastelloy bestehen (Abbildung 160).

Das Reaktionsgemisch wird an der Austrittsstelle gesammelt und über die Auslassöffnung geleitet.

In dieser Arbeit wurde für die Gas-Flüssig-Reaktionen ausschließlich der Y-Mischer (Abbildung 161) und die Strukturfolien 1/3 (Abbildung 162) verwendet. Im Einzelnen sind die technischen Daten aufgelistet (siehe Tabelle 24):

Anzahl der Kanäle	[-]	3
Kanallänge	[mm]	250,0
Kanalbreite	[mm]	1,0
Kanaltiefe	[mm]	0,5
Stegbreite	[mm]	0,5
Volumen	[ml]	0,5

Tabelle 24: Technische Daten des IMVT-Mikroreaktors

Der einzige Unterschied zur bisherigen Nutzung des IMVT-Mikroreaktors ist die Anwendung für Gas-Flüssig-Reaktionen anstelle von Flüssig-Flüssig-Reaktionen.

Ein Flüssigeingang wurde mit dem benötigten Gas und der andere mit Flüssigkeit beschickt.

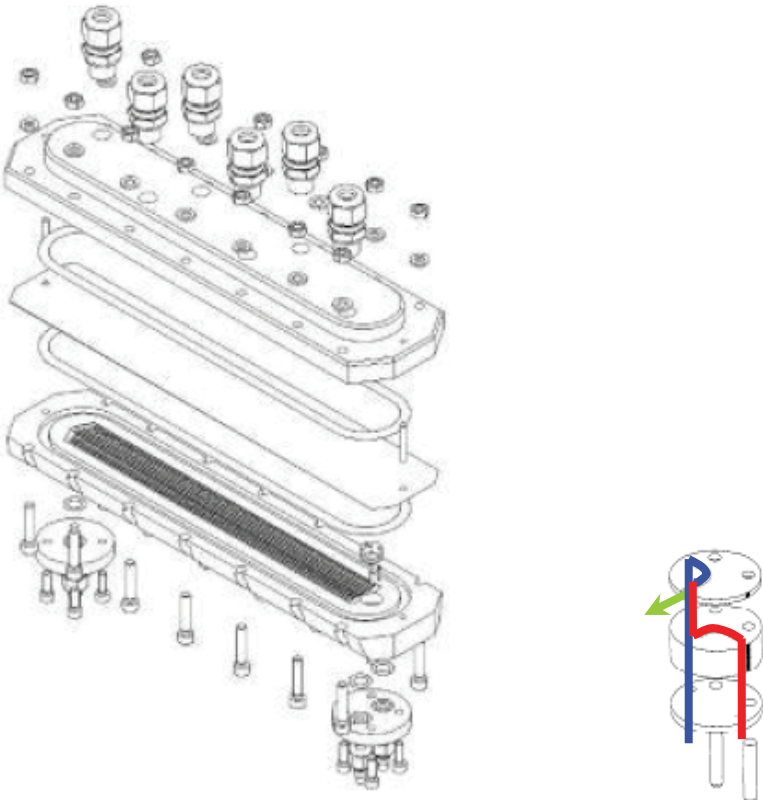


Abbildung 160: Aufbau eines Labormikroreaktors mit Fließschema eines Y-Mischers



Abbildung 161: Einzelne Elemente des Y-Mischers



Abbildung 162: Strukturfolie

5.1.4. Heatric-Mikroreaktor

Die Mikroreaktoren H1290D (*R2 Multi Reactor*) (Abbildung 164) und H1290A (*R1 Single Reactor*) (Abbildung 165) wurden von der Firma Heatric in England^[79] nach den Vorgaben von DSM Fine Chemicals Austria angefertigt. Die Begriffe *Single* und *Multi* bei den Heatric-Mikroreaktoren beziehen sich auf Anzahl der Mischer. Für den *R1 Single Reactor* wurde ein Mischer angebracht, d.h. es existieren zwei Eingänge für die Edukte. Der Reaktor *R2 Multi Reactor* wurde mit vier Mixern ausgestattet somit gibt es insgesamt fünf Eingänge für die Edukte. Beide Reaktoren bestehen aus einem verschweißten Stapel von drei Reaktionsplatten und vier Wärmetauscherplatten mit paralleler Ausrichtung zueinander. Die Wärmetauscherplatten befinden sich abwechselnd zwischen den Reaktionsplatten, sodass im Reaktor Reaktionsgemisch und Wärmeträger in alternierenden Schichten geführt werden. Jeder Reaktor besitzt nur einen durchgängigen Reaktionskanal in Zickzack-Form (Abbildung 163). Die Tiefe des Reaktionskanals beträgt 1,1 mm und die Breite 2 mm. Der *R1 Single Reactor* hat ein Volumen von 60 ml und der *R2 Multi Reactor* 15 ml. Die 42 Wärmetauscherkanäle besitzen eine Tiefe von 1,1 mm und eine Breite von 2 mm.

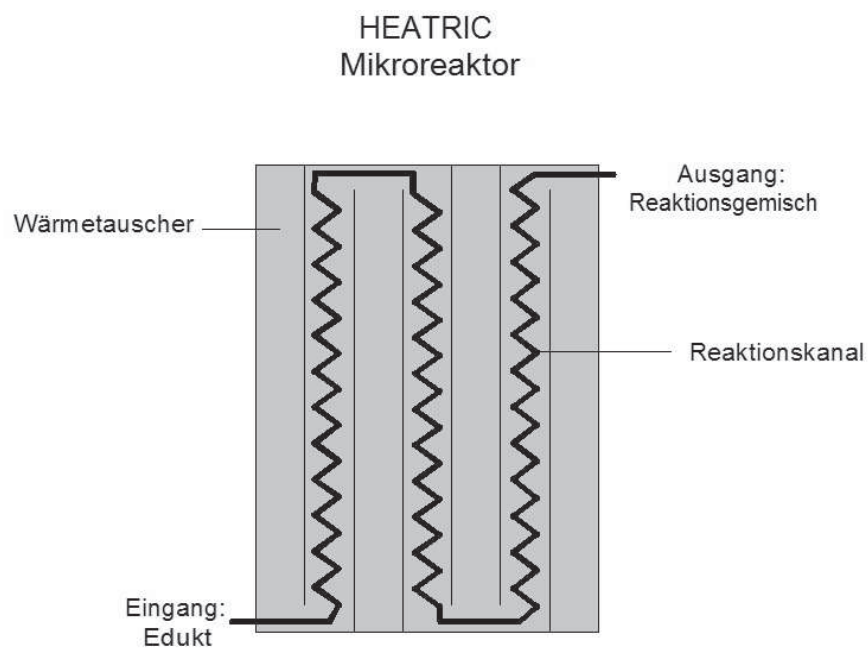


Abbildung 163: Schematische Darstellung des Heatric-Mikroreaktors (Draufsicht)

Die Größenangaben der Heatric-Mikroreaktoren befinden sich in der nachfolgenden Tabelle 25:

Reaktor	Länge [mm]	Breite [mm]	Tiefe [mm]
H1290A bzw. <i>R1 Single</i>	330	200	25
H1290D bzw. <i>R2 Multi</i>	200	155	25

Tabelle 25: Größenangabe der jeweiligen Heatric-Mikroreaktoren

In Tabelle 26 sind die technischen Daten zusammengefasst:

Reaktor	Volumen [ml]	Anzahl der Mischer	Abstand der Mischer [%]	Länge pro Reaktions- kanal [mm]	Länge pro Wärmetauscher- kanal [mm]
H1290A bzw. <i>R1 Single</i>	60	1	0	9800	206
H1290D bzw. <i>R2 Multi</i>	15	4	0, 25, 50, 75	2000	53

Tabelle 26: Technische Daten der Heatric-Mikroreaktoren

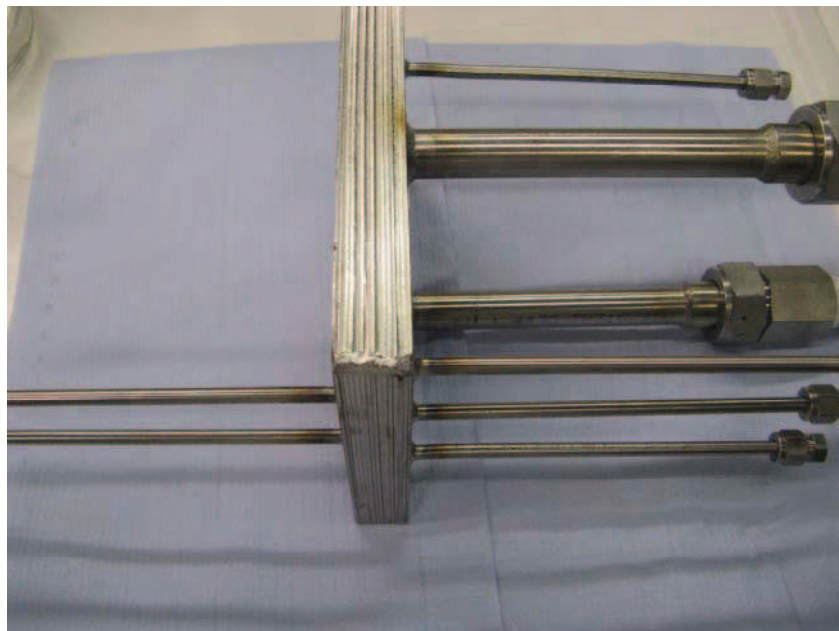


Abbildung 164: Heatric-Mikroreaktor H1290D (*R2 Multi Reactor*)

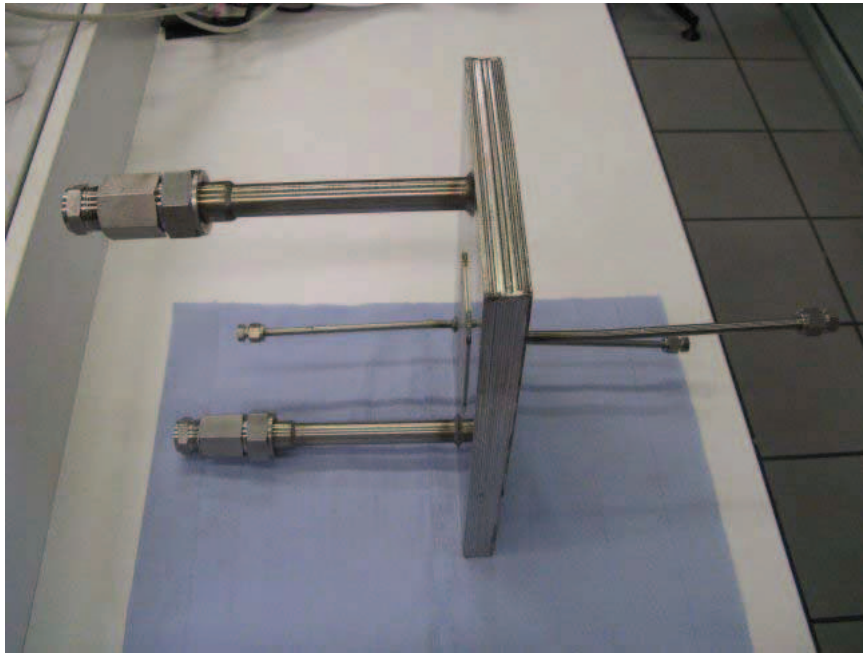


Abbildung 165: Heatric-Mikroreaktor H1290A (R1 Single Reactor)

Der in Abbildung 165 gezeigte Heatric-Mikroreaktor H1290A wurde in einer mikroverfahrenstechnischen Versuchsanlage getestet.

5.2. Pumpen

Zum Betreiben einer Anlage für einen kontinuierlichen Prozess sind Dosierpumpen unerlässlich. Zu den Dosierpumpen bzw. Verdrängerpumpen zählen folgende Pumpen: Zahnradpumpen, Hubkolbenpumpen, Schlauchpumpen und Membranpumpen.

Bei der Auswahl geeigneter Dosierpumpen sind folgende Parameter zu beachten: pulsationsfreie Dosierbarkeiten, druckunabhängige Förderung und Beständigkeit gegenüber den eingesetzten Chemikalien.

Für den Einsatz kamen folgende Pumpen: Vier-Kolben-Verdrängerpumpen der Firma Car-May und Kolbenpumpen der Firma Ismatec sowie eine HPLC-Pumpe des Typs JASCO 880-PU.

5.2.1. Encynova-Pumpe

Bei den Vier-Kolben-Verdrängerpumpen handelt es sich um Encynova-Pumpen der Modelle 2-4 Nova „Base Station“. Durch eine Phasenverschiebung der Kolben wird eine geringe Pulsation erreicht. Unterstützt wird diese in der Nova Technologie durch zwei zusätzliche Software Algorithmen.

In Abbildung 166 sind die Encynova „Base Station“ und deren Funktionsweise dargestellt. Alle medienempfindlichen Teile wie die Elektronik zur Ansteuerung der Pumpe und der Pumpenmotor befinden sich in einem Metallgehäuse, während die medienberührten Teile aus inerten Materialien hergestellt sind. Aufgrund des Keramikbauteils im medienberührten Teil ist eine Einschränkung bezüglich starken Basen zu machen. Ein weiterer Nachteil ist die Druckstabilität der Encynova-Pumpen. Diese liegt bei einer Grenze von acht bar und kann leicht durch Verstopfungen in der Versuchsanlage überschritten werden. Dabei gelangt durch erhöhte Gegendrücke das korrosive Medium in den Pumpeninnenraum und verursacht Schäden an den medienempfindlichen Teilen. Zur Vermeidung solcher Schäden müssen Überdruckventile nach der Pumpe eingebaut werden.

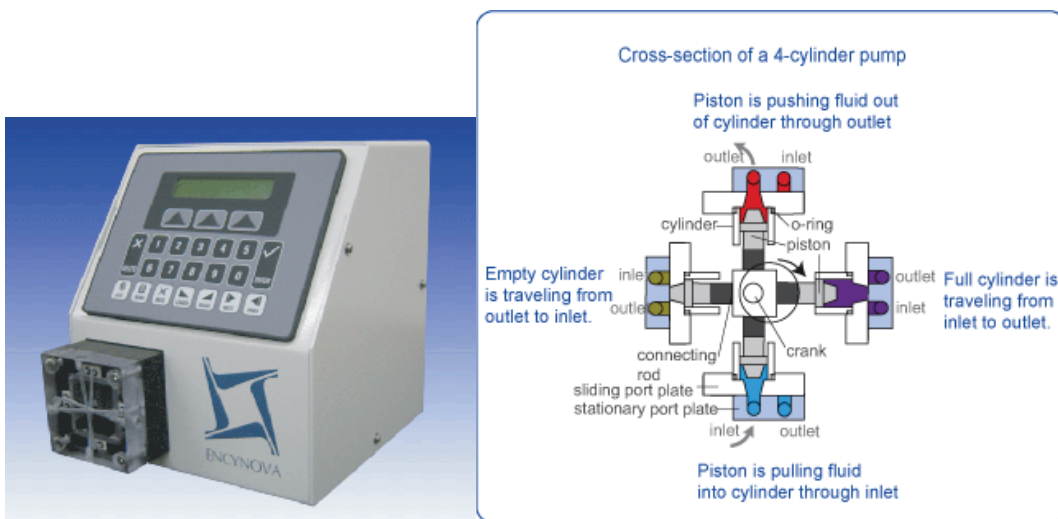


Abbildung 166: 2-4 Nova Base Station (links) und Funktionsweise einer Vier-Kolben-Verdrängerpumpe (rechts) ^[80]

5.2.2. Ismatec-Pumpe

Bei der Ismatec-Pumpe handelt es sich um eine ventillose Kolbenpumpe (siehe Abbildung 167). Der austauschbare Pumpenkopf ist für verschiedene Volumenströme (Tabelle 27) und Kolbenmaterialien erhältlich.

Pumpenköpfe	Hubvolumen	Volumenstrom	Kolbenmaterial
	[μ l]	[ml/min]	
RH00	2,5 - 25	0,1 - 45	Keramik, Edelstahl
RH0	5,0 - 50	0,2 - 90	Keramik
RH1	10,0 - 100	0,4 - 180	Keramik

Tabelle 27: verschiedene Pumpenköpfe

Der Kolben dreht sich einmal um die eigene Achse pro Hub. Die Einstellung des Hubvolumens wird durch die Änderung des Pumpenkopfwinkels erreicht und bestimmt gleichzeitig mit der Drehzahl den Volumenstrom des zu fördernden Mediums. Die Ismatec-Pumpe bietet durch den Austausch des Pumpenkopfs Variationsmöglichkeiten. So ist es möglich mit einem Pumpenantrieb und mehreren Pumpenköpfen die Pumpe rasch an die geforderten Bedingungen der Versuchsanlage anzupassen. Ein weiterer Vorteil der Ismatec-Pumpe liegt darin, dass durch den Edelstahlkolben eine Förderung von starken Basen möglich ist.

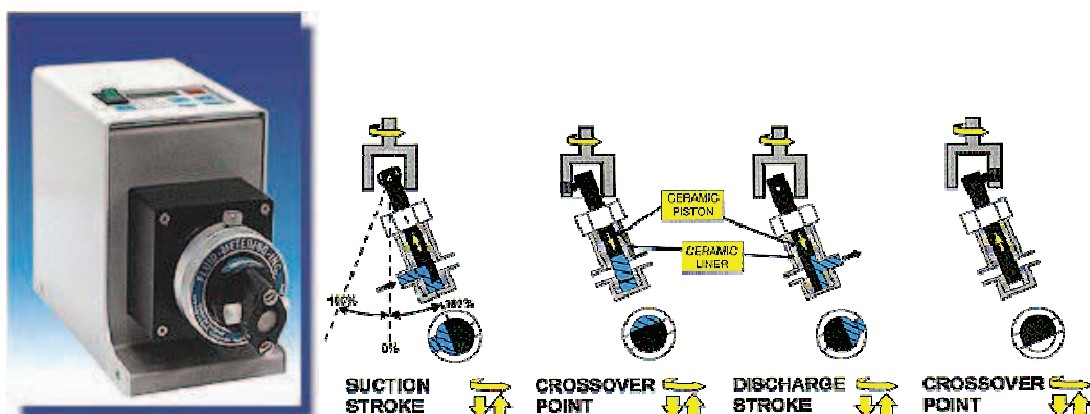


Abbildung 167: REGLO CPF Digital RH00 Pumpenkopf (links) und Funktionsweise einer Taumelkolbenpumpe (rechts) ^[81]

5.2.3. HPLC-Pumpe

Die HPLC-Pumpe des Typs JASCO 880-PU^[82] ist gegenüber Drücken über acht bar unempfindlich und kann zur Förderung von Laugen herangezogen werden. Das Vorhandensein zweier Pumpenköpfen ermöglicht der Pumpe eine pulsationsfreie Förderung. Der Einsatz korrosiver Medien ist zu vermeiden, da die Pumpenköpfe aus Edelstahl bestehen. Zur Vermeidung von Kavitationsschäden an der Pumpe muss eine luftblasenfreie Förderung gewährleistet sein.

5.3. Leitungen

Als Verbindungsstücke zwischen den einzelnen Anlageelementen wurden Rohrleitungen der Größen 1/4" oder 1/8" des Werkstoffs DIN 1.4404 und 1.4435 verwendet. Die Wandstärke für 1/4" Rohre beträgt 0,035 Zoll und für 1/8" Rohre 0,028 Zoll. Anhand der Länge und der Wandstärken der jeweiligen Rohre lässt sich das Volumen der Versuchsanlagen bzw. die Reaktionszeit wichtiger Teilabschnitte errechnen. Des Weiteren wurden PFA-Schläuche der Firma Swagelok^[83] eingebaut. Die Vorzüge liegen in der schnellen Anwendung, Sichtbarkeit der Medien im Schlauch sowie die Korrosionsbeständigkeit der PFA-Schläuche. Als Verschraubungen wurden Swagelok Klemmringe aus dem Werkstoff EN 1.4401 genutzt. Zur Temperierung von Anlagenteilen, wie den Mikroreaktor, den Wärmetauscher oder das Reaktionsgefäß sind Gewebe-Schläuchen zum Einsatz gekommen. Während für die Temperierung von Rohrleitungen ausschließlich Silikon-Schläuche verwendet wurden. Diese schmiegen sich besser an die Rohrleitungen an, als Vinyl-Schläuche oder Gewebe-Schläuche. Die Fixierung der flexiblen Schläuche wurde mit einem Klebeband durchgeführt. Bei Bedarf wurden Rohrleitung und Temperierschläuche mit Alufolie umhüllt und anschließend mit Dämmmaterial Kaiflex KK der Firma Kaimann^[84] isoliert.

5.4. Wärmetauscher

Ein Wärmetauscher ist zur Übertragung von thermischer Energie von einem Stoffstrom auf den anderen unabdingbar. Gleichzeitig bedeutet der Einbau von Spiralwärmetauschern mit unterschiedlichen Volumina eine Verlängerung der Verweilzeit. Es wurden zwei Typen von Wärmetauscher von DSM Fine Chemicals Austria angefertigt.

5.4.1. Spiralwärmetauscher mit austauschbaren Spiralen

Die Spiralwärmetauscher hatten den gleichen Aufbau. Hierfür wurden Rohre mit einem Innendurchmesser von 130 mm verwendet. Der Boden wurde verschweißt und an der Oberseite vier Gewindeverschraubungen angebracht. An die Dosenform wurden zwei 12 mm starke Rohre für den Anschluss zu den Thermostaten angeschweißt. Der Deckel wurde ebenfalls mit zwei 12 mm starken Rohren und einem Dichtring versehen. Die Rohre dienten als Durchführung für ein 1/4" Rohr, welches über eine Swagelok Verbindung mit dem 12 mm Rohr verbunden ist. Die Innenseite des Rohres enthielt eine Swagelok Verschraubung, wodurch ein Austausch der Spiralen gewährleistet war. Zum Einsatz kamen verschiedene Spiralen aus 1/4" oder 1/8" Rohren, deren Innenvolumina zwischen 23 ml und 98 ml variierten (Abbildung 168).

Durch die Konstruktion der Spiralwärmetauscher werden Korrosionsprobleme an den Schweißnähten vermieden, da die medienberührten Teile über Verschraubungen realisiert wurden.

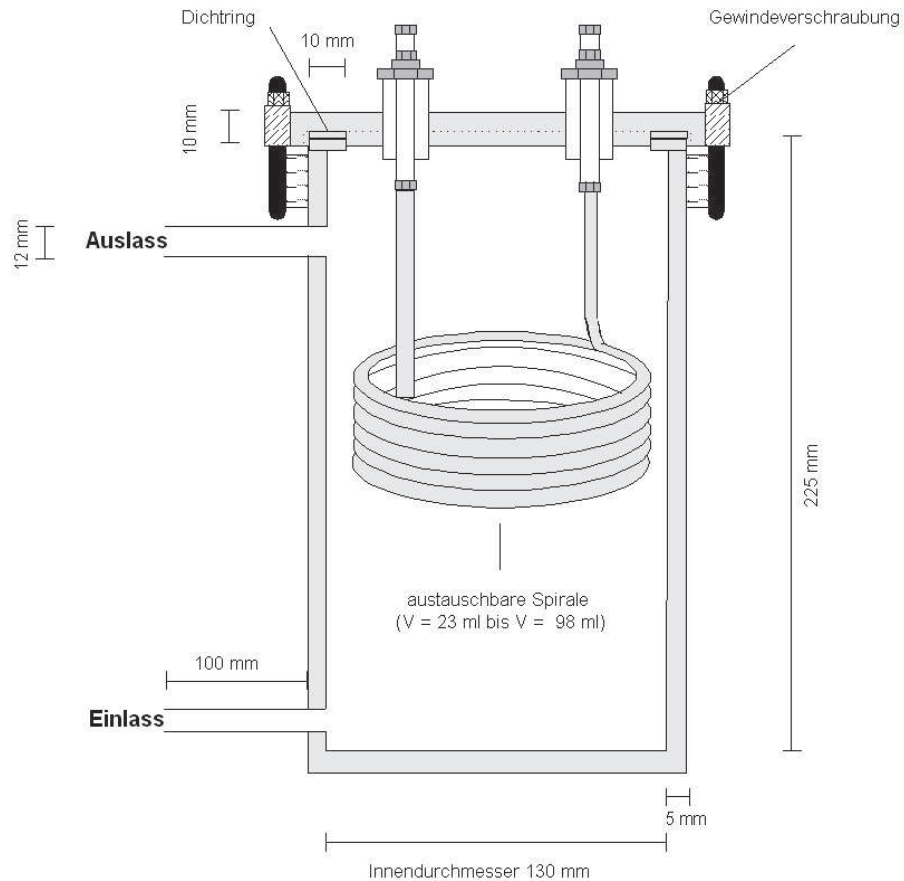


Abbildung 168: Aufbauschema eines Spiralwärmetauschers

5.4.2. Wärmetauscher mit definierten Volumina

Diese Wärmetauscher wurden aus 50 mm Rohren und Gummistopfen angefertigt. Hierbei wurden unterschiedliche Rohrlängen verwendet und die Enden mit einem Gummistopfen versehen. Die Stopfen wurden zweifach durchbohrt und mit 1/4" oder 1/8" Rohren bestückt. Ein Stopfen wurde für den Thermostaten Anschluss und der andere für das Reaktionsmedium mit einer durchgehenden Spirale verwendet. Diese Wärmetauscher wurden mit zwei Lochblechen an den Enden der Rohre oder Gummistopfen und über an den Ecken mit langen Schrauben fixiert, um eine Leckage zu verhindern. Anschließend wurde die Spirale mit Swagelok Verschraubungen versehen. Die Anschlüsse zu den Thermostaten wurden mit Rohrschellen fixiert.

5.5. Messtechnik

Die Steuerung von Messgeräten, die Messdatenerfassung und die Überwachung des laufenden Prozesses erfolgte über das Programm *LabVision 2.8* der Firma HiTec Zang^[85]. Die Übermittlung von Daten zwischen PC und Messinstrumenten wurden über eine LabBox (Abbildung 169) realisiert.



Abbildung 169: LabBox von HiTec Zang^[85]

In Tabelle 28 sind die möglichen Anschlüsse einer LabBox dargestellt.

Anschlüsse	Bereich	Verwendung
Pt 100	-200 °C bis 600 °C	Temperaturmessung
Analog-Eingänge	0/4.. 20 mA oder -10..+10 V	Anschluss von analogen Drucksensoren, Durchflussmessern etc.
Analog-Ausgänge	0/4.. 20 mA oder -10..+10 V	Ansteuern von Geräten mit analogen Eingängen wie Rührer, Thermostat
Digitale Eingänge	Binär und Frequenz	Anschluss binärer Sensoren wie Füllstandsmessung, Druckwächter etc.
Digitale Ausgänge	24 V, Binär, PWM und PFM	Ansteuern von Geräten Aktoren wie Magnetventil, Pumpen etc.
Schnittstellenmodule	RS 232	Anschluss von Waagen, Geräten und Analysatoren mit serieller Schnittstelle

Tabelle 28: mögliche Anschlüsse von Messgeräten an die LabBox

Anhand des Multischreibers ist es möglich ein Analogdiagramm mit bis zu acht Kurven anzeigen zu lassen. Sowohl Online-Daten zur aktuellen Prozessüberwachung eines Versuchs als auch historische Werte können angezeigt werden. Die Skalierung der y-Achsen ist frei wählbar und die jeweiligen Kurven können in unterschiedlichen Farben dargestellt werden. Die x-Achse ist die Zeitachse und die aktuellen Werte sind im rechten Bildrand zu sehen (Abbildung 170).

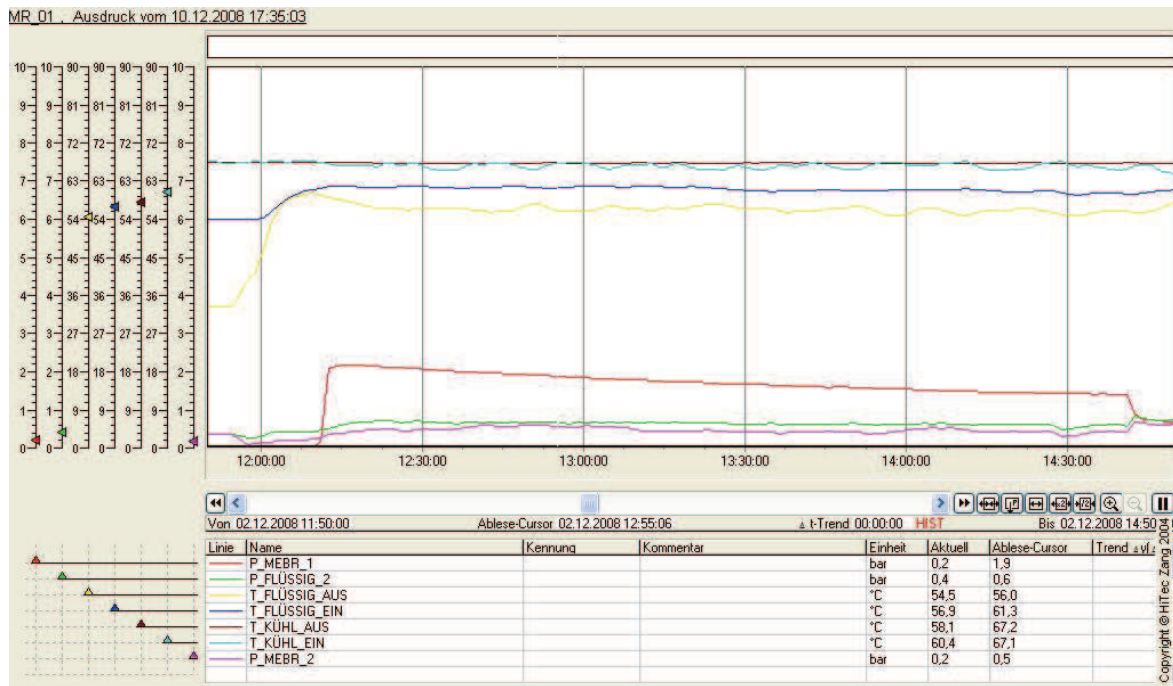


Abbildung 170: Darstellung eines Analogdiagramms

5.6. Konzept einer Versuchsanlage

Zunächst muss ein Konzept der Versuchsanlage ausgearbeitet werden:

Die Positionierung der benötigten Anlagenteile wurde festgelegt. Auf Grund der Größe von Thermostaten und Kryostaten wurden diese unterhalb des Reaktionsabzugs platziert. Dieser Reaktionsabzug wurde in mehrere Ebenen geteilt und mit einer Auffangwanne versehen. Sowohl die Auffangwanne als auch die metallischen Teile der Anlage wurden geerdet, dadurch wurde die benötigte elektrische Betriebssicherheit gewährleistet.

Auf Grund der guten Erfahrungen bei der DSM Fine Chemicals Austria wurden die Versuchsanlagen mit Swagelok Bauteilen bestückt. Die verwendeten Klemmringverschraubungen geben der Versuchsanlage auch nach mehrmaligem Öffnen und Verschließen der Verbindungen die benötigte Dichtigkeit.

Die Messtechnik bestand aus Druck- und Temperaturfühlern, diese lieferten ihre Daten an die LabBox unterhalb des Abzugs. Alle Messleitungen wurden, falls die räumliche Gegebenheit es erlaubte, im Abzug in einem Kabelkanal verlegt.

Vor jedem Versuch wurde die mikroverfahrenstechnische Anlage mit Stickstoff geflutet und auf Dichtigkeit überprüft.

6. Literaturverzeichnis

- [1] Vogel, H.: "Process Development"; In: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry"; 7th edition; Wiley-VCH; Electronic Release; (2002)
- [2] Felcht, U.-H.: "The Future Shape of the Process Industry"; Chemical Engineering and Technology (2002) 25 (4); 345-355
- [3] Stange, Th.; Kiesewalter, S.; Russow, K. et. al: "PAMIR Potential and Applications of Microreaction technology"; 6th edition; Institut für Mikrotechnik, Mainz; Electronic Release; (2001)
- [4] Stankiewicz, A.: "Reactive separations for process intensification: an industrial perspective"; Chemical Engineering and Processing (2003) 42; 137-144
- [5] Kober, M.; Dissertation; TU Graz; (2006)
- [6] Schubert, K.; Bier, W.; Linder, G.; Seidel, D.: „Herstellung und Test von kompakten Wärmeüberträgern“; Chem. Ing. Tech. (1989) 61 (2); 172-173
- [7] Kober, M.: „Mikroverfahrenstechnik“; Seminarunterlagen; TU Graz (2007)
- [8] Hirche, C.: „Revolutionieren statt schrittweise optimieren“; Chemie Ingenieur Technik plus (2006) 5; 8-11
- [9] Hessel, V.; Hardt, S.; Löwe, H.: "Chemical Micro Process Engineering: Fundamentals, Modelling and Reactions"; Wiley-VCH; Weinheim; (2004)
- [10] Pennemann, H.; Hessel, V.; Löwe, H.: „Chemical microprocess technology – from laboratory scale to production“; Chemical Engineering Science (2004) 59; 4789-4794

-
- [11] Schwister, K.: „Taschenbuch der Verfahrenstechnik“; 3. Auflage; Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag; (2007)
- [12] Hessel, V.; Löwe, H.; Schönfeld, F.: “Micromixers – a review on passive and active mixing principles“; Chemical Engineering Science (2005) 60; 2479-2501
- [13] Hessel, V.; Hardt, S.; Löwe, H.; Schönfeld, F.: „Laminar mixing in different interdigital micromixers: I. Experimental characterization“; AIChE Journal (2003) 49 (3); 566-577
- [14] Hoffmann, M.; Schlüter, M.; Rübiger, N.: „Untersuchung der Mischvorgänge in Mikroreaktoren durch Anwendung von Micro-LIF und Micro-PIV“; Chemie Ingenieur Technik (2007) 79; 1067-1075
- [15] Wong, S. H.; Ward, M. C. L.; Wharton, C. W.: “Micro T-mixer as a rapid mixing micromixer“; Sensors and Actuators B (2004) 100; 359-379
- [16] Kockmann, N. (Ed.): “Micro Process Engineering Fundamentals, Devices, Fabrication, and Applications“; Wiley-VCH; Weinheim; (2006)
- [17] Bothe, D.; Stemich, C.; Warnecke, H.-J.: “Fluid Mixing in a T-shaped micromixer“; Chemical Engineering Science (2006) 61; 2950-2958
- [18] Engler, M.; Kockmann, N.; Kiefer, T.; Woias, T. J.: „Numerical and experimental investigation on liquid mixing static micromixers“; Chemical Engineering Journal (2004) 101; 315-322
- [19] Gobby, D.; Angeli, P.; Gavrilidis, A.: „Mixing characteristics of T-type microfluidic mixers“; Journal of Micromechanics and Microengineering (2001) 11; 126-132
- [20] Hessel, V.; Löwe, H.; Müller, A.; Kolb, K.: „Chemical Micro Process Engineering: Processing and Plants“; Wiley-VCH; Weinheim; (2005)

-
- [21] Löb, P.; Drese, K. S.; Hessel, V.; Hardt, S.; Hofmann, C.; Löwe, H.; Schenk, R.; Schönfeld, F.; Werner, B.: „Steering of liquid mixing speed in the interdigital micro mixers – from very fast to deliberately slow mixing“; *Chemical Engineering & Technology* (2004) 27 (3); 340-345
- [22] <http://www.synthesechemie.de/microjet.htm> (20.08.2008)
- [23] Mengeaud, V.; Josserand, J.; Girault, H. H.: „Mixing Processes in Zigzag Microchannel: Finite Element Simulations and Optical Study“; *Analytical Chemistry* (2002) 74; 4279-4286
- [24] Jiang, F.; Drese, S.; Hardt, S.; Küpper, M.; Schönfeld, F.: „Helical Flows and Chaotic Mixing in Curved Micro Channels“; *AIChE Journal* (2004) 50 (9); 2297-2305
- [25] Rosaguti, N. R.; Fletcher, D. F.; Haynes, B. S.: „Laminar Flow and Heat Transfer in a Periodic Serpentine Channel“; *Chemical Engineering & Technology* (2005) 28 (3); 353-361
- [26] Schönfeld, F.; Hardt, S.: „Simulation of Helical Flows in Microchannels“; *AIChE Journal* (2004) 50 (4); 771-778
- [27] Stroock, A. D.; Dertinger, K. W.; Ajdari, A.; Mazic, I.; Stone, H. A.; Whitesides, G. M.: “Chaotic Mixer for Microchannels”; *Science* (2002) 295; 647-651.
- [28] Ehrfeld, W.; Hessel, V.; Haverkamp, V.: “Microreactors”. In: “Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry”; 6th edition; Wiley-VCH; Electronic Release; (2002);
- [29] Ehrfeld, W.; Hessel, V.; Löwe, H.: “Microreactors”; Wiley-VCH; Weinheim; (2000)

-
- [30] Akbar, M. K.; Plummer, D. A.; Ghiaasiaan, S. M.: "On gas-liquid two-phase flow regimes in microchannels"; *Int. Journal of Multiphase Flow* (2003) 29; 855 - 865
- [31] Garstecki, P.; Fuerstman, M. J.; Stonec, H. A.; Whitesides, G. M.: "Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction - scaling and mechanism of break-up"; *Lab on a chip*; (2006); 437 - 446
- [32] Yue, J.; Chen, G.; Yuan, Q.; Luo, L.; Gonthier, Y.: "Hydrodynamics and mass transfer characteristics in gas-liquid flowthrough a rectangular microchannel"; *Chemical Engineering Science* (2007) 62; 2096 – 2108
- [33] Kockmann N.: "Transport Phenomena in Micro Process Engineering"; Springer; (2008)
- [34] Yue, J.; Yuan, Q.: "Gas-Liquid Microreaction Technology: Recent Developments and Future Challenges"; *Chinese Journal of Chemical Engineering*; (2008) 16 (5); 663-669
- [35] Waelchli, S.; von Rohr, R.: "Two-phase flow characteristics in gas-liquid microreactors"; *International Journal of Multiphase Flow* 32 (2006) 791–806
- [36] Yue, J.; Luo, L.; Gonthier, Y.; Chen, G.; Yuan, Q.: "An experimental investigation of gas-liquid two-phase flow in single microchannel contactors"; *Chemical Engineering Science* (2008) 63; 4189 - 4202
- [37] Wälchli, S.: "Two-Phase Flow Characteristics in Gas-Liquid Microreactors"; Diss. ETH No.16116; Zürich; (2005)
- [38] Yu, Z.; Hemminger, O.; Fan, L.-S.: "Experiment and lattice Boltzmann simulation of two-phase gas-liquid flows in microchannels"; *Chemical Engineering Science* (2007) 62; 7172 – 7183

-
- [39] Kumar, V.; Vashisth, S.; Hoarau, Y.: "Slug flow in curved microreactors: Hydrodynamic study"; *Chemical Engineering Science* (2007) 62; 7494 – 7504
- [40] Fries, D. M.; Wälchli, S.; von Rohr, R.: "Gas-liquid two-phase flow in meandering microchannels"; *Chemical Engineering Journal* (2008) 135S; S37–S45
- [41] Fries, D. M.; von Rohr, R.: "Liquid mixing in gas-liquid two-phase flow by meandering microchannels" *Chemical Engineering Science* (2009) 64; 1326 - 1335
- [42] Jähnisch, K.; Dingerdissen, U.: "Photochemical Generation and [4+2] Cycloaddition of Single Oxygen in a Falling-Film Microreactor"; *Chem. Eng. Technol.* (2005) 28 (4); 426-427
- [43] Yeong, K. K.; Gavriilidis, A.; Zapf, R.; Kost, H.-J.; Hessel, V.; Boyde, A.: "Characterisation of liquid film in a microstructured falling film reactor using laser scanning confocal microscopy"; *Experimental Thermal and Fluid Science* (2006) 30; 463–472
- [44] Jaehnisch, K.; Baerns, M.; Hessel, V.; Ehrfeld, W.; Haverkamp, W.: "Direct fluorination of toluene using elemental fluorine in gas/liquid microreactors"; *J. Fluorine Chem.* (2000) 105 (1); 117-128
- [45] Catalogue: *Process Technology of Tomorrow, 2004/III, IMM*
- [46] Schoenbein, C. F.: "Recherches sur la nature de l'odeur qui se manifeste dans certaines actions chimiques"; *C.R.Hebd. Séances Acad. Sciences*; (1840) 10, 706-710
- [47] Rubin, M. B.: "The History of Ozone. The Schönbein Period, 1839-1868"; *Bull. Hist. Chem.* (2001) 26 (1); 40-56

-
- [48] Miklautsch, M.; Dissertation; TU Graz; (2009)
- [49] Rischbieter, E.; Dissertation; TU Braunschweig; (2000)
- [50] Criegee, R.; Banciu, A.; Keul, H.: „Intramolekulare Konkurrenzreaktionen bei der Ozonolyse substituierter Cylopentene“; Chem. Ber. (1975) 108; 1642-1654
- [51] Harries, C.: „Über Oxydationen mittels Ozon“; Ber. Dtsch. Chem. Ges. (1903) 36; 1933-1936
- [52] Criegee, R.: „Die Ozonolyse“; Chemie in unserer Zeit (1973) 3 (7); 75-81.
- [53] Criegee, R.: „Mechanism of Ozonolysis“; Angew. Chem. Internat. Edit. (1975) 14 (11); 745-752
- [54] Heins, A.; Witthaus, M.: „Alkenspaltung mit Ozon als technisches Verfahren“; Henkel-Referate (1984) 20; 42-49
- [55] Goebel, C. G.; Brown, A. C.; Oehlschläger, H. F.; Rolfes, R. P.: “Method of making azelaic acid”; US 2813113; (1957)
- [56] Sajtos, A.; Wechsberg, M.; Roithner, E.: „Verfahren zur Herstellung von Glyoxylsäure und Glyoxylsäurederivaten“; EP 99981; (1986)
- [57] Weissermel, K.; Arpe, H.-J.: „Industrielle Organische Chemie“; 5. Auflage; Wiley-VCH; Weinheim; (1998)
- [58] Giselsbrecht, K. H.; Perndorfer, E.: „Verfahren zur Herstellung von wässrigen o-Phthaldialdehyd-Glutaraldehydlösungen“; EP 0843966; (2002)

-
- [59] BAM: „Bericht über Untersuchungen zur Explosionsausbreitung in einem Mikrofallfilmreaktor mit Propan-Sauerstoffgemischen“; Aktenzeichen: 11.2-646/07, Prüfdatum: 1. Dezember 2007 bis 31. Dezember 2007
- [60] BAM: „Bericht über Untersuchung zur Explosionsausbreitung in einem Mikrofallfilmreaktor mit einem Methanolfilm unter ruhendem Sauerstoff, Reaktorlänge 600 mm“; Aktenzeichen: II.2-174/08; Prüfdatum: 3. Januar 2008 bis 31. Januar 2008
- [61] BAM: „Bericht über sicherheitstechnische Untersuchungen zur Explosionsausbreitung in einem Mikroreaktor mit einem Methanolfallfilm unter ruhendem Sauerstoff, Reaktorlänge 400 mm“; Aktenzeichen: II.2-266/08; Prüfdatum 11. Februar 2008 bis 29. Februar 2008
- [62] Orsat, B.; Wirz, B; Bischof, S.: “A Continuous Lipase-Catalyzed Acylation Process for the Large-Scale Production of Vitamin A Precursors”; *Chimia* (1999) 53; 579-584
- [63] Bader, S.: Prüfbericht zur Diplomarbeit, DSM Nutritional Products AG, Werk Sisseln, Schweiz; (2006)
- [64] Küster, F. W.; Thiel, A.; Ruland, A.: „Rechentafel für die Chemische Analytik“; 105. Auflage, Gruyter Verlag; (2002)
- [65] Shah, R. C.; Laiwalla, M. C.: “ γ -Substitution in the Resorcinol Nucleus. Part I. Synthesis of γ -Resorcylaldehyde”; (1938); 1828-1832
- [66] Gesson, J.-P.; Jacquesy, J.-C.; Jouannetaud, M.-P.: “A Novel Route to Resorcinols”; *J. C. S. Chem. Commun.* (1980); 1128-1129
- [67] Deak, M.; Dissertation; TU Graz; (2004)

-
- [68] Prozessbuch: 2-Methylresorcinol (2-MR) für UK Kampagne 2004 (KW28-35),
G:\F&E\FP.090\PROZESSBUCH\2-MR, Version2 vom 06.07.2004
- [69] Sasson, Y.; Neumann, R.: „Handbook of Phase Transfer Catalysis“, First Ed.;
Blackie Academic and Professional; (1997); 137-138
- [70] Sasson, Y.; Neumann, R.: „Handbook of Phase Transfer Catalysis“, First Ed.;
Blackie Academic and Professional; (1997); 141
- [71] McKillop, A.; Fiaud, J.-C.; Hug, R. P.: “The Use of Phase-Transfer Catalysis for the
Synthesis of Phenol Ethers”; Tetrahedron (1974) 30, 1379-1382
- [72] RÖMPP Online Version 3.3
- [73] Szabo, G. T.; Aranyosi, K.; Csiba, M.; Toke, L.: “Co-catalytic effects in phase-
transfer catalyzed reactions”; Synthesis (1987) 6; 565-566
- [74] www.raesystems.de (04.03.2009)
- [75] www.draeger.com (06.03.2009)
- [76] www.prevor.de (06.03.2009)
- [77] Braune, S.; Steinhofer, S.: WO2008113806; (2008)
- [78] Seebauer, F.; Pöchlauer, P.; Braune, S.; Steinhofer, S.: WO2008145683; (2008)
- [79] <http://www.heatric.com/> (02.03.2009)
- [80] <http://www.encynova.com/> (05.01.2009)
- [81] <http://www.ismatec.de/> (04.03.2009)

-
- [82] <http://www.jasco.de/> (13.02.2009)
- [83] <http://www.swagelok.de/> (10.12.2008)
- [84] <http://www.kaimann.de/> (20.08.2008)
- [85] <http://www.hitec-zang.de/> (12.06.2008)
- [86] Kockmann, N.: "Pressure Loss and Transfer Rates in Microstructured Devices with Chemical Reactions"; Chem. Eng. Technol. (2008) 31; 1188-1195
- [87] Wedler, G.: „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“; 3. durchgesehene Auflage, VCH; Weinheim; (1987)
- [88] Mortimer, C. E.: „Chemie“; 5. völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Georg Thieme Verlag; Stuttgart; (1987)
- [89] Weiß, S.; Militzer, K.-E.; Gramlich, K.: „Thermische Verfahrenstechnik“; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH; Leipzig-Stuttgart; (1993)
- [90] Marr, R.: „Thermische Verfahrenstechnik 1“; Vorlesungsskript SS 2007; Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik; Technische Universität Graz
- [91] Atkins, P. W.: „Physikalische Chemie“; VCH Verlagsgesellschaft mbH; Weinheim; (1990)

7. Anhang

7.1. Ozonolyse

Versuchsnummer	Reaktionstemperatur	Massenstrom DMM-Lösung	Uhrzeit der Probenentnahme	Konzentration von DMM mit Methanol (LM) Gewichtsprozent	DMM	Gesamtwicht von DMM + Methanol	DMM-Gehalt der DMM- Lösung laut GC	DMM-Gehalt der Reaktionslösung laut GC	Umsatz von DMM laut GC	Ozon Eingangskonzentration Ozon Analysator Ein	Druck während des Versuchs	Ozon Endkonzentration ohne LM Ozon Analysator Aus	Ozon Endkonzentration ausschließlich mit LM Ozon Analysator Aus	Ozon Endkonzentration Während des Versuchs Ozon Analysator Aus	Ozon Volumenstrom laut MDM	Struktur der Mikroreaktor-Fällfilmpolymere
	[°C]	[g/min]	[h:min]	[%]	[g]	[g]	[g/l]	[g/l]	[%]	[g/Nm ³]	[bar]	[g/Nm ³]	[g/Nm ³]	[g/Nm ³]	[l/min]	
EA 1-1	-30	4,0	10:18	8,0	41,5	520,1	66,29	14,64	77,92	158,8	5,50	118,8	-	19,7	0,65	mikrostrukturiert
EA 1-2	-30	4,0	10:28	8,0	41,5	520,1	66,29	26,57	59,92	158,8	4,40	118,8	-	43,4	0,62	mikrostrukturiert
EA 1-3	-30	4,0	10:38	8,0	41,5	520,1	66,29	24,09	63,66	157,8	5,40	118,8	-	32,2	0,62	mikrostrukturiert
EA 2-1	-30	8,0	09:25	8,0	59,3	741,3	65,93	41,06	37,72	161,3	5,10	143,0	113,0	27,4	0,64	mikrostrukturiert
EA 2-2	-30	8,0	09:47	8,0	59,3	741,3	65,93	38,37	41,80	160,9	5,70	143,0	113,0	25,1	0,66	mikrostrukturiert
EA 2-3	-30	8,0	09:52	8,0	59,3	741,3	65,93	39,57	39,98	160,9	5,60	143,0	113,0	24,9	0,65	mikrostrukturiert
EA 3-1	-30	4,0	09:08	4,0	28,8	720,6	32,54	0,65	98,00	162,2	5,40	143,0	113,0	72,7	0,65	mikrostrukturiert
EA 3-2	-30	4,0	09:26	4,0	28,8	720,6	32,54	2,68	91,76	162,2	5,20	143,0	113,0	71,1	0,62	mikrostrukturiert
EA 3-3	-30	4,0	09:49	4,0	28,8	720,6	32,54	2,29	92,96	162,1	5,00	143,0	113,0	72,8	0,62	mikrostrukturiert
EA 4-1	-30	8,0	13:11	4,0	28,8	720,6	32,54	13,81	57,56	162,5	5,70	143,0	113,0	27,0	0,65	mikrostrukturiert
EA 4-2	-30	8,0	13:26	4,0	28,8	720,6	32,54	9,73	70,10	163,0	5,30	143,0	113,0	35,2	0,65	mikrostrukturiert
EA 4-3	-30	8,0	13:37	4,0	28,8	720,6	32,54	12,51	61,56	162,9	5,20	143,0	113,0	35,3	0,64	mikrostrukturiert
EA 5-1	-30	4,0	09:16	2,0	17,3	865,0	13,55	0,57	95,79	163,1	5,41	147,0	111,3	91,7	0,65	mikrostrukturiert
EA 5-2	-30	4,0	09:32	2,0	17,3	865,0	13,55	0,22	98,38	163,6	5,26	147,0	111,3	95,7	0,65	mikrostrukturiert
EA 5-3	-30	4,0	10:07	2,0	17,3	865,0	13,55	-	-	163,4	5,32	147,0	111,3	96,4	0,62	mikrostrukturiert
EA 6-1	-30	8,0	11:06	2,0	17,3	865,0	13,55	2,44	98,15	160,4	5,10	147,0	111,3	55,1	0,65	mikrostrukturiert
EA 6-2	-30	8,0	11:22	2,0	17,3	865,0	13,55	1,03	98,19	160,7	5,42	147,0	111,3	54,8	0,65	mikrostrukturiert
EA 7-1	-30	4,0	15:42	3,5	24,5	700,0	28,92	0,20	98,19	125,3	5,65	113,0	76,0	52,7	0,57	mikrostrukturiert
EA 7-2	-30	4,0	16:02	3,5	24,5	700,0	28,92	1,05	99,29	127,3	5,43	113,0	76,0	49,8	0,52	mikrostrukturiert
EA 7-3	-30	4,0	16:22	3,5	24,5	700,0	28,92	0,00	99,32	127,5	5,47	113,0	76,0	48,5	0,52	mikrostrukturiert
EA 8-1	-30	4,0	12:47	4,0	30,9	772,5	30,14	1,94	93,56	97,9	5,52	95,1	59,9	36,3	0,65	mikrostrukturiert
EA 8-2	-30	4,0	13:02	4,0	30,9	772,5	30,14	3,73	87,62	97,8	5,53	95,1	59,9	35,6	0,65	mikrostrukturiert
EA 8-3	-30	4,0	13:17	4,0	30,9	772,5	30,14	4,20	86,07	97,3	5,62	95,1	59,9	34,4	0,65	mikrostrukturiert
EA 9-1	-30	4,0	14:46	4,0	30,9	772,5	30,14	2,97	90,15	97,1	5,43	93,5	73,1	33,4	0,65	mikrostrukturiert
EA 9-2	-30	4,0	15:32	4,0	30,9	772,5	30,14	3,42	88,65	98,8	5,47	93,5	73,1	33,2	0,65	mikrostrukturiert
EA 9-3	-30	4,0	15:51	4,0	30,9	772,5	30,14	3,57	88,16	98,4	5,44	93,5	73,1	33,2	0,65	mikrostrukturiert
EA 10	GHMA-Standard; Probennummer: NMR07 2413; GMHA beträgt 54 %															
EA 11-1	-30	4,0	13:50	4,0	30,34	758,5	33,22	5,10	84,65	99,1	5,54	90,0	46,9	32,1	0,65	Körnig 60
EA 11-2	-30	4,0	14:18	4,0	30,34	758,5	33,22	5,42	83,68	98,5	5,54	90,0	46,9	32,7	0,65	Körnig 60
EA 11-3	-30	4,0	14:55	4,0	30,34	758,5	33,22	13,05	60,72	67,9	5,45	-	-	18,3	0,65	Körnig 60
EA 11-4	-30	4,0	15:10	4,0	30,34	758,5	33,22	12,93	61,08	67,9	5,46	-	-	18,4	0,65	Körnig 60
EA 12	GHMA-Standard; Probennummer: NMR07 2422; GMHA beträgt 41,2 %.															
EA 14	GHMA-Standard; Probennummer: NMR07 2431; GMHA beträgt 66,7 %; (400 MHz NMR-Gerät)															
EA 17	Reindestillieren von GMHA über Dünnschichtverdampfer															
EA 18	GHMA-Standard; Probennummer: NMR072469; GMHA beträgt 73,8 %; (400 MHz NMR-Gerät)															
EA 19	MR ist undicht															
EA 29	Untersuchung des Fließverhaltens im IMM-Rohrreaktor															
EA 30	Ozon-Nachweis im Abzug über Blaufärbung der Stärke															

Tabelle 29: Versuche mit DMM und verschiedene Versuche mit der Ozonolyseanlage

Versuchsnummer	Reaktionstemperatur	Massenstrom Naphthalin-Lösung	Uhrzeit der Probenentnahme	Konzentration von Naphthalin mit Methanol (LM) Gewichtsprozent	Druck während des Versuchs	Umsatz von Naphthalin Gewichtsprozent	Ausbeute OPA	Ozon Eingangskonzentration Ozon-Analysator Ein	Ozon Endkonzentration ohne LMI Ozon-Analysator Aus	Ozon Endkonzentration während des Versuchs Ozon-Analysator Aus	Ozon Volumenstrom laut MDM	Struktur der Mikroreaktor-Fallfilmplatte
	[°C]	[g/min]	[h:min]	[%]	[bar]	[%]	[%]	[g/Nm ³]	[g/Nm ³]	[g/Nm ³]	[l/min]	
EA 13-1	-30	4,0	11:07	2,0	5,43	72,4	26,8	98,8	–	28,5	0,65	mikrostrukturiert
EA 13-2	-30	4,0	11:19	2,0	5,33	71,0	22,8	98,8	–	23,9	0,65	mikrostrukturiert
EA 13-3	-30	4,0	11:31	2,0	5,42	69,7	23,0	98,2	–	26,2	0,65	mikrostrukturiert
EA a13-1	-30	4,0	13:00	2,0	5,59	49,1	27,8	60,5	–	11,7	0,65	mikrostrukturiert
EA a13-2	-30	4,0	13:12	2,0	5,54	46,9	17,1	60,1	–	10,4	0,65	mikrostrukturiert
EA a13-3	-30	4,0	13:24	2,0	5,52	44,8	17,0	59,9	–	10,7	0,65	mikrostrukturiert
EA a13-4	-30	4,0	15:51	2,0	2,96	35,4	13,3	58,3	–	20,3	0,65	mikrostrukturiert
EA a13-5	-30	4,0	16:03	2,0	2,94	32,6	13,3	58,3	–	21,1	0,65	mikrostrukturiert
EA a13-6	-30	4,0	16:36	2,0	2,94	31,7	13,0	59,2	–	20,9	0,65	mikrostrukturiert
EA 15-1	-30	4,0	12:15	2,0	3,00	52,5	19,0	60,0	59,2	17,4	0,65	Körnung 40
EA 15-2	-30	4,0	12:30	2,0	3,00	49,7	17,3	60,7	59,2	17,4	0,65	Körnung 40
EA 15-3	-30	4,0	12:45	2,0	2,98	47,1	17,1	61,1	59,2	17,1	0,65	Körnung 40
EA 15-4	-30	4,0	13:30	2,0	3,02	63,1	27,1	98,1	61,65	33,9	0,65	Körnung 40
EA 15-5	-30	4,0	13:45	2,0	2,99	63,9	26,6	98,5	62,46	34,1	0,65	Körnung 40
EA 15-6	-30	4,0	14:00	2,0	2,99	62,5	26,6	98,3	61,01	34,8	0,65	Körnung 40
EA 16-1	-30	4,0	10:01	2,0	5,55	92,4	22,1	94,8	89,8	34,3	0,65	Körnung 40
EA 16-2	-30	4,0	10:12	2,0	5,43	88,0	34,6	96,3	89,8	29,8	0,65	Körnung 40
EA 16-3	-30	4,0	10:25	2,0	5,39	88,8	34,4	97,2	89,8	29,2	0,65	Körnung 40
EA 16-4	-30	4,0	11:19	2,0	5,40	76,0	27,2	60,0	71,06	10,3	0,65	Körnung 40
EA 16-5	-30	4,0	11:31	2,0	5,34	69,9	27,6	59,9	65,28	11,2	0,65	Körnung 40
EA 16-6	-30	4,0	11:43	2,0	5,37	67,3	28,2	59,8	62,88	10,6	0,65	Körnung 40

Tabelle 30: Daten zu den Versuchen EA 13, EA 15 und EA 16

Versuchsnummer	Reaktionstemperatur	Massenstrom DMW-Lösung	Uhrzeit der Probenentnahme	Konzentration von DMW mit Methanol (LM) Gewichtsprozent	Druck während des Versuchs	Umsatz von DMW Gewichtsprozent	Ausbeute laut GC	Ozon Eingangskonzentration Ozon Analyser Ein	Ozon Endkonzentration während des Versuchs Ozon Analyser Aus	Ozon Volumenstrom laut MDM	Mittelwert Umsatz	Mittelwert Ozon-Eingangskonzentration	Mittelwert Druck	Struktur der Mikroreaktor-Fallfilmplatte
	[°C]	[g/min]	[h:min]	[%]	[bar]	[%]	[%]	[g/Nm ³]	[g/Nm ³]	[l/min]	[%]	[g/Nm ³]	[bar]	
EA 20-1	-30	4,0	10:37	3,9	2,86	64,6	43,2	103,6	41,8	0,65	63,06	102,2	3,11	Körnung 60
EA 20-2	-30	4,0	10:50	3,9	3,22	60,4	46,1	96,1	37,3	0,65				Körnung 60
EA 20-3	-30	4,0	11:00	3,9	3,24	64,2	48,4	106,8	12,4	0,65				Körnung 60
EA 21-1	-30	4,0	11:25	3,9	3,20	50,6	39,3	81,2	12,2	0,65	50,58	80,2	3,16	Körnung 60
EA 21-2	-30	4,0	11:40	3,9	3,15	54,6	37,8	80,2	12,3	0,65				Körnung 60
EA 21-3	-30	4,0	11:54	3,9	3,14	54,0	39,6	79,1	28,8	0,65				Körnung 60
EA 22-1	-30	4,0	12:31	4,0	3,18	44,8	31,6	60,1	18,5	0,65	46,31	60,0	3,16	Körnung 60
EA 22-2	-30	4,0	12:46	4,0	3,16	45,2	30,0	59,9	19,5	0,65				Körnung 60
EA 22-3	-30	4,0	13:01	4,0	3,14	49,0	28,7	60,0	19,1	0,65				Körnung 60
EA 23-1	-30	4,0	13:34	4,0	3,09	40,5	24,0	39,8	12,4	0,65	37,18	40,0	3,09	Körnung 60
EA 23-2	-30	4,0	13:48	4,0	3,09	31,0	22,5	40,0	12,2	0,65				Körnung 60
EA 23-3	-30	4,0	14:02	4,0	3,08	40,1	22,4	40,1	12,3	0,65				Körnung 60
EA 24-1	-30	4,0	14:20	4,0	3,09	21,9	13,1	20,2	5,7	0,65	18,88	20,6	3,08	Körnung 60
EA 24-2	-30	4,0	14:35	4,0	3,08	15,2	12,7	20,6	5,8	0,65				Körnung 60
EA 24-3	-30	4,0	14:47	4,0	3,08	19,5	12,5	21,1	6,1	0,65				Körnung 60
EA 25-1	-30	4,0	16:13	4,0	4,14	71,3	54,3	100,7	46,2	0,65	73,3	102,07	4,15	Körnung 60
EA 25-2	-30	4,0	16:28	4,0	4,15	73,5	54,8	102,4	45,3	0,65				Körnung 60
EA 25-3	-30	4,0	16:43	4,0	4,17	75,1	54,9	103,1	44,1	0,65				Körnung 60
EA 25-4	-30	4,0	17:05	4,0	5,04	75,5	–	100,3	37,9	0,65	76,0	100,1	5,04	Körnung 60
EA 25-5	-30	4,0	17:21	4,0	5,06	78,1	–	100,5	36,8	0,65				Körnung 60
EA 25-6	-30	4,0	17:32	4,0	5,02	74,3	–	99,5	36,2	0,65				Körnung 60
EA 25-7	-30	4,0	11:59	4,0	2,97	63,0	37,3	99,8	37,0	0,65	62,6	99,70	2,98	Körnung 60
EA 25-8	-30	4,0	12:14	4,0	2,97	66,6	43,4	99,5	38,7	0,65				Körnung 60
EA 25-9	-30	4,0	12:35	4,0	2,99	58,1	43,4	99,8	37,9	0,65				Körnung 60
EA 25-10	-30	4,0	14:59	4,0	1,94	1,4	49,3	100,9	42,6	0,65	27,8	101,07	1,94	Körnung 60
EA 25-11	-30	4,0	15:16	4,0	1,94	19,9	48,6	101,0	47,2	0,65				Körnung 60
EA 25-12	-30	4,0	15:37	4,0	1,94	35,8	44,0	101,3	47,2	0,65				Körnung 60
EA 25-13	-30	4,0	16:39	4,0	1,26	34,7	34,0	98,1	56,3	0,65	36,6	98,90	1,25	Körnung 60
EA 25-14	-30	4,0	16:52	4,0	1,25	35,7	32,9	99,0	56,9	0,65				Körnung 60
EA 25-15	-30	4,0	17:05	4,0	1,25	39,6	34,9	99,6	57,5	0,65				Körnung 60

Tabelle 31: Daten zu den Versuchen EA 20 bis EA 25

Versuchsnummer	Reaktionstemperatur	Massenstrom Naphthalin-Lösung	Uhrzeit der Probenentnahme	Konzentration Naphthalin mit 10% MeOH + 90% Butylacetat (LM) laut CC Gewichtsprozent	Druck während des Versuchs	Umsatz von Naphthalin Gewichtsprozent	Ausbeute OPA laut CC	Ozon Eingangskonzentration Ozon Analysator Ein	Ozon Endkonzentration ohne LM Ozon Analysator Aus	Ozon Endkonzentration während des Versuchs Ozon Analysator Aus	Ozon Volumenstrom laut MDM	Mittelwert Umsatz OPA	Mittelwert Ausbeute OPA	Struktur der Mikroreaktor-Fallfilmplatte
	[°C]	[g/min]	[h:min]	[%]	[bar]	[%]	[%]	[g/Nm ³]	[g/Nm ³]	[g/Nm ³]	[l/min]	[%]	[%]	
EA 26-1	-30	4,0	11:11	2,3	3,00	71,3	32,9	99,0	53,4	32,8	0,65	64,2	44,8	Körnung 60
EA 26-2	-30	4,0	11:25	2,3	2,92	61,8	48,6	97,6	53,4	33,3	0,65			Körnung 60
EA 26-3	-30	4,0	11:37	2,3	3,07	59,5	52,7	97,3	53,4	30,7	0,65			Körnung 60
EA 26-4	-30	4,0	12:01	2,3	3,02	35,2	38,4	60,3	53,4	15,5	0,65	33,0	37,3	Körnung 60
EA 26-5	-30	4,0	12:12	2,3	3,02	32,0	37,5	60,4	53,4	15,2	0,65			Körnung 60
EA 26-6	-30	4,0	12:23	2,3	3,00	31,8	35,9	60,1	53,4	15,5	0,65			Körnung 60
EA 27-1	-30	4,0	12:53	4,5	3,01	19,4	19,1	60,5	–	8,70	0,65	15,6	19,6	Körnung 60
EA 27-2	-30	4,0	13:05	4,5	2,98	3,8	22,0	60,1	–	8,50	0,65			Körnung 60
EA 27-3	-30	4,0	13:17	4,5	2,96	23,7	17,7	60,1	–	9,30	0,65			Körnung 60
EA 27-4	-30	4,0	13:48	4,5	3,07	15,3	37,6	102,7	–	18,10	0,65	29,5	32,3	Körnung 60
EA 27-5	-30	4,0	14:00	4,5	3,03	29,7	31,8	101,5	–	19,00	0,65			Körnung 60
EA 27-6	-30	4,0	14:12	4,5	2,96	43,4	27,3	101,2	–	18,40	0,65			Körnung 60
EA 28-1	-30	4,0	11:07	81,2	2,84	88,8	3,1	101,3	49,3	21,3	0,65	87,6	4,0	Körnung 60
EA 28-2	-30	4,0	11:19	81,2	2,93	87,3	4,5	96,4	49,3	14,8	0,65			Körnung 60
EA 28-3	-30	4,0	11:31	81,2	3,01	87,6	4,0	98,5	49,3	12,8	0,65			Körnung 60
EA 28-4	-30	4,0	11:50	81,2	3,01	85,5	2,6	61,2	49,3	5,6	0,65	83,6	2,6	Körnung 60
EA 28-5	-30	4,0	12:01	81,2	3,02	85,4	2,5	61,1	49,3	5,6	0,65			Körnung 60
EA 28-6	-30	4,0	12:12	81,2	3,00	83,6	2,6	60,8	49,3	5,9	0,65			Körnung 60

Tabelle 32: Daten zu den Versuchen EA 26 bis EA 28

Data File D:\HPCHEM\1\DATA\EA\025-5.D

Sample Name: dmm

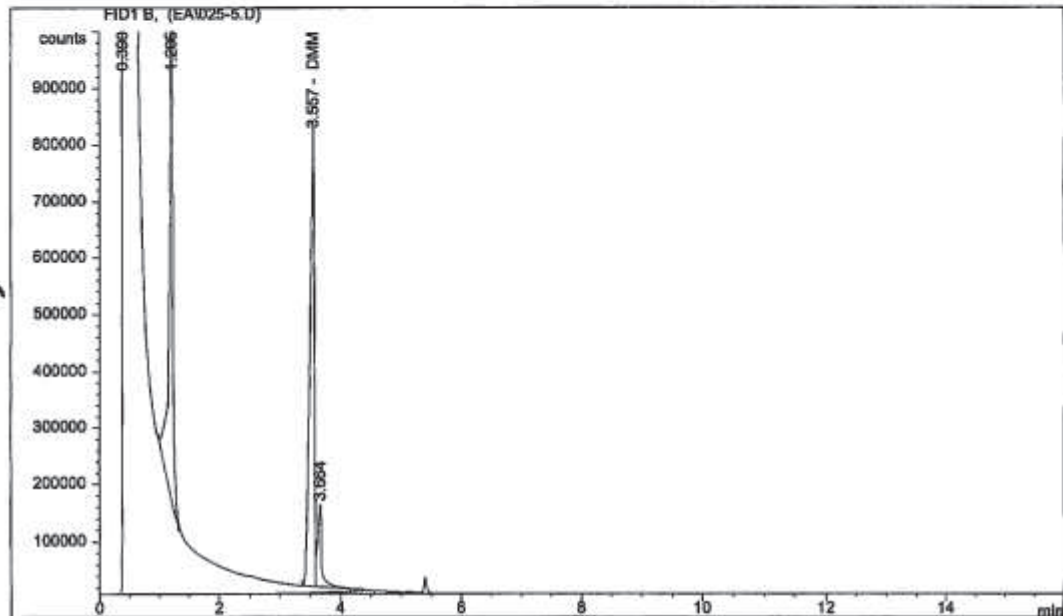
POLsg. (5 bar u. 100 g/Nm3 Ozon)

```

=====
Injection Date   : 28.08.07 10:19:36
Sample Name     : dmm
Acq. Operator   : Weissenböck
Vial           : 1
Inj Volume     : Manually

Method          : D:\HPCHEM\1\METHODS\DMM1.M
Last changed    : 14.06.07 13:33:45 by Weissenböck
DB-1 15m 7.00ml N2

```



```

=====
External Standard Report
=====

```

```

Sorted By       : Signal
Calib. Data Modified : 06.06.07 11:22:00
Multiplier      : 1.0000
Dilution        : 1.0000

```

Signal 1: FID1 B,

RetTime [min]	Type	Area counts*s	Amt/Area	Amount [g/l]	Grp	Name
3.557	BV X+	4.16986e6	1.64960e-6	6.87860		DMM

```
Totals : 6.87860
```

Results obtained with enhanced integrator!

```

=====
*** End of Report ***

```

Abbildung 171: GC-Eluationsdiagramm von EA 25-5 (GMHA-Synthese)

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\OPA1\EA028-4.D

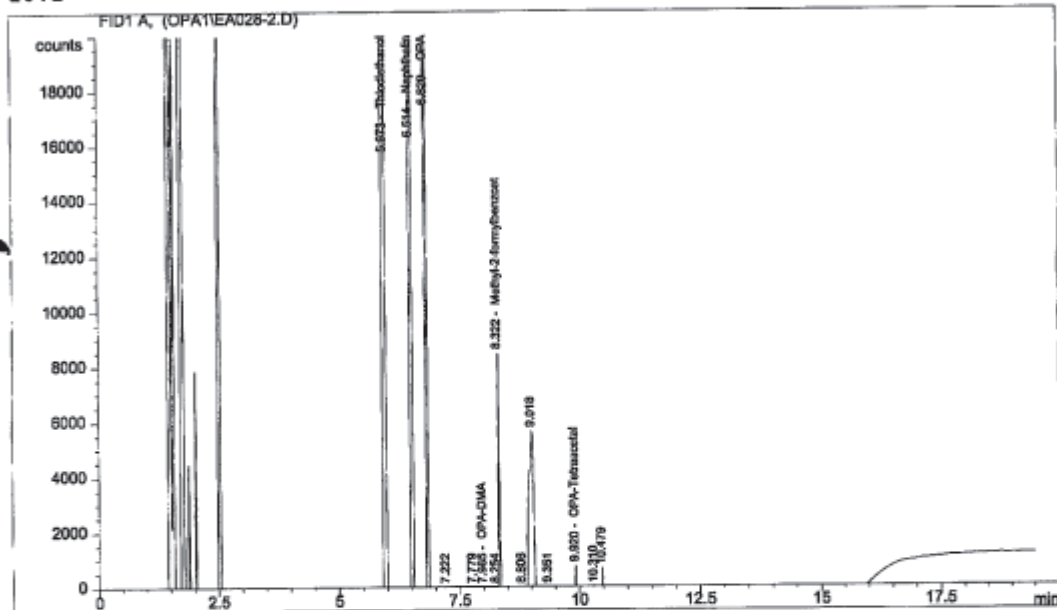
Sample Name: EA028-1

```

=====
Injection Date   : 29.08.07 08:48:45           Seq. Line :   16
Sample Name     : EA028-1                     Vial      :   36
Acq. Operator   : Steinhofer                  Inj       :    1
                                           Inj Volume: 0.5 µl

Sequence File   : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\EA026-28.S
Method          : C:\HPCHEM\1\METHODS\FB_016.M
Last changed    : 27.08.07 14:48:02 by Steinhofer
DB-1 30mx0,32mmx1,5µm: 100°-240°, 10°/'-300°, 40°/' , inj. 250°, split
10:1

```



```

=====
ESTD Percent Report
=====

```

```

Sorted By           :      Signal
Calib. Data Modified :      Wednesday, 28. February 2007 09:53:58
Multiplier          :      1.0000
Dilution            :      10.0000
Sample Amount       :      1257.00000 [mg/ml]

```

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area counts*s	Amt/Area	Amount %	Grp	Name
5.973	PB	3.63793e5	5.16767e-5	14.955926		Thiodiethanol
6.514	BB	5.68491e5	1.64025e-5	7.418183		Naphthalin
6.829	BB	1.00116e5	2.69211e-5	2.144172		OPA
7.985	BP	464.54483	3.71123e-5	0.013715		OPA-DMA
8.322	VB	2.55973e4	3.69307e-5	0.752050		Methyl-2-formylbenzoat

Instrument 1 29.08.07 09:08:16 Steinhofer

Page 1 of 2

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\OPA1\EA028-4.D Sample Name: EA028-1

RetTime [min]	Type	Area counts*s	Amt/Area	Amount %	Grp	Name
9.920	PB	5524.72510	3.06997e-5	0.134930		OPA-Tetraacetal

Totals : 25.418977

Uncalibrated Peaks : using compound OPA

RetTime [min]	Type	Area counts*s	Amt/Area	Amount %	Grp	Name
7.222	PB	252.05554	1.60551e-4	0.032194	?	
7.779	PB	593.36902	8.34915e-5	0.039412	?	
8.254	PV	785.40253	6.95773e-5	0.043474	?	
8.806	PB	300.11801	1.39097e-4	0.033210	?	
9.018	PV	6.97872e4	2.70676e-5	1.502763	?	
9.351	VB	890.38757	6.45080e-5	0.045694	?	
10.310	BV	3596.16162	3.59736e-5	0.102917	?	
10.479	VB	7516.19189	3.10764e-5	0.185820	?	

Uncalib. totals : 1.985484

Results obtained with enhanced integrator!

=====
*** End of Report ***

Abbildung 172: GC-Eluationsdiagramm von EA 28-1 (OPA-Synthese)

7.2. Bromierung

Versuchsnummer	Zweck	Bemerkung
EA 31	Ausbildung eines Fallfilms	MR flutet
EA 32	Untersuchung von verschiedenen Volumenströmen mit Dichlormethan (2 ml/min; 3 ml/min und 4 ml/min)	MR überflutet bei 2 und 3 ml/min 4 ml/min funktioniert ohne Probleme
EA 33	Unterschiedliche Drücke (2,7 - 2,5 bar absolute und 1,9 - 1,7 bar absolute) bei 4,5 ml/min Dichlormethan	MR flutet
EA 34	Versuch mit Bromwasserstoff	MR flutet; Gasblasen im Siphon zu sehen.
EA 35	Versuch mit Bromwasserstoff	Versuchsanlage verblockt; Bromwasserstoff-Verbrauch unbekannt!
EA 36	Versuch mit Bromwasserstoff	MR flutet; Gasblasen im Siphon zu sehen; Nadelventil V5 komplett geöffnet, damit wieder alles abläuft!
EA 37	Versuch mit Bromwasserstoff	Messung von Bromwasserstoff problematisch, kein plausibler Wert vorhanden.
EA 78	Acetren enthält zu viel Wasser	Abrotieren am Rotavapor kleiner als 0,05%, unterste Nachweisgrenze von Karl-Fischer-Titration

Tabelle 33: nicht ausgewertete Versuche

Versuchsnummer	Fließschema	Massenstrom von Aceten in Dichlormethan	Konzentration Aceten in DCM Gewichtsprozent	Temperatur MR	Druck (absolut) zu Beginn des Versuchs	Druck (absolut) am Ende des Versuchs	Versuchsdauer	Verbrauch Bromwasserstoff	Verbrauch Bromwasserstoff	Menge Aceten	Menge Aceten	Rührzeit mit Natronlauge	Farbe des Reaktionsgemischs	pH-Wert der wässrigen Phase	pH-Wert der wässrigen Phase nach Phasentrennung	Umsatz lt HBr Verbrauch	Vitamin A-cis-Acetat	Vitamin A-trans-Acetat	Vitamin A-retro-Acetat	HMA	HDA	Summe aus Vitamin A-cis-Acetat, Vitamin A-trans-Acetat, HMA und HDA	Bemerkungen
		[g/min]	[%]	[°C]	[bar]	[bar]	[min]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[h]					FL.[%]	FL.[%]	FL.[%]	FL.[%]	FL.[%]	FL.[%]	
EA 31	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Ausbilden von Fallfilm; MR überflutet
EA 32	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Verschiedene Volumenströme (2ml/min; 3ml/min und 4ml/min); MR überflutet außer bei 4ml/min
EA 33	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,5ml/min bei unterschiedlichen Drücken (2,7-2,5 und 1,9-1,7 bar);MR überflutet-Druckschwankungen sind störend
EA 34	B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EA 35	B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EA 36	B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EA 37/BW50	B	-	10	-15	-	-	-	-	-	-	-	-	gelb-braun	-	-	-	8,97	56,77	keine Referenz vorhanden	0,35	0,00	66,09	-
EA 38	B	4,89	10	-15	1,24	1,11	40	0,33	4,08	19,56	55,55	*1	zitronengelb	12,97	-	7,34	0,58	2,92	0,00	79,26	15,63	98,40	-
EA 39	B	5,40	10	-15	1,97	1,20	61	0,78	9,64	32,94	93,54	*1	gelb - ocker	13,30	13,16	10,31	3,74	22,33	0,75	59,18	12,66	97,91	-
EA 40	C	3,52	10	-15	1,89	1,56	48	0,21	2,60	16,896	47,98	*1	hellgelb	-	13,49	5,41	3,94	18,26	0,00	64,13	13,66	99,99	-
EA 41	C	2,28	10	-15	2,54	2,56	60	7,95	98,26	13,68	38,85	*1	ocker	-	12,00	252,93			-	-	-	-	-
EA 42	C	2,24	10	-15	1,83	1,15	60	0,54	6,67	13,44	38,17	*1	orange	-	13,46	17,49	12,33	59,80	-	14,96	5,28	92,37	-
EA 43	C	5,58	5	-15	2,67	2,65	44	48,50	599,43	12,276	34,86	-	hellgrün	-	0,58	1719,51			-	-	-	-	-
EA 44	C	5,14	5	-15	2,89	2,65	34	27,40	338,65	8,738	24,81	-	hellgrün	-	0,40	1364,77	10,19	38,07	-	-	-	48,26	-
EA 45	C	2,52	30	-15	2,55	2,51	30	12,23	151,16	22,68	64,41	-	grün-braun	11,00	12,97	234,70			-	-	-	-	Peaks bei 4, 6.5, 7,3, 8.5, 11,6
EA 45B	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,55	28,61	33,16	0,70	0,00	30,86	-
EA 46	C	2,48	30	-30	2,55	2,53	37	17,08	211,10	27,528	78,17	-	hellbraun	10,94	13,00	270,04	3,62	27,61	40,27	0,42	0,00	31,65	Peaks bei 4, 7-9, 11,5-12 min
EA 47	C	2,44	10	-15	2,67	2,51	30	5,81	71,81	7,32	20,79	-	grün-oranger	-	13,07	345,45	17,08	0,00	48,38	0,00	0,00	17,08	-
EA 48	D	2,60	10	-15	1,82	1,21	31	0,10	1,24	8,06	22,89	-	hellgelb	-	13,34	5,40	1,74	8,26	-	74,16	15,18	99,34	Peak bei 9.9 min
EA 49	D	2,56	10	-30	2,01	1,24	37	1,08	13,35	9,472	26,90	-	gelb-oranger	-	13,07	49,63	3,54	4,52	88,87	0,00	0,00	8,06	-
EA 49B	D	2,56	10	-30	2,01	1,24	37	1,08	13,35	9,472	26,90	-	gelb-oranger	-	13,07	49,63	10,86	50,24	1,50	28,22	7,96	97,28	Probe EA 49B nach 134 Minuten Rührzeit im Doppelmantelgefäß

Tabelle 1: Daten zu den Versuchen EA 31 bis EA 49 (IMM-Fallfilm-Mikroreaktor)

*1: direkt nach dem Mikroreaktor

Versuchsnummer	Volumenstrom von Aceten in Dichlormethan	Massenstrom von Aceten in Dichlormethan	Konzentration Aceten in Dichlormethan Gewichtsprozent	Reaktionszeit im Mikroreaktor	Temperatur MR	Druck (absolut) zu Beginn des Versuchs	Druck (absolut) am Ende des Versuchs	Lösung	Lösung die eingedampft wurde	Massenstrom von Bromwasserstoff mit MDM gemessen	Berechneter Verbrauch von Bromwasserstoff über den Massenstrom	Verbrauch von Bromwasserstoff	Äquivalente Bromwasserstoff zu Aceten	Menge Aceten	Menge Aceten	Vitamin A-cis-Acetat	Vitamin A-trans-Acetat	Vitamin A-retro-Acetat	HMA	HDA	Aceten	Wiederfindung aus dem Reaktionsgemisch	Vitamin A-trans-Acetat Gewichtsprozent	Vitamin A-cis-Acetat Gewichtsprozent	Vitamin A-retro-Acetat Gewichtsprozent	Masse	Vitamin A-trans-Acetat	Vitamin A-cis-Acetat	Vitamin A-retro-Acetat	Ausbeute von Vitamin A-trans-Acetat und Vitamin A-cis-Acetat	Gesamtausbeute von Vitamin A Acetat	
	[ml/min]	[g/min]	[%]	[s]	[°C]	[bar]	[bar]	[g]	[g]	[g/min]	[g]	[mmol]		[g]	[mmol]	FL.[%]	FL.[%]	FL.[%]	FL.[%]	FL.[%]	FL.[%]	FL.[%]	FL.[%]	FL.[%]	FL.[%]	FL.[%]	[g]	[mmol]	[mmol]	[mmol]	[%]	[%]
EA 50	8,00	10,21	15	3,75	-20,0	1,40	1,30	-	-	0,34	10,20	126,07	0,97	45,94	130,45	-	-	-	-	-	0,00	0,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 51	8,00	10,21	15	3,75	-20,0	2,80	1,30	-	-	0,33	9,24	114,20	0,94	42,87	121,75	0,60	2,65	0,11	79,75	15,75	95,50	98,87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 52	8,00	10,21	15	3,75	-21,8	1,70	1,30	-	-	0,34	10,20	126,07	0,97	45,94	130,45	-	-	-	82,61	16,47	99,08	99,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 53A	7,00	8,93	15	4,29	-22,3	2,20	1,40	-	-	0,34	9,52	117,66	1,10	37,51	106,53	5,04	28,61	0,25	53,65	11,75	65,40	99,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 53B	7,00	8,93	15	4,29	-22,3	2,20	1,40	-	-	0,34	9,52	117,66	1,10	37,51	106,53	4,99	28,96	0,26	52,98	11,66	64,64	98,85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 53C	7,00	8,93	15	4,29	-22,3	2,20	1,40	-	-	0,34	9,52	117,66	1,10	37,51	106,53	5,09	28,97	0,25	53,22	11,80	65,02	99,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 53D	7,00	8,93	15	4,29	-22,3	2,20	1,40	-	-	0,34	9,52	117,66	1,10	37,51	106,53	4,99	28,60	0,36	53,54	11,83	65,37	99,32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 54A	8,00	10,21	15	3,75	-22,0	2,50	2,50	-	-	0,50	15,00	185,39	1,42	45,94	130,45	11,84	67,01	0,46	14,57	5,24	19,81	99,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 54B	8,00	10,21	15	3,75	-22,0	2,50	2,50	-	-	0,50	15,00	185,39	1,42	45,94	130,45	11,66	66,33	0,39	15,35	5,38	20,73	99,11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA-54C	8,00	10,21	15	3,75	-22,0	2,50	2,50	-	-	0,50	15,00	185,39	1,42	45,94	130,45	11,50	66,34	0,41	15,34	5,34	20,68	98,93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 54D/BW91	8,00	10,21	15	3,75	-22,0	2,50	2,50	306,24	267,39	0,50	15,00	185,39	1,42	45,94	130,45	11,55	66,08	0,53	15,51	5,35	20,86	99,02	-	-	-	33,53	-	-	-	-	-	
EA 55	8,00	10,21	15	3,75	-21,8	7,70	7,40	-	-	0,87	26,97	333,33	2,47	47,47	134,79	3,36	12,88	80,64	0,00	0,04	0,04	96,92	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 55B	8,00	10,21	15	3,75	-21,8	7,70	7,40	-	-	0,87	26,97	333,33	2,47	47,47	134,79	3,50	12,31	82,43	0,00	0,00	0,00	98,24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 56	4,00	5,10	15	7,50	-22,2	3,00	2,60	-	-	0,56	16,80	207,64	3,18	22,97	65,22	3,61	14,56	80,45	0,00	0,00	0,00	98,62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 57	4,00	5,10	15	7,50	-23,4	2,50	2,40	-	-	0,50	15,00	185,39	2,84	22,97	65,22	8,34	47,96	42,02	0,09	0,09	0,18	98,50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 58	6,00	7,66	15	5,00	-22,7	2,40	2,30	-	-	0,42	13,02	160,92	1,59	35,60	101,10	9,61	51,86	36,53	0,08	0,11	0,19	98,19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 59	8,00	10,21	15	3,75	-22,3	2,30	2,20	-	-	0,38	14,06	173,77	1,08	56,65	160,88	3,52	18,76	0,00	63,84	13,44	77,29	99,57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 60	10,00	12,76	15	3,00	-21,6	2,20	2,20	-	-	0,36	10,80	133,48	0,82	57,42	163,06	0,82	4,23	0,00	78,22	15,77	93,99	99,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 61	10,00	12,76	15	3,00	-15,5	2,20	1,90	-	-	0,36	10,80	133,48	0,82	57,42	163,06	0,37	2,11	0,00	79,31	15,94	95,24	97,72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 62/BW86	4,00	5,10	15	7,50	-14,7	2,40	2,40	153,12	137,41	0,44	13,20	163,14	2,50	22,97	65,22	13,54	74,08	9,19	0,28	1,61	1,89	98,70	-	-	-	16,48	-	-	-	-	-	
EA 63	6,00	7,66	15	5,00	-14,2	2,40	2,40	-	-	0,43	13,33	164,75	1,63	35,60	101,10	9,85	53,33	0,22	28,00	7,64	35,64	99,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 64	8,00	10,21	15	3,75	-14,3	2,40	2,40	-	-	0,43	12,90	159,44	1,22	45,94	130,45	7,07	36,59	0,00	45,42	10,39	55,81	99,48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 65	10,00	12,76	15	3,00	-14,3	2,30	2,10	-	-	0,37	11,10	137,19	0,84	57,42	163,06	1,86	9,88	0,00	71,49	14,50	85,99	97,73	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 66/BW89	4,00	5,10	15	7,50	-14,9	2,40	2,40	153,12	111,14	0,48	14,40	177,98	2,73	22,97	65,22	11,23	68,80	17,81	0,06	0,04	0,11	97,94	-	-	-	16,52	-	-	-	-	-	
EA 67/BW84	4,00	5,10	15	7,50	-15,1	2,40	2,40	153,12	141,87	0,39	11,70	144,61	2,22	22,97	65,22	12,92	76,91	6,99	0,07	0,04	0,11	96,94	48,97	8,62	2,71	17,44	26,00	4,57	1,44	50,59	-	

Tabelle 2: Daten zu den Versuchen EA 50 bis EA 67 (IMVT-Mikroreaktor)

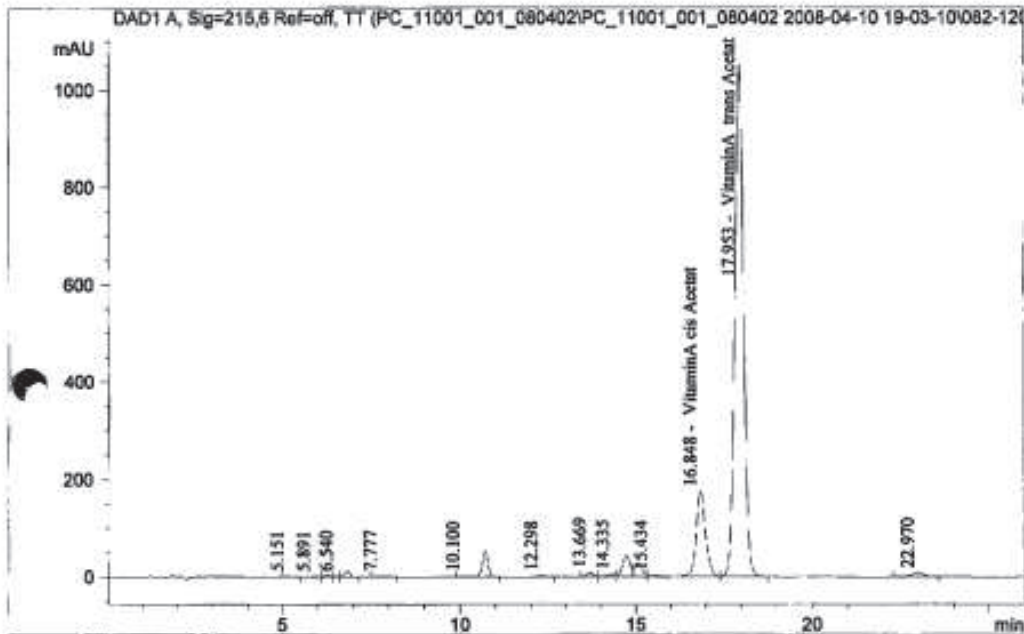
Versuchsnummer	Volumenstrom von Aceten in Dichlormethan	Massenstrom von Aceten in Dichlormethan	Konzentration Aceten in Dichlormethan Gewichtsprozent	Reaktionszeit im Mikroreaktor	Temperatur MR	Druck (absolut) zu Beginn des Versuchs	Druck (absolut) am Ende des Versuchs	Lösung	Lösung die eingedampft wurde	Massenstrom von Bromwasserstoff mit MDM gemessen	Berechneter Verbrauch von Bromwasserstoff über den Massenstrom	Verbrauch von Bromwasserstoff	Äquivalente Bromwasserstoff zu Aceten	Menge Aceten	Menge Aceten	Vitamin A-cis-Acetat	Vitamin A-trans-Acetat	Vitamin A-retro-Acetat	HMA	HDA	Aceten	Wiederfindung aus dem Reaktionsgemisch	Vitamin A-trans-Acetat Gewichtsprozent	Vitamin A-cis-Acetat Gewichtsprozent	Vitamin A-retro-Acetat Gewichtsprozent	Masse	Vitamin A-trans-Acetat	Vitamin A-cis-Acetat	Vitamin A-retro-Acetat	Ausbeute von Vitamin A-trans-Acetat und Vitamin A-cis-Acetat	Gesamtausbeute von Vitamin A Acetat	
	[ml/min]	[g/min]	[%]	[s]	[°C]	[bar]	[bar]	[g]	[g]	[g/min]	[g]	[mmol]		[g]	[mmol]	FL.1[%]	FL.1[%]	FL.1[%]	FL.1[%]	FL.1[%]	FL.1[%]	FL.1[%]	FL.1[%]	FL.1[%]	FL.1[%]	FL.1[%]	[g]	[mmol]	[mmol]	[mmol]	[%]	[%]
EA 68	3,00	3,83	30	10,00	-14,5	2,40	2,40	-	-	0,38	11,40	140,90	1,44	34,45	97,83	5,76	27,50	65,06	0,03	0,06	0,09	98,41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 69	4,00	5,10	15	7,50	-39,4	2,50	2,50	-	-	0,55	17,05	210,73	3,13	23,73	67,40	5,28	24,86	68,37	0,03	0,03	0,07	98,58	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 70/BW90	6,00	7,66	15	5,00	-39,8	2,50	2,50	229,68	211,82	0,53	15,90	196,51	2,01	34,45	97,83	12,67	77,25	8,69	0,03	0,04	0,07	98,68	-	-	-	25,57	-	-	-	-	-	
EA 71/BW81	8,00	10,21	15	3,75	-39,9	2,50	2,50	306,24	292,53	0,51	15,30	189,10	1,45	45,94	130,45	13,38	77,04	1,45	3,95	3,05	7,00	98,87	-	-	-	34,78	-	-	-	-	-	
EA 72/BW87	10,00	12,76	15	3,00	-39,9	2,50	2,50	382,80	133,26	0,50	15,00	185,39	1,14	57,42	163,06	11,89	63,98	0,46	16,77	5,75	22,52	98,85	26,41	4,75	0,12	16,12	12,96	2,33	0,06	26,94	-	
EA 73	4,00	5,10	15	7,50	-39,7	2,60	2,60	-	-	0,55	10,45	129,16	3,13	14,55	41,31	6,22	32,08	59,66	0,04	0,06	0,10	98,06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 74	4,00	5,10	15	7,50	-35,0	2,40	2,40	-	-	0,43	12,90	159,44	2,44	22,97	65,22	8,62	51,92	37,52	0,06	0,07	0,13	98,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 75/BW83	6,00	7,66	15	5,00	-34,8	2,40	2,40	229,68	122,84	0,43	12,90	159,44	1,63	34,45	97,83	13,02	71,91	0,88	8,76	4,56	13,32	99,13	35,44	6,52	0,40	14,04	15,15	2,79	0,17	34,27	-	
EA 76	8,00	10,21	15	3,75	-35,2	2,40	2,40	-	-	0,43	12,90	159,44	1,22	45,94	130,45	10,75	57,87	0,15	21,59	6,59	28,18	96,96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 77	10,00	12,76	15	3,00	-34,8	2,40	2,40	-	-	0,44	13,20	163,14	1,00	57,42	163,06	7,58	38,99	0,38	40,18	9,24	49,42	96,37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 79/BW85	4,00	5,10	15	7,50	-30,0	2,40	2,40	153,12	120,80	0,44	13,2	163,14	2,50	22,97	65,22	13,42	78,22	2,89	1,07	3,37	4,44	98,96	-	-	-	13,87	-	-	0,00	-	-	
EA 80	6,00	7,66	15	5,00	-29,9	2,40	2,40	-	-	0,44	13,2	163,14	1,67	34,45	97,83	7,04	36,97	54,29	0,11	0,04	0,14	98,45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 81	8,00	10,21	15	3,75	-30,2	2,40	2,40	-	-	0,44	13,2	163,14	1,25	45,94	130,45	3,97	5,22	89,83	0,00	0,00	0,00	99,02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 82	10,00	12,76	15	3,00	-30,3	2,40	2,40	-	-	0,43	12,9	159,44	0,98	57,42	163,06	4,07	5,37	89,23	0,05	0,00	0,05	98,72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 83	4,00	5,10	15	7,50	-24,9	2,40	2,40	-	-	0,44	13,2	163,14	2,50	22,97	65,22	5,27	5,80	86,49	0,21	0,09	0,30	97,87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 84/BW82	6,00	7,66	15	5,00	-25,2	2,40	2,40	229,68	188,15	0,43	12,9	159,44	1,63	34,45	97,83	10,18	61,00	26,70	0,10	0,35	0,45	98,33	-	-	-	29,02	-	-	0,00	-	-	
EA 85	8,00	10,21	15	3,75	-25,0	2,40	2,40	-	-	0,43	12,9	159,44	1,22	45,94	130,45	4,32	5,64	87,51	0,06	0,07	0,13	97,60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 86	10,00	12,76	15	3,00	-25,0	2,40	2,40	-	-	0,43	13,76	170,07	0,98	61,25	173,93	4,24	5,57	87,85	0,00	0,00	0,00	97,66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
EA 87	8,00	10,21	15	3,75	-40,0	2,50	2,50	306,24	-	0,50	15	185,39	1,42	45,94	130,45	7,90	53,28	37,39	0,10	0,06	0,17	98,73	36,28	5,38	25,46	46,1	50,92	7,55	35,73	44,82	72,21	
EA 88	8,00	10,21	15	3,75	-40,0	2,60	2,60	377,70	-	0,51	18,87	233,22	1,45	56,65	160,88	4,24	6,20	87,72	0,12	0,10	0,22	98,38	2,66	1,82	37,63	55,04	4,45	3,04	63,05	4,66	43,85	
EA 89	7,00	8,93	15	4,29	-40,0	2,50	2,50	-	-	0,43	12,9	159,44	1,40	40,19	114,14	12,48	72,08	12,45	0,21	1,35	1,56	98,57	45,32	7,85	7,83	40,70	56,15	9,72	9,70	57,71	66,20	
EA 90	7,00	8,93	15	4,29	-40,0	2,60	2,40	-	-	0,40	12	148,31	1,30	40,19	114,14	13,61	76,17	5,87	0,52	2,51	3,02	98,67	51,90	9,28	4,00	37,42	59,12	10,57	4,56	61,05	65,04	
EA 91	7,00	8,93	15	4,29	-40,0	2,50	2,60	-	-	0,37	17,02	210,36	1,20	61,63	175,01	12,78	69,33	0,94	9,12	6,58	15,70	98,758	31,99	5,90	3,04	57,59	56,08	10,34	5,32	37,95	40,99	
EA 92	7,00	8,93	15	4,29	-40,0	2,60	2,60	-	-	0,43	6,45	79,72	1,40	20,10	57,07	8,70	49,99	0,64	29,68	9,89	39,57	98,89	15,10	2,63	0,19	3,11	1,43	0,25	0,02	2,94	2,97	

Tabelle 3: Daten zu den Versuchen EA 68 bis EA 92 (IMVT-Mikroreaktor)

Data file : Z:\CHEM32\AG081\DATA\PC_11001_001_080402\-> EA 90B

Injection Date : 4/10/2008 8:53:15 PM Seq Line : 12
 Sample Name : EA 90B Vial No. : 82
 Acq Operator : Hochreiter Markus Inj. No. : 1
 Inj. Vol. : 10 µl

Acq. Method : Z:\CHEM32\AG081\DATA\PC_11001_001_080402\PC_11001_00->
 Analysis Method : Z:\CHEM32\AG081\DATA\PC_11001_001_080327\PC_11001_00->
 Last Changed : Fri, 28. Mar. 2008, 08:36:36 am



GewFl Gewicht und Flächenprozent

Sorted by : Signal
 Calib. Data Modified : Fri, 28. Mar. 2008,08:34:36 am
 Sample Amount : 0.4820mg/ml
 Dilution : 1.000000

Signal Description : DAD1 A, Sig=215,6 Ref=off, TT

Peak #	RT [min]	Type	Area [%]	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [%]	Name
1	5.151	BB	0.068	16.08818	0.0000	0.0000	
2	5.891	BV	0.038	9.07229	0.0000	0.0000	
3	6.283	VV	0.136	32.01706	0.0000	0.0000	
4	6.540	VV	0.065	15.37295	0.0000	0.0000	
5	6.853	VB	0.515	121.33435	0.0000	0.0000	HMA
6	7.777	VB	0.112	26.45706	0.0000	0.0000	
7	10.100	BV	0.074	17.43436	0.0000	0.0000	
8	10.700	VB	2.506	590.85291	0.0000	0.0000	HDA
9	12.298	BB	0.153	36.09839	0.0000	0.0000	
10	13.669	BV	0.495	116.68426	0.0000	0.0000	
11	14.335	VV	0.368	86.70187	0.0000	0.0000	
12	14.712	VV	2.757	649.92303	0.0000	0.0000	
13	15.070	VV	1.786	421.00131	0.0000	0.0000	
14	15.434	VB	0.309	72.84121	0.0000	0.0000	
15	16.848	BV	13.614	3209.35718	0.0000	0.0000	VitaminA cis Acetat
16	17.953	VB	76.166	1.79556e4	1.3931e-5	51.8977	VitaminA trans Acetat
17	22.970	BB	0.837	197.39095	0.0000	0.0000	
Totals:			100.000			51.8977	

Abbildung 173: HPLC-Eluationsdiagramm von EA 90B (Vitamin A-Acetat-Synthese)

7.3. Methylierung

Versuchsnummer	Fließschema	Probenentnahmestelle	Temperatur nach MR	Badtemperatur von WT nach MR	Volumenstrom DAR-Lösung	DAR-Lösung CC-Flächenprozent	Volumenstrom Methylbromid (MeBr)	Verbrauch von MeBr	Verbrauch von DAR	Äquivalente MeBr zu DAR	HNP CC-Flächenprozent	DAMR CC-Flächenprozent	DAR CC-Flächenprozent	DAMR : HNPA-Verhältnis	Volumen nach MR	Volumen nach MR bis nach 1. WT	Volumen vom 1. WT bis nach 2. WT	Gesamtvolumen	Reaktionszeit inklusive Doppelmantelgefäß
			[°C]	[°C]	[ml/min]	[%]	[l/min]	[mmol]	[mmol]		[%]	[%]	[%]		[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[min]
EA 104-1	B	I	56,1	-	4,0	97,69	0,23	276,48	146,21	1,89	2,30	8,54	86,60	3,71	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 104-2	B	I	56,1	-	4,0	97,69	0,23	276,48	146,21	1,89	2,88	10,75	83,51	3,73	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 104-3	B	I	56,1	-	4,0	97,69	0,23	276,48	146,21	1,89	2,87	10,51	83,85	3,66	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 104-4	B	I	56,1	-	4,0	97,69	0,23	276,48	146,21	1,89	3,34	12,82	80,70	3,83	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 104-5	B	I	56,1	-	4,0	97,69	0,23	276,48	146,21	1,89	16,43	45,62	31,77	2,78	3,455	0,000	0,000	3,455	15,86
EA 104-6	B	I	56,1	-	4,0	97,69	0,23	276,48	146,21	1,89	17,11	46,94	29,30	2,74	3,455	0,000	0,000	3,455	30,86
EA 104-7	B	I	56,1	-	4,0	97,69	0,23	276,48	146,21	1,89	17,50	48,02	28,22	2,74	3,455	0,000	0,000	3,455	45,86
EA 104-8	B	I	56,1	-	4,0	97,69	0,23	276,48	146,21	1,89	17,53	47,87	26,67	2,73	3,455	0,000	0,000	3,455	60,86
EA 104-8a	B	I	56,1	-	4,0	97,69	0,23	276,48	146,21	1,89	17,95	47,95	26,67	2,67	3,455	0,000	0,000	3,455	60,86
EA 104-8b	B	I	56,1	-	4,0	97,69	0,23	276,48	146,21	1,89	15,54	43,01	35,96	2,77	3,455	0,000	0,000	3,455	60,86
EA 105-1	B	I	69,2	-	4,0	99,03	0,23	276,48	148,21	1,87	2,47	7,40	87,47	2,99	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 105-2	B	I	69,2	-	4,0	99,03	0,23	276,48	148,21	1,87	3,17	9,13	85,06	2,88	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 105-3	B	I	69,2	-	4,0	99,03	0,23	276,48	148,21	1,87	3,19	9,25	85,15	2,90	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 105-4	B	I	69,2	-	4,0	99,03	0,23	276,48	148,21	1,87	3,14	9,10	84,96	2,90	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 105-5	B	I	69,2	-	4,0	99,03	0,23	276,48	148,21	1,87	9,33	28,86	57,13	3,09	3,455	0,000	0,000	3,455	15,86
EA 105-6	B	I	69,2	-	4,0	99,03	0,23	276,48	148,21	1,87	9,60	29,59	56,21	3,08	3,455	0,000	0,000	3,455	30,86
EA 105-7	B	I	69,2	-	4,0	99,03	0,23	276,48	148,21	1,87	10,00	30,57	54,58	3,06	3,455	0,000	0,000	3,455	45,86
EA 105-8	B	I	69,2	-	4,0	99,03	0,23	276,48	148,21	1,87	10,03	30,41	54,62	3,03	3,455	0,000	0,000	3,455	60,86
EA 106-1	B	I	69,2	-	3,2	99,03	0,23	184,32	79,04	2,33	3,33	9,96	84,44	2,99	3,455	0,000	0,000	3,455	1,08
EA 106-2	B	I	69,2	-	3,2	99,03	0,23	184,32	79,04	2,33	3,45	10,47	83,82	3,04	3,455	0,000	0,000	3,455	1,08
EA 106-3	B	I	69,2	-	3,2	99,03	0,23	184,32	79,04	2,33	3,78	11,77	82,12	3,11	3,455	0,000	0,000	3,455	1,08
EA 106-4	B	I	69,2	-	3,2	99,03	0,23	184,32	79,04	2,33	5,58	20,39	70,44	3,65	3,455	0,000	0,000	3,455	16,08
EA 107-1	B	I	54,2	-	2,5	99,37	0,23	276,48	92,95	2,97	2,71	9,93	84,90	3,67	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 107-2	B	I	54,2	-	2,5	99,37	0,23	276,48	92,95	2,97	3,16	11,37	83,10	3,59	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 107-3	B	I	54,2	-	2,5	99,37	0,23	276,48	92,95	2,97	3,16	11,25	82,98	3,56	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 107-4	B	I	54,2	-	2,5	99,37	0,23	276,48	92,95	2,97	3,08	11,07	82,81	3,60	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 107-5	B	I	54,2	-	2,5	99,37	0,23	276,48	92,95	2,97	6,91	23,41	66,02	3,39	3,455	0,000	0,000	3,455	16,38
EA 107-6	B	I	54,2	-	2,5	99,37	0,23	276,48	92,95	2,97	6,92	23,48	65,36	3,40	3,455	0,000	0,000	3,455	31,38
EA 107-7	B	I	54,2	-	2,5	99,37	0,23	276,48	92,95	2,97	6,93	23,27	66,14	3,36	3,455	0,000	0,000	3,455	46,38
EA 107-8	B	I	54,2	-	2,5	99,37	0,23	276,48	92,95	2,97	6,90	23,44	66,18	3,40	3,455	0,000	0,000	3,455	61,38

Versuchsnummer	Fließschema	Probenentnahmestelle	Temperatur nach MR	Badtemperatur von WT nach MR	Volumenstrom DAR-Lösung	DAR-Lösung CC-Flächenprozent	Volumenstrom Methylbromid (MeBr)	Verbrauch von MeBr	Verbrauch von DAR	Äquivalente MeBr zu DAR	HNP CC-Flächenprozent	DAMR CC-Flächenprozent	DAR CC-Flächenprozent	DAMR : HNP-Verhältnis	Volumen nach MR	Volumen nach MR bis nach 1. WT	Volumen vom 1. WT bis nach 2. WT	Gesamtvolumen	Reaktionszeit inklusive Doppelmantelgefäß
			[°C]	[°C]	[ml/min]	[%]	[l/min]	[mmol]	[mmol]		[%]	[%]	[%]		[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[min]
EA 108-1	B	I	50,6	-	1,5	99,37	0,23	184,32	37,18	4,96	4,18	15,08	78,45	3,61	3,455	0,000	0,000	3,455	2,30
EA 108-2	B	I	50,6	-	1,5	99,37	0,23	184,32	37,18	4,96	4,57	16,41	76,51	3,59	3,455	0,000	0,000	3,455	2,30
EA 108-3	B	I	50,6	-	1,5	99,37	0,23	184,32	37,18	4,96	4,14	14,61	78,86	3,53	3,455	0,000	0,000	3,455	2,30
EA 108-4	B	I	50,6	-	1,5	99,37	0,23	184,32	37,18	4,96	7,17	28,02	60,91	3,91	3,455	0,000	0,000	3,455	17,30
EA 108-5	B	I	50,6	-	1,5	99,37	0,23	184,32	37,18	4,96	8,63	33,08	53,36	3,83	3,455	0,000	0,000	3,455	32,30
EA 111-1	C	II	55,6	70,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,72	1,86	2,77	10,23	82,31	3,69	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 111-1a	C	II	55,6	70,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,72	1,86	12,83	35,04	45,78	2,73	3,455	30,880	0,000	34,335	8,58
EA 111-2	C	II	55,6	70,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,72	1,86	2,73	10,44	84,12	3,83	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 111-2a	C	II	55,6	70,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,72	1,86	13,05	35,18	46,21	2,70	3,455	30,880	0,000	34,335	8,58
EA 111-3	C	II	55,6	70,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,72	1,86	2,80	10,74	84,16	3,84	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 111-3a1	C	II	55,6	70,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,72	1,86	14,77	37,96	40,07	2,57	3,455	30,880	0,000	34,335	8,58
EA 111-3a	C	II	55,6	70,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,72	1,86	14,26	36,95	42,20	2,59	3,455	30,880	0,000	34,335	8,58
EA 111-4	C	II	55,6	70,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,72	1,86	13,44	36,15	44,14	2,69	3,455	30,880	0,000	34,335	23,58
EA 111-5	C	II	55,6	70,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,72	1,86	13,60	36,30	43,43	2,67	3,455	30,880	0,000	34,335	38,58
EA 111-6	C	II	55,6	70,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,72	1,86	13,52	36,42	43,12	2,69	3,455	30,880	0,000	34,335	68,58
EA 112-1	C	II	53,6	70,0	4,0	99,30	0,23	276,48	148,75	1,86	2,42	8,58	81,38	3,55	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 112-1a	C	II	53,6	70,0	4,0	99,30	0,23	276,48	148,75	1,86	11,88	30,55	48,33	2,57	3,455	30,880	0,000	34,335	8,58
EA 112-2	C	II	53,6	70,0	4,0	99,30	0,23	276,48	148,75	1,86	2,57	9,23	80,67	3,58	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 112-2a	C	II	53,6	70,0	4,0	99,30	0,23	276,48	148,75	1,86	11,68	29,93	49,25	2,56	3,455	30,880	0,000	34,335	8,58
EA 112-3	C	II	53,6	70,0	4,0	99,30	0,23	276,48	148,75	1,86	2,52	8,90	81,21	3,54	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 112-3a	C	II	53,6	70,0	4,0	99,30	0,23	276,48	148,75	1,86	11,72	30,00	49,04	2,56	3,455	30,880	0,000	34,335	8,58
EA 112-4	C	II	53,6	70,0	4,0	99,30	0,23	276,48	148,75	1,86	2,74	9,77	82,03	3,56	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 112-4a	C	II	53,6	70,0	4,0	99,30	0,23	276,48	148,75	1,86	12,23	31,18	47,56	2,55	3,455	30,880	0,000	34,335	8,58
EA 112-5	C	II	53,6	70,0	4,0	99,30	0,23	276,48	148,75	1,86	13,05	33,78	43,13	2,59	3,455	30,880	0,000	34,335	23,58
EA 112-6	C	II	53,6	70,0	4,0	99,30	0,23	276,48	148,75	1,86	13,10	33,87	43,06	2,59	3,455	30,880	0,000	34,335	38,58
EA 113-1	C	II	51,7	70,0	2,5	99,30	0,23	276,48	92,97	2,97	3,37	11,97	77,75	3,55	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 113-1a	C	II	51,7	70,0	2,5	99,30	0,23	276,48	92,97	2,97	15,86	37,52	36,09	2,37	3,455	30,880	0,000	34,335	13,73
EA 113-2	C	II	51,7	70,0	2,5	99,30	0,23	276,48	92,97	2,97	3,27	11,53	77,86	3,53	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 113-2a	C	II	51,7	70,0	2,5	99,30	0,23	276,48	92,97	2,97	16,20	37,91	35,51	2,34	3,455	30,880	0,000	34,335	13,73
EA 113-3	C	II	51,7	70,0	2,5	99,30	0,23	276,48	92,97	2,97	3,30	11,60	78,29	3,51	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 113-3a	C	II	51,7	70,0	2,5	99,30	0,23	276,48	92,97	2,97	15,92	37,44	35,91	2,35	3,455	30,880	0,000	34,335	13,73

Versuchsnummer	Fliessschema	Probenentnahmestelle	Temperatur nach MR	Badtemperatur von WT nach MR	Volumenstrom DAR-Lösung	DAR-Lösung GC-Flächenprozent	Volumenstrom Methylbromid (MeBr)	Verbrauch von MeBr	Verbrauch von DAR	Äquivalente MeBr zu DAR	HNP GC-Flächenprozent	DAMR GC-Flächenprozent	DAR GC-Flächenprozent	DAMR : HNP-Verhältnis	Volumen nach MR	Volumen nach MR bis nach 1. WT	Volumen vom 1. WT bis nach 2. WT	Gesamtvolumen	Reaktionszeit inklusive Doppelmantelgefäß
			[°C]	[°C]	[ml/min]	[%]	[l/min]	[mmol]	[mmol]		[%]	[%]	[%]		[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[min]
EA 114-1	C	II	51,2	70,0	1,5	99,30	0,23	276,48	55,78	4,96	4,17	14,42	73,85	3,46	3,455	0,000	0,000	3,455	2,30
EA 114-1a	C	II	51,2	70,0	1,5	99,30	0,23	276,48	55,78	4,96	19,81	42,19	25,11	2,13	3,455	30,880	0,000	34,335	22,89
EA 114-2	C	II	51,2	70,0	1,5	99,30	0,23	276,48	55,78	4,96	4,36	15,18	73,15	3,48	3,455	0,000	0,000	3,455	2,30
EA 114-2a	C	II	51,2	70,0	1,5	99,30	0,23	276,48	55,78	4,96	20,11	42,65	24,59	2,12	3,455	30,880	0,000	34,335	22,89
EA 114-3	C	II	51,2	70,0	1,5	99,30	0,23	276,48	55,78	4,96	4,36	15,15	73,44	3,48	3,455	0,000	0,000	3,455	2,30
EA 114-3a	C	II	51,2	70,0	1,5	99,30	0,23	276,48	55,78	4,96	19,18	41,87	26,72	2,18	3,455	30,880	0,000	34,335	22,89
EA 115-1	C	II	63,3	82,0	4,0	97,96	0,23	276,48	146,74	1,88	2,44	7,42	82,80	3,04	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 115-1a	C	II	63,3	82,0	4,0	97,96	0,23	276,48	146,74	1,88	10,19	23,57	57,47	2,31	3,455	30,880	0,000	34,335	8,58
EA 115-2	C	II	63,3	82,0	4,0	97,96	0,23	276,48	146,74	1,88	2,45	7,53	82,82	3,08	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 115-2a	C	II	63,3	82,0	4,0	97,96	0,23	276,48	146,74	1,88	11,55	25,89	53,75	2,24	3,455	30,880	0,000	34,335	8,58
EA 115-3	C	II	63,3	82,0	4,0	97,96	0,23	276,48	146,74	1,88	2,57	7,46	83,43	2,90	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 115-3a	C	II	63,3	82,0	4,0	97,96	0,23	276,48	146,74	1,88	11,55	26,01	53,53	2,25	3,455	30,880	0,000	34,335	8,58
EA 115-4	C	II	63,3	82,0	4,0	97,96	0,23	276,48	146,74	1,88	2,42	7,58	82,77	3,13	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 115-4a	C	II	63,3	82,0	4,0	97,96	0,23	276,48	146,74	1,88	11,86	26,29	53,06	2,22	3,455	30,880	0,000	34,335	8,58
EA 115-5	C	II	63,3	82,0	4,0	97,96	0,23	276,48	146,74	1,88	11,02	24,93	54,84	2,26	3,455	30,880	0,000	34,335	23,58
EA 115-6	C	II	63,3	82,0	4,0	97,96	0,23	276,48	146,74	1,88	11,10	24,95	54,55	2,25	3,455	30,880	0,000	34,335	38,58
EA 116-1	C	II	63,0	82,0	2,5	97,96	0,23	276,48	91,71	3,01	3,09	9,61	79,94	3,11	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 116-1a	C	II	63,0	82,0	2,5	97,96	0,23	276,48	91,71	3,01	15,77	32,06	42,15	2,03	3,455	30,880	0,000	34,335	13,73
EA 116-2	C	II	63,0	82,0	2,5	97,96	0,23	276,48	91,71	3,01	3,10	9,49	80,13	3,06	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 116-2a	C	II	63,0	82,0	2,5	97,96	0,23	276,48	91,71	3,01	16,74	33,61	40,32	2,01	3,455	30,880	0,000	34,335	13,73
EA 116-3	C	II	63,0	82,0	2,5	97,96	0,23	276,48	91,71	3,01	3,23	9,73	80,02	3,01	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 116-3a	C	II	63,0	82,0	2,5	97,96	0,23	276,48	91,71	3,01	15,08	31,23	44,22	2,07	3,455	30,880	0,000	34,335	13,73
EA 117-1	C	II	61,3	82,0	1,5	97,96	0,23	276,48	55,03	5,02	4,85	14,27	74,29	2,94	3,455	0,000	0,000	3,455	2,30
EA 117-1a	C	II	61,3	82,0	1,5	97,96	0,23	276,48	55,03	5,02	20,15	37,56	30,68	1,86	3,455	30,880	0,000	34,335	22,89
EA 117-2	C	II	61,3	82,0	1,5	97,96	0,23	276,48	55,03	5,02	4,75	13,92	73,88	2,93	3,455	0,000	0,000	3,455	2,30
EA 117-2a	C	II	61,3	82,0	1,5	97,96	0,23	276,48	55,03	5,02	20,37	37,77	29,75	1,85	3,455	30,880	0,000	34,335	22,89
EA 117-3	C	II	61,3	82,0	1,5	97,96	0,23	276,48	55,03	5,02	5,14	15,03	72,52	2,92	3,455	0,000	0,000	3,455	2,30
EA 117-3a	C	II	61,3	82,0	1,5	97,96	0,23	276,48	55,03	5,02	19,75	37,64	30,98	1,91	3,455	30,880	0,000	34,335	22,89
EA 118-1	C	II	68,1	90,0	4,0	99,12	0,23	46,08	24,75	1,86	2,22	6,29	84,28	2,83	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 118-1a	C	II	68,1	90,0	4,0	99,12	0,23	46,08	24,75	1,86	6,05	13,80	72,26	2,28	3,455	0,000	0,000	3,455	5,86
EA 120-1	C	II	72,0	90,0	4,0	99,14	0,23	184,32	98,96	1,86	2,55	6,91	86,44	2,71	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 120-1a	C	II	72,0	90,0	4,0	99,14	0,23	184,32	98,96	1,86	2,84	8,43	84,53	2,96	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 120 -1b	C	II	72,0	90,0	4,0	99,14	0,23	184,32	98,96	1,86	3,82	11,18	80,23	2,93	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86

Versuchsnummer	Fliessschema	Probenentnahmestelle	Temperatur nach MR	Badtemperatur von WT nach MR	Volumenstrom DAR-Lösung	DAR-Lösung CC-Flächenprozent	Volumenstrom Methylbromid (MeBr)	Verbrauch von MeBr	Verbrauch von DAR	Äquivalente MeBr zu DAR	HNP CC-Flächenprozent	DAMR CC-Flächenprozent	DAR CC-Flächenprozent	DAMR : HNP-Verhältnis	Volumen nach MR	Volumen nach MR bis nach 1. WT	Volumen vom 1. WT bis nach 2. WT	Gesamtvolumen	Reaktionszeit inklusive Doppelmeßgefäß
			[°C]	[°C]	[ml/min]	[%]	[l/min]	[mmol]	[mmol]		[%]	[%]	[%]		[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[min]
EA 121-1	C	II	55,9	70,0	4,0	94,39	0,23	276,48	141,33	1,96	3,73	9,94	80,27	2,67	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 121-1a	C	II	55,9	70,0	4,0	94,39	0,23	276,48	141,33	1,96	12,34	27,07	52,69	2,19	3,455	30,880	0,000	34,335	8,58
EA 121-2	C	II	55,9	70,0	4,0	94,39	0,23	276,48	141,33	1,96	3,56	10,77	81,55	3,03	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 121-2a	C	II	55,9	70,0	4,0	94,39	0,23	276,48	141,33	1,96	16,94	32,45	42,24	1,92	3,455	30,880	0,000	34,335	8,58
EA 121-3	C	II	55,9	70,0	4,0	94,39	0,23	276,48	141,33	1,96	4,24	13,18	78,66	3,11	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 121-3a	C	II	55,9	70,0	4,0	94,39	0,23	276,48	141,33	1,96	16,77	32,09	42,87	1,91	3,455	30,880	0,000	34,335	8,58
EA 121-4	C	II	55,9	70,0	4,0	94,39	0,23	276,48	141,33	1,96	3,94	11,90	79,72	3,02	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 121-4a	C	II	55,9	70,0	4,0	94,39	0,23	276,48	141,33	1,96	16,50	31,54	43,72	1,91	3,455	30,880	0,000	34,335	8,58
EA 121-5	C	II	55,9	70,0	4,0	94,39	0,23	276,48	141,33	1,96	25,57	38,47	22,20	1,50	3,455	30,880	0,000	34,335	23,58
EA 121-6	C	II	55,9	70,0	4,0	94,39	0,23	276,48	141,33	1,96	25,19	38,88	22,30	1,54	3,455	30,880	0,000	34,335	38,58
EA 121-7	C	II	55,9	70,0	4,0	94,39	0,23	276,48	141,33	1,96	25,88	39,25	21,17	1,52	3,455	30,880	0,000	34,335	68,58
EA 122-1	C	II	52,0	70,0	2,5	94,39	0,23	276,48	88,33	3,13	5,22	15,00	75,95	2,88	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 122-1a	C	II	52,0	70,0	2,5	94,39	0,23	276,48	88,33	3,13	21,56	33,62	34,55	1,56	3,455	30,880	0,000	34,335	13,73
EA 122-2	C	II	52,0	70,0	2,5	94,39	0,23	276,48	88,33	3,13	4,76	13,41	76,65	2,81	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 122-2a	C	II	52,0	70,0	2,5	94,39	0,23	276,48	88,33	3,13	21,57	32,75	34,86	1,52	3,455	30,880	0,000	34,335	13,73
EA 122-3	C	II	52,0	70,0	2,5	94,39	0,23	276,48	88,33	3,13	4,99	14,22	76,13	2,85	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 122-3a	C	II	52,0	70,0	2,5	94,39	0,23	276,48	88,33	3,13	21,98	31,91	34,70	1,45	3,455	30,880	0,000	34,335	13,73
EA 123-1	C	II	51,7	70,0	1,5	94,39	0,23	276,48	53,00	5,22	5,91	16,81	73,19	2,84	3,455	0,000	0,000	3,455	2,30
EA 123-1a	C	II	51,7	70,0	1,5	94,39	0,23	276,48	53,00	5,22	27,10	30,90	27,16	1,14	3,455	30,880	0,000	34,335	22,89
EA 123-2	C	II	51,7	70,0	1,5	94,39	0,23	276,48	53,00	5,22	6,19	17,03	72,14	2,75	3,455	0,000	0,000	3,455	2,30
EA 123-2a	C	II	51,7	70,0	1,5	94,39	0,23	276,48	53,00	5,22	26,26	31,11	29,06	1,18	3,455	30,880	0,000	34,335	22,89
EA 123-3	C	II	51,7	70,0	1,5	94,39	0,23	276,48	53,00	5,22	6,45	17,92	71,53	2,78	3,455	0,000	0,000	3,455	2,30
EA 123-3a	C	II	51,7	70,0	1,5	94,39	0,23	276,48	53,00	5,22	23,48	32,01	32,08	1,36	3,455	30,880	0,000	34,335	22,89
EA 124-1	C	II	63,6	80,0	4,0	98,80	0,23	46,08	24,66	1,87	3,27	8,53	84,56	2,61	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 127-1	C	II	63,3	70,0	4,0	95,73	0,23	46,08	23,83	1,93	3,15	8,71	82,49	2,76	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 128-1	C	II	60,1	80,0	4,0	93,86	0,23	276,48	140,16	1,97	3,12	8,91	81,24	2,85	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 128-1a	C	II	60,1	80,0	4,0	93,86	0,23	276,48	140,16	1,97	11,70	24,30	55,48	2,08	3,455	30,880	0,000	34,335	8,58
EA 128-2	C	II	60,1	80,0	4,0	93,86	0,23	276,48	140,16	1,97	3,13	8,45	81,61	2,70	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 128-2a	C	II	60,1	80,0	4,0	93,86	0,23	276,48	140,16	1,97	12,27	24,94	54,06	2,03	3,455	30,880	0,000	34,335	8,58
EA 128-3	C	II	60,1	80,0	4,0	93,86	0,23	276,48	140,16	1,97	3,16	8,80	81,78	2,78	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 128-3a	C	II	60,1	80,0	4,0	93,86	0,23	276,48	140,16	1,97	12,25	24,99	53,51	2,04	3,455	30,880	0,000	34,335	8,58
EA 128-4	C	II	60,1	80,0	4,0	93,86	0,23	276,48	140,16	1,97	3,10	8,76	81,69	2,83	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 128-4a	C	II	60,1	80,0	4,0	93,86	0,23	276,48	140,16	1,97	12,38	24,97	53,88	2,02	3,455	30,880	0,000	34,335	8,58
EA 128-5	C	II	60,1	80,0	4,0	93,86	0,23	276,48	140,16	1,97	13,17	25,96	53,01	1,97	3,455	30,880	0,000	34,335	23,58
EA 128-6	C	II	60,1	80,0	4,0	93,86	0,23	276,48	140,16	1,97	12,67	25,93	51,66	2,05	3,455	30,880	0,000	34,335	38,58
EA 128-7	C	II	60,1	80,0	4,0	93,86	0,23	276,48	140,16	1,97	13,46	27,09	50,28	2,01	3,455	30,880	0,000	34,335	68,58

Versuchsnummer	Fliesschema	Probenentnahmestelle	Temperatur nach MR	Badtemperatur von WT nach MR	Volumenstrom DAR-Lösung	DAR-Lösung GC-Flächenprozent	Volumenstrom Methylbromid (MeBr)	Verbrauch von MeBr	Verbrauch von DAR	Äquivalente MeBr zu DAR	HNP GC-Flächenprozent	DAMR GC-Flächenprozent	DAR GC-Flächenprozent	DAMR : HNP-Verhältnis	Volumen nach MR	Volumen nach MR bis nach 1. WT	Volumen vom 1. WT bis nach 2. WT	Gesamtvolumen	Reaktionszeit inklusive Doppelmantelgefäß
			[°C]	[°C]	[ml/min]	[%]	[l/min]	[mmol]	[mmol]		[%]	[%]	[%]		[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[min]
EA 129-1	C	II	60,6	80,0	2,5	93,86	0,23	276,48	87,60	3,16	4,14	10,97	77,16	2,65	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 129-1a	C	II	60,6	80,0	2,5	93,86	0,23	276,48	87,60	3,16	17,72	30,86	41,33	1,74	3,455	30,880	0,000	34,335	13,73
EA 129-2	C	II	60,6	80,0	2,5	93,86	0,23	276,48	87,60	3,16	4,37	12,18	77,38	2,79	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 129-2a	C	II	60,6	80,0	2,5	93,86	0,23	276,48	87,60	3,16	18,79	31,47	41,52	1,67	3,455	30,880	0,000	34,335	13,73
EA 129-3	C	II	60,6	80,0	2,5	93,86	0,23	276,48	87,60	3,16	4,25	11,57	77,38	2,72	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 129-3a	C	II	60,6	80,0	2,5	93,86	0,23	276,48	87,60	3,16	18,40	29,76	40,86	1,62	3,455	30,880	0,000	34,335	13,73
EA 130-1	C	II	57,2	80,0	1,5	93,86	0,23	276,48	52,56	5,26	5,65	15,10	72,77	2,67	3,455	0,000	0,000	3,455	2,30
EA 130-1a	C	II	57,2	80,0	1,5	93,86	0,23	276,48	52,56	5,26	23,17	32,00	30,74	1,38	3,455	30,880	0,000	34,335	22,89
EA 130-2	C	II	57,2	80,0	1,5	93,86	0,23	276,48	52,56	5,26	5,83	14,79	72,03	2,54	3,455	0,000	0,000	3,455	2,30
EA 130-2a	C	II	57,2	80,0	1,5	93,86	0,23	276,48	52,56	5,26	21,32	31,27	34,00	1,47	3,455	30,880	0,000	34,335	22,89
EA 130-3	C	II	57,2	80,0	1,5	93,86	0,23	276,48	52,56	5,26	6,03	15,51	71,88	2,57	3,455	0,000	0,000	3,455	2,30
EA 130-3a	C	II	57,2	80,0	1,5	93,86	0,23	276,48	52,56	5,26	21,94	32,20	33,14	1,47	3,455	30,880	0,000	34,335	22,89
EA 131-1	C	III	54,7	70,0	4,0	96,83	0,23	276,48	144,59	1,91	3,46	9,65	79,66	2,79	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 131-1a	C	III	54,7	70,0	4,0	96,83	0,23	276,48	144,59	1,91	19,31	32,58	37,39	1,69	3,455	63,880	0,000	67,335	16,83
EA 131-2	C	III	54,7	70,0	4,0	96,83	0,23	276,48	144,59	1,91	3,22	9,27	78,61	2,88	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 131-2a	C	III	54,7	70,0	4,0	96,83	0,23	276,48	144,59	1,91	19,41	32,43	36,62	1,67	3,455	63,880	0,000	67,335	16,83
EA 131-3	C	III	54,7	70,0	4,0	96,83	0,23	276,48	144,59	1,91	3,06	8,52	80,33	2,78	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 131-3a	C	III	54,7	70,0	4,0	96,83	0,23	276,48	144,59	1,91	19,84	32,59	35,90	1,64	3,455	63,880	0,000	67,335	16,83
EA 131-4	C	III	54,7	70,0	4,0	96,83	0,23	276,48	144,59	1,91	3,67	9,70	79,21	2,64	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 131-4a	C	III	54,7	70,0	4,0	96,83	0,23	276,48	144,59	1,91	19,13	32,53	36,85	1,70	3,455	63,880	0,000	67,335	16,83
EA 131-5	C	III	54,7	70,0	4,0	96,83	0,23	276,48	144,59	1,91	25,54	34,99	23,65	1,37	3,455	63,880	0,000	67,335	31,83
EA 131-6	C	III	54,7	70,0	4,0	96,83	0,23	276,48	144,59	1,91	28,96	33,29	18,91	1,15	3,455	63,880	0,000	67,335	76,83
EA 132-1	C	III	51,6	70,0	2,5	96,83	0,23	276,48	90,37	3,06	4,30	11,53	75,70	2,68	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 132-1a	C	III	51,6	70,0	2,5	96,83	0,23	276,48	90,37	3,06	24,91	32,42	26,91	1,30	3,455	63,880	0,000	67,335	26,93
EA 132-2	C	III	51,6	70,0	2,5	96,83	0,23	276,48	90,37	3,06	4,19	12,25	75,29	2,92	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 132-2a	C	III	51,6	70,0	2,5	96,83	0,23	276,48	90,37	3,06	25,20	31,84	27,41	1,26	3,455	63,880	0,000	67,335	26,93
EA 132-3	C	III	51,6	70,0	2,5	96,83	0,23	276,48	90,37	3,06	4,11	11,16	76,18	2,72	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 132-3a	C	III	51,6	70,0	2,5	96,83	0,23	276,48	90,37	3,06	25,01	32,58	29,00	1,30	3,455	63,880	0,000	67,335	26,93
EA 133-1	C	III	48,8	70,0	1,5	96,83	0,23	276,48	54,22	5,10	5,45	14,94	71,39	2,74	3,455	0,000	0,000	3,455	2,30
EA 133-1a	C	III	48,8	70,0	1,5	96,83	0,23	276,48	54,22	5,10	30,82	28,34	20,48	0,92	3,455	63,880	0,000	67,335	44,89
EA 133-2	C	III	48,8	70,0	1,5	96,83	0,23	276,48	54,22	5,10	5,57	15,75	71,21	2,83	3,455	0,000	0,000	3,455	2,30
EA 133-2a	C	III	48,8	70,0	1,5	96,83	0,23	276,48	54,22	5,10	30,49	28,48	21,82	0,93	3,455	63,880	0,000	67,335	44,89
EA 133-3	C	III	48,8	70,0	1,5	96,83	0,23	276,48	54,22	5,10	5,64	14,96	70,28	2,65	3,455	0,000	0,000	3,455	2,30
EA 133-3a	C	III	48,8	70,0	1,5	96,83	0,23	276,48	54,22	5,10	29,88	29,22	21,68	0,98	3,455	63,880	0,000	67,335	44,89

Versuchsnummer	Fliessschema	Probenentnahmestelle	Temperatur nach MR	Badtemperatur von WT nach MR	Volumenstrom DAR-Lösung	DAR-Lösung GC-Flächenprozent	Volumenstrom Methylbromid (MeBr)	Verbrauch von MeBr	Verbrauch von DAR	Äquivalente MeBr zu DAR	HNP GC-Flächenprozent	DAMR GC-Flächenprozent	DAR GC-Flächenprozent	DAMR : HNP-Verhältnis	Volumen nach MR	Volumen nach MR bis nach 1. WT	Volumen vom 1. WT bis nach 2. WT	Gesamtvolumen	Reaktionszeit inklusive Doppelmantelgefäß
			[°C]	[°C]	[ml/min]	[%]	[l/min]	[mmol]	[mmol]		[%]	[%]	[%]		[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[min]
EA 135-1	C	III	54,4	70,0	4,0	96,81	0,23	276,48	144,62	1,91	2,34	11,61	80,18	4,96	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 135-1a	C	III	54,4	70,0	4,0	96,81	0,23	276,48	144,62	1,91	14,11	47,04	27,50	3,33	3,455	63,880	0,000	67,335	16,83
EA 135-2	C	III	54,4	70,0	4,0	96,81	0,23	276,48	144,62	1,91	2,25	10,85	81,16	4,83	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 135-2a	C	III	54,4	70,0	4,0	96,81	0,23	276,48	144,62	1,91	16,94	53,58	18,62	3,16	3,455	63,880	0,000	67,335	16,83
EA 135-3	C	III	54,4	70,0	4,0	96,81	0,23	276,48	144,62	1,91	2,49	11,02	79,69	4,43	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 135-3a	C	III	54,4	70,0	4,0	96,81	0,23	276,48	144,62	1,91	16,09	51,23	21,11	3,18	3,455	63,880	0,000	67,335	16,83
EA 135-4	C	III	54,4	70,0	4,0	96,81	0,23	276,48	144,62	1,91	2,63	11,75	79,17	4,46	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 135-4a	C	III	54,4	70,0	4,0	96,81	0,23	276,48	144,62	1,91	13,23	44,93	29,23	3,40	3,455	63,880	0,000	67,335	16,83
EA 135-5	C	III	54,4	70,0	4,0	96,81	0,23	276,48	144,62	1,91	17,21	55,24	15,72	3,21	3,455	63,880	0,000	67,335	31,83
EA 135-6	C	III	54,4	70,0	4,0	96,81	0,23	276,48	144,62	1,91	16,94	54,56	15,83	3,22	3,455	63,880	0,000	67,335	46,83
EA 135-7	C	III	54,4	70,0	4,0	96,81	0,23	276,48	144,62	1,91	17,01	54,74	15,73	3,22	3,455	63,880	0,000	67,335	76,83
EA 136-1	C	III	52,5	70,0	2,5	96,81	0,23	276,48	90,39	3,06	3,78	16,58	72,74	4,39	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 136-1a	C	III	52,5	70,0	2,5	96,81	0,23	276,48	90,39	3,06	18,42	55,37	13,13	3,01	3,455	63,880	0,000	67,335	26,93
EA 136-2	C	III	52,5	70,0	2,5	96,81	0,23	276,48	90,39	3,06	3,81	16,86	72,10	4,42	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 136-2a	C	III	52,5	70,0	2,5	96,81	0,23	276,48	90,39	3,06	18,09	54,11	13,83	2,99	3,455	63,880	0,000	67,335	26,93
EA 136-3	C	III	52,5	70,0	2,5	96,81	0,23	276,48	90,39	3,06	4,36	18,94	69,89	4,35	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 136-3a	C	III	52,5	70,0	2,5	96,81	0,23	276,48	90,39	3,06	17,52	53,36	15,17	3,05	3,455	63,880	0,000	67,335	26,93
EA 137-1	C	III	51,5	70,0	1,5	96,81	0,23	276,48	54,23	5,10	4,61	20,93	67,66	4,54	3,455	0,000	0,000	3,455	2,30
EA 137-1a	C	III	51,5	70,0	1,5	96,81	0,23	276,48	54,23	5,10	21,18	57,28	4,63	2,70	3,455	63,880	0,000	67,335	44,89
EA 137-2	C	III	51,5	70,0	1,5	96,81	0,23	276,48	54,23	5,10	4,85	21,49	66,32	4,43	3,455	0,000	0,000	3,455	2,30
EA 137-2a	C	III	51,5	70,0	1,5	96,81	0,23	276,48	54,23	5,10	20,71	55,81	5,42	2,70	3,455	63,880	0,000	67,335	44,89
EA 137-3	C	III	51,5	70,0	1,5	96,81	0,23	276,48	54,23	5,10	5,13	22,67	65,80	4,42	3,455	0,000	0,000	3,455	2,30
EA 137-3a	C	III	51,5	70,0	1,5	96,81	0,23	276,48	54,23	5,10	21,79	57,21	3,75	2,63	3,455	63,880	0,000	67,335	44,89
EA 138-1	C	III	54,8	70,0	4,0	92,12	0,23	276,48	137,61	2,01	2,82	12,77	77,75	4,52	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 138-1a	C	III	54,8	70,0	4,0	92,12	0,23	276,48	137,61	2,01	15,80	43,96	23,45	2,78	3,455	63,880	0,000	67,335	16,83
EA 138-2	C	III	54,8	70,0	4,0	92,12	0,23	276,48	137,61	2,01	2,68	11,91	73,81	4,44	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 138-2a	C	III	54,8	70,0	4,0	92,12	0,23	276,48	137,61	2,01	17,30	44,57	25,75	2,58	3,455	63,880	0,000	67,335	16,83
EA 138-3	C	III	54,8	70,0	4,0	92,12	0,23	276,48	137,61	2,01	2,48	10,70	74,50	4,31	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 138-3a	C	III	54,8	70,0	4,0	92,12	0,23	276,48	137,61	2,01	16,80	43,22	26,28	2,57	3,455	63,880	0,000	67,335	16,83
EA 138-4	C	III	54,8	70,0	4,0	92,12	0,23	276,48	137,61	2,01	2,89	12,68	73,12	4,38	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 138-4a	C	III	54,8	70,0	4,0	92,12	0,23	276,48	137,61	2,01	16,69	42,73	26,87	2,56	3,455	63,880	0,000	67,335	16,83
EA 138-5	C	III	54,8	70,0	4,0	92,12	0,23	276,48	137,61	2,01	18,49	47,81	17,66	2,59	3,455	63,880	0,000	67,335	31,83
EA 138-6	C	III	54,8	70,0	4,0	92,12	0,23	276,48	137,61	2,01	18,55	47,13	17,72	2,54	3,455	63,880	0,000	67,335	46,83
EA 138-7	C	III	54,8	70,0	4,0	92,12	0,23	276,48	137,61	2,01	17,43	47,06	19,87	2,70	3,455	63,880	0,000	67,335	76,83

Versuchsnummer	Fliesschema	Probenentnahmestelle	Temperatur nach MR	Badtemperatur von WT nach MR	Volumenstrom DAR-Lösung	DAR-Lösung CC-Flächenprozent	Volumenstrom Methylbromid (MeBr)	Verbrauch von MeBr	Verbrauch von DAR	Äquivalente MeBr zu DAR	HNP CC-Flächenprozent	DAMR CC-Flächenprozent	DAR CC-Flächenprozent	DAMR : HNP-Verhältnis	Volumen nach MR	Volumen nach MR bis nach 1. WT	Volumen vom 1. WT bis nach 2. WT	Gesamtvolumen	Reaktionszeit inklusive Doppelmantelgefäß
			[°C]	[°C]	[ml/min]	[%]	[l/min]	[mmol]	[mmol]		[%]	[%]	[%]		[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[min]
EA 139-1	C	III	54,9	70,0	2,5	92,12	0,23	276,48	86,01	3,21	3,26	13,72	70,99	4,21	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 139-1a	C	III	54,9	70,0	2,5	92,12	0,23	276,48	86,01	3,21	24,24	37,24	16,76	1,54	3,455	63,880	0,000	67,335	26,93
EA 139-2	C	III	54,9	70,0	2,5	92,12	0,23	276,48	86,01	3,21	3,47	14,44	71,24	4,16	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 139-2a	C	III	54,9	70,0	2,5	92,12	0,23	276,48	86,01	3,21	19,16	48,17	15,24	2,51	3,455	63,880	0,000	67,335	26,93
EA 139-3	C	III	54,9	70,0	2,5	92,12	0,23	276,48	86,01	3,21	3,72	17,26	72,32	4,63	3,455	0,000	0,000	3,455	1,38
EA 139-3a	C	III	54,9	70,0	2,5	92,12	0,23	276,48	86,01	3,21	19,12	52,59	12,16	2,75	3,455	63,880	0,000	67,335	26,93
EA 140-1	C	III	54,1	70,0	1,5	92,12	0,23	138,24	25,80	5,36	4,76	22,41	66,87	4,71	3,455	0,000	0,000	3,455	2,30
EA 140-1a	C	III	54,1	70,0	1,5	92,12	0,23	138,24	25,80	5,36	23,25	53,38	4,53	2,30	3,455	63,880	0,000	67,335	44,89
EA 140-2	C	III	54,1	70,0	1,5	92,12	0,23	138,24	25,80	5,36	4,64	8,40	60,44	1,81	3,455	0,000	0,000	3,455	2,30
EA 140-2a	C	III	54,1	70,0	1,5	92,12	0,23	138,24	25,80	5,36	22,73	51,87	3,13	2,28	3,455	63,880	0,000	67,335	44,89
EA 142-1	C	III	51,6	70,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,58	1,87	2,66	9,14	84,26	3,44	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 142-1a	C	III	51,6	70,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,58	1,87	19,99	46,41	27,96	2,32	3,455	63,880	0,000	67,335	16,83
EA 142-2	C	III	51,6	70,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,58	1,87	3,13	11,49	81,37	3,67	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 142-2a	C	III	51,6	70,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,58	1,87	19,49	45,90	29,24	2,36	3,455	63,880	0,000	67,335	16,83
EA 142-3	C	III	51,6	70,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,58	1,87	2,49	8,76	84,23	3,52	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 142-3a	C	III	51,6	70,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,58	1,87	19,74	46,40	27,82	2,35	3,455	63,880	0,000	67,335	16,83
EA 142-4	C	III	51,6	70,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,58	1,87	2,91	10,43	82,19	3,58	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 142-4a	C	III	51,6	70,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,58	1,87	19,34	45,50	28,96	2,35	3,455	63,880	0,000	67,335	16,83
EA 142-5	C	III	51,6	70,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,58	1,87	21,44	50,42	21,96	2,35	3,455	63,880	0,000	67,335	31,83
EA 142-6	C	III	51,6	70,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,58	1,87	21,38	50,23	21,57	2,35	3,455	63,880	0,000	67,335	46,83
EA 142-7	C	III	51,6	70,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,58	1,87	21,48	50,51	21,55	2,35	3,455	63,880	0,000	67,335	76,83
EA 143-1	C	III	52,4	70,0	6,0	98,82	0,23	276,48	221,38	1,25	2,20	7,94	86,27	3,61	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 143-1a	C	III	52,4	70,0	6,0	98,82	0,23	276,48	221,38	1,25	16,90	41,82	35,57	2,47	3,455	63,880	0,000	67,335	11,22
EA 143-2	C	III	52,4	70,0	6,0	98,82	0,23	276,48	221,38	1,25	1,79	6,50	87,83	3,64	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 143-2a	C	III	52,4	70,0	6,0	98,82	0,23	276,48	221,38	1,25	16,95	42,38	34,92	2,50	3,455	63,880	0,000	67,335	11,22
EA 143-3	C	III	52,4	70,0	6,0	98,82	0,23	276,48	221,38	1,25	2,12	7,91	86,27	3,73	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 143-3a	C	III	52,4	70,0	6,0	98,82	0,23	276,48	221,38	1,25	17,61	43,61	33,90	2,48	3,455	63,880	0,000	67,335	11,22
EA 144-1	C	III	54,6	70,0	6,0	98,47	0,23	276,48	220,59	1,25	2,26	8,50	85,69	3,76	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 144-1a	C	III	54,6	70,0	6,0	98,47	0,23	276,48	220,59	1,25	16,13	40,85	37,42	2,53	3,455	63,880	0,000	67,335	11,22
EA 144-2	C	III	54,6	70,0	6,0	98,47	0,23	276,48	220,59	1,25	2,11	7,54	86,15	3,57	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 144-2a	C	III	54,6	70,0	6,0	98,47	0,23	276,48	220,59	1,25	17,19	42,92	33,89	2,50	3,455	63,880	0,000	67,335	11,22
EA 144-3	C	III	54,6	70,0	6,0	98,47	0,23	276,48	220,59	1,25	2,19	7,86	86,09	3,58	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 144-3a	C	III	54,6	70,0	6,0	98,47	0,23	276,48	220,59	1,25	16,81	42,14	35,00	2,51	3,455	63,880	0,000	67,335	11,22
EA 144-4	C	III	54,6	70,0	6,0	98,47	0,23	276,48	220,59	1,25	2,28	8,00	85,42	3,51	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 144-4a	C	III	54,6	70,0	6,0	98,47	0,23	276,48	220,59	1,25	16,75	41,63	35,94	2,49	3,455	63,880	0,000	67,335	11,22
EA 144-5	C	III	54,6	70,0	6,0	98,47	0,23	276,48	220,59	1,25	21,75	52,85	18,12	2,43	3,455	63,880	0,000	67,335	26,22
EA 144-6	C	III	54,6	70,0	6,0	98,47	0,23	276,48	220,59	1,25	22,46	54,22	15,60	2,41	3,455	63,880	0,000	67,335	41,22

Versuchsnummer	Fliesschema	Probenentnahmestelle	Temperatur nach MR	Badtemperatur von WT nach MR	Volumenstrom DAR-Lösung	DAR-Lösung GC-Flächenprozent	Volumenstrom Methylbromid (MeBr)	Verbrauch von MeBr	Verbrauch von DAR	Äquivalente MeBr zu DAR	HNP GC-Flächenprozent	DAMR GC-Flächenprozent	DAR GC-Flächenprozent	DAMR : HNP-Verhältnis	Volumen nach MR	Volumen nach MR bis nach 1. WT	Volumen vom 1. WT bis nach 2. WT	Gesamtvolumen	Reaktionszeit inklusive Doppelmantelgefäß
			[°C]	[°C]	[ml/min]	[%]	[l/min]	[mmol]	[mmol]		[%]	[%]	[%]		[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[min]
EA 145-1	C	III	56,5	70,0	8,0	98,47	0,23	276,48	294,11	0,94	2,10	7,58	86,76	3,60	3,455	0,000	0,000	3,455	0,43
EA 145-1a	C	III	56,5	70,0	8,0	98,47	0,23	276,48	294,11	0,94	14,72	37,85	41,53	2,57	3,455	63,880	0,000	67,335	8,42
EA 145-2	C	III	56,5	70,0	8,0	98,47	0,23	276,48	294,11	0,94	1,94	6,65	87,74	3,43	3,455	0,000	0,000	3,455	0,43
EA 145-2a	C	III	56,5	70,0	8,0	98,47	0,23	276,48	294,11	0,94	14,79	37,88	41,85	2,56	3,455	63,880	0,000	67,335	8,42
EA 145-3	C	III	56,5	70,0	8,0	98,47	0,23	276,48	294,11	0,94	1,98	6,86	87,19	3,47	3,455	0,000	0,000	3,455	0,43
EA 145-3a	C	III	56,5	70,0	8,0	98,47	0,23	276,48	294,11	0,94	16,73	41,61	36,02	2,49	3,455	63,880	0,000	67,335	8,42
EA 148-1	D	IV	53,7	70,0	4,0	99,12	0,23	276,48	147,80	1,87	2,47	8,80	84,76	3,56	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 148-1a	D	IV	53,7	70,0	4,0	99,12	0,23	276,48	147,80	1,87	19,89	46,35	27,37	2,33	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 148-2	D	IV	53,7	70,0	4,0	99,12	0,23	276,48	147,80	1,87	3,04	10,90	81,79	3,59	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 148-2a	D	IV	53,7	70,0	4,0	99,12	0,23	276,48	147,80	1,87	20,45	46,10	25,82	2,25	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 148-3	D	IV	53,7	70,0	4,0	99,12	0,23	276,48	147,80	1,87	3,43	12,50	80,05	3,65	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 148-3a	D	IV	53,7	70,0	4,0	99,12	0,23	276,48	147,80	1,87	19,95	46,13	26,95	2,31	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 148-4	D	IV	53,7	70,0	4,0	99,12	0,23	276,48	147,80	1,87	2,56	9,15	84,69	3,57	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 148-4a	D	IV	53,7	70,0	4,0	99,12	0,23	276,48	147,80	1,87	20,07	46,63	27,07	2,32	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 148-5	D	IV	53,7	70,0	4,0	99,12	0,23	276,48	147,80	1,87	23,51	51,08	16,47	2,17	3,455	106,865	0,000	110,320	42,58
EA 148-6	D	IV	53,7	70,0	4,0	99,12	0,23	276,48	147,80	1,87	24,33	51,88	14,27	2,13	3,455	106,865	0,000	110,320	57,58
EA 149-1	D	IV	55,9	70,0	6,0	99,12	0,23	276,48	221,69	1,25	2,24	7,66	84,87	3,42	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 149-1a	D	IV	55,9	70,0	6,0	99,12	0,23	276,48	221,69	1,25	18,58	44,45	30,78	2,39	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 149-2	D	IV	55,9	70,0	6,0	99,12	0,23	276,48	221,69	1,25	1,87	6,54	86,87	3,49	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 149-2a	D	IV	55,9	70,0	6,0	99,12	0,23	276,48	221,69	1,25	18,67	44,26	30,33	2,37	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 149-3	D	IV	55,9	70,0	6,0	99,12	0,23	276,48	221,69	1,25	2,10	7,38	86,34	3,51	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 149-3a	D	IV	55,9	70,0	6,0	99,12	0,23	276,48	221,69	1,25	18,82	44,35	29,85	2,36	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 151-1	D	IV	53,5	70,0	4,0	97,44	0,23	276,48	145,50	1,90	2,91	9,52	83,39	3,27	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 151-1a	D	IV	53,5	70,0	4,0	97,44	0,23	276,48	145,50	1,90	24,21	48,77	19,27	2,01	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 151-2	D	IV	53,5	70,0	4,0	97,44	0,23	276,48	145,50	1,90	2,78	9,55	84,56	3,44	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 151-2a	D	IV	53,5	70,0	4,0	97,44	0,23	276,48	145,50	1,90	24,42	49,37	19,26	2,02	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 151-3	D	IV	53,5	70,0	4,0	97,44	0,23	276,48	145,50	1,90	2,94	9,95	83,61	3,39	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 151-3a	D	IV	53,5	70,0	4,0	97,44	0,23	276,48	145,50	1,90	24,21	48,86	19,29	2,02	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 151-4	D	IV	53,5	70,0	4,0	97,44	0,23	276,48	145,50	1,90	3,18	10,62	82,59	3,34	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 151-4a	D	IV	53,5	70,0	4,0	97,44	0,23	276,48	145,50	1,90	24,03	48,76	19,64	2,03	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 151-5	D	IV	53,5	70,0	4,0	97,44	0,23	276,48	145,50	1,90	24,65	49,30	17,84	2,00	3,455	106,865	0,000	110,320	42,58
EA 151-6	D	IV	53,5	70,0	4,0	97,44	0,23	276,48	145,50	1,90	24,69	49,37	17,93	2,00	3,455	106,865	0,000	110,320	57,58
EA 152-1	D	IV	55,8	70,0	6,0	97,44	0,23	276,48	218,25	1,27	3,50	11,14	81,85	3,18	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 152-1a	D	IV	55,8	70,0	6,0	97,44	0,23	276,48	218,25	1,27	23,48	47,88	21,08	2,04	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 152-2	D	IV	55,8	70,0	6,0	97,44	0,23	276,48	218,25	1,27	2,99	9,89	83,78	3,31	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 152-2a	D	IV	55,8	70,0	6,0	97,44	0,23	276,48	218,25	1,27	23,43	47,59	21,14	2,03	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 152-3	D	IV	55,8	70,0	6,0	97,44	0,23	276,48	218,25	1,27	2,65	9,04	84,91	3,41	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 152-3a	D	IV	55,8	70,0	6,0	97,44	0,23	276,48	218,25	1,27	23,67	47,58	21,32	2,01	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39

Versuchsnummer	Fliesschema	Probenentnahmestelle	Temperatur nach MR	Badtemperatur von WT nach MR	Volumenstrom DAR-Lösung	DAR-Lösung GC-Flächenprozent	Volumenstrom Methylbromid (MeBr)	Verbrauch von MeBr	Verbrauch von DAR	Äquivalente MeBr zu DAR	HNP GC-Flächenprozent	DAMR GC-Flächenprozent	DAR GC-Flächenprozent	DAMR : HNP-Verhältnis	Volumen nach MR	Volumen nach MR bis nach 1. WT	Volumen vom 1. WT bis nach 2. WT	Gesamtvolumen	Reaktionszeit inklusive Doppelmeßgefäß
			[°C]	[°C]	[ml/min]	[%]	[l/min]	[mmol]	[mmol]		[%]	[%]	[%]		[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[min]
EA 153-1	D	IV	54,0	70,0	4,0	98,88	0,23	276,48	147,65	1,87	3,12	8,25	84,40	2,64	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 153-1a	D	IV	54,0	70,0	4,0	98,88	0,23	276,48	147,65	1,87	20,36	48,42	24,98	2,38	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 153-2	D	IV	54,0	70,0	4,0	98,88	0,23	276,48	147,65	1,87	2,59	9,26	84,45	3,57	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 153-2a	D	IV	54,0	70,0	4,0	98,88	0,23	276,48	147,65	1,87	20,52	48,32	26,69	2,35	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 153-3	D	IV	54,0	70,0	4,0	98,88	0,23	276,48	147,65	1,87	2,76	10,17	83,98	3,69	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 153-3a	D	IV	54,0	70,0	4,0	98,88	0,23	276,48	147,65	1,87	19,98	48,08	25,64	2,41	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 153-4	D	IV	54,0	70,0	4,0	98,88	0,23	276,48	147,65	1,87	2,85	9,97	84,57	3,50	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 153-4a	D	IV	54,0	70,0	4,0	98,88	0,23	276,48	147,65	1,87	20,61	48,77	23,77	2,37	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 153-5	D	IV	54,0	70,0	4,0	98,88	0,23	276,48	147,65	1,87	21,44	50,67	20,46	2,36	3,455	106,865	0,000	110,320	42,58
EA 153-6	D	IV	54,0	70,0	4,0	98,88	0,23	276,48	147,65	1,87	21,38	50,60	20,39	2,37	3,455	106,865	0,000	110,320	57,58
EA 154-1	D	IV	53,5	70,0	6,0	98,88	0,23	276,48	221,48	1,25	2,28	8,29	86,22	3,63	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 154-1a	D	IV	53,5	70,0	6,0	98,88	0,23	276,48	221,48	1,25	18,03	45,14	30,98	2,50	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 154-2	D	IV	53,5	70,0	6,0	98,88	0,23	276,48	221,48	1,25	1,97	6,96	87,99	3,54	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 154-2a	D	IV	53,5	70,0	6,0	98,88	0,23	276,48	221,48	1,25	18,10	45,44	31,21	2,51	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 154-3	D	IV	53,5	70,0	6,0	98,88	0,23	276,48	221,48	1,25	2,16	7,95	86,48	3,69	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 154-3a	D	IV	53,5	70,0	6,0	98,88	0,23	276,48	221,48	1,25	17,51	44,29	31,94	2,53	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 155-1	D	IV	54,4	60,0	4,0	99,05	0,23	276,48	147,91	1,87	2,91	10,89	82,95	3,75	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 155-1a	D	IV	54,4	60,0	4,0	99,05	0,23	276,48	147,91	1,87	17,60	49,26	27,10	2,80	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 155-2	D	IV	54,4	60,0	4,0	99,05	0,23	276,48	147,91	1,87	2,60	8,86	84,33	3,41	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 155-2a	D	IV	54,4	60,0	4,0	99,05	0,23	276,48	147,91	1,87	18,20	51,04	25,20	2,80	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 155-3	D	IV	54,4	60,0	4,0	99,05	0,23	276,48	147,91	1,87	2,62	9,45	84,42	3,61	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 155-3a	D	IV	54,4	60,0	4,0	99,05	0,23	276,48	147,91	1,87	17,61	49,77	26,32	2,83	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 155-4	D	IV	54,4	60,0	4,0	99,05	0,23	276,48	147,91	1,87	2,67	9,57	84,19	3,59	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 155-4a	D	IV	54,4	60,0	4,0	99,05	0,23	276,48	147,91	1,87	17,67	49,65	26,34	2,81	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 155-5	D	IV	54,4	60,0	4,0	99,05	0,23	276,48	147,91	1,87	18,61	51,36	22,92	2,76	3,455	106,865	0,000	110,320	42,58
EA 155-6	D	IV	54,4	60,0	4,0	99,05	0,23	276,48	147,91	1,87	18,60	51,39	22,90	2,76	3,455	106,865	0,000	110,320	57,58
EA 157-1	E	V	52,7	60,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,36	1,88	2,52	8,28	83,60	3,29	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 157-1a	E	V	52,7	60,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,36	1,88	18,28	50,73	25,54	2,78	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 157-1b	E	V	52,7	60,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,36	1,88	20,70	54,53	17,61	2,63	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 157-2	E	V	52,7	60,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,36	1,88	2,38	9,05	85,15	3,80	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 157-2a	E	V	52,7	60,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,36	1,88	18,77	51,01	24,32	2,72	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 157-2b	E	V	52,7	60,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,36	1,88	20,92	54,63	17,89	2,61	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 157-3	E	V	52,7	60,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,36	1,88	2,44	9,32	85,40	3,83	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 157-3a	E	V	52,7	60,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,36	1,88	18,57	50,39	24,44	2,71	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 157-3b	E	V	52,7	60,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,36	1,88	20,83	54,54	17,71	2,62	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 157-4	E	V	52,7	60,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,36	1,88	2,23	8,23	86,12	3,69	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 157-4a	E	V	52,7	60,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,36	1,88	18,37	50,50	24,96	2,75	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 157-4b	E	V	52,7	60,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,36	1,88	20,85	54,68	17,76	2,62	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 157-5	E	V	52,7	60,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,36	1,88	21,19	54,89	16,35	2,59	3,455	106,865	63,223	173,543	58,39
EA 157-6	E	V	52,7	60,0	4,0	98,82	0,23	276,48	147,36	1,88	21,10	54,71	16,35	2,59	3,455	106,865	63,223	173,543	73,39

Versuchsnummer	Fliessschema	Probenentnahmestelle	Temperatur nach MR	Badtemperatur von WT nach MR	Volumenstrom DAR-Lösung	DAR-Lösung GC-Flächenprozent	Volumenstrom Methylbromid (MeBr)	Verbrauch von MeBr	Verbrauch von DAR	Äquivalente MeBr zu DAR	HNP GC-Flächenprozent	DAMR GC-Flächenprozent	DAR GC-Flächenprozent	DAMR : HNP-Verhältnis	Volumen nach MR	Volumen nach MR bis nach 1. WT	Volumen vom 1. WT bis nach 2. WT	Gesamtvolumen	Reaktionszeit inklusive Doppelmantelgefäß
			[°C]	[°C]	[ml/min]	[%]	[l/min]	[mmol]	[mmol]		[%]	[%]	[%]		[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[min]
EA 158-1	E	V	54,4	60,0	6,0	98,82	0,23	276,48	221,04	1,25	2,00	7,59	87,17	3,79	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 158-1a	E	V	54,4	60,0	6,0	98,82	0,23	276,48	221,04	1,25	16,40	47,31	30,24	2,88	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 158-1b	E	V	54,4	60,0	6,0	98,82	0,23	276,48	221,04	1,25	18,72	51,11	24,85	2,73	3,455	106,865	63,223	173,543	28,92
EA 158-2	E	V	54,4	60,0	6,0	98,82	0,23	276,48	221,04	1,25	2,15	7,84	86,26	3,64	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 158-2a	E	V	54,4	60,0	6,0	98,82	0,23	276,48	221,04	1,25	16,48	47,08	30,95	2,86	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 158-2b	E	V	54,4	60,0	6,0	98,82	0,23	276,48	221,04	1,25	19,12	52,49	22,14	2,75	3,455	106,865	63,223	173,543	28,92
EA 158-3	E	V	54,4	60,0	6,0	98,82	0,23	276,48	221,04	1,25	2,16	8,06	85,71	3,73	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 158-3a	E	V	54,4	60,0	6,0	98,82	0,23	276,48	221,04	1,25	15,84	45,88	32,14	2,90	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 158-3b	E	V	54,4	60,0	6,0	98,82	0,23	276,48	221,04	1,25	18,69	51,97	23,60	2,78	3,455	106,865	63,223	173,543	28,92
EA 159-1	E	V	53,4	55,0	4,0	99,07	0,23	276,48	147,73	1,87	2,49	8,87	83,51	3,56	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 159-1a	E	V	53,4	55,0	4,0	99,07	0,23	276,48	147,73	1,87	16,64	50,17	26,87	3,02	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 159-1b	E	V	53,4	55,0	4,0	99,07	0,23	276,48	147,73	1,87	18,99	55,38	19,57	2,92	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 159-2	E	V	53,4	55,0	4,0	99,07	0,23	276,48	147,73	1,87	2,52	9,26	84,08	3,67	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 159-2a	E	V	53,4	55,0	4,0	99,07	0,23	276,48	147,73	1,87	16,91	51,74	27,54	3,06	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 159-2b	E	V	53,4	55,0	4,0	99,07	0,23	276,48	147,73	1,87	19,01	55,39	19,14	2,91	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 159-3	E	V	53,4	55,0	4,0	99,07	0,23	276,48	147,73	1,87	2,53	8,84	84,47	3,50	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 159-3a	E	V	53,4	55,0	4,0	99,07	0,23	276,48	147,73	1,87	16,24	49,45	27,92	3,05	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 159-3b	E	V	53,4	55,0	4,0	99,07	0,23	276,48	147,73	1,87	18,85	55,58	20,41	2,95	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 159-4	E	V	53,4	55,0	4,0	99,07	0,23	276,48	147,73	1,87	2,53	9,56	84,00	3,78	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 159-4a	E	V	53,4	55,0	4,0	99,07	0,23	276,48	147,73	1,87	16,16	49,34	28,46	3,05	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 159-4b	E	V	53,4	55,0	4,0	99,07	0,23	276,48	147,73	1,87	18,79	55,40	20,19	2,95	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 159-5	E	V	53,4	55,0	4,0	99,07	0,23	276,48	147,73	1,87	19,08	55,21	17,83	2,89	3,455	106,865	63,223	173,543	58,39
EA 159-6	E	V	53,4	55,0	4,0	99,07	0,23	276,48	147,73	1,87	19,21	55,44	17,77	2,89	3,455	106,865	63,223	173,543	73,39
EA 160-1	E	V	54,2	55,0	6,0	99,07	0,23	276,48	221,60	1,25	2,28	8,25	85,16	3,62	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 160-1a	E	V	54,2	55,0	6,0	99,07	0,23	276,48	221,60	1,25	14,20	44,96	35,01	3,17	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 160-1b	E	V	54,2	55,0	6,0	99,07	0,23	276,48	221,60	1,25	17,39	52,55	23,74	3,02	3,455	106,865	63,223	173,543	28,92
EA 160-2	E	V	54,2	55,0	6,0	99,07	0,23	276,48	221,60	1,25	2,11	7,86	86,29	3,72	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 160-2a	E	V	54,2	55,0	6,0	99,07	0,23	276,48	221,60	1,25	13,99	45,07	35,63	3,22	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 160-2b	E	V	54,2	55,0	6,0	99,07	0,23	276,48	221,60	1,25	17,07	52,51	25,38	3,08	3,455	106,865	63,223	173,543	28,92
EA 160-3	E	V	54,2	55,0	6,0	99,07	0,23	276,48	221,60	1,25	2,07	7,45	87,10	3,60	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 160-3a	E	V	54,2	55,0	6,0	99,07	0,23	276,48	221,60	1,25	12,44	42,14	40,05	3,39	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 160-3b	E	V	54,2	55,0	6,0	99,07	0,23	276,48	221,60	1,25	17,52	49,70	25,81	2,84	3,455	106,865	63,223	173,543	28,92

Versuchsnummer	Fliesschema	Probenentnahmestelle	Temperatur nach MR	Badtemperatur von WT nach MR	Volumenstrom DAR-Lösung	DAR-Lösung CC-Flächenprozent	Volumenstrom Methylbromid (MeBr)	Verbrauch von MeBr	Verbrauch von DAR	Äquivalente MeBr zu DAR	HNP CC-Flächenprozent	DAMR CC-Flächenprozent	DAR CC-Flächenprozent	DAMR : HNP-Verhältnis	Volumen nach MR	Volumen nach MR bis nach 1. WT	Volumen vom 1. WT bis nach 2. WT	Gesamtvolumen	Reaktionszeit inklusive Doppelmantelgefäß
			[°C]	[°C]	[ml/min]	[%]	[l/min]	[mmol]	[mmol]	[%]	[%]	[%]	[%]		[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[min]
EA 162-1	E	V	55,2	50,0	4,0	98,58	0,23	276,48	147,04	1,88	3,37	9,57	84,03	2,84	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 162-1a	E	V	55,2	50,0	4,0	98,58	0,23	276,48	147,04	1,88	19,92	49,63	23,95	2,49	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 162-1b	E	V	55,2	50,0	4,0	98,58	0,23	276,48	147,04	1,88	20,41	43,03	32,91	2,11	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 162-2	E	V	55,2	50,0	4,0	98,58	0,23	276,48	147,04	1,88	3,53	12,11	81,76	3,43	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 162-2a	E	V	55,2	50,0	4,0	98,58	0,23	276,48	147,04	1,88	20,06	55,90	16,60	2,79	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 162-2b	E	V	55,2	50,0	4,0	98,58	0,23	276,48	147,04	1,88	21,70	49,87	22,79	2,30	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 162-3	E	V	55,2	50,0	4,0	98,58	0,23	276,48	147,04	1,88	4,01	14,06	80,04	3,51	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 162-3a	E	V	55,2	50,0	4,0	98,58	0,23	276,48	147,04	1,88	20,00	56,85	14,99	2,84	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 162-3b	E	V	55,2	50,0	4,0	98,58	0,23	276,48	147,04	1,88	21,56	58,18	11,85	2,70	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 162-4	E	V	55,2	50,0	4,0	98,58	0,23	276,48	147,04	1,88	4,24	14,68	77,40	3,46	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 162-4a	E	V	55,2	50,0	4,0	98,58	0,23	276,48	147,04	1,88	20,11	56,19	15,35	2,79	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 162-4b	E	V	55,2	50,0	4,0	98,58	0,23	276,48	147,04	1,88	21,38	58,99	10,95	2,76	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 162-5	E	V	55,2	50,0	4,0	98,58	0,23	276,48	147,04	1,88	21,58	53,27	16,84	2,47	3,455	106,865	63,223	173,543	58,39
EA 162-6	E	V	55,2	50,0	4,0	98,58	0,23	276,48	147,04	1,88	21,83	53,39	16,65	2,45	3,455	106,865	63,223	173,543	73,39
EA 163-1	E	V	57,5	50,0	6,0	98,58	0,23	276,48	220,56	1,25	3,27	10,65	82,21	3,25	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 163-1a	E	V	57,5	50,0	6,0	98,58	0,23	276,48	220,56	1,25	17,95	52,88	22,21	2,95	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 163-1b	E	V	57,5	50,0	6,0	98,58	0,23	276,48	220,56	1,25	20,23	56,87	14,91	2,81	3,455	106,865	63,223	173,543	28,92
EA 163-2	E	V	57,5	50,0	6,0	98,58	0,23	276,48	220,56	1,25	3,17	10,63	82,33	3,35	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 163-2a	E	V	57,5	50,0	6,0	98,58	0,23	276,48	220,56	1,25	17,75	52,55	22,89	2,96	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 163-2b	E	V	57,5	50,0	6,0	98,58	0,23	276,48	220,56	1,25	19,84	56,46	16,31	2,85	3,455	106,865	63,223	173,543	28,92
EA 163-3	E	V	57,5	50,0	6,0	98,58	0,23	276,48	220,56	1,25	3,03	11,01	83,02	3,64	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 163-3a	E	V	57,5	50,0	6,0	98,58	0,23	276,48	220,56	1,25	17,34	52,13	23,57	3,01	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 163-3b	E	V	57,5	50,0	6,0	98,58	0,23	276,48	220,56	1,25	20,01	56,63	15,83	2,83	3,455	106,865	63,223	173,543	28,92
EA 164-1	F	V	53,2	50,0	4,0	97,73	0,23	276,48	145,77	1,90	2,68	9,52	82,63	3,54	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 164-1a	F	V	53,2	50,0	4,0	97,73	0,23	276,48	145,77	1,90	15,79	50,39	27,45	3,19	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 164-1b	F	V	53,2	50,0	4,0	97,73	0,23	276,48	145,77	1,90	18,27	56,45	18,85	3,09	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 164-2	F	V	53,2	50,0	4,0	97,73	0,23	276,48	145,77	1,90	2,58	9,48	83,59	3,68	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 164-2a	F	V	53,2	50,0	4,0	97,73	0,23	276,48	145,77	1,90	15,54	50,81	27,35	3,27	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 164-2b	F	V	53,2	50,0	4,0	97,73	0,23	276,48	145,77	1,90	18,14	56,75	18,76	3,13	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 164-3	F	V	53,2	50,0	4,0	97,73	0,23	276,48	145,77	1,90	2,63	9,69	83,84	3,68	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 164-3a	F	V	53,2	50,0	4,0	97,73	0,23	276,48	145,77	1,90	15,31	50,28	27,93	3,28	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 164-3b	F	V	53,2	50,0	4,0	97,73	0,23	276,48	145,77	1,90	18,06	56,75	18,46	3,14	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 164-4	F	V	53,2	50,0	4,0	97,73	0,23	276,48	145,77	1,90	2,67	9,87	83,10	3,70	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 164-4a	F	V	53,2	50,0	4,0	97,73	0,23	276,48	145,77	1,90	15,52	50,94	27,47	3,28	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 164-4b	F	V	53,2	50,0	4,0	97,73	0,23	276,48	145,77	1,90	18,20	56,85	18,83	3,12	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 164-5	F	V	53,2	50,0	4,0	97,73	0,23	276,48	145,77	1,90	18,76	57,43	15,83	3,06	3,455	106,865	63,223	173,543	58,39
EA 164-6	F	V	53,2	50,0	4,0	97,73	0,23	276,48	145,77	1,90	18,78	57,57	15,96	3,07	3,455	106,865	63,223	173,543	73,39

Versuchsnummer	Fliessschema	Probenentnahmestelle	Temperatur nach MR	Badtemperatur von WT nach MR	Volumenstrom DAR-Lösung	DAR-Lösung CC-Flächenprozent	Volumenstrom Methylbromid (MeBr)	Verbrauch von MeBr	Verbrauch von DAR	Äquivalente MeBr zu DAR	HNP CC-Flächenprozent	DAMR CC-Flächenprozent	DAR CC-Flächenprozent	DAMR : HNP-Verhältnis	Volumen nach MR	Volumen nach MR bis nach 1. WT	Volumen vom 1. WT bis nach 2. WT	Gesamtvolumen	Reaktionszeit inklusive Doppelmantelgefäß
			[°C]	[°C]	[ml/min]	[%]	[l/min]	[mmol]	[mmol]		[%]	[%]	[%]		[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[min]
EA 165-1	F	V	53,9	50,0	6,0	97,73	0,23	276,48	218,66	1,26	2,19	8,26	85,63	3,78	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 165-1a	F	V	53,9	50,0	6,0	97,73	0,23	276,48	218,66	1,26	13,84	47,03	33,36	3,40	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 165-1b	F	V	53,9	50,0	6,0	97,73	0,23	276,48	218,66	1,26	16,67	54,22	22,68	3,25	3,455	106,865	63,223	173,543	28,92
EA 165-2	F	V	53,9	50,0	6,0	97,73	0,23	276,48	218,66	1,26	2,15	8,19	85,58	3,80	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 165-2a	F	V	53,9	50,0	6,0	97,73	0,23	276,48	218,66	1,26	13,79	46,78	33,61	3,39	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 165-2b	F	V	53,9	50,0	6,0	97,73	0,23	276,48	218,66	1,26	16,79	54,33	22,92	3,24	3,455	106,865	63,223	173,543	28,92
EA 165-3	F	V	53,9	50,0	6,0	97,73	0,23	276,48	218,66	1,26	2,31	8,72	84,99	3,78	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 165-3a	F	V	53,9	50,0	6,0	97,73	0,23	276,48	218,66	1,26	13,27	45,70	35,62	3,44	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 165-3b	F	V	53,9	50,0	6,0	97,73	0,23	276,48	218,66	1,26	16,84	54,49	22,61	3,24	3,455	106,865	63,223	173,543	28,92
EA 166-1	F	V	53,5	60,0	4,0	98,17	0,23	276,48	146,43	1,89	2,34	8,77	85,02	3,74	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 166-1a	F	V	53,5	60,0	4,0	98,17	0,23	276,48	146,43	1,89	19,42	50,15	22,58	2,58	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 166-1b	F	V	53,5	60,0	4,0	98,17	0,23	276,48	146,43	1,89	21,72	53,94	16,68	2,48	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 166-2	F	V	53,5	60,0	4,0	98,17	0,23	276,48	146,43	1,89	2,47	9,13	84,85	3,70	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 166-2a	F	V	53,5	60,0	4,0	98,17	0,23	276,48	146,43	1,89	19,67	50,75	22,47	2,58	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 166-2b	F	V	53,5	60,0	4,0	98,17	0,23	276,48	146,43	1,89	21,82	54,17	16,87	2,48	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 166-3	F	V	53,5	60,0	4,0	98,17	0,23	276,48	146,43	1,89	2,52	9,36	83,90	3,71	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 166-3a	F	V	53,5	60,0	4,0	98,17	0,23	276,48	146,43	1,89	19,17	49,82	23,46	2,60	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 166-3b	F	V	53,5	60,0	4,0	98,17	0,23	276,48	146,43	1,89	21,70	53,66	16,76	2,47	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 166-4	F	V	53,5	60,0	4,0	98,17	0,23	276,48	146,43	1,89	2,39	8,69	84,67	3,64	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 166-4a	F	V	53,5	60,0	4,0	98,17	0,23	276,48	146,43	1,89	19,24	49,95	23,41	2,60	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 166-4b	F	V	53,5	60,0	4,0	98,17	0,23	276,48	146,43	1,89	21,64	53,62	16,77	2,48	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 166-5	F	V	53,5	60,0	4,0	98,17	0,23	276,48	146,43	1,89	21,92	53,61	15,16	2,45	3,455	106,865	63,223	173,543	58,39
EA 166-6	F	V	53,5	60,0	4,0	98,17	0,23	276,48	146,43	1,89	21,84	53,60	15,23	2,45	3,455	106,865	63,223	173,543	73,39
EA 167-1	F	V	54,4	60,0	6,0	98,17	0,23	276,48	219,65	1,26	2,17	7,89	85,44	3,64	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 167-1a	F	V	54,4	60,0	6,0	98,17	0,23	276,48	219,65	1,26	17,75	47,59	27,45	2,68	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 167-1b	F	V	54,4	60,0	6,0	98,17	0,23	276,48	219,65	1,26	20,60	52,34	19,57	2,54	3,455	106,865	63,223	173,543	28,92
EA 167-2	F	V	54,4	60,0	6,0	98,17	0,23	276,48	219,65	1,26	2,15	7,92	86,16	3,68	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 167-2a	F	V	54,4	60,0	6,0	98,17	0,23	276,48	219,65	1,26	17,67	47,51	27,22	2,69	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 167-2b	F	V	54,4	60,0	6,0	98,17	0,23	276,48	219,65	1,26	20,66	52,49	19,43	2,54	3,455	106,865	63,223	173,543	28,92
EA 167-3	F	V	54,4	60,0	6,0	98,17	0,23	276,48	219,65	1,26	2,33	8,32	85,20	3,58	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 167-3a	F	V	54,4	60,0	6,0	98,17	0,23	276,48	219,65	1,26	17,14	46,79	29,32	2,73	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 167-3b	F	V	54,4	60,0	6,0	98,17	0,23	276,48	219,65	1,26	20,19	51,68	19,97	2,56	3,455	106,865	63,223	173,543	28,92

Versuchsnummer	Fliessschema	Probenentnahmestelle	Temperatur nach MR	Badtemperatur von WT nach MR	Volumenstrom DAR-Lösung	DAR-Lösung GC-Flächenprozent	Volumenstrom Methylbromid (MeBr)	Verbrauch von MeBr	Verbrauch von DAR	Äquivalente MeBr zu DAR	HNP GC-Flächenprozent	DAMR GC-Flächenprozent	DAR GC-Flächenprozent	DAMR : HNP-Verhältnis	Volumen nach MR	Volumen nach MR bis nach 1. WT	Volumen vom 1. WT bis nach 2. WT	Gesamtvolumen	Reaktionszeit inklusive Doppelmantelgefäß
			[°C]	[°C]	[ml/min]	[%]	[l/min]	[mmol]	[mmol]		[%]	[%]	[%]		[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[min]
EA 169-1	F	V	51,7	45,0	4,0	99,04	0,23	276,48	147,08	1,88	2,98	10,68	81,56	3,58	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 169-1a	F	V	51,7	45,0	4,0	99,04	0,23	276,48	147,08	1,88	13,84	49,55	30,72	3,58	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 169-1b	F	V	51,7	45,0	4,0	99,04	0,23	276,48	147,08	1,88	16,79	57,15	20,25	3,40	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 169-2	F	V	51,7	45,0	4,0	99,04	0,23	276,48	147,08	1,88	2,52	9,28	83,49	3,69	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 169-2a	F	V	51,7	45,0	4,0	99,04	0,23	276,48	147,08	1,88	14,18	50,01	29,99	3,53	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 169-2b	F	V	51,7	45,0	4,0	99,04	0,23	276,48	147,08	1,88	16,58	56,43	21,06	3,40	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 169-3	F	V	51,7	45,0	4,0	99,04	0,23	276,48	147,08	1,88	2,72	9,81	82,37	3,61	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 169-3a	F	V	51,7	45,0	4,0	99,04	0,23	276,48	147,08	1,88	13,62	48,53	32,02	3,56	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 169-3b	F	V	51,7	45,0	4,0	99,04	0,23	276,48	147,08	1,88	16,66	56,85	20,41	3,41	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 169-4	F	V	51,7	45,0	4,0	99,04	0,23	276,48	147,08	1,88	2,75	9,63	84,09	3,51	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 169-4a	F	V	51,7	45,0	4,0	99,04	0,23	276,48	147,08	1,88	13,96	49,41	31,61	3,54	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 169-4b	F	V	51,7	45,0	4,0	99,04	0,23	276,48	147,08	1,88	16,51	56,44	21,02	3,42	3,455	106,865	63,223	173,543	43,39
EA 169-5	F	V	51,7	45,0	4,0	99,04	0,23	276,48	147,08	1,88	16,88	57,10	19,77	3,38	3,455	106,865	63,223	173,543	58,39
EA 169-6	F	V	51,7	45,0	4,0	99,04	0,23	276,48	147,08	1,88	16,22	55,37	20,80	3,41	3,455	106,865	63,223	173,543	73,39
EA 170-1	F	V	53,2	45,0	6,0	99,04	0,23	276,48	220,62	1,25	2,23	7,93	85,20	3,56	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 170-1a	F	V	53,2	45,0	6,0	99,04	0,23	276,48	220,62	1,25	12,10	44,77	37,69	3,70	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 170-1b	F	V	53,2	45,0	6,0	99,04	0,23	276,48	220,62	1,25	15,98	55,19	22,99	3,45	3,455	106,865	63,223	173,543	28,92
EA 170-2	F	V	53,2	45,0	6,0	99,04	0,23	276,48	220,62	1,25	2,05	7,43	86,27	3,62	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 170-2a	F	V	53,2	45,0	6,0	99,04	0,23	276,48	220,62	1,25	12,52	45,63	36,48	3,65	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 170-2b	F	V	53,2	45,0	6,0	99,04	0,23	276,48	220,62	1,25	15,31	54,56	24,59	3,56	3,455	106,865	63,223	173,543	28,92
EA 170-3	F	V	53,2	45,0	6,0	99,04	0,23	276,48	220,62	1,25	2,28	8,38	85,63	3,67	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 170-3a	F	V	53,2	45,0	6,0	99,04	0,23	276,48	220,62	1,25	11,78	43,87	39,23	3,72	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 170-3b	F	V	53,2	45,0	6,0	99,04	0,23	276,48	220,62	1,25	14,85	53,37	25,97	3,59	3,455	106,865	63,223	173,543	28,92
EA 173-1	F	VI	54,8	45,0	4,0	98,99	0,23	276,48	147,01	1,88	2,55	9,19	84,62	3,60	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 173-1a	F	VI	54,8	45,0	4,0	98,99	0,23	276,48	147,01	1,88	15,39	48,57	29,89	3,16	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 173-1b	F	VI	54,8	45,0	4,0	98,99	0,23	276,48	147,01	1,88	18,09	54,61	20,81	3,02	3,455	106,865	64,537	174,857	43,71
EA 173-2	F	VI	54,8	45,0	4,0	98,99	0,23	276,48	147,01	1,88	2,36	8,39	85,73	3,55	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 173-2a	F	VI	54,8	45,0	4,0	98,99	0,23	276,48	147,01	1,88	15,39	48,93	30,79	3,18	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 173-2b	F	VI	54,8	45,0	4,0	98,99	0,23	276,48	147,01	1,88	18,09	54,52	21,01	3,01	3,455	106,865	64,537	174,857	43,71
EA 173-3	F	VI	54,8	45,0	4,0	98,99	0,23	276,48	147,01	1,88	2,63	9,18	84,09	3,50	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 173-3a	F	VI	54,8	45,0	4,0	98,99	0,23	276,48	147,01	1,88	14,99	47,56	31,34	3,17	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 173-3b	F	VI	54,8	45,0	4,0	98,99	0,23	276,48	147,01	1,88	17,70	53,95	21,98	3,05	3,455	106,865	64,537	174,857	43,71
EA 173-4	F	VI	54,8	45,0	4,0	98,99	0,23	276,48	147,01	1,88	2,67	9,19	84,09	3,44	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 173-4a	F	VI	54,8	45,0	4,0	98,99	0,23	276,48	147,01	1,88	14,72	47,20	32,25	3,21	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 173-4b	F	VI	54,8	45,0	4,0	98,99	0,23	276,48	147,01	1,88	17,84	54,31	21,72	3,04	3,455	106,865	64,537	174,857	43,71
EA 173-5	F	VI	54,8	45,0	4,0	98,99	0,23	276,48	147,01	1,88	18,43	55,08	19,84	2,99	3,455	106,865	64,537	174,857	58,71
EA 173-6	F	VI	54,8	45,0	4,0	98,99	0,23	276,48	147,01	1,88	18,24	55,09	19,33	3,02	3,455	106,865	64,537	174,857	73,71

Versuchsnummer	Fliessschema	Probenentnahmestelle	Temperatur nach MR	Badtemperatur von WT nach MR	Volumenstrom DAR-Lösung	DAR-Lösung GC-Flächenprozent	Volumenstrom Methylbromid (MeBr)	Verbrauch von MeBr	Verbrauch von DAR	Äquivalente MeBr zu DAR	HNP GC-Flächenprozent	DAMIR GC-Flächenprozent	DAR GC-Flächenprozent	DAMIR : HNP-Verhältnis	Volumen nach MR	Volumen nach MR bis nach 1. WT	Volumen vom 1. WT bis nach 2. WT	Gesamtvolumen	Reaktionszeit inklusive Doppelmantelgefäß
			[°C]	[°C]	[ml/min]	[%]	[l/min]	[mmol]	[mmol]		[%]	[%]	[%]		[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[min]
EA 174-1	F	VI	55,0	45,0	6,0	98,99	0,23	276,48	220,52	1,25	2,42	8,62	85,00	3,56	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 174-1a	F	VI	55,0	45,0	6,0	98,99	0,23	276,48	220,52	1,25	12,45	42,24	39,96	3,39	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 174-1b	F	VI	55,0	45,0	6,0	98,99	0,23	276,48	220,52	1,25	15,75	50,57	27,87	3,21	3,455	106,865	64,537	174,857	29,14
EA 174-2	F	VI	55,0	45,0	6,0	98,99	0,23	276,48	220,52	1,25	2,24	7,85	86,01	3,51	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 174-2a	F	VI	55,0	45,0	6,0	98,99	0,23	276,48	220,52	1,25	12,36	42,09	39,88	3,41	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 174-2b	F	VI	55,0	45,0	6,0	98,99	0,23	276,48	220,52	1,25	15,81	50,73	28,24	3,21	3,455	106,865	64,537	174,857	29,14
EA 174-3	F	VI	55,0	45,0	6,0	98,99	0,23	276,48	220,52	1,25	2,14	7,61	86,22	3,55	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 174-3a	F	VI	55,0	45,0	6,0	98,99	0,23	276,48	220,52	1,25	12,18	41,26	41,08	3,39	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 174-3b	F	VI	55,0	45,0	6,0	98,99	0,23	276,48	220,52	1,25	15,77	50,58	27,67	3,21	3,455	106,865	64,537	174,857	29,14
EA 175-1	F	VI	53,3	45,0	4,0	98,85	0,23	276,48	146,81	1,88	2,56	9,28	84,47	3,62	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 175-1a	F	VI	53,3	45,0	4,0	98,85	0,23	276,48	146,81	1,88	15,39	49,48	28,72	3,22	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 175-1b	F	VI	53,3	45,0	4,0	98,85	0,23	276,48	146,81	1,88	18,17	55,05	19,88	3,03	3,455	106,865	64,537	174,857	43,71
EA 175-2	F	VI	53,3	45,0	4,0	98,85	0,23	276,48	146,81	1,88	2,53	9,01	84,40	3,56	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 175-2a	F	VI	53,3	45,0	4,0	98,85	0,23	276,48	146,81	1,88	15,22	48,54	30,30	3,19	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 175-2b	F	VI	53,3	45,0	4,0	98,85	0,23	276,48	146,81	1,88	18,31	54,88	20,34	3,00	3,455	106,865	64,537	174,857	43,71
EA 175-3	F	VI	53,3	45,0	4,0	98,85	0,23	276,48	146,81	1,88	2,67	9,07	83,89	3,40	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 175-3a	F	VI	53,3	45,0	4,0	98,85	0,23	276,48	146,81	1,88	15,11	48,16	30,39	3,19	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 175-3b	F	VI	53,3	45,0	4,0	98,85	0,23	276,48	146,81	1,88	18,03	54,70	20,55	3,03	3,455	106,865	64,537	174,857	43,71
EA 175-4	F	VI	53,3	45,0	4,0	98,85	0,23	276,48	146,81	1,88	2,54	9,05	84,22	3,56	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 175-4a	F	VI	53,3	45,0	4,0	98,85	0,23	276,48	146,81	1,88	15,09	48,35	30,11	3,20	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 175-4b	F	VI	53,3	45,0	4,0	98,85	0,23	276,48	146,81	1,88	17,98	54,98	20,71	3,06	3,455	106,865	64,537	174,857	43,71
EA 175-5	F	VI	53,3	45,0	4,0	98,85	0,23	276,48	146,81	1,88	18,63	55,64	18,63	2,99	3,455	106,865	64,537	174,857	58,71
EA 175-6	F	VI	53,3	45,0	4,0	98,85	0,23	276,48	146,81	1,88	18,47	55,32	18,53	2,99	3,455	106,865	64,537	174,857	73,71
EA 176-1	F	VI	56,3	45,0	6,0	98,85	0,23	276,48	220,21	1,26	2,49	8,70	85,32	3,50	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 176-1a	F	VI	56,3	45,0	6,0	98,85	0,23	276,48	220,21	1,26	13,41	44,92	35,36	3,35	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 176-1b	F	VI	56,3	45,0	6,0	98,85	0,23	276,48	220,21	1,26	16,46	52,38	24,91	3,18	3,455	106,865	64,537	174,857	29,14
EA 176-2	F	VI	56,3	45,0	6,0	98,85	0,23	276,48	220,21	1,26	2,30	8,32	85,23	3,63	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 176-2a	F	VI	56,3	45,0	6,0	98,85	0,23	276,48	220,21	1,26	12,94	44,19	36,87	3,42	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 176-2b	F	VI	56,3	45,0	6,0	98,85	0,23	276,48	220,21	1,26	16,18	52,15	25,59	3,22	3,455	106,865	64,537	174,857	29,14
EA 176-3	F	VI	56,3	45,0	6,0	98,85	0,23	276,48	220,21	1,26	2,23	7,82	85,72	3,50	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 176-3a	F	VI	56,3	45,0	6,0	98,85	0,23	276,48	220,21	1,26	12,75	42,79	38,46	3,36	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 176-3b	F	VI	56,3	45,0	6,0	98,85	0,23	276,48	220,21	1,26	16,04	51,98	25,76	3,24	3,455	106,865	64,537	174,857	29,14

Versuchsnummer	Fliesschema	Probenentnahmestelle	Temperatur nach MR	Badtemperatur von WT nach MR	Volumenstrom DAR-Lösung	DAR-Lösung CC-Flächenprozent	Volumenstrom Methylbromid (MeBr)	Verbrauch von MeBr	Verbrauch von DAR	Äquivalente MeBr zu DAR	HNP CC-Flächenprozent	DAMR CC-Flächenprozent	DAR CC-Flächenprozent	DAMR : HNP-Verhältnis	Volumen nach MR	Volumen nach MR bis nach 1. WT	Volumen vom 1. WT bis nach 2. WT	Gesamtvolumen	Reaktionszeit inklusive Doppelmantelgefäß
			[°C]	[°C]	[ml/min]	[%]	[l/min]	[mmol]	[mmol]		[%]	[%]	[%]		[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[min]
EA 178-1	F	VI	53,9	45,0	4,0	99,11	0,23	276,48	147,91	1,87	2,23	7,97	86,22	3,57	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 178-1a	F	VI	53,9	45,0	4,0	99,11	0,23	276,48	147,91	1,87	13,85	47,93	33,21	3,46	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 178-1b	F	VI	53,9	45,0	4,0	99,11	0,23	276,48	147,91	1,87	16,72	54,25	22,70	3,25	3,455	106,865	64,537	174,857	43,71
EA 178-2	F	VI	53,9	45,0	4,0	99,11	0,23	276,48	147,91	1,87	2,47	8,43	84,79	3,41	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 178-2a	F	VI	53,9	45,0	4,0	99,11	0,23	276,48	147,91	1,87	13,81	47,36	33,45	3,43	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 178-2b	F	VI	53,9	45,0	4,0	99,11	0,23	276,48	147,91	1,87	16,71	54,42	23,06	3,26	3,455	106,865	64,537	174,857	43,71
EA 178-3	F	VI	53,9	45,0	4,0	99,11	0,23	276,48	147,91	1,87	2,76	9,51	83,13	3,44	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 178-3a	F	VI	53,9	45,0	4,0	99,11	0,23	276,48	147,91	1,87	13,62	46,43	34,66	3,41	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 178-3b	F	VI	53,9	45,0	4,0	99,11	0,23	276,48	147,91	1,87	17,23	54,49	22,04	3,16	3,455	106,865	64,537	174,857	43,71
EA 178-4	F	VI	53,9	45,0	4,0	99,11	0,23	276,48	147,91	1,87	2,50	8,46	85,12	3,38	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 178-4a	F	VI	53,9	45,0	4,0	99,11	0,23	276,48	147,91	1,87	14,09	46,80	34,09	3,32	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 178-4b	F	VI	53,9	45,0	4,0	99,11	0,23	276,48	147,91	1,87	17,25	54,08	21,95	3,14	3,455	106,865	64,537	174,857	43,71
EA 178-5	F	VI	53,9	45,0	4,0	99,11	0,23	276,48	147,91	1,87	17,60	55,57	20,50	3,16	3,455	106,865	64,537	174,857	58,71
EA 178-6	F	VI	53,9	45,0	4,0	99,11	0,23	276,48	147,91	1,87	17,10	54,95	22,26	3,21	3,455	106,865	64,537	174,857	73,71
EA 179-1	F	VI	55,3	45,0	6,0	99,11	0,23	276,48	221,87	1,25	2,67	8,84	84,86	3,31	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 179-1a	F	VI	55,3	45,0	6,0	99,11	0,23	276,48	221,87	1,25	11,86	42,40	40,51	3,58	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 179-1b	F	VI	55,3	45,0	6,0	99,11	0,23	276,48	221,87	1,25	14,75	51,09	29,11	3,46	3,455	106,865	64,537	174,857	29,14
EA 179-2	F	VI	55,3	45,0	6,0	99,11	0,23	276,48	221,87	1,25	2,15	7,32	85,86	3,41	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 179-2a	F	VI	55,3	45,0	6,0	99,11	0,23	276,48	221,87	1,25	10,80	39,24	44,96	3,63	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 179-2b	F	VI	55,3	45,0	6,0	99,11	0,23	276,48	221,87	1,25	14,77	51,33	29,13	3,48	3,455	106,865	64,537	174,857	29,14
EA 179-3	F	VI	55,3	45,0	6,0	99,11	0,23	276,48	221,87	1,25	2,15	7,38	86,80	3,44	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 179-3a	F	VI	55,3	45,0	6,0	99,11	0,23	276,48	221,87	1,25	10,06	37,62	47,37	3,74	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 179-3b	F	VI	55,3	45,0	6,0	99,11	0,23	276,48	221,87	1,25	14,35	50,33	29,52	3,51	3,455	106,865	64,537	174,857	29,14
EA 180-1	F	VI	54,0	45,0	4,0	98,51	0,23	276,48	147,02	1,88	2,62	8,98	83,42	3,43	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 180-1a	F	VI	54,0	45,0	4,0	98,51	0,23	276,48	147,02	1,88	13,77	48,75	31,46	3,54	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 180-1b	F	VI	54,0	45,0	4,0	98,51	0,23	276,48	147,02	1,88	16,49	55,73	21,73	3,38	3,455	106,865	64,537	174,857	43,71
EA 180-2	F	VI	54,0	45,0	4,0	98,51	0,23	276,48	147,02	1,88	2,72	9,64	83,47	3,55	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 180-2a	F	VI	54,0	45,0	4,0	98,51	0,23	276,48	147,02	1,88	13,85	48,92	31,24	3,53	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 180-2b	F	VI	54,0	45,0	4,0	98,51	0,23	276,48	147,02	1,88	16,47	55,56	21,24	3,37	3,455	106,865	64,537	174,857	43,71
EA 180-3	F	VI	54,0	45,0	4,0	98,51	0,23	276,48	147,02	1,88	2,58	9,18	83,84	3,56	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 180-3a	F	VI	54,0	45,0	4,0	98,51	0,23	276,48	147,02	1,88	13,33	47,26	33,09	3,55	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 180-3b	F	VI	54,0	45,0	4,0	98,51	0,23	276,48	147,02	1,88	16,35	55,24	22,23	3,38	3,455	106,865	64,537	174,857	43,71
EA 180-4	F	VI	54,0	45,0	4,0	98,51	0,23	276,48	147,02	1,88	2,57	9,13	84,29	3,55	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 180-4a	F	VI	54,0	45,0	4,0	98,51	0,23	276,48	147,02	1,88	13,60	48,40	32,77	3,56	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 180-4b	F	VI	54,0	45,0	4,0	98,51	0,23	276,48	147,02	1,88	16,35	55,50	21,91	3,40	3,455	106,865	64,537	174,857	43,71
EA 180-5	F	VI	54,0	45,0	4,0	98,51	0,23	276,48	147,02	1,88	17,02	56,69	18,96	3,33	3,455	106,865	64,537	174,857	58,71
EA 180-6	F	VI	54,0	45,0	4,0	98,51	0,23	276,48	147,02	1,88	17,06	56,75	18,72	3,33	3,455	106,865	64,537	174,857	73,71

Versuchsnummer	Fliesschema	Probenentnahmestelle	Temperatur nach MR	Badtemperatur von WT nach MR	Volumenstrom DAR-Lösung	DAR-Lösung GC-Flächenprozent	Volumenstrom Methylbromid (MeBr)	Verbrauch von MeBr	Verbrauch von DAR	Äquivalente MeBr zu DAR	HNP GC-Flächenprozent	DAMIR GC-Flächenprozent	DAR GC-Flächenprozent	DAMIR : HNP-Verhältnis	Volumen nach MR	Volumen nach MR bis nach 1. WT	Volumen vom 1. WT bis nach 2. WT	Gesamtvolumen	Reaktionszeit inklusive Doppelmantelgefäß
			[°C]	[°C]	[ml/min]	[%]	[l/min]	[mmol]	[mmol]		[%]	[%]	[%]		[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[min]
EA 181-1	F	VI	54,3	45,0	6,0	98,51	0,23	276,48	220,53	1,25	2,14	7,72	86,05	3,60	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 181-1a	F	VI	54,3	45,0	6,0	98,51	0,23	276,48	220,53	1,25	11,61	42,49	40,10	3,66	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 181-1b	F	VI	54,3	45,0	6,0	98,51	0,23	276,48	220,53	1,25	15,26	52,75	25,78	3,46	3,455	106,865	64,537	174,857	29,14
EA 181-2	F	VI	54,3	45,0	6,0	98,51	0,23	276,48	220,53	1,25	2,19	7,88	85,53	3,59	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 181-2a	F	VI	54,3	45,0	6,0	98,51	0,23	276,48	220,53	1,25	12,19	44,05	38,10	3,61	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 181-2b	F	VI	54,3	45,0	6,0	98,51	0,23	276,48	220,53	1,25	15,86	53,65	23,96	3,38	3,455	106,865	64,537	174,857	29,14
EA 181-3	F	VI	54,3	45,0	6,0	98,51	0,23	276,48	220,53	1,25	2,28	8,27	85,37	3,63	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 181-3a	F	VI	54,3	45,0	6,0	98,51	0,23	276,48	220,53	1,25	10,99	40,95	42,77	3,73	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 181-3b	F	VI	54,3	45,0	6,0	98,51	0,23	276,48	220,53	1,25	14,94	53,64	26,05	3,59	3,455	106,865	64,537	174,857	29,14
EA 183-1	G	VII	55,3	45,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,37	1,86	2,77	10,11	83,60	3,65	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 183-1a	G	VII	55,3	45,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,37	1,86	14,53	50,44	28,86	3,47	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 183-1b	G	VII	55,3	45,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,37	1,86	17,18	57,04	19,91	3,32	3,455	106,865	106,537	216,857	54,21
EA 183-2	G	VII	55,3	45,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,37	1,86	2,80	10,28	83,43	3,67	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 183-2a	G	VII	55,3	45,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,37	1,86	14,53	50,45	28,86	3,47	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 183-2b	G	VII	55,3	45,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,37	1,86	17,12	56,67	19,55	3,31	3,455	106,865	106,537	216,857	54,21
EA 183-3	G	VII	55,3	45,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,37	1,86	2,78	10,12	83,36	3,64	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 183-3a	G	VII	55,3	45,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,37	1,86	14,15	49,44	30,75	3,49	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 183-3b	G	VII	55,3	45,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,37	1,86	17,12	57,18	20,42	3,34	3,455	106,865	106,537	216,857	54,21
EA 183-4	G	VII	55,3	45,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,37	1,86	2,58	9,73	84,61	3,77	3,455	0,000	0,000	3,455	0,86
EA 183-4a	G	VII	55,3	45,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,37	1,86	14,28	49,57	30,11	3,47	3,455	106,865	0,000	110,320	27,58
EA 183-4b	G	VII	55,3	45,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,37	1,86	16,92	56,45	20,42	3,34	3,455	106,865	106,537	216,857	54,21
EA 183-5	G	VII	55,3	45,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,37	1,86	17,72	58,37	17,38	3,29	3,455	106,865	106,537	216,857	69,21
EA 183-6	G	VII	55,3	45,0	4,0	99,37	0,23	276,48	148,37	1,86	17,64	57,70	16,94	3,27	3,455	106,865	106,537	216,857	84,21
EA 184-1	G	VII	55,6	45,0	6,0	99,37	0,23	276,48	222,56	1,24	2,36	8,87	85,27	3,75	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 184-1a	G	VII	55,6	45,0	6,0	99,37	0,23	276,48	222,56	1,24	11,92	43,42	39,27	3,64	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 184-1b	G	VII	55,6	45,0	6,0	99,37	0,23	276,48	222,56	1,24	15,95	54,41	23,67	3,41	3,455	106,865	106,537	216,857	36,14
EA 184-2	G	VII	55,6	45,0	6,0	99,37	0,23	276,48	222,56	1,24	2,40	9,10	85,27	3,80	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 184-2a	G	VII	55,6	45,0	6,0	99,37	0,23	276,48	222,56	1,24	12,21	44,31	38,15	3,63	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 184-2b	G	VII	55,6	45,0	6,0	99,37	0,23	276,48	222,56	1,24	16,38	55,11	21,76	3,36	3,455	106,865	106,537	216,857	36,14
EA 184-3	G	VII	55,6	45,0	6,0	99,37	0,23	276,48	222,56	1,24	2,40	8,69	85,37	3,62	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 184-3a	G	VII	55,6	45,0	6,0	99,37	0,23	276,48	222,56	1,24	12,40	44,69	37,22	3,60	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 184-3b	G	VII	55,6	45,0	6,0	99,37	0,23	276,48	222,56	1,24	16,39	55,08	21,91	3,36	3,455	106,865	106,537	216,857	36,14

Versuchsnummer	Fliesschema	Probenentnahmestelle	Temperatur nach MR	Badtemperatur von WT nach MR	Volumenstrom DAR-Lösung	DAR-Lösung GC-Flächenprozent	Volumenstrom Methylbromid (MeBr)	Verbrauch von MeBr	Verbrauch von DAR	Äquivalente MeBr zu DAR	HNP GC-Flächenprozent	DAMR GC-Flächenprozent	DAR GC-Flächenprozent	DAMR : HNP-Verhältnis	Volumen nach MR	Volumen nach MR bis nach 1. WT	Volumen vom 1. WT bis nach 2. WT	Gesamtvolumen	Reaktionszeit inklusive Doppelmantelgefäß
			[°C]	[°C]	[ml/min]	[%]	[l/min]	[mmol]	[mmol]		[%]	[%]	[%]		[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[min]
EA 185-1	G	VII	54,5	45,0	6,0	99,02	0,23	276,48	221,76	1,25	1,85	7,19	88,13	3,89	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 185-1a	G	VII	54,5	45,0	6,0	99,02	0,23	276,48	221,76	1,25	12,63	45,10	36,50	3,57	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 185-1b	G	VII	54,5	45,0	6,0	99,02	0,23	276,48	221,76	1,25	15,76	54,38	24,64	3,45	3,455	106,865	106,537	216,857	36,14
EA 185-2	G	VII	54,5	45,0	6,0	99,02	0,23	276,48	221,76	1,25	2,02	7,15	87,58	3,54	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 185-2a	G	VII	54,5	45,0	6,0	99,02	0,23	276,48	221,76	1,25	11,59	43,37	39,82	3,74	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 185-2b	G	VII	54,5	45,0	6,0	99,02	0,23	276,48	221,76	1,25	15,72	55,47	23,23	3,53	3,455	106,865	106,537	216,857	36,14
EA 185-3	G	VII	54,5	45,0	6,0	99,02	0,23	276,48	221,76	1,25	1,84	6,75	88,02	3,67	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 185-3a	G	VII	54,5	45,0	6,0	99,02	0,23	276,48	221,76	1,25	10,76	41,46	42,59	3,85	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 185-3b	G	VII	54,5	45,0	6,0	99,02	0,23	276,48	221,76	1,25	15,65	56,00	23,22	3,58	3,455	106,865	106,537	216,857	36,14
EA 185-4	G	VII	54,5	45,0	6,0	99,02	0,23	276,48	221,76	1,25	2,18	8,20	86,07	3,77	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 185-4a	G	VII	54,5	45,0	6,0	99,02	0,23	276,48	221,76	1,25	12,12	45,64	37,00	3,76	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 185-4b	G	VII	54,5	45,0	6,0	99,02	0,23	276,48	221,76	1,25	15,32	55,18	23,87	3,60	3,455	106,865	106,537	216,857	36,14
EA 185-5	G	VII	54,5	45,0	6,0	99,02	0,23	276,48	221,76	1,25	16,79	58,00	18,72	3,45	3,455	106,865	106,537	216,857	51,14
EA 185-6	G	VII	54,5	45,0	6,0	99,02	0,23	276,48	221,76	1,25	16,69	57,87	18,67	3,47	3,455	106,865	106,537	216,857	66,14
EA 187-1	G	VII	55,6	45,0	7,0	99,23	0,23	276,48	259,28	1,07	2,05	7,48	86,26	3,65	3,455	0,000	0,000	3,455	0,49
EA 187-1a	G	VII	55,6	45,0	7,0	99,23	0,23	276,48	259,28	1,07	10,74	40,89	43,36	3,81	3,455	106,865	0,000	110,320	15,76
EA 187-1b	G	VII	55,6	45,0	7,0	99,23	0,23	276,48	259,28	1,07	15,01	52,75	25,43	3,51	3,455	106,865	106,537	216,857	30,98
EA 187-2	G	VII	55,6	45,0	7,0	99,23	0,23	276,48	259,28	1,07	1,86	6,99	87,25	3,76	3,455	0,000	0,000	3,455	0,49
EA 187-2a	G	VII	55,6	45,0	7,0	99,23	0,23	276,48	259,28	1,07	10,50	39,94	44,42	3,80	3,455	106,865	0,000	110,320	15,76
EA 187-2b	G	VII	55,6	45,0	7,0	99,23	0,23	276,48	259,28	1,07	14,87	52,47	25,82	3,53	3,455	106,865	106,537	216,857	30,98
EA 187-3	G	VII	55,6	45,0	7,0	99,23	0,23	276,48	259,28	1,07	1,83	6,66	87,52	3,64	3,455	0,000	0,000	3,455	0,49
EA 187-3a	G	VII	55,6	45,0	7,0	99,23	0,23	276,48	259,28	1,07	10,57	40,07	43,39	3,79	3,455	106,865	0,000	110,320	15,76
EA 187-3b	G	VII	55,6	45,0	7,0	99,23	0,23	276,48	259,28	1,07	14,94	52,62	25,26	3,52	3,455	106,865	106,537	216,857	30,98
EA 187-4	G	VII	55,6	45,0	7,0	99,23	0,23	276,48	259,28	1,07	1,78	6,55	87,92	3,68	3,455	0,000	0,000	3,455	0,49
EA 187-4a	G	VII	55,6	45,0	7,0	99,23	0,23	276,48	259,28	1,07	10,51	40,04	44,05	3,81	3,455	106,865	0,000	110,320	15,76
EA 187-4b	G	VII	55,6	45,0	7,0	99,23	0,23	276,48	259,28	1,07	15,05	52,82	26,11	3,51	3,455	106,865	106,537	216,857	30,98
EA 187-5	G	VII	55,6	45,0	7,0	99,23	0,23	276,48	259,28	1,07	15,79	54,96	22,27	3,48	3,455	106,865	106,537	216,857	45,98
EA 187-6	G	VII	55,6	45,0	7,0	99,23	0,23	276,48	259,28	1,07	15,83	54,88	21,85	3,47	3,455	106,865	106,537	216,857	60,98
EA 188-1	G	VII	56,1	45,0	6,0	99,23	0,23	276,48	222,24	1,24	2,03	7,26	86,93	3,57	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 188-1a	G	VII	56,1	45,0	6,0	99,23	0,23	276,48	222,24	1,24	10,93	41,20	42,04	3,77	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 188-1b	G	VII	56,1	45,0	6,0	99,23	0,23	276,48	222,24	1,24	15,88	55,28	22,02	3,48	3,455	106,865	106,537	216,857	36,14
EA 188-2	G	VII	56,1	45,0	6,0	99,23	0,23	276,48	222,24	1,24	1,97	7,15	87,09	3,63	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 188-2a	G	VII	56,1	45,0	6,0	99,23	0,23	276,48	222,24	1,24	11,88	44,07	38,79	3,71	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 188-2b	G	VII	56,1	45,0	6,0	99,23	0,23	276,48	222,24	1,24	15,94	55,58	21,07	3,49	3,455	106,865	106,537	216,857	36,14
EA 188-3	G	VII	56,1	45,0	6,0	99,23	0,23	276,48	222,24	1,24	2,08	7,77	86,39	3,73	3,455	0,000	0,000	3,455	0,58
EA 188-3a	G	VII	56,1	45,0	6,0	99,23	0,23	276,48	222,24	1,24	11,40	42,31	40,38	3,71	3,455	106,865	0,000	110,320	18,39
EA 188-3b	G	VII	56,1	45,0	6,0	99,23	0,23	276,48	222,24	1,24	15,20	52,77	24,04	3,47	3,455	106,865	106,537	216,857	36,14

Versuchsnummer	Flißschema	Probenentnahmestelle	Temperatur nach MR	Badtemperatur von WT nach MR	Volumenstrom DAR-Lösung	DAR-Lösung GC-Flächenprozent	Volumenstrom Methylbromid (MeBr)	Verbrauch von MeBr	Verbrauch von DAR	Äquivalente MeBr zu DAR	HNP GC-Flächenprozent	DAMR GC-Flächenprozent	DAR GC-Flächenprozent	DAMR : HNP-Verhältnis	Volumen nach MR	Volumen nach MR bis nach 1. WT	Volumen vom 1. WT bis nach 2. WT	Gesamtvolumen	Reaktionszeit inklusive Doppelmantelgefäß
			[°C]	[°C]	[ml/min]	[%]	[l/min]	[mmol]	[mmol]		[%]	[%]	[%]		[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[min]
EA 189-1	H	VIII	62,1	45,0	7,0	98,66	0,23	276,48	257,80	1,07	19,05	45,95	28,57	2,41	63,612	0,000	0,000	63,612	9,09
EA 189-1a	H	VIII	62,1	45,0	7,0	98,66	0,23	276,48	257,80	1,07	19,83	49,77	24,88	2,51	63,612	112,118	0,000	175,730	25,10
EA 189-1b	H	VIII	62,1	45,0	7,0	98,66	0,23	276,48	257,80	1,07	19,50	47,20	22,43	2,42	63,612	112,118	106,537	282,267	40,32
EA 189-2	H	VIII	62,1	45,0	7,0	98,66	0,23	276,48	257,80	1,07	19,25	47,10	28,25	2,45	63,612	0,000	0,000	63,612	9,09
EA 189-2a	H	VIII	62,1	45,0	7,0	98,66	0,23	276,48	257,80	1,07	19,63	49,07	24,80	2,50	63,612	112,118	0,000	175,730	25,10
EA 189-2b	H	VIII	62,1	45,0	7,0	98,66	0,23	276,48	257,80	1,07	21,22	52,80	19,36	2,49	63,612	112,118	106,537	282,267	40,32
EA 189-3	H	VIII	62,1	45,0	7,0	98,66	0,23	276,48	257,80	1,07	17,68	44,71	32,50	2,53	63,612	0,000	0,000	63,612	9,09
EA 189-3a	H	VIII	62,1	45,0	7,0	98,66	0,23	276,48	257,80	1,07	20,19	49,36	24,40	2,44	63,612	112,118	0,000	175,730	25,10
EA 189-3b	H	VIII	62,1	45,0	7,0	98,66	0,23	276,48	257,80	1,07	21,22	51,79	20,15	2,44	63,612	112,118	106,537	282,267	40,32
EA 189-4	H	VIII	62,1	45,0	7,0	98,66	0,23	276,48	257,80	1,07	17,35	43,29	33,44	2,49	63,612	0,000	0,000	63,612	9,09
EA 189-4a	H	VIII	62,1	45,0	7,0	98,66	0,23	276,48	257,80	1,07	20,73	50,21	22,76	2,42	63,612	112,118	0,000	175,730	25,10
EA 189-4b	H	VIII	62,1	45,0	7,0	98,66	0,23	276,48	257,80	1,07	21,01	51,73	20,79	2,46	63,612	112,118	106,537	282,267	40,32
EA 189-5	H	VIII	62,1	45,0	7,0	98,66	0,23	276,48	257,80	1,07	21,61	52,97	18,73	2,45	63,612	112,118	106,537	282,267	55,32
EA 189-6	H	VIII	62,1	45,0	7,0	98,66	0,23	276,48	257,80	1,07	21,60	52,89	17,88	2,45	63,612	112,118	106,537	282,267	70,32
EA 191-1	H	VIII	54,2	45,0	7,0	97,53	0,23	276,48	254,89	1,08	18,05	48,08	27,57	2,66	63,612	0,000	0,000	63,612	9,09
EA 191-1a	H	VIII	54,2	45,0	7,0	97,53	0,23	276,48	254,89	1,08	19,16	51,85	22,08	2,71	63,612	112,118	0,000	175,730	25,10
EA 191-1b	H	VIII	54,2	45,0	7,0	97,53	0,23	276,48	254,89	1,08	20,13	52,94	20,34	2,63	63,612	112,118	106,537	282,267	40,32
EA 191-2	H	VIII	54,2	45,0	7,0	97,53	0,23	276,48	254,89	1,08	17,00	46,80	29,35	2,75	63,612	0,000	0,000	63,612	9,09
EA 191-2a	H	VIII	54,2	45,0	7,0	97,53	0,23	276,48	254,89	1,08	19,17	51,96	22,53	2,71	63,612	112,118	0,000	175,730	25,10
EA 191-2b	H	VIII	54,2	45,0	7,0	97,53	0,23	276,48	254,89	1,08	20,34	54,26	18,45	2,67	63,612	112,118	106,537	282,267	40,32
EA 191-3	H	VIII	54,2	45,0	7,0	97,53	0,23	276,48	254,89	1,08	17,18	47,48	29,32	2,76	63,612	0,000	0,000	63,612	9,09
EA 191-3a	H	VIII	54,2	45,0	7,0	97,53	0,23	276,48	254,89	1,08	18,73	51,32	22,89	2,74	63,612	112,118	0,000	175,730	25,10
EA 191-3b	H	VIII	54,2	45,0	7,0	97,53	0,23	276,48	254,89	1,08	20,19	54,34	18,73	2,69	63,612	112,118	106,537	282,267	40,32
EA 191-4	H	VIII	54,2	45,0	7,0	97,53	0,23	276,48	254,89	1,08	17,22	47,23	29,86	2,74	63,612	0,000	0,000	63,612	9,09
EA 191-4a	H	VIII	54,2	45,0	7,0	97,53	0,23	276,48	254,89	1,08	19,29	52,16	21,31	2,70	63,612	112,118	0,000	175,730	25,10
EA 191-4b	H	VIII	54,2	45,0	7,0	97,53	0,23	276,48	254,89	1,08	20,35	54,50	17,67	2,68	63,612	112,118	106,537	282,267	40,32
EA 191-5	H	VIII	54,2	45,0	7,0	97,53	0,23	276,48	254,89	1,08	20,55	55,26	17,11	2,69	63,612	112,118	106,537	282,267	55,32
EA 191-6	H	VIII	54,2	45,0	7,0	97,53	0,23	276,48	254,89	1,08	20,76	55,88	16,36	2,69	63,612	112,118	106,537	282,267	70,32
EA 192-1	H	VIII	53,0	45,0	4,0	97,53	0,23	276,48	145,65	1,90	19,80	51,03	22,39	2,58	63,612	0,000	0,000	63,612	15,90
EA 192-1a	H	VIII	53,0	45,0	4,0	97,53	0,23	276,48	145,65	1,90	20,79	53,55	18,47	2,58	63,612	112,118	0,000	175,730	43,93
EA 192-1b	H	VIII	53,0	45,0	4,0	97,53	0,23	276,48	145,65	1,90	21,61	55,89	15,24	2,59	63,612	112,118	106,537	282,267	70,57
EA 192-2	H	VIII	53,0	45,0	4,0	97,53	0,23	276,48	145,65	1,90	15,63	43,50	34,55	2,78	63,612	0,000	0,000	63,612	15,90
EA 192-2a	H	VIII	53,0	45,0	4,0	97,53	0,23	276,48	145,65	1,90	21,08	54,24	17,93	2,57	63,612	112,118	0,000	175,730	43,93
EA 192-2b	H	VIII	53,0	45,0	4,0	97,53	0,23	276,48	145,65	1,90	21,68	54,68	15,61	2,52	63,612	112,118	106,537	282,267	70,57
EA 192-3	H	VIII	53,0	45,0	4,0	97,53	0,23	276,48	145,65	1,90	19,51	51,25	22,57	2,63	63,612	0,000	0,000	63,612	15,90
EA 192-3a	H	VIII	53,0	45,0	4,0	97,53	0,23	276,48	145,65	1,90	20,90	52,91	18,37	2,53	63,612	112,118	0,000	175,730	43,93
EA 192-3b	H	VIII	53,0	45,0	4,0	97,53	0,23	276,48	145,65	1,90	20,20	52,95	19,82	2,62	63,612	112,118	106,537	282,267	70,57

Versuchsnummer	Fliesschema	Probenentnahmestelle	Temperatur nach MR	Badtemperatur von WT nach MR	Volumenstrom DAR-Lösung	DAR-Lösung CC-Flächenprozent	Volumenstrom Methylbromid (MeBr)	Verbrauch von MeBr	Verbrauch von DAR	Äquivalente MeBr zu DAR	HNP CC-Flächenprozent	DAMR CC-Flächenprozent	DAR CC-Flächenprozent	DAMR : HNP-Verhältnis	Volumen nach MR	Volumen nach MR bis nach 1. WT	Volumen vom 1. WT bis nach 2. WT	Gesamtvolumen	Reaktionszeit inklusive Doppelmantelgefäß
			[°C]	[°C]	[ml/min]	[%]	[l/min]	[mmol]	[mmol]		[%]	[%]	[%]		[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[min]
EA 193-1	H	VIII	58,8	45,0	6,0	99,17	0,23	276,48	222,15	1,24	17,53	48,83	27,72	2,79	63,612	0,000	0,000	63,612	10,60
EA 193-1a	H	VIII	58,8	45,0	6,0	99,17	0,23	276,48	222,15	1,24	18,99	53,40	21,37	2,81	63,612	112,118	0,000	175,730	29,29
EA 193-1b	H	VIII	58,8	45,0	6,0	99,17	0,23	276,48	222,15	1,24	20,06	55,27	17,67	2,76	63,612	112,118	106,537	282,267	47,04
EA 193-2	H	VIII	58,8	45,0	6,0	99,17	0,23	276,48	222,15	1,24	18,22	49,93	26,50	2,74	63,612	0,000	0,000	63,612	10,60
EA 193-2a	H	VIII	58,8	45,0	6,0	99,17	0,23	276,48	222,15	1,24	19,11	53,44	21,16	2,80	63,612	112,118	0,000	175,730	29,29
EA 193-2b	H	VIII	58,8	45,0	6,0	99,17	0,23	276,48	222,15	1,24	19,92	55,52	17,63	2,79	63,612	112,118	106,537	282,267	47,04
EA 193-3	H	VIII	58,8	45,0	6,0	99,17	0,23	276,48	222,15	1,24	17,38	48,86	27,73	2,81	63,612	0,000	0,000	63,612	10,60
EA 193-3a	H	VIII	58,8	45,0	6,0	99,17	0,23	276,48	222,15	1,24	19,05	53,19	21,25	2,79	63,612	112,118	0,000	175,730	29,29
EA 193-3b	H	VIII	58,8	45,0	6,0	99,17	0,23	276,48	222,15	1,24	20,89	57,07	14,93	2,73	63,612	112,118	106,537	282,267	47,04
EA 193-4	H	VIII	58,8	45,0	6,0	99,17	0,23	276,48	222,15	1,24	17,73	48,30	27,86	2,72	63,612	0,000	0,000	63,612	10,60
EA 193-4a	H	VIII	58,8	45,0	6,0	99,17	0,23	276,48	222,15	1,24	19,25	53,96	20,64	2,80	63,612	112,118	0,000	175,730	29,29
EA 193-4b	H	VIII	58,8	45,0	6,0	99,17	0,23	276,48	222,15	1,24	20,26	55,32	17,37	2,73	63,612	112,118	106,537	282,267	47,04
EA 193-5	H	VIII	58,8	45,0	6,0	99,17	0,23	276,48	222,15	1,24	20,36	56,13	16,06	2,76	63,612	112,118	106,537	282,267	62,04
EA 193-6	H	VIII	58,8	45,0	6,0	99,17	0,23	276,48	222,15	1,24	20,26	56,03	16,02	2,77	63,612	112,118	106,537	282,267	77,04
EA 195-1	H	VIII	45,7	45,0	7,0	99,19	0,23	276,48	259,25	1,07	14,18	46,00	34,02	3,24	63,612	0,000	0,000	63,612	9,09
EA 195-1a	H	VIII	45,7	45,0	7,0	99,19	0,23	276,48	259,25	1,07	17,33	54,43	21,65	3,14	63,612	112,118	0,000	175,730	25,10
EA 195-1b	H	VIII	45,7	45,0	7,0	99,19	0,23	276,48	259,25	1,07	18,15	56,95	18,41	3,14	63,612	112,118	106,537	282,267	40,32
EA 195-2	H	VIII	45,7	45,0	7,0	99,19	0,23	276,48	259,25	1,07	14,26	46,69	33,27	3,27	63,612	0,000	0,000	63,612	9,09
EA 195-2a	H	VIII	45,7	45,0	7,0	99,19	0,23	276,48	259,25	1,07	16,23	52,42	24,84	3,23	63,612	112,118	0,000	175,730	25,10
EA 195-2b	H	VIII	45,7	45,0	7,0	99,19	0,23	276,48	259,25	1,07	17,91	56,47	19,13	3,15	63,612	112,118	106,537	282,267	40,32
EA 195-3	H	VIII	45,7	45,0	7,0	99,19	0,23	276,48	259,25	1,07	13,85	46,24	34,26	3,34	63,612	0,000	0,000	63,612	9,09
EA 195-3a	H	VIII	45,7	45,0	7,0	99,19	0,23	276,48	259,25	1,07	16,90	53,95	23,26	3,19	63,612	112,118	0,000	175,730	25,10
EA 195-3b	H	VIII	45,7	45,0	7,0	99,19	0,23	276,48	259,25	1,07	17,94	56,56	18,96	3,15	63,612	112,118	106,537	282,267	40,32
EA 195-4	H	VIII	45,7	45,0	7,0	99,19	0,23	276,48	259,25	1,07	13,85	46,20	34,71	3,34	63,612	0,000	0,000	63,612	9,09
EA 195-4a	H	VIII	45,7	45,0	7,0	99,19	0,23	276,48	259,25	1,07	16,50	53,14	24,15	3,22	63,612	112,118	0,000	175,730	25,10
EA 195-4b	H	VIII	45,7	45,0	7,0	99,19	0,23	276,48	259,25	1,07	18,05	56,77	19,82	3,14	63,612	112,118	106,537	282,267	40,32
EA 195-5	H	VIII	45,7	45,0	7,0	99,19	0,23	276,48	259,25	1,07	18,67	58,00	16,27	3,11	63,612	112,118	106,537	282,267	55,32
EA 195-6	H	VIII	45,7	45,0	7,0	99,19	0,23	276,48	259,25	1,07	18,67	58,12	16,26	3,11	63,612	112,118	106,537	282,267	70,32
EA 196-1	H	VIII	44,7	45,0	4,0	99,19	0,23	276,48	148,15	1,87	15,22	49,78	30,16	3,27	63,612	0,000	0,000	63,612	15,90
EA 196-1a	H	VIII	44,7	45,0	4,0	99,19	0,23	276,48	148,15	1,87	18,27	56,26	18,98	3,08	63,612	112,118	0,000	175,730	43,93
EA 196-1b	H	VIII	44,7	45,0	4,0	99,19	0,23	276,48	148,15	1,87	18,83	57,84	16,88	3,07	63,612	112,118	106,537	282,267	70,57
EA 196-2	H	VIII	44,7	45,0	4,0	99,19	0,23	276,48	148,15	1,87	14,95	48,93	30,48	3,27	63,612	0,000	0,000	63,612	15,90
EA 196-2a	H	VIII	44,7	45,0	4,0	99,19	0,23	276,48	148,15	1,87	18,01	55,81	19,72	3,10	63,612	112,118	0,000	175,730	43,93
EA 196-2b	H	VIII	44,7	45,0	4,0	99,19	0,23	276,48	148,15	1,87	18,84	58,06	16,93	3,08	63,612	112,118	106,537	282,267	70,57
EA 196-3	H	VIII	44,7	45,0	4,0	99,19	0,23	276,48	148,15	1,87	17,09	53,13	23,49	3,11	63,612	0,000	0,000	63,612	15,90
EA 196-3a	H	VIII	44,7	45,0	4,0	99,19	0,23	276,48	148,15	1,87	18,31	56,57	18,67	3,09	63,612	112,118	0,000	175,730	43,93
EA 196-3b	H	VIII	44,7	45,0	4,0	99,19	0,23	276,48	148,15	1,87	19,17	58,11	16,19	3,03	63,612	112,118	106,537	282,267	70,57

Versuchsnummer	Fliesschema	Probenentnahmestelle	Temperatur nach MIR	Badtemperatur von WT nach MIR	Volumenstrom DAR-Lösung	DAR-Lösung CC-Flächenprozent	Volumenstrom Methylbromid (MeBr)	Verbrauch von MeBr	Verbrauch von DAR	Äquivalente MeBr zu DAR	HNP CC-Flächenprozent	DAMR CC-Flächenprozent	DAR CC-Flächenprozent	DAMR : HNP-Verhältnis	Volumen nach MIR	Volumen nach MR bis nach 1. WT	Volumen vom 1. WT bis nach 2. WT	Gesamtvolumen	Reaktionszeit inklusive Doppelmantelgefäß
			[°C]	[°C]	[ml/min]	[%]	[l/min]	[mmol]	[mmol]		[%]	[%]	[%]		[ml]	[ml]	[ml]	[ml]	[min]
EA 197-1	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	13,10	46,34	37,10	3,54	63,612	0,000	0,000	63,612	10,60
EA 197-1a	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	14,99	52,74	26,96	3,52	63,612	112,118	0,000	175,730	29,29
EA 197-1b	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	17,51	57,67	19,01	3,29	63,612	112,118	106,537	282,267	47,04
EA 197-2	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	13,32	45,22	36,19	3,39	63,612	0,000	0,000	63,612	10,60
EA 197-2a	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	15,63	53,76	25,21	3,44	63,612	112,118	0,000	175,730	29,29
EA 197-2b	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	16,35	56,52	22,06	3,46	63,612	112,118	106,537	282,267	47,04
EA 197-3	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	13,11	45,78	36,00	3,49	63,612	0,000	0,000	63,612	10,60
EA 197-3a	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	16,73	55,07	22,30	3,29	63,612	112,118	0,000	175,730	29,29
EA 197-3b	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	16,44	55,58	21,01	3,38	63,612	112,118	106,537	282,267	47,04
EA 197-4	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	9,25	35,63	50,88	3,85	63,612	0,000	0,000	63,612	10,60
EA 197-4a	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	15,66	54,58	24,70	3,49	63,612	112,118	0,000	175,730	29,29
EA 197-4b	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	18,04	59,83	16,68	3,32	63,612	112,118	106,537	282,267	47,04
EA 197-5	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	17,48	57,90	17,89	3,31	63,612	112,118	106,537	282,267	62,04
EA 197-6	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	17,48	58,11	18,02	3,32	63,612	112,118	106,537	282,267	77,04
EA 198-1	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	15,42	51,11	28,07	3,31	63,612	0,000	0,000	63,612	10,60
EA 198-1a	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	16,84	56,36	21,16	3,35	63,612	112,118	0,000	175,730	29,29
EA 198-1b	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	18,25	59,08	16,36	3,24	63,612	112,118	106,537	282,267	47,04
EA 198-2	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	14,67	50,07	30,29	3,41	63,612	0,000	0,000	63,612	10,60
EA 198-2a	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	16,48	56,54	21,52	3,43	63,612	112,118	0,000	175,730	29,29
EA 198-2b	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	17,71	60,02	17,45	3,39	63,612	112,118	106,537	282,267	47,04
EA 198-3	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	9,76	35,37	48,76	3,62	63,612	0,000	0,000	63,612	10,60
EA 198-3a	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	14,46	50,58	29,29	3,50	63,612	112,118	0,000	175,730	29,29
EA 198-3b	H	VIII	45,2	45,0	6,0	99,18	0,23	276,48	222,21	1,24	16,53	57,98	22,01	3,51	63,612	112,118	106,537	282,267	47,04
EA 200-1	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	14,96	50,16	29,32	3,35	63,612	0,000	0,000	63,612	10,60
EA 200-1a	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	17,29	57,62	19,06	3,33	63,612	112,118	0,000	175,730	29,29
EA 200-1b	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	18,03	59,11	16,38	3,28	63,612	112,118	106,537	282,267	47,04
EA 200-2	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	13,26	45,94	35,30	3,46	63,612	0,000	0,000	63,612	10,60
EA 200-2a	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	17,22	57,03	19,62	3,31	63,612	112,118	0,000	175,730	29,29
EA 200-2b	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	17,99	58,75	16,84	3,27	63,612	112,118	106,537	282,267	47,04
EA 200-3	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	13,87	47,81	33,38	3,45	63,612	0,000	0,000	63,612	10,60
EA 200-3a	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	17,47	57,24	19,24	3,28	63,612	112,118	0,000	175,730	29,29
EA 200-3b	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	18,06	58,87	17,21	3,26	63,612	112,118	106,537	282,267	47,04
EA 200-4	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	15,39	51,51	27,54	3,35	63,612	0,000	0,000	63,612	10,60
EA 200-4a	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	17,26	56,88	19,77	3,30	63,612	112,118	0,000	175,730	29,29
EA 200-4b	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	17,97	58,22	17,46	3,24	63,612	112,118	106,537	282,267	47,04
EA 200-5	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	18,28	58,98	15,27	3,23	63,612	112,118	106,537	282,267	62,04
EA 200-6	H	VIII	45,3	45,0	6,0	99,21	0,23	276,48	222,25	1,24	18,36	59,08	15,18	3,22	63,612	112,118	106,537	282,267	77,04

Tabelle 34: ausgewertete Versuche

Versuchsnummer	Bemerkung	Gegenmaßnahme
EA 94	Ohne Methylbromid	keine
EA 99	DAR-Pumpe defekt, Kaliumsalz des DARs fiel aus	Spülen der Versuchsanlage mit 1L-5 Gew. % KOH-Lösung und 1L-dest. Wasser
EA 109	DAR-Lösung fiel aus	WT isoliert
EA 118	Rotameter funktioniert nicht	Ausbau und Reinigung der Anlage
EA 120	Rotameter funktioniert nicht	Ausbau und Reinigung der Anlage
EA 124	Methylbromid als Flüssigkeit bis zum Rotameter, bei Gas-Flüssig-Anlage	Rotameterkugel sitzt fest, ausgebaut und gereinigt
EA 126	Siehe Versuchsnummer EA 124	Siehe Versuchsnummer EA 124
EA 127	Rotameter funktioniert nicht, siehe oben	Rotameter wurde ausgebaut und gereinigt
EA 140	DAR-Lösung fehlt	keine
EA 147	Methylbromid als Flüssigkeit bis zum Rotameter, bei Gas-Flüssig-Anlage	WT 3 für Methylbromid wurde eingebaut
EA 172	Kaliumsalz des DARs fiel aus	Methylbromid-Druckflasche wurde, sofort nach Austritt der DAR-Lösung aus dem MR, geöffnet

Tabelle 35: nicht ausgewertete Versuche

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\2-MR\2-MR0156.D

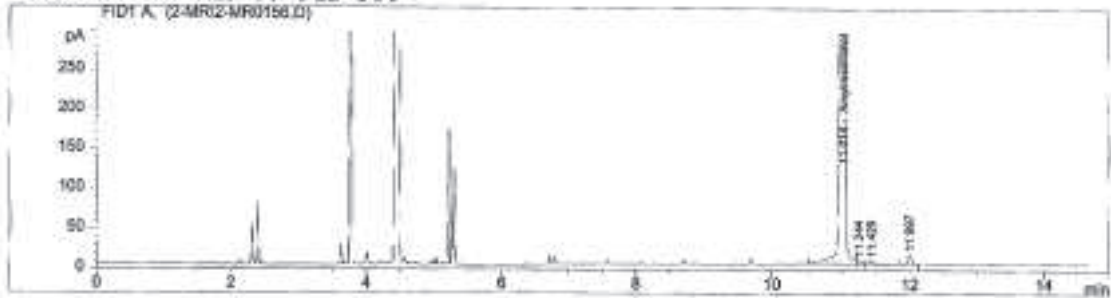
Sample Name: EA 194a

Diamyllösung für Versuche EA 195+196

```

=====
Injection Date : 11.12.08 10:53:52
Sample Name    : EA 194a
Acq. Operator  : Esma
Method         : C:\HPCHEM\1\METHODS\2-MR.M
Last changed  : 04.07.08 06:56:39 by Esma
2-MR:DB-624 30m x 0.32mm x 1.8µm// 60°/2min mit 45°/min-> 260° split 10:1
const.flow 2 ml// FID 300°
=====

```



```

=====
                          Area Percent Report
=====

```

```

Sorted By           : Signal
Calib. Data Modified : 03.07.08 09:57:01
Multiplier          : 1.0000
Dilution            : 1.0000

```

Signal 1: FID1 A.

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %	Name
1	7.139		0.0000	0.00000	0.00000	Resorcinol
2	8.895		0.0000	0.00000	0.00000	unbek. M+ 249 ?
3	9.113		0.0000	0.00000	0.00000	unbek. M+208 ?
4	9.741		0.0000	0.00000	0.00000	isom. Methyl-Diamyl-Resorcin
5	10.245		0.0000	0.00000	0.00000	Methyl-Diamyl-Resorcinol
6	11.014	BV	0.0542	1.20781e4	99.18642	Amylresorcinol

```
Totals :                      1.20781e4  99.1864
```

```
Results obtained with enhanced integrator!
2 Warnings or Errors :
```

```
Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)
Warning : Calibrated compound(s) not found
```

```

=====
*** End of Report ***
=====

```

Instrument 1 11.12.08 11:08:34 Esma

Page 1 of 1

Abbildung 174: GC-Eluationsdiagramm von EA 194a (DAR-Synthese)

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\2-MR\SIG10062.D

Sample Name: EA -195-5

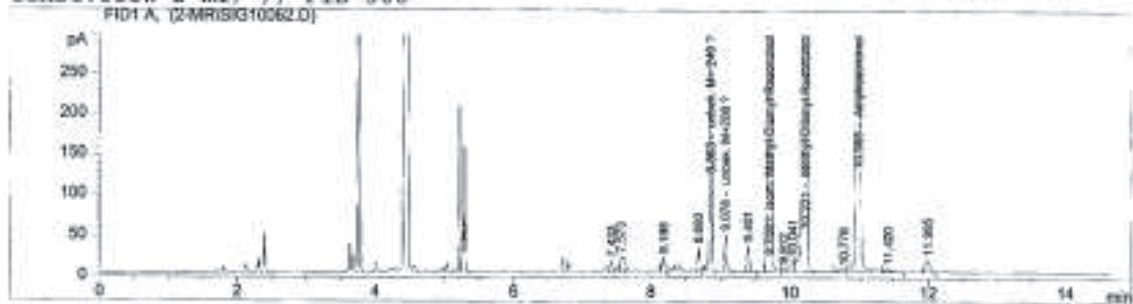
15 Min. Rührzeit im Schmizo

```

=====
Injection Date : 11.12.08 16:34:15          Seq. Line : 13
Sample Name    : EA -195-5                  Vial       : 33
Acq. Operator  : Esma                       Inj        : 1
                                           Inj Volume : 1 µl

Sequence File  : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\2-MR049.S
Method         : C:\HPCHEM\1\METHODS\2-MR.M
Last changed   : 04.07.08 06:56:39 by Esma
2-MR:DB-624 30m x 0.32mm x 1.8µm// 60°/2min mit 45°/min-> 260° split 10:1
const.flow 2 ml/'/'/' FID 300°

```



```

=====
                          Area Percent Report
=====

```

```

Sorted By      :      Signal
Calib. Data Modified : 03.07.08 09:57:01
Multiplier     :      1.0000
Dilution       :      1.0000

```

Signal 1: FID1 A,

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [pA*s]	Area %	Name
1	7.139		0.0000	0.00000	0.00000	Resorcinol
2	8.863	VB	0.0358	616.32080	3.66648	unbek. M+ 249 ?
3	9.078	BP	0.0325	93.74787	0.55770	unbek. M+208 ?
4	9.708	BV	0.0415	3138.89941	18.67325	isom. Methyl-Diamyl-Resorcin
5	10.221	VB	0.0457	9748.79297	57.99537	Methyl-Diamyl-Resorcinol
6	10.985	VV	0.0486	2735.00391	16.27048	Amylresorcinol

```
Totals :                      1.63328e4  97.1633
```

```
Results obtained with enhanced integrator!
2 Warnings or Errors :
```

```
Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)
Warning : Calibrated compound(s) not found
```

```

=====
*** End of Report ***

```

Instrument 1 11.12.08 16:48:56 Esma

Page 1 of 1

Abbildung 175: GC-Eluationsdiagramm von EA 195-5 (DAMR-Synthese)

Deutsche Fassung:
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am 29. Oktober 2009

.....
(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Graz, 29. October 2009

.....
(signature)