

1.	<u>Einleitung</u>	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Stand der Kenntnisse	4
1.2.1	Oxidation mit Halogenen über Halogenhydrine	4
1.2.2	Oxidation mit Peroxidverbindungen in flüssiger Phase	5
1.2.3	Direktoxidation mit Sauerstoff	7
1.3	Aufgabenstellung	15
2.	<u>Grundlagen zur Auswahl und Eingrenzung der Versuchsbedingungen</u>	18
2.1	Allgemeines	18
2.2	Thermodynamische Berechnungen	19
2.2.1	Allgemeines	19
2.2.2	Ermittlung thermodynamischer Daten	19
2.2.3	Freie Standardbildungsenthalpien sowie freie Standardreaktionsenthalpien ausgewählter chemischer Reaktionen	19
2.2.4	Die freie Standardreaktionsenthalpie und die Gleichgewichtskonstante	29
2.2.5	Thermodynamischer Umsatz	29
2.2.6	Zusammenfassung der thermodynamischen Ergebnisse	34
2.3	Grundlagen zur Versuchsplanung und Versuchsauswertung	35
2.4	Regressionsanalyse	41
2.4.1	Bestimmung der Parameterschätzwerte der linearen Regression	41
2.4.2	Modellschwäche und reiner Fehler	45
2.4.3	Prüfung auf Signifikanz der Regression	50
2.4.4	Signifikanz der Regressionskoeffizienten	53
2.4.5	Vertrauensbereiche	55
2.4.6	Optimierung	57

3.	<u>Experimenteller Teil</u>	60
3.1	Versuchsaufbau zur Durchführung der Experimente bei Normaldruck	60
3.2	Vorversuche	64
3.2.1	Qualitative Untersuchung der Kooxidationsneigung verschiedener Flüssigphasen	64
3.2.2	Voruntersuchungen zum Phthalsäurediäthylesterzerfall	66
3.3	Analytische Versuchsauswertung	71
3.3.1	Quantitative Bestimmung des Phthalsäureanhydrids in der Flüssigphase	72
3.3.2	Die gaschromatographische Analyse der Reaktorausgangsprodukte	73
3.3.2.1	Analyse der bei -40° C gasförmigen Fraktion der Reaktorkopfprodukte	73
3.3.2.2	Analyse der bei -40° C kondensierten Fraktion der Reaktorkopfprodukte	76
3.4	Eingrenzung der Versuchsbedingungen	79
3.4.1	Bestimmung der Grenzen des Versuchsplans	79
3.4.2	Berechnung der Arbeitspunkte	82
3.5	Durchführung der Versuche bei Normaldruck	84
3.6	Versuchsaufbau zur Durchführung der Druckversuche	85
3.7	Durchführung der Druckversuche	90
4.	<u>Ergebnisse und Diskussion</u>	91
4.1	Ergebnisse der Versuche bei Normaldruck	91
4.1.1	Ergebnisse der Regressionsrechnung	92
4.1.2	Einfluß der unabhängigen Variablen auf die Zielfunktionen	98
4.1.2.1	Einfluß der Temperatur auf die Zielfunktionen Propylenumsatz, Propylenoxid-Raumzeitausbeute und Propylenoxid-Selektivität	98

4.1.2.2	Einfluß des Propylen-Sauerstoffverhältnisses auf die Zielfunktionen Propylenumsatz, Propylenoxid-Raumzeitausbeute und -Selektivität	103
4.1.2.3	Einfluß des Stickstoffgehaltes des Frischgases auf die Zielfunktionen Propylenumsatz, Propylenoxid-Raumzeitausbeute und -Selektivität	110
4.1.2.4	Einfluß des Gasvolumenstroms auf die Zielfunktionen Propylenumsatz, Propylenoxid-Raumzeitausbeute und -Selektivität	114
4.1.2.5	Einfluß des Volumenstroms der Flüssigphase auf Propylenumsatz, Propylenoxid-Raumzeitausbeute und -Selektivität	121
4.1.3	Optimierung der Zielfunktionen Propylenoxid-Raumzeitausbeute, Propylenoxid-Selektivität und Propylenumsatz	126
4.1.3.1	Optimierung der Raumzeitausbeute an Propylenoxid	126
4.1.3.2	Optimierung der Propylenoxid-Selektivität	127
4.1.3.3	Optimierung des Propylenumsatzes	131
4.1.4	Die Nebenprodukte	135
4.2	Ergebnisse der Druckversuche	144
4.2.1	Die Raumzeitausbeute an Propylenoxid als Funktion des Drucks	146
4.2.2	Propylenumsatz und Propylenoxid-Selektivität als Funktion des Drucks	150
4.2.3	Die Nebenprodukte als Funktion des Drucks	150
5.	<u>Kinetik und Mechanismus der konjugierten Oxidation von Propylen und Acetaldehyd</u>	152
5.1	Allgemeines	152
5.2	Die Kooxidation von Propen und Acetaldehyd	152
5.3	Die Kinetik des oxidativen Phthalsäureesterzerfalls	161

5.3.1	Versuchsdurchführung	161
5.3.2	Versuchsauswertung	162
6.	<u>Simulation des verwendeten Reaktors durch das Modell eines kontinuierlich betriebenen idealen Rührreaktors</u>	166
7.	<u>Der Gesamtprozess</u>	170
8.	<u>Zusammenfassung</u>	177
9.	<u>Symbolverzeichnis</u>	181
10.	<u>Literaturverzeichnis</u>	184
11.	<u>Anhänge</u>	
A	Thermodynamik	213
A I	Thermodynamische Daten	213
A II	Tabellen der thermodynamischen Daten	214
A III	Reaktionsenthalpien und Gleichgewichtskonstanten	218
A IV	Thermodynamischer Umsatz und Gleichgewichtskonstante	223
A V	Programme der thermodynamischen Berechnungen	226
B	Statistische Versuchsauswertung	232
B I	Lösungen der Normalgleichungen mit der normierten empirischen Regressionsfunktion /235/	232
B II	Multiple Regression	234
B III	Signifikanzschranken der Testverteilungen	242
B IV	Optimierung	244

C	Tabellen der gemessenen Werte und der Ergebnisse	247
C I	Meßwerte des Versuchsplans	247
C II	Vorversuche	262
C III	Meßwerte der Zielfunktionen	263
	Modellwerte der Zielfunktionen	269
C IV	Kinetische Messungen	271
C V	Abschätzung der mittleren relativen Fehler der Betriebsvariablen	273