

UNIVERSITÄT STUTTGART  
10. Feb. 2009  
Dissertationsteil

# Nebenreaktionen bei der heterogen katalysierten Reaktivdestillation am Beispiel der Herstellung von Butylacetat

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

Vorgelegt von  
**Dipl.- Ing. Sandra Parada**  
aus Caracas, Venezuela

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse  
Mitberichter: Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Hans-Jörg Bart

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Februar 2009

Institut für Technische Thermodynamik und  
Thermische Verfahrenstechnik  
der Universität Stuttgart

2009

**UB STUTTGART**

10. Feb. 2010

Dissertationenstelle

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik (ITT) der Universität Stuttgart in den Jahren 2001 bis 2006. An dieser Stelle möchte ich allen danken, die die Anfertigung dieser Arbeit ermöglicht haben.

Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse, dem Institutsleiter des ITT und meinem Doktorvater, danke ich herzlich für das in mich gesetzte Vertrauen, die motivierende und freundliche Betreuung, die Ansprechbereitschaft und die fachlichen Anregungen.

Herrn Dr.-Ing. Sergej Blagov danke ich für die hervorragende Betreuung und die kritische Auseinandersetzung mit dem Thema. Er hat mir in allen Phasen mit Rat und Tat zur Seite gestanden.

Für die Betreuung meiner Diplomarbeit gilt mein besonderer Dank Dr.-Ing. Markus Schmitt. Es war ein schwer aber sehr nützlicher Anfang für uns beide. Ohne seine Hilfe und Begleitung wäre der Erfolg der Arbeit nicht möglich gewesen:

Für die wohlwollende finanzielle Förderung meiner Promotion bin ich dem Deutschen Akademischen Austausch-Dienst (DAAD) herzlich dankbar.

Ein Großteil dieser Arbeit wurde durch die Kooperation mit der Fa. Sulzer Chemtech AG durch das Projekt „Nebenreaktionen bei der Reaktivdestillation“ ermöglicht. Bei Dr.-Ing. Peter Moritz, Dr.-Ing. Claudia von Scala und Herrn Oliver Bailer möchte ich mich für die freundschaftliche Zusammenarbeit aufrichtig bedanken.

Für die Unterstützung beim Aufbau des Rieselbettreaktors möchte ich insbesondere Kay Braun danken. Seine wertvolle Mitarbeit bei dem Entwurf und Verbesserungen der Apparatur und seine große Hilfsbereitschaft haben alles viel leichter gemacht.

Eine stark experimentell ausgerichtete Arbeit wie diese ist ohne die Unterstützung von Studienarbeitern, Praktikanten sowie wissenschaftlichen Hilfskräften nicht möglich. Ich möchte mich bei Ekaterina Kolesnikova, Anurag Srivastava, Rafael Blanco, Gabriela Parada, Mila Kostieva, Camilo Idarraga, Antonio Suarez und Tim Blaschke für ihren Einsatz, die geleistete Arbeit und die gute Zusammenarbeit bedanken. Einen Großteil der Chemikalien für die Experimenten habe ich großzügig von der Fa. BASF AG be-

kommen, dafür möchte ich mich herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern Margarita und Alvaro Parada, die mir durch ihre Unterstützung meine Ausbildung erst ermöglicht haben. Der grösste Dank gebührt meinem Mann Aristides Morillo und meinem Sohn Marco Morillo. Aristides, ohne deine emotionelle Unterstützung hätte ich diese Arbeit nicht vollenden können. Marco, deine enge Begleitung während des Zusammenschreibens dieser Dissertation hat mir neue Kräfte gegeben.

Ludwigshafen am Rhein, im Februar 2009

Sandra Parada

# Inhaltsverzeichnis

Vorwort	III
Nomenklatur	VIII
Abstract	XIV
<b>1 Einführung und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1 Reaktivdestillation . . . . .	4
2.1.1 Einleitung . . . . .	4
2.1.2 Vor- und Nachteile der Reaktivdestillation . . . . .	6
2.1.3 Kolonneneinbauten für die Reaktivdestillation . . . . .	9
2.1.4 Fluiddynamik . . . . .	12
2.1.5 Modellierung der Reaktivdestillation . . . . .	16
2.1.6 Butylacetat durch Reaktivdestillation . . . . .	17
2.2 Reaktionssystem . . . . .	21
2.2.1 Hauptreaktion . . . . .	21
2.2.2 Nebenreaktionen . . . . .	22
2.2.3 Thermophysikalische Eigenschaften . . . . .	25
2.2.4 Katalyse . . . . .	26
2.3 Modellierung der Stoffeigenschaften . . . . .	30
2.3.1 Phasengleichgewicht . . . . .	30
2.3.2 Chemisches Gleichgewicht . . . . .	33
2.3.3 Reaktionskinetik . . . . .	36
<b>3 Rohrreaktor – Experimente und Simulation</b>	<b>38</b>
3.1 Versuchsplanung . . . . .	38
3.2 Versuchsaufbau und -durchführung . . . . .	40
3.3 Modellierung des Rohrreaktors . . . . .	43
3.4 Ergebnisse Hauptreaktion . . . . .	44

3.4.1	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	44
3.4.2	Modellierung und Simulation . . . . .	49
3.5	Ergebnisse Nebenreaktionen . . . . .	51
3.5.1	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	51
3.5.2	Modellierung und Simulation . . . . .	65
<b>4</b>	<b>Rieselbettreaktor</b>	<b>73</b>
4.1	Untersuchung der Fluidodynamik . . . . .	74
4.1.1	Versuchsaufbau und -durchführung . . . . .	74
4.1.2	Ergebnisse . . . . .	74
4.2	Reaktionskinetische Untersuchungen . . . . .	77
4.2.1	Versuchsplanung . . . . .	77
4.2.2	Versuchsaufbau . . . . .	77
4.2.3	Versuchsdurchführung . . . . .	81
4.2.4	Das Konzept des Transferfaktors . . . . .	82
4.2.5	Ergebnisse . . . . .	83
<b>5</b>	<b>Reaktivdestillation – Experimente und Simulation</b>	<b>103</b>
5.1	Experimente . . . . .	103
5.1.1	Versuchsplanung . . . . .	103
5.1.2	Versuchsaufbau und -durchführung . . . . .	104
5.1.3	Ergebnisse . . . . .	108
5.2	Simulation . . . . .	121
5.2.1	Simulationsergebnisse Hauptreaktion . . . . .	124
5.2.2	Simulationsergebnisse Nebenreaktionen . . . . .	130
5.2.3	Bildungsrate der Haupt- und Nebenreaktionen . . . . .	140
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>142</b>
<b>A</b>	<b>Gaschromatographische Analyse</b>	<b>145</b>
A.1	Chemikalien . . . . .	145
A.2	Analysemethode . . . . .	146
A.3	Kalibrierung des Gaschromatographen . . . . .	148
<b>B</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>150</b>
B.1	Rohrreaktorexperimente . . . . .	150
B.2	Batchreaktorexperimente . . . . .	171
B.3	Rieselbettreaktorexperimente . . . . .	174
B.4	Reaktivdestillationsexperimente . . . . .	182

---

<b>C Ergänzungen zur Modellierung</b>	<b>199</b>
C.1 Bestimmung der UNIQUAC-Parameter . . . . .	199
C.1.1 Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht . . . . .	199
C.1.2 Flüssig-flüssig Gleichgewicht . . . . .	206
C.2 UNIQUAC-Modell und Parameter . . . . .	212
C.3 Reaktionsgleichgewichtskonstante der Hauptreaktion . . . . .	214
C.4 Anpassung der Reaktionskinetik im Rohrreaktor . . . . .	217
C.5 Transferfaktor der Reaktionskinetik im Rieselbettreaktor . . . . .	220
C.6 Abhängigkeit der Dibutyletherbildung von der Butanolkonzentration . . . . .	221
 Literaturverzeichnis	 224

# Nomenklatur

## Lateinische Buchstaben

$a$	Parameter der Reaktionsgleichgewichtskonstante
$a$	Parameter der Nebenreaktionskinetik
$a_i$	Aktivität der Komponente $i$
$A_i$	Fläche
$A_i$	Parameter der Antoine-Gleichung der Komponente $i$
$A_i$	Parameter der $c_p$ -Gleichung der Komponente $i$
$A_i$	Fläche der Komponente $i$ im Gaschromatogramm
$A_{\text{spez, tr, Kat.}}$	spezifische Oberfläche des trockenen Katalysators
$A_{ij}$	binärer Parameter der UNIQUAC-Gleichung (Komponenten $i$ und $j$ )
$A_{\text{Kat}}$	Querschnittsfläche der Katalysatorschüttung
$A_{\text{Kol}}$	Querschnittsfläche der Leerkolonne
$A_{\text{Rohr}}$	Querschnittsfläche des Leerrohrs
$b$	Parameter der Reaktionsgleichgewichtskonstante
$b$	Parameter der Kalibrierungsfunktion des Gaschromatographen
$B_i$	Parameter der Antoine-Gleichung der Komponente $i$
$B_i$	Parameter der $c_p$ -Gleichung der Komponente $i$
$B_{ij}$	binärer Parameter der UNIQUAC-Gleichung (Komponenten $i$ und $j$ )
$C_i$	Parameter der Antoine-Gleichung der Komponente $i$
$C_i$	Parameter der $c_p$ -Gleichung der Komponente $i$
$C_{ij}$	binärer Parameter der UNIQUAC-Gleichung (Komponenten $i$ und $j$ )
$C_{\text{tr, Kat}}^{H^+}$	Ionaustauschkapazität des trockenen Katalysators
$c_{p, i}$	molare Wärmekapazität der Komponente $i$ bei konstantem Druck
$d$	Durchmesser
$d_{\text{Kat, W}}$	Katalysatorpartikeldurchmesser in Wasserform
$D_i$	Parameter der Antoine-Gleichung der Komponente $i$
$D_i$	Parameter der $c_p$ -Gleichung der Komponente $i$
$E_m$	Aktivierungsenergie der Reaktion $m$

$E_i$	Parameter der Antoine-Gleichung der Komponente $i$
$F$	F-Faktor
$G^E$	Gibbssche Exzessenthalpie
$g$	molare Gibbssche Enthalpie
$h$	molare Enthalpie
$H$	Höhe
$H^+$	Proton
$k_{h,m}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hinreaktion $m$
$k_m^o$	Präexponentieller Faktor der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion $m$
$K_a$	aktivitätsbasierte Gleichgewichtskonstante
$K_x$	molenbrüchenbasierte Gleichgewichtskonstante
$K_\gamma$	Term der aktivitätsbasierten Reaktionsgleichgewichtskonstanten $K_a$
$l_i$	Term in der UNIQUAC-Gleichung (Komponente $i$ )
$m$	Masse
$m_{tr,Kat}$	Masse des trockenen Katalysators
$\dot{m}$	Massenstrom
$M$	Anzahl der Reaktionen
$M$	Molmasse
$n$	Molzahl
$N$	Anzahl der Komponenten
$n_{Kat}^{H^+}$	Anzahl an aktiven Zentren des Katalysators
$p$	Druck
$p_i^s$	Dampfdruck der reinen Komponente $i$
$q_i$	relative Oberfläche des Moleküls $i$ in der UNIQUAC-Gleichung
$\dot{Q}$	Heizleistung
$r_i$	Anzahl der Segmente des Moleküls $i$ in der UNIQUAC-Gleichung
$r_m$	Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion $m$
$R$	universelle Gaskonstante (8,314 J/mol/K)
$s$	molare Entropie
$t$	Temperatur (Celsius-Skala)
$t$	Zeit
$T$	Temperatur (Kelvin-Skala)
$T_{i,IS}$	Kalibrierfaktor der Komponente $i$ bezogen auf den internen Standard
$V$	Volumen
$V_{Kat,i}$	Volumen der Katalysatorschüttung in einer Substanz $i$
$V_{tr,Kat}$	Volumen der trockenen Katalysatorschüttung
$\dot{V}$	Volumenstrom

$\dot{w}_L$	Flüssigkeitsbelastung bezogen auf die Leerquerschnittsfläche des Rohres bzw. der Kolonne
$x_i$	Molanteil der Komponente $i$ in der Flüssigphase
$x_i^m$	Massenanteil der Komponente $i$ in der Flüssigphase
$x_i^*$	transformierter Molanteil der Komponente $i$ in der Flüssigphase
$y_i$	Molanteil der Komponente $i$ in der Gasphase
$z$	Längenkoordinate

## Griechische Buchstaben

$\gamma_i$	Aktivitätskoeffizient der Komponente $i$
$\Delta$	Differenz
$\Delta h_i^\circ$	molare Standardbildungsenthalpie
$\Delta h_R$	molare Reaktionsenthalpie
$\Delta g_R^\circ$	molare Gibbsche Standardreaktionsenthalpie
$\Delta s_R^\circ$	molare Standardreaktionsentropie
$\varepsilon_{Vol,Kat}$	Volumenanteil der Katalysatorschüttung
$\varepsilon_{leer,Kat}$	Leerraumanteil der Katalysatorschüttung
$\varepsilon_{Q,Kat,i}$	Quellungsverhältnis des Katalysators in Komponente $i$
$\vartheta_i$	Oberflächenanteil der Komponente $i$ in der UNIQUAC-Gleichung
$\mu_i$	chemisches Potential der Komponente $i$
$\nu_i$	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente $i$
$\rho$	spezifische Dichte
$\tau$	Verweilzeit
$\tau_{ij}$	binärer Term in der UNIQUAC-Gleichung (Komponenten $i$ und $j$ )
$\varphi_i$	Fugazitätskoeffizient der Komponente $i$
$\psi_i$	Segmentanteil der Komponente $i$ in der UNIQUAC-Gleichung
$\phi$	Transferfaktor der Reaktionskinetik
$\zeta_{Kat,STB}$	Flüssigkeitsverteilung zwischen Katalysatoraschen und Stofftrennblechen in einer Katapak-SP11
$\zeta_{BP,ges}$	Gesamt-Bypassanteil
$\zeta_{BP,STB}$	Stofftrennblechen-Bypassanteil

## Tiefgestellte Indizes

BP	Bypass
DGS	Drahtgewebestruktur
G	Gasphase
ges	gesamt
h	Hinreaktion
<i>i</i>	Komponente <i>i</i>
<i>j</i>	Komponente <i>j</i>
<i>k</i>	Komponente <i>k</i>
Kat	Katalysator bzw. Katalysatorschüttung
Kol	Kolonne
L	Flüssigkeit
<i>m</i>	Reaktion <i>m</i>
<i>P</i>	Poren
<i>ps</i>	pseudo
Rohr	Leerrohr
STB	Stofftrennblech der Katalysatorpackung Katapak-SP11
tr	trocken
Vol	Volumen
W	Wasserform

## Hochgestellte Indizes

' , " , I, II	Phasenbezeichnungen
*	Referenz-, transformierter- oder Grenzzustand
°	Standardzustand
E	Exzess
gas	gasförmig
liq	flüssig
$\pi$	Gesamtzahl der Phasen
rein	Reinstoff
S	im Siedezustand

## Abkürzungen und Akronyme

A46	Amberlyst 46
A48	Amberlyst 48
AcOH	Essigsäure
AD	Analog-Digital
BuAc	<i>n</i> -Butylacetat
BuOH	<i>n</i> -Butanol
But	Butenisomere
<i>n</i> -But	<i>n</i> -Buten
CSTR	Continuous Stirred Tank Reaktor
CT269	Purolite CT269
DA	Digital-Analog
DBE	Dibutylether
DDB	Dortmunder Datenbank
Dest	Destillat
DMSO	Dimethylsulfoxid
ER	Eley-Rideal Modell
HETP	Height Equivalent of a Theoretical Plate
HK	Hauptkomponente
IAA	Isoamylalkohol
IS	interner Standard
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson Modell
m-LHHW	Modifiziertes Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson Modell
LLE	Flüssig-flüssig Gleichgewicht
MS	Massenstromstudie
UNIFAC	UNIversal QUAsichemical Functional Group Activity Coefficients
UNIQUAC	UNIversal QUAsichemical ( $G^E$ Modell)
NTSM	Number of Theoretical Stages per Meter
Org	organische Phase
PH	Pseudohomogenes Modell
RBR	Rieselbettreaktor
RD	Reaktivdestillation bzw. Reaktivdestillationskolonne
RL	Rücklauf
RR	Rohrreaktor
RZ	Reaktionszone
SBBE	<i>sek</i> -Butyl- <i>n</i> -Butylether
<i>s</i> -BuAc	<i>sek</i> -Butylacetat

<i>s</i> -BuOH	<i>sec</i> -Butanol
TS	Temperaturstudie
TS	Trennstufe
VLE	Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht
VR	Vorreaktor
W	Wasser
W	wässrige Phase

## Abstract

Reactive distillation, the integration of reaction and distillation in one single column, has received much attention in the past years as a promising alternative to conventional processes. Especially for equilibrium limited and consecutive reactions, reactive distillation can offer advantages by the direct removal of the reaction products by distillation. Therefore, conversions far beyond equilibrium conversions and higher selectivities can be obtained, leading to significantly lower investment and operating costs. However, in this highly integrated process – especially in the case of heterogeneously catalyzed reactive distillation – side reactions which do not play a role in conventional process may occur. The mitigation of the side reactions is a key issue in the design of reactive distillation processes and often decides if reactive distillation can be used in practice.

The main topic of the present work is therefore the study of the esterification to *n*-butyl acetate – as an example – with focus on side reactions by heterogeneously catalyzed reactive distillation. The most important side reactions in the production of *n*-butyl acetate are the self-condensation of *n*-butanol (leading to the formation of di-butyl ether and water), the dehydration of *n*-butanol (leading to butene isomers and water), and the cleavage of *n*-butyl acetate (leading to butene isomers and acetic acid). This work reports on both comprehensive experiments and simulation studies. The experimental part includes kinetic experiments in an isothermal fixed-bed tubular reactor and in a trickle bed reactor, as well as reactive distillation experiments in a laboratory scale column (diameter 50 mm). Three ion exchange resin catalysts with a similar matrix but different sulfonation forms are compared: Purolite CT269 and Amberlyst 48 are fully sulfonated in the gel phase, whereas Amberlyst 46 is only surface-sulfonated. The catalyst was immobilized in the trickle bed reactor and in the reactive distillation column in the structured catalytic packing Katapak-SP11.

Reliable simulation requires a high quality data base. Therefore the knowledge on phase and chemical equilibrium, as well as kinetics of chemical reactions has to be available. The modeling of phase equilibrium was done in a thermodynamically consistent way based on the UNIQUAC model. The quality of the description of phase equilibrium using this model was evaluated using literature data. For the esterification to *n*-butyl

acetate, the temperature dependent activity-based chemical equilibrium constant was determined based on experimental literature data [66]. The side reactions were modeled as irreversible.

Experiments on reaction kinetics in the fixed-bed tubular reactor (20 for the main and 55 for the side reactions) were carried out at similar conditions as observed in reactive distillation using the three studied catalysts. The experiments show that the esterification takes place mainly on the external surface of the polymer matrix of the catalyst particles whereas side reactions mainly occur inside the polymer matrix of the fully sulfonated catalysts. Therefore, surface-sulfonated catalysts like Amberlyst 46 seem to be very promising for esterification by heterogeneously catalyzed reactive distillation, as they allow for high reaction rates of the main reaction and simultaneously avoid side reactions. Further relevant findings are the influence of the water concentration on the kinetics of the side reactions (the presence of water inhibits side products formation) and the independence of the formation of di-butyl ether on the concentration of *n*-butanol. These facts were taken into account for modeling the kinetics of the side reactions. A pseudohomogeneous model was used to describe the esterification and the side reactions. Very good agreement between model predictions and experimental data was observed.

The transferability of the developed reaction kinetic models to the fluid dynamic conditions in reactive distillation was investigated using a trickle bed reactor that was especially developed for this purpose (diameter 50 mm, effective height 2500 mm), which was filled with the structured catalytic packing Katapak-SP11. The experiments (26 experiments for the main and 15 for the side reactions) were carried out at similar conditions as the experiments in the fixed-bed reactor. The results show that the rates of the esterification and of the side reactions are lower in the trickle bed than in the fixed-bed tubular reactor. In the model, this was described using a lumped transfer factor which takes into account the deviations between both reactors concerning the fluid dynamic behavior. It was shown that the transfer factor depends mainly on the liquid load. The transfer factors between fixed-bed and trickle bed reactor are for the main and side reactions about 0.8-0.9.

Reactive distillation experiments in laboratory scale (column diameter 50 mm, effective height 3000 mm) were carried out in order to validate the simulation model. Butene isomers were detected only in the organic phase of the decanter and in the cooling trap. Contrary to this, di-butyl ether was observed all over the reactive distillation column. To achieve high conversion of the main reaction together with low losses in form of di-butyl ether a conventional reactor followed by a reactive distillation column with a small reaction zone should be used. Both, this arrangement and the normal reactive distillation column, were studied experimentally. The results clearly show that oversized reaction zones lead to very high side product formation and selectivity losses. Furthermore, it

was shown that the use of surface-sulfonated catalysts like Amberlyst 46 is favorable both to achieve high *n*-butanol conversions and to suppress side reactions.

Simulation of the reactive distillation experiments was carried out with an equilibrium stage model. By using the reaction kinetics of the esterification determined in the fixed-bed tubular reactor and a transfer factor  $\phi_{RR \rightarrow RD}$  of 1.0 it was possible to achieve a very good prediction of the experimental data. Regarding the simulation of the side reactions, a good agreement between the experimental concentration of butene isomers and simulation was achieved. For the formation of di-butyl ether, the experiments in the fixed-bed tubular and in the trickle bed reactor show an independence of the rate of formation on the *n*-butanol concentration. Contrary to this, the formation of di-butyl ether in the reactive distillation column shows dependence on the *n*-butanol concentration. Hence, the simulation with the reaction kinetics determined in the fixed bed tubular reactor leads to a strong overestimation of the di-butyl ether concentration. The differences are probably due to the boiling conditions in the reactive distillation column. It was shown that a reaction kinetics model with 1.3 order regarding the concentration of butanol together with a transfer factor  $\phi_{RR \rightarrow RD} = 1.0$  allows a very good reproduction of the di-butyl ether formation in the reactive distillation column.

Regarding the differences between the kinetics of the di-butyl ether formation under boiling conditions and those in liquid phase experiments, this commonly used strategy for reaction kinetics measurement should be critically reviewed in future works. It could be advisable carrying out these experiments e.g. in a stirred tank reactor under boiling conditions and to implement a model for the simulation of the side reaction kinetics that takes into count the distribution of the components between the bulk and the polymer phase.

# 1 Einführung und Aufgabenstellung

Durch die simultane Durchführung von Reaktion und destillativer Stofftrennung können sich gegenüber der sequentiellen Anordnung der Grundoperationen wirtschaftliche Vorteile ergeben. Diese hybride Verfahrensvariante, üblicherweise als Reaktivdestillation (RD) oder Reaktivrektifikation bezeichnet, hat in den letzten Jahren aufgrund ihrer Vorteile starkes Interesse gefunden, sowohl in der Forschung als auch in der industriellen Anwendung. Ein Vorteil des reaktiven Trennprozesses gegenüber herkömmlichen Prozessen liegt, bei geeigneten Reaktionen wie z.B. Veresterungen, in der Einsparung von Apparaten und der damit verbundenen Verringerung der Investitions- und Betriebskosten.

In den meisten Fällen wird die Reaktion dabei katalysiert. Bei der homogen katalysierten oder autokatalytischen Reaktivdestillation findet die Reaktion in der flüssigen Phase statt, in der der Katalysator in einer bestimmten Konzentration vorliegt. Als Katalysatoren werden zum Beispiel Schwefelsäure oder organische Säuren wie Paratoluolsulfonsäure verwendet. Im Gegensatz zur homogen katalysierten Reaktivdestillation liegt bei der heterogen katalysierten der Katalysator als eigene Phase vor, in der Regel in fester Form. Die Reaktion findet an der Flüssig-Fest-Phasengrenze statt. Der Katalysator wird dabei zum Beispiel in Katalysatorpackungen immobilisiert. Die homogen katalysierte Reaktivdestillation wurde schon in den zwanziger Jahren zum ersten Mal beschrieben [12, 13, 14, 15]. Die heterogen katalysierte Reaktivdestillation zeigt gegenüber der homogen katalysierten Variante wichtige Vorteile wie die Vermeidung einer zusätzlichen Katalysatorabtrennung, die Eliminierung von Korrosionsproblemen und die exakte Definition der Reaktionszone. Die Verwendung eines festen Katalysators in der Reaktivdestillationskolonne stellt hohe Anforderungen an die verwendeten Kolonneneinbauten (optimale Bedingungen sowohl für Stofftrennung als auch für Reaktion). Die Fluidynamik ist komplex und unerwartete Nebenreaktionen könnten auftreten [120, 141]. Dies erhöht den Aufwand bei der Auslegung und erschwert die Modellierung und das Scale-up des Apparates.

Während in den herkömmlichen Vesterungsprozessen die Nebenreaktionen normalerweise kein Problem darstellen, sind sie bei heterogen katalysierten Reaktivdestillationsprozessen von Bedeutung. Die Nebenproduktbildung kann sowohl den Reaktionsumsatz als auch die Selektivität und die Produktreinheit negativ beeinflussen. Ein Beispiel für die-

se Problematik ist die Synthese von *n*-Butylacetat (im Folgenden Butylacetat genannt). Bei der Durchführung der Veresterungsreaktion in einer heterogen katalysierten Reaktivdestillationskolonne treten Probleme mit der Einhaltung von Spezifikationen für reines Butylacetat (BuAc) aufgrund von Nebenreaktionen auf [74, 83, 120]. Dabei sind die wichtigsten Nebenreaktionen die Selbst-Kondensation von *n*-Butanol (im Folgenden Butanol genannt) zu Dibutylether (DBE), die Butanol-Dehydrierung und die Butylacetat-Abspaltung zu Butenisomeren (But). Dibutylether und Butylacetat sind schwersiedende Komponenten im betrachteten Stoffsystem (ausführliche Darstellung der thermophysikalischen Eigenschaften des Stoffsystems in Kapitel 2.2.3) und reichern sich im Sumpf der Reaktivdestillationskolonne an. Deshalb stellt Dibutylether eine Verunreinigung des Produktes dar und kann nur innerhalb von gegebenen Qualitätsspezifikationen zugelassen werden.

Ziel dieser Arbeit, die im Rahmen einer Kooperation zwischen dem Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik (ITT) der Universität Stuttgart und der Firma Sulzer Chemtech AG (Schweiz) durchgeführt wird, ist die systematische experimentelle und modellgestützte Untersuchung der Nebenproduktbildung bei der heterogen katalysierten Reaktivdestillation am Beispiel der Butylacetat Synthese.

Voraussetzungen für eine zuverlässige Modellierung und die entsprechende Simulation sind die genaue Kenntnis des Phasengleichgewichts, der Reaktionskinetik von Haupt- und Nebenreaktionen und ihrer Übertragung auf eine mit strukturierten Katalysatorpackungen bestückte Reaktivdestillationskolonne. Zum Aufbau einer thermophysikalischen Stoffdatenbasis werden Literaturdaten zum Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht und Flüssig-flüssig Gleichgewicht sorgfältig geprüft und die Güte ihrer Wiedergabe mit dem UNIQUAC-Modell getestet. Ferner werden reaktionskinetische Untersuchungen der Veresterung zu Butylacetat und der auftretenden Nebenreaktionen in einem Rohrreaktor durchgeführt und mit einem pseudohomogenen Modell modelliert. In einem folgenden Schritt wird getestet, ob bei Kenntnis der im Rohrreaktor ermittelten Kinetik der Haupt- und Nebenreaktionen eine Modellierung der Reaktionskinetik in den Packungselementen möglich ist. Dazu werden in einem im Rahmen dieser Arbeit gebauten Rieseltbettreaktor Messungen zur Kinetik der Veresterung zu Butylacetat und Nebenreaktionen in Packungselementen (Katapak-SP11<sup>1</sup>) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Experimente dienen dazu, den Einfluss der Fluidodynamik auf das Reaktionsverhalten der Haupt- und Nebenreaktionen zu quantifizieren.

Für die Simulation der Butylacetat-Synthese durch heterogen katalysierte Reaktivdestillation unter Verwendung der im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Reaktionskinetik der Haupt- und Nebenreaktionen wird ein Gleichgewichtsstufenmodell verwendet. Zur Validierung des Modells werden umfangreiche Experimente in einer Labor-

<sup>1</sup>Katapak-SP11 ist ein eingetragene Warenzeichen der Sulzer Chemtech AG, Schweiz.

Reaktivdestillationskolonne durchgeführt. Diese Experimente erlauben die Diskussion über den Einfluss verschiedener Betriebsparameter auf die Haupt- und Nebenproduktbildung sowie über die Übertragung der Reaktionskinetik der Haupt- und Nebenreaktionen vom Rohrreaktor auf die Reaktivdestillationskolonne.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Reaktivdestillation

#### 2.1.1 Einleitung

Die klassischen modular aufgebauten Chemieanlagen bestehen im Kern aus einem Reaktor, in dem chemische Stoffumwandlung erfolgt, und einer darauf folgenden Aufarbeitungsstufe, um die Produkte zu gewinnen, Edukte zurückzuführen und Nebenprodukte auszuschleusen. Daneben konnte sich die Kombination von chemischer Reaktion und Stofftrennung in einem Apparat aufgrund ihrer erheblichen Vorteile als Prozessvariante etablieren. Reaktive Trennprozesse wie die Reaktivdestillation [52, 161], die Reaktivabsorption [89, 126], die Reaktivadsorption [30, 115], die Reaktivextraktion [29, 71, 140, 144], die Reaktivkristallisation [11], die Reaktivchromatographie [37, 111, 137], die Reaktivpervaporation [101] und andere [34, 179] sind in der Literatur beschrieben. Einen Überblick über solche Trennprozesse geben zum Beispiel Gaikar und Scharma [49]. Bei all diesen Prozessen kann die dabei erfolgende in-situ Abtrennung von Produkten von Vorteil sein. Andererseits führt die wechselseitige Beeinflussung von Reaktion und Stofftrennung zu einer deutlichen Steigerung der Systemkomplexität.

Wird die chemische Umsetzung simultan mit der Auftrennung des Produktgemisches mittels Destillation durchgeführt, so bezeichnet man dies als Reaktivdestillation oder Reaktivrektifikation. Unter Nutzung der Volatilität der einzelnen Komponenten können die entstehenden Produkte kontinuierlich aus der Reaktionszone abgezogen werden, während andererseits die Edukte gezielt dort angereichert werden. Dies führt zu hohen Reaktionsraten, einer Erhöhung des Umsatzes und dadurch zur Absenkung von Investitions- sowie Betriebskosten.

Wird die chemische Umsetzung simultan mit der Auftrennung des Produktgemisches mittels Destillation durchgeführt, so bezeichnet man dies als Reaktivdestillation oder Reaktivrektifikation. Unter Nutzung der Volatilität der einzelnen Komponenten können die entstehenden Produkte kontinuierlich aus der Reaktionszone abgezogen werden, während andererseits die Edukte gezielt dort angereichert werden. Dies führt zu hohen Reaktionsraten, einer Erhöhung des Umsatzes und dadurch zur Absenkung von

Investitions- sowie Betriebskosten.

Die Reaktivdestillation kann sowohl homogen als auch heterogen katalysiert durchgeführt werden. Die homogen katalysierte Reaktivdestillation hat am Anfang hauptsächlich bei der Herstellung von Acetaten industrielle Anwendung gefunden. In den zwanziger Jahren befasste sich Backhaus [12, 13, 14, 15] mit homogen katalysierten Veresterungsprozessen. 1932 veröffentlichte Keyes [90] eine Zusammenfassung, die das schnell steigende Interesse an dieser Technologie zeigt. Berman et al. [20] untersuchten 1948 die Veresterung zu Dibutylphthalat in einer Reaktivdestillationskolonne. Sehr umfassend wurde die homogen katalysierte Reaktivdestillation in den siebziger Jahren von Hartig und Regner [70] und von Block und Hegner [25] am Verfahren zur Herstellung von Butylacetat und Ethylglycolacetat diskutiert. Die Veresterung von Methanol und Essigsäure wurde erstmals im Jahre 1969 im Pilotanlagenmaßstab durchgeführt [38] und es war auch der Methylacetatprozess, mit dem Eastman Kodak [9, 10] im Jahre 1990 den spektakulärsten Erfolg der Reaktivdestillation erreichte. Andere Beispiele für homogen katalysierte Reaktivdestillationen sind Umesterungen, Verseifungen, Acetalbildungen, Acetalspaltungen und Aldolisierungen [85].

Die ständig wachsende Zahl an wissenschaftlichen Veröffentlichungen und Patenten im Zeitraum von 1970 bis in die heutige Zeit zeigt das große Interesse von Industrie und Forschung an der Reaktivdestillation. 1992 fassten Doherty und Buzad [44] die damals veröffentlichte Literatur zusammen, 2000 stellten Taylor und Krishna [169] eine Aktualisierung zur Verfügung, die mehr als 150 nach 1992 veröffentlichte Referenzen enthält. In den folgenden vier Jahren (Zeitraum von 2000 bis 2004) steigt die Anzahl an Veröffentlichungen auf mehr als 300, wie die Literaturrecherche von Hiwale et al. [74] zeigt. Während die früheren Veröffentlichungen sich mit der homogen katalysierten Reaktivdestillation befassten, beschäftigen sich die aktuelleren überwiegend mit der heterogen katalysierten Verfahrensvariante. Über die Durchführung von heterogen katalysierten Destillationsprozessen wurde erst Anfang der sechziger Jahre das erste Mal von Keller et al. [88] berichtet. Dass die heterogen katalysierte Reaktivdestillation erst vierzig Jahre nach dem homogen katalysierten Prozess angewendet wurde, liegt sowohl an der als Voraussetzung notwendigen Katalysatorentwicklung, als auch an der Notwendigkeit, technische Lösungen zur Katalysatorimmobilisierung zu finden [141]. Mit dem Einsatz einer spiralmäßig gewickelten Katalysator-Gewebetasche [151] kam es zur ersten großindustriellen Anwendung der heterogen katalysierten Reaktivdestillation bei der Produktion von Methyl-*tert*-Butylether (MTBE) [154]. Diese Prozessvariante beschränkt sich auf die Produktion von Benzinzusatzstoffen wie MTBE, *tert*-Amylmethylether (TAME) und Ethyl-*tert*-Butylether (ETBE) [52, 81, 146, 150, 165], Alkylierungs- [39, 147, 153], Umesterungs- [159], Hydratisierungs- [35], Hydrierungs-, Polykondensations-, Oligomerisierungs-, Dimerisierungs- [132], Isomerisierungs- [141]

und Veresterungsprozesse. Krafczyk und Gmehling [98] haben die Veresterung zu Methylacetat im Labormaßstab untersucht. Auf dieser Grundlage wurden weitere Untersuchungen der Methylacetatsynthese von Pöpken et al. [136], Moritz [120] und Steingeweg [156] durchgeführt. Auch zur Hydrolyse von Methylacetat kann die heterogen katalysierte Reaktivdestillation eingesetzt werden, wie Fuchigami [48] als erster experimentell bestätigt hat. Palmer et al. [130], Kim et al. [91], und Moritz et al. [123] haben weitere Verfahren zur Hydrolyse von Methylacetat bei heterogen katalysierter Reaktivdestillation zum Patent angemeldet. Die Veresterung zu Ethylacetat ist ein weiteres Verfahren, bei dem die heterogen katalysierte Reaktivdestillation Anwendung gefunden hat [94, 173]. Schmitt [141, 142] untersuchte die Veresterung zu Hexylacetat durch heterogen katalysierte Reaktivdestillation sowohl im Labor- als auch im Pilotmaßstab. Die in der vorliegenden Arbeit behandelte Synthese von Butylacetat durch heterogen katalysierte Reaktivdestillation wird im Kapitel 2.1.6 detailliert diskutiert.

### 2.1.2 Vor- und Nachteile der Reaktivdestillation

Im Vergleich zum klassischen Prozess mit getrennter Reaktion und nachfolgender Trennung ergeben sich bei Verwendung der Reaktivdestillation verschiedene Vor- bzw. Nachteile [33, 143, 169].

Mögliche Vorteile bei der Anwendung der katalysierten Reaktivdestillation sind:

1. Besonders für gleichgewichtslimitierte Reaktionen, wie zum Beispiel Veresterungen, Umesterungen, Veretherungen, Isomerisierungen und Alkylierungen bietet die Reaktivdestillation durch die direkte rektifikative Entfernung der Produkte die Möglichkeit, die Gleichgewichtslage nach dem Prinzip von Le Chatelier günstig zu verschieben und damit eine Erhöhung des Umsatzes zu erreichen (im Idealfall ist ein vollständiger Umsatz der Edukte möglich) [33, 56, 143].
2. Erhöhung der Selektivität für die gewünschten Produkte durch selektive Entfernung der entstehenden Produkte aus der Reaktionszone und damit mögliche Unterdrückung von unerwünschten Folge- und/oder Parallelreaktionen [33, 44, 77, 162, 169]. Die Reaktivdestillation wurde für die Unterdrückung von Folgereaktionen zum Beispiel bei der Synthese von Cumol aus Propen und Benzol [147] zum Vorteil genutzt. Durch den relativ hohen Benzolgehalt in der Reaktionszone wird die Folgereaktion, die Dimerisierung von Propen, unterdrückt. Bei der Hydrolyse von Ethylenoxid [36] wird die geringe lokale Produktkonzentration zur Vermeidung von Folgereaktionen zu Nutze gemacht: das Produkt Ethylenglykol ist Schwersieder und verlässt die Reaktionszone, wodurch die Bildung von Diethylenglykol minimiert wird. Weitere Beispiele sind die Herstellung von Propylenoxid

aus Propylenchlorhydrin [31, 32], die Oligomerisierung von Alkenen zur Synthese hochwertiger Treibstoffe [78, 152], die Produktion von halogenierten Alkanen durch radikalische Substitution [17], die Herstellung von Tensiden [93] durch Addition langkettiger Alkane an Aromaten und die Isomerisierung von Paraffinen [104]. Die Wahl eines geeigneten Katalysators kann auch unerwünschte Nebenreaktionen vermeiden, wie bei der Methylierung von Toluol mit Methanol zur Produktion der Xylol-Isomere gezeigt wurde [119].

3. Verringerte Recyclingkosten infolge des Einsatzes von nahezu stöchiometrischem Feed bei hohem Reaktionsumsatz [33, 169].
4. Nutzung der *in situ* Reaktionswärme (bei exothermen Reaktionen) zur Stofftrennung und zur Verringerung der Heizleistung [33, 52, 169].
5. Nutzung des Siedezustandes zur einfachen Temperaturregelung des Reaktionssystems durch die Wahl des Betriebsdrucks und die Möglichkeit extrem exotherme Reaktionen zu beherrschen [147]. Dies ist besonders interessant für Alkylierungsreaktionen.
6. Erhöhung der Prozesssicherheit durch Vermeidung von Hot-Spots [33, 52, 56, 169].
7. Vermeidung von Azeotropbildung durch Abreaktion oder destillative Entfernung von azeotropbildenden Komponenten [169]. Dadurch wird die Überwindung von Destillationsgrenzen ermöglicht [16].
8. Verringerter Katalysatorbedarf für den gleichen Umsatzgrad [169].
9. Alle oben genannten Effekte können sich positiv auf die Investitions- und Betriebskosten wirken [10, 33].

Es können sich jedoch auch verschiedene Nachteile bei der Anwendung der Reaktivdestillation ergeben:

1. Prozessbedingungen für die Destillation und die chemische Reaktion müssen zusammenfallen. Die optimalen Bedingungen der Destillation können jedoch weit von den optimalen Bedingungen der Reaktion entfernt sein [33, 169].
2. Geeignete Stoffeigenschaften: Edukte und Produkte müssen geeignete Flüchtigkeiten aufweisen, um eine hohe Konzentration der Edukte und eine niedrige Konzentration der Produkte in der Reaktionszone zu erreichen [33, 169].
3. Aufwändige und komplexe Modellierung wegen des Zusammenspiels von Stofftrennung und chemischer Reaktion [33].

4. Komplexere Kolonnenregelung [102, 164].
5. Das Scale-up von Reaktivdestillationsprozessen von Labor- zu Produktionsmaßstab ist aufgrund Flüssigkeitsverteilungsprobleme sehr komplex [169].
6. Das Zusammenwirken von Reaktion und Destillation kann zu neuen Effekten führen: so können bei einigen Reaktivdestillationen infolge der stark nichtlinearen Phänomene multiple stationäre Zustände und Hysteresen auftreten [36, 68, 82, 118].
7. Nebenreaktionen können, genauso wie vermieden werden [35, 169], auch in unerwünschtem Ausmaß auftreten [83, 133, 142]. Diese Problematik wird im Abschnitt 2.1.6 für die Synthese von Butylacetat durch heterogen katalysierte Reaktivdestillation behandelt.

Neben den genannten allgemeinen Vor- und Nachteilen der Reaktivdestillation gibt es auch Vor- und Nachteile der heterogenen im Vergleich zur homogenen katalysierten Verfahrensvariante. Technische und wirtschaftliche Vorteile der heterogen katalysierten Reaktivdestillation sind:

1. Bei der homogen katalysierten Reaktivdestillation gelingt es nur in wenigen Fällen, den Katalysator hinsichtlich seines Siedepunkts in geeigneter Weise so auszuwählen, dass er unter den Reaktionsbedingungen infolge der Destillationswirkung in der Reaktionszone gehalten wird. In der Regel unterscheidet sich sein Siedepunkt von dem der Reaktanten. Er kann nicht dauerhaft in der Reaktionszone bleiben, sondern wird meist als hochsiedende Substanz mit dem Sumpfprodukt ausgetragen, wo seine Anwesenheit oft zu unerwünschten Produktschädigungen führt [85]. Bei der heterogen katalysierten Reaktivdestillation bleibt der Katalysator in der Reaktionszone immobilisiert. Dadurch entfällt seine Abtrennung [143] und Aufarbeitung und auch die damit verbundenen Kosten und Produktverluste [169].
2. Die Lage der Reaktionszone in einer Kolonne kann exakt definiert werden.
3. Weniger Korrosionsprobleme [143].

Die wichtigsten Einschränkungen der heterogen katalysierten Reaktivdestillation sind:

1. Bei der heterogenen Reaktivdestillation muss zusätzlich die Temperaturlimitierung des Katalysators beachtet werden. Zum Beispiel werden oft saure Ionenaustauscherharze verwendet, die nur bis ca. 120 °C einsetzbar sind [143], da über 130 °C ein Verlust der katalytischen Aktivität durch Abspaltung der funktionellen Gruppen beobachtet wird.

2. Schwierigere Modellierung und Scale-up der heterogenen Reaktivdestillation wegen der komplexeren Hydrodynamik [113, 120].
3. Aufwändiger Katalysatorwechsel im Falle einer Deaktivierung [143].
4. Der gute Kontakt der flüssigen Phase mit dem Katalysator ist schwer zu erreichen [143].

### 2.1.3 Kolonneneinbauten für die Reaktivdestillation

Bei der heterogen katalysierten Reaktivdestillation sind die Anforderungen an das Design der Einbauten, die den Katalysator aufnehmen müssen hoch, denn sowohl die für die Reaktion als auch die für die Stofftrennung notwendigen Bedingungen sind zu gewährleisten. Aus Reaktionssicht muss der Katalysator immobilisiert und gleichzeitig ein guter Kontakt zwischen der flüssigen Phase und dem Katalysator gewährleistet werden. Dies bedeutet zum einen, dass eine gleichmäßige Flüssigkeitsverteilung notwendig ist, um Randgängigkeiten zu vermeiden. Studien zeigten, dass die Maldistribution der flüssigen Phase bei der Reaktivdestillation ein noch größeres Problem darstellt als bei der konventionellen Destillation [133, 134]. Zum anderen ist eine gute radiale Verteilung der flüssigen Phase notwendig, um eine gleichmäßige Reaktionsführung zu garantieren und um u.a. Hot-spots zu vermeiden [169]. Aus Stofftrennungssicht muss ein guter Kontakt mit großer Phasengrenzfläche zwischen Gas- und Flüssigphase hergestellt werden, um die Stofftransportanforderungen zu erfüllen. Dies ist besonders wichtig für schnelle Reaktionen [156]. Darüber hinaus ist es notwendig, dass genügend Raum für die Dampfphase vorhanden ist, um zu hohen Druckverlusten und das Fluten der Kolonne zu verhindern [169].

Bei der heterogen katalysierten Reaktivdestillation kann der Katalysator auf verschiedene Weisen in der Kolonne immobilisiert werden. Einige Beispiele dafür sind regellose Schüttfüllkörper [76], die sogenannten „tea bags“ [149] – die aus Drahtgewebekugeln bestehen und mit Katalysator befüllt werden können –, Katalysatordrahtkörbe in der Form von Raschigringen oder Zylindern in Ablaufschächten oder auf Böden [88] – die aufgrund ihres geringen freien Querschnitts zu hohen Druckverlusten und leicht zum Fluten der Kolonne führen – und die sogenannten „Bales“ [151, 175] – die sich auch durch eine kleine freie Querschnittsfläche auszeichnen. Eine attraktive Möglichkeit, gute rektifikative Eigenschaften mit einer Immobilisierung des Katalysators zu verbinden, besteht darin, die aus der konventionellen Rektifikation bekannten strukturierten

Packungen so zu modifizieren, dass sie einen Katalysator aufnehmen können [156]. Eine Möglichkeit, den heterogenen Katalysator in einer solchen Packung zu fixieren, ist durch das Sandwich-Konzept dargestellt, bei dem sich der Katalysator jeweils zwischen zwei entsprechend den konventionellen Packungen gewellten Drahtgewebelagen befindet [53, 54, 61, 64, 65, 84, 146, 163]. Der Vorteil von strukturierten Katalysator-Sandwich-Packungen gegenüber anderen Einbauten ist die gute radiale Flüssigkeitsverteilung [67] und der gute Stofftransport in der Sandwich-Struktur [72].

Ein Beispiel dieser Art von Packungen ist die Katapak-SP (SP für Separation Performance) der Firma Sulzer Chemtech AG (siehe Abbildung 1). Diese Packung hat industriell die Katalysatorpackung Katapak-S (S für Sandwich) der selbe Firma ersetzt, die nur einen fixen und relativ kleinen Katalysatoranteil (10-30 %) zuließ. Das Design der Katapak-SP erlaubt den Katalysatoranteil bzw. die Trennleistung zu variieren, um eine bessere Anpassung an die Anforderungen unterschiedlichen Reaktionstyps zu erreichen [64]. Trennleistungen bis zum 4 NTSM (Number of Theoretical Stages per Meter) und Katalysatorvolumenanteile bis zum 50 % können erreicht werden [65]. Dazu werden die mit Katalysator gefüllten Drahtgewebetaschen mit Strukturtrennblechen – von Mellapak, MellapakPlus, BX oder CY – kombiniert. Bei dieser Packung läuft immer ein Teilstrom auf den Strukturtrennblechen ab, der den Katalysator nicht nutzt [141]. Durch eine um 90° versetzte Anordnung der einzelnen Packungen wird jedoch über einen ganzen Schuß eine weitgehend gleichmäßige Ausnutzung sowohl der Trenn- als auch der Reaktionskapazität erreicht. Man unterscheidet drei Katapak-SP Typen: die Katapak-SP11, -SP12 und -SP13. Die erste Ziffer bezeichnet dabei die Anzahl der Katalysatoraschen, die zweite die der Trennbleche zwischen zwei Katalysatoraschen in einer Katapak-SP. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Laborvariante -SP11 verwendet. Katapak-SP11 ist eine strukturierte Packung, in welcher eine Katalysatorasche und ein Strukturtrennblech in abwechselnder Reihenfolge angeordnet sind (siehe Abbildung 1). In jeder Katapak-SP11-Laborpackung befinden sich zwei Katalysatoraschen und drei Strukturtrennbleche d.h. fünf Packungselemente. Diese Katalysatorpackung zeichnet sich durch offene Dampfströmungskanäle und eine gute radiale Verteilung von Flüssig- und Gasphase aus. Die Verweilzeitverteilung der Flüssigphase ist eng, d.h. es findet wenig axiale Rückvermischung statt, wobei ein Optimum in der Flüssigkeitslast existiert [62, 122]. Das Problem eines eventuell nötigen Austausches des Katalysators wurde durch eine relativ leichte Wiederbefüllbarkeit gelöst. Die Katalysatorpackung kann in verschiedenen Dampf-Flüssig-Reaktionssystemen eingesetzt werden, wie zum Beispiel in Rieselbettreaktoren, Blasensäulen oder Reaktivdestillationskolonnen und ist sowohl für den Labormaßstab als auch für den industriellen Maßstab erhältlich. Katalysator- und Katalysatorpartikel mit Durchmessern zwischen 0,5-2,0 mm können in den Katalysatoraschen dieser Packungen immobilisiert werden. Zu Katapak-SP existieren noch wenige Veröf-

fentlichungen [64, 65].

Über die geometrische Charakterisierung hinaus ist die Kenntnis der Packungseigenschaften für die Parametrisierung des Modells zur Prozesssimulation nötig. Einige wichtige Eigenschaften von Katapak-SP11 sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Jeder Katalysatorpackung ist 100 mm hoch und besitzt einen Durchmesser von 50 mm. Katapak-SP11, gefüllt mit Purolite CT269 bzw. Amberlyst 46, wurde sowohl bei den Rieselbettreaktor (Kapitel 4) als auch bei den Reaktivdestillationsexperimenten (Kapitel 5) eingesetzt.

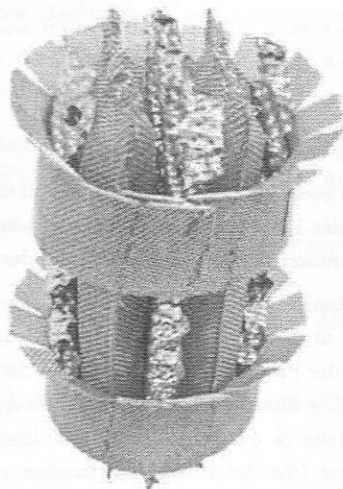


Abbildung 1: Katalysatorlaborpackung Katapak-SP11.

Tabelle 2: Eigenschaften der verwendeten Laborpackung Katapak-SP11 ([4] sowie \* eigene Messungen).

Eigenschaft	
Nenndurchmesser, $d$ / mm	50
Elementhöhe, $H$ / mm	100
Katalysator	Purolite CT269 oder Amberlyst 46
Masse des trockenen Katalysators pro Packung *, $m_{tr,Kat}$ / g	20,5 (Purolite CT269) 21,1 (Amberlyst 46)
Volumenanteil der Katalysatorschüttung, $\varepsilon_{Vol,Kat}$ / -	0,26
NTSM / $m^{-1}$	3

Die eingefüllte Masse des trockenen Katalysators wurde im Rahmen dieser Arbeit bestimmt. Dabei wurde eine Packung 24 Stunden bei 110 °C in einem Trockenschrank gelagert und danach gewogen. Anschließend wurde die Packung aufgeschnitten und der darin enthaltene Katalysator entnommen. Die aufgeschnittene Packung wurde wieder gewogen. Die resultierende Massendifferenz entspricht der Masse des trockenen Katalysators. Die Packung besitzt mit 0,26 einen hohen Katalysatorschüttung-Volumenanteil. Der NTSM ist ein packungs- und stoffsystemspezifischer Wert und wurde von Sulzer Chemtech AG aus Messungen am Stoffsystem Wasser-Essigsäure ermittelt. Dieser Wert gilt für Systeme mit niedrig-mittlerem Wassergehalt, wie es bei dieser Arbeit der Fall ist.

### 2.1.4 Fluiddynamik

Die Reaktionskinetik in einem Rieselbettreaktor und in einer Reaktivdestillationskolonne ist größtenteils von der Fluiddynamik abhängig. Daher werden in diesem Abschnitt die Grundlagen für die makroskopische Beschreibung der Fluiddynamik dargestellt.

Die von der Gasseite betrachtete Fluiddynamik in einer strukturierten Katalysatorpackung entspricht der in der gewöhnlichen Destillation: der Dampf strömt durch die offenen Kanäle und an der Packungsoberfläche findet der destillative Stoffaustausch mit der Flüssigphase statt. Die Flüssigkeit fließt innerhalb der katalysatorgefüllten Taschen (ähnlich wie die Strömung in einem katalysatorgefüllten Rohr) oder im Bypass über die Drahtgewebestruktur (die der Katalysatortaschen und die die Packungselemente umschließt, siehe Abbildung 1) oder über die Strukturtrennbleche. Die Fluiddynamik ist von Flüssigkeits-, Gasbelastung, Stoffsystem und Katalysatorpackung abhängig. In Kolonnen, die mit strukturierten Packungen gefüllt sind, müssen die Flüssigkeits- und Gasbelastung zwischen einer unteren und einer oberen Grenze gehalten werden. Da die katalytische Reaktion nur in der Flüssigphase stattfindet und da die Gasphasenströmung die Strömung der Flüssigphase nur gering beeinflusst [122], wird im Rahmen dieser Arbeit die Betrachtung der Fluiddynamik prinzipiell von der Seite der flüssigen Phase beurteilt.

#### *Grundlegende Zusammenhänge*

Zunächst werden hier die im Rahmen der Beurteilung der Fluiddynamik verwendeten Begriffe erläutert.

- Massenstrom der gesamten Flüssigkeit,  $\dot{m}_{L,ges}$ : entspricht der Summe der innerhalb der katalysatorgefüllten Taschen  $\dot{m}_{Kat}$ , über die gesamte Drahtgewebestruktur  $\dot{m}_{DGS,ges}$  und über die Strukturtrennbleche  $\dot{m}_{STB}$  fließenden Flüssigkeits-

Massenströme.

$$\dot{m}_{L,ges} = \dot{m}_{Kat} + \dot{m}_{DGS,ges} + \dot{m}_{STB} \quad (1)$$

wobei

$$\dot{m}_{DGS,ges} = \dot{m}_{DGS,Tasche} + \dot{m}_{DGS,Packung} \quad (2)$$

dabei sind  $\dot{m}_{DGS,Tasche}$  und  $\dot{m}_{DGS,Packung}$  die entsprechenden Massenströme der Flüssigkeit, die über die Drahtgewebestruktur der Katalysatortaschen und über die Drahtgewebestruktur, die die Packungselemente umschliesst, fließt.

- Gesamter Bypassanteil,  $\zeta_{BP,ges}$ : der Anteil der Flüssigkeit, der auf der gesamten Drahtgewebestruktur und auf die Stofftrennblechen fließt.

$$\zeta_{BP,ges} = \frac{\dot{m}_{DGS,ges} + \dot{m}_{STB}}{\dot{m}_{L,ges}} \quad (3)$$

In idealem Fall bzw. im Fall eines Rohrreaktors ist der gesamte Bypassanteil  $\zeta_{BP}$  gleich Null.

- Stofftrennblechen-Bypassanteil,  $\zeta_{BP,STB}$ : der Anteil der Flüssigkeit, der auf die Stofftrennblechen fließt.

$$\zeta_{BP,STB} = \frac{\dot{m}_{STB}}{\dot{m}_{L,ges}} \quad (4)$$

- Flüssigkeitsverteilung zwischen Katalysatortaschen und Stofftrennblechen,  $\zeta_{Kat,STB}$ : Flüssigkeitsanteil, der durch die Katalysatortaschen – d.h. durch die Katalysatorschüttung  $\dot{m}_{Kat}$  und über das Drahtgewebe der Taschen  $\dot{m}_{DGS,Tasche}$  – fließt (experimentelle Bestimmung siehe Abschnitt 4.1).

$$\zeta_{Kat,STB} = \frac{\dot{m}_{Kat} + \dot{m}_{DGS,Tasche}}{\dot{m}_{L,ges}} \quad (5)$$

Die Kenntnis dieses Parameters erlaubt eine Abschätzung der Grenzbelastung. Seine Ermittlung, sowie die Auswertung der Untersuchungsergebnisse sind im Kapitel 4.1 beschrieben.

- Flüssigkeitsbelastung,  $\dot{w}_L$ : die Flüssigkeitsverteilung zwischen Katalysatortaschen und Stofftrennblechen  $\zeta_{Kat,STB}$  ist u.a. von der Flüssigkeitsbelastung abhängig. Die Flüssigkeitsbelastung wird dabei als der auf die Leerquerschnittfläche der Kolonne  $A_{Kol}$  bzw. des Rohres  $A_{Rohr}$  bezogene Flüssigkeitsvolumenstrom  $\dot{V}_L$  definiert.

$$\dot{w}_L = \frac{\dot{V}_L}{A_{Kol}} \text{ bzw. } \dot{w}_L = \frac{\dot{V}_L}{A_{Rohr}} \quad (6)$$

- Verweilzeit,  $\tau$ , und Pseudoverweilzeit,  $\tau_{ps}$ : sind für den Vergleich der beiden Reaktortypen (Rohr- und Rieselbettreaktor) wichtige Parameter. Die Verweilzeit wird folgendermaßen definiert

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}_L} \quad (7)$$

Dabei ist  $V_R$  das Reaktionsvolumen. Im Fall eines Rohrreaktors ergibt sich

$$\tau = \frac{\varepsilon_{leer,Kat} \cdot A_{Rohr} \cdot z \cdot \rho_L}{\dot{m}_{L,ges}} \quad (8)$$

wobei  $\varepsilon_{leer,Kat}$  der Zwischenleerraumanteil der Katalysatorschüttung (siehe Tabelle 5),  $A_{Rohr}$  die Querschnittsfläche des Rohrreaktors,  $z$  die Längenkoordinate,  $\rho_L$  die Dichte der Flüssigkeit sind. Im Fall eines Rieselbettreaktors ist das Reaktionsvolumen  $V_R$  schwer zu ermitteln. Allerdings ist dieses zum Volumen bzw. zur Masse der Katalysatorschüttung proportional. Daher wird im Folgenden die so genannte Pseudoverweilzeit eingeführt, welche als Verhältnis der Katalysatortrockenmasse,  $m_{tr,Kat}$ , zu dem gesamten Flüssigkeitsmassenstrom definiert ist

$$\tau_{ps} = \frac{m_{tr,Kat}}{\dot{m}_{L,ges}} \quad (9)$$

Diese beiden Parameter erlauben nicht nur einen Vergleich der verschiedenen Reaktortypen, sondern auch einen Vergleich der Versuche in einem Reaktor bei verschiedenen Flüssigkeitsbelastungen.

- F-Faktor,  $F$ : die wichtigste Größe zur Beurteilung der Fluidodynamik einer Packung auf der Gasseite ist der sogenannte F-Faktor. Dieser ist definiert als

$$F = \frac{\dot{V}_G}{A_{Rohr}} \cdot \sqrt{\rho_G} \quad (10)$$

dabei sind  $\dot{V}_G$  und  $\rho_G$  der Volumenstrom und die Dichte der Gasphase. In Abhängigkeit vom F-Faktor werden verschiedene Parameter zur Charakterisierung der Packung, wie z.B. NTSM-Wert und Druckverlust, ermittelt. Der erste Parameter gibt Auskunft über die Stofftrennleistung der Packung und der zweite ist ein unmittelbares Maß des Kontakts zwischen Flüssig- und Gasphase, und somit der Stofftrennung.

### Strömungsregime

Wenn die Flüssigkeit über eine Katalysatorpackung rieselt, kann im stationären Fall zwischen drei Strömungsregimes unterschieden werden, die von der Flüssigkeitsbelastung abhängig sind. Die Flüssigkeitsbelastung erreicht einen kritischen Wert bei der so genannten Grenzbelastung  $\dot{w}_L^*$ . Somit werden folgende drei Strömungsregime definiert [122]:

- Strömungsregime A, unter der Grenzbelastung

Bei einer Flüssigkeitsbelastung  $\dot{w}_L$  unter der Grenzbelastung ( $\dot{w}_L < \dot{w}_L^*$ ) wird die Flüssigkeit, die durch die Katalysatorschüttung fließt, aufgrund von Kapillareffekten innerhalb den Katalysatortaschen gehalten. Daher ist idealerweise der Massenstrom der über der Drahtgewebestruktur der Katalysatortaschen fließenden Flüssigkeit  $\dot{m}_{DGS,Tasche}$  in dieser Strömungsregime gleich Null. Dabei bestimmt die Oberflächenspannung der Flüssigkeit die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme. Die Katalysatorpartikel sind aufgrund des kleinen mittleren Korndurchmessers üblicherweise total benetzt, jedoch ist die gesamte Katalysatorschüttung nicht gleichmäßig von Flüssigkeit durchströmt. Daher können stagnante Zonen mit höherer Verweilzeit innerhalb der Taschen gebildet werden, die zu schlechter Katalysatorausnutzung und zu Nebenreaktionen führen können.

- Strömungsregime A\*, Grenzbelastung

Wenn die Flüssigkeitsbelastung die Grenzbelastung erreicht hat ( $\dot{w}_L = \dot{w}_L^*$ ), wird die Katalysatorschüttung voll flüssigkeitsdurchströmt. Die Kapillarkräfte verhindern immer noch das seitliche Austreten des Fluids aus den Katalysatortaschen. Im Bereich um die Grenzbelastung liegt der optimale Betriebsbereich der Katalysatorpackung, denn hier erschwert die Abwesenheit der stagnanten Zonen die Bildung von Nebenprodukten und der Katalysator wird gleichzeitig vollständig ausgenutzt. Die Grenzbelastung hängt u.a. von den thermophysikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit (Dichte und Viskosität), Durchmesser der Katalysator-kugeln und Zwischenleerraumanteil der Katalysatorschüttung. Dieser Grenzwert kann sowohl rechnerisch als auch experimentell ermittelt werden. Ein einfaches Modell für die Berechnung der Grenzbelastung beschreibt der Artikel von Moritz und Hasse [122]. Das Modell basiert auf der Bernoulli-Gleichung und dem Hagen-Poiseuille-Gesetz. Hier wird vereinfachend angenommen, dass die Flüssigkeit durch ein mit Katalysator gefülltes Rohr strömt. Bei diesem Modell wird ein Bypass der Flüssigkeit nicht berücksichtigt, da angenommen wird, dass die gesamte Flüssigkeit in Kontakt mit dem Katalysator kommt.

- Strömungsregime B, oberhalb der Grenzbelastung

Bei höheren Flüssigkeitsbelastungen ( $\dot{w}_L > \dot{w}_L^*$ ) ist der Flüssigkeitsstrom in der

Tasche der gleiche wie bei der Grenzbelastung. Da das Gewebe vollständig benetzt ist, spielen die Kapillarkräfte keine Rolle mehr. Das Übermaß an Flüssigkeit kann aus dem Gewebe ungehindert austreten, sich mit dem Bypass-Strom vermischen und ebenso wieder in die Taschen eintreten. Dies bewirkt u. a. einen Druckanstieg, weil das Gas nun weniger Platz zur Verfügung hat. Dieses Regime ist weniger effizient, da der Anteil der Flüssigkeit, die mit dem Katalysator in Kontakt kommt, abnimmt und somit der Umsatz verringert wird.

Für Katapak-SP11 liegt der gewünschte Betriebsbereich (Strömungsregionen A und A\*) zwischen 5 und 12 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h für die Flüssigkeitsbelastung, und zwischen 0,4 und 2,0 Pa<sup>1/2</sup> für den F-Faktor [4].

### 2.1.5 Modellierung der Reaktivdestillation

Im Rahmen dieser Arbeit wird für die Simulation der Reaktivdestillation ein Gleichgewichtsstufenmodell unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik im kommerziellen Prozesssimulator ASPEN PLUS<sup>1</sup> implementiert.

Das Gleichgewichtsstufenmodell für nichtreaktive Destillationsprozesse ist schon lange in der Literatur beschrieben [145]. Das mathematische Modell einer solchen Stufe besteht aus Massenbilanz, Phasengleichgewichtsbedingungen, Energiebilanz und Schliessbedingungen. Bei der Erweiterung auf die Reaktivdestillation wird ein Reaktionsterm der Massen- und der Energiebilanz hinzugefügt. Die für das Gleichgewichtsstufenmodell verwendeten Gleichungen sowie ein guter Überblick über die Literatur zur Modellierung von Reaktivdestillationsprozessen sind [169] zu entnehmen. Eine Reaktivdestillationskolonne wird hier in diskrete Einheiten, die theoretischen Stufen, aufgeteilt. Es wird angenommen, dass sich die eine theoretische Trennstufe verlassenden Ströme im Phasengleichgewicht befinden. Jede theoretische Stufe ist ein idealer Rührkessel (CSTR) mit überlagertem Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht. Für die Berechnung von Packungskolonnen, die eine kontinuierliche Struktur haben, wird häufig die Trennleistung gemessen und dadurch die Höhe einer theoretischen Stufe – der HETP-Wert (Height Equivalent of a Theoretical Plate) – bestimmt. Durch den Kehrwert des HETP-Wertes erhält man der NTSM-Wert.

Die chemische Reaktion wird nur in der Flüssigphase berücksichtigt, wobei sie entweder durch einen Ansatz für das chemische Gleichgewicht oder durch einen reaktionskinetischen Ansatz beschrieben wird. Die Annahme des chemischen Gleichgewichts ist oft nicht gerechtfertigt [120, 141], insbesondere bei gleichgewichtslimitierten Reaktionen wie zum Beispiel Veresterungen, Hydrolyse von Acetaten und Umesterungen, bei denen die

<sup>1</sup> Aspen Technology Inc., Cambridge, Massachusetts, U.S.A., Version 11.1.

Triebkraft für die chemische Reaktion eher gering ist. In dieser Arbeit wird die Annahme des chemischen Gleichgewichts nur als Vergleichsfall herangezogen.

Die Hauptvorteile des Gleichgewichtsstufenmodells gegenüber anderen detaillierten Modellen wie dem Stoffübergangsmodell bzw. rate-based Modell liegen in seiner Einfachheit, den wenigen Modellparametern (NTSM) – die leicht aus unabhängigen Trennleistungsmessungen ermittelt werden können – und den vergleichsweise geringen Anforderungen bezüglich der benötigten Stoffdateninformation. Trotz der Vereinfachungen dieses Modells, wie zum Beispiel der Annahme eines konstanten NTSM-Wertes, wird mit diesem Modell zusammen mit einem reaktionskinetischen Ansatz eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment vor allem für Veresterungs-, Umesterungs- und Veretherungsreaktionen erreicht [19, 21, 26, 27, 28, 75, 92, 95, 96, 97, 98, 121, 125, 136, 157, 158].

### 2.1.6 Butylacetat durch Reaktivdestillation

Butylacetat ist ein typisches Beispiel für Ester aus kleinen organischen Säuren und Alkoholen und eine für die Industrie wichtige chemische Substanz. Von den vier Butylacetaten, *n*-, *iso*-, *sek*- und *tert*-Butylacetat, sind nur die *n*- und die *iso*- Isomere von kommerzieller Bedeutung. In der vorliegenden Arbeit wird die Bezeichnung Butylacetat für *n*-Butylacetat verwendet. Mit einer geschätzten Weltjahresproduktion von 530.000 Tonnen (2001) ist die ökonomische Bedeutung von Butylacetat hoch. Butylacetat wird in der Papier- oder Lackindustrie als Lösungsmittel, aber auch bei der Herstellung von pharmazeutischen Produkten eingesetzt. Wegen seinem fruchtartigen, birnenähnlichen Geruch und Geschmack wird es in Geschmackstoffkompositionen und Parfums eingesetzt [2]. Trotz der Tendenzen zur Eliminierung von flüchtigen Lösungsmitteln erwartet man eine Erhöhung des Butylacetatsverbrauchs aufgrund seiner niedrigeren Auswirkungen auf die Umwelt im Vergleich mit anderen Lösungsmitteln [69]. Aufgrund seiner Umweltfreundlichkeit ist es ein geeigneter Ersatz des giftigen Ethoxyethylacetat, das häufig auch als Lösungsmittel benutzt wird [1].

Butylacetat wird häufig durch Veresterung von Essigsäure mit Butanol in Anwesenheit von starken sauren Katalysatoren synthetisiert. Da die Reaktion gleichgewichtslimitiert ist, erhöht die simultane Abtrennung der entstehenden Produkte (Butylacetat und Wasser, siehe Kapitel 2.2.1) die Ausbeute. Die Synthese von Butylacetat kann im Prinzip sowohl in diskontinuierlichem [171] als auch in kontinuierlichem Betrieb [22, 69, 83, 94, 157, 178] durchgeführt werden, allerdings findet die erste Betriebsweise bisher kaum Beachtung. Für die industrielle Herstellung von Butylacetat durch Reaktivdestillation werden derzeit nur kontinuierlich betriebene Kolonnen eingesetzt [85]. Studien von Block [25] sowie Kaibel et al. [86] zeigten, dass in vielen Fällen die kon-

tinuierliche Reaktionskolonne aus energetischer Sicht dem diskontinuierlichen Betrieb vorzuziehen ist. Der Grund ist in dem Vorhandensein sowohl eines Verstärkungsteils als auch eines Abtriebsteils zu sehen. Bei einer diskontinuierlichen Verfahrensführung fehlt in der Regel einem Kolonnenbereich entweder der Verstärkungs- oder der Abtriebsteil mit entsprechender Auswirkung auf den Energiebedarf [85].

In einer älteren Verfahrensvariante werden Essigsäure und Butanol unter Verwendung von Schwefelsäure als Katalysator in einer kontinuierlich betriebenen Kolonne zu Butylacetat und Wasser umgesetzt [25, 70]. Seit Ende der neunziger Jahre wird die Synthese von Butylacetat durch die heterogen katalysierte Verfahrensvariante untersucht. In der Literatur sind einige Veröffentlichungen über experimentelle Untersuchungen und Simulationen der heterogen katalysierten Veresterung zur Butylacetat in einer kontinuierlichen Reaktivdestillationskolonne verfügbar. Diese sind Steinigeweg und Gmehling [157], Hanika et al. [69], Kolena et al. [94], Janowsky et al. [83], Singh et al. [148] und Gangadwala et al. [50].

In der Arbeit von *Steinigeweg und Gmehling* [157] wurden die thermodynamischen Eigenschaften, die Reaktionskinetik und die Reaktivdestillation sowohl experimentell als auch rechnerisch untersucht. Die Experimente wurden mit einer Mischung von Essigsäure und Butanol als Feed durchgeführt. Als Katalysatorpackung diente Katapak-S, die mit dem stark sauren Ionenaustauscherharz Amberlyst 15 gefüllt war. Zwei Trennzonen wurden jeweils mit Sulzer-BX Packungen gefüllt. Der Einfluss verschiedener Parameter wie Heizleistung, Feedstelle, Feed-Molverhältnis und Druck wurde untersucht. Unter anderem zeigten die Versuche, dass der Feed direkt oberhalb der Reaktionszone zugeführt werden sollte. Ein Maximalumsatz von 98 % konnte dabei erreicht werden. Die Prozesssimulation basiert auf dem Gleichgewichtsstufenmodell unter Betrachtung der Reaktionskinetik. Zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits und Flüssig-flüssig Gleichgewichts wurde UNIQUAC verwendet. Die Veresterungskinetik wurde mit einem pseudohomogenen Modell beschrieben. Für den Dekanter wurde das Dekantermodell von Aspen Plus verwendet. Die Eignung des Gleichgewichtsstufenmodells für die Simulation der Reaktivdestillation wurde durch die sehr gute Wiedergabe der Experimente gezeigt. Obwohl die Verwendung eines Vorreaktors als beste Prozessalternative vorgeschlagen wurde, sind keine entsprechenden Experimente durchgeführt worden. Die Nebenproduktbildung wurde in dieser Arbeit nicht erwähnt.

In einer Kooperation zwischen Sulzer Chemtech AG und Chemopetrol A.S. entwickelten *Hanika et al.* [69] und *Kolena et al.* [94] ein Verfahren für die Butylacetat-Synthese. Die dabei verwendete Kolonne besteht aus einer katalytischen Zone gefüllt mit Katapak-S und zwei Trennzonen. Zwei unterschiedliche Konfigurationen wurden betrachtet. Bei dem ersten Aufbau wurde nur eine Reaktivdestillationskolonne verwendet, bei dem zweiten wurde ein Rohrreaktor und eine Reaktivdestillationskolonne verwendet. Eine

Mischung aus Essigsäure und Butanol (im Überschuss) wurde entweder oberhalb der Reaktionszone der Kolonne oder in den Vorreaktor zugeführt. Es wurde dabei auch gezeigt, dass der Vorreaktor die beste Lösung ist. Damit kann die Reaktionszone der Kolonne kurz gehalten werden, so dass die Verweilzeit am Katalysator bei hohen Temperaturen stark verkürzt wird und Nebenreaktionen verringert werden. Im Prozess werden zwei weitere Destillationskolonnen zur Reindestillation von Butylacetat eingesetzt, eine für die Abtrennung von Leichtsiedern und andere für die Abtrennung von Wasser. Bei der Simulation der Reaktivdestillation wurde die Reaktionskinetik vernachlässigt und ein Gleichgewichtsstufenmodell verwendet. Die Autoren [69] berichten über eine gute Übereinstimmung zwischen Experimenten und Simulation. Dabei ist jedoch nur das experimentelle Temperaturprofil der Simulation gegenübergestellt. In diesem Stoffsystem führen allerdings größere Änderungen in der Zusammensetzung zu geringen Änderungen der Siedetemperatur, so dass die Aussage von Hanika et al. [69] umstritten ist. Angaben zur Nebenproduktbildung sind in dieser Publikation nicht zu finden.

Nur Janowsky et al. [83] und Singh et al. [148] veröffentlichten experimentelle Daten über die Nebenproduktbildung bei der Reaktivdestillation. Im Rahmen einer Zusammenarbeit zwischen Hüls AG und dem Institut für Systemdynamik und Regelungstechnik (ISR) der Universität Stuttgart führten *Janowsky et al.* [83] im großtechnischen Maßstab Experimente zur heterogen katalysierten Synthese von Butylacetat durch Reaktivdestillation. Dabei wurden ein Vorreaktor und eine Reaktivdestillationskolonne mit zwei Zonen eingesetzt. Der mit Katalysator gefüllten Abtriebsteil fungiert als Reaktionszone. Der Feed kommt von einem Vorreaktor und wird am Kopf der Reaktionszone eingespeist. Bei den Versuchen kam es unter den Auslegungsbedingungen – 101,3 kPa Kopfdruck und 130 °C Sumpftemperatur – zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten: 1-Buten und Dibutylether. Durch ein schrittweises Absenken des Kopfdruckes auf 59,9 kPa (111 °C Sumpftemperatur) ließ sich die Bildung von 1-Buten unterdrücken. Die Dibutyletherbildung konnte jedoch nicht vermieden werden. Die Anforderungen bezüglich der Reinheit des Butylacetats im Sumpf ließen sich nicht erreichen. In der Arbeit wurde kein Konzentrationsprofil von Dibutylether angegeben, sondern lediglich die Konzentration im organischen Destillat und im Sumpf der Kolonne. 1-Buten wurde nur im Kühlfall am Kopf der Kolonne nachgewiesen. Bei der Simulation wurde das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht unter Verwendung des Wilson-Modells und das Flüssig-flüssig Gleichgewicht mit dem UNIQUAC-Modell beschrieben. Die Parameter beider Modelle wurden der DETHERM-Datenbank entnommen. Simulationsergebnisse sind in dieser Publikation nicht zu finden.

*Singh et al.* [148] berichten über die Untersuchung der Veresterung zu Butylacetat in einer Reaktivdestillationskolonne. Die Kolonne wurde bei Atmosphärendruck betrieben. Die reaktiven und nicht-reaktiven Zonen enthalten die mit Amberlyst 15 gefüllte Kata-

lysatorpackung Katapak-S sowie eine nicht-katalytische Drahwabenetzpackung. Der Einfluss verschiedener Betriebsparameter wie Feedstrom, Feedzusammensetzung, Feedstelle, Feed-Molverhältnis von Butanol zu Essigsäure und Verdampferleistung auf den Umsatz und die Selektivität wurde untersucht. Mit einem vier-Komponentenfeed mit Gleichgewichtszusammensetzung konnte ein Umsatz von ca. 100 %, eine Selektivität von rund 99 % und eine Butylacetatreinheit von 96,9 % erzielt werden. Die Autoren zeigten, dass eine Änderung der Feedzusammensetzung von Butanol zu Essigsäure von 1:1 zu 2:1 zu einer Erhöhung der Dibutyletherkonzentration im Sumpf führt. Die Etherbildung beruht in diesem Fall auf dem im Überschuss vorhandenen Butanol in der Reaktionszone. Die Reaktionskinetikparameter der Veresterung und der Veretherung wurden von Gangadwala et al. [51] übernommen. Die Simulationsergebnisse stützen sich auf das UNIQUAC-Modell. Die Dampf-Flüssigkeit- und Flüssig-flüssig Parameter wurden von Venimadhanvan et al. [171] übernommen. Ein dynamisches Gleichgewichtsstufenmodell wurde implementiert, um die instationären und stationären Zustände vorherzusagen. Es besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und Simulationsergebnissen für die Hauptreaktion. Der Vergleich der Dibutyletherbildung, die bei den Experimenten im Sumpf beobachtet wurde, mit der Simulation zeigt relative große Abweichungen. Die Simulation überschätzt den Dibutylethergehalt, konnte aber die Tendenz gut wiedergeben. In dieser Veröffentlichung sind weder Dibutyletherkonzentrationsprofile noch Angaben zu Buten zu finden.

Gangadwala et al. [50] haben keine Reaktivdestillationsexperimente zur Veresterung zu Butylacetat durchgeführt, verwendeten jedoch experimentelle Daten von Hanika et al. [69] und Janowsky et al. [83], um ein von ihnen erstelltes Modell zu validieren. Sie verwendeten dabei ein Gleichgewichtsstufenmodell unter Betrachtung der Reaktionskinetik. Das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht wurde mit dem Wilson-Modell beschrieben, das Flüssig-flüssig Gleichgewicht im Dekanter mit dem UNIQUAC-Modell (Parameter stammen von DECHEMA und sind in [51] berichtet). Die Autoren verwendeten den DIVA-Simulator und ein eigenes Kinetikmodell: ein modifiziertes Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Modell (m-LHHW) für die Veresterungsreaktion und ein Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Modell (LHHW) zweiter Ordnung bezüglich Butanol für die Veretherung. Sie berichten über eine gute Vorhersage der experimentellen Daten. Dabei sind jedoch nur das experimentelle Temperaturprofil sowie die Konzentrationen der abgezogenen Ströme der Simulation gegenübergestellt. Konzentrationsprofile wurden nicht veröffentlicht.

Zusammenfassend zeigen die Simulationen der Veresterung zu Butylacetat mit einem Gleichgewichtsstufenmodell unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik eine sehr gute Übereinstimmung ohne jegliche Verwendung anpassbarer Parameter mit den experimentellen Daten. Hinsichtlich der Simulation der Nebenreaktionen kann hier aufgrund

der unzureichenden Datenbasis keine endgültige Aussage getroffen werden. Um diese Kenntnislücke zu schließen, stellt diese Arbeit sowohl experimentelle (siehe Abschnitt 5.1) als auch berechnete (im Abschnitt 5.2) Temperatur- und Konzentrationsprofile der Haupt- und Nebenkomponenten der heterogen katalysierten Reaktivdestillation zu Butylacetat für mehrere Betriebszustände zur Verfügung.

## 2.2 Reaktionssystem

Die Butylacetatbildung bietet mit ihren komplexen thermodynamischen Stoffeigenschaften und auftretenden Nebenreaktionen vieles, was in industriellen Reaktivdestillationsprozessen an Herausforderungen gegeben ist. In diesem Abschnitt werden sowohl diese Veresterungsreaktion als auch die Nebenreaktionen und die thermophysikalischen Eigenschaften dieses komplexen Stoffsystems dargestellt.

### 2.2.1 Hauptreaktion

Bei der gleichgewichtslimitierten Veresterung von Butanol mit Essigsäure (AcOH) zu Butylacetat und Wasser (W) findet in der Flüssigphase folgende reversible Reaktion statt



Da die Reaktion reversibel ist, wird durch die Abtrennung der Produkte (BuAc und Wasser) aus der flüssigen Phase eine Umsatzerhöhung erreicht. Die Reaktion ist durch die Essigsäure autokatalysiert, läuft bei Raumtemperatur jedoch sehr langsam ab. Technisch werden deshalb stark saure homogene oder heterogene Katalysatoren eingesetzt. Die Veresterung einer Carbonsäure läuft nach dem Additions-Eliminierungs-Mechanismus. Dabei ist die nukleophile Addition des Alkohols an die protonierte Carbonsäure der geschwindigkeitsbestimmende Schritt [66, 172]. Im Fall der heterogenen Katalyse ist zu beachten, dass zusätzlich zu den eigentlichen Reaktionsschritten noch Adsorptions-, Desorptions- und Stofftransport Schritte die Reaktionskinetik beeinflussen.

Die Reaktionskinetik der homogen katalysierten Veresterung von Essigsäure mit Butanol wurde vielfach untersucht. Die erste umfangreiche Untersuchung dieser Reaktion unter Verwendung von Schwefelsäure als Katalysator wurde im Jahr 1945 von Leyes und Othmer [106] veröffentlicht. Weitere Arbeiten über diese homogen katalysierte Reaktion wurden später veröffentlicht [24, 43, 66, 70, 73].

In einer umfangreichen Studie über die heterogen katalysierte Veresterung der Essigsäure

zu Butylacetat haben Kekre und Gopala [87] den Einfluss des Molverhältnisses, der Temperatur, der Katalysatorkonzentration, der Partikelgröße und des Vernetzungsgrades des Ionenaustauscherharzes Dowex 50 in einem Rührkesselreaktor untersucht. Viele anderen Veröffentlichungen [51, 83, 107, 108, 109, 157, 176, 177] zeigen das steigende Interesse an der heterogen katalysierten Veresterung zu Butylacetat. Janowsky et al. [83] untersuchten in einem Kreislaufrohrreaktor den Einfluss von Temperatur (80-120 °C) und Molverhältnis der Reaktanten (1:3 und 3:1) auf die durch Lewatit SPC108 und 118 heterogen katalysierte Veresterungsreaktionskinetik. Die heterogen katalysierte (Amberlyst 15) Rückreaktion (Hydrolyse von Butylacetat) wurde zwischen 90-120 °C von Löning et al. [112] untersucht. Steinigeweg und Gmehling [157] berichteten die Untersuchung der Veresterungskinetik in einem Rührkesselreaktor unter Verwendung von Amberlyst 15 als Heterogen-Katalysator bei verschiedenen Temperaturen. Gandawala et al. [51] untersuchten die Reaktionskinetik in einem Rührkesselreaktor in Anwesenheit verschiedener stark saurer Ionenaustauscherharze, wie IR-120 (gelartig), Amberlyst 15, TX-66 sowie Indion 130. Dabei wurde der Einfluss von Harzpartikelgröße (0,25-1,00 mm), Temperatur (60-90 °C), Katalysatorkonzentration (1-20  $\text{g}_{\text{Kat}}/\text{mol}_{\text{AcOH}}$ ) und Molverhältnis von Essigsäure zu Butanol (1:1 und 1:3) auf die Veresterungskinetik untersucht. Alle die genannten Veröffentlichungen präsentieren aber nur Reaktionskinetiken ausgehend von Gemischen aus Butanol und Essigsäure bzw. Butylacetat und Wasser im Rührkesselreaktoren (außer Janowsky et al. [83] in einem Kreislaufrohrreaktor). Das Ziel der reaktionskinetischen Untersuchung in der vorliegenden Arbeit ist es, Bedingungen zu erfassen, die denen bei der Reaktivdestillation möglichst ähnlich sind. Daher wurde die Veresterungsreaktion zu Butylacetat in einem Rohrreaktor ausgehend von Gemischen aus Butanol, Essigsäure und Butylacetat untersucht.

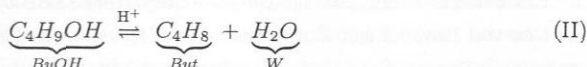
### 2.2.2 Nebenreaktionen

Bei den technischen Reaktionsbedingungen der Veresterung – höheren Temperaturen und Anwesenheit eines sauren Katalysators – findet auch die Bildung von Nebenprodukten statt [23]. Die Dehydratisierung des Alkohols führt zur Bildung von Alkenen und die Selbstkondensation zur Bildung von Ether. Bei der Veresterung von Essigsäure mit Butanol zu Butylacetat und Wasser berichten Gangadwala et al. [51], dass die Etherbildung in einem Rührkesselreaktor mit einer Vorlage-Mischung nur aus Essigsäure und Butanol in Anwesenheit verschiedener stark saurer Ionenaustauscherharze – wie IR-120 (gelartig), Amberlyst 15, TX-66 sowie Indion 130 – bei relativ niedrigen Temperaturen (60-90 °C) nicht stattfindet. Bei der Hexylacetat Synthese wurde die Bildung von Nebenprodukten bei Temperaturen bis 130 °C nur unter saurer Katalyse beobachtet [141]. Ähnliche Ergebnisse wurden bei der vorliegenden Arbeit erhalten.

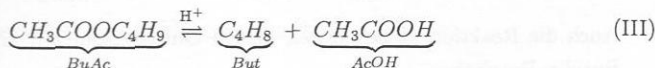
Folgende Nebenprodukte können bei der heterogenkatalysierten Veresterung zu Butylacetat auftreten [114, 172]:

#### Butenisomere (But)

Isomere von Buten (*n*-, *sek-cis*- und *sek-trans*-Buten) sind häufige Nebenprodukte bei der Veresterung zur Butylacetat. Diese Isomere sind in ihren Eigenschaften sehr ähnlich, daher wird im Weiteren auf die Unterscheidung zwischen ihnen verzichtet. Alle Isomere werden als Buten (But) bezeichnet. Die Butenbildung kann durch Dehydratisierung von Butanol erfolgen



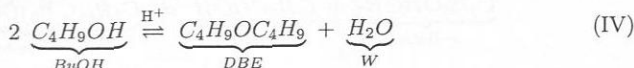
Außerdem führt die Acidolyse von Butylacetat zu Buten



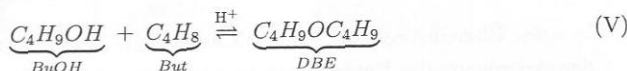
Butenisomere sind Leichtsieder (siehe Kapitel 2.2.3) und werden daher in der Reaktivdestillation schnell aus der reagierenden flüssigen Phase entfernt. Sie wurden in der Regel nur in der Kühlfalle, die nach dem Kopfkondensator in Reaktivdestillationsanlagen eingesetzt ist, nachgewiesen [83].

#### Dibutylether (DBE)

Dibutylether ist ein wichtiges Nebenprodukt bei der betrachteten Veresterungsreaktion. Die Bildung erfolgt durch Selbstkondensation von Butanol



oder durch die Reaktion von Butanol mit Buten

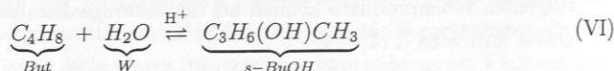


Infolge der geringeren Butenkonzentration im Reaktionssystem kann die Reaktion (V) gegenüber der Reaktion (IV) vernachlässigt werden.

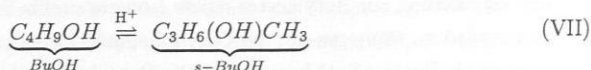
Wie im Kapitel 2.1.6 erwähnt, stellt Dibutylether eine Verunreinigung des Hauptproduktes (Butylacetat) dar und ist daher für das Verfahrensdesign von großer Bedeutung.

#### sek-Butanol (*s*-BuOH)

Bei der Reaktion von Butenisomeren mit Wasser kann *sek*-Butanol entstehen

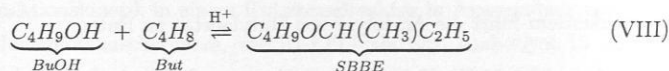


Weiterhin kann Butanol zu *sek*-Butanol isomerisieren

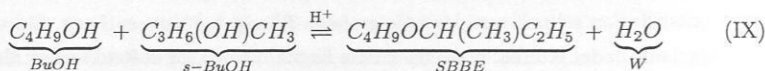


*sek*-Butyl-*n*-Butylether (SBBE)

Ein weiterer Ether, der *sek*-Butyl-*n*-Butylether (SBBE), wird ebenfalls durch die Reaktion von Butanol mit Buten (*sek-cis*- oder *sek-trans*-Buten) gebildet

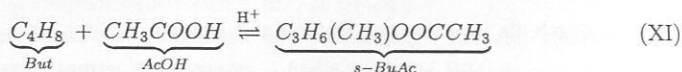
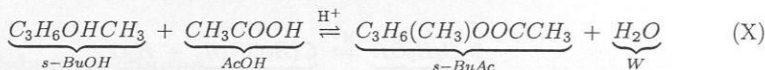


Auch die Reaktion zwischen den beiden Butanolisomeren führt zur Bildung von *sek*-Butyl-*n*-Butylether



*sek*-Butylacetat (*s*-BuAc)

Letztlich wird durch die Reaktion von Essigsäure mit *sek*-Butanol bzw. Buten (*sek-cis*- oder *sek-trans*-Buten) der *sek*-Butylacetat gebildet



In voller Übereinstimmung mit der Literatur [172] wurden alle o. g. Nebenprodukte bei den experimentellen Untersuchungen nachgewiesen. Die Hauptnebenprodukte sind dabei Dibutylether und Buten, weil diese in relativ hohen Konzentrationen gebildet wurden. Die Reaktionskinetik der Bildung dieser zwei Hauptnebenprodukte (Reaktionen II, III und IV) wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelt (siehe Kapitel 3.5). Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen werden nur sehr geringe Mengen von *sek*-Butanol, *sek*-Butylacetat und *sek*-Butyl-*n*-Butylether gebildet. Diese drei Nebenprodukte wurden bei der Modellierung nicht berücksichtigt.

Da die Nebenreaktionen wesentlich langsamer ablaufen als die Hauptreaktion und damit während der Reaktionskinetikuntersuchung der Hauptreaktion nur geringe Mengen an Nebenprodukten gebildet werden, ist eine simultane Untersuchung von Haupt- und Nebenreaktionskinetik nicht sinnvoll. Aus diesem Grund sind in der Literatur kaum quantitative Daten der Nebenreaktionen zu finden. Janowsky et al. [83] erwähnen die Bildung von *n*-Buten (*n*-But) und Dibutylether in einer Reaktivdestillationskolonne. Gangadwala et al. [51] haben die Reaktionskinetik der Selbstkondensation von Butanol in Anwesenheit von diversen sauren Ionenaustauscherharzen, unter anderem Amberlyst 15, untersucht. Versuche mit reinem Butanol wurden bei höheren Temperaturen (113–126 °C) und hohen Katalysatorkonzentrationen 7–17 g<sub>Kat</sub>/mol<sub>BuOH</sub> durchgeführt. Für die heterogen katalysierte Veresterung von Essigsäure mit Butanol fehlen Literaturangaben zur Reaktionskinetik der Butenbildung unter Reaktivdestillationsbedingungen. Gangadwala et al. [51] berichten nichts über die Butenbildung.

### 2.2.3 Thermophysikalische Eigenschaften

Die Tabelle 3 zeigt, dass sich die Komponenten des gesamten Systems (Veresterungssystem + Hauptnebenprodukte) in ihrem thermophysikalischen Verhalten stark voneinander unterscheiden.

Tabelle 3: Reinstoffeigenschaften der Komponenten des betrachteten Veresterungssystems und der Hauptnebenprodukte [46].

Komponente	<i>M</i> / g/mol	<i>t</i> <sup>S</sup> (101,3 kPa) / °C
<i>n</i> -But	56,10	-6,5
<i>s-trans</i> -But	56,10	0,9
<i>s-cis</i> -But	56,10	3,7
W	18,02	100,0
BuOH	74,12	117,0
AcOH	60,05	118,5
BuAc	116,16	125,0
DBE	130,22	142,0

Aus den Siedetemperaturen ist zu erkennen, dass das Stoffsystem für einen Einsatz in der Reaktivdestillation geeignet ist: die Edukte Butanol und Essigsäure sind Mittelsieder mit rund 118 °C Normalsiedetemperatur und die Produkte Butylacetat und Wasser sind Schwersieder bzw. Leichtsieder und können damit gut aus der Reaktionszone abgeführt werden. Die Schwersieder im gesamten System sind Butylacetat und Dibutylether, mit 125 bzw. 142 °C Normalsiedetemperatur. Beide Stoffe werden im Sumpf einer Reaktivdestillationskolonne als Produkt erhalten. Wasser und Butenisomere sind

die leichtsiedenden Komponenten mit 100 bzw.  $-6,5/0,9/3,7$  °C Normalsiedetemperatur und reichern sich im Kopf der Kolonne an.

Trotz seiner OH-Gruppe ist Butanol relativ unpolar. Das Produkt Wasser, das kleinste Molekül des gesamten Systems, bildet starke Wasserstoffbrücken. Die polare Essigsäure ist sowohl mit Wasser als auch mit dem unpolaren Butylacetat und Butanol in jedem Verhältnis gut mischbar. Die größeren Moleküle des Systems, Butylacetat und Dibutylether, sind verhältnismäßig unpolar [46]. Die genannten Stoffeigenschaften führen zu einem stark nichtidealen Verhalten sowohl in der Gasphase – Dimerisierung von Essigsäure – als auch in der flüssigen Phase – Auftreten von Flüssigphasentrennung und Bildung von mehreren Azeotropen. Eine Übersicht der Azeotrope des Veresterungssystems ist in Tabelle 4 gegeben. Es treten insgesamt fünf Azeotrope auf, davon sind vier binär und eines ternär. Die binären Azeotrope Butanol + Wasser und Butylacetat + Wasser und das ternäre Azeotrop Butanol + Butylacetat + Wasser sind heterogen, während die anderen Azeotrope homogen sind.

**Tabelle 4:** Azeotrope des Systems Butanol + Essigsäure + Butylacetat + W bei 101,3 kPa.

Art	Komponenten $i + j + k$	Molanteil [42]			$t^S / ^\circ\text{C}$ [112]
		$x_i = y_i$	$x_j = y_j$	$x_k = y_k$	
Heter. - Leicht	W + BuOH + BuAC	0,755	0,135	0,111	90,66
Heter. - Leicht	W + BuAC	0,701-0,722	0,278-0,299	-	91,19
Heter. - Leicht	W + BuOH	0,730-0,761	0,236-0,293	-	92,96
Homog. - Leicht	BuOH + BuAC	0,763-0,790	0,210-0,243	-	116,15
Homog. - Schwer	BuOH + AcOH	0,596	0,404	-	122,69

Das leichtestsiedende Heteroazeotrop Butanol + Butylacetat + Wasser reichert sich am Kopf der Kolonne an. Nach vollständiger Kondensation des Kolonnenkopfprodukts zerfällt das Heteroazeotrop in einem Dekanter in eine wässrige Phase (fast 100 % Wasser), die als Produkt abgezogen wird. Die zugehörige organische Phase, die nichtabreagierte Edukte und Butylacetat enthält, ergibt den Rücklauf in die Kolonne. Dadurch ist theoretisch reines Wasser (am Kopf der Kolonne) und Butylacetat (im Kolonnensumpf) bei äquimolarem Feed mit einer einzigen Reaktivdestillationskolonne in Kombination mit einem Kopfdekanter zu gewinnen.

## 2.2.4 Katalyse

Da die Autokatalyse durch die im Veresterungssystem vorhandene Essigsäure sehr langsam ist, wird die Reaktion typischerweise mittels starker Mineralsäuren (homogen) oder stark saurer Ionenaustauscherharze (heterogen) katalysiert. Als Beispiel ist hier die bei

homogen katalysierten Veresterungen häufig eingesetzte Schwefelsäure zu nennen. Die Anwendung von Ionenaustauschern in der heterogenen Katalyse wird von Sussman [166] schon im Jahre 1946 beschrieben. Diese Art von Katalysatoren wird in der industriellen Produktion sehr breit eingesetzt, vor allem bei Veresterungen und Veretherungen [141]. Dabei sind wichtige Katalysator-Typen die mit Divinylbenzol quervernetzten Styrolharze, die mit Sulfonsäure-Gruppen am aromatischen Kern funktionalisiert sind [168]. Hierzu zählen beispielweise Purolite<sup>1</sup> CT269 (CT269), Amberlyst<sup>2</sup> 48 (A48) und Amberlyst 46 (A46), die auch im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kommen. Wichtige Eigenschaften dieser Katalysatoren sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Katalysatoreigenschaften der eingesetzten Ionenaustauscherharze (\* Messung/Bestimmung im Rahmen dieser Arbeit, ‡ [5], † [6]).

Eigenschaft	CT269 [55]	A48 [138]	A46 [138]
Polymermatrix	Styrol-Divinylbenzol		
Typ	stark sauer		
Struktur	makroporös		
Funktionale Gruppe	Sulfongruppe (SO <sub>3</sub> H)		
Aktive Zentren	voll mono-sulfoniert	voll bi-sulfoniert	oberflächen sulfoniert
$C_{tr,Kat}^{H^+} / \text{mequiv } H^+ / g_{tr,Kat}$	5,12*	5,62*	1,10*
$d_{Kat,W} / \text{mm}$	0,6†	0,90‡	0,80‡
$d_p / \text{Å}$	250-425	240	325
$\epsilon_{leer,Kat} / \text{ml}_{zwischenVol,KatKorn} / \text{ml}_{Kat,W}$	0,33*	0,34*	0,34*
Maximale Einsatztemperatur / °C	120†	140	120

Die drei Ionenaustauschkatalysatoren sind grundsätzlich ähnlich aufgebaut. Das Gerüst besteht aus Polystyrolketten, die durch Divinylbenzolmoleküle miteinander verknüpft sind. Die Katalysatoren bilden eine makroporöse Struktur aus aneinander haftenden mikroskopisch kleinen Polymerkügelchen, welche aus dem quervernetzten Polystyrol bestehen. Zwischen den mikroporösen Mikrokugeln sind Makroporen vorhanden. Der Quervernetzungsgrad entscheidet sowohl über die mechanische Stabilität der Polymerkügelchen, das Quellverhältnis als auch über die Größe der Mikroporen [141]. An diese Polymermatrix sind die Sulfonsäuremoleküle, die die funktionellen Gruppen darstellen und zur katalytischen Aktivität führen [124], gebunden. Der Hauptunterschied zwischen den drei Katalysatoren liegt in der Sulfonierungsform: bei Purolite CT269 und Amberlyst 48 ist das Polymernetzwerk in den Mikropartikeln vollständig durchsulfoniert. Bei Amberlyst 46 ist aber nur die Oberfläche der Mikropartikel sulfoniert. Ein anderer Unterschied ist die Anzahl an Sulfonsäure-Gruppen pro Benzolring: beim Purolite CT269

<sup>1</sup>Purolite Deutschland GmbH, Ratingen, Germany.

<sup>2</sup>Rohm and Haas France S.A.S., Chauny Cedex, France.

enthält jeder Benzolring nur eine Sulfonsäure-Gruppe (mono-sulfoniert), während beim Amberlyst 48 zwei Sulfonsäure-Gruppe (bi-sulfoniert). Informationen darüber, ob Amberlyst 46 mono- oder bi-sulfoniert ist, sind derzeit nicht zugänglich.

Die Kombination von Makroporengröße – für den Zu- und Abtransport von Reaktanten – und der inneren Oberfläche in Verbindung mit der Anzahl der katalytischen aktiven Zentren bestimmt die katalytische Funktion des Katalysators. Der Zustand der Aktivität des Katalysators wird durch die Ionenaustauschkapazität  $C_{tr,Kat}^{H+}$  charakterisiert, welche die Anzahl der Sulfonsäure-Gruppen bzw. der Wasserstoff-Ionen pro Gramm trockenen Katalysators ist. Die Kapazität der drei eingesetzten Katalysatoren wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch Totalaustausch mit Natriumchlorid und folgende Titration gemäß DIN 54403 [3] gemessen. Die Kapazität von Purolite CT269 und Amberlyst 48 sind ähnlich, während die von Amberlyst 46 aufgrund seiner Oberflächensulfonierung (siehe Tabelle 5) etwa 5 Mal kleiner ist. Da Purolite CT269 und Amberlyst 48 sehr ähnlich sind: vollsulfoniert, ähnliche Ionenaustauschkapazität und gleichartiges Verhalten hinsichtlich der Nebenreaktionen (siehe Abschnitt 3.5.1), wurde Purolite CT269 als repräsentativ für beide angenommen. Somit wurden bei der Untersuchung der Haupt- und Nebenreaktionen im Rahmen der vorliegenden Arbeit im wesentlichen die Katalysatoren Purolite CT269 und Amberlyst 46 eingesetzt.

Eine andere in Tabelle 5 dargestellte Katalysatoreigenschaft ist der mittlere Partikeldurchmesser. Der Katalysatorpartikeldurchmesser der drei Katalysatoren in der Wasserform  $d_{Kat,W}$  variiert zwischen 0,50-0,90 mm, was für die Verwendung in Drahtgewebepackungen geeignet ist. In Drahtnetzen sollte der Katalysator dabei eine Partikelgröße zwischen 0,5 und 2,0 mm besitzen. Bei kleineren Partikeln verhindern die dann erforderlichen engmaschigen Netze eine gute Flüssigkeitsverteilung und bei größeren Partikeln kann die Diffusion innerhalb des Katalysatorkorns selbst bei makroporösen Strukturen ein Problem darstellen [169]. Der Durchmesser der Partikeln bzw. der Poren  $d_P$  ist nicht konstant. Die flexible Matrix des Katalysators ändert ihr Volumen in Abhängigkeit von Quervernetzungsgrad und den Katalysator umgebenden Mediumseigenschaften. Hoch quervernetzte Ionenaustauscherharze besitzen eine kompakte Struktur mit kleineren Porendurchmessern, infolgedessen quellen sie weniger als die geringer quervernetzten Ionenaustauscherharze auf [87]. Das Verhältnis zwischen dem Katalysatorschüttungsvolumen in einem Lösungsmittel  $i$   $V_{Kat,i}$  und dem trockenen Katalysatorschüttungsvolumen  $V_{tr,Kat}$  wird hier als Quellungsverhältnis des Katalysators in Substanz  $i$   $\varepsilon_{Q,Kat,i}$  bezeichnet. Die Quellungsverhältnisse der drei eingesetzten Katalysatoren in den Hauptkomponenten des Verestungssystems wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessen und sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Aus dieser Tabelle ist deutlich zu erkennen, dass die Polymermatrix in Flüssigkeiten im Vergleich zum Trockenvolumen sehr stark quillt. Die Quellung ist ein wichtiger Pa-

Tabelle 6: Quellungsfaktoren bei 25 °C der eingesetzten Katalysatoren aus Messungen dieser Arbeit.

Komponente	$\varepsilon_{Q,Kat,i} / \text{ml}_{Kat,i} / \text{ml}_{tr,Kat}$		
	CT269	A48	A46
W	1,59	1,60	1,61
BuOH	1,48	1,53	1,81
AcOH	1,44	1,44	1,76
BuAc	1,38	1,39	1,85

parameter, da sie die Porengröße  $d_p$  bzw. den Katalysatorkugeldurchmesser beeinflusst und damit den diffusiven Stofftransport der Edukte zu den aktiven Stellen und den Abtransport der Reaktionsprodukte verändert [141]. Pöpken [135] konnte zeigen, dass stark saure Ionenaustauscherharze – wie Amberlyst 15 – auch in schlecht quellenden Lösungsmitteln über eine ausreichende katalytische Aktivität verfügen. Die Selektivität der Quellung ist durch die elektrischen Felder der funktionellen Gruppen bedingt [141]. Die Polymermatrix ist grundsätzlich hydrophob aber durch die funktionellen Gruppen entwickeln die voll-sulfonierten Katalysatoren – Purolite CT269 und Amberlyst 48 – eine hohe Affinität zu hochpolaren Flüssigkeiten, wie Wasser, und eine geringe Affinität zu unpolaren Substanzen – wie Butylacetat. Das verursacht höhere Quellungsverhältnisse im Wasser als im Butylacetat (siehe Tabelle 6). Das Quellungsverhalten des Katalysators Amberlyst 46 ist aufgrund seiner geringeren Anzahl an aktiven Zentren anders, so weist er eine höhere Affinität zu unpolaren Substanzen auf, wie aus der Tabelle 6 zu sehen ist. Bedingt durch die unterschiedliche Komponenten-Affinität der Polymermatrix, unterscheiden sich die Konzentrationen der Komponenten in den Poren des Katalysators von denen in der Bulkphase [47]. Das ist insbesondere für Hydrolysereaktionen wichtig, bei denen ein stöchiometrischer Wasserüberschuss vorliegt [136] oder wenn Wasser mit einem der Reaktanden ein stark nicht-ideales System bildet. Die Anreicherung von Wasser im Katalysator führt bei Veresterungen zur Behinderung der Produktbildung. Das alles zeigt, dass die Eigenschaften des Ionenaustauscherharzes zu einem komplexen Systemverhalten führen, das sich darüber hinaus dynamisch mit der umgebenden Bulkphasenzusammensetzung und Temperatur ändert [141].

Die geringe Temperaturstabilität der Ionenaustauscherharze ist ihr Hauptnachteil und hat zur Entwicklung verschiedener Modifikationen geführt [156]. Die drei untersuchten Katalysatoren sind bis maximal 120-140 °C einsetzbar. Über dieser Temperatur ist mit einer raschen Deaktivierung des Katalysators zu rechnen, die durch die irreversibel Abspaltung der Sulfonsäure als funktionelle Gruppe hervorgerufen wird.

## 2.3 Modellierung der Stoffeigenschaften

Grundlage der erfolgreichen Entwicklung von Reaktivdestillationsprozessen ist die zuverlässige Beschreibung der Stoffeigenschaften. Dabei ist die Kenntnis des Phasengleichgewichts und der chemischen Reaktionen aufgrund der engen Wechselwirkung zwischen Destillation und Reaktion von großer Bedeutung [128, 131]. Das Phasengleichgewichtsmodell soll das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht (VLE) in der Kolonne und auch das Flüssig-flüssig Gleichgewicht (LLE) im Dekanter nach Kondensation des Brüdenstroms gut beschreiben.

Grundlage für eine sichere Beschreibung des Phasengleichgewichts, des chemischen Gleichgewichts und der Reaktionskinetik ist eine die Erfassung der Nichtidealitäten der Flüssigphase und der Gasphase. Im folgenden Abschnitt wird auf die Grundlagen der Phasengleichgewichtsmodellierung eingegangen. Danach werden die Grundlage der Modellierung des chemischen Gleichgewichts und der Reaktionskinetik dargestellt.

### 2.3.1 Phasengleichgewicht

Der Gleichgewichtszustand eines Systems aus  $N$  Komponenten und  $\pi$  Phasen ist durch das mechanische, thermische und stoffliche Gleichgewicht charakterisiert

$$\text{Mechanisches Gleichgewicht: } p' = p'' = \dots = p^\pi \quad (11)$$

$$\text{Thermisches Gleichgewicht: } T' = T'' = \dots = T^\pi \quad (12)$$

$$\text{Stoffliches Gleichgewicht: } \mu'_i = \mu''_i = \dots = \mu_i^\pi \quad \text{mit } i = 1 \dots N \quad (13)$$

#### *Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht*

Aus der Bedingung für das stoffliche Gleichgewicht lassen sich je nach Normierung des chemischen Potentials verschiedene Beziehungen für das Gleichgewicht herleiten. In dieser Arbeit kommt für die Flüssigphase die Normierung nach Raoult zur Anwendung

$$\mu'_i(T, p, x) = \underbrace{\mu_i^{\text{rein, liq}}(T, p) + RT \cdot \ln(x_i)}_{\text{Idealanteil}} + \underbrace{RT \cdot \ln(\gamma_i(T, p, x))}_{\text{Realanteil}} \quad \text{mit } \lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad (14)$$

Der Aktivitätskoeffizient normiert nach Raoult  $\gamma_i(T, p, x)$  beschreibt im „Realanteil“ die Abweichung von einer idealen flüssigen Mischung. Bei niedrigem Druck, wie er in der vorliegenden Arbeit herrscht, wird die Druckabhängigkeit von Zustandsgrößen der flüssigen Phase vernachlässigt. Aktivitätskoeffizienten werden im Rahmen dieser Arbeit

aus dem UNIQUAC-Modell berechnet (Modell und Modell-Parameter im Anhang C.2). Die Normierung des chemischen Potentials der Komponenten in der Gasphase wird über den Zustand des reinen idealen Gases bei Systemtemperatur  $T$  und Standarddruck  $p^\circ$  durchgeführt

$$\mu_i''(T, p, y) = \underbrace{\mu_i^{\text{rein, gas}}(T, p^\circ) + RT \cdot \ln\left(\frac{p}{p^\circ} y_i\right)}_{\text{Idealanteil}} + \underbrace{RT \cdot \ln(\varphi_i(T, p, y))}_{\text{Realanteil}} \quad (15)$$

Der Fugazitätskoeffizient  $\varphi_i(T, p, y)$  im „Realanteil“ berücksichtigt die in der Gasphase auftretenden Realeffekte und wird aus der thermischen Zustandsgleichung berechnet. Aus Gleichungen (13) bis (15) ergibt sich das erweiterte Raoult'sche Gesetz

$$p_i^S(T) \cdot \varphi_i^{S, \text{rein}}(T) \cdot x_i \cdot \gamma_i(T, x) = p \cdot y_i \cdot \varphi_i(T, p, y) \quad (16)$$

Dabei sind  $p_i^S(T)$  der Reinstoffdampfdruck der Komponente  $i$  bei der Temperatur  $T$  und  $\varphi_i^{S, \text{rein}}(T)$  der Fugazitätskoeffizient der reinen Komponente  $i$  im Siedezustand bei der Temperatur  $T$ . Die Reinstoffdampfdrücke werden im Rahmen dieser Arbeit mit der erweiterten Antoine-Gleichung berechnet (siehe Gleichung (37) im Anhang C.1.1). Dabei sind die Parameter der Gleichung für die hier verwendete Stoffe in Tabelle 33 dargestellt. Die Güte der Wiedergabe der experimentellen Reinstoffdampfdruckdaten wird anschließend diskutiert.

Bei essigsäurehaltigen Mischungen muss die Nichtidealität der Dampfphase aufgrund der stark assoziierenden Eigenschaften der Essigsäure berücksichtigt werden. Die Beschreibung der Dampfphase erfolgt mit dem Nothnagel-Modell [127]. Dieses Modell basiert auf der Chemischen Theorie [57], die die Assoziation als chemische Reaktion betrachtet. Da die Betriebsdrücke in der vorliegenden Arbeit bei Umgebungsdruck liegen, wird angenommen, dass sich die wahren Komponenten in der Gasphase ideal verhalten.

#### Flüssig-flüssig Gleichgewicht

Für das Flüssig-flüssig Gleichgewicht zwischen den Phasen I und II lässt sich unter Verwendung der Gleichungen 13 und 14 folgende Isoaktivitätsbeziehung ableiten

$$x_i^I \gamma_i(T, p, x^I) = x_i^{II} \gamma_i(T, p, x^{II}) \quad (17)$$

### UNIQUAC-Parameter

In Rahmen seiner Dissertation befasste sich Grob [66] mit der experimentellen Untersuchung und Modellierung von Phasengleichgewicht, Reaktionsgleichgewicht und -kinetik der homogen katalysierten Veresterung von Essigsäure und Butanol zu Butylacetat und Wasser. Dabei erfolgte die Modellierung von Reaktion und Phasengleichgewicht u.a. mittels des  $G^E$ -Modells UNIQUAC [8]. Grob berichtet, dass die konsistente Modellierung von Dampf-Flüssigkeits und Flüssig-flüssig Gleichgewicht mit einem einzelnen Modellparametersatz keine für die Simulation der Reaktivdestillation befriedigende Qualität zeigt [66]. Schmitt [141] macht für das Hexylacetat-Veresterungssystem dieselbe Beobachtung. Aus diesem Grund gibt Grob [66] zwei unterschiedliche UNIQUAC-Parametersätze für Dampf-Flüssigkeits und Flüssig-flüssig Gleichgewicht an, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet werden. Aufgrund der geringen Konzentration von Dibutylether und Butenisomere im Reaktionssystem sind die Anforderungen für diese nicht so hoch. Deshalb wurden die UNIQUAC-Wechselwirkungsparameter von Dibutylether und Butenisomere mit allen anderen Systemkomponenten mittels des modifizierten UNIFAC-Modells (Dortmund) [58] abgeschätzt. Dabei wurden die Butenisomere insgesamt nur als 1-Buten simuliert. Für eine detaillierte Darstellung, siehe Anhang C.1. Bei der Überprüfung der Wiedergabegüte des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts wurde folgendes festgestellt:

- Die Ergebnisse der Berechnung des Reinstoffdampfdruckes mit der erweiterten Antoine-Gleichung stimmen sehr gut mit den experimentellen Werten überein.
- Die Wiedergabe des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts der binären Mischungen ohne Essigsäure mit den UNIQUAC-Parametern von Grob [66] ist zufriedenstellend.
- Die Wiedergabe des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts der essigsäurehaltigen Mischungen Butylacetat + Essigsäure, Wasser + Essigsäure und Butanol + Essigsäure mit den Parameter von Grob [66] ist nicht zufriedenstellend. Deshalb wurden neue UNIQUAC-Parameter für diese Mischungen angepasst.
- Die Übereinstimmung zwischen den wenigen experimentellen Daten und Berechnungen für dibutyletherhaltige binäre Mischungen ist zufriedenstellend.
- Die Modell Vorhersage für ternäre und quaternäre Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte ist akzeptabel. Das Modell eignet sich für die Simulation der Reaktivdestillation.

Bei der Analyse der Wiedergabegüte des Flüssig-flüssig Gleichgewichts wurde folgendes beobachtet:

- Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit von Dibutylether und Butenisomeren fehlen in der Literatur hierzu Angaben. Ein Vergleich zwischen Simulation und experimentellen Daten des Flüssig-flüssig Gleichgewichts für diese Nebenkomponente mit Wasser ist nicht möglich.
- Die Beschreibung des Flüssig-flüssig Gleichgewichts der binären Mischungen (Wasser + Butanol und Wasser + Butylacetat) mit den Parametern von Grob [66] ist sehr gut.
- Im Ternärsystem Wasser + Butanol + Butylacetat werden die experimentelle Daten durch das UNIQUAC-Modell mit den Parametern von Grob [66] gut wiedergegeben.
- In den essigsäurehaltigen Ternärsystemen (Wasser + Butanol + Essigsäure und Wasser + Butylacetat + Essigsäure) treten größere Abweichungen zwischen experimentellen Daten und Berechnungen auf, insbesondere bei der Wiedergabe der Binodalkurve. Es konnte keine bessere Beschreibung als die mit den Parametern von Grob [66] gefunden werden.
- Trotz Schwächen der Wiedergabe des Flüssig-flüssig Gleichgewichts der essigsäurehaltigen Ternärsysteme, ist die Wiedergabe der experimentellen Daten des quaternären Flüssig-flüssig Gleichgewichts durch das UNIQUAC-Modell mit den Parametern von Grob [66] gut. Dies zeigt, dass das Modell für die Simulation des im Reaktivdestillationsprozess eingesetzten Dekanters grundsätzlich geeignet ist.

Die endgültigen UNIQUAC-Parametersätze für die Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits und Flüssig-flüssig Gleichgewichts sind in den Tabellen 39, 40 und 41 im Anhang C.2 aufgelistet.

### 2.3.2 Chemisches Gleichgewicht

Die aktivitätsbasierte Gleichgewichtskonstante  $K_a(T)$  stellt eine wesentliche Größe bei der Entwicklung von Reaktivdestillationsprozessen dar. Aus der molaren Gibbsschen Standardreaktionsenthalpie  $\Delta g_R^\circ$  kann  $K_a(T)$  bei der Temperatur  $T$  berechnet werden

$$\ln K_a(T) = -\frac{\Delta g_R^\circ(T)}{RT} \quad (18)$$

Da die molare Gibbssche Standardreaktionsenthalpie  $\Delta g_R^\circ(T)$  nur von der Temperatur abhängig ist, ist auch die thermodynamische Reaktionsgleichgewichtskonstante nur eine

Funktion von Temperatur. Diese Gleichung enthält die Annahme, dass der Druckeinfluss auf die Standardreaktionsenthalpie vernachlässigbar ist, was bei Flüssigphasenreaktionen gerechtfertigt ist. Die molare Gibbssche Standardreaktionsenthalpie kann aus Standardbildungsenthalpie-, Standardentropie- und Wärmekapazitätsdaten [41, 45, 110] berechnet werden. Diese Berechnung führt zu einem Wert von  $-8,7 \text{ kJ/mol}$  für die Veresterung zu Butylacetat bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Damit besteht die Möglichkeit, die aktivitätsbasierte Gleichgewichtskonstante auf Basis thermodynamischer Größen zu berechnen (Details in Anhang C.3).

Zum anderen lässt sich die aktivitätsbasierte Gleichgewichtskonstante bei der Temperatur  $T$  einer Flüssigphasenreaktion auch aus experimentellen Daten mittels des Produkts der mit den stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$  potenzierten Aktivitäten  $a_i$  ermitteln

$$K_a(T) = \prod_{i=1}^N (a_i)^{\nu_i} = \underbrace{\prod_{i=1}^N (x_i)^{\nu_i}}_{K_x} \cdot \underbrace{\prod_{i=1}^N (\gamma_i)^{\nu_i}}_{K_\gamma} \quad (19)$$

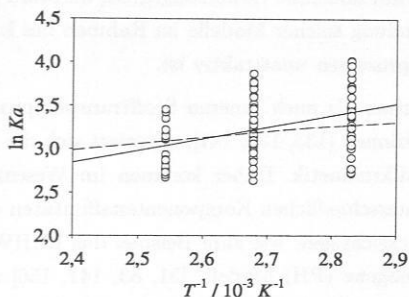
Dabei ist das chemische Potential nach Raoult normiert und die Druckabhängigkeit vernachlässigt. Wenn die Zusammensetzung der flüssigen Phase im Gleichgewichtszustand ( $x_i$ ) bei der Temperatur  $T$  aus Messungen bekannt ist, kann die aktivitätsbasierte Gleichgewichtskonstante unter Verwendung der Gleichung (19) und nach der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten ( $\gamma_i$ ) experimentell bestimmt werden. Die Temperaturabhängigkeit der aktivitätsbasierten Gleichgewichtskonstante kann gemäß der integrierten Form der van't Hoff Gleichung parametrisiert werden

$$\ln K_a(T) = a + \frac{b}{T} \quad \text{wobei} \quad a = \ln K_a(T^*) + \frac{\Delta \bar{h}_R}{RT^*} \quad \text{und} \quad b = -\frac{\Delta \bar{h}_R}{R} \quad (20)$$

Dabei sind  $a$  und  $b$  die anpassbaren Parameter,  $K_a(T^*)$  die aktivitätsbasierte Gleichgewichtskonstante bei frei wählbarer Referenztemperatur  $T^*$  und  $\Delta \bar{h}_R$  die Mittelwert der Reaktionsenthalpie im untersuchten Temperaturintervall  $T, T^*$ . Diese Gleichung enthält die Annahme, dass die Reaktionsenthalpie nicht von der Temperatur abhängt – die hier aufgrund des relativ kleinen betrachteten Temperaturintervalls brauchbar ist.

Gibbssche Standardreaktionsenthalpien im Bereich weniger  $\text{kJ/mol}$  – wie die Standardreaktionsenthalpie der Veresterung zu Butylacetat – könnten auf Basis der Gleichung (18) nicht ausreichend genau bestimmt werden. Grob [66] berichtet für die aktivitätsbasierte Veresterungsgleichgewichtskonstante eine experimentell bestimmte Korrelation auf Basis zahlreicher Messungen und unter Verwendung selbst angepassten UNIQUAC-Parametern. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit die UNIQUAC-Parameter von Grob [66] mit einigen Modifikationen (siehe Kapitel 2.3.1) verwendet werden, muss die

se Korrelation an experimentelle Daten neu angepasst werden. Dafür wird hier auf die Messungen von Grob [66] zurückgegriffen. Die Reaktionsgleichgewichtsexperimente der Veresterung zur Butylacetat wurden bei 80, 100 und 120 °C über einen weiten Konzentrationsbereich einschließlich der Mischungslücke in einem Batch-Reaktor durchgeführt. Dabei wurde Schwefelsäure als homogener Katalysator verwendet. Diese experimentelle Datenbasis erlaubt, zusammen mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten UNIQUAC-Parametern (Parameter siehe Tabelle 39 im Anhang C.2), die Bestimmung der aktivitätsbasierten Gleichgewichtskonstante mittels Gleichung (19). Die dadurch ermittelten Reaktionsgleichgewichtskonstanten sind im Anhang C.3 tabelliert und in Abbildung 2 zusammen mit deren Korrelation gemäß Gleichung (21) graphisch dargestellt. Zum Vergleich ist auch das Ergebnis der Vorhersage auf Basis thermodynamischer Daten (Details in Anhang C.3) zu sehen. Die Abbildung zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten (durchgezogene Linie) und thermodynamischer Vorhersage (gestrichelte Linie).



**Abbildung 2:** Aktivitätsbasierte Gleichgewichtskonstante  $K_a$  der Veresterungsreaktion (I): (o) Berechnung aus experimentellen Daten von Grob [66] und aus UNIQUAC-Parametersatz (Parameter siehe Tabelle 39 im Anhang C.2), (-) Korrelation dieser Daten gemäß Gleichung (21), (- -) Vorhersage auf Basis thermodynamischer Daten (vgl. Anhang C.3).

Die Anpassung der Reaktionsgleichgewichtskonstanten (Gleichung (20)) an die Messwerte ergibt folgenden Zusammenhang

$$\ln K_a(T) = -0,4067 + \frac{1354,2}{T/K} \quad (21)$$

Daraus folgt eine molare Gibbsche Standardreaktionsenthalpie  $\Delta g_R^\circ$  von -10,3 kJ/mol bei 25 °C, die mit der aus thermodynamischen Größen bestimmten Standardreaktionsenthalpie (-8,7 kJ/mol) übereinstimmt, und eine mittlere Reaktionsenthalpie  $\Delta \bar{h}_R$  von -11,3 kJ/mol.

### 2.3.3 Reaktionskinetik

Die Kenntnis der Reaktionskinetik ist eine wesentliche Voraussetzung für die Entwicklung von Reaktivdestillationsprozessen. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte Modellierung der Reaktionskinetik soll einerseits möglichst einfach sein, andererseits soll die Reaktionsgeschwindigkeit im für die Reaktivdestillation relevanten Konzentrations- und Temperaturbereich sicher beschrieben werden. Bei der Beschreibung der durch Ionenaustauscher heterogen katalysierten Reaktionen steht dabei die Frage im Vordergrund, in welchem Ausmaß das selektive Quellen des Katalysators berücksichtigt werden muss. Die Quellungseigenschaften der Katalysatorpolymermatrix führt zu Konzentrationen in der Nähe der aktiven Zentren, die deutlich von denen im Bulk abweichen können. Eine rigorose Modellierung der Reaktionskinetik unter Berücksichtigung der selektiven Polymerquellung durch geeignete Modelle – wie zum Beispiel das Flory-Huggins-Modell – ist aufwendig und nicht zwingend konsistent [116, 135] – insbesondere für Harze mit höherem Vernetzungsgrad, die stark polare Gruppen beinhalten –, so dass die Anwendung solcher Modelle im Rahmen des konzeptionellen Designs von Reaktivdestillationsprozessen unattraktiv ist.

Da sowohl die externen als auch inneren Stofftransportprozesse in vielen Fällen vernachlässigt werden können [135, 136, 141], reduziert sich die Modellierung dabei auf die Beschreibung der Mikrokinetik. Daher kommen im Wesentlichen adsorptionsbasierte Modelle – die die unterschiedlichen Komponentenaffinitäten durch einen adsorptionsbasierten Ansatz berücksichtigen, wie zum Beispiel das LHHW-Modell [136, 155, 156], – oder das pseudohomogene (PH) Modell [51, 83, 141, 156] zum Einsatz [156]. Die für die adsorptionsbasierten Modelle erforderlichen Adsorptionskonstanten können durch aufwendige binäre Adsorptionsexperimente bestimmt werden [135, 141, 155]. Sind die Adsorptionskonstanten aller Komponenten gleich eins, so führt dies zu einem pseudohomogenen kinetischen Modell.

Die ersten veröffentlichten empirischen Gleichungen setzen voraus, dass die Veresterung zur Butylacetat irreversibel und zweiter Ordnung bezüglich Essigsäure und erster Ordnung bezüglich Butanol ist [20, 79, 80, 106, 117]. Durch eine weitere Interpretation wurde gezeigt, dass die Reaktion reversibel und zweiter Ordnung ist [43, 87]. Durch ein pseudohomogenes Modell kann die Kinetik der Veresterung zu Butylacetat hinreichend gut beschrieben werden, sofern Wasser lediglich in kleinen bis mittleren Konzentrationen vorliegt [51, 83, 87, 156, 157]. Gangadwala et al. [51] verwendeten für die Beschreibung der Veresterungskinetik das Eley-Rideal- (ER), LHHW- und das m-LHHW-Modell. Dabei wurden für die adsorptionsbasierten Modelle (ER, LHHW und m-LHHW) die Adsorptionskonstanten jeder Komponente zusammen mit den kinetischen Parametern an reaktionskinetische Daten angepasst. Der Einsatz aller dieser Modelle führte zu einer

guten Beschreibung der Reaktionskinetik und zu sehr ähnlichen Ergebnissen. Im Fall der Hydrolyse von Butylacetat führt, laut Löning et al. [112], ein pseudohomogenes Modell aufgrund des hohen Wassergehaltes, zu einer ungenügenden Genauigkeit. Dabei wurde das LHHW-Modell implementiert, aber nur die selektive Adsorption von Wasser und Essigsäure betrachtet.

Hinsichtlich der Nebenreaktionen berichten nur Gangadwala et al. [51] über die Reaktionskinetik der Selbskondensation von Butanol. Die Versuche ermöglichten dabei das Erstellen eines Modells der Veretherungskinetik auf Basis des Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Ansatzes unter Verwendung eines Potenzansatzes zweiter Ordnung bezüglich Butanol.

## 3 Rohrreaktor – Experimente und Simulation

Für reaktionskinetische Messungen werden häufig Rührkesselreaktoren eingesetzt. Diese lassen sich leicht thermostatisieren. Für Reaktionen mit schwacher Wärmetönung ( $|\Delta h_R| \leq 60 \text{ kJ/mol}$ ), wie die hier betrachten ( $\Delta \bar{h}_R$  der Veresterung zur Butylacetat gleich  $-11,3 \text{ kJ/mol}$ , siehe Abschnitt 2.3.2), werden auch Rohrreaktoren (RR) eingesetzt [100].

Hinsichtlich der späteren Anwendung der Reaktionskinetik in der Reaktivdestillations-simulation bietet der Einsatz eines Rohrreaktors mehrere Vorteile [141]:

- Ähnlichkeit der Strömung der Flüssigkeit im Rohrreaktor und in der Reaktivdestillationspackung. Die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsumströmung um die Katalysatorpartikel kann im Rohrreaktor entsprechend den Bedingungen in der Reaktivdestillation eingestellt werden.
- Im Rohrreaktor können Ionenaustauschdichten erzielt werden, die vergleichbar zu denen in den katalytischen Strukturen der Packung sind.
- Aufgrund der stationären Betriebsweise des Rohrreaktors treten keine dynamischen Änderungen der Katalysatoreigenschaften als Folge der konzentrationsabhängigen Adsorption und Quellung des Ionenaustauscherharzes auf.

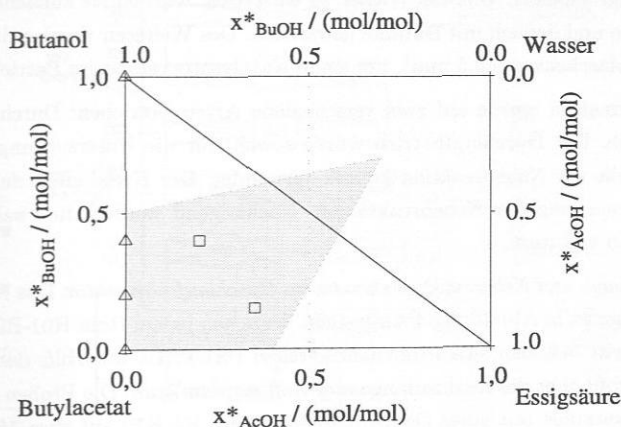
Aus den oben genannten Gründen wurde die Reaktionskinetik sowohl der Haupt- als auch der Nebenreaktionen im Rahmen der vorliegenden Arbeit in einem Rohrreaktor untersucht.

### 3.1 Versuchsplanung

Im Hinblick auf die Übertragung der Reaktionskinetik vom Rohrreaktor auf die Reaktivdestillationskolonne sollen die reaktionskinetischen Messungen sowohl der Veresterungsreaktion als auch der Nebenreaktionen in Konzentrations- und Temperaturberei-

chen durchgeführt werden, die denen im Reaktivdestillationsverfahren möglichst ähnlich sind.

**Hauptreaktion.** Im untersuchten Temperaturbereich soll einer möglichst hohen Reaktionsgeschwindigkeit unter Beachtung der maximalen Einsatztemperatur des Katalysators herrschen. Daraus ergibt sich ein untersuchter Temperaturbereich von 80 bis 120 °C. Die Eingrenzung der Feedzusammensetzung für die Untersuchung der Veresterungskinetik erfolgt auf Basis des für die Reaktivdestillation relevanten Konzentrationsbereichs, wie in Abbildung 3 zu sehen. Die Koordinatentransformation wurde dabei nach Ung und Doherty [170] durchgeführt. Der für die Reaktivdestillation relevante Konzentrationsbereich ist in diesem Doppeldreiecksdiagramm als schraffierte Fläche gezeichnet. Zwei Feedzusammensetzungen wurden gewählt: 0,40 mol/mol Butanol, 0,40 mol/mol Butylacetat, 0,20 mol/mol Essigsäure und 0,15 mol/mol Butanol, 0,50 mol/mol Butylacetat, 0,35 mol/mol Essigsäure (siehe Abbildung 3). Zusätzlich wird der Einfluss der Sulfomierungsform des Katalysators auf die Veresterungskinetik untersucht. Dafür werden Purolite CT269 (voll mono-sulfonyert) und Amberlyst 46 (oberflächensulfonyert) verwendet.



**Abbildung 3:** Doppeldreiecksdiagramm des Stoffsystems BuOH + AcOH + BuAC + W in transformierten Koordinaten nach Ung und Doherty [170]. Schraffierte Fläche: Konzentrationsbereich der Reaktivdestillationsexperimente. Symbole: Feedzusammensetzung der Veresterungskinetik-Experimente (□), Feedzusammensetzung der Nebenreaktionskinetik-Experimente (Δ).

**Nebenreaktionen.** Da die Etherbildung nur bei hohen Temperaturen stattfindet [51], liegt der untersuchte Temperaturbereich zwischen 100 und 120 °C. Reines Butanol wird als

Feed für die Untersuchung der Hauptnebenreaktionen II und IV und reines Butylacetat für der Reaktion III verwendet. Da in der Reaktionszone der Reaktivdestillationskolonne kein reines Butanol bzw. Butylacetat zu finden ist, werden auch zwei Mischungen aus Butanol und Butylacetat: 0,4 mol/mol Butanol + 0,6 mol/mol Butylacetat und 0,2 mol/mol Butanol + 0,8 mol/mol Butylacetat (siehe Abbildung 3), als Feeds gewählt. Der Einfluss der Sulfonierungsform des Katalysators auf die Nebenreaktionskinetik wird ebenfalls untersucht, dabei werden die drei Katalysatoren Puralite CT269 (voll monosulfoniert) und Amberlyst 46 (oberflächensulfoniert) verwendet.

## 3.2 Versuchsaufbau und -durchführung

Die Untersuchungen der Veresterungs- und Nebenreaktionskinetik wurden in einem Rohrreaktor durchgeführt, der von Schmitt [141] aufgebaut wurde. Der Rohrreaktor besteht aus 9 Einzelrohren mit einem Innendurchmesser von 10,3 mm, die ein befüllbares Katalysatorvolumen von etwa 190 ml erlauben. Die Ionenaustauscher wurden wassergesättigt geliefert. Um das Wasser zu entfernen, wurden sie zunächst mehrmals mit Essigsäure und danach mit Butanol gewaschen. Des Weiteren wurden die Katalysatoren gesiebt (Maschenweite 0,5 mm), um einen Katalysatorverlust im Betrieb zu verhindern.

Der Rohrreaktor wurde auf zwei verschiedene Arten betrieben: Durchlauf- und Kreislaufbetrieb. Der Durchlaufbetrieb wurde sowohl für die Untersuchung der Haupt- als auch für die der Nebenreaktionskinetik verwendet. Der Kreislaufbetrieb dient lediglich zur Untersuchung der Nebenreaktionen. Nachfolgend werden die zwei Betriebsweisen ausführlich erläutert.

*Veresterungs- und Nebenreaktionskinetik im Durchlaufrohrreaktor.* Das Fließbild der Versuchsanlage ist in Abbildung 4 dargestellt. Zwischen jedem Rohr R01-R09 sowie am Ein- und Austritt befinden sich Probenahmestellen PS1-PS10, mit Hilfe denen das Konzentrationsprofil über die Reaktorlänge ermittelt werden kann. Die Proben werden an jeder Probenahmestelle mit einer Doppelmantelkühlung K1-K10 auf etwa 15 °C gekühlt, um weitere Reaktionen zu unterdrücken. Die Proben werden anschliessend gaschromatographisch (siehe Anhang A) analysiert. Um einen isothermen Betrieb des Rohrreaktors zu gewährleisten, ist der Rohrreaktor in einem mit Triethylenglykol gefüllten Thermostatenbad H1 (DL 30, Fa. Haake GmbH, Karlsruhe, Deutschland) angeordnet. Die Überwachung der Temperatur wird mittels sieben Pt100-Widerstandsthermometer T11-T17 durchgeführt. Der Feed wird durch eine genügend lange Leitung im Thermostatenbad H1 auf Reaktionstemperatur vorgewärmt. Mit der eingesetzten Doppelkolbenpumpe P1 (HPD pump Modell 2250, Fa. Bischoff, Leonberg, Deutschland) lassen sich Volumenströme bis ca. 40 ml/min (entsprechende Lineargeschwindigkeit bis ca. 1 cm/s) einstel-

len, was einer Flüssigkeitsbelastung  $\dot{w}_L$  (bezogen auf die Leerrohrquerschnittfläche des Rohrreaktors) von etwa  $30 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  entspricht. Für die Volumenstrommessung wird zuerst der Massenstrom bestimmt. Dies erfolgt mit Differenzwägung des Reaktoreffluents mittels der Waage W1 und einer Stoppuhr. Um über die Massenstrommessung auf die Volumenströme zurückrechnen zu können, werden Dichtemessungen benötigt. Diese werden mit Hilfe eines Biegeschwingers (DMA 512 P, Anton Paar GmbH, Graz, Österreich), der zwischen den Ventile V5 und V6 installiert ist, ermittelt. Nach dem Rückdruckventil in der Zuleitung BPR fällt der Druck auf den Reaktionsdruck, welcher mittels des feinregulierbaren Ventils am Reaktoraustritt V8 eingestellt wird. Die Messgenauigkeiten betragen für die Dichtemessung  $\pm 0,005 \text{ g/ml}$ , für die Massstrom von 1 %, für die Konzentration 3 % (verwendeten Chemikalien und Analysemethoden im Anhang A) und für die Temperatur  $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

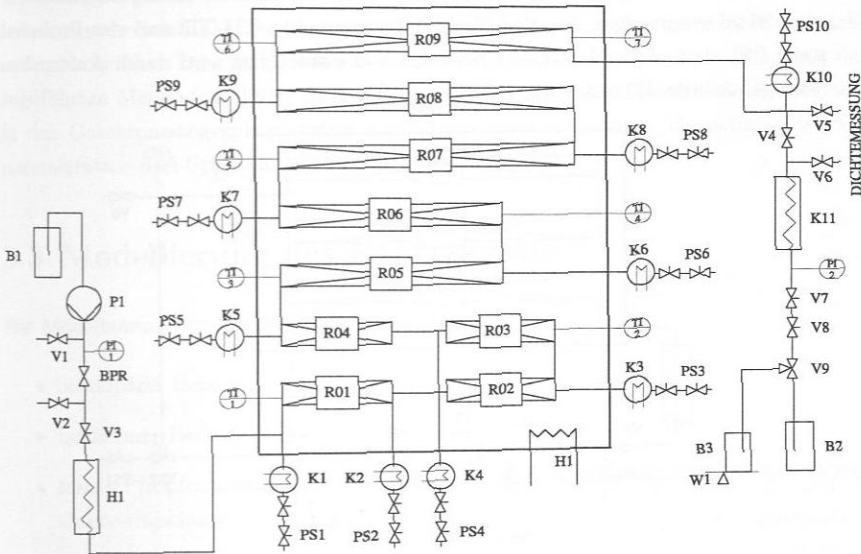
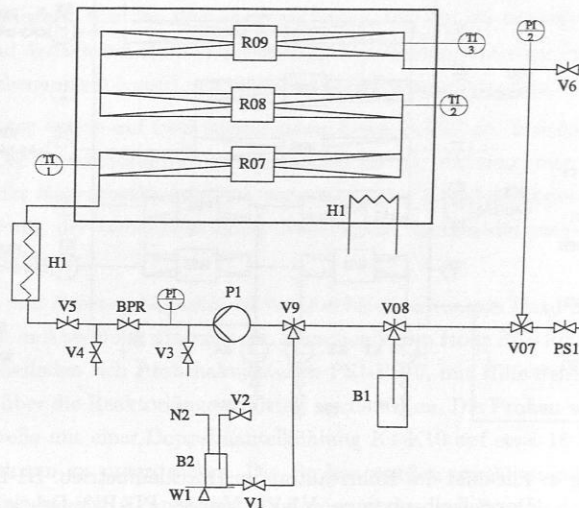


Abbildung 4: Fließbild des Rohrreaktors im Durchlaufbetrieb. B1-B3: Behälter, P1: Doppelkolbenpumpe, V1-V9: Ventile, PI1-PI2: Druckmessgärete, BPR: Rückdruckventil, H1: Thermostatenbad, R01-R09: Reaktorrohre, PS1-PS10: Probennahmestellen, K1-K11: Kühler, W1: Waage, TI1-TI7: Widerstandsthermometer.

Bei jedem Versuch wurde zunächst der Rohrreaktor auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Während dieser Zeit (etwa 90 Minuten) wurde durch den Reaktor ein kleiner Feedstrom gepumpt, um einen Druck von etwa 5 bar einzustellen. Dadurch wird eine Verdampfung der Reaktionsflüssigkeit vermieden. Nach Erreichen der Versuchstempe-

ratur wurde der Feedstrom auf den Zielwert gesetzt. Nach Einstellung des Feedstroms wurden alle 20 Minuten der Massenstrom, die Dichte der Flüssigkeit und das Temperaturprofil gemessen, um einen konstanten Volumenstrom und den isothermen Betrieb (Temperaturabweichung über der Reaktorlänge und über der gesamten Versuchsdauer  $< 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) zu überprüfen. Das Erreichen der Stationarität wurde anhand der Analyse einer Probe am Reaktorausritt festgestellt. Die Dauer nach der Einstellung der gewünschten Fördermenge bis zum Erreichen der Stationarität beträgt etwa 120 Minuten. Nach der Überprüfung der Stationarität wurden die Gasproben gezogen und analysiert. Die Probenentnahme erfolgt von PS10 (Austritt) nach PS1 (Eintritt).

*Nebenreaktionskinetik im Kreislaufrohrreaktor.* Die in Abbildung 4 gezeigte Versuchsanlage wurde modifiziert, um eine Kreislaufbetriebsweise zu ermöglichen. Abbildung 5 zeigt das Fließbild der geänderten Versuchsanlage. Hauptunterschied ist dabei die reduzierte Zahl an Reaktorrohren, die nun einem befüllbaren Katalysatorvolumen von etwa 96 ml entsprechen. Nur drei Temperaturmessstellen TI1-TI3 und eine Probenahme-stelle PS1 sind vorhanden. Der Überdruck von etwa 5 bar wird durch Aufdrücken des Vorlagebehälters B2 mit Stickstoff N2 erreicht.



**Abbildung 5:** Fließbild des Rohrreaktors im Kreislaufbetrieb. B1-B2: Behälter, P1: Doppelkolbenpumpe, V1-V9: Ventile, PI1-PI2: Druckmessgeräte, BPR: Rückdruckventil, H1: Thermostatenbad, R07-R09: Reaktorrohre, PS1: Probenentnahmestelle, W1: Waage, N2: Stickstoffanschluss, TI1-TI7: Widerstandsthermometer.

Vor Beginn des Versuches wurde der Reaktor mehrmals mit der neuen Edukten gespült, um Mischungsreste des vorhergehenden Versuches zu entfernen. Anschließend wurde der Reaktor aufgeheizt. Sobald die Versuchstemperatur erreicht ist (Temperaturkonstanz besser als  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), wurden etwa 300 ml der Vorlage B2 durch den Rohrreaktor im Durchlaufbetrieb gepumpt; erst dann wurde der Kreislauf geschlossen. Diese Zeitpunkt wird mit  $t = 0$  bezeichnet. Die Experimente im Kreislaufbetrieb wurden mit Durchflussraten von etwa 35 ml/min – bei denen der externe Stofftransportwiderstand (an der fest-flüssig Grenzfläche) vernachlässigbar ist (siehe Abschnitt 3.5.1) – durchgeführt. Am Anfang wurden alle zehn Minuten Proben über das Ventil PS1 entnommen. Die Entnahmeintervalle vergrößern sich mit der Laufzeit des Experimentes. Die Proben (ca. 0,8 ml) wurden über eine hinter dem Ventil PS1 angeordnete Kanüle entnommen und sofort in ein geschlossenes Probenvial gefüllt, das bereits 0,16 ml Isoamylalkohol (interne Standard) enthielt. Um während der Probenentnahme einen konstanten Druck zu halten, wurde dem Reaktor gleichzeitig eine entsprechende Menge an frischer Gemischvorlage zugeführt. Dies gelingt durch die Öffnung des Ventils V1 und die Kontrolle der zugeführten Menge (ca. 0,8 g) über die Waage W1. Schließlich wurden die Probenvials in den Gaschromatograph platziert und analysiert. Die gesamte Versuchszeit beträgt normalerweise drei Stunden.

### 3.3 Modellierung des Rohrreaktors

Die Modellannahmen für den Rohrreaktor sind:

- Stationärer Betrieb.
- Isothermer Betrieb.
- Ideale Pfropfenströmung: keine Totzonen, keine Rückvermischung, ideale radiale Quervermischung.
- Konstante Rohrquerschnittsfläche.
- Pseudohomogene Reaktion an der Katalysatoroberfläche, d.h., dass der Reaktantentransport zwischen Bulkphase und aktiven Zentren nicht detailliert modelliert wird.

Unter den oben genannten Annahmen ist für die Herleitung des Rohrreaktorsmodells nur die Komponentenmengenbilanz wichtig. Im Fall eines Reaktionssystems aus  $M$  Reaktionen und  $N$  Komponenten, unter Vernachlässigung der autokatalysierten Reaktion und mit der Anzahl an katalytisch aktiven Zentren  $n_{Kat}^{H+}$  als Bezugsgröße ergibt sich für den Reaktionsquellterm

$$\frac{dn_i}{dt} = \underbrace{m_{tr,Kat} \cdot C_{tr,Kat}^{H^+}}_{n_{Kat}^{H^+}} \cdot \sum_{m=1}^M \nu_{i,m} r_m \quad \text{für } i = 1 \dots N \quad (22)$$

Für ein infinitesimal kleines Volumenelement des Rohrreaktors, das die Katalysatormasse  $dm_{tr,Kat}$  enthält, folgt

$$\frac{d\dot{n}_i}{dm_{tr,Kat}} = C_{tr,Kat}^{H^+} \cdot \sum_{m=1}^M \nu_{i,m} r_m \quad \text{für } i = 1 \dots N \quad (23)$$

In dieser Arbeit wird als unabhängige Variable die kummulierte Masse an trockenen Katalysator  $m_{tr,Kat}$  (anstatt der Reaktorlänge) verwendet. Nur beim Vergleich von Versuchen bei verschiedenen Flüssigkeitsbelastungen kommt die Verweilzeit  $\tau$  (siehe Abschnitt 2.1.4) anstatt der kummulierten Masse an trockenen Katalysator zum Einsatz. Zusätzlich werden für den Vergleich verschiedener Reaktortypen (Rohr- und Rieselbettreaktor) die Ergebnisse über der Pseudoverweilzeit  $\tau_{ps}$  (siehe Abschnitt 2.1.4) aufgetragen. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Ansätze der Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  der Haupt- und Nebenreaktionen werden in den Abschnitten 3.4.2 und 3.5.2 dargestellt.

## 3.4 Ergebnisse Hauptreaktion

### 3.4.1 Experimentelle Ergebnisse

Die heterogen katalysierte Reaktionskinetik der Veresterungsreaktion wurden sowohl mit Purolite CT269 als auch mit Amberlyst 46 im Rohrreaktor im Durchlaufbetrieb untersucht. Insgesamt wurden 14 Experimente mit Purolite CT269 und 5 Experimente mit Amberlyst 46 durchgeführt. Tabelle 7 gibt einen Überblick über die durchgeführten Parameterstudien. Zwei Reproduktionen (die Reproduktionsversuchen sind dabei mit „R“ gekennzeichnet), drei Studien zum Einfluss von Massenstrom (Massenstromstudie), eine zum Einfluss von Feed-Konzentration (Konzentrationstudie), drei zum Einfluss von Temperatur (Temperaturstudie), und zwei zum Einfluss von Katalysator (Katalysatorstudie) auf die Reaktionskinetik wurden durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Studien sind in den Tabellen 21 und 22 im Anhang B.1 ausführlich dokumentiert. Dabei sind Feed I: 0,40 mol/mol Butanol, 0,40 mol/mol Butylacetat, 0,20 mol/mol Essigsäure und Feed II: 0,15 mol/mol Butanol, 0,50 mol/mol Butylacetat, 0,35 mol/mol Essigsäure. Bei den Untersuchungen im Rohrreaktor – wie bei den Untersuchungen im Rieselbettreaktor und in der Reaktivdestillationskolonne – wurde das „Basisfallkonzept“ angewendet (ausgehend von den Basisfällen wurden die oben genannten Studien durchgeführt). So

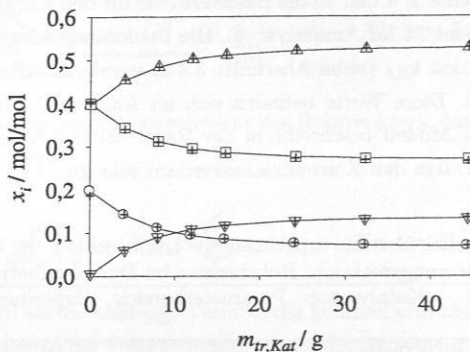
sind die Experimente 2, 4 und 10 die Basisversuche für den Katalysator Purolite CT269 und das Experiment 14 für Amberlyst 46. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Veresterungsreaktion  $k_{h,I}$  (siehe Abschnitt 3.4.2) wurde zunächst individuell für jeden Versuch ermittelt. Diese Werte befinden sich im Anhang C.4 (siehe Tabelle 45). Das pseudohomogenes Modell beschreibt in der Regel bei individueller Anpassung an die experimentellen Daten den Konzentrationsverlauf sehr gut.

**Tabelle 7:** Überblick über die experimentelle Untersuchung der heterogen katalysierten Veresterungsreaktion. Rohrreaktor im Durchlaufbetrieb.

Studie	Katalysator	Parameterbereich	Experimente	Versuchsbedingungen
Reproduktionen	CT269	-	5, 5R	100 °C, Feed I
	A46	-	14, 14R	100 °C, Feed I
Massenstrom I	CT269	10,4-12,4 g/min	9, 10	120 °C, Feed I
Massenstrom II	CT269	5,2-28,9 g/min	3, 4, 5, 6, 7	100 °C, Feed I
Massenstrom III	A46	12,6-15,1 g/min	14, 15	100 °C, Feed I
Konzentration I	CT269	Feed I / Feed II	1, 2	80 °C
Konzentration II	CT269	Feed I / Feed II	3, 4, 5, 6, 7, 8	100 °C
Konzentration III	CT269	Feed I / Feed II	9, 10, 11	120 °C
Konzentration IV	CT269	Feed I / Feed II	12, 13	130 °C
Temperatur I	CT269	80-120 °C	1, 4, 10	Feed I
Temperatur II	CT269	80-120 °C	2, 8, 11	Feed II
Temperatur III	A46	100-120 °C	14, 16, 17	Feed I
Katalysator I	-	CT269 / A46	4R, 14	100 °C, Feed I
Katalysator II	-	CT269 / A46	10, 17	120 °C, Feed I

*Güte der Experimente.* Die Güte der reaktionskinetischen Experimente wird anhand der Reproduzierbarkeit und der experimentell ermittelten Reaktionslaufzahlen beurteilt. Als Beispiel für die Reproduzierbarkeit zeigt die Abbildung 6 die experimentellen Ergebnisse der Versuche 5 und 5R. Die experimentellen Konzentrationsverläufe (Auftragung über der kumulierten Masse am trockenen Katalysator) beider Versuche stimmen sehr gut überein. Die maximale relative Abweichung der Konzentrationsprofile liegt bei 3 %, was im Rahmen der Analysegenauigkeit liegt. Der Vergleich der individuell angepassten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Reproduktionsversuche zeigt eine maximale Abweichung vom Mittelwert von 1,6 %. Schließlich liegt die maximale Abweichung vom Mittelwert der Reaktionslaufzahlen, die aus den Konzentrationsprofilen jeder Komponente berechneten wurden, für alle Versuche unter 4 %. Die geringen Abweichungen von der individuell angepassten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und Reaktionslaufzahlen bestätigen die Qualität der Experimente.

*Massenstromstudie.* Bei der betrachteten Reaktion können zwei verschiedene Stofftransportwiderständen auftreten. Einer auf der Oberfläche der Katalysatorpartikel (externer

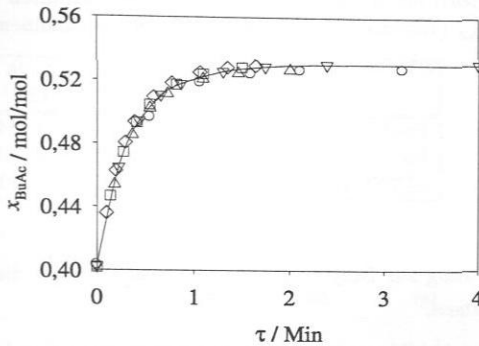


**Abbildung 6:** Konzentrationsverläufe der Veresterungsreaktion im Durchlaufrohrreaktor. Ergebnisse der Reproduktionsversuche 5 und 5R. (Symbole) Experimentelle Ergebnisse und (–) Ausgleichskurven. Exp. 5: ( $\square$ ) BuOH, ( $\circ$ ) AcOH, ( $\triangle$ ) BuAc und ( $\nabla$ ) W. Experiment 5R: (+). 100 °C, Feed I, Katalysator: CT269.

Stofftransportwiderstand) und der andere im Inneren der Katalysatorpartikel (interner Stofftransportwiderstand). Für die Untersuchung des externen Stofftransportwiderstands wurden insgesamt drei Massenstromstudien durchgeführt. Die breite Massenstromstudie II deckt Massenströme zwischen 5,2 und 28,9 g/min bzw. Flüssigkeitsbelastungen zwischen 1,2 und 6,9 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h (bezogen auf die Leerquerschnittfläche der Kolonne) ab. Die gemessenen Konzentrationsprofile dieser Studie sind in Abbildung 7 über der Verweilzeit  $\tau$  (siehe Abschnitt 2.1.4) aufgetragen. Zur besseren Übersichtlichkeit werden hier nur die Konzentrationsverläufe von Butylacetat gezeigt.

Die Massenstromstudie zeigt, dass die experimentellen Konzentrationsverläufe aller Experimente im Rahmen der Reproduktionsgenauigkeit übereinstimmen. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der Massenstromstudie III (0,4 mol/mol BuOH, 0,4 mol/mol BuAc und 0,2 mol/mol AcOH, A46 als Katalysator bei 100 °C) erhalten. Auch die Ergebnisse der Massenstromstudie I (Feed: 0,15 mol/mol BuOH, 0,50 mol/mol BuAc, 0,35 mol/mol AcOH, CT269 als Katalysator bei 120 °C) zeigen nur unbedeutende Abweichungen. Damit kann eine externe Stofftransportlimitierung bei den Kinetikexperimenten der Veresterungsreaktion im Rohrreaktor ausgeschlossen werden. Über ähnliche Ergebnisse berichte Schmitt [141] für die Kinetik der Veresterung zu Hexylacetat.

Der mögliche Einfluss eines internen Stofftransportwiderstands wurde vielfach untersucht. Gangadwala et al. [51] überprüften den Einfluss der mittleren Partikelgröße (0,25–1,0 mm) auf die Reaktionskinetik der Veresterung zur Butylacetat. Dabei wurde gezeigt,



**Abbildung 7:** Einfluss des Massenstroms (Massenstromstudie II) auf die Veresterungsreaktion im Durchlaufrohrreaktor. (Symbole) Experimentelle Ergebnisse und (—) Ausgleichskurven. (○) Exp. 3 bei 5,2 g/min ( $1,2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ), (▽) Exp. 4 bei 12,6 g/min ( $3,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ), (△) Exp. 5 bei 15 g/min ( $3,6 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ), (□) Exp. 6 bei 20 g/min ( $4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ), (◇) Exp. 7 bei 28,9 g/min ( $6,9 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ).  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , Feed I, Katalysator: CT269.

dass sich über einen breiten Partikelgröße-Bereich die Reaktionsgeschwindigkeit kaum verändert. Das deutet auf einen vernachlässigbaren internen Stofftransportwiderstand hin. Andere Autoren berichten über analoge Ergebnisse für ähnliche Soffsysteme: Pöppken et al. [135] und Xu and Chuang [174] für die Methylacetat-Synthese mit Amberlyst 15, Bart et al. [18] für die Propylacetat-Synthese mit Dowex 650C und González und Fair [60] für die *tert*-Amylalkohol-Synthese mit Amberlyst 15. Aufgrund dieser Ergebnisse wird im Rahmen dieser Arbeit von einer Vernachlässigbarkeit des internen Stofftransportwiderstands ausgegangen.

*Konzentrationsstudie.* Die an alle Experimente mit der gleichen Feedzusammensetzung angepassten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Veresterungsreaktion  $k_{h,I}$  sollen ähnlich sein. Tabelle 8 gibt den Vergleich zwischen den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Veresterungsreaktion  $k_{h,I}$ , ermittelt für alle Experimente mit der gleichen Feedzusammensetzung (Feed I: 0,4 mol/mol Butanol, 0,40 mol/mol Butylacetat und 0,20 mol/mol Essigsäure, Feed II: 0,15 mol/mol Butanol, 0,50 mol/mol Butylacetat und 0,35 mol/mol Essigsäure) bei verschiedenen Temperaturen.

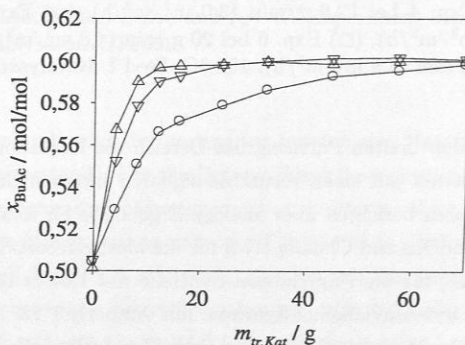
Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die zwei Feeds bei  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  sind sehr ähnlich. Im Gegensatz dazu zeigen die Ergebnisse bei  $80$  und  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  Schwächen bei der Beschreibung der Konzentrationabhängigkeit: unter Verwendung verschiedener Feedzusammensetzungen ändern sich die berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten um den Faktor 1,3-1,5. Ähnliche Beobachtungen berichtet Grob [66] für die homogenen ka-

**Tabelle 8:** Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Veresterungsreaktion  $k_{h,I}$  (Experimente mit der selben Feedzusammensetzung).

	$k_{h,I} / \text{mol/mol}_{H^+} / \text{s}$		
	80 °C	100 °C	120 °C
Feed I	0,0469	0,1154	0,1347
Feed II	0,0595	0,1194	0,2037
$k_{h,I}^{FeedII} / k_{h,I}^{FeedI} / -$	1,27	1,03	1,51

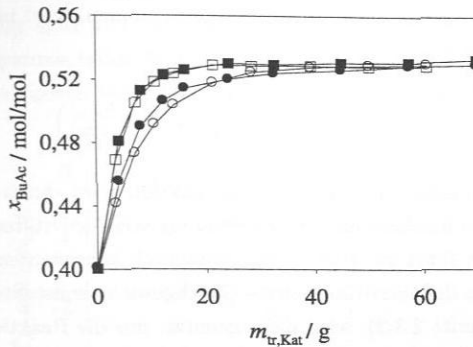
talysierte Veresterung zur Butylacetat und Schmitt [141] für die heterogen katalysierte Hexylacetat-Synthese.

*Temperaturstudie.* Abbildung 8 zeigt die Ergebnisse einer der drei im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Temperaturstudien. Erwartungsgemäß steigt die Reaktionsgeschwindigkeit um etwa 1,2-1,5 mit jeder 10 °C-Temperaturerhöhung.



**Abbildung 8:** Einfluss der Temperatur (Temperaturstudie II) auf die Veresterungsreaktion im Durchlaufrohrreaktor. (Symbole) Experimentelle Ergebnisse und (–) Ausgleichskurven. (o) Exp. 2 bei 80 °C, (▽) Exp. 8 bei 100 °C und (Δ) Exp. 11 bei 120 °C, Feed II, Katalysator: CT269.

*Katalysatorstudie.* Der Einfluss der Sulfonierungsform auf die Reaktionskinetik der Veresterung wurde anhand von zwei unterschiedlichen Katalysatoren untersucht. Bei dem Katalysator Purolite CT269 ist das Polymernetzwerk in den Mikropartikeln vollständig durchsulfoniert (voll-sulfoniert). Bei Amberlyst 46 ist aber nur die Oberfläche der Mikropartikel sulfoniert (oberflächen-sulfoniert). Ein Vergleich der Bildungsrate von Butylacetat der beiden Katalysatoren bei 100 und 120 °C ist in Abbildung 9 dargestellt. Obwohl die Ionenaustauschkapazität von Amberlyst 46 fast fünfmal kleiner ist als die von Purolite CT269 (siehe Kapitel 2.2.4), ist die Bildungsrate von Butylacetat für bei-



**Abbildung 9:** Einfluss des Katalysators (Katalysatorstudien I und II) auf die Veresterungsreaktion im Durchlaufrohrreaktor. (Symbole) Experimentelle Ergebnisse und (—) Ausgleichskurven. (○) Exp. 14 bei 100 °C mit A46, (●) Exp. 4R bei 100 °C mit CT269, (□) Exp. 17 bei 120 °C mit A46 und (■) Exp. 10 bei 120 °C mit CT269, Feed I.

de Katalysatoren fast gleich. Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der Veresterung zu Hexylacetat von Schmitt [7] beobachtet. Dabei wurde der Einfluss von Amberlyst CSP2 (voll-sulfoniert) und Amberlyst 46 (oberflächen-sulfoniert) auf die Hexylacetatbildung untersucht. In Abbildung 69 (siehe Anhang B, Abschnitt B.1) sind die noch nicht veröffentlichten Messwerte von Schmitt aufgeführt.

Da die Bildungsrate von Butylacetat für den voll-sulfonierten Purolyte CT269 und für den oberflächensulfonierten Amberlyst 46 nahezu gleich groß ist, kann beschlossen werden, dass die Veresterung vorwiegend an der Außenoberfläche und in den Makroporen der Katalysatorkörnchen stattfindet.

### 3.4.2 Modellierung und Simulation

Aufgrund der geringeren aber ausreichenden Komplexität wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein pseudohomogenes Modell für die Modellierung der Veresterungsreaktion verwendet. Für die Veresterungsreaktion (I) lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit folgendermaßen formulieren

$$r_I = k_{h,I}(T) \left( a_{BuOH} \cdot a_{AcOH} - \frac{1}{K_a(T)} \cdot a_{BuAc} \cdot a_W \right) \quad (24)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, sowohl für die Veresterungsreaktion als auch für die Nebenreaktionen, wird mit Hilfe des Arrhenius-Ansatzes beschrieben

$$k_{h,m}(T) = k_{h,m}^{\circ} \cdot \exp\left(-\frac{E_{h,m}}{RT}\right) \quad (25)$$

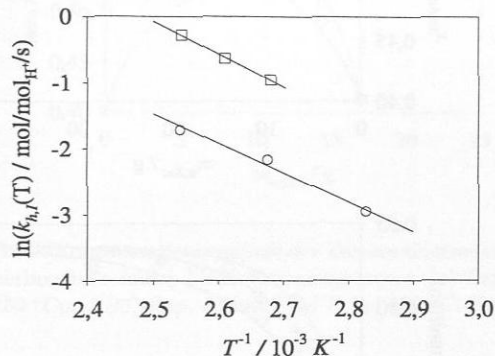
Das reaktionskinetische Modell der Hauptreaktion wird durch die Gleichungen (21), (23), (24) und (25) beschrieben. Die Verwendung von Aktivitäten ( $a_i = x_i \cdot \gamma_i$ ) an Stelle von Molenbrücken führt zu einer thermodynamisch konsistenten Beschreibung der Reaktionskinetik. Da die aktivitätsbasierte Gleichgewichtskonstante  $K_a$  bekannt ist (siehe Gl. (21) in Abschnitt 2.3.2), wird diese genutzt, um die Reaktionsgeschwindigkeit der Rückreaktion zu eliminieren und so die Anzahl der anzupassenden Reaktionskinetikparameter zu reduzieren. Somit werden nur zwei Parameter angepasst:  $k_{h,I}^{\circ}$  und  $E_{h,I}$ .

Die Geschwindigkeitskonstante der Veresterungsreaktion  $k_{h,I}$  wurde an alle bei derselben Temperatur durchgeführten Experimente (außer den Experimenten 12 und 13 die später zur Überprüfung der Voraussage verwendet werden) angepasst. Die Ergebnisse dieser Anpassung sind sowohl für Purolite CT269 als auch für Amberlyst 46 in der Abbildung 10 dargestellt. Obwohl die Bildungsraten von Butylacetat mit dem Purolite CT269 und dem Amberlyst 46 fast gleich sind, zeigt die Abbildung 10 große Abweichungen in der Geschwindigkeitskonstante der Veresterungsreaktion für beide Katalysatoren. Die Ursache liegt in dem Unterschied der Ionenaustauschkapazitäten beider Katalysatoren. Wie aus dieser Abbildung zu entnehmen ist, wird die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Arrhenius-Ansatz gut beschrieben. Aus der Anpassung der Arrhenius-Gleichung wurden der präexponentielle Faktor  $k_{h,I}^{\circ}$  und die Aktivierungsenergie  $E_{h,I}$  der Veresterungsreaktion ermittelt (siehe Gl. (25)). Die resultierenden Parameter sind in der Tabelle 9 aufgelistet.

**Tabelle 9:** Reaktionskinetische Parameter der Veresterung (I) (Gl. (21), (23), (24) und (25) mit den UNIQUAC-Parametern aus der Tabelle 39 im Anhang C.2) für die zwei verwendeten Katalysatoren.

Katalysator	$k_{h,I}^{\circ}$ / mol/mol <sub>H+</sub> /s	$E_{h,I}$ / kJ/mol
CT269	$1,606 \cdot 10^4$	37,1
A46	$2,345 \cdot 10^5$	41,4

Die mittlere relative Abweichung der Simulation bezüglich der gesamten experimentellen Daten beträgt etwa 4 %. Als Beispiel sind in Abbildung 11 einige typische Simulationen der experimentellen BuAc-Konzentrationsverläufe dargestellt, die eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experimente zeigen.



**Abbildung 10:** Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{h,I}$  der Veresterungsreaktion (I). (○) Anpassung an Experimente mit CT269, (□) Anpassung an Experimente mit A46. (–) Ergebnisse der Anpassung der Arrhenius-Gleichung (Gl. (25)).

Zwei zusätzliche reaktionskinetische Experimente bei 130 °C, Versuch 12 und 13 in Abbildung 12, die für die Anpassung nicht verwendet wurden, dienen auch zur Beurteilung der Güte der im Rahmen dieser Arbeit angepassten Veresterungsreaktionskinetik.

## 3.5 Ergebnisse Nebenreaktionen

Die Untersuchung der Reaktionskinetik der Nebenreaktionen wurde im Rohrreaktor sowohl im Durchlauf- und als auch im Kreislaufbetrieb durchgeführt. Nachfolgend werden die Ergebnisse dieser Untersuchung ausführlich erläutert und diskutiert.

### 3.5.1 Experimentelle Ergebnisse

#### *Untersuchung im Durchlaufbetrieb*

Bei der Untersuchung der heterogen katalysierten Reaktionskinetik der Nebenreaktionen im Rohrreaktor im Durchlaufbetrieb wurden sowohl Purolite CT269 als auch Amberlyst 46 verwendet. Durchgeführt wurden 22 Experimente mit Purolite CT269 und 3 Experi-

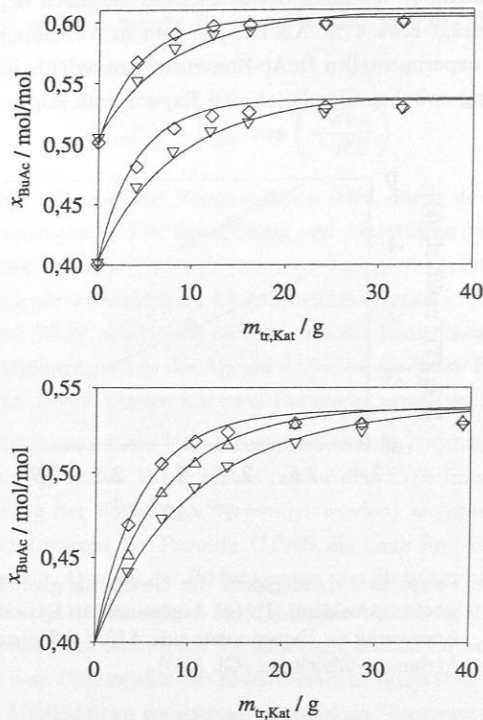


Abbildung 11: BuAc-Konzentrationsverläufe der Veresterungsreaktion im Durchlaufrohrreaktor. (Symbole) Experimentelle und (–) Simulationsergebnisse. (▽) 100 °C, (Δ) 110 °C und (◇) 120 °C. Oben: CT269, unten: A46.

mente mit Amberlyst 46. Tabelle 10 gibt einen Überblick über die durchgeführten Parameterstudien. Zwei Reproduktionsversuche (mit „R“ gekennzeichnet), vier Studien zum Einfluss vom Massenstrom, eine zum Einfluss vom Wassergehalt (Wassergehaltstudie), vier zum Einfluss von der Feed-Konzentration, zwei zum Einfluss vom Katalysator und vier zum Einfluss von der Temperatur auf die Reaktionskinetik wurden durchgeführt. Die Messwerte jedes Versuches sind in den Tabellen 23 und 24 im Anhang B.1 tabellarisch dargestellt. Dabei sind Feed I: reines Butanol, Feed II: 0,40 mol/mol Butanol + 0,60 mol/mol Butylacetat, Feed III: 0,20 mol/mol Butanol + 0,80 mol/mol Butylacetat, Feed IV: reines Butylacetat und Feed V: 0,96 mol/mol Butanol + 0,04 mol/mol Wasser. Experimente 3, 4, 13, 15 und 17 stellen die Basisversuche für den Katalysator Purolite CT269 und Experiment 21 für Amberlyst 46 dar.

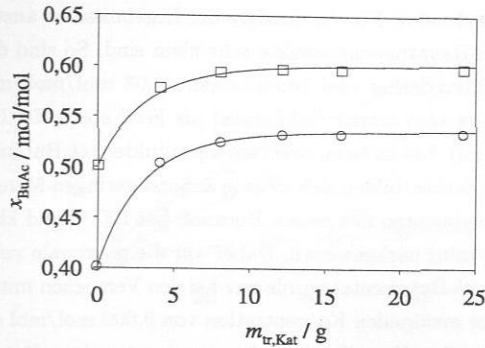


Abbildung 12: BuAc-Konzentrationsverläufe der Veresterungsreaktion. (Symbole) Experimentelle und (—) Simulationsergebnisse. (○) Exp. 12 mit Feed I bei 130 °C und (□) Exp. 13 mit Feed II bei 130 °C. Katalysator: CT269.

Tabelle 10: Überblick über die experimentelle Untersuchung der heterogen katalysierten Nebenreaktionskinetik. Rohrreaktor im Durchlaufbetrieb.

Studie	Katalysator	Parameterbereich	Experimente	Versuchsbedingungen
Reproduktionen			9, 9R, 14, 14R	120 °C, Feed I 120 °C, Feed I
Massenstrom I	CT269	4,9-24,6 g/min	9, 10, 11, 12 13, 14	120 °C, Feed I
Massenstrom II		15,3-18,9 g/min	15, 16	120 °C, Feed II
Massenstrom III		24,4-29,7 g/min	17, 18	120 °C, Feed III
Massenstrom IV		4,9-20,0 g/min	4, 5	110 °C, Feed I
Wassergehalt	CT269	0,0-0,04 mol/mol	13, 20	120 °C
Konzentration I	CT269	Feed I, II, III, IV	9, 10, 11, 12 13, 14, 15, 16 17, 18, 19	120 °C
Konzentration II	CT269	Feed I, II, III, IV	4, 5, 6, 7, 8	110 °C
Konzentration III	CT269	Feed I, III, IV	1, 2, 3	100 °C
Konzentration IV	A46	Feed I, III, IV	21, 22, 23	120 °C
Katalysator I	-	CT269 / A46	13, 21	120 °C, Feed I
Katalysator II			17, 22	120 °C, Feed III
Temperatur I	CT269	100-120 °C	1, 4, 9	Feed I
Temperatur II		110-120 °C	6, 15	Feed II
Temperatur III		100-120 °C	2, 7, 17	Feed III
Temperatur IV		100-120 °C	3, 8, 19	Feed IV

Wie erwähnt sind Dibutylether und Butenisomere die Hauptnebenprodukte bei der Veresterung zur Butylacetat. Für die Analyse der Ergebnisse ist anzumerken, dass die Konzentrationen der Hauptnebenprodukte sehr klein sind. So sind die maximalen Konzentrationen von Dibutylether und Butenisomere 0,03 mol/mol und 0,008 mol/mol (nur unter Verwendung vom reinen Butylacetat als Feed steigt die Butenkonzentration auf etwa 0,03 mol/mol). Die anderen drei Nebenprodukte, *sek*-Butanol, *sek*-Butylacetat und *sek*-Butyl-*n*-Butylether, bilden sich zwar in äußerst geringen Mengen. *sek*-Butanol wurde nur bei den Experimenten mit reinen Butanol, bei 120 °C und kleiner Flüssigkeitsbelastung ( $\dot{m} < 12$  g/min) nachgewiesen. Dabei war die maximale *sek*-Butanolkonzentration 0,003 mol/mol. *sek*-Butylacetat wurde nur bei den Versuchen mit reinem Butylacetat als Vorlage mit einer maximalen Konzentration von 0,006 mol/mol detektiert. *sek*-Butyl-*n*-Butylether ist in allen Versuchen – außer denen mit reinen Butylacetat – nachweisbar. Konzentrationen dieser Komponente bis zu 0,003 mol/mol wurden gemessen.

Ähnlich wie bei der Analyse der Veresterungsreaktion wurden die reaktionskinetischen Parameter der Dibutylether-  $k_{h,IV}$  und der Butenbildung  $k_{h,II}$ ,  $k_{h,III}$  und  $a$  (siehe Gl. (26), (27), (28), (29) und (30) im Abschnitt 3.5.2) individuell für jeden Versuch ermittelt. Diese Werte befinden sich in Tabelle 47 im Anhang C.4. Näheres über die Anpassungsweise dieser Parameter ist im Abschnitt 3.5.2 zu finden.

*Reproduktionen.* Die Reproduktionsversuche weisen eine hohe Qualität auf. Abbildung 13 zeigt als Beispiel den Vergleich zwischen Versuch 9 und 9R. Die Konzentrationsverläufe beider Versuche stimmen sehr gut überein. Die maximale relative Abweichung liegt bei 2,7 % (0,00008 mol/mol absolute Abweichung) für Dibutylether und 9,2 % (0,0001 mol/mol absolute Abweichung) für Buten, was aufgrund der kleineren Butenkonzentration sehr gut ist. Zur Quantifizierung der Reproduktionsgüte dient der Vergleich der individuell angepassten reaktionskinetischen Parameter der Dibutylether- und der Butenbildung. Die maximale Abweichung vom Mittelwert der jeweiligen Reproduktionsstudie liegt unter 5 %, was die hohe Güte bestätigt.

*Massenstromstudie.* Für die Untersuchung des externen Stofftransportwiderstands wurden insgesamt vier Massenstromstudien bei verschiedenen Temperatur- und Konzentrationsbedingungen durchgeführt. Die Massenstromstudie I (siehe Tabelle 10) deckt Massenströme zwischen 4,9 und 24,6 g/min bzw. Flüssigkeitsbelastungen zwischen 1,3 und 6,5 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h (bezogen auf Leerquerschnittsfläche der Kolonne) ab. Die Ergebnisse dieser Studie sind über der Verweilzeit  $\tau$  in Abbildung 14 aufgetragen. Wie bei der Untersuchung der Veresterungsreaktion zeigt diese Massenstromstudie der Nebenreaktionen, dass die experimentellen Konzentrationsverläufe aller Experimente im Rahmen der Reproduktionsgenauigkeit liegen. Ähnliche Ergebnisse wurden für alle anderen Massenstromstudien erhalten. Die Analyse der individuell angepassten reaktionskinetischen Parameter der Massenstromstudie I zeigt eine maximale relative Abweichung bezüglich

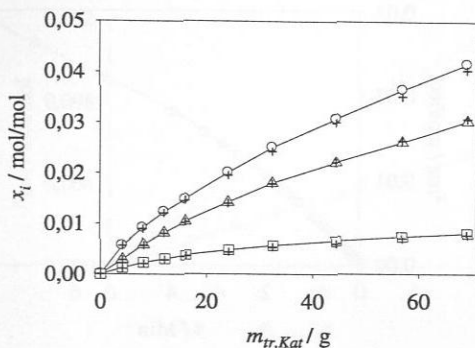


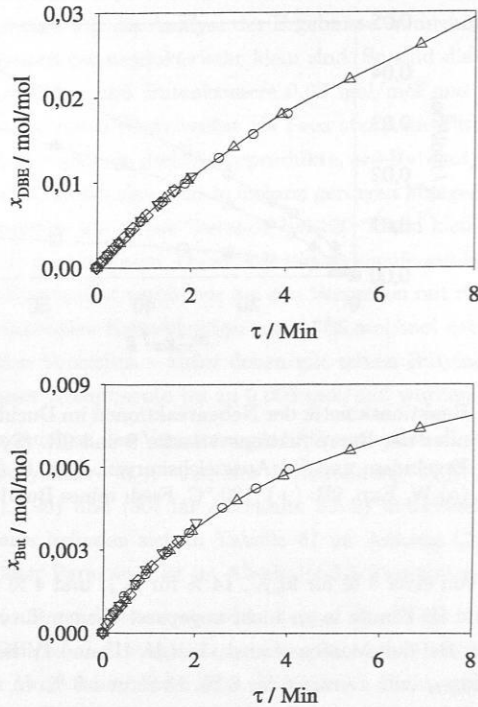
Abbildung 13: Reaktionskinetik der Nebenreaktionen im Duchlaufrohrreaktor. Ergebnisse der Reproduktionsversuche 9 und 9R. (Symbole) Experimentelle Ergebnisse und (—) Ausgleichskurven. Exp. 9: ( $\Delta$ ) DBE, ( $\square$ ) But und ( $\circ$ ) W. Exp. 9R: (+). 120 °C, Feed: reines BuOH, Katalysator: CT269.

des Mittelwerts von etwa 5 % für  $k_{h,IV}$ , 14 % für  $k_{h,II}$  und 4 % für  $a$ . Bei den Massenstromstudien I und IV könnte  $k_{h,III}$  nicht angepasst werden, da reines Butanol als Feed eingesetzt wurde. Bei den Massenstromstudien II, III und IV liegen die Abweichungen für  $k_{h,IV}$ ,  $k_{h,II}$ ,  $k_{h,III}$  und  $a$  unter 6 %, 8 %, 13 % und 8 %. In Anbetracht der kleinen Werte dieser Parameter kann man damit eine externe Stofftransportlimitierung bei der Dibutylether- und Butenbildung im untersuchten Bereich ausschließen.

*Wassergehaltstudie.* Der Einfluss des Wassergehalts auf die Bildung von Dibutylether und von Butenisomeren wurde anhand der Experimente 13 und 20 untersucht. Dabei wurden als Feed technisch reines Butanol (Exp. 13) und eine Mischung von 0,96 mol/mol Butanol und 0,04 mol/mol Wasser (Exp. 20) eingesetzt. Der starke Einfluss des Wassers auf die Nebenproduktbildung ist in Abbildung 15 zu sehen. So führt eine Steigerung des Wassergehalts im Feed von 0,000 auf 0,04 mol/mol zu einem Rückgang der Nebenproduktbildung um den Faktor 2.

Die hohe Wasseraffinität des Katalysators führt zu einer Anreicherung von Wasser in den Mikroporen des Ionenaustauscherharzes. Dadurch wird der Zugang der anderen Komponenten zu den aktiven Zentren des Katalysators behindert. Diese Verringerung der verfügbaren aktiven Zentren führt zu einer Absenkung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies erklärt auch die leichte Krümmung des Dibutylether-Konzentrationsprofils und teilweise die relativ starke Krümmung des Butenkonzentrationsprofils.

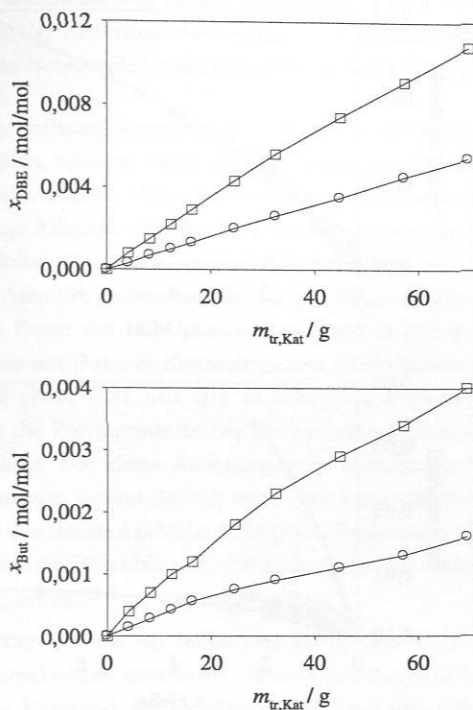
Diese Schlussfolgerung ist für das Design der Reaktivdestillation von großer Bedeutung. Es ist ein Anstieg der Nebenproduktbildung in wasserarmen Teilen der Reaktionszone



**Abbildung 14:** Einfluss des Massenstroms (Massenstromstudie I) auf die Nebenproduktbildung im Durchlaufrohrreaktor. (Symbole) Experimentelle Ergebnisse und (–) Ausgleichskurven. ( $\Delta$ ) Exp. 9 bei 4,9 g/min ( $1,3 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ), ( $\circ$ ) Exp. 11 bei 10,0 g/min ( $2,6 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ), ( $\nabla$ ) Exp. 13 bei 20,0 g/min ( $5,3 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ) und ( $\diamond$ ) Exp. 14 bei 24,6 g/min ( $6,5 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ).  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , Feed I, Katalysator: CT269.

(üblicherweise der untere Teil) zu erwarten. In Bezug auf die Nebenproduktbildung ist es offensichtlich nachteilig überdimensionierte Reaktionszonen zu verwenden, besonders wenn es Regionen mit geringen Wasserkonzentrationen in der Reaktionszone gibt.

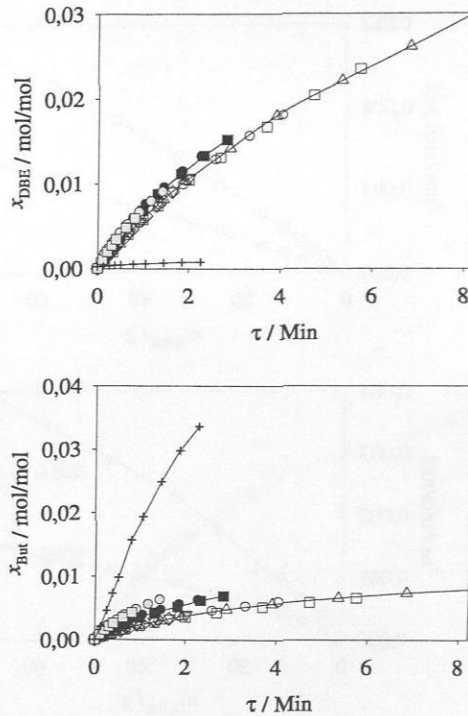
*Konzentrationsstudie.* Wie erwähnt, wurden vier verschiedene Feed-Zusammensetzungen für die Untersuchung der Nebenreaktionen eingesetzt: Feed I: reines BuOH, Feed II: 0,40 mol/mol BuOH + 0,60 mol/mol BuAc, Feed III: 0,20 mol/mol BuOH + 0,80 mol/mol BuAc und Feed IV: reines BuAc. Abbildung 16 zeigt die Gegenüberstellung der experimentellen Dibutylether- und Buten-Profile in den vier verschiedenen Konzentrationsbereichen am Beispiel der Konzentrationsstudie I.



**Abbildung 15:** Einfluss des Wassergehalts (Wassergehaltstudie) auf die Nebenproduktbildung im Durchlaufrohrreaktor. (Symbole) Experimentelle Ergebnisse und (-) Ausgleichskurven. (□) Exp. 13 (reines BuOH als Feed), (○) Exp. 20 (0,96 mol/mol BuOH + 0,04 mol/mol W als Feed). 120 °C, Katalysator: CT269.

Dazu können folgende Aussagen getroffen werden:

- Der Vergleich der Ergebnisse für reines Butanol (Feed I) und Butanol + Butylacetat Mischungen (Feed II und III) als Feed ( $x_{BuOH}$  zwischen 0,20-1,00 mol/mol und  $x_{BuAc}$  zwischen 0,00-0,80 mol/mol) zeigt, dass die Dibutyletherbildung nicht von der Butanolkonzentration abhängt. Dies bedeutet, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Dibutyletherbildung im Rohrreaktor einer Reaktion nullter Ordnung bezüglich der Butanolkonzentration ist. Die Butenbildung zeigt aber eine gewisse Konzentrationsabhängigkeit. So führt eine Steigerung des Butylacetatsanteils im Feed von 0,0 auf 0,8 mol/mol zu einer Zunahme der Butenbildung um den Faktor 2 (siehe Abbildung 16). Diese Aussagen haben eine sehr wichtige Auswirkung auf



**Abbildung 16:** Einfluss der Feed-Konzentration (Konzentrationsstudie I) auf die Nebenproduktbildung im Durchlaufrohrreaktor. (Symbole) Experimentelle Ergebnisse und (–) Ausgleichskurven. (Leere Symbole) Exp. 9, 10, 11, 13, 14 mit Feed I, (schwarze Symbole) Exp. 15, 16 mit Feed II, (graue Symbole) Exp. 17, 18 mit Feed III, (+) Exp. 19 mit Feed IV. 120 °C, Katalysator: CT269.

die Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit der Nebenreaktionen (siehe Kapitel 3.5.2, Gl.(26), (27), (28) und (29)).

- Reines Butylacetat als Feed (Feed IV) führt zu ganz anderen Ergebnissen. Erstens bilden sich nur Spuren von Dibutylether (Abbildung 16, oben), da kaum Butanol vorhanden ist ( $\leq 0,001$  mol/mol im Feed). Ferner findet im reinen Butylacetat eine starke Bildung von Buten gemäß der Reaktion (III) statt. Schmitt [141] berichtet über ähnliche Befunde bei der Hexylacetat-Synthese. Reines Butylacetat ist aber in der Reaktivdestillationskolonne nur im Abtriebsteil zu finden, wo die heterogen katalysierte Reaktion nicht mehr stattfindet. Aufgrund der andersartigen Ergeb-

nisse unter Verwendung von reinem Butylacetat und in Abwesenheit von reinem Butylacetat in der Reaktionszone werden die Ergebnisse mit diesem Feed für die Anpassung der Nebenreaktionskinetik nicht in Betracht gezogen.

Die beiden oben getroffenen Aussagen, die analog für die anderen drei Konzentrationsstudien auch gelten, könnten durch die unterschiedliche Komponenten-Affinität der Polymermatrix erklärt werden. Voll-sulfoziierten Katalysatoren wie Purolite CT269 zeigen eine sehr geringe Affinität zu unpolaren Substanzen wie Butylacetat und eine höhere Affinität zu Butanol (siehe Abschnitt 2.2.4). Bedingt durch diese unterschiedliche Komponenten-Affinität, unterscheiden sich die Konzentrationen von Butanol und Butylacetat in den Poren des Katalysators von denen in der Bulkphase. Aus diesem Grund könnten Feeds mit Butanol-Konzentrationen (Bulk-Konzentrationen) im Bereich 1,00-0,200 mol/mol (Feed I, II und III) zu nahezu konstanten und hohen Butanol-Konzentrationen in die Polymermatrix (wo die Nebenreaktionen stattfinden, siehe Katalysatorstudie) führen. Die kleine Änderungen der Butylacetat-Konzentration in den Poren des Katalysators in diesem Bereich zeigen fast keinen Einfluss auf die Dibutyletherbildung – die nur aus Butanol gebildet wird (siehe Reaktionen IV und V) – aber einen gewissen Einfluss auf die Butenbildung, die auch durch die Acidolyse von Butylacetat (siehe Reaktion III) erfolgt.

*Katalysatorstudie.* Der Einfluss der Sulfonierungsform auf die Reaktionskinetik wurde auch für die Nebenreaktionen untersucht. Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse unter Verwendung der Katalysatoren Purolite CT269 (voll-sulfoziiert) und Amberlyst 46 (oberflächensulfoziiert) gibt die Abbildung 17 am Beispiel der Katalysatorstudie II. Unter Verwendung des oberflächensulfoziierten Katalysators wird die Butenbildung, sowie die Bildung der sekundären Nebenprodukte (*sek*-Butanol, *sek*-Butylacetat und *sek*-Butyl-*n*-Butyl-Ether), vollständig unterdrückt. Dibutylether bildet sich immer noch aber nur in geringfügigen Mengen (10 Mal kleiner als mit CT269). Bei der Veresterung zu Hexylacetat wurde ebenfalls eine Unterdrückung der Nebenproduktbildung unter Verwendung von Amberlyst 46 beobachtet (siehe Abbildung 70 im Anhang B, Abschnitt B.1). All dies führt zu der Schlussfolgerung, dass die Nebenreaktionen vorwiegend in den aktiven Zentren innerhalb der Mikroporen des Katalysators stattfinden, da der interne Diffusionswiderstand für diese Reaktionen nicht wesentlich ist. Dies bedeutet, dass der innere Zustand des Katalysators eine wesentliche Rolle bei der Nebenproduktbildung spielt.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Sulfonierungsform über die Haupt- und Nebenreaktionen zeigen, dass oberflächensulfonierte Katalysatoren wie Amberlyst 46 viel versprechend für Anwendungen wie die Reaktivdestillation sind, da sie hohe Veresterungsraten ermöglichen (auf der Oberfläche der Katalysatorpartikeln) und gleichzeitig Nebenreaktionen unterdrücken.

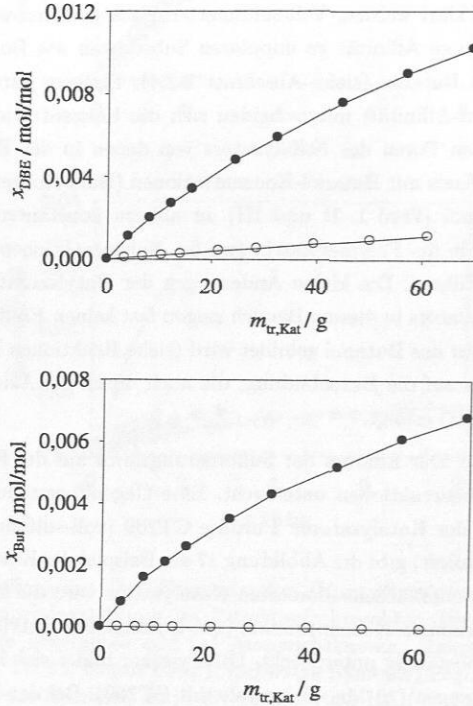
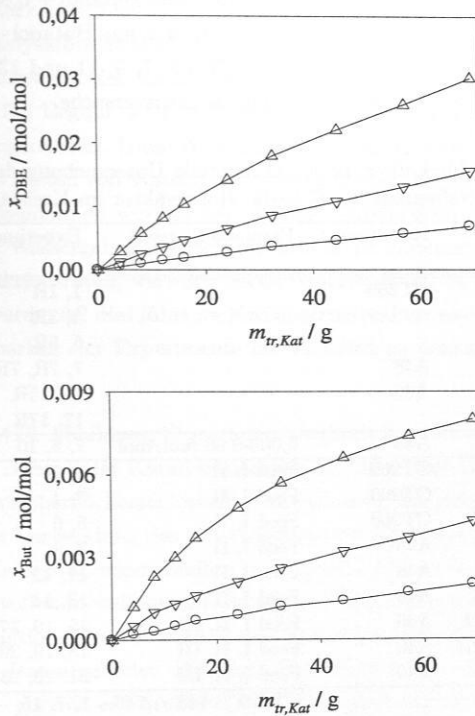


Abbildung 17: Einfluss des Katalysators (Katalysatorstudie II) auf die Nebenproduktbildung im Durchlaufrohrreaktor. (Symbole) Experimentelle Ergebnisse und (-) Ausgleichskurven. (○) Exp. 22 mit A46, (●) Exp. 17 mit CT269. 120 °C, Feed III.

*Temperaturstudie.* Abbildung 18 zeigt die Ergebnisse der Temperaturstudie I (siehe Tabelle 10). Erwartungsgemäß steigt die Reaktionsgeschwindigkeit der Nebenproduktbildung um den Faktor 1,5 je 10 °CTemperaturerhöhung.



**Abbildung 18:** Einfluss der Temperatur (Temperaturstudie I) auf die Nebenproduktbildung im Durchlaufrohrreaktor. (Symbole) Experimentelle Ergebnisse und (-) Ausgleichskurven. (○) Exp. 1 bei 100 °C, (▽) Exp. 4 bei 110 °C und (△) Exp. 9 bei 120 °C. Feed I, Katalysator: CT269.

#### Untersuchung im Kreislaufbetrieb

Eine umfangreiche experimentelle Untersuchung der heterogen katalysierten Reaktionskinetik der Nebenreaktionen erfolgt im Rohrreaktor im Kreislaufbetrieb unter Verwendung von drei verschiedenen Katalysatoren: Purolite CT269, Amberlyst 48 und Amberlyst 46. Dabei wurden 9 Experimente mit Purolite CT269, 10 mit Amberlyst 48 und 11 mit Amberlyst 46 gefahren. Bei diesen Experimenten bilden sich dieselben Nebenprodukte wie beim Rohrreaktor im Durchlauf. Einen Überblick der durchgeführten Parameterstudien gibt Tabelle 11. Sieben Reproduktionsversuchen (mit „R“ oder „RR“

gekennzeichnet), eine Studie zum Einfluss vom Wassergehalt, neun zum Einfluss von der Feed-Konzentration, sechs zum Einfluss vom Katalysator und sieben zum Einfluss von der Temperatur auf die Reaktionskinetik wurden durchgeführt. Die Messwerte aller Versuche sind in Tabellen 25, 26 und 27 im Anhang B.1 tabellarisch dargestellt. Dabei sind Feed I: reines Butanol, Feed II: 0,20 mol/mol Butanol + 0,80 mol/mol Butylacetat, Feed III: reines Butylacetat und Feed IV: 0,94 mol/mol Butanol + 0,06 mol/mol Wasser. Experimente 1 bis 3 und 5 für Purolite CT269, 7, 9, 11 und 13 für Amberlyst 48 und 16, 17, 18 und 21 für Amberlyst 46 sind die Basisversuche.

**Tabelle 11:** Überblick über die experimentelle Untersuchung der heterogen katalysierten Nebenreaktionskinetik. Rohrreaktor im Kreislaufbetrieb.

Studie	Katalysator	Parameterbereich	Experimente	Versuchsbedingungen
Reproduktionen	CT269	0,006-0,06 mol/mol	1, 1R	100 °C, Feed I
			3, 3R	110 °C, Feed I
			5, 5R	120 °C, Feed I
	A48		7, 7R, 7RR	100 °C, Feed I
	A46		15, 15R	100 °C, Feed I
			17, 17R	100 °C, Feed III
Wassergehalt	A48	0,006-0,06 mol/mol	7, 8, 10	100 °C
Konzentration I	CT269	Feed I, II	1, 2	100 °C
Konzentration II	CT269	Feed I, II	3, 4	110 °C
Konzentration III	CT269	Feed I, II	5, 6	120 °C
Konzentration IV	A48	Feed I, II	7, 9	100 °C
Konzentration V	A48	Feed I, II	11, 12	110 °C
Konzentration VI	A48	Feed I, II	13, 14	120 °C
Konzentration VII	A46	Feed I, II, III	15, 16, 17	100 °C
Konzentration VIII	A46	Feed I, II, III	18, 19, 20	110 °C
Konzentration IX	A46	Feed I, II, III	21, 22, 23	120 °C
Katalysator I	-	CT269 / A48 / A46	1, 7, 15	100 °C, Feed I
Katalysator II			2, 9, 16	100 °C, Feed II
Katalysator III			3, 11, 18	110 °C, Feed I
Katalysator IV			4, 12, 19	110 °C, Feed II
Katalysator V			5, 13, 21	120 °C, Feed I
Katalysator VI			6, 14, 22	120 °C, Feed II
Temperatur I	CT269	100-120 °C	1, 3, 5	Feed I
Temperatur II	CT269	100-120 °C	2, 4, 6	Feed II
Temperatur III	A48	100-120 °C	7, 11, 13	Feed I
Temperatur IV	A48	100-120 °C	9, 12, 14	Feed II
Temperatur V	A46	100-120 °C	15, 18, 21	Feed I
Temperatur VI	A46	100-120 °C	16, 19, 22	Feed II
Temperatur VII	A46	100-120 °C	17, 20, 23	Feed III

Alle diese Studien zeigen dieselben Tendenzen wie die beim Durchlaufbetrieb. Nichtsdestotrotz sind folgende neuen Erkenntnisse zu erwähnen:

- *Reproduktionen.* Bei den Experimenten im Kreislaufrohrreaktor hängen die Reaktionsprofile stark vom Ausgangszustand des Katalysators ab. Da der innere Zustand des Katalysators nicht direkt kontrollierbar ist, ist es generell nicht möglich, den Ausgangszustand des Katalysators mit der erwünschten Genauigkeit wieder herzustellen. Bei Beginn der Kinetikmessung wird die Reaktionsmischung immer mit Wasser angereichert. Diese Wasseranreicherung der Flüssigkeit resultiert wahrscheinlich aus Resten von Wasser aus vorhergehenden Experimenten, die vom Katalysator aufgenommen wurden und die mit Durchspülen nicht entfernt werden konnten. Die Wassergehaltunterschiede führen zu systematischen Abweichungen der Nebenreaktionsraten, wie auch bei der Untersuchung im Durchlaufrohrreaktor beobachtet wurde. All dies führt im Kreislaufrohrreaktor aber zu einer erschwerten Reproduzierbarkeit der Experimente im Vergleich zu denen im Durchlaufrohrreaktor.
- *Katalysator A48.* Abbildung 19 zeigt den Vergleich der drei verwendeten Ionenaustauscher am Beispiel der Katalysatorstudie III. Auch hier ist die Dibutyletherbildung mit dem oberflächensulfonierten Katalysator Amberlyst 46 deutlich unterdrückt. Unter Verwendung des voll-bisulfonierten Katalysators Amberlyst 48 (Näheres über Katalysatoreigenschaften im Kapitel 2.2.4) ist die Bildungsrate ähnlich wie bei dem voll-monosulfonierten Purolite CT269. Bei beiden Katalysatoren sind die Nebenreaktionen relativ schnell und es werden wesentliche Mengen an Dibutylether und Buten gebildet. Die leicht höhere Aktivität von Amberlyst 48 – ca. 10 % höher – gegenüber Purolite CT269 kann qualitativ durch die bi-Sulfonation und die darauf folgende höhere Ionenaustauschkapazität – 5,62 gegenüber 5,12 mequiv $H^+$ /g $_{tr,Kat}$  (siehe Tabelle 5) – erklärt werden.

Wie erwähnt, wurden die Experimente aus dem Kreislauf-Rohrreaktor nur für eine qualitative Untersuchung der Nebenproduktbildung und nicht für die Modellierung verwendet. Näheres über die Reaktionskinetikuntersuchung der Nebenreaktionen im Kreislaufrohrreaktor bei der Veresterung zur Butylacetat ist in der Arbeit von Blagov et al. [23] zu finden.

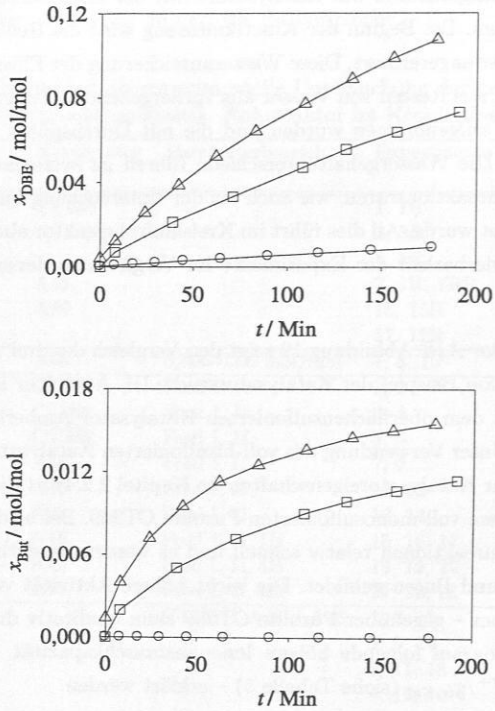


Abbildung 19: Einfluss des Katalysators (Katalysatorstudie III) auf die Nebenproduktbildung im Kreislaufrohrreaktor. (Symbole) Experimentelle Ergebnisse und (-) Ausgleichskurven. (o) Exp. 18 mit A46, ( $\square$ ) Exp. 3 mit CT269 und ( $\Delta$ ) Exp. 11 mit A48. 110 °C, Feed I.

### 3.5.2 Modellierung und Simulation

Bei der Modellierung der Nebenreaktionen wurden die Kreislaufrohrreaktor-Experimente nicht verwendet. Außer zu Beginn liegen die Konzentrationsprofile weit außerhalb des für die Reaktivdestillation relevanten Bereichs. Des Weiteren verändert sich der Katalysatorzustand durch die nicht-stationären Vorgänge, indem er verschiedene Komponenten mit unterschiedlichen Adsorptionsgeschwindigkeiten aufnimmt. Einen solchen adsorptionsbasierten Mechanismus in ein kinetisches Modell zu integrieren, stellt einen erheblichen Aufwand dar. Aus diesem Grund wurden für die Nebenreaktionsmodellierung nur Daten aus stationären Rohrreaktorexperimenten im Durchlaufbetrieb verwendet.

Für die Modellierung sind Aussage zur Reversibilität der Nebenreaktionen von großer Bedeutung. Die Reaktionsgleichgewichtskonstanten von Veretherungenreaktionen sind relativ hoch [155], was bedeutet, dass die Geschwindigkeit der Hinreaktion weit über der der Rückreaktion liegt. Gangadwala et al. [51] bestätigten die Irreversibilität der Selbstkondensation von Butanol (Reaktion IV) durch ein Experiment, bei dem eine stöchiometrische Mischung aus Dibutylether und Wasser eingesetzt wurde. Nach 5 Stunden bei 130 °C unter Anwesenheit eines Katalysators wurde kein Butanol detektiert. Literaturangaben zur Reversibilität der Butenbildung (Reaktionen II und III) fehlen.

Um die Reversibilität der Nebenreaktionen zu prüfen, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Langzeitexperimente sowohl in Batchreaktoren als auch im Kreislaufrohrreaktor mit dem Katalysator Purolite CT269 durchgeführt. Die Untersuchungen in Batchreaktoren (siehe Abbildungen 71, 72 und 73 im Anhang B.2) wurden bei 110 °C mit Startfeeds aus reinem Butanol, reinem Butylacetat und einer äquimolaren Mischung aus Dibutylether und Wasser (hierbei wurde Essigsäure als Lösungsvermittler zugegeben) über 25-40 Tage durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Dibutyletherbildung durch die Reaktion (IV) reversibel ist (siehe Abbildung 73), jedoch mit einer Gleichgewichtslage weit auf der Seite der Nebenprodukte. Im Fall vom Buten ist es schwierig aus den vorliegenden Ergebnissen eine endgültige Aussage bezüglich der Reversibilität der Reaktionen (II) und (III) zu treffen, da Startgemische aus Butenisomeren mit Wasser bzw. mit Essigsäure aufgrund des niedrigen Siedepunktes von Butenisomeren (-6,5/0,9/3,7 °C) nicht untersucht werden konnten. Allerdings zeigt die Untersuchung mit reinem Butanol (siehe Abbildung 71), dass die Butenkonzentration nach 25 Tagen immer noch steigt. Selbst nach dieser langen Zeit ist kein Gleichgewicht erreicht. Die Reaktion wurde daher als irreversibel modelliert. Andererseits zeigen die Ergebnisse der Untersuchung von Reaktion (III) mit reinem Butylacetat als Startfeed, dass die Anwesenheit von Butylacetat zu einem komplexeren Reaktionssystem führt. Zum einen bilden sich schon nach 5 Tagen zahlreiche (rund 20) unbekannte Nebenkomponenten. Zum anderen wird

Buten in zu großen Mengen produziert – etwa 5,5 mol % nach 5 Tagen (siehe Abbildung 72) – das sich nicht mehr in der Flüssigphase löst und in der Gasphase anreichert. Das führt zu Analysefehlern, da nur die Flüssigphase analysiert wurde. In diesem Fall wurde die Butenbildung durch die Messung der sich nach Reaktion (III) stöchiometrisch bildenden Essigsäure verfolgt. Da die Essigsäure-Konzentration nach 40 Tagen immer noch steigt, kann man die Rückreaktion gegenüber der Hinreaktion vernachlässigen. Ähnliche Ergebnisse von Untersuchungen zur Reversibilität der Nebenreaktionen berichtet am Beispiel der Veresterung zu Hexylacetat in Batch-Reaktoren Schmitt [141]. Zwei Nebenreaktionskinetik-Versuche im Kreislaufrohrreaktor dienen der Betrachtung der Reversibilität. Dabei wurden Versuche 3 und 5 (siehe Tabelle 25 im Anhang B.1) bei 110 und 120 °C ausgehend vom reinen Butanol über 15-27 Stunden durchgeführt. Nach dieser Zeit steigen immer noch die Konzentrationen von Dibutylether und Buten. Die Experimente sowohl in Batch- als auch im Kreislaufrohrreaktor zeigen, dass die Rückreaktion bei Reaktionen (II) und (IV) gegenüber der Hinreaktion vernachlässigbar ist. Zusammenfassend können die Nebenreaktionen (II), (III) und (IV) für die Modellierung als irreversibel betrachtet werden.

Ein erster Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit basiert normalerweise auf einen Potenzansatz. Allerdings zeigen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit, dass die Geschwindigkeit der Dibutyletherbildung (Reaktion IV) nicht von der Butanolkonzentration abhängt (siehe experimentelle Ergebnisse in Abschnitt 3.5.1). Dies führt zu einem Reaktionsgeschwindigkeitsansatz nullter Ordnung bezüglich der Butanolkonzentration für die Dibutyletherbildung. Die Butenbildung gemäß der Reaktionen II und III zeigt aber eine Edukt-Konzentrationsabhängigkeit. Deswegen wird für ihre Beschreibung ein Potenzansatz verwendet. So ergeben sich die folgenden Ansätze für die Reaktionsgeschwindigkeit der Dibutylether- und Butenbildung:

$$\text{Dibutylether: } r_{DBE} = r_{h,IV} = k_{h,IV}(T) \quad (26)$$

$$\text{Buten: } r_{But,ges} = r_{h,II} + r_{h,III} \quad (27)$$

$$\text{mit } r_{h,II} = k_{h,II}(T) \cdot a_{BuOH} \quad (28)$$

$$\text{und } r_{h,III} = k_{h,III}(T) \cdot a_{BuAc} \quad (29)$$

Dabei sind  $k_{h,II}$ ,  $k_{h,III}$  und  $k_{h,IV}$  die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Reaktionen und die stöchiometrischen Koeffizienten von Dibutylether und Buten sind gleich +1 in jeder Reaktion. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wird mittels der Arrhenius-Gleichung beschrieben (Gl. (25)).

Der starke Einfluss der Wasserkonzentration auf die Nebenreaktionen, der bei den Ex-

perimenten im Rohrreaktor festgestellt wurde (siehe Abschnitt 3.5.1), muss in dem verwendeten Modell berücksichtigt werden. Wasser wird von den aktiven Zentren adsorbiert und blockiert diese. Dadurch wird der Zugriff von anderen Komponenten verhindert, so dass diese keine Nebenreaktionen eingehen können. Dies führt zu einer Verminderung der zur Verfügung stehenden aktiven Zentren des Katalysators. Dieser Effekt wird durch die Einfügung einer vom Wassergehalt abhängigen Funktion  $f(x_W)$  in den Reaktionsquellterm (Gl. (22) in Abschnitt 3.3) betrachtet

$$f(x_W) = a^{100x_W} \quad (30)$$

Dabei stellen  $x_W$  den Wasser-Molanteil in der Bulkphase und  $a$  einen anpassbaren Parameter dar. Damit wird das reaktionskinetische Modell der Nebenreaktionen durch die Gleichungen (23), (25), (26), (27), (28), (29) und (30) beschrieben. Das gesamte Nebenreaktionsmodell enthält sieben anpassbare Parameter:  $k_{h,IV}^\circ$ ,  $E_{h,IV}$ ,  $k_{h,II}^\circ$ ,  $E_{h,II}$ ,  $k_{h,III}^\circ$ ,  $E_{h,III}$ , und  $a$ . Die Anpassung der reaktionskinetischen Parameter  $k_{h,II}$ ,  $k_{h,III}$ ,  $k_{h,IV}$  und  $a$  wurde in drei Schritten durchgeführt:

1.  $k_{h,IV}$  und  $a$  wurden zunächst an die Dibutyletherkonzentrationsverläufe aller Experimente angepasst und anschließend konstant gehalten.
2. In einem zweiten Schritt wurde  $k_{h,II}$  an das Buten-Konzentrationsprofil der Experimente mit reinem Butanol als Feed (Feed I) angepasst. Bei diesen Experimenten ist  $k_{h,III}$  (die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion III) gleich Null, da kein Butylacetat vorhanden ist.
3. Im dritten Schritt erfolgt die Anpassung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion III,  $k_{h,III}$ , an das Buten-Konzentrationsprofil der Versuche mit Mischungen aus Butanol und Butylacetat als Feed (Feed II und III). Dabei wurde die schon im zweiten Schritt angepasste Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{h,II}$  konstant gehalten.

Die Geschwindigkeitskonstante der Dibutylether- und Butenbildung  $k_{h,IV}$ ,  $k_{h,II}$  und  $k_{h,III}$  und der Parameter  $a$  wurden gemäß der oben genannten Anpassung-Methodik an alle bei derselben Temperatur durchgeführten Experimente (außer die Experimente mit reinem Butylacetat und Versuch 20 mit einer Mischung aus 0,96 mol/mol Butanol + 0,04 mol/mol Wasser) angepasst. Die Ergebnisse dieser Anpassung für den Katalysator Purolite CT269 zeigen Abbildungen 20 und 21. Wie aus diesen Abbildungen zu sehen ist, werden die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten mit dem Arrhenius-Ansatz und die des Parameters  $a$  durch eine einfache lineare Funktion gut erfasst

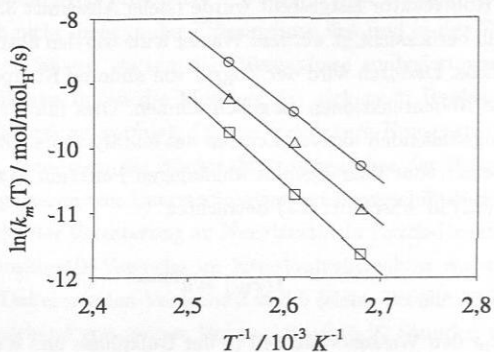


Abbildung 20: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten (○)  $k_{h,IV}$  der DBE-Bildung (Reaktion IV), (□)  $k_{II}$  der But-Bildung durch Reaktion II und (△)  $k_{III}$  der But-Bildung durch Reaktion III. (—) Ergebnisse der Anpassung der Arrhenius-Gleichung (Gl. (25)). Katalysator: Puro-lite CT269.

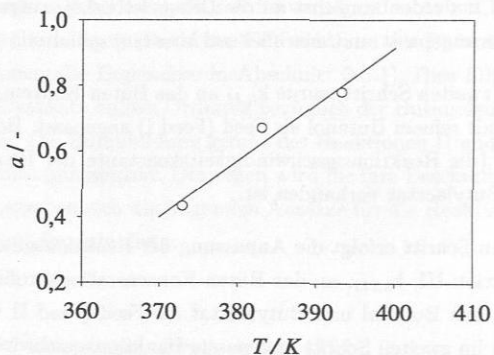


Abbildung 21: Temperaturabhängigkeit des anpassbaren Parameters  $a$  (siehe Gl. (30)). (—) Korrelation der Daten gemäß Gl. (31). Katalysator: CT269.

$$a = 0,01716 \cdot (T/K) - 5,94915 \quad (31)$$

Aus der Anpassung der Arrhenius-Gleichung (durchgezogene Linien in Abbildung 20) wurden die präexponentiellen Faktoren  $k_{h,IV}^{\circ}$ ,  $k_{h,II}^{\circ}$ ,  $k_{h,III}^{\circ}$  und die Aktivierungsenergien  $E_{h,IV}$ ,  $E_{h,II}$  und  $E_{h,III}$  für Purolite CT269 ermittelt. Wie in Abschnitt (3.5.1) erwähnt, wird unter Verwendung des oberflächen-sulfoziierten Katalysators Amberlyst 46 die Dibutyletherbildung deutlich unterdrückt und die Bildung aller anderen Nebenkomponenten völlig verhindert (außer einige Buten-Spuren bei Experiment 23, siehe Tabelle 24 im Anhang B.1, mit reinem Butylacetat). Aus diesem Grund könnten Experimente mit diesem Katalysator nur bei 120 °C durchgeführt werden. Für diesen Katalysator wurden die für den Katalysator Purolite CT269 ermittelte Temperaturabhängigkeit der Dibutyletherbildung-Reaktionsgeschwindigkeit und der wassergehaltabhängige Parameter  $a$  übernommen. Die resultierenden Parameter sind in Tabelle 12 dargestellt.

**Tabelle 12:** Reaktionskinetische Parameter der Nebenproduktbildung (Gl. (23), (25) bis (30) mit UNIQUAC-Parametern aus der Tabelle 39 im Anhang C.2) für die zwei verwendeten Katalysatoren.

Parameter	Reaktion	Purolite CT269	Amberlyst 46
$k_{h,IV}^{\circ}$ / mol/mol <sub>H+</sub> /s	IV	$1,072 \cdot 10^9$	$4,061 \cdot 10^8$
$E_{h,IV}$ / kJ/mol		96,4	96,4
$k_{h,II}^{\circ}$ / mol/mol <sub>H+</sub> /s	II	$6,124 \cdot 10^{10}$	-
$E_{h,II}$ / kJ/mol		113,2	-
$k_{h,III}^{\circ}$ / mol/mol <sub>H+</sub> /s	III	$5,062 \cdot 10^9$	-
$E_{h,III}$ / kJ/mol		103,2	-

Die mittlere relative Abweichung zwischen Simulation und experimentellen Daten mit diesen Parametern beträgt nur 7,0 % für Dibutylether und rund 17,0 % für die gemeinsame Simulation von Dibutylether und Buten. Unter Berücksichtigung der kleinen Molanteile dieser Nebenprodukte (meist deutlich kleiner als 0,03 mol/mol für Dibutylether und 0,008 mol/mol für Buten), ist dies ein gutes Ergebnis. Als Beispiel sind in Abbildungen 22 und 23 einige Simulationen der experimentellen Dibutylether- und Buten-Konzentrationsverläufe gegenübergestellt, die die gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experimenten mit dem Katalysator Purolite CT269 zeigen.

Die Güte der im Rahmen dieser Arbeit angepassten Nebenreaktionskinetik zeigt auch in Abbildung 24 die Simulation des Experiments 20, das für die Anpassung nicht verwendet wurde. Eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und gemessenen Dibutylether-Konzentrationsprofilen wurde auch bei dem oberflächensulfoziierten Katalysator Amberlyst 46 beobachtet, wie aus Abbildung 25 zu sehen ist.

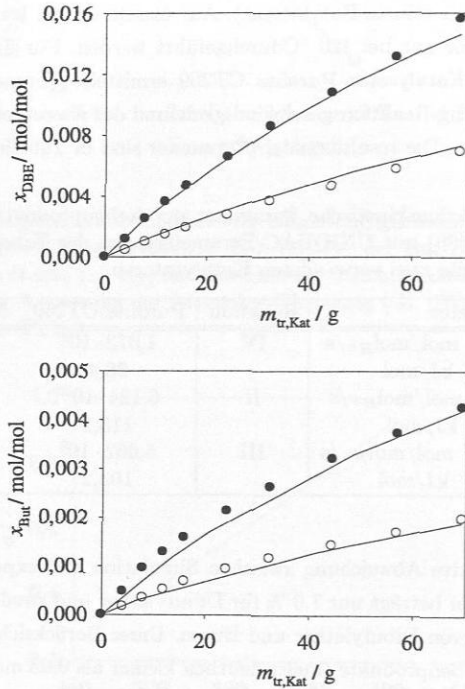


Abbildung 22: DBE- und But-Konzentrationsverläufe im Durchlaufrohrreaktor. (Symbole) Experimentelle und (-) Simulationsergebnisse. (o) Exp.1 bei 100 °C, (●) Exp. 4 bei 110 °C. Feed I, Katalysator: CT269.

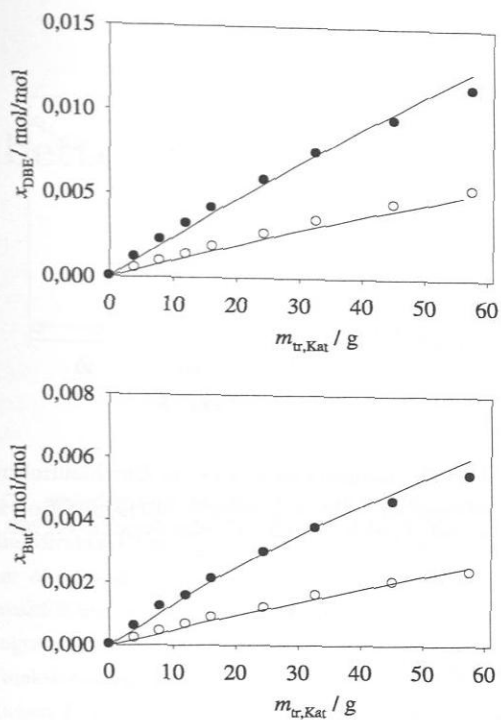


Abbildung 23: DBE- und But-Konzentrationsverläufe im Durchlaufrohrreaktor. (Symbole) Experimentelle und (-) Simulationsergebnisse. (o) Exp.6 bei 110 °C, (●) Exp. 15 bei 120 °C. Feed II, Katalysator: CT269.

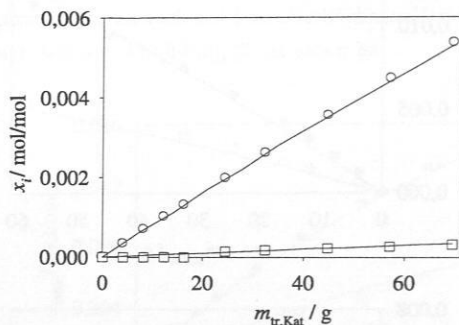


Abbildung 24: DBE-Konzentrationsverläufe im Durchlaufrohrreaktor. (Symbole) Experimentelle und (–) Simulationsergebnisse. (□) But, (○) DBE. Exp. 20 mit Feed V bei 120 °C. Katalysator: CT269.

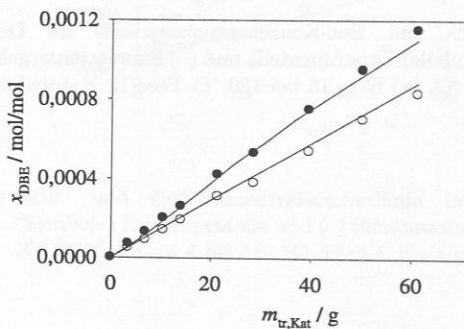


Abbildung 25: DBE-Konzentrationsverläufe im Durchlaufrohrreaktor. (Symbole) Experimentelle und (–) Simulationsergebnisse. (○) Exp. 21 mit Feed I bei 120 °C, (●) Exp. 22 mit Feed III bei 120 °C. Katalysator: A46.

## 4 Rieselbettreaktor

Aufgrund der höheren Komplexität einer Reaktivdestillationskolonne gegenüber einem Rohrreaktor ist eine direkte Übertragung der im Rohrreaktor ermittelten Reaktionskinetik nicht immer ohne weiteres möglich. Die zwei Hauptunterschiede zwischen der Reaktion im Rohrreaktor und in der Reaktivdestillationskolonne sind die Fluidodynamik und die Siedebedingungen. In diesem Kapitel wird der Einfluss der Fluidodynamik auf den Transfer der Reaktionskinetik untersucht. Dafür wird ein Rieselbettreaktor (RBR) aufgrund der ähnlichen Fluidodynamik wie in der Reaktionszone der Reaktivdestillationskolonne verwendet. Ein Rieselbettreaktor ist im allgemeinen ein Dreiphasenreaktor, in dem die Gas- und die Flüssigphase im Gleich- oder Gegenstrom über ein katalytisches Festbett strömen. Die Flüssigkeit rieselt über die feste Phase in Form eines dünnen Films herab, wobei die feste Phase als Katalysator dient. Das Festbett kann dabei in Form einer Füllkörperschüttung bzw. in Form von Katalysatorpackungen, wie in der vorliegenden Arbeit, im Reaktor fixiert sein. Der Rieselbettreaktor wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgebaut.

Neben den Untersuchungen im Rieselbettreaktor wurden auch fluiddynamische Untersuchungen an der Katalysatorpackung in einem einfachen Versuchsaufbau durchgeführt. Diese werden im ersten Teil des vorliegenden Kapitels beschrieben. Sie dienen der Ermittlung der Flüssigkeitsverteilung zwischen Katalysatortaschen und Stofftrennblechen  $\zeta_{Kat,STB}$  (siehe Begriff im Abschnitt 2.1.4) in der verwendeten Katalysatorpackung, Katapak-SP11. Anschließend werden die Ergebnisse der reaktionskinetischen Messungen der Veresterung und der auftretenden Nebenreaktionen im Rieselbettreaktor vorgestellt. Ähnliche Studien des Reaktionskinetiktransfers von Laborreaktoren auf Rieselbettreaktoren sind in [52],[62],[99] und [141] enthalten. Die hier durchgeführte Studie ist allerdings wesentlich breiter ausgelegt als bei diesen Arbeiten aus der Literatur.

## 4.1 Untersuchung der Fluidodynamik

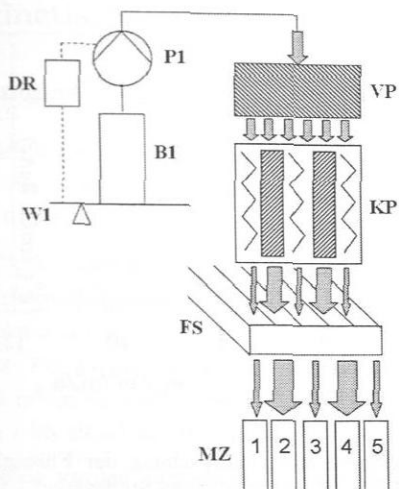
### 4.1.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Die Abhängigkeit des fluiddynamischen Verhaltens und der Flüssigkeitsverteilung in der Katalysatorpackung Katapak-SP11 von der Flüssigkeitsbelastung und von den Stoffeigenschaften wurde in der in Abbildung 26 dargestellten Versuchsanlage untersucht, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgebaut wurde. Eine 100 mm lange Verteilerpackung VP (Sulzer Gewebepackung CY) ist über drei Katalysatorpackungen Katapak-SP11 KP (siehe Packungseigenschaften in Tabelle 2 im Abschnitt 2.1.3) in einem durchsichtigen Glasrohr eingebaut. Alle Packungen sind jeweils um  $90^\circ$  gegeneinander gedreht. Das Fluid wird aus einem Vorratsbehälter B1 über die Zahnradpumpe P1 zentral auf die Verteilerpackung zugegeben. Die Massenstromregelung erfolgt über einen mit der Zahnradpumpe und der Waage W1 gekoppelten Dosierregler DR. Die Flüssigkeit verteilt sich dann radial und rieselt über die einzelnen Elemente (Katalysatortaschen und Strukturtrennbleche) der Packung Katapak-SP11. Bei der Untersuchung der Flüssigkeitsverteilung wird das Fluid zunächst etwa 10-15 Minuten in das Glasrohr gepumpt, um eine konstante Verteilung zu gewährleisten (Anfangsphase). Unter dem Glasrohr ist ein Flüssigkeitssammler FS angebracht, der über fünf Kanäle verfügt. In jedem der Kanäle wird die aus den jeweiligen Packungselementen, Katalysatortaschen bzw. Strukturtrennblechen herabrieselnde Flüssigkeit zuerst aufgefangen und über Schläuche aus den Kanälen weiter abgeleitet. Während der Anfangsphase fließt die Flüssigkeit in eine Wanne und wird anschließend in die Messzylinder MZ gelegt. Die mit Flüssigkeit gefüllten Messzylinder werden danach gewogen, wodurch der Gesamtfluidanteil, der durch die Katalysatortaschen fließt, ermittelt wird (siehe Gleichung (5) im Abschnitt 2.1.4).

Um die Fluidodynamik beobachten zu können, wurde keine Isolation verwendet. Da Kondensation an der Glasinnenfläche vermieden werden musste, wurden alle Untersuchungen bei Umgebungsdruck und -temperatur durchgeführt. Zwei verschiedene nicht reaktive Feeds wurden verwendet, zum einen das unpolare reine Butylacetat, zum anderen eine polare Mischung aus 0,70 mol/mol Butanol und 0,30 mol/mol Essigsäure. Der Flüssigkeitsbelastungsbereich zwischen 1 und  $19 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  (Bezug: gesamte Querschnittsfläche des Rieselbettreaktors bzw. der Kolonne) wurde abgedeckt.

### 4.1.2 Ergebnisse

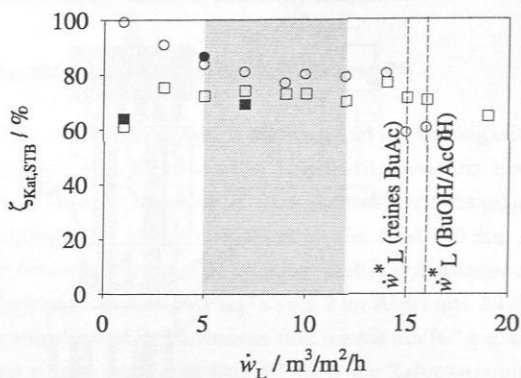
Die Abbildung 27 zeigt die Ergebnisse der (nichtreaktiven) Untersuchung der Flüssigkeitsverteilung  $\zeta_{Kat,STB}$  für beide betrachteten Vorlage-Zusammensetzungen, sowie drei Reproduktionen. Aus der Abbildung ist zu erkennen, dass die Versuche gut reproduzier-



**Abbildung 26:** Schema des Versuchszustandes zur Untersuchung der fluiddynamischen nichtreaktiven Untersuchungen. W1: Waage, DR: Dosierregler, P1: Zahnradpumpe, B1: Vorratsbehälter, VP: Verteilerpackung, KP: Katalysatorpackung, FS: Flüssigkeitssammler, MZ: Messzylinder.

bar sind. Die maximale relative Abweichung der Reproduktionen beträgt 7 %.

Bei kleinen Flüssigkeitsbelastungen  $\dot{w}_L < 5 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  erkennt man eine starke Abhängigkeit der Flüssigkeitsverteilung vom Stoffsystem, die Messpunkte für die beide untersuchten Feeds weichen stark voneinander ab. Dieses Verhalten konnte auch visuell festgestellt werden. Es wurde beobachtet, dass während der Versuche mit reinem Butylacetat mehr Flüssigkeit von den Katalysatortaschen herabrieselte, wohingegen mit der Butanol + Essigsäure-Mischung ein relativ hoher Flüssigkeitsanteil aus dem mittleren Strukturtrennblech tropfte. Offensichtlich spielen die Stoffeigenschaften, wie Viskosität, Dichte und Oberflächenspannung bei kleineren Flüssigkeitsbelastungen eine wesentliche Rolle. Dieses Verhalten ändert sich mit der Erhöhung der Flüssigkeitsbelastung. In dem für die technische Anwendung interessanten Bereich zwischen 5 und  $12 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  (schattierte Fläche) ist die Flüssigkeitsverteilung zwischen den Katalysatortaschen und den Stofftrennblechen  $\zeta_{Kat,STB}$  näherungsweise konstant und beträgt für beide Zusammensetzungen etwa 75 %. Auch visuell konnten keine Unterschiede in den durch die jeweiligen Packungselementen fließenden Flüssigkeitsmengen festgestellt werden. Dieser Wert gibt direkt den Stofftrennblechen-Bypassanteil  $\zeta_{BP,STB}$  (siehe Begriff im Abschnitt 2.1.4), der 25 % beträgt, an. Sobald die Grenzbelastung (---) erreicht wird, sinkt der Gesamtanteil der durch die Katalysatortaschen fließenden Flüssigkeit ab, denn die



**Abbildung 27:** Ergebnisse der Untersuchung der Flüssigkeitsverteilung in Katapak-SP11 in Abhängigkeit vom Stoffsystem – (○) reines BuAc, (□) BuOH + AcOH-Mischung – und der Flüssigkeitsbelastung. (●) Reproduktion mit reinem BuAc, (■) Reproduktionen mit BuOH + AcOH-Mischung. Schattiert: technischer Anwendungsbereich, (---) Grenzbelastung.

Katalysatoraschen sind komplett mit Flüssigkeit gefüllt und der Fluidüberschuss fließt an den Taschen vorbei. Bei den Versuchen mit Butylacetat wurde dies ab  $15 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  sowohl visuell als auch durch die Flüssigkeitsverteilungsbestimmung beobachtet. Dabei sinkt die Flüssigkeitsverteilung schnell von etwa 75 % auf weniger als 60 % ab. Mit der Butanol + Essigsäure-Mischung ist dieses Verhalten nicht so deutlich erkennbar, daher wurden Versuche bis  $19 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  durchgeführt. Aus der Abbildung ist zu sehen, dass in diesem Stoffsystem die Grenzbelastung bei etwa  $16 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  erreicht wird. Beim Erreichen der Grenzbelastung ist für beide Zusammensetzungen eine Bildung von Flüssigkeitsbrücken zwischen den einzelnen Packungselementen sichtbar. Es ist zu beachten, dass die Versuche bei Umgebungsdruck und -temperatur durchgeführt wurden, und bei realen Versuchsbedingungen im Reaktor die Flüssigkeitsverteilung etwas andere Ergebnisse liefern könnte. Das Strömungsregime A (siehe Begriff im Abschnitt 2.1.4) wird bis etwa  $15 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ , das Strömungsregime A\* zwischen 15 und  $16 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ , und anschließend das Strömungsregime B ab etwa  $16 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  beobachtet.

## 4.2 Reaktionskinetische Untersuchungen

### 4.2.1 Versuchsplanung

Um eine Übertragung der Reaktionskinetik vom Rohrreaktor auf den Rieselbettreaktor zu ermöglichen, wurden die gleichen Versuchsbedingungen wie bei der reaktionskinetischen Untersuchung im Rohrreaktor gewählt.

*Hauptreaktion.* Für die Untersuchung der Hauptreaktion wurden dieselben Feedzusammensetzungen wie im Rohrreaktor gewählt. Details über die Wahl der Feedzusammensetzungen sind im Abschnitt 3.1 zu finden. Der Temperaturbereich zwischen 100 und 120 °C wurde abgedeckt. Für die technische Anwendung sind Flüssigkeitsbelastungen zwischen etwa 5 und 12 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h von Interesse. Im Verlauf der Experimente wurden Berieselungsdichten von 1 bis 19 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h abgedeckt.

*Nebenreaktionen.* Als Feeds wurden zum einen das reine Butanol, zum anderen eine Mischung aus 0,80 mol/mol Butylacetat und 0,20 mol/mol Butanol eingesetzt. Es wurde ebenfalls der Temperaturbereich von 100 bis 120 °C abgedeckt. Da die Nebenreaktionen viel langsamer ablaufen als die Hauptreaktion, ist eine Flüssigkeitsbelastung bis maximal 9 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h sinnvoll.

Sowohl für die Untersuchung der Hauptreaktion als auch für die der Nebenreaktionen wurde die Katalysatorpackung Katapak-SP11 eingesetzt. Es wurden sowohl der Katalysator Puro-lite CT269 als auch Amberlyst 46 untersucht.

### 4.2.2 Versuchsaufbau

Der schematische Aufbau des Rieselbettreaktors, der im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgebaut wurde, ist in Abbildung 28 dargestellt. Zur besseren Vorstellung ist in Abbildung 29 ein Foto der Anlage zu sehen.

Den Kern der Anlage bildet der Rieselbettreaktor mit einer effektiven Höhe von etwa 2500 mm und einem Innendurchmesser von 50 mm. Zur Vermeidung der Korrosion wurde der gesamte Reaktor aus Edelstahl 1.4571 hergestellt. Der Reaktor besteht aus fünf Segmenten, den sogenannten Reaktorschüßen, die jeweils 500 mm hoch (effektive Höhe) und mit Packungselementen gefüllt sind. Jeder Schuß beinhaltet zwei bzw. drei Katalysatorpackungen. Auf die jeweils oberste Katalysatorpackung wurde als Verteilerpackung Sulzer Gewebepackung CY (50 mm x 100 mm) installiert, um eine gute Flüssigkeitsverteilung zu erreichen. Alle Packungselemente sind gegenüber den Nachbarpackungen jeweils um 90° gedreht angeordnet. Der Feed wird aus einem Vorlagebehälter B1 über eine Vakuumpumpe P1 (Bender&Hobain, Stuttgart, Deutschland) mit einer Zahnradpumpe P2 (BVP-Z, ISMATEC Laboratoriumstechnik GmbH, Werthelm-Mondfeld, Deutschland)

in den Reaktor gepumpt und zentral auf das oberste Packungselement aufgegeben. Die Regelung des Massenstroms geschieht über einen mit der Feedwaage W1 (FD64FEG-S, Ebinger Waagenbau GmbH, Fichtenberg, Deutschland) und der Pumpe P2 gekoppelten Dosierregler DR (YFZ02Z-V2, Ebinger Waagenbau GmbH, Fichtenberg, Deutschland), der über eine Sollwert-Vorgabe des Massenstroms die Pumpenleistung regelt. Die Genauigkeit der Massenstrommessung ist besser als 1 % relativ. Vor dem Eintritt in den Reaktor wird der Feed in einem mit elektrischer Heizschnur FH (HS, Maximalleistung 1250 W, HORST GmbH, Lorsch, Deutschland) umwickelten Rohr vorgeheizt. Die fünf Schüße sind unabhängig voneinander, mit einem elektrischen Heizband (HBST, 100 W Maximalleistung, HORST GmbH, Lorsch, Deutschland) umwickelt und mit Wärmedämmungsmaterial isoliert, um die Wärmeverluste zu minimieren.

An jedem Schuß sind Temperaturmessfühler T2 bis T11 angebracht, wobei sowohl die Außenwandtemperatur von jedem Schuß als auch die Temperatur der Flüssigkeit im Reaktorinneren erfasst werden. Die Temperatur des Feedstroms T1 wird am Austritt der Feedheizung gemessen. Außerdem wird die Temperatur des Sumpfstroms nach dem Kühler T12 erfasst. Als Temperaturmessfühler werden kalibrierte Widerstandsthermometer PT100 verwendet. Die Leistung der Heizschnur (Feedheizung, FH) und der Heizbänder (Schußheizungen) wird über einen Heizregler (HT60, HORST GmbH, Lorsch, Deutschland) gesteuert. Dabei werden die Temperaturen der Flüssigkeit im Reaktorinneren T2 bis T6, sowie T12 über einen DA/AD-Wandler (PMAI, Entrelec Schiele Industriewerke GmbH & Co. KG, Mannheim, Deutschland) eingelesen. Gleichzeitig werden vom Heizregler die Außenwandtemperaturen (T7 bis T11) der einzelnen Schüße erfasst. Während der Experimente hat sich gezeigt, dass die Außenwandtemperaturen von jedem Schuß 2 bis 10 K höher als die jeweilige Temperatur der Flüssigkeit im Reaktorinneren sein müssen, um den isothermen Betrieb des Reaktors zu gewährleisten. Die Kalibrierung der Messkette, die aus den Temperatursensoren T2 bis T6 und T12, sowie den DA/AD-Wandler-Modulen besteht, erfolgte am Eispunkt von Wasser und gegen ein Präzisions-Platinwiderstandsthermometer im Temperaturbereich 60 bis 130 °C in einem Kalibrierbad. Der maximale Fehler bei der Temperaturmessung mit der kalibrierten Messkette beträgt etwa 0,3 °C.

Zwischen den einzelnen Schüßen sind Ringkanäle eingebaut, in denen die gesamte Flüssigkeit gesammelt und über ein Rohrelement zentral in den nächsten Schuß geleitet wird. Der Flüssigkeitssammler verfügt über zwei Schirme, die auf einem Träger axial übereinander angeordnet sind. Diese Schirme sorgen dafür, dass die aus dem oberen Schuß austretende Flüssigkeit in den Ringkanal geleitet wird ohne das Gas am Aufsteigen zu hindern. Sechs Probenahmestellen PS1 bis PS6 sind vorhanden. Davon sind fünf an den Ringkanälen angebracht. Die sechste ermöglicht die Probenentnahme des Feeds PS1 unmittelbar vor dem Eintritt in den Reaktor. An jeder Probenahmestelle

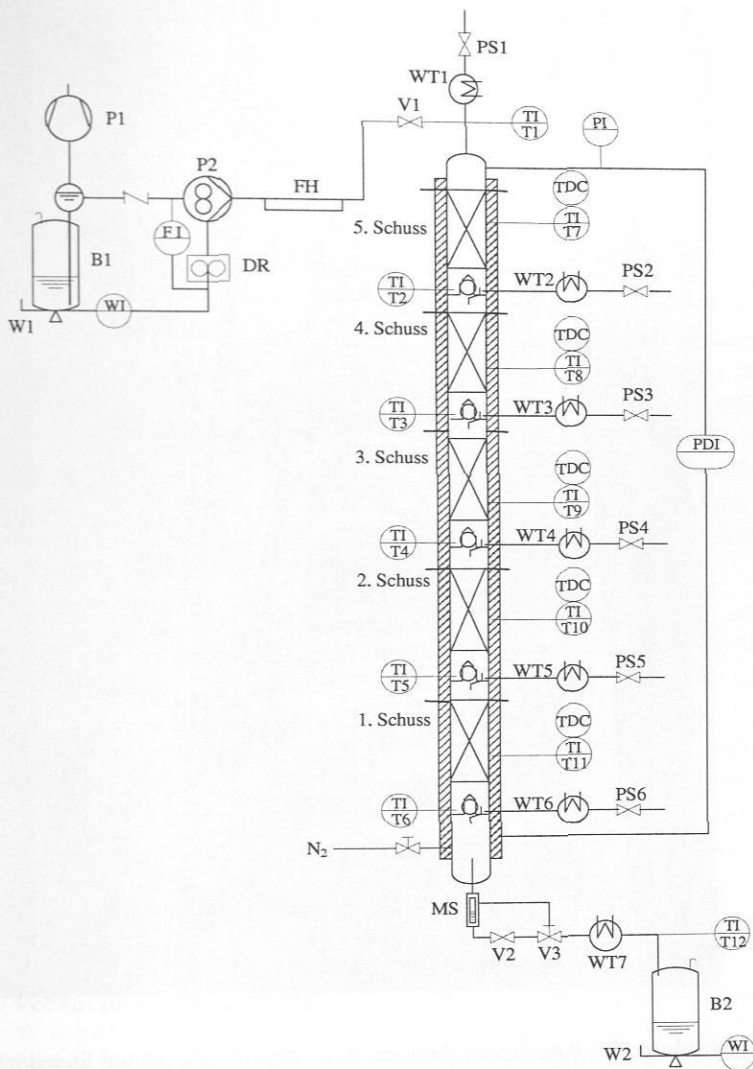


Abbildung 28: Fließbild des Rieselbettreaktors. W1-W2: Waage, B1-B2: Behälter, DR: Dosierregler, P1-P2: Pumpe, FH: elektrische Feed-Heizung, WT1-WT7: Wärmetauscher, V1-V3: Ventile, PS1-PS6: Probenahmestelle, MS: Magnetschwimmer, TI1-TI12: Widerstandsthermometer, PDI: Differenzdruckmessgerät.

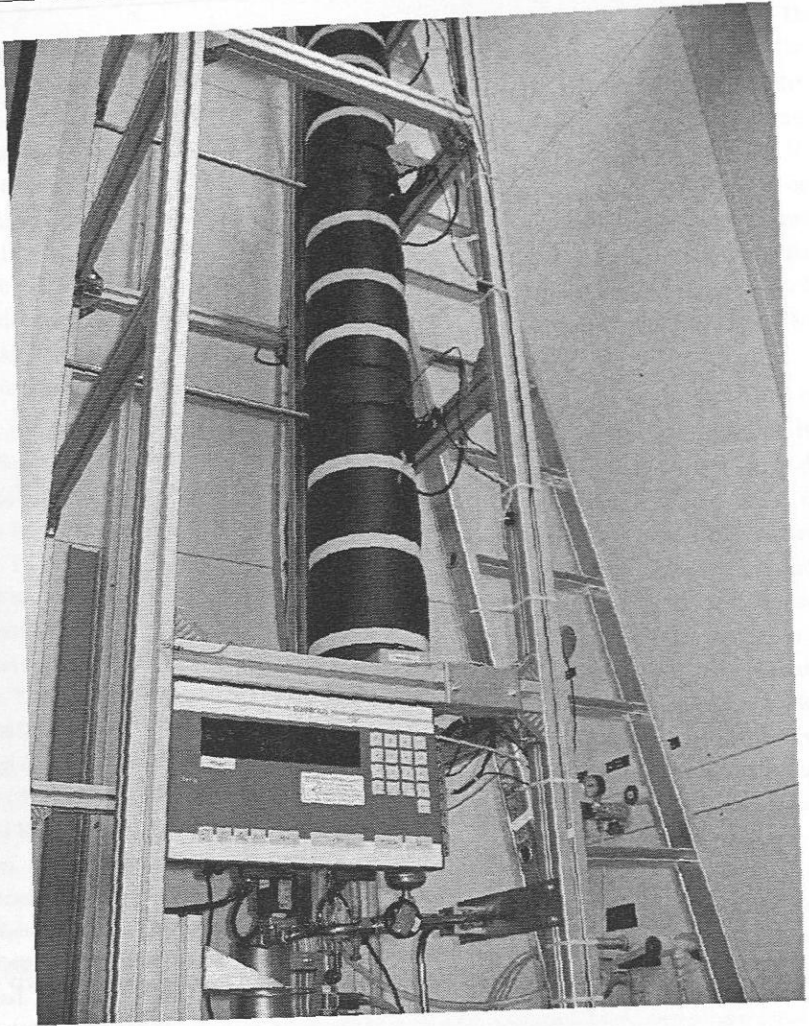


Abbildung 29: Foto des im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Riesebettreaktors.

wird die Flüssigkeit vor der Entnahme in WT1 bis WT6 abgekühlt. Die Proben werden anschliessend gaschromatographisch (siehe Anhang A) analysiert. Für die Konzentrationsmessung ist die Unsicherheit geringer als 3,0 %.

Der für die Versuche bei höheren Temperaturen erforderliche Überdruck von etwa 460 kPa wird durch die Stickstoffzufuhr  $N_2$  eingestellt, wobei das Gas als inert betrachtet wird. Der Gaseintritt ist seitlich unter dem untersten Ringkanal eingebaut. Es gibt

keinen Gasaustritt, und somit keinen Gasstrom im Reaktor. Der Absolutdruck (Genauigkeit von 0,25 %) wird am Kopf des Reaktors mit einem Drucksensor PI (SEN-32, Kobold Messring GmbH, Hofheim, Deutschland) erfasst. Mit einem Differenzdruckmessgerät PDI (PX654, Newport Electronics GmbH, Deckenpfronn, Deutschland) wird der Differenzdruck (Genauigkeit von 0,5 %) zwischen Kopf und Sumpf des Reaktors gemessen.

Am Reaktorausstritt befindet sich eine Schauglas-Armatur, in welcher ein Magnetschwimmer MS (N04-E4, Kobold Messring GmbH, Hofheim, Deutschland) eingebaut ist. Der Magnetschwimmer bewegt sich zwischen zwei Niveaus (Maximum und Minimum). Beim Erreichen des maximalen Niveaus wird ein Stromkreis geschlossen und das Magnetventil V3 geöffnet. Analog schließt das Ventil sobald das minimale Niveau erreicht wird. Beim Öffnen des Ventils wird der Sumpfstrom gegen den Umgebungsdruck abgelassen. Dieser Strom wird in einem Wärmeübertrager WT7 abgekühlt und in einem Sumpfbehalter B2 auf der Waage W2 (FD64FEG-S, Ebinger Waagenbau GmbH, Fichtenberg, Deutschland) gesammelt. Als Kühlmedium dient Leitungswasser mit einer Temperatur von etwa 15 °C. Die Eingangs- und Ausgangsleitungen sind mit Ventilen V1 und V2 verschließbar.

Mit einem in LabVIEW<sup>1</sup> erstellten Programm werden der Reaktor gesteuert und die Daten erfasst. Die Software kommuniziert mit der Versuchsanlage über eine RS232 Multiport-Schnittstelle. Die Messwerterfassung erfolgt somit quasi in Echtzeit. Im Programm sind mehrere Sicherungsschleifen implementiert. An die Feedheizung wird  $T_{soll} = 0$  °C geschickt, wenn die Pumpe P1 aus ist bzw. ausgeschaltet wird. Dies verhindert ein Aufheizen der Rohrleitung, wenn keine Feedförderung stattfindet. Sobald die maximal zulässige Feedtemperatur erreicht wird oder die Feedwaage W1 einen minimalen Wert unterschreitet, wird der Reaktor über das Programm abgeschaltet. Die einzelnen Betriebsparameter werden etwa zehn mal pro Minute vom Programm erfasst und in einer Datei gespeichert.

### 4.2.3 Versuchsdurchführung

Der Feed wurde zunächst in der gewünschten Zusammensetzung vorbereitet. Nach der Einstellung des Betriebsdrucks wurde der Reaktor auf die für den jeweiligen Versuch gewählte Temperatur vorgewärmt, bis die Wandtemperatur der Versuchstemperatur entspricht. Der Feed wurde zum Anfahren über die Vakuumpumpe angesaugt und dann kontinuierlich mit der Zahnradpumpe in den Reaktor gepumpt, der gewünschte Massenstrom wurde über den Dosierregler eingestellt. Gleichzeitig wurde die Feedheizung eingeschaltet, um den Feed vor dem Eintritt in den Reaktor auf die Versuchstempe-

<sup>1</sup>Produkt der Firma National Instruments Corp., Austin, TX, USA.

ratur vorzuwärmen. Nach dem Einschalten der Pumpe erwärmt sich das Festbett im Reaktor. Um die Flüssigkeit im Reaktor auf die Versuchstemperatur zu erwärmen, ist etwa eine Stunde nötig. Die Reaktion ist nur leicht exotherm, daher findet praktisch keine Erwärmung der Flüssigkeit durch die Reaktionswärme statt. Für einen isothermen Betrieb muss der Wärmeverlust im Reaktor ausgeglichen werden. Dazu dient die elektrische Heizung jedes Schufes. Bei stabilem Betrieb liegt die Differenz zwischen der maximalen und minimalen Temperatur im Reaktorinneren unter 1 °C. Mit Hilfe von Stationaritätsstudien (für Details siehe Abschnitt 4.2.5) wurde festgestellt, dass mit der Temperaturkonstanz auch die Stationarität des Umsatzes gewährleistet ist. 15 Minuten nach der Überprüfung der Temperaturkonstanz wurden die Profilproben von unten nach oben entnommen und analysiert. Vor jeder Probenentnahme wurde die Rohrleitung der Probenahmestelle gespült. Direkt nach der Probenahme kann mit der nächsten Messung begonnen werden. Dazu wurde entweder die Versuchstemperatur oder der Massenstrom verändert. Etwa 40 min nach der neuen Temperatur- bzw. Massenstromvorgabe kann eine weitere Probenentnahme erfolgen. Nur für die erste Messung ist, aufgrund der Vorwärmung des Reaktors, die doppelte Zeit notwendig. Pro Tag wurden bis zu vier Messungen durchgeführt.

#### 4.2.4 Das Konzept des Transferfaktors

Eine detaillierte Modellierung der Reaktionskinetik im Rieselbettreaktor mit zum Beispiel axialen Dispersionsmodellen [40, 105, 167] ist anspruchsvoll und in Hinblick auf die Ziele dieser Arbeit nicht notwendig. Stattdessen wird für die Untersuchung der Reaktionskinetikübertragung (vom Rohrreaktor auf Rieselbettreaktor) der einfache Ansatz des Transferfaktors  $\phi$  – wie in der Arbeit von Schmitt [141] – in der Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion  $m$  eingeführt

$$r_m^{RBR} = \phi_{RR \rightarrow RBR} \cdot r_m^{RR} \quad (32)$$

Alle durch die Fluidodynamik bedingten Abweichungen vom Rohrreaktorverhalten werden im Transferfaktor zusammengefasst. Ist der Transferfaktor zwischen Rohrreaktor und Rieselbettreaktor  $\phi_{RR \rightarrow RBR}$  gleich eins, entspricht die Reaktionskinetik im Rieselbettreaktor der in dem Rohrreaktor. Die Bestimmung dieses Transferfaktors erfolgt durch Anpassung an die experimentellen Konzentrationsprofile im Rieselbettreaktor unter Verwendung der im Rohrreaktor ermittelten Reaktionskinetik.

### 4.2.5 Ergebnisse

#### *Hauptreaktion*

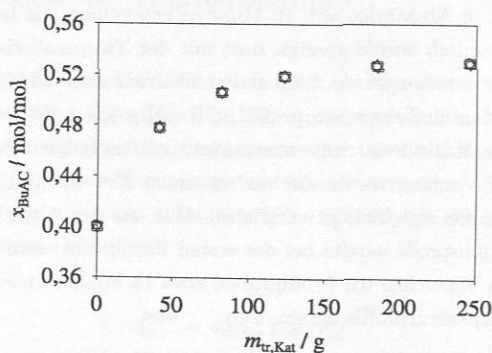
Tabelle 13 gibt einen Überblick über die Studien, die zur Untersuchung der Hauptreaktion im Rieselbettreaktor durchgeführt wurden. Die primären Daten der Versuche sind im Anhang B.3 aufgelistet. Zwölf Katalysatorpackungen Katapak-SP11 befanden sich im Reaktor, drei Packungen im ersten und zweiten Schuß, sowie je zwei im dritten, vierten und fünften (siehe Abbildung 28). Insgesamt wurden 26 Experimente durchgeführt: 19 mit Purolite CT269 und 7 mit Amberlyst 46. Drei Reproduktionen (die Reproduktionsversuchen sind dabei mit „R“ oder „RR“ gekennzeichnet), eine Stationaritäts-Studie (die auch als Reproduktion betrachtet werden kann), fünf Studien zum Einfluss des Massenstroms, zwei Studien zum Einfluss der Konzentration, fünf Studien zum Einfluss der Temperatur und drei Studien zum Einfluss des Katalysators wurden bei verschiedenen Versuchsbedingungen durchgeführt. Dabei sind Feed I: 0,40 mol/mol Butanol, 0,40 mol/mol Butylacetat, 0,20 mol/mol Essigsäure und Feed II: 0,15 mol/mol Butanol, 0,50 mol/mol Butylacetat, 0,35 mol/mol Essigsäure. Die Basisversuche sind Experimente 1, 4, 11 und 13 für den Katalysator Purolite CT269 und die Experimente 17 und 18 für Amberlyst 46.

Die *Überprüfung der Stationarität* im Rieselbettreaktor erfolgt auf zwei verschiedene Weisen. Zum einen wurde direkt nach Beginn der Feeddurchförderung mehrere Austrittsproben entnommen und mit dem Gaschromatographen ausgewertet. Die ersten Proben wurden in Abständen von 10 Minuten genommen, die letzten im Abstand von 20 Minuten. Dadurch wurde gezeigt, dass mit der Temperaturkonstanz auch die Umsatzstationarität erreicht wurde. Zum anderen wurden etwa 15 Minuten nach dem Erreichen eines konstanten Temperaturprofils im Reaktor alle sechs Profilproben (von jedem Schuß, sowie am Reaktoreintritt) entnommen, um das gesamte Konzentrationsprofil zu erfassen. Dieser Vorgang wurde vier mal in einem Abstand von je 30 Minuten wiederholt und die Profile miteinander verglichen. Wie aus der Abbildung 30 ersichtlich, ist das Konzentrationsprofil bereits bei der ersten Profilprobenentnahme stationär. Daher wurden bei den Versuchen die Profilproben etwa 15 Minuten nach dem Einstellen eines konstanten Temperaturprofils entnommen.

*Versuchsqualität.* Wie schon bei der Untersuchung der Veresterungskinetik im Rohrreaktor (vergleiche Abschnitt 3.4) wurde auch die Güte der Reaktionskinetik-Experimente im Rieselbettreaktor anhand von Reproduktionen und von Reaktionslaufzahlen ausgewertet. Die maximale relative Abweichung der Konzentrationsprofile bei den Reproduktionen beträgt weniger als 2 %, trotz der Abweichung der Flüssigkeitsbelastungseinstellung bei der Reproduktion 11R (192 g/min bei Exp. 11 und 178 bei der Reproduktion 11R). Das zeigt, dass Änderungen von Flüssigkeitsbelastungen in dieser Größenordnung nur

**Tabelle 13:** Überblick über die experimentelle Untersuchung der heterogen katalysierten Veresterungskinetik im Rieselbettreaktor.

Studie	Katalysator	Parameterbereich	Experimente	Versuchsbedingungen
Stationarität	CT269	-	5RR	110 °C, Feed I
Reproduktionen	CT269	-	5, 5R, 5RR	110 °C, Feed I
	A46	-	11, 11R	110 °C, Feed II
			20, 20R	110 °C, Feed I
Massenstrom I	CT269	82-177 g/min	1, 2	100 °C, Feed I
Massenstrom II	CT269	28-483 g/min	4, 5, 6, 7, 8, 9	110 °C, Feed I
Massenstrom III	CT269	29-175 g/min	13, 14, 15	120 °C, Feed I
Massenstrom IV	CT269	127-251 g/min	10, 11, 12	110 °C, Feed II
Massenstrom V	A46	25-252 g/min	18, 19, 20, 21	110 °C, Feed I
Konzentration I	CT269	Feed I, II	4, 5, 6, 7, 8,	110 °C
			9, 10, 11, 12	
Konzentration II		Feed I, II	13, 14, 15, 16	120 °C
Temperatur I	CT269	110-120 °C	4, 13	Feed I, 1 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /h
Temperatur II	CT269	100-120 °C	1, 5, 14	Feed I, 3 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /h
Temperatur III	CT269	100-120 °C	2, 7, 15	Feed I, 7 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /h
Temperatur IV	CT269	100-120 °C	3, 11, 16	Feed II, 7 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /h
Temperatur V	A46	100-120 °C	17, 20, 22	Feed I, 7 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /h
Katalysator I	CT269/A46	CT269/A46	1, 2, 17	100 °C, Feed I
Katalysator II			4, 5, 6, 7, 8, 9	110 °C, Feed I
			18, 19, 20, 21	
Katalysator III			13, 14, 15, 22	120 °C, Feed I



**Abbildung 30:** Experimentelle BuAC-Konzentrationsprofile für die Stationaritätstudie. (○) Probenahme nach 15 Min, (□) Probenahme nach 45 Min, (△) Probenahme nach 75 Min und (▽) Probenahme nach 105 Min. Exp. 5RR, Feed I bei 110 °C, Katalysator: Purolite CT269.

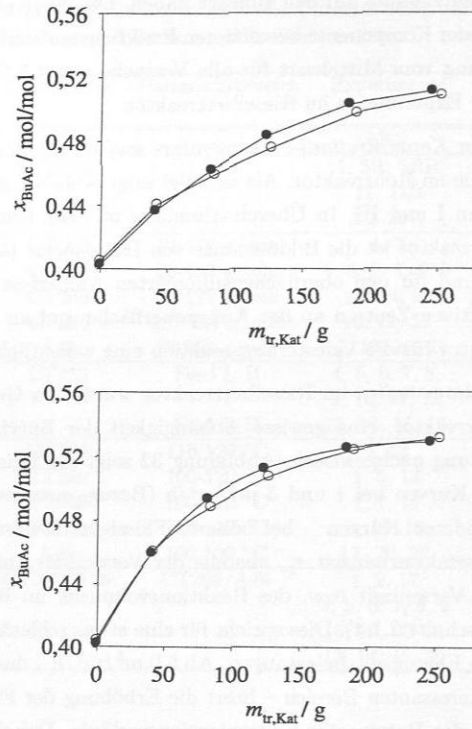
einen geringfügigen Einfluss auf den Umsatz haben. Die Analyse der aus den Konzentrationsprofilen jeder Komponente berechneten Reaktionslaufzahlen zeigt eine maximale relative Abweichung vom Mittelwert für alle Versuche von 4,5 %. Das alles belegt die gute Qualität der Experimente im Rieselbettreaktor.

Die Ergebnisse der *Konzentrations-, Temperatur- und Katalysatorstudien* zeigen dieselbe Tendenz wie die im Rohrreaktor. Als Beispiel zeigt Abbildung 31 die Ergebnisse der Katalysatorstudien I und III. In Übereinstimmung mit der Untersuchung der Hauptreaktion im Rohrreaktor ist die Bildungsrate von Butylacetat für den voll-sulfonylierten Purolite CT269 und für den oberflächensulfonylierten Amberlyst 46 sehr ähnlich. Dies zeigt, dass die aktiven Zentren an der Außenoberfläche und an den Makroporen auch im Rieselbettreaktor für die Veresterungsreaktion eine wesentliche Rolle spielen.

Bei den *Massenstromstudien* im Rieselbettreaktor wurde, im Gegensatz zu der Untersuchung im Rohrreaktor, eine gewisse Abhängigkeit der Butylacetatbildung von der Flüssigkeitsbelastung nachgewiesen. Abbildung 32 zeigt am Beispiel der Massenstromstudie II wie die Kurven bei 1 und 3  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  (Bezug: gesamter Reaktorquerschnitt) unterhalb den anderen Kurven – bei höherer Flüssigkeitsbelastung – liegen (Auftragung über der Pseudoverweilzeit  $\tau_{ps}$  anstelle der Verweilzeit aufgrund der schwierigen Bestimmung der Verweilzeit bzw. des Reaktionsvolumens im Rieselbettreaktor, siehe Definition im Abschnitt 2.1.4). Dies spricht für eine etwas schlechte Katalysatornutzung bei sehr niedrigen Flüssigkeitsbelastungen. Ab 5,0  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  – das heißt im für die Reaktivdestillation interessanten Bereich – führt die Erhöhung der Flüssigkeitsbelastung zu keiner Änderung der Butylacetat-Konzentrationsverläufe. Dabei ist zu erkennen, dass der Bereich konstanter Katalysatornutzung (ab 5,0  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ) schon weit unterhalb der fluiddynamischen Grenzbelastung beginnt, so dass sich offenbar ein breites Betriebsfenster ergibt.

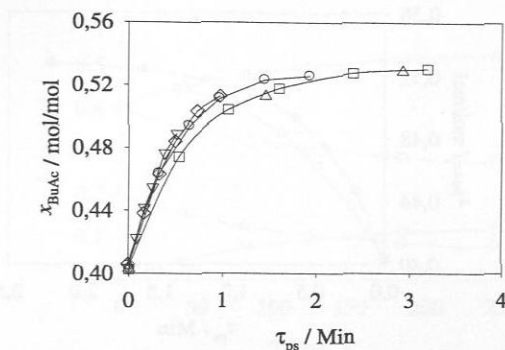
Für die Analyse der *Übertragung der im Rohrreaktor gemessenen Reaktionskinetik auf die Rieselbettreaktor* zeigt Abbildung 33 ein Beispiel der Butylacetatbildung im Rohrreaktor und im Rieselbettreaktor bei denselben Bedingungen. Dabei ist zu erkennen, dass unter den gegebenen Versuchsbedingungen die Veresterung im Rieselbettreaktor langsamer als im Rohrreaktor abläuft. Dies ist die Folge des Bypassanteils im Rieselbettreaktor.

Um die im Rieselbettreaktor auftretenden Abweichungen vom Rohrreaktor zu erfassen, wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit der im Abschnitt 4.2.4 vorgestellte Transferfaktor  $\phi_{RR-RBR}$  verwendet. Dafür wurde der Transferfaktor für jedes einzelne Reaktionskinetikexperiment im Rieselbettreaktor gemäß Gleichung (23) und (32) an die Konzentrationsverläufe angepasst. Dabei ist die Reaktionskinetik, die die aus den Experimenten im Rohrreaktor ermittelt wurde. Neben dem im Abschnitt 3.4.2 dargestellten Vorgehen, bei dem die Anpassung auf allen verfügbaren Daten basierte, liegen auch



**Abbildung 31:** Einfluss des Katalysators (Katalysatorstudie I und III) auf die Veresterungsreaktion im Rieselbettreaktor. (Symbole) Experimentelle Butylacetat-Konzentrationsverläufe und (–) Ausgleichskurven. (○) A46, (●) CT269. Oben: Exp. 2 und 17, Katalysatorstudie I bei 100 °C, Feed I. Unten: Exp. 15 und 22, Katalysatorstudie III bei 120 °C, Feed I.

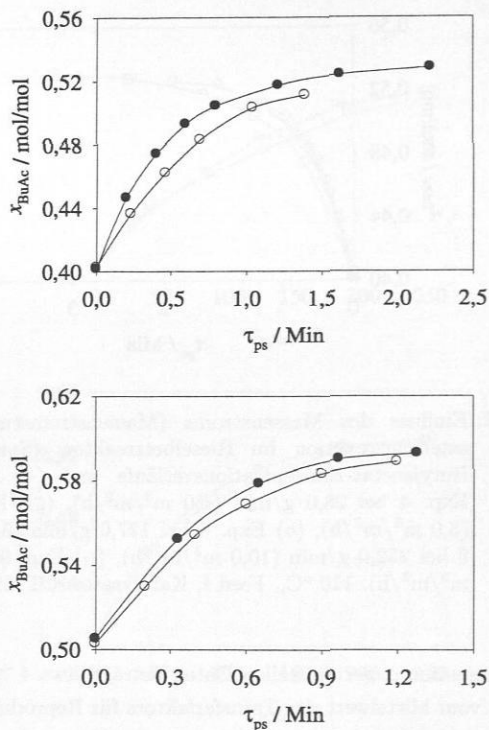
Fits vor, die jeweils nur an den Datensatz für Feed I bzw. Feed II angepasst wurden. Diese zwei reaktionskinetischen Parametersets sind in Tabelle 46 im Anhang C.4 dargestellt. Damit ergibt sich eine geringfügig bessere Beschreibung der Reaktionskinetik im Rohrreaktor als mit den im Abschnitt 3.4.2 dargestellten Reaktionskinetik-Parametern. Für die Anpassung des Transferfaktors  $\phi_{RR \rightarrow RBR}$  wurde die in Tabelle 46 angegebene Kinetik verwendet. Die sich ergebenden Zahlenwerte für die Transferfaktoren sind im Anhang C.5, Tabelle 48, dargestellt. Mit den ermittelten Transferfaktoren wird eine sehr gute Beschreibung der Konzentrationsverläufe im Rieselbettreaktor erreicht, wie aus den Abbildungen 34 und 35 erkennbar ist. Die mittlere relative Abweichung der Anpassung



**Abbildung 32:** Einfluss des Massenstroms (Massenstromstudie II) auf die Veresterungsreaktion im Rieselbettreaktor. (Symbole) Experimentelle Butylacetat-Konzentrationsverläufe und (---) Ausgleichskurven. ( $\Delta$ ) Exp. 4 bei 28,0 g/min ( $1,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ), ( $\square$ ) Exp. 5 bei 77,0 g/min ( $3,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ), ( $\circ$ ) Exp. 6 bei 127,0 g/min ( $5,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ), ( $\diamond$ ) Exp. 8 bei 252,0 g/min ( $10,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ), ( $\nabla$ ) Exp. 9 bei 483,0 g/min ( $19,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ).  $110^\circ \text{C}$ , Feed I, Katalysator: CT269.

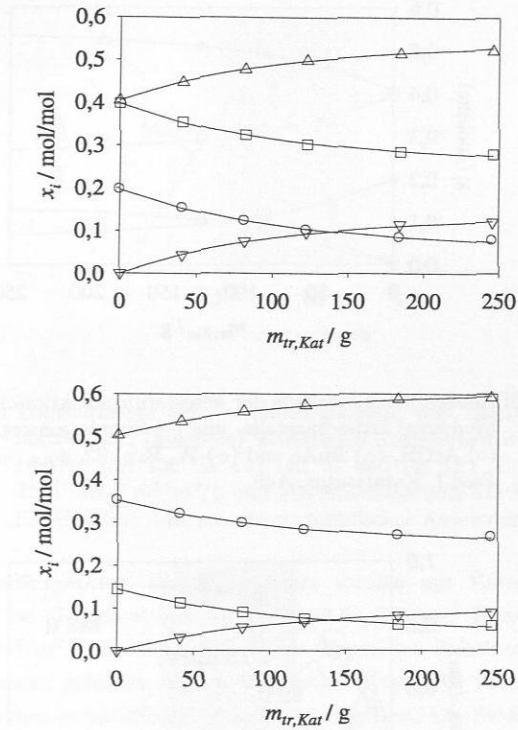
bezüglich der gesamten experimentellen Daten beträgt etwa 4 %. Die maximale relative Abweichung vom Mittelwert des Transferfaktors für Reproduktionsversuche beträgt 5 %, was sowohl die Güte der Reproduktionen als auch die Konsistenz des Vorgehens für die Transferfaktor-Bestimmung bestätigt.

Ein Überblick über Ergebnisse der Transferfaktor-Anpassung an jedem Rieselbettreaktor-Experiment geben Abbildung 36 für Purolite CT269 und Abbildung 37 für Amberlyst 46. Dabei werden die Massenstromstudien als „MS“ und die Temperaturstudien als „TS“ bezeichnet. Die Massenstromstudie MS II in Abbildung 36, die mit Purolite CT269 und dem Feed I durchgeführt wurde, wurde schon in Abbildung 32 dargestellt und diskutiert. Die Massenstromabhängigkeit, die unter  $5 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  auftritt, spiegelt sich in den Werten des Transferfaktors wieder. Unter diesem Wert ändert sich der Transferfaktor stark aufgrund der in diesem Bereich schlechten Katalysatorausnutzung mit sinkender Flüssigkeitsbelastung. Ab  $5 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  ändert sich er viel langsamer und ab etwa  $10 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  bleibt er praktisch konstant. Im für die Reaktivdestillation interessanten Bereich liegt der Transferfaktor zwischen 0,8 und 0,9. Ähnliche Ergebnisse wurden unter Verwendung des Katalysators A46 mit dem Feed I beobachtet (siehe MS V in Abbildung 37). Dabei liegt der Transferfaktor im interessanten Bereich zwischen 0,75 und 0,85. Der Einfluss der Konzentration auf den Transferfaktor wurde auch untersucht. Die Ergebnisse dieser Studie sind in Abbildung



**Abbildung 33:** Vergleich der Veresterungsreaktion im Durchlaufrohrreaktor und im Rieselbettreaktor. (Symbole) Experimentelle BuAc-Konzentrationsverläufe und (–) Ausgleichskurven. (○) Rieselbettreaktor, (●) Durchlaufrohrreaktor. Oben: Exp. 2(RBR) und 6(RR), 100 °C, Feed I. Unten: Exp. 3(RBR) und 8(RR), 100 °C, Feed II. Katalysator: CT269.

36 dargestellt. Der Vergleich zwischen den Transferfaktoren der Experimenten mit dem Feed I (leere Symbole) und den mit dem Feed II (schwarze Symbole) zeigen die Unabhängigkeit der ermittelten Transferfaktoren von der Feedzusammensetzung. Ebenfalls sind in den Abbildungen 36 und 37 mehrere Temperaturstudien – TS I, II, III, IV und V – zu sehen. Ein Temperatureinfluss auf den Transferfaktor ist nur für kleine Flüssigkeitsbelastungen (TS I bei  $1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ) zu erkennen. Bei der Untersuchung der Übertragbarkeit der Reaktionskinetik vom Rohrreaktor auf den Rieselbettreaktor der Veresterung zur Hexylacetat wurde von Schmitt [141] auch eine Abhängigkeit des Transferfaktors von der Flüssigkeitsbelastung beobachtet. Der Einfluss der Temperatur

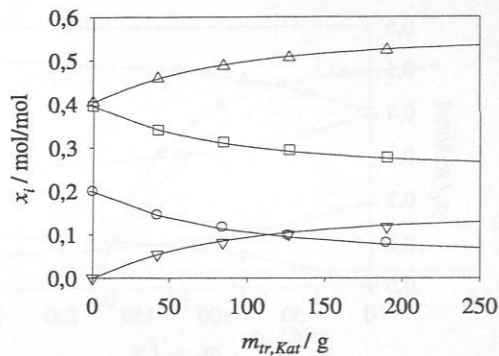


**Abbildung 34:** Konzentrationsverläufe der Veresterungsreaktion im Rieselbettreaktor. (Symbole) Experimentelle- und (-) Simulationsergebnisse. ( $\square$ ) BuOH, ( $\circ$ ) AcOH, ( $\triangle$ ) BuAc und ( $\nabla$ ) W. Oben: Exp. 7 ( $\phi_{RR \rightarrow RBR} = 0,871$ , 110 °C, Feed I). Unten: Exp. 12 ( $\phi_{RR \rightarrow RBR} = 0,901$ , 110 °C, Feed II), Katalysator: CT269.

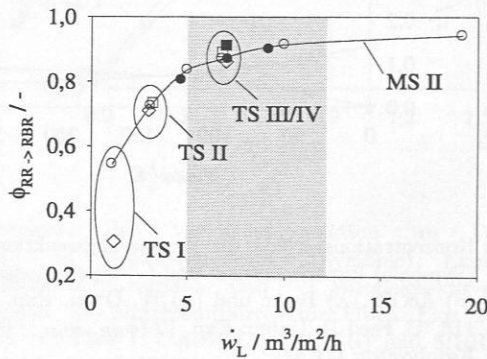
und Konzentration war dabei von weniger Bedeutung.

Zusammenfassend ist der Transferfaktor vom Rohrreaktor auf Rieselbettreaktor hauptsächlich eine Funktion der Flüssigkeitsbelastung und liegt in dem für die Reaktivdestillation interessanten Bereich – Flüssigkeitsbelastung zwischen 5 und 12  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ , Temperatur zwischen 100-120 °C – und unter Verwendung der Katapak-SP11 zwischen etwa 0,8 und 0,9.

Auch bei den bisher veröffentlichten Arbeiten von ähnlichen reaktionskinetischen Transferstudien liegen die Transferfaktoren in den meisten Fällen unter eins. In den meisten Veröffentlichungen, die sich mit der Übertragbarkeit der Reaktionskinetik von

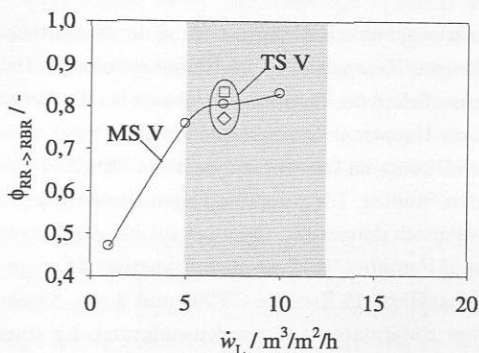


**Abbildung 35:** Konzentrationsverläufe der Veresterungsreaktion im Rieselbettreaktor. (Symbole) Experimentelle- und (-) Simulationsergebnisse. (□) BuOH, (△) AcOH, (△) BuAc und (▽) W. Exp. 22,  $\phi_{RR \rightarrow RBR} = 0,771$ , 120 °C, Feed I, Katalysator: A46.



**Abbildung 36:** Transferfaktor der Veresterungskinetik vom Rohrreaktor auf Rieselbettreaktor. (Symbole) Ermittelten Transferfaktoren, (-) Ausgleichskurven. (Leere Symbole) Feed I, (schwarze Symbole) Feed II, (□) 100 °C, (○) 110 °C und (◇) 120 °C. Temperaturstudien TS I bei 1  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ , TS II bei 3  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ , TS III und IV bei 7  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ . Massenstromstudie MS II (110 °C, Feed I). Katalysator: CT269, schattiert: technischer Anwendungsbereich.

Rührkessel- oder Rohrreaktor auf Destillationspackungen befassen, wird die Veresterung zu Methylacetat als Stoffsystem verwendet. Götze [63] untersuchte die Übertragbarkeit der Reaktionskinetik der Veresterung zu Methylacetat von einem Rührkesselreaktor



**Abbildung 37:** Transferfaktor der Veresterungskinetik vom Rohrreaktor auf Rieseltbettreaktor. (Symbole) Ermittelten Transferfaktoren, (–) Ausgleichskurven. (□) 100 °C, (○) 110 °C und (◊) 120 °C. Temperaturstudie TS V bei 7  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  und Massenstromstudie MS V (110 °C, Feed I). Katalysator: A46, schattiert: technischer Anwendungsbereich.

auf einen Rieseltbettreaktor. Die Experimente wurden mit Katapak-S, gefüllt mit Amberlyst 15, bei Temperaturen zwischen 40-60 °C und Flüssigkeitsbelastungen von 3 bis 18  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  durchgeführt. Dabei wurde im Rieseltbettreaktor ein etwa 50 % höher Umsatz gefunden als im Rührkessel. Kreul [99] hat ebenfalls mit dem Methylacetat-System vergleichbare Versuche durchgeführt. Die Reaktionskinetik wurde zunächst in einem Rohrreaktor ermittelt und anschließend mit experimentellen Daten eines Rieseltbettreaktors, der mit einer selbstentwickelten Katalysatorpackung gefüllt war, verglichen. Dabei war die Reaktionskinetik im Rieseltbettreaktor um etwa 40 % langsamer als im Rohrreaktor. In einer weiteren Publikation berichten DeGarmo et al. [52], dass die Reaktionskinetik in einem Rieseltbettreaktor um etwa 25 % langsamer ist als in einem Rührkesselreaktor. Diese Untersuchungen wurden mit der Katalysatorpackung Katamax bei Temperaturen von 30-50 °C und Flüssigkeitsbelastungen von 12-50  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  durchgeführt. In diesem Bericht fehlen Informationen zu dem Reaktionssystem. Für die Veresterung zu Hexylacetat berichtet Schmitt [141] einen Transferfaktor vom Rohrreaktor auf den mit Katapak-S bestückten Rieseltbettreaktor von etwa 0,7. So liegen die Transferfaktoren bei fast allen diesen Publikationen – außer bei der Arbeit von Götze [63] – zwischen 0,6 und 0,75. Diese Unterschiede sind auf die verschiedenen Versuchsbedingungen zurückzuführen (Temperatur, Reaktionssystem, Flüssigkeitsbelastung, Katalysatorpackung).

*Nebenreaktionen*

Während der reaktionskinetischen Untersuchung der Nebenreaktionen befanden sich 15 Katalysatorpackungen Katapak-SP11 im Rieselbettreaktor. Dabei wurden jeweils drei Packungen in jedem Schuß des Reaktors eingebaut. Da die Nebenreaktionen viel langsamer ablaufen als die Hauptreaktion, war eine größere Menge an Katalysator erforderlich, um einen höheren Umsatz im Reaktor zu bewirken. Tabelle 14 gibt einen Überblick über die durchgeführten Studien. Die primären Daten der durchgeführten Versuche sind im Anhang B.3 tabellarisch dargestellt. Genauso wie bei der Untersuchung der Hauptreaktion wurden sowohl Puro-lite CT269 als auch Amberlyst 46 eingesetzt. Insgesamt wurden 15 Versuche durchgeführt: 13 Puro-lite CT269 und 2 mit Amberlyst 46. Mit dem oberflächensulfo-nierten Katalysator A46 wurden aufgrund der starken Unterdrückung der Nebenreaktionen (siehe Abschnitt 3.5) nur wenige Versuche bei 120 °C und kleineren Flüssigkeitsbelastungen durchgeführt. Zwei Reproduktionen (die Reproduktionsversuchen sind dabei mit „R“ gekennzeichnet), eine Stationaritäts-Studie (die auch als Reproduktion betrachtet werden kann), zwei Studien zum Einfluss des Massenstroms, vier Studien zum Einfluss der Konzentration, zwei Studien zum Einfluss der Temperatur und zwei Studien zum Einfluss des Katalysators wurden bei verschiedenen Versuchsbedingungen durchgeführt. Dabei sind Experimente 1, 5 und 9 für Puro-lite CT269 und das Experiment 12 für Amberlyst 46 die Basisversuche. Als Feeds wurden reines Butanol (Feed I) und eine Mischung von 0,20 mol/mol Butanol + 0,80 mol/mol Butylacetat (Feed II) eingesetzt.

**Tabelle 14:** Überblick über die experimentelle Untersuchung der heterogen katalysierten Nebenreaktionskinetik im Rieselbettreaktor.

Studie	Katalysator	Parameterbereich	Experimente	Versuchsbedingungen
Stationarität	CT269	-	5R	120 °C, Feed I
Reproduktionen	CT269	-	5, 5R 7, 7R	120 °C, Feed I
Massenstrom I	CT269	24-209 g/min	5, 6, 7	120 °C, Feed I
Massenstrom II		25-223 g/min	8, 9, 10, 11	120 °C, Feed II
Konzentration I	CT269	Feed I, II	1, 2	100 °C
Konzentration II	CT269	Feed I, II	3, 4	110 °C
Konzentration III	CT269	Feed I, II	5, 6, 7, 9, 10, 11	120 °C
Konzentration IV	A46	Feed I, II	12, 13	120 °C
Temperatur I	CT269	100-120 °C	1, 3, 5	Feed I, 1 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /h
Temperatur II		100-120 °C	2, 4, 9	Feed II, 2 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /h
Katalysator I	CT269/A46	CT269/A46	5, 6, 7, 12	120 °C, Feed I
Katalysator II			9, 10, 11, 13	120 °C, Feed II

Das Erreichen der Stationarität wurde mit derselben Prozedur wie bei der Untersuchung der Hauptreaktion bestätigt. Dabei wurde festgestellt, dass auch bei den Nebenreaktionen die Umsatzstationarität mit der Temperaturkonstanz erreicht wird. Bei den zwei durchgeführten Reproduktionen stimmen die Konzentrationsprofile von Dibutylether und Buten sehr gut überein. Die maximale relative Abweichung liegt bei 8 % (0,0003 mol/mol absolute Abweichung) für Dibutylether und 10 % (0,0005 mol/mol absolute Abweichung) für Buten.

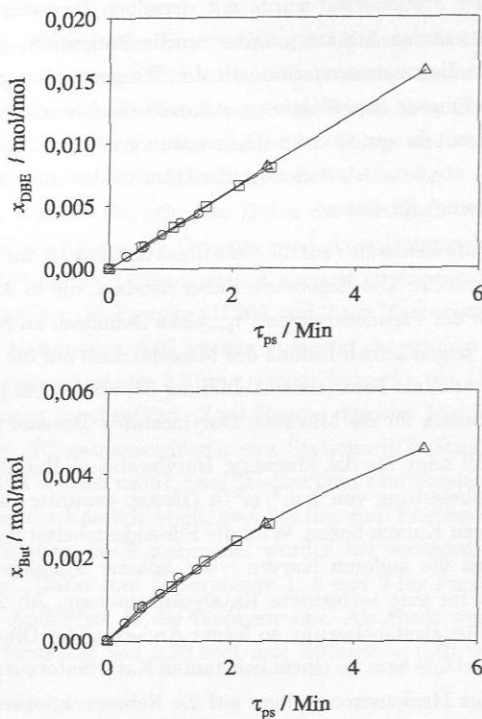
Der Einfluss des Massenstroms auf die Nebenreaktionskinetik im Rieselbettreaktor wurde ebenfalls untersucht. Die Ergebnisse dieser Studien, die in Abbildungen 38 und 39 (Auftragung über der Pseudoverweilzeit  $\tau_{ps}$ , siehe Definition im Abschnitt 2.1.4) zusammengefasst sind, zeigen keinen Einfluß des Massenstroms auf die Nebenreaktionskinetik für das reine Butanol als Feed (siehe Abbildung 38) aber einen gewissen Effekt auf die Nebenreaktionskinetik für die Mischung Butylacetat + Butanol (siehe Abbildung 39).

Die Abbildung 39 zeigt für die Mischung Butylacetat + Butanol wie die Kurven bei einer Flüssigkeitsbelastung von  $1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  (Bezug: gesamter Reaktorquerschnitt) unterhalb der anderen Kurven liegen. Wird die Flüssigkeitsbelastung von 1 auf  $2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  erhöht, so werden die anderen Kurven – bei höherer Flüssigkeitsbelastung – getroffen. Dies spricht für eine verbesserte Katalysatornutzung. Ab  $2,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  führt die Erhöhung der Flüssigkeitsbelastung zu keiner Änderung der Dibutylether- bzw. Buten-Konzentrationsverläufe bzw. zu einem konstanten Katalysatornutzungs-Bereich. Wichtig ist dabei, dass der Massenstromeinfluss auf die Nebenreaktionen außerhalb des für die Reaktivdestillation relevanten Flüssigkeitsbelastungsbereich ( $< 5 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ) auftritt.

Die Ergebnisse der Konzentrations-, Temperatur- und Katalysatorstudien bestätigen die untersuchungen im Rohrreaktor. So zeigt die Dibutyletherbildung kaum Abhängigkeit von der Butanol-Konzentration, erwartungsgemäß steigt die Reaktionsgeschwindigkeit um etwa 2,0 je  $10^\circ\text{C}$  Temperaturerhöhung und die Anwendung des oberflächensulfo-nierten Katalysators Amberlyst 46 führt zu einer drastischen Absenkung der Nebenproduktbildung, wie aus Abbildung 40 am Beispiel der Katalysatorstudie I gezeigt.

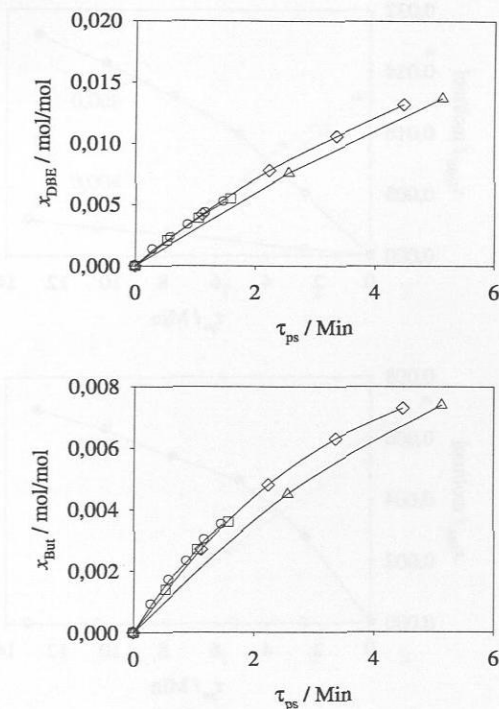
Wie bei der Hauptreaktionsuntersuchung laufen die Nebenreaktionen im Rieselbettreaktor langsamer als im Durchlaufrohrreaktor, wie aus Abbildungen 41 und 42 zu sehen ist. Dabei ist auch zu erkennen, dass unter Verwendung der Mischung Butanol + Butylacetat (Feed II) größere Abweichungen zwischen beiden Reaktoren auftreten.

Für die Erfassung der Abweichungen zwischen Durchlaufrohrreaktor und Rieselbettreaktor wird ebenfalls das Transferfaktorkonzept  $\phi_{RR \rightarrow RBR}$  (siehe Abschnitt 4.2.4) verwendet. Die Anpassung des Transferfaktors erfolgt getrennt für die Dibutylether- (Reaktion IV) und Butenbildung (Reaktionen II und III). Zunächst wurde der Dibutylether-Transferfaktor gemäß Gleichung (23) und (32) an das Dibutylether-Konzentrationsprofil



**Abbildung 38:** Einfluss des Massenstroms (Massenstromstudie I) auf die Nebenreaktionen im Rieselbettreaktor. (Symbole) Experimentelle DBE-, But-Konzentrationsverläufe, (-) Ausgleichskurven. ( $\Delta$ ) Exp. 5 bei 24 g/min ( $1,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ), ( $\square$ ) Exp. 6 bei 117 g/min ( $5 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ), ( $\circ$ ) Exp. 7 bei 209 g/min ( $9 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ).  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , Feed I, Katalysator: CT269.

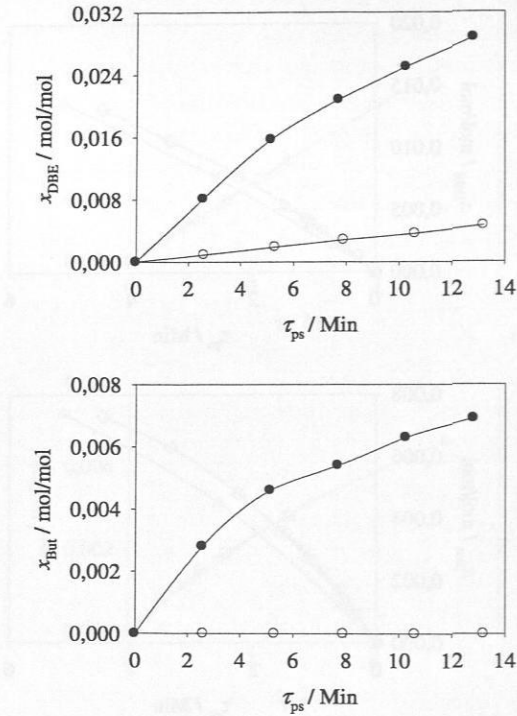
angepasst und anschließend konstant gehalten. In einem nächsten Schritt wurde der Buten-Transferfaktor durch Anpassung an das Buten-Konzentrationsprofil ermittelt. Dabei ist die Reaktionskinetik die der Dibutylether- und Butenbildung, die die aus den Experimenten im Durchlaufrohrreaktor ermittelt wurde. Da unter Verwendung von Amberlyst 46 kein Buten gebildet wird, wurde für diesen Katalysator nur der Transferfaktor der Dibutyletherbildung bestimmt. Die sich ergebenden Transferfaktoren für jedes einzelne Reaktionskinetikexperiment sind im Anhang C.5, Tabelle 49 tabellarisch dargestellt. Mit den ermittelten Transferfaktoren wird eine gute Beschreibung der Konzentrationsverläufe im Rieselbettreaktor erreicht, wie aus den Abbildungen 43 und 44 zu entnehmen ist. Die mittlere relative Abweichung der Anpassung bezüglich der gesamten



**Abbildung 39:** Einfluss des Massenstroms (Massenstromstudie II) auf die Nebenreaktionen im Rieselbettreaktor. (Symbole) Experimentelle DBE-, But-Konzentrationsverläufe, (-) Ausgleichskurven. ( $\Delta$ ) Exp. 8 bei 25,0 g/min ( $1,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ), ( $\diamond$ ) Exp. 9 bei 55,0 g/min ( $2,2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ), ( $\square$ ) Exp. 10 bei 124,0 g/min ( $5,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ), ( $\circ$ ) Exp. 11 bei 223,0 g/min ( $9,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ). 120 °C, Feed II, Katalysator: CT269.

experimentellen Daten beträgt 7 % für Dibutylether und 14 % für Buten (relativ große Abweichungen aufgrund der kleinen Molanteile). Hinsichtlich der Reproduktionsversuche liegt dabei die maximale relative Abweichung des Transferfaktors vom Mittelwert bei etwa 6 %. All dies bestätigt die Güte der Beschreibung der Nebenreaktionen unter Verwendung des Transferfaktor-Ansatzes.

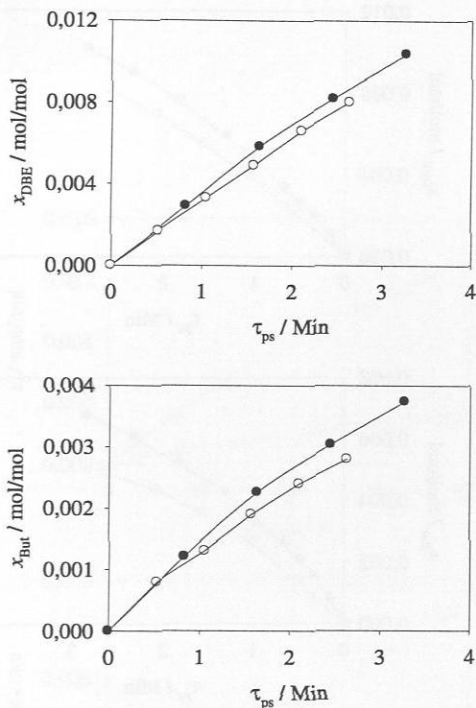
Einen Überblick über die Ergebnisse der Transferfaktor-Anpassung an jedes Rieselbettreaktor-Experiment gibt Abbildung 45 für Purolite CT269. Die Massenstromstudien MSI und MSII in Abbildung 45 wurden schon in Abbildungen 38 und 39 dargestellt und diskutiert. Die Ergebnisse beider Massenstromstudien spiegeln sich in den



**Abbildung 40:** Einfluss des Katalysators (Katalysatorstudie I) auf die Nebenreaktionen im Rieselbettreaktor. (Symbole) Experimentelle DBE- und But-Konzentrationsverläufe, (—) Ausgleichskurven. (○) Exp. 12 mit A46, (●) Exp. 5 mit CT269. 120 °C, Feed I.

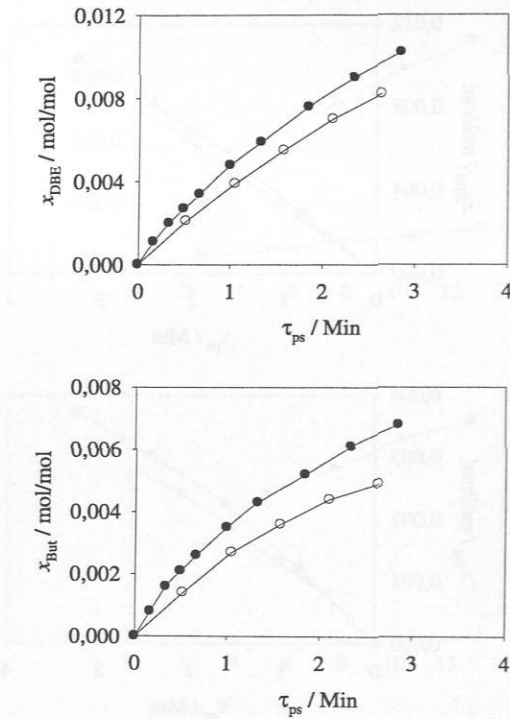
Werten des Transferfaktors wieder. So führt die Massenstromunabhängigkeit bei der Massenstromstudie I zu einem relativ konstanten Transferfaktor sowohl für Dibutylether als auch für Buten. In diesem Fall führt eine Erhöhung der Flüssigkeitsbelastung von 1,0 auf 9,0  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  nur zu Änderungen der Transferfaktoren zwischen 0,8 und 0,9. Bei der Massenstromstudie II ändern sich die Transferfaktoren bei einer Flüssigkeitsbelastung unterhalb 5  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  stark, obwohl ein Massenströmeinfluss bei dieser Studie nur unterhalb 2  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  beobachtet wurde. Ab 5  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  ändern sich die Transferfaktoren viel langsamer.

Im Fall der Nebenreaktionen ist der Einfluss der Konzentration auf den Transferfaktor besonders hoch bei kleineren Flüssigkeitsbelastungen. Im für die Reaktivdestillation interessanten Bereich (ab 5  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ ) nähern sich die Transferfaktoren an und liegen



**Abbildung 41:** Vergleich der Nebenreaktionen im Durchlaufrohrreaktor und im Rieselbettreaktor. (Symbole) Experimentelle DBE-, But-Konzentrationsverläufe, (—) Ausgleichskurven. (○) Exp. 6 im Rieselbettreaktor, (●) Exp. 9 im Durchlaufrohrreaktor. 120 °C, Feed I, Katalysator: CT269.

bei etwa 0,80 für Dibutylether und 0,90 für Buten. Ebenfalls sind in Abbildung 45 zwei Temperaturstudien – bei 1 und 2  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  – zu sehen. Der Temperatureinfluss auf die Nebenreaktionskinetik wurde aufgrund der kleineren Nebenproduktbildung bei 100 °C bei kleineren Flüssigkeitsbelastungen durchgeführt. Bei den beiden Temperaturstudien wurde keine klare Tendenz nachgewiesen. Die Transferfaktoren für die zwei mit Amberlyst 46 durchgeführten Experimente sind 1,09 für reines Butanol (Feed I) bei 120 °C und 1  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  und 0,87 für die Mischung 0,20 mol/mol Butanol + 0,80 mol/mol Butylacetat (Feed II) bei 120 °C und 2,2  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ . In Übereinstimmung mit Purolite CT269 ergibt sich ein höherer Transferfaktor unter Verwendung von reinem Butanol und ein kleinerer Transferfaktor bei der Mischung Butanol + Butylacetat. Trotzdem



**Abbildung 42:** Vergleich der Nebenreaktionen im Durchlaufrohrreaktor und im Rieselbettreaktor. (Symbole) Experimentelle DBE-, But-Konzentrationsverläufe, (-) Ausgleichskurven. (○) Exp. 10 im Rieselbettreaktor, (●) Exp. 17 im Durchlaufrohrreaktor. 120 °C, Feed II, Katalysator: CT269.

kann aufgrund der schmalen Nebenreaktionskinetik-Datenbasis für Amberlyst 46 keine endgültige Aussage getroffen werden.

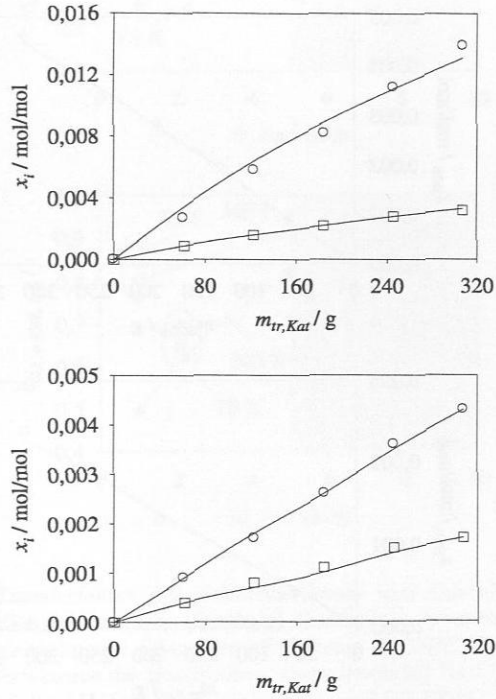


Abbildung 43: Konzentrationsverläufe von DBE und But im Rieselbettreaktor. (Symbole) Experimentelle- und (—) Simulationsergebnisse. (○) DBE, (□) But. Oben: Exp. 3 ( $\phi_{RR \rightarrow RBR,DBE} = 0,973$ ,  $\phi_{RR \rightarrow RBR,But} = 0,838$ , 110 °C, Feed I), unten: Exp. 7 ( $\phi_{RR \rightarrow RBR,DBE} = 0,799$ ,  $\phi_{RR \rightarrow RBR,But} = 0,924$ , 120 °C, Feed I), Katalysator: CT269.

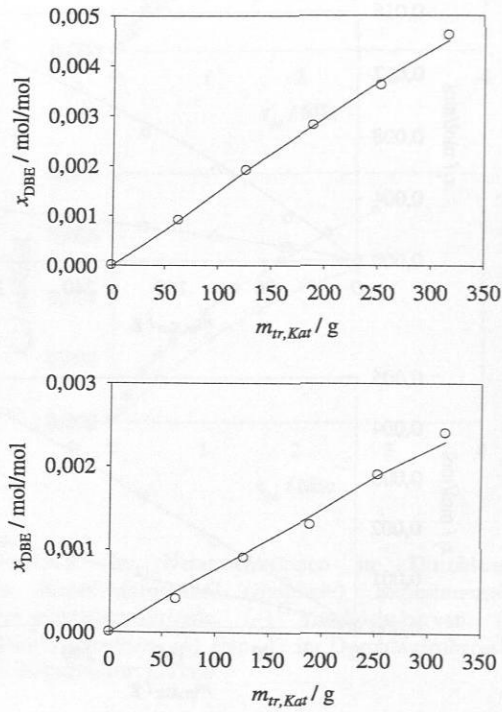
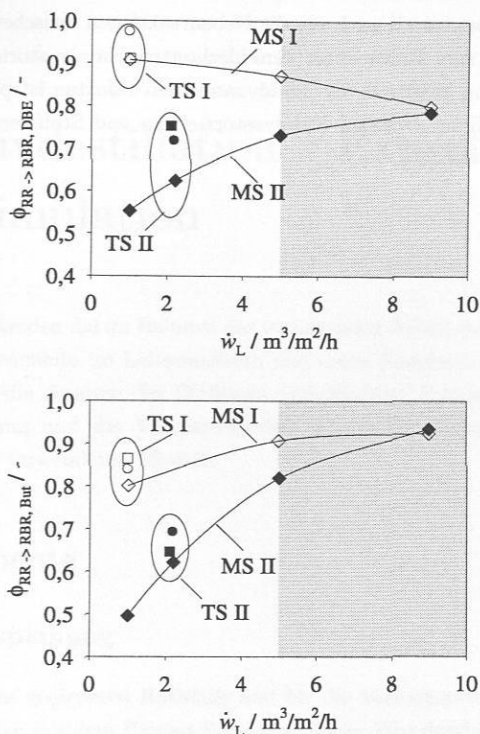


Abbildung 44: Konzentrationsverläufe von DBE im Rieselbettreaktor. (Symbole) Experimentelle- und (-) Simulationsergebnisse. Oben: Exp. 12 ( $\phi_{RR \rightarrow RBR, DBE} = 1,09$ , 120 °C, Feed I), unten: Exp. 13 ( $\phi_{RR \rightarrow RBR, DBE} = 0,870$ , 120 °C, Feed II), Katalysator: A46.



**Abbildung 45:** Transferfaktor der Nebenreaktionen vom Durchlaufrohrreaktor auf Rieselbettreaktor. (Symbole) Ermittelten Transferfaktoren, (—) Ausgleichskurven. Oben: Transferfaktoren der DBE-Bildung, unten: Transferfaktoren der But-Bildung. (leere Symbole) Feed I, (schwarze Symbole) Feed II, ( $\square$ ) 100 °C, ( $\circ$ ) 110 °C und ( $\diamond$ ) 120 °C. Temperaturstudien TS I bei  $1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  und TS II bei  $2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ . Massenstromstudien MS I (120 °C, Feed I) und MS II (120 °C, Feed II). Katalysator: CT269, schattiert: technischer Anwendungsbereich.

Aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit können sowohl für die Veresterungs- als auch für die Nebenreaktionen folgende Aussagen getroffen werden:

- Der Transferfaktor ist stark abhängig von der Flüssigkeitsbelastung, jedoch nur schwach von der Temperatur und der Zusammensetzung.
- In dem für die Reaktivdestillation relevanten Bereich – Flüssigkeitsbelastung zwischen  $5$  und  $12 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ , Temperatur zwischen  $100$ - $120$  °C – ergibt sich ein Trans-

ferfaktor vom Rohrreaktor auf den Rieselbettreaktor sowohl für die Veresterung zur Butylacetat als auch für die Nebenreaktionen zwischen 0,8 und 0,9. Eine im Vergleich zum Rohrreaktor verschlechterten Katalysatornutzung in dieser Größenordnung aufgrund von fluiddynamischen Effekten ist plausibel (siehe Flüssigkeitsverteilung zwischen Katalysatoraschen und Stofftrennblechen,  $\zeta_{Kat,STB}$ , im Abschnitt 4.1.2).

## 5 Reaktivdestillation – Experimente und Simulation

Im diesen Kapitel werden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Reaktivdestillationsexperimente im Labormaßstab und deren Simulation erläutert. Schwerpunkte sind dabei die Analyse des Einflusses verschiedener Prozessparameter auf die Nebenproduktbildung und die Validierung des für die Simulation der Butylacetat-Reaktivdestillation verwendeten Modells.

### 5.1 Experimente

#### 5.1.1 Versuchsplanung

Zur Festlegung eines geeigneten Basisfalls und für die Versuchsplanung wurden orientierende Simulationen mit dem Prozess-Simulator Aspen Plus durchgeführt. Die Modellierung der Vorgänge in der Kolonne erfolgt auf Basis des Gleichgewichtsstufenmodells Radfrac und im Dekanter mit dem Dekantermodell. Dabei wurde der Einfluss der Prozessparameter evaluiert. Diese sind: Feed-Massenstrom, Feedanordnung, Kolonnendruck, Heizleistung, Anzahl an reaktiven und nichtreaktiven Trennstufen und Rücklaufverhältnis. Randbedingungen ergeben sich aus der für die Durchführung der Experimente zur Verfügung stehenden Kolonne (Durchmesser  $d_{Kol}$  und Gesamthöhe  $H_{Kol}$  der Kolonne, Fließbild der Kolonne - siehe Abbildung 46).

Mittels der rechnergestützten Simulationen wurde ermittelt, dass die beste Vorgehensweise ist, beide Feedströme (Butanol und Essigsäure) gemeinsam auf die oberste Stufe der Reaktionszone zuzuführen. Die Bestimmung der Größe des Feedstroms erfolgt über die Flüssigkeitsbelastung in der Reaktionszone. Diese wird durch den Feedstrom und den Rücklauf bestimmt. Der letzte war aus orientierenden Simulationen bekannt. Der Feed wurde dann so gewählt, dass sich eine Flüssigkeitsbelastung in der Reaktionszone zwischen 6 und 10  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$  ergibt. Der Gesamtfeed beträgt typischerweise ca. 45 mol/h. Die Simulationen zeigten, dass um eine hohe Produktreinheit und einen hohen Umsatz zu erreichen, ein nahezu äquimolarer Feed gewählt werden muss.

Eine umfassende Parameterstudie wird nur mit Purolite CT269 durchgeführt. Der oberflächensulfonierte Katalysator Amberlyst 46 wird nur als Verfahrensoption untersucht. Unter Verwendung von Purolite CT269 (Basisfall-Katalysator) oder Amberlyst 46 liegt die obere Temperaturgrenze der Reaktionszone bei der maximalen Einsatz-Temperatur des Katalysators, d.h. 120 °C (siehe Tabelle 5 im Abschnitt 2.2.4). Dies entspricht einem maximalen Kolonnendruck von etwa 101,3 kPa. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit Umgebungsdruck als Betriebsdruck gewählt. Es wurde festgestellt, dass ein Umsatz von nahezu 100 % bei Heizleistungen von rund 1300 W erreicht werden kann. Aufgrund unvermeidlicher Wärmeverluste im Verdampfer wird jedoch die Brüdenmenge im Kopf als Maß für die Heizleistung herangezogen. Dies führt zu einer Brüdenmenge von rund 75 mol/h. Die Festlegung der Höhe der Reaktionszone und damit der installierbaren Katalysatormenge und Trennstufenzahl ist durch die Kolonnenhöhe begrenzt. So ergeben sich für den Basisfall ein Kolonnenschuß als Verstärkungsteil, drei Kolonnenschüße als Reaktionszone und 2 Schüße als Abtriebsteil. Der Rücklauf des Basisfalles besteht aus dem gesamten organischen Destillat und wird über den 6. Schuß bei Umgebungstemperatur zugeführt. Das wässrige Destillat wird hingegen komplett abgezogen.

### 5.1.2 Versuchsaufbau und -durchführung

Zur Durchführung der Experimente stand eine Packungskolonne (siehe Abbildung 46) aus Glas (ILUDEST Destillationsanlagen GmbH, Waldbüttelbrunn, Deutschland) im Labormaßstab zur Verfügung. Ergänzungen zur folgenden Beschreibung finden sich in der Arbeit von Ottenbacher [129].

Die Kolonne besteht aus 6 Kolonnenschüßen und lässt sich in drei Abschnitte gliedern:

- Abtriebsteil: 1. und 2. Schuß bei den Versuchen mit größerer Reaktionszone oder 1. bis 3. Schuß bei Experimenten mit kleinerer Reaktionszone, gefüllt mit 3 Sulzer Laborpackung CY (50 mm x 160 mm), nicht reaktiv.
- Reaktionsteil: 3. bis 5. Schuß bei Versuchen mit größerer Reaktionszone oder 4. und 5. Schuß bei Versuchen mit kleinerer Reaktionszone, gepackt mit einer Verteilungspackung CY (50 mm x 100 mm) ganz oben folgt auf vier Katapak-SP11 (siehe Tabelle 2 im Abschnitt 2.1.3).
- Verstärkungsteil: 6. Schuß, enthält 3 Sulzer Laborpackung CY (50 mm x 160 mm), nicht reaktiv.

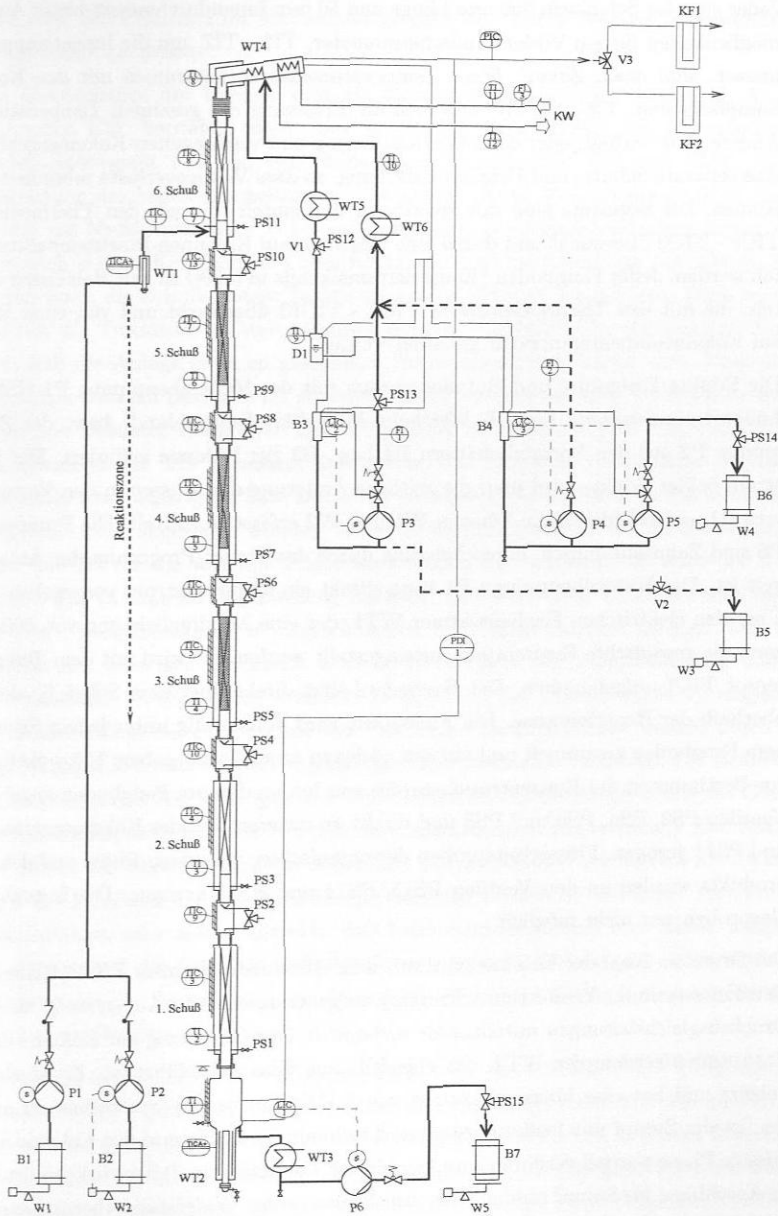


Abbildung 46: Fließbild der Reaktivdestillationskolonne. W1-W5: Waage, B1-B7: Behälter, P1-P6: Pumpe, WT1-WT6: Wärmetauscher, V1-V3: Ventile, D1: Dekanter, PS1-PS15: Probenahmestelle, KF1-KF2: Kühlfalle, KW: Kühlwasser, TI1-TI12: Widerstandsthermometer, FI1-FI3: Durchflussmessgeräte. Die gestrichelten Linien stellen Verfahrensoptionen dar.

Jeder einzelne Schuß von 500 mm Länge und 50 mm Innendurchmesser bietet Anschlussmöglichkeiten für ein Widerstandsthermometer, TI2 - TI7, um die Innentemperatur zu messen, und einen Zulauf. Diese Temperatursensoren zusammen mit den Kopf- und Sumpfsensoren, TI8 und TI1, erlauben die Erfassung des gesamten Temperaturprofils. Andererseits verfügt jeder der vakuumisolierten und verspiegelten Kolonnenschüße über eine separate Schutz- und Fangbodenheizung, so dass Wärmeverluste minimiert werden können. Die Segmente sind mit Heizkissen ummantelt, die mit den Thermoelementen TIC3 - TIC8 überwacht und durch eine Regelung auf Kolonnen-Innentemperatur gehalten werden. Jeder Fangboden (Konstruktionsdetails in [129]) ist mit Heizkissen ummantelt, die mit den Thermoelementen TIC9 - TIC13 überwacht und von einer Regelung auf Kolonneninnentemperatur gehalten werden.

Die Edukte Essigsäure und Butanol werden mit der Hubkolbenpumpe P1 (ISMATEC Laboratoriumstechnik GmbH, Werthelm-Mondfeld, Deutschland) bzw. der Zahnradschlepppumpe P2 aus den Vorratsbehältern B1 bzw. B2 zur Kolonne gefördert. Der Massenstrom beider Edukte wird über die zeitliche Änderung der Massen in den Vorratsbehältern B1 und B2 (durch die Waagen W1 und W2 erfasst) ermittelt. Die Pumpen P2 bis P6 sind Zahnradschlepppumpen, deren Leistung durch das Steuer-Programm der Anlage geregelt ist. Der Hubkolbenpumpe P1 kann direkt ein Volumenstrom vorgegeben werden. Über den elektrischen Feedvorwärmer WT1, der eine Maximalleistung von 500 W hat, kann die gewünschte Feedtemperatur eingestellt werden. Sie wird mit dem Temperatursensor TIC1 aufgenommen. Der Feedzulauf sitzt direkt über dem Schuß 5, also direkt oberhalb der Reaktionszone. Die Flüssigkeit wird vollständig unter jedem Schuß in einem Fangboden gesammelt und auf den nächsten zentral aufgegeben. Flüssigkeitsproben zur Bestimmung des Konzentrationsprofils wurden an den am Fangboden angebrachten Ventilen PS2, PS4, PS6 und PS8 und direkt im unteren Teil des Kolonnenschusses PS1 und PS11 gezogen. Flüssigkeitsproben der organischen, wässrigen Phase und des Sumpfprodukts wurden an den Ventilen PS13, PS14 und PS15 gezogen. Die Entnahme von Gasproben war nicht möglich.

Der Druck im Kopf der Kolonne wird mit dem Absolutdrucksensor PIC1 (Keller AG für Druckmesstechnik, Winterthur, Schweiz) aufgenommen. Alle Anlagenteile sind durch Druckausgleichsleitungen miteinander verbunden. Zur Beheizung der Kolonne dient ein Naturumlaufverdampfer WT2, der ebenfalls aus Glas ausgeführt ist. Er ist elektrisch beheizt und hat eine Maximalleistung von 5 kW. Um den Wärmeverlust zu minimieren, ist der Sumpf mit Isolierungsmaterial ummantelt. Im Sumpf der Kolonne wird die flüssige Phase partiell verdampft und somit der Kolonne zum Teil zurückgeführt. Weitere Anschlüsse im Sumpf ermöglichen den Einbau eines Widerstandsthermometers TI1, eine Entlüftung, die Messwerterfassung über den Differenzdruckaufnehmer PDI1 sowie den gekühlten Sumpfproduktabzug über die Pumpe P6. Dabei wird der Sumpfprodukt-

strom über den Füllstand im Verdampfer geregelt und durch Wägung in regelmäßigen Zeitabständen gemessen.

Zum Kondensieren der Brüden wird ein Kopfkondensator WT4 verwendet, der mit Kühlwasser KW betrieben wird. Der Kühlwasserkreis enthält ein Schwebekörper-Durchflussmessgerät FI3 und zwei Widerstandsthermometer TI11 und TI12, um die Kühlleistung des Kopfkondensators zu überwachen. Dem Totalkondensator ist zur Sicherheit ein Nachkondensator WT5 nachgeschaltet. Schwerkondensierbare Komponenten werden in einer Kühlfalle KF1 oder KF2 (Labortechnik Griesinger, Kirchheim/Teck, Deutschland), die sich nach dem Totalkondensator befindet, ausgefroren. Dazu wird die Kühlfalle mit Trockeneis + Acetongemisch auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Der kondensierte Dampf weist, falls die Anlage in einen geeigneten Betriebsbereich gefahren wird, Phasentrennung auf, so dass ein Dekanter D1 erforderlich ist. Zur Verbesserung der Phasentrennung enthält der Dekanter Füllkörper. Die Temperatur im Dekanter wird durch das Widerstandsthermometer TI9 gemessen. Die beiden, den Dekanter verlassenden Ströme an organischer bzw. wässriger Phase können in beliebigen Verhältnissen in die Kolonne zurückgeführt oder abgezogen werden. Aus dem Zwischenbehälter B3 für die organische Phase und B4 für die wässrige Phase wird sowohl der Rücklauf, als auch der Abzug gespeist. Die Ströme an organischem Rücklauf und wässrigem Destillatabzug werden über den Flüssigkeitsstand in vorgeschalteten Füllstandsbehältern geregelt. Der Massenstrom des wässrigen Rücklaufs wird durch Vorgabe der Pumpenleistung und der des organischen Abzugs durch manuelle Regulierung des Drosselventils V2 eingestellt. Die Massenströme des organischen bzw. wässrigen Destillatabzugs werden durch Wägung (Waagen W5 und W6) im regelmäßigen Zeitabständen bestimmt. Die Ermittlung des Massenstromes des wässrigen und organischen Rücklaufs erfolgt durch die Coriolis-Durchflussmessgeräte FI1 und FI2 (Rheonik, Odelzhausen, Deutschland). Der Rücklauf wird immer am Kopf der Kolonne zugeführt. Die Anlage hat bei Betrieb mit Dekanter wegen der Möglichkeit die organische und wässrige Phasen in beliebigen Verhältnissen zurückzuführen oder auszuschleusen, drei Freiheitsgrade. Dabei wird davon ausgegangen, dass sowohl der Feed als auch der Druck gegebene Größen sind. Hier werden als Freiheitsgrade die Heizleistung, die Menge an wässrigem Rücklauf und die Menge an organischem Destillatabzug betrachtet.

Der Betrieb der Anlage wird vollautomatisch über das mit LabVIEW programmierte Prozessleitsystem gesteuert. Die Messwerterfassung erfolgt etwa im 2-Minuten-Zyklus. Die Software kommuniziert mit den Peripheriegeräten sowie den Sensoren über RS232 Schnittstellen und AD/DA-Wandler. Abgespeichert werden sämtliche Temperaturen der Kolonne (alle Schüsse, Kopf, Abgas, Rücklaufstrom, Sumpf, Feed, Dekanter), der Druckverlust und der Kopfdruck der Kolonne, Heizleistung, die Füllstände von organischem Rücklauf, wässrigem Destillat und des Sumpfes genauso wie alle Massenströme (außer

dem organischen Destillat-Massenstrom).

Anhand der Zeitverläufe aller relevanten Größen wurde die Stationarität des Prozesses beurteilt. Die Füllstands-, Massenstrom- und Temperaturkonstanz wurde normalerweise nach 3 Stunden erreicht. Die Konstanz der Konzentrationsprofile brauchte aber etwa 9 Stunden. Demzufolge wurde jeder Versuch nach der Betriebspunkteinstellung ca. 10 Stunden gefahren. Nach Abwarten der Stationarität wurden zuerst die Proben von Sumpfpfrodukt, organischem und wässrigem Destillat gezogen. Es ist anzumerken, dass die Proben des organischen Destillats, wegen einer zu kurzen Verweilzeit im Dekanter oft noch leichte Phasentrennung aufweisen. Zur Vorbereitung der Proben für die Analyse mit dem Gaschromatograph wurden diese mit Isoamylalkohol als interner Standard versetzt. Isoamylalkohol wirkt gleichzeitig als Lösungsvermittler, was die Bestimmung der gesamten Zusammensetzung der organischen Destillat-Proben ermöglichte. Anschließend wurden die sechs Flüssigkeitsproben entlang der Kolonne entnommen. Dies musste gleichzeitig geschehen, da dies eine Störung der Kolonne verursacht. Da die Profilproben bei Siedetemperatur entnommen wurden, wurden die Probenflaschen sofort nach der Probenentnahme geschlossen, um das Entweichen der leichtflüchtigen Stoffe zu verhindern, und in Eis-Wasser eingetaucht, um weitere mögliche Reaktionen zu unterdrücken. Die Analyse der Proben erfolgte mittels Gaschromatographie. Die Analysemethoden sind im Anhang A, Abschnitt A.2 ausführlich erläutert. Die gesamte Analyse ist mit einem relativen Fehler kleiner 3 % behaftet. Nur bei der Analyse der Proben des wässrigen Destillats liegt der maximale relative Fehler bei etwa 5 % (siehe Anhang A). Für die Massenströme wird eine Ungenauigkeit von etwa 0,8 % erwartet. Die absolute Gesamtmessunsicherheit der Messkette (Temperatursensor + AD/DA-Wandler) für die Temperaturmessung beträgt maximal  $\pm 0,3$  °C. Die Temperaturkonstanz während dem stationären Betrieb war besser als 0,5 °C.

### 5.1.3 Ergebnisse

Insgesamt wurden 15 Experimente gefahren: 12 mit Purolite CT269 und 3 mit Amberlyst 46. Tabelle 15 gibt einen Überblick über die durchgeführten Parameterstudien. Die Ergebnisse aller Versuche sind im Anhang B.4 zusammen mit einer detaillierten Übersichtstabelle der Versuchsparameter jedes Experimentes ausführlich dokumentiert. Die Versuche lassen sich in sechs Parameterstudien – drei Prozess- und drei Hardwareparameter – und zwei Reproduktionen gruppieren. Studien zum Einfluss des organischen Destillatstroms (Dest(org)), zum Einfluss des wässrigen Rücklaufstroms (RL(W)) und zum Einfluss der Heizleistung sind die Prozessparameterstudien, während die zum Einfluss der Größe der Reaktionszone, zum Einfluss vom Vorreaktor und zum Einfluss des Katalysators die Hardwareparameterstudien darstellen. Die Basisversuche sind dabei

Experimente 1, 6 und 8 für Purolite CT269 und das Experiment 12 für Amberlyst 46.

**Tabelle 15:** Überblick über die durchgeführten Studien der heterogen katalysierten Reaktivdestillation zu Butylacetat.

Studie	Katalysator	Parameterbereich	Experimente	Bemerkungen
Reproduktionen	CT269	-	4, 4R	
	A46	-	12, 12R	
Dest(org) I	CT269	0,0-1,5 g/min	1, 2, 3	ohne RL(W)
Dest(org) II	CT269	0,0-0,6 g/min	4, 6	mit RL(W)
RL(W)	CT269	0,0-6,0 g/min	2, 5, 6	mit Dest(org)
Heizleistung	CT269	1000-1330 W	7, 8	-
Reaktionszone	CT269	2 vs. 3 Reak.Schüße	1, 8	-
Vorreaktor I	CT269	-	8, 9	ohne RL(W)
Vorreaktor II	CT269	-	10, 11	mit RL(W)
Vorreaktor III	A46	-	12, 13	-
Katalysator	CT269/A46	CT269/A46	1, 12	-

Buten wurde nur in der organischen Phase im Dekanter und in der Kühlfalle nachgewiesen. Da Butenisomere die leichtsiedenden Komponenten mit  $-6,5/0,9/3,7$  °C Normsiedetemperatur (siehe Tabelle 3 im Abschnitt 2.2.3) sind, werden sie schnell aus der flüssigen Phase abgezogen und im Kopf der Kolonne angereichert. Dadurch, dass die Butenisomere sehr schnell die flüssige Phase verlassen, können ihre Folgeprodukte (*sek*-Butanol, *sek*-Butylacetat und *sek*-Butyl-*n*-Butylether) nur in vernachlässigbaren Mengen gebildet werden und wurden in keiner Probe detektiert. Dibutylether bildet sich hingegen in relativ großem Ausmaß, so betrug der maximale Dibutylether-Sumpfgehalt 0,2 Masse-% (0,16 Mol-%) und die maximale Selektivität von Butanol zu Dibutylether 0,17 %. Die Diskussion der experimentellen Ergebnisse hinsichtlich der Nebenproduktbildung wird hier daher nur auf Dibutylether fokussiert. Hinsichtlich der Produktreinheit (Produktreinheit entspricht der Konzentration von Butylacetat im Sumpfproduktstrom) wurde eine maximale Konzentration von 98,5 Masse-% (97,1 Mol-%) zusammen mit hohen Umsätzen von Butanol und Essigsäure, von 99,17 bzw. 97,57 %, erreicht.

Die Güte der Experimente lässt sich anhand der Reaktionslaufzahlen, Massenbilanzen, Kolonnenfluidodynamik (Flüssigkeitsbelastung und F-Faktor) und Reproduktionen bewerten. Die Analyse der aus den Konzentrationsprofilen jeder Komponente berechneten Reaktionslaufzahlen zeigt eine maximale relative Abweichung bezüglich des Mittelwerts für alle Versuche von 2,6 %. Der mittlere Gesamtmassenbilanzfehler der Experimente beträgt weniger als 0,4 %. Die Flüssigkeitsbelastung und der F-Faktor in der Reaktionszone liegen zwischen 3,7 und 9,8 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h bzw. 0,60 und 0,95 Pa<sup>1/2</sup>, was einem geeigneten fluidodynamischen Betrieb entspricht. Schließlich zeigen die zwei durchgeführten Repro-

duktionen eine sehr gute Qualität insbesondere die Reproduktion 12R (Reproduktion von Exp. 12), wie aus Tabelle 16 zu sehen ist. Weiterhin zeigt Abbildung 47 die gute Übereinstimmung der Haupt- und Dibutylether-Konzentrationsprofile der Reproduktion 12R. Der Grund der größeren relativen Abweichung der Dibutyletherkonzentration im Sumpf bei der Reproduktion 4R ist, dass die Profilproben aufgrund des Feed-Mangels schon 8 Stunden nach der Betriebspunkteinstellung entnommen werden mussten. Alles in allem zeigt der Vergleich die gute Qualität der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reaktivdestillationsexperimente.

**Tabelle 16:** Vergleich wichtiger Parameter der durchgeführten Reproduktionen in der Reaktivdestillationskolonne.

Vergleichsparameter	Exp. 4	Exp. 4R	Relative Abw. / %	Exp. 12	Exp. 12R	Relative Abw. / %
AcOH Umsatz / %	97,57	97,27	0,31	92,79	92,73	0,07
BuOH Umsatz / %	99,17	99,05	0,12	93,46	93,09	0,40
$\dot{m}_{Dest(W)}$ / g/min	6,60	6,62	-0,24	6,31	6,31	0,03
$\dot{m}_{RL(org)}$ / g/min	40,30	42,31	-4,74	56,17	55,79	0,69
$\dot{m}_{Sumpf}$ / g/min	41,60	41,80	-0,48	42,20	42,10	0,24
$x_{BuAC}$ im Sumpf / Mol-%	97,09	97,20	-0,11	87,74	87,53	0,24
$x_{DBE}$ im Sumpf / Mol-%	0,165	0,129	27,91	0,043	0,042	2,38
$x_W$ im Dest(W) / Mol-%	99,12	98,85	0,27	98,68	98,77	-0,09

Die Experimente 1, 2 und 3 sind Teil der Studie zum *Einfluss des organischen Destillatstroms*, der zur Ausschleusung von organischen Nebenreaktionsprodukten bzw. Dibutylether und Buten dient. Abbildung 48 zeigt den Vergleich der Konzentrationsprofile von Butanol, Essigsäure, Butylacetat und Dibutylether bei verschiedenen organischen Destillatströmen. Aufgrund des Verlustes von Butanol durch den organischen Destillatabzug sinkt die Butanolkonzentration (Edukt für die Dibutyletherbildung gemäß Reaktion (IV)) in der flüssigen Phase und daher nimmt die Dibutyletherbildung bei Erhöhung des ausgeschleusten Stroms an organischen Destillat ab. So nimmt die Dibutyletherkonzentration im Sumpfprodukt von 0,13 auf 0,08 Mol-% ab (von 0,15 auf 0,09 Masse-%), wenn der organische Destillatstrom von 0,0 auf 1,5 g/min erhöht wird. Aufgrund der geringen Essigsäurekonzentration im Kolonnenkopf ist der Verlust dieses Eduktes durch das organische Destillat sehr klein. Da bei höherem organischen Destillatsstrom weniger Butanol in der flüssigen Phase vorhanden ist, reagiert auch weniger Essigsäure gemäß Reaktion (I) zur Butylacetat und Wasser. Dies führt zu höheren Essigsäurekonzentrationen entlang der Kolonne und somit im Kolonnensumpf. Der Verlust der Edukte (Butanol hauptsächlich durch das organische Destillat und Essigsäure durch den Sumpf) verursacht eine unerwünschte Umsatzabsenkung von Butanol von 99,0 auf 97,3 % und Essigsäure von 97,2 auf 95,8 %. Alle diese Effekte verursachen eine Absenkung der

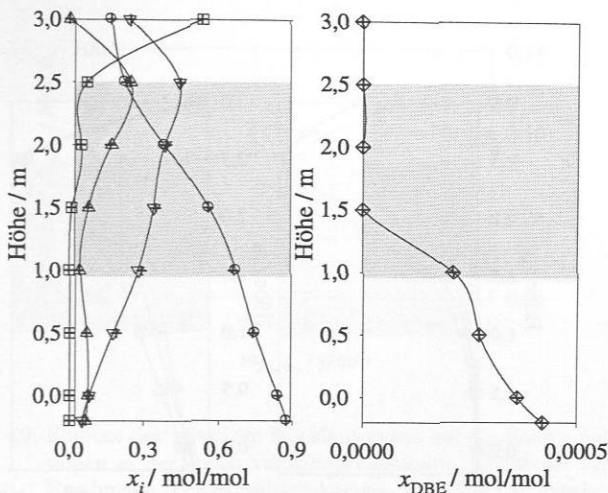
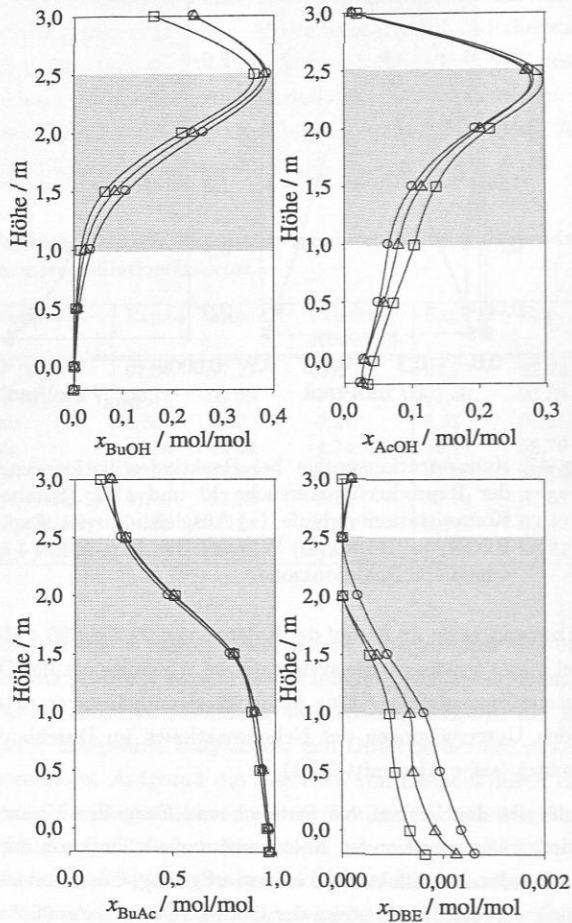


Abbildung 47: Konzentrationsprofile bei Reaktivdestillationsexperimenten. Vergleich der Reproduktionsversuche 12 und 12R. (Symbole) Experimentelle Konzentrationsverläufe, (–) Ausgleichskurven. Exp. 12: ( $\Delta$ ) AcOH, ( $\nabla$ ) BuOH, ( $\circ$ ) BuAc, ( $\square$ ) W, ( $\diamond$ ) DBE. Exp. 12R: (+). Katalysator: A46, schattiert: Reaktionszone.

Butylacetatkonzentration im Sumpf der Kolonne von 97,2 auf 96,4 Mol-%. Besonders interessant bei dieser Studie ist die systematische Abhängigkeit der Dibutyletherbildung von der Butanolkonzentration. Eine derartige eigentlich zu erwartende Abhängigkeit wurde bei den Untersuchungen der Nebenreaktionen im Durchlauf-Rohrreaktor aber nicht beobachtet (siehe Abschnitt 3.5.1).

Abbildung 49 gibt den Verlauf von Butanol- und Essigsäure-Umsatz, Produktreinheit und Dibutyletherkonzentration im Kolonnensumpf als Funktion der Menge an *wässriger Rücklauf* wieder. Die Effekte sind insgesamt gering, da der untersuchte Bereich (von 0 auf 6 g/min) sehr eng ist. So steigt der Butanol-Umsatz von 98,2 auf 98,5 % und der Essigsäure-Umsatz sinkt von 96,9 auf 96,7 %, während die Konzentrationen von Butylacetat und Dibutylether im Sumpf leicht absinken, von 97,0 auf 96,7 Mol-% bzw. von 0,11 auf 0,10 Mol-%. Die Änderungen liegen praktisch im Bereich der Reproduktionsgenauigkeit und lassen keine endgültige Aussage zu.



**Abbildung 48:** Einfluss des organischen Destillatstroms (Organischer Destillatstrom - Studie I) auf die Haupt- und Nebenreaktionen in der Reaktivdestillationskolonne. (Symbole) Experimentelle Konzentrationsverläufe, (-) Ausgleichskurven. (○) Exp. 1 bei 0,0 g/min Dest(org), (△) Exp. 2 bei 0,6 g/min Dest(org) und (□) Exp. 3 bei 1,5 g/min Dest(org). Katalysator: CT269, schattiert: Reaktionszone.

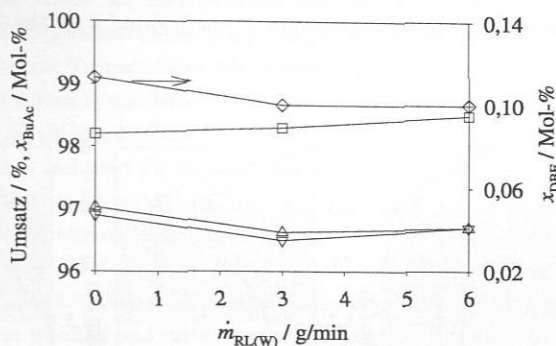


Abbildung 49: Einfluss des wässrigen Rücklaufstroms auf die Haupt- und Nebenreaktionen in der Reaktivdestillationskolonne. (Symbole) Experimentelle Ergebnisse, (–) Ausgleichskurven. (□) BuOH-Umsatz, (∇) AcOH-Umsatz, (Δ) BuAc-Konzentration im Sumpf und (∘) DBE-Konzentration im Sumpf. Katalysator: CT269.

Die Versuche 7 und 8 sind Teil der *Heizleistungsstudie*. Der Referenzparameter ist, aufgrund der nicht spezifizierbaren Wärmeverluste im Verdampfer und in der Kolonne, die Gesamtkondensatmenge anstatt der Heizleistung. In den Versuchen wurde die Heizleistung von 1000 W auf 1330 W, entsprechend einem Gesamtkondensatstrom von 38,4 auf 64,0 g/min, erhöht. Wie in Abbildung 50 dargestellt, ist bei 1000 W der Wassergehalt der flüssigen Phase in der Reaktionszone, aufgrund der ungenügenden Abtrennung der Produkte, relativ hoch (etwa 10 Mol-%), was zu niedrigen Reaktionstemperaturen führt. Diese zwei Effekte (höherer Wassergehalt und niedrigere Reaktionstemperatur) führen zu einer niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeit sowohl der Veresterung als auch der Nebenreaktionen. Dadurch weist die nicht reagierte Essigsäure ebenfalls höhere Konzentrationen auf. Massenbilanzbedingt sind die Butanol- und Butylacetatkonzentration niedriger. Das gleichzeitige Auftreten von hohem Wassergehalt (siehe Wassereinfluss auf Nebenreaktionen in Abschnitt 3.5.1), kleiner Butanolkonzentration (Edukt für die Dibutyletherbildung gemäß Reaktion IV) und tieferer Temperatur in der Reaktionszone führt zu einer vollständigen Unterdrückung der Nebenreaktionen bzw. Dibutyletherbildung. Durch die Heizleistungserhöhung nimmt die Stripddampfmenge zu, was zu einer stärkeren Abtrennung vom Wasser in die Gasphase führt. Die bessere Abtrennung von Wasser führt zu einer gewünschten Verschiebung des Veresterungs-Reaktionsgleichgewichts und somit zu einer höheren Butylacetatkonzentration. Dadurch steigt auch die Temperatur in der Kolonne und damit erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl der Veresterung als auch der Nebenreaktionen. Dies alles verursacht im untersuchten Bereich eine Erhöhung des Umsatzes – von 77,24 auf 86,83 % für Butanol und von 76,98 auf 86,15 %

für Essigsäure – der Produktreinheit – von 63,08 auf 76,70 Mol-% – und der Dibutyletherkonzentration im Kolonnensumpf – von 0,00 auf 0,09 Mol-% – mit steigender Heizleistung.

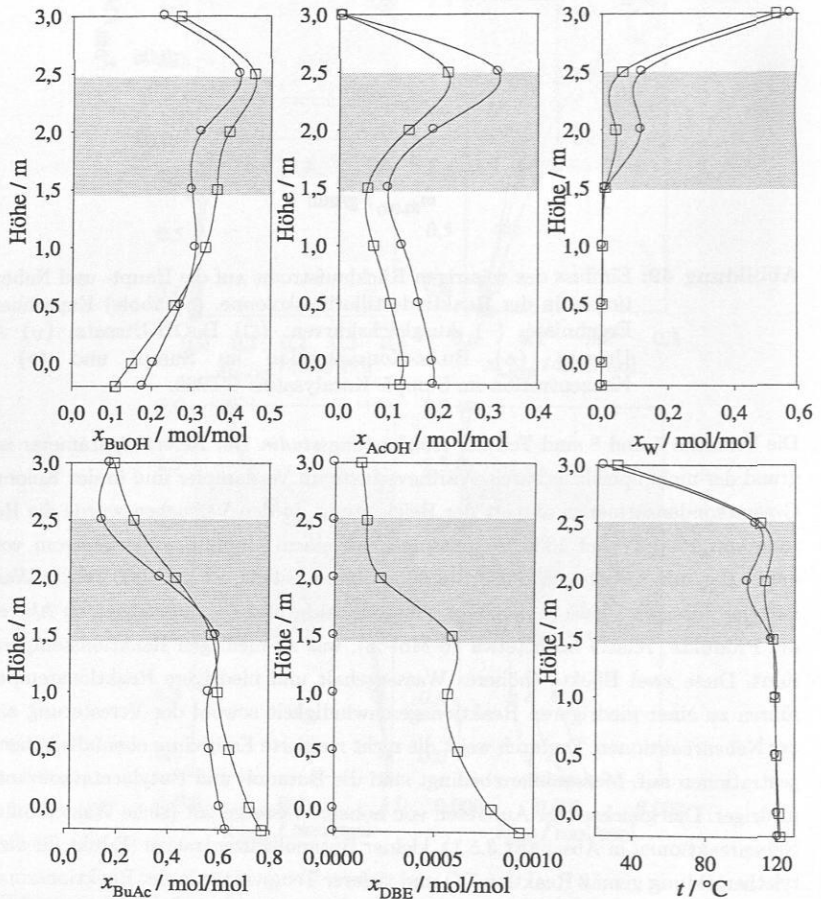


Abbildung 50: Einfluss der Heizleistung auf die Haupt- und Nebenreaktionen in der Reaktivdestillationskolonne. (Symbole) Experimentelle Konzentrations- und Temperaturverläufe, (–) Ausgleichskurven. (○) Exp. 7 bei 1000 W, (□) Exp. 8 bei 1330 W. Katalysator: CT269, schattiert: Reaktionszone.

Der Einfluss der *Größe der Reaktionszone* auf die Nebenreaktionen wurde ebenfalls untersucht. Die Ergebnisse dieser Studie zeigt Abbildung 51, die den Vergleich der Konzentrations- und Temperaturprofile angibt. Durch die Verkürzung der Reaktionszone, von 3 auf 2 Reaktionsschüße, nimmt der Umsatz erwartungsgemäß ab (Butanol-Umsatz von 98,95 auf 86,83 % und Essigsäure-Umsatz von 97,18 auf 86,15 %). Dadurch steigt die Butanol- und sinkt die Butylacetatkonzentration in der Kolonne. Die geringere Konzentration an dem Schwersieder Butylacetat verursacht die Absenkung der Temperatur insbesondere im unteren Mittelteil der Kolonne um etwa 4 °C. Der damit verbundene Rückgang des Umsatzes führt erwartungsgemäß zu einer Verminderung der Produktreinheit von 98,42 auf 85,09 Masse-% (entsprechend von 97,21 auf 76,7 Mol-%), denn das nicht abreagierte Butanol und die Essigsäure können die Kolonne nur über den Sumpf verlassen (kein organischer Destillatstrom, geringe Löslichkeit von Butanol im wässrigen Destillatstrom und kleine Essigsäurekonzentration im Kolonnenkopf). Hinsichtlich der Nebenreaktionen führen die kleinere Menge an Katalysator und die niedrigeren Temperaturen zu einer Absenkung der Dibutyletherkonzentration im Kolonnensumpf (von 0,15 auf 0,12 Masse-% entsprechend von 0,13 auf 0,09 Mol-%). Ein stärkerer Abfall der Dibutyletherbildung tritt aber aufgrund der höheren Butanolkonzentration nicht auf. Wiederum kann eine gewisse Abhängigkeit der Dibutyletherbildung von der Butanolkonzentration nachgewiesen werden, die bei den Untersuchungen der Nebenreaktionen im Durchlauf-Rohrreaktor (siehe Abschnitt 3.5.1) nicht beobachtet wurde.

So tritt bei der Verkürzung der Reaktionszone ein erwünschter Rückgang der Dibutyletherbildung auf, aber zusammen mit einer unerwünschten Absenkung der Produktreinheit. In diesem Fall kann der Einsatz eines Vorreaktors von Vorteil sein. Um dies zu testen wurde eine Feed-Mischung mit der Ablauf-Zusammensetzung eines Vorreaktors (90 % Gleichgewichts-Umsatz, ausgehend von einem äquimolaren Feed aus Essigsäure und Butanol) vorbereitet. Dieser Feed wurde direkt auf die Reaktionszone (5. Schuß) eingespeist. Abbildung 52 gibt die Ergebnisse dieser *Vorreaktorstudie* (Studie I in Tabelle 15). Aus dem Vergleich des Prozesses ohne und mit Vorreaktor ist deutlich zu erkennen, dass der Prozess unter Verwendung des Vorreaktors deutlich effektiver ist. Der Butanol-Umsatz steigt von 86,83 % auf 99,14 % und der Essigsäure-Umsatz von 86,15 % auf 96,28 % (Umsatz im Vorreaktor + Umsatz in der Reaktivdestillationskolonne). Dadurch steigt auch die Produktreinheit von 85,09 auf 98,17 Masse-% (76,7 auf 96,62 Mol-%). Aufgrund des drastischen Absinkens des Butanolgehalts vermindert sich die Dibutyletherkonzentration in der Kolonne. So nimmt der Dibutylethergehalt im Kolonnensumpf von 0,12 auf 0,09 Masse-% (entsprechend von 0,093 auf 0,076 Mol-%) ab. Ein stärkerer Konzentrationsabfall des Dibutylethers wird durch die Temperaturerhöhung und vor allem durch die Wassergehaltsenkung, die die Nebenproduktbildung fördert, verhindert.

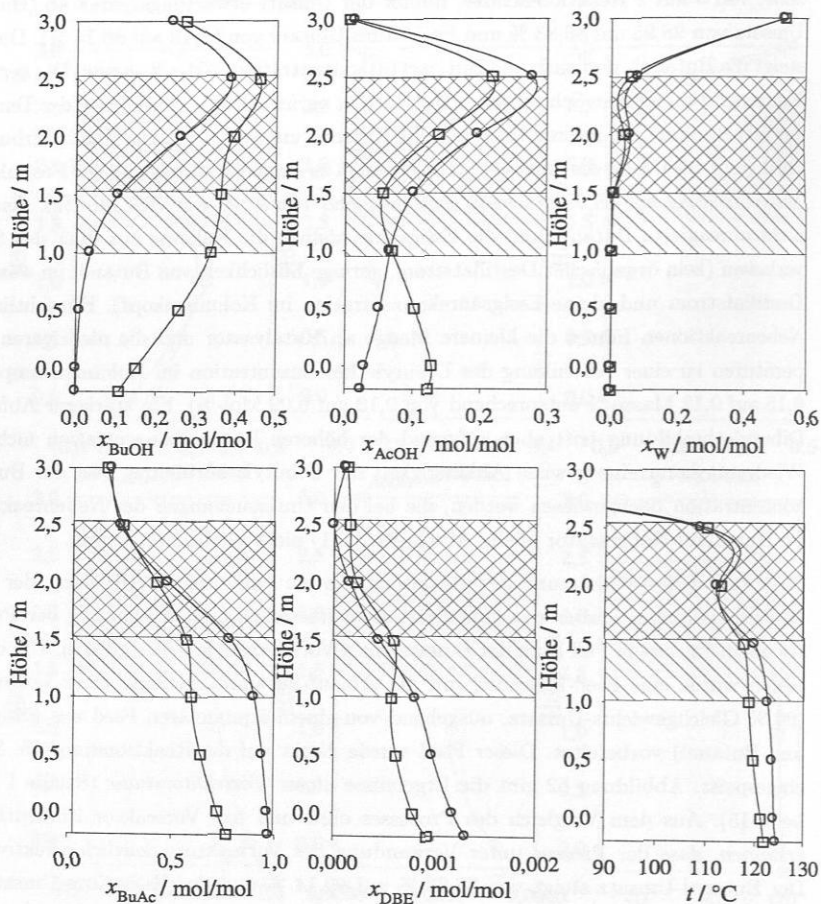


Abbildung 51: Einfluss der Größe der Reaktionszone auf die Haupt- und Nebenreaktionen in der Reaktivdestillationskolonne. (Symbole) Experimentelle Konzentrations- und Temperaturverläufe, (-) Ausgleichskurven. Schraffiert: Reaktionszonen. ( $\square$ ) Exp. 8 mit kleiner Reaktionszone und ( $\circ$ ) Exp. 1 mit großer Reaktionszone. Katalysator: CT269.

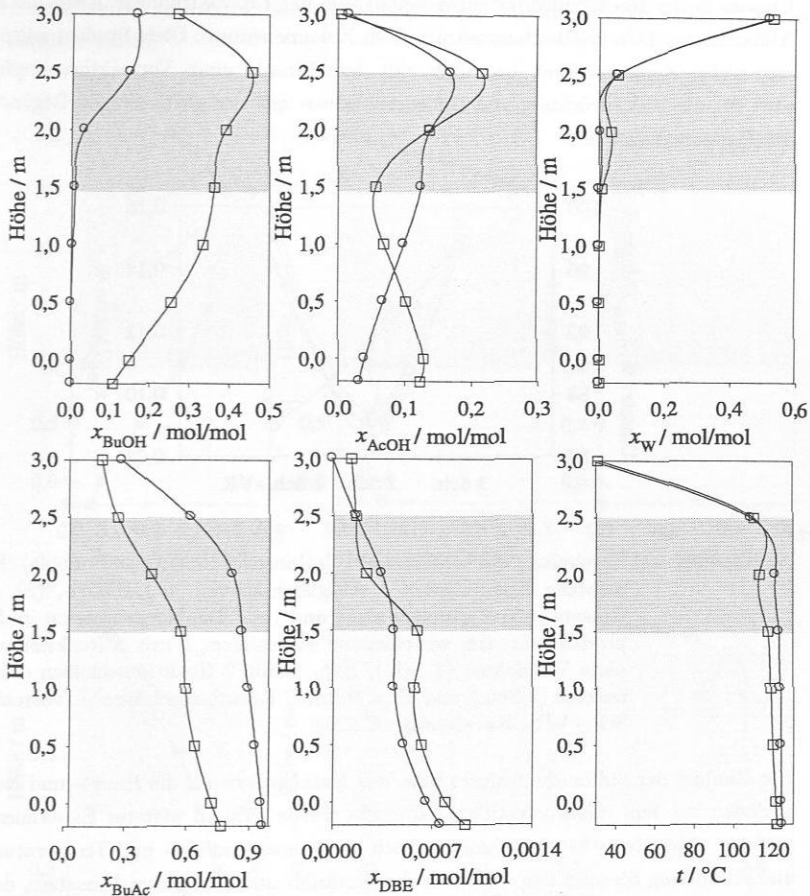
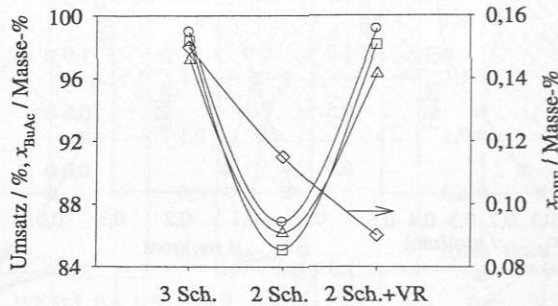


Abbildung 52: Einfluss des Vorreaktors (Vorreaktorstudie I) auf die Veresterungs- und Nebenreaktionen in der Reaktivdestillationskolonne. (Symbole) Experimentelle Konzentrations- und Temperaturverläufe, (-) Ausgleichskurven. ( $\square$ ) Exp. 8 ohne Vorreaktor und ( $\circ$ ) Exp. 9 mit Vorreaktor. Katalysator: CT269, schattiert: Reaktionszone.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse sowohl der Reaktionszone als auch der Vorreaktorstudie ist in Abbildung 53 dargestellt. Der Abfall des Butanol- und Essigsäureumsatzes, der Produktreinheit und des Dibutylethergehalts im Sumpf aufgrund der Verkürzung der Reaktionszone ist deutlich zu erkennen. Beim Einsetzen des Vorreak-

tors erfolgt die erwünschte Erhöhung des Gesamtumsatzs (Umsatz im Vorreaktor + Umsatz in der Reaktivdestillationskolonne) und der Produktreinheit, sowie die weitere Abnahme der Dibutyletherkonzentration im Kolonnensumpf. Diese Studien zeigen, dass eine kleine Reaktionszone zusammen mit dem Einsatz eines Vorreaktors empfehlenswert für die Unterdrückung von Nebenreaktionen mit der gleichzeitigen Begünstigung der Hauptreaktion sind.



**Abbildung 53:** Ergebnisse der Reaktivdestillationsexperimente. (Symbole) Experimentelle Ergebnisse, (–) Ausgleichskurven. (○) BuOH-, (Δ) AcOH-Umsatz, (□) Produktreinheit und (◇) DBE-Konzentration im Sumpfprodukt für drei verschiedene Fälle: Exp. 1 mit 3 Reaktionsschüfen ohne Vorreaktor (3 Sch.), Exp. 8 mit 2 Reaktionsschüfen ohne Vorreaktor (2 Sch.) und Exp. 9 mit 2 Reaktionsschüfen + Vorreaktor (2 Sch.+VR). Katalysator: CT269.

Der Einfluss der Sulfonierungsform bzw. des *Katalysators* auf die Haupt- und Nebenreaktionen bei dem Reaktivdestillationsprozess wurde anhand weiterer Experimente untersucht. Abbildung 54 zeigt den Vergleich der Konzentrations- und Temperaturprofile und Abbildung 55 zeigt den Vergleich des Butanol- und Essigsäure-Umsatzes, der Produktreinheit und der Dibutyletherkonzentration im Kolonnensumpf für drei verschiedene Fälle: unter Verwendung des voll-sulfonierten Purolite CT269 ohne Vorreaktor, des oberflächensulfonierten Amberlyst 46 ohne Vorreaktor und des Amberlyst 46 mit einem Vorreaktor. Die Menge an Trockenkatalysator in der Kolonne ist in allen Fällen vergleichbar – 246 g von Purolite CT269 gegenüber 253 g von Amberlyst 46. Betrachtet werden zuerst die Experimente ohne Vorreaktor. Trotz des ähnlichen Verhaltens beider Katalysatoren hinsichtlich der Veresterungsreaktion im Rohrreaktor (siehe Abschnitt 3.4) zeigt Amberlyst 46 gegenüber Purolite CT269 in der Reaktivdestillationskolonne eine schlechtere Leistung der Veresterungsreaktion. So reagieren unter Verwendung des Katalysators Amberlyst 46 weniger Butanol und Essigsäure ab (Umsatz-Rückgang von 99,0 auf 93,5 % bezüglich Butanol und von 97,2 auf 92,8 % bezüglich Essigsäure) und dadurch wird

weniger Butylacetat gebildet. Die Edukte müssen die Kolonne über den Sumpf verlassen und somit sinkt die Produktreinheit (von 98,4 mit Purolite CT269 auf 92,7 Masse-% mit Amberlyst 46).

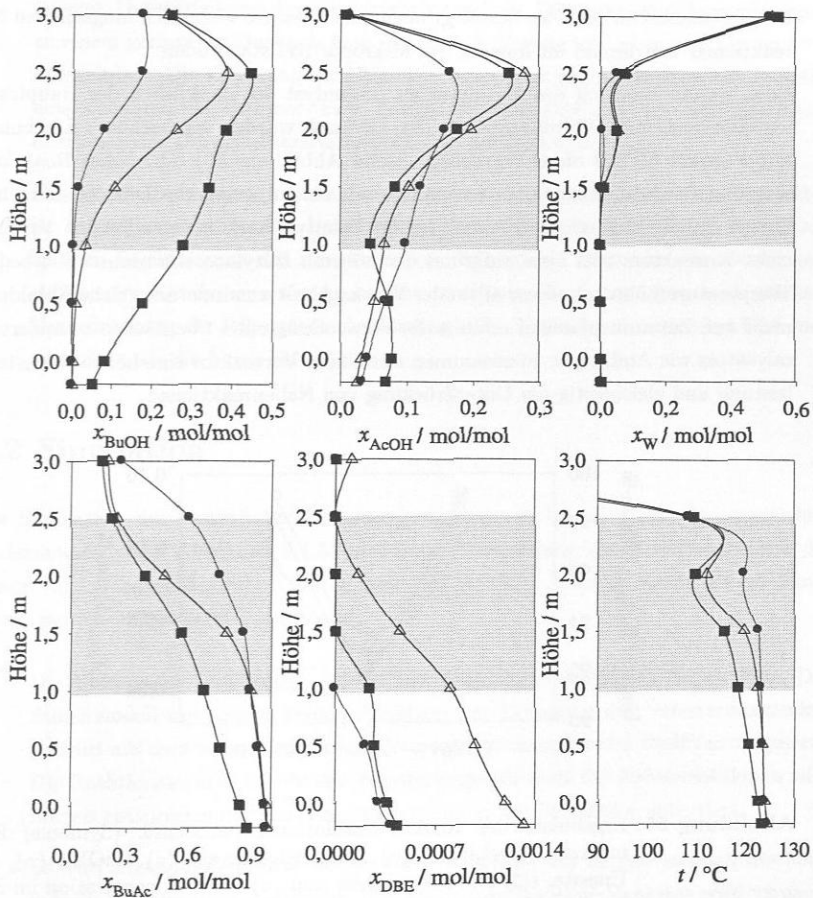
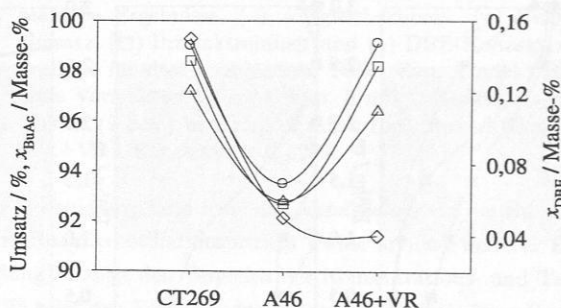


Abbildung 54: Einfluss der Sulfonierungsform und des Vorreaktors (Katalysator- und Vorreaktorstudie III) auf die Haupt- und Nebenreaktionen in der Reaktivdestillationskolonne. (Symbole) Experimentelle Konzentrations- und Temperaturverläufe, (-) Ausgleichskurven. ( $\Delta$ ) Exp. 1 mit CT269 ohne Vorreaktor, ( $\blacksquare$ ) Exp. 12 mit A46 ohne Vorreaktor und ( $\bullet$ ) Exp. 13 mit A46 + Vorreaktor. Schattiert: Reaktionszone.

Hinsichtlich der Nebenreaktionen zeigt der oberflächensulfonierte Katalysator Amberlyst 46 dieselbe Tendenz wie im Rohrreaktor (siehe Abschnitt 3.5.1), d.h. eine deutliche Unterdrückung der Dibutyletherbildung. So ist die Dibutyletherkonzentration im Kolonnensumpf unter Verwendung von Amberlyst 46 um Faktor drei kleiner als unter Verwendung von Purolite CT269 (0,05 gegenüber 0,15 Masse-%), trotz der viel höheren Butanolkonzentration. Dies bestätigt nochmals, dass die wesentlich langsameren Nebenreaktionen vorwiegend im Inneren der Mikropartikel stattfinden.

Eine bessere Leistung des Katalysators Amberlyst 46 hinsichtlich der Hauptreaktion wurde mittels eines Vorreaktors erreicht. Dadurch wurden vergleichbare Ergebnisse wie mit Purolite CT269 ohne Vorreaktor (siehe Abbildung 55) d.h. hoher Reaktionsumsatz und Produktreinheit aber zusammen mit einem geringeren Dibutylethergehalt im Sumpf erzielt. Eine stärkere Abnahme der Dibutyletherkonzentration bei Verwendung eines Vorreaktors tritt aber aufgrund der höheren Butylacetatkonzentration bedingten Temperaturerhöhung und vor allem der Wassergehaltverminderung (siehe Abbildung 54) nicht auf. Zusammenfassend erlaubt die Verwendung eines oberflächen-sulfonierten Katalysators wie Amberlyst 46 zusammen mit einem Vorreaktor eine höhere Veresterungsleistung und gleichzeitig die Unterdrückung von Nebenreaktionen.



**Abbildung 55:** Ergebnisse der Reaktivdestillationsexperimente. (Symbole) Experimentelle Ergebnisse, (–) Ausgleichskurven. (o) BuOH-, (Δ) AcOH-Umsatz, (□) Produktreinheit und (◇) DBE-Konzentration im Sumpfprodukt für drei verschiedene Fälle: Exp. 1 mit CT269 ohne Vorreaktor (CT269), Exp. 12 mit A46 ohne Vorreaktor (A46) und Exp. 13 mit A46 + Vorreaktor (A46+VR).

Aus den experimentellen Ergebnisse können folgenden Schlüsse gezogen werden:

- Der Abzug vom organischen Destillat führt zu einer Abnahme der Dibutyletherkonzentration in der Kolonne aber gleichzeitig zu dem Verlust von Butanol und Es-

sigsäure, was eine unerwünschte Absenkung von Butanol- und Essigsäure-Umsatz und Produktreinheit verursacht.

- Bei niedriger Heizleistung führt das gleichzeitige Auftreten von hohem Wassergehalt, kleiner Butanolkonzentration und tieferer Temperatur in der Reaktionszone zu einer Unterdrückung der Nebenreaktionen bzw. Dibutyletherbildung aber auch zu einem geringeren Butanol- bzw. Essigsäure-Umsatz und einer niedrigeren Produktreinheit. Die Erhöhung der Heizleistung verursacht (im untersuchten Bereich) eine Zunahme des Butanol- bzw. Essigsäure-Umsatzes und der Produktreinheit aber auch der Dibutyletherkonzentration in der Kolonne.
- Die Verwendung einer kleinen Reaktionszone zusammen mit einem Vorreaktor ist empfehlenswert für die Unterdrückung von Nebenreaktionen mit der gleichzeitigen Begünstigung der Hauptreaktion. Wird dabei zusätzlich ein oberflächen-sulfonierter Katalysator wie Amberlyst 46 eingesetzt, so wird eine noch stärkere Unterdrückung der Dibutyletherbildung erreicht. Von allen untersuchten Optionen wird diese als die beste betrachtet.

## 5.2 Simulation

Die Simulation der Reaktivdestillationsexperimente erfolgt mit dem Gleichgewichtsstufenmodell (siehe Abschnitt 2.1.5) und unter Verwendung der Reaktionskinetik der Haupt- und Nebenreaktionen (Gleichungen (23) bis (30)). Weitere Merkmale zur Simulation werden im Folgenden aufgelistet:

- Die Umsetzung der Modelle erfolgt mit dem Prozesssimulator Aspen Plus. Das Stufenmodell mit seinen beiden Ansätzen zur Erfassung der Veresterungsreaktion wird mit dem Aspen-internen Kolonnenberechnungsmodul RadFrac umgesetzt. Die Reaktionskinetik sowohl der Veresterungs- als auch der Nebenreaktionen wird mittels entsprechender Fortran-Subroutinen in die Simulation integriert.
- Es wird angenommen, dass die chemische Reaktion nur im Anwesenheit des heterogenen Katalysators stattfindet, d.h. die autokatalysierte Reaktion wird vernachlässigt.
- Die Reinstoffdaten der Komponenten werden vom Simulator zur Verfügung gestellt. Stichpunktartige Überprüfungen mit experimentellen Daten aus der DDB ergaben eine gute Übereinstimmung.
- Die Modellierung der Phasengleichgewichte erfolgt mit dem UNIQUAC-Modell unter Berücksichtigung der chemischen Theorie für das nicht ideale Verhalten der Es-

sigsäure in der Gasphase (Details in Abschnitt 2.3.1). Zwei getrennte UNIQUAC-Parametersätze wurden für das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht in der Reaktivdestillationskolonne (Parameter in Tabelle 39, Anhang C.2) und für das Flüssig-flüssig Gleichgewicht im Dekanter (Parameter in Tabelle 40, Anhang C.2) verwendet. Für die Nebenprodukte Dibutylether und Buten wird für die Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits und Flüssig-flüssig Gleichgewichts nur ein mit UNIFAC abgeschätzter UNIQUAC-Parametersatz (Parameter in Tabelle 41, Anhang C.2) verwendet.

- Für das Dekanter-Modell wurde Flüssig-flüssig Gleichgewicht angenommen. Nun ist zu prüfen, ob der reale Dekanter der Reaktivdestillationsexperimente mit dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Dekanter-Modell beschrieben werden kann. Dafür wurden die Ausfluss-Phasenzusammensetzungen des realen Dekanters der Reaktivdestillationsexperimente (siehe RL(org) und Dest(W) in Abbildungen 74 bis 88, Anhang B.4) mit den simulierten Werten aus dem in Aspen Plus implementierten Dekanter-Modell (Parameter siehe Tabelle 40, Anhang C.2) verglichen. Dieser Vergleich ist in Abbildung 56 dargestellt. Aus diesem Diagramm ist eine gewisse Abweichung zwischen experimentellen und berechneten Zusammensetzungen zu erkennen, die Konodenlagen sind aber gut getroffen. Die experimentellen Zusammensetzungen des organischen Destillats weisen einer höheren Wasserkonzentration als die simulierten Zusammensetzungen auf. Wahrscheinlich sind diese Abweichungen auf die unvollständige Phasentrennung, die bei der Probeentnahme des organischen Destillats oft beobachtet wurde, zurückzuführen. Schlägt man einen Anteil des wässrigen Stromes – zwischen 0,3 und 1,5 g/min, entsprechend 1-3 % des organischen Destillatsstromes – der organischen Phase zu, dann erhält man eine sehr gute Wiedergabe der gemessenen Zusammensetzung des organischen Destillats. Dies deutet darauf hin, dass der in den Reaktivdestillationsexperimente eingesetzte Dekanter mit dem verwendeten Modell zusammen mit einer kleinen wässrigen Rückführung modelliert werden kann.
- Die Exzessenthalpie wird bei der Enthalpieberechnung generell vernachlässigt.
- Der experimentelle Druckverlust (Werte für jedes Experiment im Anhang B.4) entlang der Kolonne wird bei der Simulation berücksichtigt.
- In dem im Rahmen dieser Arbeit abgedeckten Flüssigkeitsbelastungsbereich ( $3,7 - 9,8 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ , entsprechenden F-Faktoren zwischen  $0,60 - 0,95 \text{ Pa}^{1/2}$ ) können die NTSM-Werte als konstant angesehen werden. Für die NTSM-Werte der Packungen wurden die folgenden Angaben [4] verwendet:  $3/\text{m}$  für Katapak-SP11 (Messungen am Stoffsystem Wasser-Essigsäure) und  $10/\text{m}$  für die Verteilungspackung CY. Die theoretischen Stufen werden von oben nach unten nummeriert. Der Verdampfer

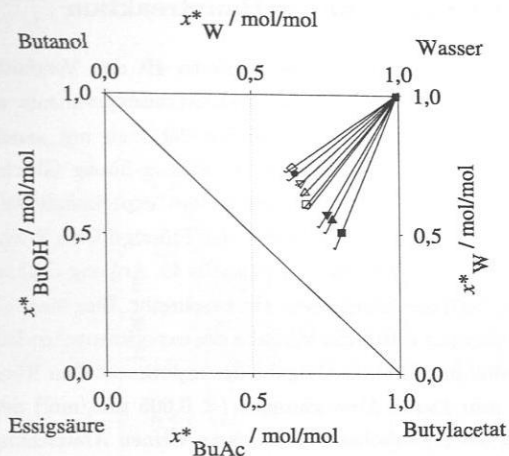


Abbildung 56: Doppeldreiecksdiagramm des Stoffsystems Butanol + Essigsäure + Butylacetat + Wasser in transformierten Koordinaten nach Ung und Doherty [170]. (Symbole) experimentelle Zusammensetzung des wässrigen und organischen Destillats der Reaktivdestillationsexperimente, (—) simulierten Konoden (UNIQUAC-Parameter in Tabelle 40, Anhang C.2).

wird als eine theoretische Stufe modelliert. Die Ergebnisse werden aber nicht gegen die Stufenzahl sondern gegen die Kolonnenhöhe aufgetragen. So stellt die erste Stufe den Kopfkondensator bei einer Höhe von 3 m und die letzte den Verdampfer bei -0,2 m dar.

- Die Spezifikationen der Reaktivdestillationskolonne sind – bei gegebenem Feed und Umgebungsdruck – die Vorgabe der Heizleistung und sofern mit organischem Destillat und wässrigem Rücklaufstrom gefahren wurde, die Menge dieser Ströme. Wie im folgenden Abschnitt dargestellt, wurden auch Rechnungen mit Vorgabe des gesamten Rücklaufs durchgeführt.

### 5.2.1 Simulationsergebnisse Hauptreaktion

Abbildung 57 zeigt am Beispiel des Versuchs 4R den Vergleich zwischen den experimentellen Ergebnissen eines Reaktivdestillationsexperiments und seiner Vorhersage durch die Simulation. Dabei sind zwei Simulationen mit verschiedenen UNIQUAC-Parametersätzen für die Beschreibung des Flüssig-flüssig Gleichgewichts im Dekanter und eine Simulation mit direkter Vorgabe des experimentellen Rücklaufstroms dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass weder der Flüssig-flüssig Gleichgewicht-UNIQUAC-Parametersatz von Grob (Parameter in Tabelle 40, Anhang C.2) noch der Parametersatz von Steinigeweg [157] das Experiment gut beschreibt. Eine starke Verbesserung der Vorhersage wurde aber nur durch die Vorgabe des experimentellen Rücklaufstroms erreicht. Bei der Simulation mit direkter Vorgabe des experimentellen Rücklaufstroms (ohne Dekanter) führen sehr kleine Abweichungen ( $< 0,005$  mol/mol) der experimentellen Zusammensetzung des organischen Rücklaufs zu kleinen Abweichungen der Kopfdestillat-Zusammensetzung und dies wiederum zu Abweichungen der organischen und wässrigen Phasen, die aus den Dekanter ablaufen. Schließt man diesen Kreis, dann wandert die Zusammensetzung des Kopfdestillats zu einer neuen Lösung und dadurch ändert sich die Zusammensetzung des Rücklaufes erheblich. Schließlich weicht die berechnete Zusammensetzung der wässrigen und organischen Phasen wesentlich von den experimentellen Werten ab. Größere Abweichungen treten insbesondere bei der Voraussage des Essigsäuregehalts auf, deren Konzentration um Faktor 2-3 unterschätzt wird. Grund dafür liegt in der schlechten Vorhersage der Ternäre essigsäurehaltigen Mischungen mit dem UNIQUAC-Parametersatz von Grob [66], wie im Anhang C.1.2 zu sehen ist. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Versuche, um die Simulation der essigsäurehaltigen Ternärsystem zu verbessern, durchgeführt aber eine merkliche Verbesserung wurde nur unter Variation der Parameter des Binärsystems mit Mischungslücke erreicht, so dass die Voraussage des entsprechenden binären und ternären Flüssig-flüssig Gleichgewichts schlechter wurde. Dieser Weg wurde daher nicht weiter verfolgt, stattdessen wurden die weiteren Simulationen mit direkter Vorgabe des experimentellen Rücklaufstroms durchgeführt.

Der Einfluss der Veresterungskinetik auf die Simulation wird in Abbildung 58 am Beispiel von Versuch 8 repräsentativ dargestellt. Dabei ist die Annahme chemischen Gleichgewichts (---) nur als Grenzfall für Vergleichszwecke dargestellt. Erwartungsgemäß führt die Simulation unter der Annahme chemischen Gleichgewichts zu großen Abweichungen zu den experimentellen Daten. Die Reaktion ist offensichtlich weit vom Reaktionsgleichgewicht entfernt und somit ist diese Annahme unbrauchbar.

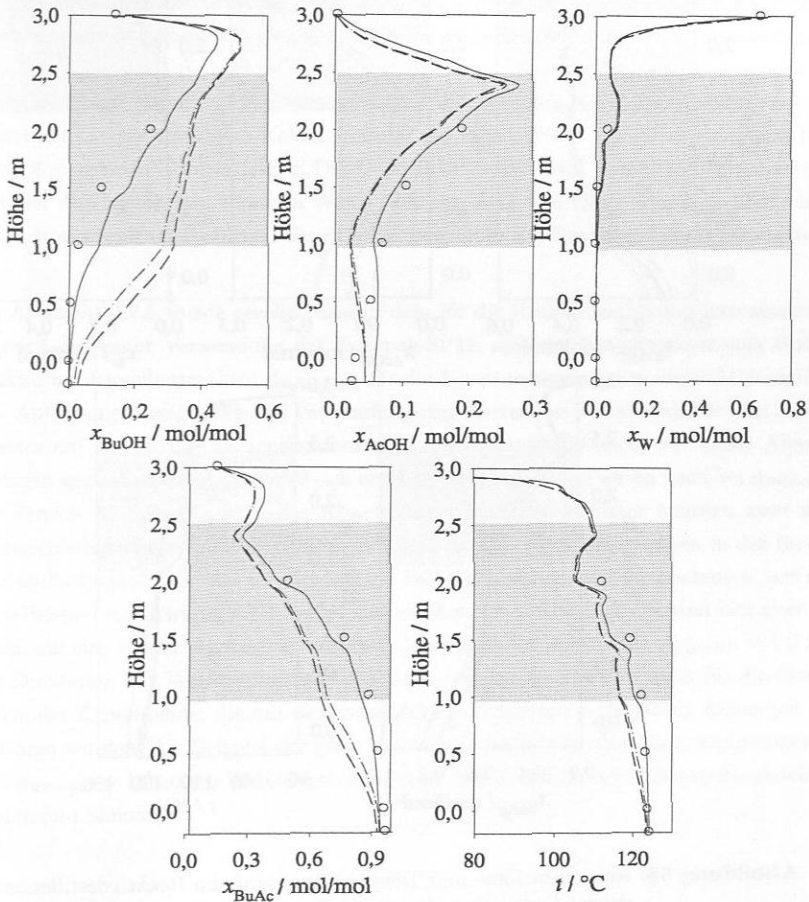


Abbildung 57: Konzentrations- und Temperaturverläufe im Reaktivdestillationsexperiment 4R. (○) Experimentelle Ergebnisse, (—) Simulation mit fester Vorgabe des experimentellen Rücklaufströmes (ohne Dekanter), (---) Simulation mit UNIQUAC-Parametersatz von Grob [66] im Dekanter, (-.-) Simulation mit UNIQUAC-Parametersatz von Steinigeweg [157] im Dekanter. Katalysator: CT269, schattiert: Reaktionszone.

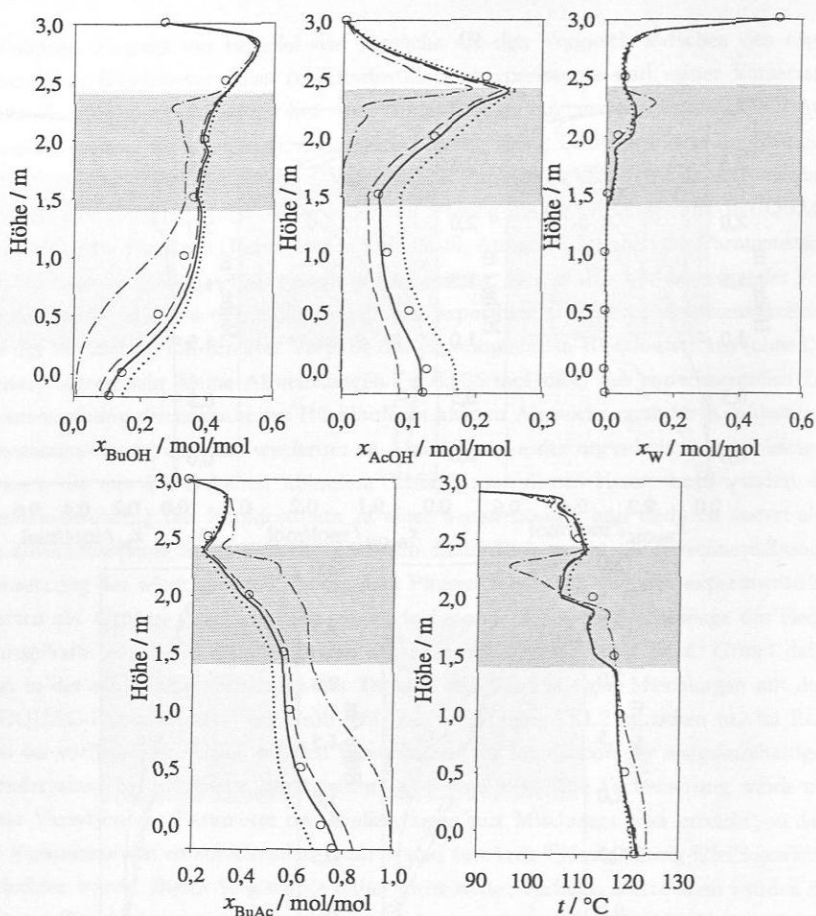


Abbildung 58: Konzentrations- und Temperaturverläufe im Reaktivdestillationsexperiment 8. (o) Experimentelle Ergebnisse, Simulationsergebnisse (---) mit Veresterungsgleichgewicht, (- -) mit Veresterungskinetik,  $\phi_{RR \rightarrow RD} = 1,3$ , (-) mit Veresterungskinetik,  $\phi_{RR \rightarrow RD} = 1,0$ , (...) mit Veresterungskinetik,  $\phi_{RR \rightarrow RD} = 0,7$ . Katalysator: CT269, schattiert: Reaktionszone.

Wird die Simulation unter Berücksichtigung der im Durchlaufrohrreaktor ermittelten Reaktionskinetik (siehe Abschnitt 3.4.2) (durchgezogene Linie in Abbildung 58 mit Transferfaktor zwischen Rohrreaktor und der Reaktivdestillationskolonne  $\phi_{RR \rightarrow RD} = 1,0$ ) betrachtet, so ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Si-

mulation erzielt. Trotzdem ist es wichtig, die Empfindlichkeit der Simulation gegenüber der Reaktionskinetik zu evaluieren. Durch Variationen des Transferfaktors (siehe Abschnitt 2.1.4) kann die Geschwindigkeit der Reaktion in der Simulation einfach variiert und dadurch die Sensibilität der Simulation hinsichtlich der Veresterungskinetik analysiert werden. Die Abbildung 58 zeigt auch die Simulationen mit einem Transferfaktor von 0,7 (...) und 1,3 (--). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Simulation eine gewisse Empfindlichkeit gegenüber der Veresterungskinetik aufweist. So steigt beispielsweise die Butylacetatkonzentration im Kolonnensumpf von 68,6 auf 84,4 Mol-% bei einem von 0,7 auf 1,3 steigenden Transferfaktor. Die Damköhler-Zahlen nach Schmitt [141] haben für die hier durchgeführten Versuche Werte zwischen 6-11 und liegen damit in einem Bereich, in dem mit einer solchen Sensitivität gegenüber der Reaktionskinetik zu rechnen ist.

Im Abschnitt 4.2.5 wurde gezeigt, dass in dem für die Reaktivdestillation interessanten Bereich und unter Verwendung der Katapak-SP11, sich ein Transferfaktor vom Rohrreaktor auf Rieselbettreaktor  $\phi_{RR \rightarrow RBR}$  für die Veresterungsreaktion von 0,8-0,9 ergibt. Die Abbildung 58 zeigt, dass bei Verwendung von Werten des Transferfaktors vom Rohrreaktor auf Reaktivdestillationskolonne  $\phi_{RR \rightarrow RD}$  in diesem Bereich, nur kleine Abweichungen gegenüber  $\phi_{RR \rightarrow RD} = 1,0$  sich ergeben. Die Ergebnisse wären auch bei  $\phi_{RR \rightarrow RD}$  im Bereich 0,8-0,9 noch gut. Die Abweichungen im Transferfaktor konnten zwar auf Unterschiede zwischen dem Verhalten der Reaktion bei Siedebedingungen in der Reaktivdestillationskolonne und im einphasigen Fall im Rieselbettreaktor hindeuten, wie sie zum Beispiel von Schmitt [141] beobachtet wurden. Diese Unterschiede sind hier aber zu klein, um eine sichere Aussage zu erlauben. Im Folgenden wird daher  $\phi_{RR \rightarrow RD} = 1,0$  für die Simulation der Veresterungsreaktion weiter verwendet. Das gilt auch für die Simulation der Experimente, die mit dem oberflächensulfonierten Katalysator Amberlyst 46 gefahren wurden. Als Beispiel der gute Vorhersage der Reaktivdestillationsexperimente mit  $\phi_{RR \rightarrow RD} = 1,0$  zeigen Abbildungen 59 und 60 den Vergleich zwischen experimentellen Daten und Simulation.

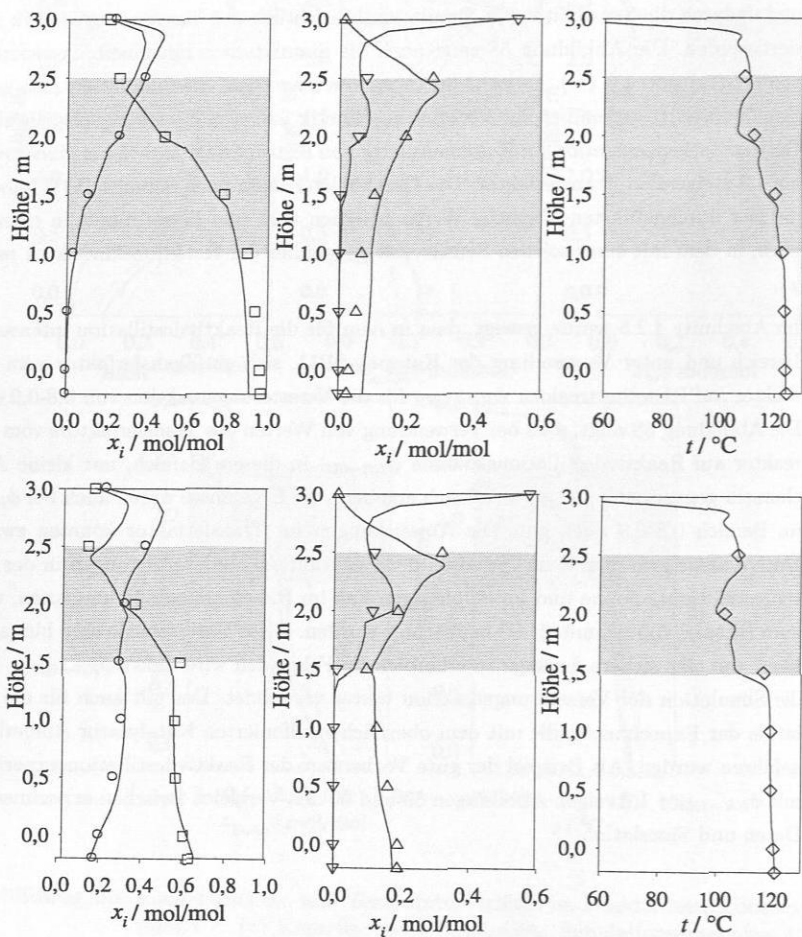


Abbildung 59: Konzentrations- und Temperaturverläufe in den Reaktivdestillationsexperimenten 1 (oben) und 7 (unten). (Symbole) Experimentelle Ergebnisse, (–) Simulationsergebnisse ( $\phi_{RR \rightarrow RD} = 1,0$ ). (○) BuOH, (□) BuAc, (△) AcOH, (▽) W. Katalysator: CT269, schattiert: Reaktionszone.

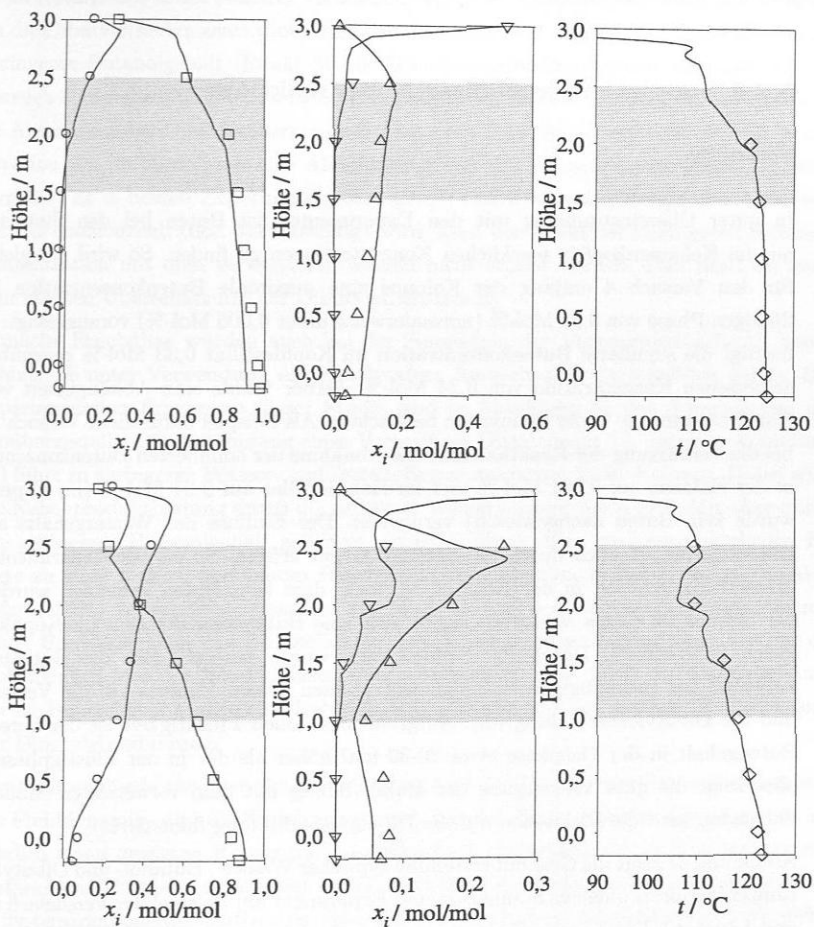


Abbildung 60: Konzentrations- und Temperaturverläufe in den Reaktivdestillationsexperimenten 9 (oben) mit CT269 und 12 (unten) mit A46. (Symbole) Experimentelle Ergebnisse, (-) Simulationsergebnisse ( $\phi_{RR \rightarrow RD} = 1,0$ ). (○) BuOH, (□) BuAc, (Δ) AcOH, (▽) W. Schattiert: Reaktionszone.

Die Annahme  $\phi_{RR \rightarrow RD} = 1,0$  stimmt mit vielen Arbeiten aus der veröffentlichten Literatur [75, 92, 95, 121, 136, 148, 157, 158], die detailliert von heterogen katalysierten Reaktivdestillationsexperimenten zur Acetat- (Methylacetat, Ethylacetat, Butylacetat,

Methyldekanolat) und Ether-Bildung (TAME) sowie deren Simulation berichten, überein. Diese Autoren berichten alle gute oder exzellente Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation ohne Verwendung eines anpassbaren Parameters.

## 5.2.2 Simulationsergebnisse Nebenreaktionen

### *Vorhersage*

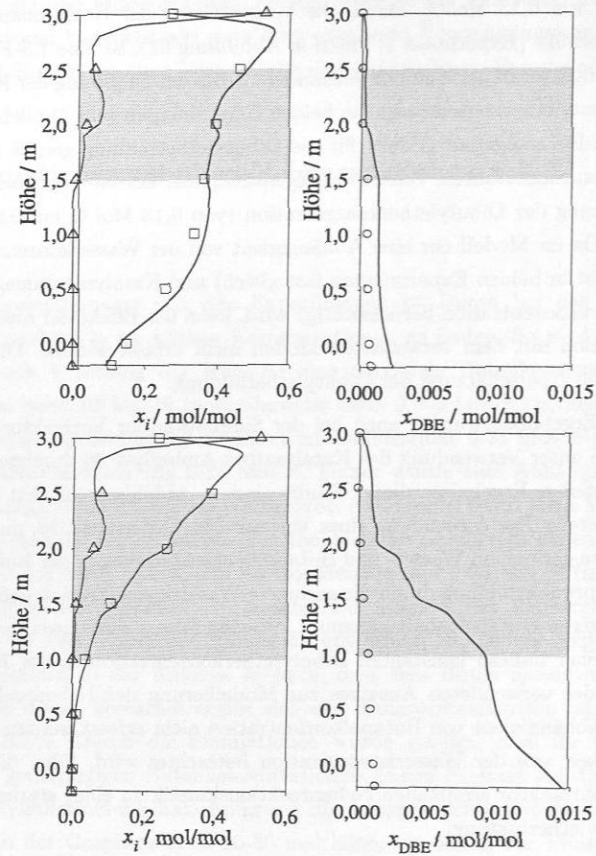
In guter Übereinstimmung mit den Experimenten ist Buten bei den Simulationen nur im Kolonnenkopf in merklichen Konzentrationen zu finden. So wird beispielsweise für den Versuch 4 entlang der Kolonne eine maximale Butenkonzentration in der flüssigen Phase von 0,01 Mol-% (normalerweise unter 0,005 Mol-%) vorausgesagt. Dabei beträgt die simulierte Butenkonzentration im Kopfdestillat 0,33 Mol-% gegenüber der gemessenen Konzentration von 0,24 Mol-%. Ferner wurde eine Abhängigkeit von der Katalysatormenge in der Simulation beobachtet. Als Beispiel dafür dient Versuch 10 wobei die Verkürzung der Reaktionszone die Abnahme der simulierten Butenkonzentration in der Kolonne auf 0,001 Mol-% und im Kopfdestillat auf 0,04 Mol-% (im Experiment wurde kein Buten nachgewiesen) verursacht. Der Einfluss des Wassergehalts auf die Butenbildung ist auch durch die Simulation gut erfasst. So ist bei Experiment 7 die Wasserkonzentration in der Kolonne so hoch, dass kein Buten gemessen wurde. Aus der Simulation dieses Versuches ergibt sich eine Butenkonzentration im Kopfdestillat gleich 0,00 Mol-%. Durch die Simulationen wurde gezeigt, dass die Butenbildung aufgrund der geringfügigen Butenkonzentrationen keinen Einfluss auf die Veresterung und die Dibutyletherbildung hat. Aufgrund der hohen Flüchtigkeit ist der berechnete Butengehalt in der Gasphase etwa 20-30 mal höher als der in der Flüssigphase. Dies alles zeigt die gute Wiedergabe der Butenbildung mit dem verwendeten Modell. Im Folgenden wird die Diskussion auf die Dibutyletherbildung fokussiert.

Abbildung 61 zeigt die Gegenüberstellung typischer Wasser-, Butanol- und Dibutylether-Konzentrationsprofile aus Simulation und Experiment am Beispiel der Versuche 8 (oben) und 1 (unten). Die Nebenreaktionskinetik wurde dabei wie im Abschnitt 3.5.2 beschrieben modelliert. Der Transferfaktor  $\phi_{RR \rightarrow RD}$  beträgt 1,0. Beide in Abbildung 61 gezeigten Versuche gehören zu der Studie der Größe der Reaktionszone (siehe Tabelle 15), wobei die Reaktionszone im Experiment 8 aus zwei Reaktionsschüßen und im Experiment 1 aus drei Reaktionsschüßen besteht. Zuerst wird das Experiment 8 (oben in Abbildung 61) betrachtet. Durch die Simulation mit der im Rahmen der vorliegenden Arbeit im Durchlaufrohrreaktor ermittelten Reaktionskinetik (siehe Abschnitt 3.5.2) wird die Dibutyletherbildung überschätzt. So beträgt beispielsweise die Vorhersage des Dibutylethergehalts im Kolonnensumpf etwa 0,24 Mol-% gegenüber der gemessenen Kon-

zentration von 0,13 Mol-%. Durch die Vergrößerung der Reaktionszone, von 2 auf 3 Reaktionsschüße (Experiment 1, unten in Abbildung 61), ist eine 1,5-Fach größere Menge an Katalysator in der Kolonne vorhanden. Trotz der Erhöhung der Katalysatormenge ist die Dibutyletherkonzentration in beiden Experimenten sehr ähnlich. Dies ist auf den geringeren Butanolgehalt (Edukt für die Dibutyletherbildung gemäß Reaktion IV) bei Versuch 8 zurückzuführen. Diese zwei gegensätzlichen Effekte verursachen nur eine kleine Absenkung der Dibutyletherkonzentration (von 0,13 Mol-% auf 0,09 Mol-%) in der Kolonne. Da im Modell nur eine Abhängigkeit von der Wasserkonzentration (der Wassergehalt ist in beiden Experimenten fast gleich) und Katalysatormenge aber keine von der Butanolkonzentration berücksichtigt wird, kann der Effekt der niedrigeren Butanolkonzentration mit dem verwendeten Modell nicht erfasst werden. Dies führt zu einer sehr starken Überschätzung der Dibutyletherbildung.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch bei der Simulation der Vorreaktor-Studie III beobachtet, die unter Verwendung des Katalysators Amberlyst 46 durchgeführt wurde. Die experimentellen Ergebnisse dieser Studie sind in Abbildung 62 den Simulationen gegenübergestellt. Die Anwendung eines Vorreaktors (Experiment 13, unten in Abbildung 62) führt zu geringeren Wasser- und Butanolkonzentrationen in der Kolonne. Dabei wird die Nebenproduktbildung durch die geringere Wasserkonzentration gefördert aber durch den geringeren Butanolgehalt gehemmt. Wieder führen diese zwei gegensätzlichen Effekte zu einer nahezu konstanten Dibutyletherkonzentration in der Kolonne, die aber aufgrund des verwendeten Ansatzes zur Modellierung der Nebenreaktionskinetik mit seiner Unabhängigkeit von Butanolkonzentration nicht erfasst werden kann. Da nur die Abhängigkeit von der Wasserkonzentration betrachtet wird, führt die Simulation mit der im Rohrreaktor ermittelten Nebenreaktionskinetik zu einer starken Überschätzung der Dibutyletherbildung.

Hauptunterschiede zwischen dem Rohrreaktor und der Reaktivdestillationskolonne sind die Fluidodynamik- und die Siedebedingungen. Bei der Nebenproduktbildung gibt es zusätzlich einen gewissen Konzentrationsunterschied vorhanden, da im Rohrreaktor nur Butanol und Butylacetat anwesend sind während in der Reaktivdestillationskolonne alle Systemkomponenten auftreten. Aus dem im Abschnitt 4.2.5 dargestellten Vergleich der Nebenreaktionskinetik im Rohr- und im Rieselbettreaktor folgt, dass der Einfluss der Fluidodynamik auf die Nebenreaktionskinetik nicht von großer Bedeutung ist. Die beobachteten Unterschiede sollten daher an den Siedebedingungen und/oder Konzentrationsunterschiede liegen. Hier scheinen diese insbesondere dazu zu führen, dass eine Abhängigkeit der Dibutylether-Bildung von der Butanolkonzentration auftritt.



**Abbildung 61:** Konzentrationverläufe in den Reaktivdestillationsexperimenten 8 (oben, kleine Reaktionszone) und 1 (unten, große Reaktionszone). (Symbole) Experimentelle Ergebnisse, (-) Simulationsergebnisse ( $\phi_{RR \rightarrow RD} = 1,0$  sowohl für die Haupt- als auch für die Nebenreaktionen). ( $\square$ ) BuOH, ( $\Delta$ ) W, ( $\circ$ ) DBE. Katalysator: CT269, schattiert: Reaktionszone.

Auch die Güte der Erfassung des Einflusses der Wasserkonzentration durch die verwendete Nebenreaktionskinetik muss geprüft werden. Dies erfolgt anhand der in Abbildung 63 gezeigten Heizleistungs-Studie. Hinsichtlich der Nebenproduktbildung liegt der Hauptunterschied zwischen den dort gezeigten Versuchen im Wassergehalt. So ist die Wasserkonzentration im Fall des Versuches 8 (1330 W, oben) deutlich kleiner als im Fall des Versuches 7 (1000 W, unten). Die Simulation des Dibutyletherprofils beim Versuch

8 zeigt relative große Abweichungen vom experimentellen Profil. Betrachtet man die Simulation des Versuches 7 mit höherem Wassergehalt und kaum Dibutylether, so ist festzustellen, dass das verwendete Modell die Unterdrückung der Bildung von Dibutylether gut wiedergibt. Das Modell kann dann die Wasserkonzentrationsabhängigkeit der Nebenproduktbildung gut erfassen.

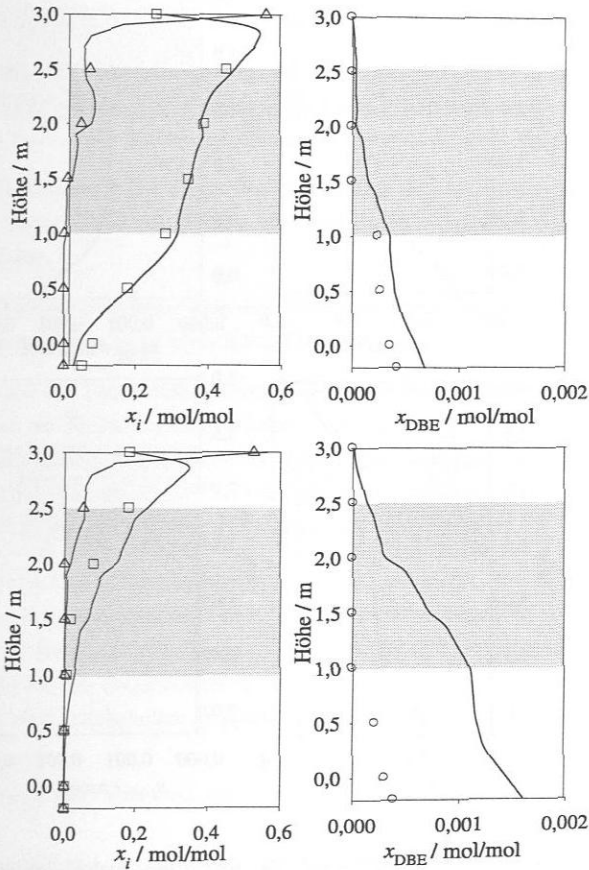


Abbildung 62: Konzentrationverläufe in den Reaktivdestillationsexperimenten 12 (oben, ohne Vorreaktor) und 13 (unten, mit Vorreaktor). (Symbole) Experimentelle Ergebnisse, (-) Simulationsergebnisse ( $\phi_{RR \rightarrow RD} = 1,0$  sowohl für die Haupt- als auch für die Nebenreaktionen). ( $\square$ ) BuOH, ( $\triangle$ ) W, ( $\circ$ ) DBE. Katalysator: A46, schattiert: Reaktionszone.

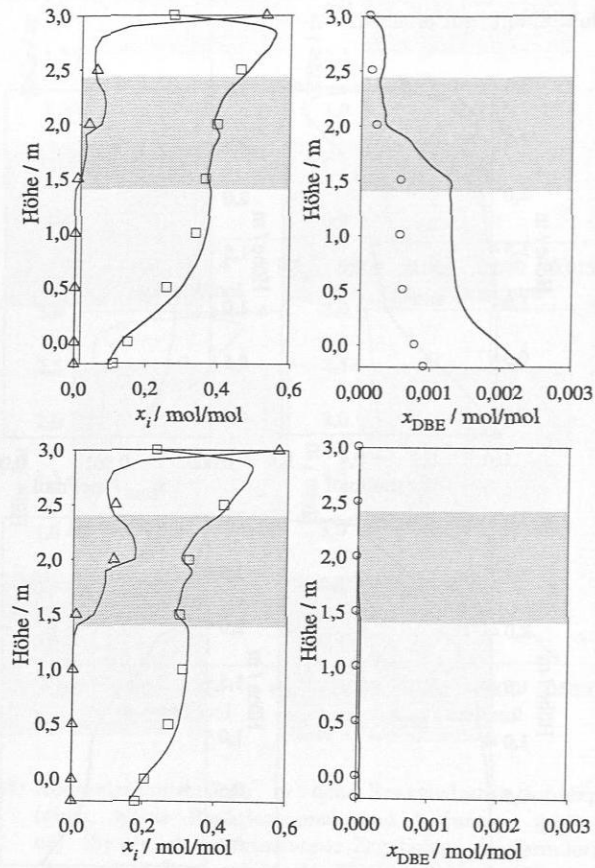


Abbildung 63: Konzentrationverläufe in den Reaktivdestillationsexperimenten 8 (oben) mit 1330 W und 7 (unten) mit 1000 W. (Symbole) Experimentelle Ergebnisse, (–) Simulationsergebnisse ( $\phi_{RR \rightarrow RD} = 1,0$  sowohl für die Haupt- als auch für die Nebenreaktionen). ( $\square$ ) BuOH, ( $\triangle$ ) W, ( $\circ$ ) DBE. Katalysator: CT269, schattiert: Reaktionszone.

Zusammenfassend können folgenden Aussagen getroffen werden:

- Die prädiktive Modellierung des Dekanters ist schwierig. Es wurde mit Vorgabe des Rücklaufs gearbeitet.
- Das Modell (Phasengleichgewicht + Veresterungskinetik) für die Simulation der Hauptreaktion vermag die experimentellen Daten sowohl für Purolite CT269 als auch für Amberlyst 46 sehr gut zu beschreiben.
- Die Anwendung eines Transferfaktors der Reaktionskinetik vom Rohrreaktor auf Reaktivdestillationskolonne  $\phi_{RR \rightarrow RD} = 1,0$  für die Hauptreaktion bei der Simulation der Reaktivdestillationsexperimenten liefert sehr gute Ergebnisse.
- Die Butenbildung wird durch das verwendete Modell, unter Betrachtung eines Transferfaktors zwischen Rohrreaktor und Rieselbettreaktor  $\phi_{RR \rightarrow RBR} = 1,0$ , gut vorhergesagt.
- Zu beachten ist allerdings, dass der Transferfaktor zwischen Rohrreaktor und Rieselbettreaktor  $\phi_{RR \rightarrow RBR}$  etwa 0,8-0,9 beträgt.
- Hinsichtlich der Dibutyletherbildung zeigen die Experimente im Durchlaufrohrreaktor und im Rieselbettreaktor keine Abhängigkeit von der Butanolkonzentration, die aber in der Reaktivdestillationskolonne beobachtet wurde. Daher kann die Dibutyletherbildung in der Reaktivdestillationskolonne mit der im Rohrreaktor ermittelten Reaktionskinetik nicht gut beschrieben werden.

Da die in Abschnitt 3.5.2 ermittelte Nebenreaktionskinetik, die Dibutyletherbildung in der Reaktivdestillationskolonne nicht gut beschreiben kann, ist es notwendig einen dafür geeigneten Reaktionskinetikansatz zu bestimmen. Die Bestimmung einer Nebenreaktionskinetik für die Dibutyletherbildung, die den Einfluß der Butanolkonzentration berücksichtigt wird in folgendem dargestellt.

#### *Modifikation der Reaktionskinetik der Dibutyletherbildung*

Als alternative Ansätze für die Reaktionskinetik der Dibutyletherbildung wurden eine irreversibel Reaktion mit einer Ordnung bezüglich der Butanolkonzentration zwischen 1 und 2 getestet. Die Anpassung der Reaktionsordnung erfolgte nur für den Katalysator Purolite CT269, da nur für diesen eine ausreichend große experimentelle Datenbasis vorhanden ist. Dabei wurde gezeigt, dass ein Reaktionskinetikansatz 1,3. Ordnung bezüglich der Butanolkonzentration die Reaktivdestillationsexperimente am besten beschreibt. Diese Reaktionsordnung wurde dann auch für den Katalysator Amberlyst 46 übernommen. Die kinetische Gleichung für die Reaktion IV lässt sich dann folgendermaßen formulieren:

$$r_{DBE} = k_{h,IV}(T) \cdot a_{BuOH}^{1,3} \quad (33)$$

Der Wassereinfluss wird weiter durch den Einsatz der vom Wassergehalt abhängigen Funktion  $f(x_W)$  (siehe Gl. (30)) in den Reaktionsquellterm (siehe Gl. (23)) berücksichtigt. Das reaktionskinetische Modell der Dibutyletherbildung wird nun durch die Gleichungen (23), (25), (30) und (33) beschrieben. Das gesamte Modell enthält drei anpassbare Parameter:  $k_{h,IV}^0$ ,  $E_{h,IV}$ , und  $a$ . Die Bestimmung dieser drei Parameter kann nicht aus den wenigen durchgeführten Reaktivdestillationsexperimenten erfolgen. Vielmehr werden dazu die im Durchlaufrohreaktor durchgeführten Experimente mit reinem Butanol als Feed verwendet. Eine Anpassung an Experimente mit verschiedenen Feed-Zusammensetzungen ist aufgrund der Unabhängigkeit der Dibutyletherbildung von der Butanolkonzentration im Durchlaufrohreaktor nicht sinnvoll.

Die Ergebnisse der Anpassung für den Katalysator CT269 zeigen die Abbildungen 101 und 102 im Anhang C.6. Aus der Anpassung der Arrhenius-Gleichung (durchgezogene Linien in Abbildung 101) wurden der präexponentielle Faktor  $k_{h,IV}^0$  und die Aktivierungsenergie  $E_{h,IV}$  ermittelt. Die Temperaturabhängigkeit des Faktors  $a$  wird durch die Korrelation (34) (durchgezogene Linien in Abbildung 102) beschrieben. Aufgrund der starken Unterdrückung der Dibutyletherbildung unter Verwendung des oberflächensulfontierten Katalysators Amberlyst 46 konnte für diesen Katalysator die Geschwindigkeitskonstante nur bei 120 °C bestimmt werden. Wieder wurden für diesen Katalysator die für den Katalysator Purolite CT269 ermittelte Temperaturabhängigkeit der Dibutylether-Reaktionsgeschwindigkeit und der wassergehaltabhängige Parameter  $a$  übernommen. Die resultierenden Parameter sind in Tabelle 17 dargestellt. Details bezüglich der Übereinstimmung zwischen experimentellen Dibutyletherkonzentrationsprofilen im Durchlaufrohreaktor und Simulation mit dem butanolabhängigen Reaktionskinetikansatz (Gl. (33)) sind dem Anhang C.6 zu entnehmen.

$$a = 0,0099 \cdot (T/K) - 3,0872 \quad (34)$$

**Tabelle 17:** Reaktionskinetische Parameter der Dibutyletherbildung (Reaktion IV, Gl. (23), (25), (30) und (33)) mit den VLE-UNIQUAC-Parametern aus der Tabelle 39 im Anhang C.2) für die zwei verwendeten Katalysatoren.

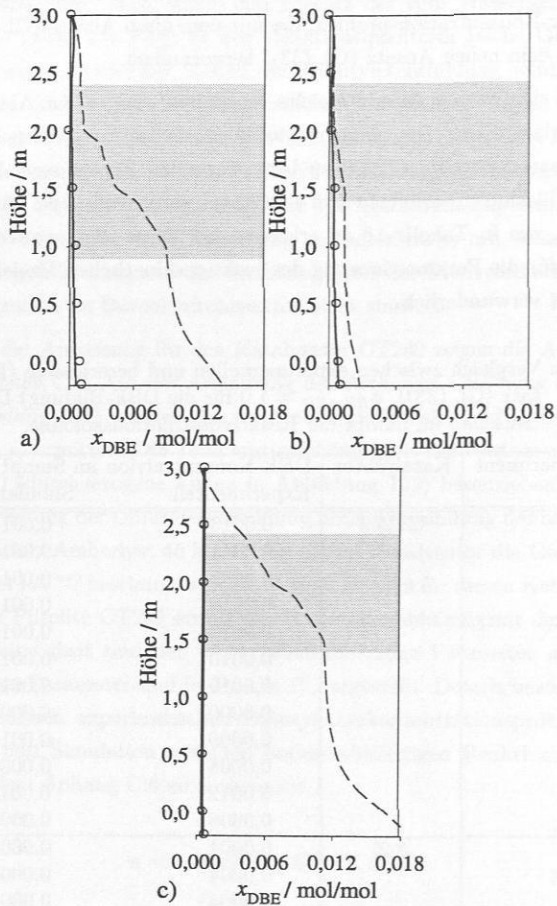
Parameter	CT269	A46
$k_{h,IV}^0$ / mol/mol <sub>H+</sub> /s	$6,73 \cdot 10^{10}$	$2,31 \cdot 10^{10}$
$E_{h,IV}$ / kJ/mol	109,8	109,8

Ein Vergleich der Simulationen mit dem butanolunabhängigen (Gl. (26)) und mit dem butanolabhängigen Kinetikansatz (Gl. (33)), zeigt Abbildung 64 für den Katalysator Purolite CT269. Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Dibutylether-Konzentrationsprofilen, die mit dem alten Ansatz (Gl. (26)) sehr schlecht war, ist mit dem neuen Ansatz (Gl. (33)) hervorragend.

Weitere mit dem neuen Ansatz erzielte Ergebnisse sind in der Abbildung 65 und der Tabelle 18 dargestellt. Die einfache Modifikation des kinetischen Ansatzes führt für den Katalysator Purolite CT269 zu hervorragenden Ergebnissen. Die Simulation der Reaktivdestillationsexperimente mit dem Katalysator Amberlyst 46 zeigen größere Abweichungen, wie in Tabelle 18 zu erkennen ist. Diese sind angesichts der schwachen Datenbasis für die Parametrisierung des reaktionskinetischen Modells für diesen Katalysator nicht verwunderlich.

Tabelle 18: Vergleich zwischen experimentellen und berechneten (Reaktionskinetikansatz (Gl. (33)),  $\phi_{RR \rightarrow RD} = 1,0$  für die DBE-Bildung) Dibutyletherkonzentrationen im Sumpf der Reaktivdestillationskolonne.

Experiment	Katalysator	DBE-Konzentration im Sumpf / mol/mol	
		Experimentell	Simulation
1	CT269	0,0013	0,0014
2		0,0011	0,0014
3		0,0008	0,0011
4		0,0016	0,0015
4R		0,0013	0,0015
5		0,0010	0,0012
6		0,0010	0,0011
7		0,0000	0,0000
8		0,0009	0,0010
9		0,0008	0,0006
10		0,0012	0,0014
11	0,0008	0,0006	
12	A46	0,0004	0,0002
12R		0,0004	0,0002
13		0,0004	0,0001



**Abbildung 64:** DBE-Konzentrationsverläufe in den Reaktivdestillationsexperimenten a) 4R (große Reaktionszone), b) 10 (kleine Reaktionszone ohne Vorreaktor) und c) 11 (kleine Reaktionszone + Vorreaktor). (o) Experimentelle Ergebnisse, (- -) Simulationsergebnisse ohne Butanolkonzentrationsabhängigkeit (Gl. (26)), (-) Simulationsergebnisse mit dem butanolabhängigen Reaktionskinetikansatz (Gl. (33)).  $\phi_{RR \rightarrow RD} = 1,0$  für Haupt- und Nebenreaktionen. Katalysator: CT269, schattiert: Reaktionszone.

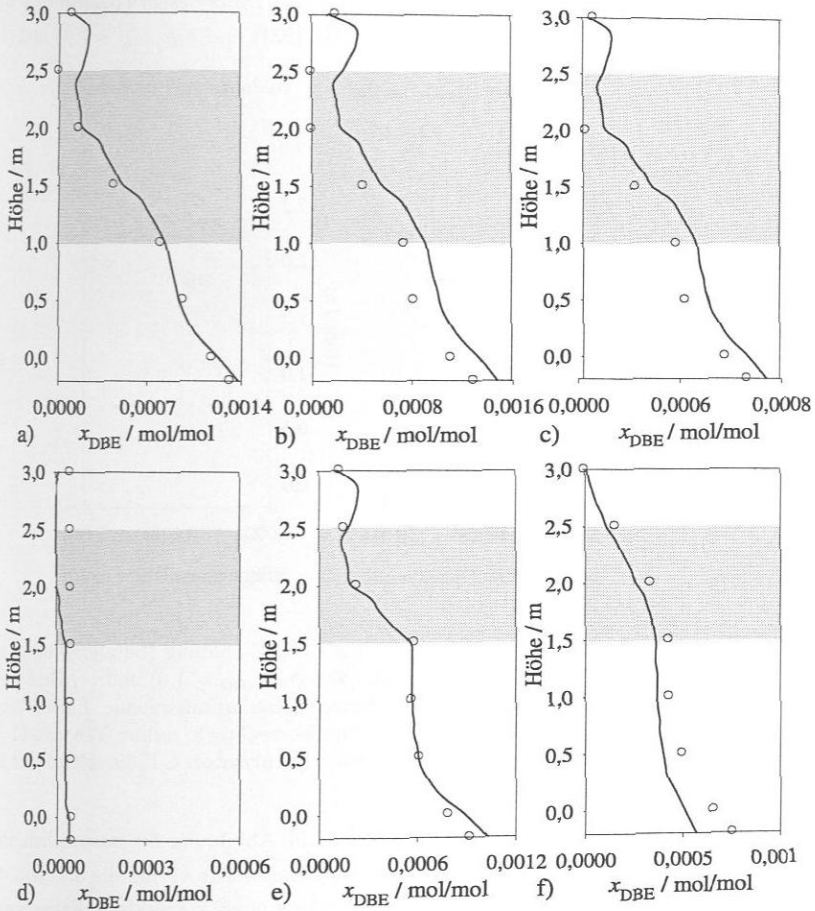
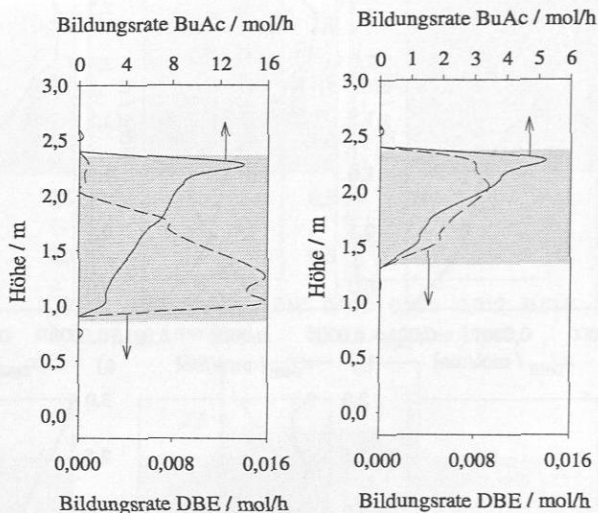


Abbildung 65: DBE-Konzentrationsverläufe in den Reaktivdestillationsexperimenten: a) 1, b) 4R, c) 6, d) 7, e) 8 und f) 9. (o) Experimentelle, (—) Simulationsergebnisse mit dem butanolabhängigen Reaktionskinetikansatz (Gl. (33)),  $\phi_{RR \rightarrow RD} = 1,0$  für Haupt- und Nebenreaktionen. Katalysator: CT269, schattiert: Reaktionszone.

### 5.2.3 Bildungsrate der Haupt- und Nebenreaktionen

Interessant ist nun der Vergleich zwischen der Dibutylether- und der Butylacetatbildung in der Reaktivdestillationskolonne. Dies wird anhand der in Abbildung 66 dargestellten Bildungsrate von Butylacetat ( $\phi_{RR \rightarrow RD} = 1,0$ ) und Dibutylether (Berechnung mit dem butanolabhängigen Reaktionskinetikansatz (Gl. (33)) und  $\phi_{RR \rightarrow RD} = 1,0$ ) diskutiert.



**Abbildung 66:** Vergleich der berechneten (--) DBE-Bildung (butanolabhängiger Reaktionskinetikansatz (Gl. (33),  $\phi_{RR \rightarrow RD} = 1,0$ ) und (-) BuAc-Bildung ( $\phi_{RR \rightarrow RD} = 1,0$ ) in der Reaktivdestillationskolonne. Links: Versuch 4 (größere Reaktionszone ohne Vorreaktor), rechts: Versuch 11 (kleine Reaktionszone + Vorreaktor). Katalysator: CT269, schattiert: Reaktionszone.

Die berechneten Kurven auf dem linken Bild in Abbildung 66 entsprechen der Bildungsrate einer relativ großen Reaktionszone (Experiment 4) und die auf dem rechten Bild einer kleinen Reaktionszone unter Verwendung eines Vorreaktors (Experiment 11). Erstens wird deutlich, dass die Dibutyletherbildungsrate etwa drei Größenordnungen kleiner als die von Butylacetat ist. Zweitens führt eine kleinere Reaktionszone zu einem Abfall sowohl der Butylacetat- als auch der Dibutyletherbildungsrate. Aufgrund des Vorumsatzes von Butanol und Essigsäure im Vorreaktor ist der Abfall der Butylacetatbildungsrate nicht nachteilhaft hinsichtlich der Hauptreaktion und höhere Butylacetatkonzentrationen im Sumpf können erreicht werden. Hinsichtlich der Dibutyletherbildung ruft die Abnahme der Dibutyletherbildungsrate eine erwünschte Verminderung der Dibutyletherkonzentration hervor. Drittens zeigen beide Bilder, dass die Hauptreaktion

hauptsächlich im oberen und mittleren Teil der Reaktionszone, aufgrund der geringeren Konzentrationen an Butanol bzw. Essigsäure (die Edukten der Veresterungsreaktion) im unteren Teil der Reaktionszone, abläuft. Im Gegensatz dazu läuft im Fall einer großen Reaktionszone (linkes Bild) die Dibutyletherbildung im mittleren und unteren Teil der Reaktionszone ab. Für die Dibutyletherbildung in diesen Zonen gibt es zwei Gründe: erstens gibt es hier wenig Essigsäure, die mit Butanol zu Butylacetat reagieren könnte, d.h. höhere Konzentrationen von Butanol stehen jetzt für die Nebenproduktbildung zur Verfügung. Zweitens gibt es kaum Wasser und dadurch wird diese unerwünschte Reaktion beschleunigt. So führt die Verwendung einer größeren Reaktionszone zu einer nachteilhaften Verteilung der Bildungsrate von Butylacetat und Dibutylether. Durch die Verwendung einer kleineren Reaktionszone nimmt aber die Butanolkonzentration zu stark ab, dass im unteren Teil der Reaktionszone nicht nur die Hauptreaktion sondern auch die Dibutyletherbildung in kleinerem Maßstab ablaufen. Dies alles zeigt die Eignung einer kleinen Reaktionszone zusammen mit einem Vorreaktor, um einen höheren Butanol- bzw. Essigsäure-Umsatz gleichzeitig mit einer geringeren Nebenproduktbildung zu erhalten.

## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die heterogen katalysierte Reaktivdestillation der Veresterung von Butanol mit Essigsäure zu Butylacetat und Wasser und die dabei auftretenden Nebenreaktionen untersucht. Die wichtigsten Nebenreaktionen sind die Selbstkondensation von Butanol zu Dibutylether und Wasser, die Dehydrierung von Butanol zu Butenisomeren und Wasser und die Reaktion von Butylacetat zu Butenisomeren und Essigsäure. Diese Arbeit umfasst umfangreiche experimentelle Studien sowie deren Modellierung und Simulation. Die experimentellen Untersuchungen erfolgten im Rohr- und im Rieselbettreaktor sowie in einer Labor-Reaktivdestillationskolonne. Als Katalysatoren wurden drei verschiedene stark saure Ionenaustauscherharze, Purolite CT269, Amberlyst 48 und Amberlyst 46, eingesetzt. Der Hauptunterschied zwischen den drei Katalysatoren liegt in der Sulfonierungsform: bei Purolite CT269 und Amberlyst 48 ist das Polymernetzwerk in den Mikropartikeln vollständig durchsulfoniert. Bei Amberlyst 46 ist aber nur die Oberfläche der Mikropartikel sulfoniert. Als Katalysatorpackung wurde Katapak-SP11 eingesetzt.

Grundlage jeder zuverlässigen Simulation ist eine hochwertige Stoffdatenbasis. Dabei ist die Kenntnis des Phasen-, des chemischen Gleichgewichts und der Reaktionskinetik von großer Bedeutung. Die Modellierung des Phasengleichgewichts erfolgte mittels dem  $G^E$ -Modell UNIQUAC. Die Güte des Modells wurde anhand von Messergebnissen aus der Literatur beurteilt. Auf der Seite des Reaktionsgleichgewichts wurden Experimente von Grob [66] für die Parametrisierung der aktivitätsbasierten Gleichgewichtskonstante der Hauptreaktion verwendet. Die Nebenreaktionen wurden für die Modellierung als irreversibel betrachtet.

Die Reaktionskinetikexperimente im Rohrreaktor (20 der Haupt- und 55 der Nebenreaktionen) wurden unter ähnlichen Bedingungen wie die für die Reaktivdestillation und unter Verwendung der drei oben genannten Katalysatoren, durchgeführt. Die experimentelle Untersuchung zeigte, dass die Hauptreaktion vorwiegend an der Außenoberfläche und in den Makroporen der Katalysatorkörnchen stattfindet, während die Nebenreaktionen vorwiegend an den aktiven Zentren innerhalb der Mikroporen des Katalysators ablaufen. Daraus folgt, dass oberflächensulfonierte Katalysatoren wie Amberlyst 46 vielversprechend für Anwendungen wie die Reaktivdestillation sind, da sie hohe Veresterungsraten ermöglichen und gleichzeitig Nebenreaktionen unterdrücken. Andere wichtige

experimentelle Beobachtungen sind der Wassereinfluss auf die Nebenproduktbildung – die Wasseranwesenheit unterdrückt die Nebenproduktbildung – und die Unabhängigkeit der Dibutyletherbildung bezüglich der Butanolkonzentration. Dies alles wurde bei der Modellierung der Nebenreaktionen in Betracht gezogen. Für die Modellierung der Haupt- und Nebenreaktionen wurde ein pseudohomogenes Modell verwendet, das zu einer sehr guten Übereinstimmung zwischen Experimenten und Simulation führt.

Mit dem Ziel, den Einfluss der Fluidodynamik auf die im Rohrreaktor ermittelten Reaktionskinetik zu untersuchen, wurden Experimente in einem im Rahmen der vorliegenden Arbeit gebauten Rieselbettreaktor (Durchmesser 50 mm, effektive Höhe 2500 mm) durchgeführt. Die Versuche (26 der Haupt- und 15 der Nebenreaktionen) wurden unter ähnlichen Bedingungen, wie bei den Experimenten im Rohrreaktor, durchgeführt. Der Rieselbettreaktor war mit der Packung Katapak-SP11 Katalysatorpackung bestückt. Dieser Reaktortyp zeichnet sich durch seine fluiddynamische Ähnlichkeit mit der heterogen katalysierten Reaktivdestillation bezüglich der Flüssigkeitsströmung durch die Katalysatorpackungen aus. Alle durch die Fluidodynamik bedingten Abweichungen vom Rohrreaktorverhalten wurden dabei in einem sogenannten Transferfaktor erfasst. Die Ergebnisse zeigen, dass der Transferfaktor hauptsächlich eine Funktion der Flüssigkeitsbelastung ist. In dem für die Reaktivdestillation interessanten Bereich und unter Verwendung der Katapak-SP11 liegt der Transferfaktor der Reaktionskinetik der Haupt- und Nebenreaktionen vom Rohrreaktor auf Rieselbettreaktor zwischen 0,8 und 0,9.

Als letzter Schritt wurden Reaktivdestillationsexperimente im Labormaßstab (Kolonnendurchmesser 50 mm, effektive Höhe 3000 mm) durchgeführt. Die Simulation dieser Versuche erfolgte auf der Basis eines Gleichgewichtsstufenmodells unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik. Unter Verwendung der im Rohrreaktor ermittelten Reaktionskinetik der Veresterung und eines Transferfaktors  $\phi_{RR \rightarrow RD} = 1,0$  wurde eine sehr gute Vorhersage erzielt. Die Anwesenheit von Butenisomeren wurde nur in der organischen Phase des Dekanters und in der Kühlfalle nachgewiesen. Im Gegensatz dazu wurde Dibutylether entlang der ganzen Kolonne gefunden. Hinsichtlich der Unterdrückung der Dibutyletherbildung bei gleichzeitig hohem Butanol- und Essigsäure-Umsatz ist die beste Verfahrensoption die Verwendung einer kleinen Reaktionszone (die Überdimensionierung der Reaktionszone fordert die Nebenproduktbildung) zusammen mit einem Vorreaktor unter Verwendung eines oberflächensulfonierten Katalysators – wie Amberlyst 46. Die Simulation beschreibt die Butenbildung gut. Bei der Dibutyletherbildung zeigten die Experimente im Rohrreaktor und im Rieselbettreaktor keine Abhängigkeit von der Butanolkonzentration. In der Reaktivdestillationskolonne wurde jedoch eine solche Abhängigkeit beobachtet. Daher führt die Simulation der Reaktivdestillationsexperimente mit der im Rohrreaktor ermittelten Nebenreaktionskinetik zu einer starken Überschätzung der Dibutyletherbildung. Da der Einfluss der Fluidodynamik auf die Reaktionskinetik in

diesem Fall gering ist, konnten diese Abweichungen zwar auf Unterschiede zwischen dem Verhalten der Reaktion bei Siedebedingungen in der Reaktivdestillationskolonne und im einphasigen Fall im Rohrreaktor und/oder auf Konzentrationsunterschiede hindeuten. Da die Dibutyletherbildung in der Reaktivdestillationskolonne mit einem butanolunabhängigen Reaktionskinetikansatz nicht gut beschrieben werden konnte, wurde ein neuer Ansatz 1,3. Ordnung bezüglich der Butanolkonzentration für die Kinetik der Dibutyletherbildung vorgeschlagen. Mit diesem Ansatz ergibt sich eine sehr gute Beschreibung der Dibutyletherbildung in der Reaktivdestillationskolonne.

Aufgrund der komplizierten Bestimmung der Bedingungen innerhalb der Mikroporen des Katalysators – wo die Nebenreaktionen vorwiegend ablaufen – und des Einflusses der Siedebedingungen in der Reaktivdestillationskolonne auf die Reaktionskinetik – die im einphasig betriebenen Rohrreaktor bestimmt wurde – ist die Simulation der Nebenreaktionen besonders komplex. Um ein besseres Verständnis über die Nebenreaktionen und ihre Modellierung in der Reaktivdestillationskolonne zu gewinnen, wird für zukünftige Arbeiten vorgeschlagen, Reaktionskinetikexperimente bei Siedebedingungen in einem kontinuierlich durchströmten Rührkesselreaktor durchzuführen und eine genauere Modellierung der Nebenreaktionskinetik, das die Komponenteverteilung zwischen Bulk- und Polymerphase berücksichtigt, zu implementieren.

# A Gaschromatographische Analyse

In diesem Anhang wird die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Chemikalien und Analysemethoden dokumentiert.

## A.1 Chemikalien

Die Chemikalien für die experimentellen Untersuchungen stammen von:

- BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland: Butanol (0,9988 g/g), Essigsäure (0,9984 g/g) und Butylacetat (0,9900 g/g),
- Th. Geyer GmbH & Co. KG, Renningen, Deutschland: Butanol (0,9993 g/g), Butylacetat (0,9985 g/g), Dibutylether (0,9883 g/g), *sek*-Butanol (0,9996 g/g), Isoamyl Alkohol (0,9965 g/g) und Dimethylsulfoxid (0,9978 g/g),
- Messer Griesheim GmbH, Krefeld, Deutschland: *n*-Buten ( $\geq 0,99$  vol/vol) und *sek*-(*cis+trans*)-Buten ( $\geq 0,99$  vol/vol),
- Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Deutschland: *sek*-Butylacetat (0,9937 g/g).

Weiterhin wird bidestilliertes Wasser eingesetzt. Die Reinheit dieser Chemikalien wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit mittels Gaschromatographie (außer Butenisomere) bestimmt. Sie wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

## A.2 Analysemethode

Die Zusammensetzung der verschiedenen Proben wurde mittels Gaschromatographie (Hewlett-Packard 6890 Series II, Autosampler) unter Verwendung der Methode des internen Standards bestimmt. Zwei verschiedene Analysemethoden wurden im Rahmen dieser Arbeit entwickelt, um Proben mit verschiedenem Wassergehalt zu analysieren:

- Methode 1: zur Analyse der Proben, die wenig Wasser ( $\leq 0,2$  mol/mol) enthalten. Mit dieser Methode wurden die Proben aus den Experimenten im Rohrreaktor, im Rieselbettreaktor und in der Reaktivdestillationskolonne – die Profilproben und die Proben des organischen Destillats – analysiert. Als interner Standard wurde Isoamylalkohol (IAA) gewählt. Bei dieser Methode wurden alle Hauptkomponenten (Butanol, Essigsäure, Butylacetat und Wasser) und Hauptnebenprodukte (Dibutylether und *n*-Buten) kalibriert. Bei der Analyse wird zwischen den Butenisomeren nicht unterschieden, d.h. es wird lediglich die Gesamtkonzentration von Butenisomeren gemessen.
- Methode 2: die Proben des wässrigen Destillats bei den Reaktivdestillationsexperimenten, die etwa 0,99 mol/mol Wasser enthalten, wurden mit dieser Methode analysiert. Als interner Standard wurde Dimethylsulfoxid (DMSO) gewählt. Dabei wurden nur Butanol, Essigsäure, Butylacetat und Wasser erfasst.

Details zur gaschromatographischen Analysen sind in Tabelle 19 gegeben. Diese gilt sowohl für die Methode 1 (Analyse der Proben mit kleinem Wassergehalt) als auch für die Methode 2 (Analyse der wässrigen Proben).

Die Abbildungen 67 und 68 zeigen typische Chromatogramme der Analyse von Proben mit kleinem Wassergehalt (Methode 1) und von wässrigen Proben (Methode 2). Das erste Chromatogramm besteht aus den vier Hauptkomponenten (Butanol, Essigsäure, Butylacetat und Wasser), den zwei Hauptnebenprodukten (Dibutylether und Butenisomere) und den drei sekundären Nebenprodukten (*sek*-Butyl-*n*-Butylether, *sek*-Butanol und *sek*-Butylacetat) bzw. aus allen Edukten, Produkten des Stoffsystems und dem zugefügten internen Standard (IS) Isoamylalkohol (IAA). Das zweite Chromatogramm besteht nur aus den vier Hauptkomponenten und aus dem internen Standard, im diesen Fall Dimethylsulfoxid (DMSO). Sowohl Isoamylalkohol als auch Dimethylsulfoxid wurden als interner Standard gewählt, da sie sich im untersuchten Polynärsystem vollkommen inert verhalten und mit den entsprechenden Proben in beliebigen Verhältnissen mischbar sind. Für die Identifizierung der Nebenprodukte wurde neben einem Vergleich der gaschromatographischen Verweilzeit auch die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskope (Varian Innova, 400 MHz, Varian, Palo Alto, U.S.A.) verwendet.

Tabelle 19: Gaschromatographische Analysenmethode.

Gaschromatograph:	HP6890 mit Autosampler
Injektor:	Typ: Split Temperatur: 250 °C Injektionsvolumen: 0,5 $\mu$ l Splitverhältnis: 100:1
Trennsäule:	Typ: Kapillarsäule HP-INNOWAX (HP 19091-N-213) Länge: 30 m Innendurchmesser: 0,32 mm Filmdicke: 0,5 $\mu$ m (Polyethylen-Glykol) Säulenstrom: 1,4 ml/min
Detektor:	Typ: Wärmeleitfähigkeit (WLD) Temperatur: 210 °C Referenzgasstrom: 24 ml/min Make-up Gasstrom: 10 ml/min
Trägergas:	Helium
Temperaturprogramm:	60 °C (3 min), 40 °C/min, 110 °C (4 min), 40 °C/min, 180 °C (3 min)

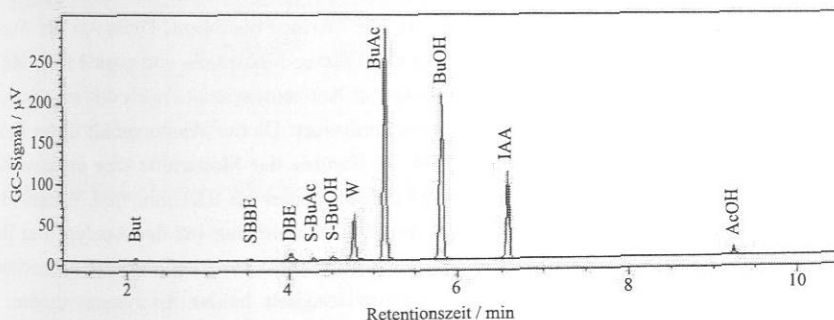
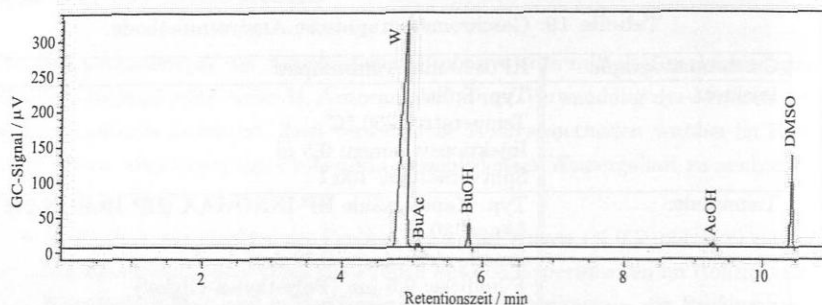


Abbildung 67: Repräsentatives Chromatogramm der Analyse von Proben mit kleinem Wassergehalt (Methode 1). IAA: interner Standard.

Nach der Kalibrierung (siehe Abschnitt A.3) wurden insgesamt 22 Testgemische analysiert, um die Genauigkeit der verschiedenen Methoden zu prüfen. Mit der Methode 1 wurden 11 Testgemische im Konzentrationsbereich der Hauptreaktionsexperimente und 8 im Konzentrationsbereich der Nebenreaktionsexperimente (siehe Konzentrationsbereiche im Abschnitt 3.1) analysiert. Bei der Hauptreaktion liegt der maximale relative Fehler bei der Analyse der Molanteile bei etwa 3,0 % (0,005 mol/mol absolute Abweichung). Bei der Analyse der Nebenreaktionen liegt der maximale relative Fehler der Molanteile von Dibutylether bei etwa 2,5 % (0,0005 mol/mol absolute Abweichung) und



**Abbildung 68:** Repräsentatives Chromatogramm der Analyse von wässrigen Destillatproben der Reaktivdestillation-Experimente (Methode 2). DMSO: interner Standard.

von *n*-Buten bei etwa 3,0 % (0,0003 mol/mol absolute Abweichung). Bei der Analyse kleiner Wassergehalte (unter 0,03 mol/mol, etwa 0,005 g/g) treten höhere Abweichungen auf. Aus diesem Grund wurden Wasserkonzentrationen von weniger als 0,005 g/g mittels Karl-Fischer-Titration (Methrom 701 KF Titrino) bestimmt. Diese Art der Analyse liefert eine mittlere relative Abweichung der Wasser-Molanteile von etwa 1,0 %. Mit der Analysemethode 2 wurden 3 Testgemische im Konzentrationsbereich des wässrigen Destillats (Reaktivdestillation-Experimente) analysiert. Da der Wassergehalt dieser Proben sehr hoch ist – rund 0,99 mol/mol –, ist die Summe der Molanteile aller anderen Komponente (Butanol, Essigsäure und Butylacetat) kleiner als 0,01 mol/mol. Aufgrund der kleinen Molanteile steigt die maximale relative Abweichung bei der Analyse von Butanol, Essigsäure und Butylacetat auf etwa 5,0 % (0,00004 mol/mol absolute Abweichung). Diese guten Ergebnisse bestätigen die Zuverlässigkeit beider Analysenmethoden. Ein anderes Gütekriterium der Analyse ist der Hundert-Prozent-Test, das heißt die Summe aller Massenanteile einer Probe. Dieser Test ergibt sehr gute Ergebnisse zwischen 0,99 und 1,02 g/g für die Analysemethode 1 und 1,0 und 1,03 g/g für die Analysemethode 2.

### A.3 Kalibrierung des Gaschromatographen

Die korrekte Kalibrierung des Gaschromatographen erlaubt die Ermittlung des Zusammenhangs zwischen dem Flächenanteil einer Komponente im Chromatogramm und ihrem Gewichtsanteil in der Probe. Vorteil der Kalibrierung nach der Methode des internen Standards ist u.a. die bei sorgfältiger Prob Zubereitung hohe Genauigkeit. In dieser Arbeit wird eine lineare Kalibrierungsfunktion zur Regression der Kalibrierdaten gewählt,

die nicht durch den Nullpunkt gehen muss

$$\frac{A_i}{A_{IS}} = \frac{1}{T_{i,IS}} \cdot \frac{m_i}{m_{IS}} + b \quad (35)$$

Dabei ist  $A_i/A_{IS}$  das gaschromatographische Flächenverhältnis der Komponente  $i$  und des internen Standards,  $T_{i,IS}$  der Kalibrierfaktor der Komponente  $i$  bezogen auf den internen Standard,  $m_i/m_{IS}$  das Massenverhältnis der Komponente  $i$  und des internen Standards und  $b$  der Schnittpunkt mit der y-Achse. Anhand von 72 binären Kalibriergermischen für die Methode 1 und 51 für die Methode 2 wurden der Kalibrierfaktor und der Faktor  $b$  für alle Komponenten bestimmt (siehe Tabelle 20). Für die Nebenprodukte, *sek*-Butanol, *sek*-Butylacetat und *sek*-Butyl-*n*-Butylether, die nur in Spuren auftreten, wurde keine Kalibrierung vorgenommen. Stattdessen wurden die entsprechenden Kalibrierungsfaktoren auf den Wert eins und die Parameter  $b$  auf Null gesetzt.

Tabelle 20: Ermittelte Kalibrierfaktoren  $T_{i,IS}$  und Schnittpunkt  $b$  jeder Komponente der Methode 1 und 2.

Methode	Parameter	BuOH	AcOH	BuAc	W	DBE	But
1	$T_{i,IAA}$	0,9333	0,9993	1,0417	0,8129	1,027	0,7869
	$b$	-0,000256	-0,00627	-0,000975	-0,000166	0,000386	-0,000292
2	$T_{i,DMSO}$	0,8769	0,9815	0,9679	0,7037	-	-
	$b$	-0,000148	-0,000743	-0,0000250	-0,180	-	-

Aus Gleichung 35 folgt nach einigen Umrechnungen

$$x_i^m = \left( \frac{A_i}{A_{IS}} - b \right) \cdot \frac{m_{IS}}{m_{Probe}} \cdot T_{i,IS} \quad (36)$$

Bei bekanntem gaschromatographischen Flächenverhältnis  $A_i/A_{IS}$ , Kalibrierfaktor  $T_{i,IS}$  und Parameter  $b$  kann aus dem bei der Probenvorbereitung bestimmten Massenverhältnis des internen Standards und der Probe  $m_{IS}/m_{Probe}$  (die eingewogene Masse des internen Standards beträgt etwa 20 % der Masse der Probe) der Massenanteil einer Komponente  $x_i^m$  in der Probe ermittelt werden.

## B Experimentelle Ergebnisse

### B.1 Rohrreaktorexperimente

#### Hauptreaktion

Die Ergebnisse der Reaktionskinetikexperimente der Veresterungsreaktion im Rohrreaktor sind in Tabelle 21 für den Katalysator Purolite CT269 (15 Experimente) und in Tabelle 22 für Amberlyst 46 (5 Experimente) dargestellt. Dabei sind Feed I: 0,40 mol/mol Butanol, 0,40 mol/mol Butylacetat, 0,20 mol/mol Essigsäure und Feed II: 0,15 mol/mol Butanol, 0,50 mol/mol Butylacetat, 0,35 mol/mol Essigsäure. Die Experimente, die mit „R“ gekennzeichnet sind, sind Reproduktionsversuche.

**Tabelle 21:** Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der Veresterungskinetik im Durchlaufrohrreaktor unter Verwendung von Purolite CT269.

Versuch	$m_{tr,Kat}$ / g	Molanteil			
		BuOH	AC	BuAc	W
1	0,0	0,3985	0,1972	0,3997	0,0046
	4,1	0,3717	0,1709	0,4248	0,0326
Feed I	8,1	0,3485	0,1480	0,4484	0,0550
$t = 80,5 \text{ }^\circ\text{C}$	12,2	0,3308	0,1304	0,4658	0,0730
$\dot{m} = 12,4 \text{ g/min}$	16,1	0,3218	0,1216	0,4748	0,0819
$\dot{w}_L = 2,9 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	24,2	0,3108	0,1108	0,4857	0,0927
	32,5	0,3004	0,0996	0,4991	0,1009
	44,8	0,2905	0,0901	0,5082	0,1113
	57,2	0,2838	0,0827	0,5178	0,1158
	69,7	0,2782	0,0772	0,5222	0,1225

Fortsetzung Tabelle 21.

Versuch	$m_{tr,Kat}$ / g	Molanteil			
		BuOH	AC	BuAc	W
2  Feed II $t = 80,6 \text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 12,5 \text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 2,8 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,1497	0,3424	0,5041	0,0038
	4,1	0,1247	0,3173	0,5290	0,0290
	8,1	0,1029	0,2956	0,5507	0,0509
	12,2	0,0877	0,2808	0,5661	0,0654
	16,1	0,0820	0,2748	0,5712	0,0720
	24,2	0,0746	0,2674	0,5788	0,0792
	32,5	0,0668	0,2592	0,5860	0,0879
	44,8	0,0608	0,2536	0,5926	0,0930
	57,2	0,0561	0,2488	0,5952	0,1000
	69,7	0,0537	0,2462	0,5982	0,1020
3  Feed I $t = 100,3 \text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 5,2 \text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 1,2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,3930	0,1957	0,4028	0,0086
	4,1	0,2972	0,1009	0,4963	0,1055
	8,0	0,2746	0,0783	0,5185	0,1286
	12,0	0,2680	0,0727	0,5240	0,1353
	16,0	0,2664	0,0706	0,5265	0,1364
	24,1	0,2652	0,0693	0,5272	0,1383
	32,4	0,2649	0,0692	0,5273	0,1385
	44,4	0,2650	0,0691	0,5273	0,1387
4  Feed I $t = 100,3 \text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 12,7 \text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 3,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,3948	0,1976	0,4023	0,0053
	4,1	0,3324	0,1359	0,4646	0,0670
	8,0	0,3024	0,1062	0,4941	0,0973
	12,0	0,2856	0,0900	0,5105	0,1139
	16,0	0,2782	0,0825	0,5177	0,1216
	24,1	0,2702	0,0746	0,5256	0,1296
	32,4	0,2672	0,0714	0,5288	0,1327
	44,4	0,2654	0,0700	0,5304	0,1342
4R  Feed I $t = 100,4 \text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 12,6 \text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 3,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,3980	0,1963	0,4010	0,0047
	4,1	0,3433	0,1421	0,4556	0,0590
	8,1	0,3083	0,1080	0,4899	0,0938
	12,2	0,2898	0,0901	0,5062	0,1138
	16,1	0,2829	0,0831	0,5142	0,1198
	24,2	0,2774	0,0775	0,5201	0,1250
	32,5	0,2735	0,0738	0,5239	0,1289
	44,8	0,2700	0,0709	0,5261	0,1330
	57,2	0,2682	0,0687	0,5289	0,1343
69,7	0,2672	0,0675	0,5298	0,1356	
5  Feed I $t = 100,3 \text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 15,1 \text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 3,6 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,3994	0,1981	0,3974	0,0052
	4,1	0,3442	0,1422	0,4538	0,0598
	8,0	0,3128	0,1109	0,4851	0,0911
	12,0	0,2956	0,0938	0,5022	0,1084
	16,0	0,2863	0,0848	0,5114	0,1175
	24,1	0,2764	0,0750	0,5209	0,1278
	32,4	0,2723	0,0712	0,5247	0,1319
	44,4	0,2702	0,0690	0,5270	0,1338

Fortsetzung Tabelle 21.

Versuch	$m_{tr,Kat}$ / g	Molanteil			
		BuOH	AC	BuAc	W
5R  Feed I $t = 100,3 \text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 15,2 \text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 3,6 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,4010	0,1870	0,4057	0,0064
	4,1	0,3404	0,1437	0,4554	0,0605
	8,0	0,3109	0,1144	0,4842	0,0904
	12,0	0,2918	0,0956	0,5032	0,1093
	16,0	0,2836	0,0873	0,5113	0,1178
	24,1	0,2736	0,0776	0,5216	0,1272
	32,4	0,2689	0,0734	0,5254	0,1323
	44,4	0,2659	0,0703	0,5283	0,1355
6  Feed I $t = 100,3 \text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 20,2 \text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 4,8 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,3946	0,1979	0,4017	0,0057
	4,1	0,3503	0,1539	0,4466	0,0491
	8,0	0,3229	0,1263	0,4743	0,0765
	12,0	0,3031	0,1072	0,4931	0,0966
	16,0	0,2917	0,0958	0,5045	0,1079
	24,1	0,2788	0,0828	0,5173	0,1211
	32,4	0,2724	0,0767	0,5240	0,1270
	44,4	0,2677	0,0718	0,5283	0,1322
7  Feed I $t = 100,1 \text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 28,9 \text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 6,9 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,4001	0,1973	0,3992	0,0034
	4,1	0,3650	0,1621	0,4359	0,0371
	8,2	0,3381	0,1355	0,4627	0,0636
	12,3	0,3204	0,1175	0,4805	0,0815
	16,3	0,3070	0,1043	0,4935	0,0952
	24,5	0,2907	0,0882	0,5096	0,1116
	32,4	0,2820	0,0796	0,5184	0,1199
	44,8	0,2753	0,0729	0,5251	0,1267
57,1	0,2722	0,0699	0,5282	0,1297	
69,5	0,2706	0,0686	0,5295	0,1314	
8  Feed II $t = 100,4 \text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 12,6 \text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 2,9 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,1494	0,3413	0,5053	0,0040
	4,1	0,1021	0,2942	0,5524	0,0513
	8,1	0,0758	0,2680	0,5787	0,0775
	12,2	0,0639	0,2561	0,5903	0,0897
	16,1	0,0604	0,2527	0,5929	0,0940
	24,2	0,0571	0,2497	0,5979	0,0953
	32,5	0,0544	0,2469	0,5996	0,0991
	44,8	0,0528	0,2455	0,6011	0,1005
57,2	0,0521	0,2444	0,6015	0,1020	
69,7	0,0518	0,2438	0,6006	0,1037	
9  Feed I $t = 121,1 \text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 10,4 \text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 2,6 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,3987	0,1962	0,4002	0,0050
	4,1	0,3302	0,1277	0,4705	0,0716
	8,1	0,2959	0,0939	0,5050	0,1052
	12,2	0,2814	0,0797	0,5193	0,1196
	16,1	0,2783	0,0769	0,5219	0,1229
	24,2	0,2750	0,0735	0,5253	0,1262
	32,5	0,2708	0,0695	0,5292	0,1305
	44,8	0,2676	0,0666	0,5321	0,1337
57,2	0,2672	0,0662	0,5326	0,1340	
69,7	0,2669	0,0660	0,5325	0,1346	

Fortsetzung Tabelle 21.

Versuch	$m_{tr,Kat}$ / g	Molanteil			
		BuOH	AC	BuAc	W
10  Feed I $t = 121,0\text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 12,4\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 3,0\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,3991	0,1954	0,4004	0,0051
	4,1	0,3196	0,1166	0,4812	0,0826
	8,1	0,2876	0,0852	0,5126	0,1146
	12,2	0,2766	0,0752	0,5228	0,1254
	16,1	0,2737	0,0722	0,5260	0,1281
	24,2	0,2697	0,0685	0,5301	0,1317
	32,5	0,2703	0,0666	0,5294	0,1337
	44,8	0,2677	0,0673	0,5307	0,1343
	57,2	0,2689	0,0656	0,5311	0,1344
	69,7	0,2665	0,0659	0,5328	0,1348
11  Feed II $t = 120,3\text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 12,7\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 3,0\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,1496	0,3436	0,5013	0,0055
	4,1	0,0831	0,2772	0,5674	0,0723
	8,1	0,0607	0,2552	0,5902	0,0939
	12,2	0,0546	0,2494	0,5968	0,0992
	16,1	0,0535	0,2481	0,5976	0,1007
	24,2	0,0528	0,2475	0,5981	0,1016
	32,5	0,0525	0,2473	0,5994	0,1008
	44,8	0,0522	0,2464	0,5986	0,1028
	57,2	0,0522	0,2470	0,5998	0,1010
	69,7	0,0522	0,2464	0,5998	0,1016
12  Feed I $t = 130,7\text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 12,5\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 3,1\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,3993	0,1955	0,4007	0,0044
	4,1	0,2994	0,0965	0,5032	0,1009
	8,1	0,2769	0,0747	0,5241	0,1243
	12,2	0,2703	0,0681	0,5317	0,1299
	16,1	0,2686	0,0667	0,5322	0,1325
	24,2	0,2675	0,0660	0,5331	0,1334
	32,5	0,2670	0,0656	0,5336	0,1338
	44,8	0,2666	0,0655	0,5331	0,1348
	57,2	0,2674	0,0660	0,5334	0,1332
	69,7	0,2663	0,0653	0,5327	0,1357
13  Feed II $t = 130,2\text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 12,7\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 3,0\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,1493	0,3420	0,5011	0,0076
	4,1	0,0721	0,2653	0,5787	0,0840
	8,1	0,0565	0,2499	0,5944	0,0992
	12,2	0,0536	0,2471	0,5973	0,1021
	16,1	0,0530	0,2467	0,5971	0,1032
	24,2	0,0527	0,2464	0,5976	0,1033
	32,5	0,0526	0,2460	0,5972	0,1041
	44,8	0,0525	0,2459	0,5969	0,1048
	57,2	0,0526	0,2459	0,5961	0,1054
	69,7	0,0527	0,2454	0,5959	0,1060

Tabelle 22: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der Veresterungskinetik im Durchlaufrohrreaktor unter Verwendung von Amberlyst 46.

Versuch	$m_{tr,Kat}$ / g	Molanteil			
		BuOH	AC	BuAc	W
14  Feed I $t = 100,4 \text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 12,6 \text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 3,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,4012	0,1985	0,3983	0,0020
	3,5	0,3587	0,1560	0,4416	0,0437
	7,1	0,3273	0,1246	0,4729	0,0752
	10,6	0,3087	0,1062	0,4913	0,0937
	14,1	0,2960	0,0936	0,5037	0,1066
	21,3	0,2818	0,0795	0,5178	0,1210
	28,4	0,2753	0,0728	0,5245	0,1274
	39,2	0,2714	0,0691	0,5279	0,1316
	49,9	0,2702	0,0680	0,5292	0,1326
	60,5	0,2695	0,0676	0,5298	0,1331
14R  Feed I $t = 100,4 \text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 12,6 \text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 3,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,4001	0,1985	0,3981	0,0033
	3,5	0,3599	0,1585	0,4378	0,0438
	7,1	0,3285	0,1258	0,4706	0,0751
	10,6	0,3095	0,1080	0,4883	0,0942
	14,1	0,2961	0,0948	0,5008	0,1083
	21,3	0,2824	0,0808	0,5176	0,1192
	28,4	0,2755	0,0739	0,5249	0,1257
	39,2	0,2708	0,0696	0,5274	0,1322
	49,9	0,2693	0,0684	0,5289	0,1334
	60,5	0,2685	0,0679	0,5285	0,1350
15  Feed I $t = 100,4 \text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 15,1 \text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 3,6 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,3994	0,1978	0,3984	0,0044
	3,5	0,3663	0,1651	0,4317	0,0369
	7,1	0,3370	0,1359	0,4607	0,0664
	10,6	0,3181	0,1171	0,4795	0,0853
	14,1	0,3046	0,1035	0,4933	0,0987
	21,3	0,2877	0,0866	0,5110	0,1148
	28,4	0,2798	0,0780	0,5215	0,1207
	39,2	0,2735	0,0718	0,5275	0,1272
	49,9	0,2710	0,0695	0,5296	0,1299
	60,5	0,2693	0,0684	0,5292	0,1332
16  Feed I $t = 110,4 \text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 12,4 \text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 3,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,4000	0,1989	0,3984	0,0026
	3,5	0,3459	0,1453	0,4511	0,0577
	7,1	0,3087	0,1083	0,4878	0,0953
	10,6	0,2903	0,0902	0,5052	0,1143
	14,1	0,2804	0,0802	0,5159	0,1234
	21,3	0,2731	0,0717	0,5279	0,1273
	28,4	0,2691	0,0685	0,5285	0,1339
	39,2	0,2681	0,0676	0,5298	0,1346
	49,9	0,2679	0,0673	0,5299	0,1348
	60,5	0,2677	0,0673	0,5300	0,1350

Fortsetzung Tabelle 22.

Versuch	$m_{tr,Kat}$ / g	Molanteil			
		BuOH	AC	BuAc	W
17	0,0	0,3999	0,1978	0,3986	0,0038
	3,5	0,3274	0,1264	0,4692	0,0770
Feed I	7,1	0,2911	0,0903	0,5050	0,1136
$t = 120,3 \text{ }^\circ\text{C}$	10,6	0,2777	0,0769	0,5183	0,1271
$\dot{m} = 12,3 \text{ g/min}$	14,1	0,2715	0,0707	0,5237	0,1341
$\dot{w}_L = 3,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	21,3	0,2684	0,0673	0,5290	0,1352
	28,4	0,2672	0,0666	0,5286	0,1377
	39,2	0,2671	0,0663	0,5288	0,1377
	49,9	0,2668	0,0662	0,5284	0,1387
	60,5	0,2667	0,0662	0,5287	0,1383

## Nebenreaktionen im Durchlaufrohrreaktor

Die Ergebnisse der Reaktionskinetikexperimente der Nebenreaktionen im Durchlaufrohrreaktor sind in Tabelle 23 für den Katalysator Purolite CT269 (22 Experimente) und in Tabelle 24 für Amberlyst 46 (3 Experimente) dargestellt. Dabei sind Feed I: reines Butanol, Feed II: 0,40 mol/mol Butanol, 0,60 mol/mol Butylacetat, Feed III: 0,20 mol/mol Butanol, 0,80 mol/mol Butylacetat, Feed IV: reines Butylacetat und Feed V: 0,96 mol/mol Butanol, 0,04 mol/mol Wasser. Die Experimente, die mit „R“ gekennzeichnet sind, sind Reproduktionsversuche. Dabei repräsentiert „Sonstiges“ die Summe aller Molanteile der Nebenprodukte *sek*-Butanol, *sek*-Butylacetat und *sek*-Butyl-*n*-Butylether, die sich in äußerst geringen Mengen bilden.

Tabelle 23: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der Reaktionskinetik der Nebenreaktionen im Durchlaufrohrreaktor unter Verwendung von Purolite CT269.

Versuch	$m_{tr,Kat}$ / g	Molanteil						
		BuOH	AcOH	BuAc	W	DBE	But	Sonstiges
1	0,0	0,9994	0,0000	0,0006	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	4,1	0,9974	0,0000	0,0006	0,0013	0,0005	0,0002	0,0000
Feed I	8,0	0,9954	0,0000	0,0006	0,0026	0,0010	0,0003	0,0000
$t = 100,4 \text{ }^\circ\text{C}$	12,0	0,9943	0,0000	0,0006	0,0031	0,0015	0,0005	0,0000
$\dot{m} = 5,0 \text{ g/min}$	16,0	0,9931	0,0000	0,0006	0,0036	0,0019	0,0007	0,0000
$\dot{w}_L = 1,3 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	24,1	0,9911	0,0000	0,0006	0,0046	0,0027	0,0009	0,0000
	32,4	0,9887	0,0000	0,0006	0,0058	0,0037	0,0012	0,0000
	44,4	0,9863	0,0000	0,0006	0,0070	0,0046	0,0014	0,0000
	56,9	0,9835	0,0000	0,0006	0,0084	0,0057	0,0017	0,0000
	69,3	0,9801	0,0000	0,0006	0,0101	0,0069	0,0020	0,0003

Fortsetzung Tabelle 23.

Versuch	$m_{tr,Kat}$ / g	Molanteil						
		BuOH	AcOH	BuAc	W	DBE	But	Sonstiges
2  Feed III $t = 100,4\text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 5,3\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 1,3\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,1964	0,0000	0,7989	0,0047	0,0000	0,0000	0,0000
	4,1	0,1958	0,0027	0,7967	0,0035	0,0007	0,0004	0,0000
	8,0	0,1946	0,0032	0,7955	0,0042	0,0015	0,0009	0,0000
	12,0	0,1935	0,0040	0,7949	0,0043	0,0021	0,0012	0,0000
	16,0	0,1923	0,0041	0,7941	0,0054	0,0027	0,0015	0,0000
	24,1	0,1900	0,0047	0,7931	0,0065	0,0038	0,0019	0,0000
	32,4	0,1883	0,0054	0,7928	0,0064	0,0047	0,0024	0,0000
	44,4	0,1860	0,0059	0,7919	0,0072	0,0058	0,0028	0,0004
	56,9	0,1838	0,0065	0,7909	0,0081	0,0070	0,0032	0,0005
	69,3	0,1813	0,0071	0,7894	0,0097	0,0081	0,0037	0,0006
3  Feed IV $t = 100,4\text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 7,3\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 1,7\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,0009	0,0000	0,9991	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	4,1	0,0015	0,0034	0,9936	0,0000	0,0000	0,0016	0,0000
	8,0	0,0014	0,0050	0,9906	0,0000	0,0000	0,0031	0,0000
	12,0	0,0014	0,0065	0,9876	0,0000	0,0000	0,0045	0,0000
	16,0	0,0013	0,0071	0,9861	0,0000	0,0002	0,0053	0,0000
	24,1	0,0012	0,0092	0,9811	0,0000	0,0003	0,0078	0,0005
	32,4	0,0012	0,0112	0,9768	0,0000	0,0003	0,0096	0,0008
	44,4	0,0011	0,0137	0,9715	0,0000	0,0004	0,0120	0,0013
	56,9	0,0011	0,0168	0,9654	0,0000	0,0004	0,0145	0,0019
	69,3	0,0011	0,0189	0,9606	0,0000	0,0005	0,0165	0,0024
4  Feed I $t = 110,4\text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 4,9\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 1,3\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	4,1	0,9947	0,0000	0,0000	0,0036	0,0012	0,0005	0,0000
	8,0	0,9916	0,0000	0,0000	0,0049	0,0025	0,0010	0,0000
	12,0	0,9890	0,0000	0,0000	0,0061	0,0036	0,0013	0,0000
	16,0	0,9863	0,0000	0,0000	0,0075	0,0047	0,0016	0,0000
	24,1	0,9814	0,0000	0,0000	0,0097	0,0065	0,0021	0,0002
	32,4	0,9763	0,0000	0,0000	0,0121	0,0086	0,0026	0,0004
	44,4	0,9707	0,0000	0,0000	0,0148	0,0108	0,0032	0,0005
	56,9	0,9648	0,0000	0,0000	0,0177	0,0131	0,0037	0,0007
	69,3	0,9583	0,0000	0,0000	0,0209	0,0156	0,0043	0,0009
5  Feed I $t = 110,0\text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 20,0\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 5,3\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	4,1	0,9983	0,0000	0,0000	0,0012	0,0003	0,0001	0,0000
	8,2	0,9966	0,0000	0,0000	0,0025	0,0006	0,0003	0,0000
	12,3	0,9959	0,0000	0,0000	0,0027	0,0009	0,0004	0,0000
	16,3	0,9951	0,0000	0,0000	0,0031	0,0012	0,0006	0,0000
	24,5	0,9935	0,0000	0,0000	0,0040	0,0018	0,0007	0,0000
	32,4	0,9922	0,0000	0,0000	0,0045	0,0024	0,0009	0,0000
	44,8	0,9900	0,0000	0,0000	0,0056	0,0032	0,0012	0,0000
	57,1	0,9882	0,0000	0,0000	0,0065	0,0040	0,0013	0,0000
	69,5	0,9861	0,0000	0,0000	0,0074	0,0048	0,0017	0,0000
6  Feed II $t = 110,1\text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 18,9\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 4,6\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,3864	0,0000	0,6088	0,0049	0,0000	0,0000	0,0000
	4,0	0,3862	0,0000	0,6083	0,0048	0,0005	0,0002	0,0000
	8,0	0,3853	0,0000	0,6080	0,0053	0,0009	0,0004	0,0000
	12,1	0,3848	0,0000	0,6081	0,0051	0,0014	0,0007	0,0000
	16,2	0,3842	0,0000	0,6075	0,0057	0,0018	0,0009	0,0000
	24,5	0,3814	0,0027	0,6056	0,0065	0,0026	0,0012	0,0000
	32,8	0,3778	0,0029	0,6069	0,0074	0,0035	0,0016	0,0000
	45,2	0,3771	0,0034	0,6040	0,0089	0,0045	0,0020	0,0000
	57,6	0,3733	0,0039	0,6053	0,0098	0,0054	0,0024	0,0000
	70,1	0,3711	0,0042	0,6046	0,0109	0,0063	0,0026	0,0003

Fortsetzung Tabelle 23.

Versuch	$m_{tr,Kat}$ / g	Molanteil						
		BuOH	AcOH	BuAc	W	DBE	But	Sonstiges
7 Feed III $t = 110,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\dot{m} = 24,7\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 6,0\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,2014	0,0000	0,7986	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	4,1	0,2003	0,0007	0,7971	0,0009	0,0006	0,0004	0,0000
	8,2	0,1991	0,0015	0,7957	0,0018	0,0011	0,0008	0,0000
	12,3	0,1981	0,0022	0,7945	0,0027	0,0014	0,0011	0,0000
	16,3	0,1971	0,0029	0,7932	0,0036	0,0018	0,0013	0,0000
	24,5	0,1956	0,0035	0,7922	0,0043	0,0026	0,0018	0,0000
	32,4	0,1941	0,0039	0,7915	0,0052	0,0033	0,0021	0,0000
	44,8	0,1925	0,0045	0,7904	0,0057	0,0042	0,0027	0,0000
	57,1	0,1908	0,0050	0,7895	0,0063	0,0050	0,0031	0,0003
	69,5	0,1893	0,0055	0,7886	0,0069	0,0058	0,0035	0,0004
8 Feed IV $t = 110,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\dot{m} = 19,5\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 4,8\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,0013	0,0000	0,9984	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000
	4,0	0,0017	0,0000	0,9970	0,0000	0,0004	0,0009	0,0000
	8,0	0,0016	0,0036	0,9923	0,0000	0,0003	0,0022	0,0000
	12,1	0,0016	0,0043	0,9903	0,0000	0,0003	0,0034	0,0000
	16,2	0,0014	0,0053	0,9881	0,0000	0,0004	0,0048	0,0000
	24,5	0,0014	0,0074	0,9831	0,0000	0,0004	0,0074	0,0004
	32,8	0,0016	0,0094	0,9781	0,0000	0,0004	0,0097	0,0007
	45,2	0,0013	0,0122	0,9714	0,0000	0,0005	0,0131	0,0015
	57,6	0,0014	0,0149	0,9653	0,0000	0,0006	0,0160	0,0017
	70,1	0,0013	0,0176	0,9594	0,0000	0,0006	0,0188	0,0024
9 Feed I $t = 120,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\dot{m} = 4,9\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 1,3\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	4,1	0,9897	0,0000	0,0000	0,0056	0,0029	0,0012	0,0005
	8,0	0,9820	0,0000	0,0000	0,0091	0,0058	0,0023	0,0008
	12,0	0,9755	0,0000	0,0000	0,0123	0,0082	0,0030	0,0009
	16,0	0,9700	0,0000	0,0000	0,0148	0,0104	0,0037	0,0011
	24,1	0,9596	0,0000	0,0000	0,0200	0,0142	0,0048	0,0014
	32,4	0,9489	0,0000	0,0000	0,0250	0,0180	0,0057	0,0023
	44,4	0,9377	0,0000	0,0000	0,0307	0,0221	0,0066	0,0029
	56,9	0,9265	0,0000	0,0000	0,0365	0,0261	0,0074	0,0036
	69,3	0,9158	0,0000	0,0000	0,0416	0,0303	0,0080	0,0042
9R Feed I $t = 120,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\dot{m} = 4,9\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 1,3\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	4,1	0,9904	0,0000	0,0000	0,0056	0,0028	0,0011	0,0000
	8,0	0,9831	0,0000	0,0000	0,0090	0,0057	0,0021	0,0002
	12,0	0,9767	0,0000	0,0000	0,0121	0,0081	0,0028	0,0004
	16,0	0,9712	0,0000	0,0000	0,0146	0,0103	0,0035	0,0005
	24,1	0,9613	0,0000	0,0000	0,0196	0,0140	0,0044	0,0008
	32,4	0,9509	0,0000	0,0000	0,0243	0,0179	0,0053	0,0016
	44,4	0,9396	0,0000	0,0000	0,0300	0,0222	0,0060	0,0022
	56,9	0,9285	0,0000	0,0000	0,0352	0,0264	0,0070	0,0029
	69,3	0,9174	0,0000	0,0000	0,0404	0,0308	0,0078	0,0037
10 Feed I $t = 120,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\dot{m} = 7,0\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 1,8\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,9994	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0006
	4,1	0,9921	0,0000	0,0000	0,0045	0,0020	0,0009	0,0006
	8,0	0,9868	0,0000	0,0000	0,0070	0,0040	0,0016	0,0006
	12,0	0,9821	0,0000	0,0000	0,0091	0,0058	0,0022	0,0008
	16,0	0,9776	0,0000	0,0000	0,0115	0,0074	0,0027	0,0009
	24,1	0,9699	0,0000	0,0000	0,0149	0,0104	0,0036	0,0012
	32,4	0,9630	0,0000	0,0000	0,0183	0,0131	0,0043	0,0014
	44,4	0,9530	0,0000	0,0000	0,0230	0,0167	0,0052	0,0021
	56,9	0,9435	0,0000	0,0000	0,0276	0,0204	0,0059	0,0027
	69,3	0,9347	0,0000	0,0000	0,0321	0,0235	0,0066	0,0031

Fortsetzung Tabelle 23.

Versuch	$m_{tr,Kat}$ / g	Molanteil						
		BuOH	AcOH	BuAc	W	DBE	But	Sonstiges
11  Feed I $t = 119,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\dot{m} = 10,0\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 2,6\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,9959	0,0000	0,0000	0,0034	0,0000	0,0000	0,0006
	4,1	0,9918	0,0000	0,0000	0,0055	0,0014	0,0007	0,0006
	8,2	0,9883	0,0000	0,0000	0,0070	0,0028	0,0013	0,0006
	12,3	0,9851	0,0000	0,0000	0,0086	0,0040	0,0017	0,0006
	16,3	0,9815	0,0000	0,0000	0,0102	0,0053	0,0021	0,0008
	24,5	0,9726	0,0000	0,0000	0,0158	0,0077	0,0029	0,0010
	32,4	0,9669	0,0000	0,0000	0,0186	0,0098	0,0036	0,0011
	44,8	0,9589	0,0000	0,0000	0,0225	0,0128	0,0045	0,0014
	57,1	0,9507	0,0000	0,0000	0,0264	0,0156	0,0052	0,0021
69,5	0,9444	0,0000	0,0000	0,0294	0,0180	0,0059	0,0024	
12  Feed I $t = 120,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\dot{m} = 12,0\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 3,1\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,9947	0,0000	0,0000	0,0047	0,0000	0,0000	0,0006
	4,1	0,9913	0,0000	0,0000	0,0062	0,0012	0,0006	0,0006
	8,2	0,9878	0,0000	0,0000	0,0081	0,0024	0,0011	0,0006
	12,3	0,9846	0,0000	0,0000	0,0098	0,0034	0,0015	0,0006
	16,3	0,9823	0,0000	0,0000	0,0107	0,0046	0,0019	0,0006
	24,5	0,9762	0,0000	0,0000	0,0137	0,0066	0,0026	0,0009
	32,4	0,9732	0,0000	0,0000	0,0140	0,0085	0,0033	0,0010
	44,8	0,9663	0,0000	0,0000	0,0172	0,0112	0,0040	0,0012
	57,1	0,9593	0,0000	0,0000	0,0208	0,0137	0,0048	0,0014
69,5	0,9527	0,0000	0,0000	0,0239	0,0159	0,0054	0,0021	
13  Feed I $t = 120,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\dot{m} = 20,0\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 5,3\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,9994	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0006
	4,1	0,9961	0,0000	0,0000	0,0022	0,0008	0,0004	0,0006
	8,2	0,9939	0,0000	0,0000	0,0033	0,0015	0,0007	0,0006
	12,3	0,9922	0,0000	0,0000	0,0040	0,0022	0,0010	0,0006
	16,3	0,9900	0,0000	0,0000	0,0053	0,0029	0,0012	0,0006
	24,5	0,9863	0,0000	0,0000	0,0070	0,0043	0,0018	0,0006
	32,4	0,9827	0,0000	0,0000	0,0087	0,0056	0,0023	0,0008
	44,8	0,9777	0,0000	0,0000	0,0111	0,0074	0,0029	0,0009
	57,1	0,9732	0,0000	0,0000	0,0133	0,0091	0,0034	0,0010
69,5	0,9686	0,0000	0,0000	0,0155	0,0108	0,0040	0,0012	
14  Feed I $t = 120,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\dot{m} = 24,6\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 6,5\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,9996	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0004
	4,1	0,9974	0,0000	0,0000	0,0013	0,0006	0,0003	0,0004
	8,2	0,9952	0,0000	0,0000	0,0025	0,0012	0,0006	0,0004
	12,3	0,9932	0,0000	0,0000	0,0037	0,0018	0,0008	0,0004
	16,3	0,9919	0,0000	0,0000	0,0043	0,0024	0,0010	0,0004
	24,5	0,9887	0,0000	0,0000	0,0059	0,0035	0,0014	0,0004
	32,4	0,9859	0,0000	0,0000	0,0071	0,0046	0,0019	0,0004
	44,8	0,9815	0,0000	0,0000	0,0093	0,0062	0,0024	0,0006
	57,1	0,9776	0,0000	0,0000	0,0112	0,0076	0,0029	0,0007
69,5	0,9737	0,0000	0,0000	0,0130	0,0091	0,0033	0,0008	
14R  Feed I $t = 119,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\dot{m} = 24,6\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 6,5\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	4,1	0,9967	0,0000	0,0000	0,0024	0,0006	0,0003	0,0000
	8,2	0,9953	0,0000	0,0000	0,0030	0,0012	0,0005	0,0000
	12,3	0,9938	0,0000	0,0000	0,0037	0,0018	0,0008	0,0000
	16,3	0,9923	0,0000	0,0000	0,0044	0,0023	0,0010	0,0000
	24,5	0,9895	0,0000	0,0000	0,0058	0,0034	0,0013	0,0000
	32,4	0,9867	0,0000	0,0000	0,0071	0,0045	0,0017	0,0000
	44,8	0,9826	0,0000	0,0000	0,0090	0,0061	0,0022	0,0002
	57,1	0,9789	0,0000	0,0000	0,0107	0,0075	0,0027	0,0003
69,5	0,9751	0,0000	0,0000	0,0128	0,0088	0,0029	0,0004	

Fortsetzung Tabelle 23.

Versuch	$m_{tr,Kat}$ / g	Molanteil						
		BuOH	AcOH	BuAc	W	DBE	But	Sonstiges
15 Feed II $t = 120,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\dot{m} = 18,9\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 4,7\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,3855	0,0000	0,6102	0,0042	0,0000	0,0000	0,0000
	4,0	0,3836	0,0000	0,6099	0,0046	0,0012	0,0006	0,0000
	8,0	0,3813	0,0000	0,6093	0,0059	0,0022	0,0012	0,0000
	12,1	0,3789	0,0000	0,6094	0,0069	0,0032	0,0016	0,0000
	16,2	0,3761	0,0028	0,6072	0,0076	0,0042	0,0021	0,0000
	24,5	0,3737	0,0032	0,6046	0,0094	0,0059	0,0030	0,0003
	32,8	0,3687	0,0038	0,6047	0,0110	0,0075	0,0038	0,0004
	45,2	0,3648	0,0044	0,6029	0,0131	0,0095	0,0046	0,0006
	57,6	0,3610	0,0052	0,6012	0,0149	0,0114	0,0055	0,0009
	70,1	0,3551	0,0060	0,6018	0,0167	0,0132	0,0062	0,0011
16 Feed II $t = 119,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\dot{m} = 15,3\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 3,8\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,3859	0,0000	0,6108	0,0032	0,0000	0,0000	0,0000
	4,0	0,3847	0,0000	0,6086	0,0046	0,0014	0,0006	0,0000
	8,0	0,3820	0,0000	0,6079	0,0062	0,0026	0,0013	0,0000
	12,1	0,3862	0,0026	0,5977	0,0079	0,0038	0,0019	0,0000
	16,2	0,3737	0,0031	0,6066	0,0092	0,0049	0,0024	0,0000
	24,5	0,3714	0,0037	0,6038	0,0105	0,0068	0,0035	0,0004
	32,8	0,3652	0,0045	0,6043	0,0124	0,0088	0,0043	0,0005
	45,2	0,3606	0,0052	0,6024	0,0146	0,0111	0,0052	0,0008
	57,6	0,3550	0,0060	0,6014	0,0169	0,0133	0,0062	0,0011
	70,1	0,3505	0,0069	0,6001	0,0190	0,0152	0,0069	0,0014
17 Feed III $t = 120,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\dot{m} = 24,4\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 6,0\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,2006	0,0000	0,7954	0,0040	0,0000	0,0000	0,0000
	4,1	0,1985	0,0016	0,7934	0,0046	0,0011	0,0008	0,0000
	8,2	0,1965	0,0032	0,7919	0,0049	0,0020	0,0016	0,0000
	12,3	0,1950	0,0040	0,7902	0,0060	0,0027	0,0021	0,0000
	16,3	0,1934	0,0046	0,7895	0,0064	0,0034	0,0026	0,0000
	24,5	0,1903	0,0055	0,7878	0,0076	0,0048	0,0035	0,0004
	32,4	0,1881	0,0062	0,7864	0,0085	0,0059	0,0043	0,0005
	44,8	0,1845	0,0075	0,7841	0,0103	0,0076	0,0052	0,0008
	57,1	0,1817	0,0085	0,7821	0,0115	0,0090	0,0061	0,0011
	69,5	0,1787	0,0097	0,7807	0,0125	0,0102	0,0068	0,0013
18 Feed III $t = 120,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\dot{m} = 29,7\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 7,3\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,2003	0,0000	0,7953	0,0043	0,0000	0,0000	0,0000
	4,1	0,1987	0,0015	0,7935	0,0048	0,0009	0,0006	0,0000
	8,2	0,1970	0,0030	0,7921	0,0050	0,0016	0,0013	0,0000
	12,3	0,1956	0,0039	0,7904	0,0060	0,0023	0,0018	0,0000
	16,3	0,1944	0,0041	0,7901	0,0063	0,0029	0,0022	0,0000
	24,5	0,1918	0,0049	0,7886	0,0072	0,0041	0,0030	0,0003
	32,4	0,1897	0,0059	0,7869	0,0083	0,0051	0,0038	0,0004
	44,8	0,1867	0,0068	0,7855	0,0090	0,0065	0,0047	0,0006
	57,1	0,1839	0,0076	0,7840	0,0104	0,0079	0,0055	0,0008
	69,5	0,1814	0,0085	0,7832	0,0107	0,0089	0,0062	0,0010
19 Feed IV $t = 120,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\dot{m} = 19,6\text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 4,7\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,0008	0,0000	0,9955	0,0034	0,0002	0,0000	0,0000
	4,0	0,0017	0,0037	0,9922	0,0000	0,0003	0,0021	0,0000
	8,0	0,0017	0,0055	0,9879	0,0000	0,0003	0,0046	0,0000
	12,1	0,0017	0,0077	0,9826	0,0000	0,0004	0,0073	0,0004
	16,2	0,0016	0,0100	0,9775	0,0000	0,0004	0,0098	0,0006
	24,5	0,0015	0,0148	0,9662	0,0000	0,0005	0,0157	0,0013
	32,8	0,0015	0,0184	0,9581	0,0000	0,0006	0,0194	0,0020
	45,2	0,0014	0,0242	0,9454	0,0000	0,0006	0,0249	0,0033
	57,6	0,0015	0,0291	0,9341	0,0000	0,0007	0,0298	0,0047
	70,1	0,0017	0,0341	0,9234	0,0000	0,0008	0,0336	0,0064

Fortsetzung Tabelle 23.

Versuch	$m_{tr,Kat}$ / g	Molanteil						
		BuOH	AcOH	BuAc	W	DBE	But	Sonstiges
20  Feed V $t = 120,0 \text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 20,0 \text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 5,2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,9652	0,0000	0,0000	0,0348	0,0000	0,0000	0,0000
	4,1	0,9642	0,0000	0,0000	0,0354	0,0003	0,0001	0,0000
	8,2	0,9631	0,0000	0,0000	0,0359	0,0007	0,0003	0,0001
	12,3	0,9625	0,0000	0,0000	0,0361	0,0010	0,0004	0,0000
	16,3	0,9616	0,0000	0,0000	0,0365	0,0013	0,0006	0,0000
	24,5	0,9601	0,0000	0,0000	0,0373	0,0020	0,0007	0,0000
	32,4	0,9586	0,0000	0,0000	0,0379	0,0026	0,0009	0,0000
	44,8	0,9556	0,0000	0,0000	0,0393	0,0035	0,0011	0,0004
	57,1	0,9533	0,0000	0,0000	0,0404	0,0045	0,0013	0,0004
	69,5	0,9515	0,0000	0,0000	0,0415	0,0054	0,0016	0,0000

**Tabelle 24:** Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der Reaktionskinetik der Nebenreaktionen im Durchlaufrohrreaktor unter Verwendung von Amberlyst 46.

Versuch	$m_{tr,Kat}$ / g	Molanteil						
		BuOH	AcOH	BuAc	W	DBE	But	Sonstiges
21  Feed I $t = 120,1 \text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 20,0 \text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 5,2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,9976	0,0000	0,0000	0,0024	0,0000	0,0000	0,0000
	3,4	0,9975	0,0000	0,0000	0,0025	0,0000	0,0000	0,0000
	6,9	0,9974	0,0000	0,0000	0,0025	0,0001	0,0000	0,0000
	10,5	0,9973	0,0000	0,0000	0,0025	0,0001	0,0000	0,0000
	14,1	0,9973	0,0000	0,0000	0,0025	0,0002	0,0000	0,0000
	21,4	0,9970	0,0000	0,0000	0,0027	0,0003	0,0000	0,0000
	28,6	0,9967	0,0000	0,0000	0,0029	0,0004	0,0000	0,0000
	39,5	0,9966	0,0000	0,0000	0,0029	0,0005	0,0000	0,0000
	50,2	0,9961	0,0000	0,0000	0,0032	0,0007	0,0000	0,0000
	61,1	0,9959	0,0000	0,0000	0,0033	0,0008	0,0000	0,0000
22  Feed III $t = 120,0 \text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 24,3 \text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 6,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,1965	0,0000	0,8035	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	3,4	0,1968	0,0000	0,8032	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000
	6,9	0,1968	0,0000	0,8031	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000
	10,5	0,1962	0,0000	0,8010	0,0026	0,0002	0,0000	0,0000
	14,1	0,1965	0,0000	0,8006	0,0027	0,0003	0,0000	0,0000
	21,4	0,1962	0,0000	0,8034	0,0000	0,0004	0,0000	0,0000
	28,6	0,1967	0,0000	0,8028	0,0000	0,0005	0,0000	0,0000
	39,5	0,1961	0,0000	0,8032	0,0000	0,0008	0,0000	0,0000
	50,2	0,1957	0,0000	0,8009	0,0024	0,0009	0,0000	0,0000
	61,1	0,1951	0,0000	0,8011	0,0026	0,0012	0,0000	0,0000

Fortsetzung Tabelle 24.

Versuch	$m_{tr,Kat}$ / g	Molanteil						
		BuOH	AcOH	BuAc	W	DBE	But	Sonstiges
23 Feed IV $t = 120,0 \text{ }^\circ\text{C}$ $\dot{m} = 7,0 \text{ g/min}$ $\dot{w}_L = 1,8 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	0,0	0,0007	0,0000	0,9993	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	3,4	0,0011	0,0000	0,9989	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	6,9	0,0013	0,0000	0,9987	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	10,5	0,0013	0,0000	0,9987	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	14,1	0,0012	0,0000	0,9988	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	21,4	0,0011	0,0000	0,9989	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	28,6	0,0012	0,0000	0,9980	0,0000	0,0000	0,0008	0,0000
	39,5	0,0011	0,0000	0,9977	0,0000	0,0000	0,0011	0,0000
	50,2	0,0012	0,0025	0,9949	0,0000	0,0000	0,0014	0,0000
	61,1	0,0010	0,0028	0,9943	0,0000	0,0000	0,0018	0,0000

*Hexylacetat-Bildung im Durchlaufrohrreaktor*

Die folgenden, bisher unveröffentlichten Daten der Reaktionskinetik der Veresterung zu Hexylacetat und der Nebenreaktionen wurden von Schmitt [141] experimentell ermittelt. Dabei wurde der Einfluss der Sulfonierungsform auf die Reaktionskinetik bei der Verwendung von zwei verschiedenen Katalysatoren, Amberlyst CPS2 (voll-sulfoniert) und Amberlyst 46 (oberflächensulfoniert), untersucht. Abbildungen 69 und 70 geben die Vergleiche zwischen beiden Katalysatoren für die Hexylacetat- und die Nebenproduktbildung. Dihexylether und Hexen sind dabei die zwei Nebenprodukte. Diese Experimente wurden ebenfalls im in Abbildung 4 skizzierten Rohrreaktor (Durchlaufbetrieb) durchgeführt.

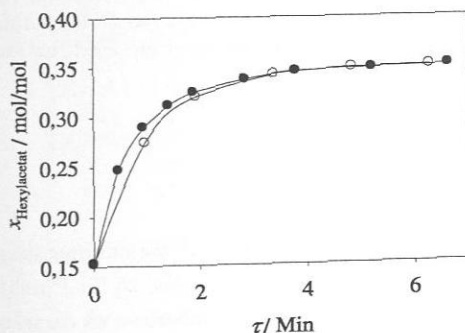
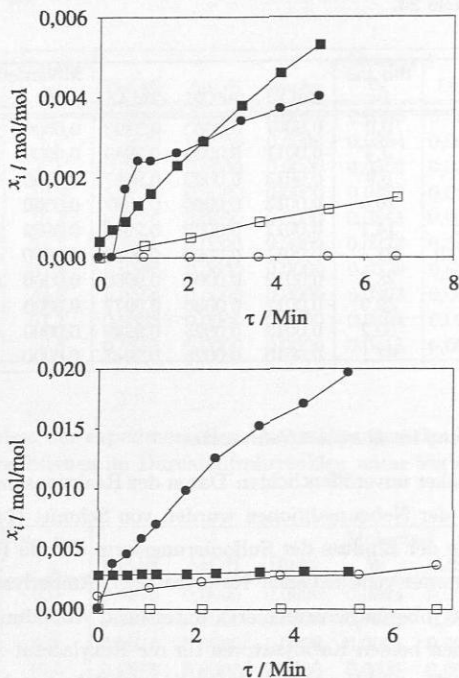


Abbildung 69: Hexylacetat-Konzentrationsverläufe im Durchlaufrohrreaktor. (Symbole) Experimentelle Ergebnisse und (-) Ausgleichskurven. (o) Experiment mit Amberlyst 46, (•) Experiment mit Amberlyst CSP2.  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , Feed: reines Hexanol.



**Abbildung 70:** Dihexylether- und Hexen-Konzentrationsverläufe im Durchlaufrohrreaktor. (Symbole) Experimentelle Ergebnisse und (—) Ausgleichskurven. (o) Hexen mit Amberlyst 46, (●) Hexen mit Amberlyst CSP2, (□) Dihexylether mit Amberlyst 46, (■) Dihexylether mit Amberlyst CSP2. 120 °C, oben: reines Hexanol als Feed, unten: reines Hexylacetat als Feed.

#### *Nebenreaktionen im Kreislaufrohrreaktor*

Die Ergebnisse der heterogen katalysierten Reaktionskinetikexperimente der Nebenreaktionen im Kreislaufrohrreaktor sind in Tabelle 25 für Purolite CT269, in Tabelle 26 für Amberlyst 48 und in Tabelle 27 für Amberlyst 46 dargestellt. Dabei sind Feed I: reines Butanol, Feed II: 0,20 mol/mol Butanol + 0,80 mol/mol Butylacetat, Feed III: reines Butylacetat und Feed IV: 0,94 mol/mol Butanol + 0,06 mol/mol Wasser. Die Experimente, die mit „R“ oder „RR“ gekennzeichnet sind, sind Reproduktionsversuche. Dabei stellt „Sonstiges“ die Summe der Molanteile der Nebenprodukte *sek*-Butanol, *sek*-Butylacetat und *sek*-Butyl-*n*-Butylether dar.

Tabelle 25: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der Reaktionskinetik der Nebenreaktionen im Kreislaufrohrreaktor unter Verwendung von Purolite CT269.

Versuch	$t$ / Min	Molanteil						
		BuOH	AcOH	BuAc	W	DBE	But	Sonstiges
1 Feed I $t = 100,1 \text{ }^\circ\text{C}$	0	0,9359	0,0000	0,0000	0,0631	0,0010	0,0000	0,0000
	30	0,9325	0,0000	0,0000	0,0633	0,0035	0,0007	0,0000
	60	0,9284	0,0000	0,0000	0,0647	0,0058	0,0011	0,0000
	90	0,9276	0,0000	0,0000	0,0620	0,0083	0,0016	0,0005
	120	0,9232	0,0000	0,0000	0,0627	0,0112	0,0019	0,0010
	150	0,9203	0,0000	0,0000	0,0632	0,0131	0,0022	0,0012
	180	0,9168	0,0000	0,0000	0,0649	0,0146	0,0024	0,0014
	210	0,9149	0,0000	0,0000	0,0644	0,0164	0,0026	0,0016
	240	0,9100	0,0000	0,0000	0,0670	0,0184	0,0028	0,0018
	270	0,9096	0,0000	0,0000	0,0654	0,0199	0,0030	0,0021
	300	0,9060	0,0000	0,0000	0,0668	0,0217	0,0032	0,0023
	330	0,9059	0,0000	0,0000	0,0649	0,0233	0,0033	0,0026
	360	0,9033	0,0000	0,0000	0,0655	0,0250	0,0036	0,0027
1R Feed I $t = 100,3 \text{ }^\circ\text{C}$	0	0,9888	0,0000	0,0000	0,0084	0,0015	0,0000	0,0013
	14	0,9861	0,0000	0,0000	0,0075	0,0049	0,0014	0,0000
	29	0,9787	0,0000	0,0000	0,0093	0,0091	0,0024	0,0004
	51	0,9701	0,0000	0,0000	0,0106	0,0146	0,0038	0,0008
	82	0,9589	0,0000	0,0000	0,0126	0,0217	0,0048	0,0020
	153	0,9352	0,0000	0,0000	0,0167	0,0369	0,0068	0,0045
	176	0,9307	0,0000	0,0000	0,0155	0,0414	0,0072	0,0052
	197	0,9250	0,0000	0,0000	0,0166	0,0450	0,0075	0,0059
	226	0,9174	0,0000	0,0000	0,0176	0,0503	0,0080	0,0068
	265	0,9077	0,0000	0,0000	0,0192	0,0568	0,0084	0,0080
	292	0,9008	0,0000	0,0000	0,0202	0,0614	0,0088	0,0087
2 Feed II $t = 100,3 \text{ }^\circ\text{C}$	0	0,2098	0,0100	0,7643	0,0152	0,0007	0,0000	0,0000
	20	0,2041	0,0121	0,7657	0,0135	0,0032	0,0014	0,0000
	40	0,2022	0,0124	0,7644	0,0128	0,0057	0,0022	0,0004
	55	0,2000	0,0128	0,7623	0,0141	0,0074	0,0028	0,0006
	102	0,1924	0,0135	0,7612	0,0147	0,0126	0,0043	0,0013
	135	0,1870	0,0138	0,7607	0,0151	0,0159	0,0053	0,0022
	160	0,1824	0,0141	0,7610	0,0151	0,0187	0,0059	0,0028
	192	0,1774	0,0147	0,7606	0,0154	0,0217	0,0067	0,0035
	221	0,1728	0,0149	0,7605	0,0158	0,0244	0,0073	0,0043
	265	0,1658	0,0161	0,7600	0,0157	0,0284	0,0085	0,0054
	295	0,1612	0,0163	0,7602	0,0159	0,0311	0,0087	0,0067
	332	0,1559	0,0167	0,7600	0,0161	0,0343	0,0093	0,0077
	357	0,1524	0,0175	0,7597	0,0162	0,0363	0,0097	0,0084
	400	0,1466	0,0180	0,7592	0,0165	0,0398	0,0103	0,0096

Fortsetzung Tabelle 25.

Versuch	t / Min	Molanteil						
		BuOH	AcOH	BuAc	W	DBE	But	Sonstiges
3 Feed I t = 110,0 °C	0	0,9805	0,0000	0,0000	0,0195	0,0000	0,0000	0,0000
	8	0,9641	0,0000	0,0000	0,0270	0,0069	0,0020	0,0000
	39	0,9411	0,0000	0,0000	0,0307	0,0211	0,0050	0,0020
	71	0,9233	0,0000	0,0000	0,0325	0,0333	0,0072	0,0038
	108	0,8994	0,0000	0,0000	0,0382	0,0471	0,0090	0,0063
	131	0,8864	0,0000	0,0000	0,0401	0,0557	0,0099	0,0080
	158	0,8736	0,0000	0,0000	0,0422	0,0638	0,0107	0,0098
	191	0,8588	0,0000	0,0000	0,0447	0,0732	0,0114	0,0118
	220	0,8496	0,0000	0,0000	0,0445	0,0805	0,0119	0,0135
	249	0,8399	0,0000	0,0000	0,0462	0,0867	0,0122	0,0150
	280	0,8293	0,0000	0,0000	0,0480	0,0934	0,0125	0,0168
	320	0,8169	0,0000	0,0000	0,0500	0,1015	0,0130	0,0185
	368	0,8024	0,0000	0,0000	0,0537	0,1098	0,0136	0,0205
	404	0,7920	0,0000	0,0000	0,0556	0,1165	0,0139	0,0220
	460	0,7797	0,0000	0,0000	0,0580	0,1242	0,0142	0,0239
	534	0,7514	0,0000	0,0000	0,0615	0,1439	0,0145	0,0287
	594	0,7392	0,0000	0,0000	0,0628	0,1524	0,0151	0,0306
	653	0,7281	0,0000	0,0000	0,0640	0,1603	0,0153	0,0323
	716	0,7154	0,0000	0,0000	0,0655	0,1685	0,0160	0,0346
774	0,7044	0,0000	0,0000	0,0668	0,1762	0,0165	0,0362	
834	0,6937	0,0000	0,0000	0,0681	0,1833	0,0169	0,0380	
894	0,6855	0,0000	0,0000	0,0693	0,1886	0,0171	0,0394	
3R Feed I t = 110,4 °C	0	0,9854	0,0000	0,0000	0,0093	0,0037	0,0012	0,0004
	10	0,9761	0,0000	0,0000	0,0095	0,0107	0,0032	0,0005
	20	0,9655	0,0000	0,0000	0,0112	0,0174	0,0048	0,0011
	36	0,9499	0,0000	0,0000	0,0140	0,0268	0,0067	0,0027
	58	0,9296	0,0000	0,0000	0,0173	0,0398	0,0086	0,0046
	76	0,9154	0,0000	0,0000	0,0196	0,0490	0,0097	0,0063
	96	0,8984	0,0000	0,0000	0,0247	0,0584	0,0105	0,0080
	125	0,8785	0,0000	0,0000	0,0281	0,0711	0,0117	0,0105
	156	0,8604	0,0000	0,0000	0,0308	0,0832	0,0125	0,0131
4 Feed II t = 110,3 °C	0	0,1937	0,0088	0,7780	0,0144	0,0032	0,0020	0,0000
	10	0,1814	0,0077	0,7820	0,0110	0,0097	0,0071	0,0012
	25	0,1665	0,0090	0,7825	0,0116	0,0181	0,0092	0,0032
	42	0,1511	0,0104	0,7811	0,0126	0,0263	0,0121	0,0063
	58	0,1386	0,0118	0,7822	0,0107	0,0332	0,0144	0,0091
	74	0,1282	0,0132	0,7809	0,0111	0,0389	0,0160	0,0116
	102	0,1119	0,0157	0,7776	0,0119	0,0476	0,0189	0,0164
	120	0,1029	0,0172	0,7757	0,0122	0,0526	0,0206	0,0189
	151	0,0904	0,0198	0,7713	0,0124	0,0597	0,0237	0,0227
	181	0,0807	0,0216	0,7670	0,0126	0,0656	0,0268	0,0258
	214	0,0717	0,0246	0,7613	0,0126	0,0709	0,0300	0,0288
	241	0,0654	0,0269	0,7561	0,0128	0,0749	0,0329	0,0310
	272	0,0601	0,0289	0,7508	0,0126	0,0785	0,0359	0,0332
	302	0,0554	0,0312	0,7426	0,0156	0,0816	0,0387	0,0349
	331	0,0516	0,0331	0,7369	0,0157	0,0843	0,0416	0,0367
	364	0,0480	0,0357	0,7292	0,0167	0,0872	0,0448	0,0384

Fortsetzung Tabelle 25.

Versuch	t / Min	Molanteil							
		BuOH	AcOH	BuAc	W	DBE	But	Sonstiges	
5  Feed I t = 120,2 °C	0	0,9845	0,0000	0,0000	0,0023	0,0096	0,0030	0,0006	
	11	0,9444	0,0000	0,0000	0,0213	0,0243	0,0074	0,0027	
	21	0,9196	0,0000	0,0000	0,0253	0,0392	0,0104	0,0054	
	30	0,9017	0,0000	0,0000	0,0284	0,0501	0,0122	0,0077	
	40	0,8822	0,0000	0,0000	0,0312	0,0623	0,0138	0,0106	
	50	0,8643	0,0000	0,0000	0,0342	0,0730	0,0153	0,0131	
	63	0,8422	0,0000	0,0000	0,0380	0,0865	0,0167	0,0166	
	77	0,8235	0,0000	0,0000	0,0405	0,0983	0,0179	0,0197	
	91	0,8065	0,0000	0,0000	0,0430	0,1092	0,0186	0,0226	
	105	0,7888	0,0000	0,0000	0,0443	0,1214	0,0194	0,0260	
	120	0,7728	0,0000	0,0000	0,0464	0,1316	0,0203	0,0289	
	147	0,7443	0,0000	0,0000	0,0503	0,1497	0,0218	0,0340	
	174	0,7212	0,0000	0,0000	0,0529	0,1648	0,0228	0,0383	
	204	0,6977	0,0000	0,0000	0,0556	0,1801	0,0237	0,0428	
	234	0,6768	0,0000	0,0000	0,0578	0,1940	0,0246	0,0469	
	266	0,6558	0,0000	0,0000	0,0598	0,2076	0,0260	0,0508	
	296	0,6391	0,0000	0,0000	0,0611	0,2190	0,0266	0,0542	
	326	0,6223	0,0000	0,0000	0,0627	0,2302	0,0273	0,0576	
	1233	0,4202	0,0000	0,0000	0,0743	0,3629	0,0411	0,1014	
	1277	0,4143	0,0000	0,0000	0,0732	0,3677	0,0417	0,1030	
1337	0,4014	0,0000	0,0000	0,0719	0,3771	0,0434	0,1062		
1406	0,3859	0,0000	0,0000	0,0710	0,3888	0,0440	0,1102		
1494	0,3705	0,0000	0,0000	0,0707	0,3987	0,0463	0,1138		
1578	0,3540	0,0000	0,0000	0,0691	0,4110	0,0480	0,1179		
1632	0,3441	0,0000	0,0000	0,0684	0,4172	0,0500	0,1202		
5R  Feed I t = 120,2 °C	0	0,9761	0,0000	0,0000	0,0140	0,0071	0,0023	0,0004	
	6	0,9652	0,0000	0,0000	0,0137	0,0152	0,0049	0,0010	
	16	0,9387	0,0000	0,0000	0,0190	0,0302	0,0086	0,0034	
	27	0,9124	0,0000	0,0000	0,0239	0,0461	0,0114	0,0063	
	36	0,8939	0,0000	0,0000	0,0270	0,0575	0,0129	0,0086	
	51	0,8690	0,0000	0,0000	0,0284	0,0751	0,0150	0,0125	
	67	0,8418	0,0000	0,0000	0,0330	0,0920	0,0166	0,0165	
	82	0,8203	0,0000	0,0000	0,0358	0,1061	0,0178	0,0200	
	102	0,7954	0,0000	0,0000	0,0389	0,1225	0,0190	0,0242	
	121	0,7749	0,0000	0,0000	0,0419	0,1359	0,0197	0,0277	
	140	0,7554	0,0000	0,0000	0,0444	0,1487	0,0205	0,0310	
	6  Feed II t = 120,2 °C	0	0,1793	0,0112	0,7746	0,0153	0,0105	0,0068	0,0022
		10	0,1570	0,0103	0,7822	0,0107	0,0209	0,0135	0,0054
19		0,1339	0,0129	0,7797	0,0115	0,0323	0,0191	0,0105	
28		0,1160	0,0154	0,7755	0,0125	0,0414	0,0234	0,0158	
48		0,0889	0,0205	0,7652	0,0135	0,0558	0,0320	0,0241	
64		0,0749	0,0243	0,7565	0,0130	0,0638	0,0386	0,0289	
78		0,0662	0,0278	0,7481	0,0133	0,0689	0,0439	0,0320	
98		0,0562	0,0326	0,7353	0,0136	0,0749	0,0515	0,0358	
118		0,0489	0,0367	0,7213	0,0164	0,0793	0,0587	0,0388	
149		0,0413	0,0431	0,7034	0,0166	0,0843	0,0684	0,0430	
179		0,0366	0,0484	0,6882	0,0172	0,0875	0,0757	0,0463	
209		0,0333	0,0534	0,6738	0,0178	0,0900	0,0822	0,0494	
241		0,0303	0,0585	0,6600	0,0185	0,0920	0,0882	0,0526	
298		0,0256	0,0679	0,6385	0,0177	0,0947	0,0977	0,0579	
328	0,0245	0,0717	0,6287	0,0183	0,0956	0,1011	0,0602		

**Tabelle 26:** Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der Reaktionskinetik der Nebenreaktionen im Kreislaufrohrreaktor unter Verwendung von Amberlyst 48.

Versuch	t / Min	Molanteil						
		BuOH	AcOH	BuAc	W	DBE	But	Sonstiges
7  Feed I t = 100,3 °C	0	0,9854	0,0000	0,0000	0,0137	0,0009	0,0000	0,0000
	10	0,9863	0,0000	0,0000	0,0093	0,0033	0,0010	0,0000
	21	0,9817	0,0000	0,0000	0,0100	0,0063	0,0017	0,0002
	36	0,9754	0,0000	0,0000	0,0111	0,0104	0,0026	0,0005
	53	0,9682	0,0000	0,0000	0,0126	0,0149	0,0036	0,0008
	84	0,9564	0,0000	0,0000	0,0142	0,0225	0,0049	0,0021
	105	0,9479	0,0000	0,0000	0,0168	0,0270	0,0056	0,0028
	132	0,9384	0,0000	0,0000	0,0182	0,0332	0,0064	0,0038
	157	0,9305	0,0000	0,0000	0,0194	0,0384	0,0070	0,0047
	175	0,9250	0,0000	0,0000	0,0204	0,0418	0,0074	0,0054
7R  Feed I t = 100,3 °C	0	0,9897	0,0000	0,0000	0,0092	0,0011	0,0000	0,0000
	12	0,9870	0,0000	0,0000	0,0069	0,0047	0,0015	0,0000
	24	0,9804	0,0000	0,0000	0,0079	0,0088	0,0025	0,0004
	44	0,9711	0,0000	0,0000	0,0093	0,0149	0,0039	0,0009
	67	0,9605	0,0000	0,0000	0,0107	0,0216	0,0052	0,0020
	94	0,9495	0,0000	0,0000	0,0125	0,0287	0,0063	0,0031
	113	0,9424	0,0000	0,0000	0,0135	0,0333	0,0069	0,0038
	150	0,9295	0,0000	0,0000	0,0158	0,0417	0,0077	0,0053
7RR  Feed I t = 100,4 °C	0	0,9878	0,0000	0,0000	0,0106	0,0017	0,0000	0,0000
	9	0,9878	0,0000	0,0000	0,0069	0,0041	0,0013	0,0000
	21	0,9827	0,0000	0,0000	0,0074	0,0076	0,0021	0,0003
	35	0,9761	0,0000	0,0000	0,0084	0,0118	0,0031	0,0006
	50	0,9699	0,0000	0,0000	0,0095	0,0159	0,0039	0,0009
	69	0,9620	0,0000	0,0000	0,0108	0,0210	0,0048	0,0015
	108	0,9465	0,0000	0,0000	0,0131	0,0308	0,0063	0,0032
	152	0,9314	0,0000	0,0000	0,0156	0,0408	0,0074	0,0049
8  Feed I t = 100,5 °C	0	0,9908	0,0000	0,0000	0,0062	0,0022	0,0007	0,0000
	9	0,9887	0,0000	0,0000	0,0051	0,0047	0,0015	0,0000
	21	0,9823	0,0000	0,0000	0,0058	0,0089	0,0026	0,0004
	35	0,9754	0,0000	0,0000	0,0068	0,0134	0,0036	0,0007
	49	0,9683	0,0000	0,0000	0,0079	0,0181	0,0045	0,0012
	72	0,9583	0,0000	0,0000	0,0093	0,0248	0,0056	0,0019
	92	0,9501	0,0000	0,0000	0,0105	0,0299	0,0064	0,0030
	119	0,9392	0,0000	0,0000	0,0122	0,0371	0,0073	0,0042
	160	0,9247	0,0000	0,0000	0,0144	0,0468	0,0082	0,0059
	183	0,9171	0,0000	0,0000	0,0157	0,0516	0,0088	0,0068
9  Feed II t = 100,5 °C	0	0,1982	0,0056	0,7874	0,0061	0,0017	0,0009	0,0000
	10	0,1926	0,0051	0,7894	0,0049	0,0052	0,0025	0,0003
	27	0,1826	0,0059	0,7885	0,0055	0,0111	0,0050	0,0014
	44	0,1733	0,0063	0,7890	0,0059	0,0166	0,0068	0,0021
	68	0,1617	0,0075	0,7883	0,0067	0,0232	0,0087	0,0038
	110	0,1432	0,0085	0,7884	0,0072	0,0339	0,0112	0,0076
	142	0,1316	0,0096	0,7874	0,0078	0,0406	0,0128	0,0102
	166	0,1235	0,0106	0,7868	0,0080	0,0453	0,0138	0,0121
	183	0,1186	0,0107	0,7866	0,0079	0,0483	0,0144	0,0134

Fortsetzung Tabelle 26.

Versuch	t / Min	Molanteil						
		BuOH	AcOH	BuAc	W	DBE	But	Sonstiges
10 Feed IV t = 100,3 °C	0	0,9379	0,0000	0,0000	0,0617	0,0004	0,0000	0,0000
	8	0,9378	0,0000	0,0000	0,0611	0,0009	0,0002	0,0000
	18	0,9365	0,0000	0,0000	0,0614	0,0017	0,0004	0,0000
	33	0,9342	0,0000	0,0000	0,0623	0,0029	0,0006	0,0000
	50	0,9326	0,0000	0,0000	0,0625	0,0041	0,0008	0,0000
	72	0,9300	0,0000	0,0000	0,0630	0,0056	0,0011	0,0004
	91	0,9282	0,0000	0,0000	0,0632	0,0069	0,0013	0,0004
	116	0,9254	0,0000	0,0000	0,0639	0,0085	0,0015	0,0007
	142	0,9230	0,0000	0,0000	0,0639	0,0101	0,0018	0,0012
	165	0,9209	0,0000	0,0000	0,0644	0,0115	0,0019	0,0014
178	0,9198	0,0000	0,0000	0,0644	0,0123	0,0020	0,0014	
11 Feed I t = 110,3 °C	0	0,9861	0,0000	0,0000	0,0083	0,0042	0,0014	0,0000
	8	0,9754	0,0000	0,0000	0,0076	0,0123	0,0040	0,0007
	24	0,9536	0,0000	0,0000	0,0107	0,0257	0,0072	0,0027
	42	0,9327	0,0000	0,0000	0,0140	0,0387	0,0095	0,0050
	62	0,9116	0,0000	0,0000	0,0170	0,0523	0,0113	0,0078
	83	0,8930	0,0000	0,0000	0,0197	0,0642	0,0125	0,0106
	109	0,8726	0,0000	0,0000	0,0229	0,0773	0,0136	0,0136
	134	0,8542	0,0000	0,0000	0,0258	0,0890	0,0145	0,0165
	156	0,8398	0,0000	0,0000	0,0276	0,0988	0,0150	0,0190
	179	0,8265	0,0000	0,0000	0,0294	0,1075	0,0155	0,0212
12 Feed II t = 110,6 °C	0	0,1932	0,0074	0,7843	0,0082	0,0040	0,0025	0,0004
	10	0,1769	0,0073	0,7869	0,0070	0,0129	0,0072	0,0019
	19	0,1624	0,0082	0,7867	0,0076	0,0207	0,0104	0,0039
	33	0,1451	0,0096	0,7857	0,0083	0,0299	0,0138	0,0076
	52	0,1261	0,0114	0,7841	0,0088	0,0402	0,0172	0,0122
	81	0,1029	0,0142	0,7783	0,0098	0,0528	0,0218	0,0203
	108	0,0867	0,0170	0,7736	0,0103	0,0621	0,0261	0,0242
	198	0,0576	0,0256	0,7519	0,0111	0,0793	0,0398	0,0346
	13	0	0,9748	0,0000	0,0000	0,0140	0,0078	0,0029
Feed I t = 120,3 °C	6	0,9600	0,0000	0,0000	0,0131	0,0189	0,0063	0,0016
	16	0,9300	0,0000	0,0000	0,0179	0,0369	0,0103	0,0049
	27	0,9018	0,0000	0,0000	0,0223	0,0540	0,0133	0,0086
	42	0,8683	0,0000	0,0000	0,0273	0,0746	0,0162	0,0136
	58	0,8351	0,0000	0,0000	0,0317	0,0959	0,0180	0,0193
	74	0,8089	0,0000	0,0000	0,0350	0,1125	0,0197	0,0240
	93	0,7813	0,0000	0,0000	0,0384	0,1301	0,0212	0,0291
	114	0,7549	0,0000	0,0000	0,0416	0,1471	0,0222	0,0341
	134	0,7346	0,0000	0,0000	0,0440	0,1603	0,0231	0,0380
	169	0,7023	0,0000	0,0000	0,0478	0,1810	0,0246	0,0444
	201	0,6790	0,0000	0,0000	0,0505	0,1960	0,0254	0,0490
14 Feed II t = 120,3 °C	0	0,1852	0,0117	0,7755	0,0132	0,0078	0,0055	0,0011
	8	0,1611	0,0106	0,7799	0,0104	0,0200	0,0128	0,0051
	18	0,1347	0,0133	0,7765	0,0114	0,0334	0,0195	0,0112
	28	0,1133	0,0160	0,7712	0,0121	0,0444	0,0251	0,0178
	43	0,0906	0,0200	0,7616	0,0127	0,0569	0,0331	0,0252
	59	0,0733	0,0241	0,7488	0,0131	0,0673	0,0419	0,0315
	91	0,0533	0,0321	0,7222	0,0142	0,0798	0,0589	0,0395
	111	0,0469	0,0361	0,7071	0,0152	0,0845	0,0670	0,0432
	136	0,0411	0,0413	0,6883	0,0163	0,0886	0,0773	0,0472
	157	0,0376	0,0448	0,6761	0,0169	0,0909	0,0836	0,0501

Tabelle 27: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der Reaktionskinetik der Nebenreaktionen im Kreislaufrohrreaktor unter Verwendung von Amberlyst 46.

Versuch	t / Min	Molanteil						
		BuOH	AcOH	BuAc	W	DBE	But	Sonstiges
15 Feed I t = 100,5 °C	0	0,9992	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0007
	9	0,9998	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000
	22	0,9995	0,0000	0,0000	0,0000	0,0005	0,0000	0,0000
	42	0,9991	0,0000	0,0000	0,0000	0,0009	0,0000	0,0000
	57	0,9987	0,0000	0,0000	0,0000	0,0013	0,0000	0,0000
	74	0,9965	0,0000	0,0000	0,0019	0,0016	0,0000	0,0000
	100	0,9956	0,0000	0,0000	0,0023	0,0021	0,0000	0,0000
	125	0,9947	0,0000	0,0000	0,0027	0,0026	0,0000	0,0000
	151	0,9938	0,0000	0,0000	0,0032	0,0030	0,0000	0,0000
	181	0,9928	0,0000	0,0000	0,0036	0,0036	0,0000	0,0000
15R Feed I t = 100,5 °C	0	0,9999	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000
	8	0,9998	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000
	18	0,9995	0,0000	0,0000	0,0000	0,0005	0,0000	0,0000
	34	0,9992	0,0000	0,0000	0,0000	0,0008	0,0000	0,0000
	84	0,9957	0,0000	0,0000	0,0023	0,0019	0,0000	0,0000
	105	0,9949	0,0000	0,0000	0,0027	0,0024	0,0000	0,0000
	134	0,9938	0,0000	0,0000	0,0033	0,0029	0,0000	0,0000
	158	0,9924	0,0000	0,0000	0,0042	0,0034	0,0000	0,0000
	180	0,9918	0,0000	0,0000	0,0044	0,0038	0,0000	0,0000
16 Feed II t = 100,5 °C	0	0,2032	0,0000	0,7965	0,0000	0,0004	0,0000	0,0000
	8	0,2021	0,0000	0,7971	0,0000	0,0008	0,0000	0,0000
	21	0,2006	0,0031	0,7949	0,0000	0,0015	0,0000	0,0000
	39	0,1995	0,0033	0,7950	0,0000	0,0022	0,0000	0,0000
	54	0,1986	0,0036	0,7922	0,0027	0,0029	0,0000	0,0000
	69	0,1977	0,0038	0,7923	0,0030	0,0033	0,0000	0,0000
	91	0,1967	0,0040	0,7919	0,0035	0,0039	0,0000	0,0000
	128	0,1957	0,0044	0,7911	0,0039	0,0049	0,0000	0,0000
	154	0,1945	0,0047	0,7910	0,0042	0,0056	0,0000	0,0000
	183	0,1929	0,0053	0,7901	0,0047	0,0063	0,0006	0,0001
17 Feed III t = 100,4 °C	0	0,0023	0,0000	0,9977	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	12	0,0030	0,0050	0,9911	0,0000	0,0000	0,0009	0,0000
	32	0,0033	0,0069	0,9873	0,0000	0,0002	0,0022	0,0000
	63	0,0037	0,0100	0,9834	0,0000	0,0004	0,0026	0,0000
	93	0,0039	0,0115	0,9809	0,0000	0,0006	0,0031	0,0000
	124	0,0036	0,0130	0,9791	0,0000	0,0007	0,0036	0,0000
	156	0,0042	0,0143	0,9767	0,0000	0,0008	0,0039	0,0000
	177	0,0042	0,0149	0,9758	0,0000	0,0008	0,0042	0,0000
17R Feed III t = 100,5 °C	0	0,0044	0,0042	0,9914	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	9	0,0058	0,0051	0,9888	0,0000	0,0001	0,0003	0,0000
	23	0,0051	0,0057	0,9886	0,0000	0,0001	0,0005	0,0000
	46	0,0051	0,0062	0,9878	0,0000	0,0002	0,0008	0,0000
	69	0,0051	0,0071	0,9866	0,0000	0,0002	0,0010	0,0000
	102	0,0051	0,0074	0,9859	0,0000	0,0004	0,0013	0,0000
	133	0,0052	0,0079	0,9850	0,0000	0,0004	0,0015	0,0000
	180	0,0050	0,0086	0,9839	0,0000	0,0006	0,0019	0,0000

Fortsetzung Tabelle 27.

Versuch	t / Min	Molanteil						
		BuOH	AcOH	BuAc	W	DBE	But	Sonstiges
18 Feed I t = 110,4 °C	0	0,9997	0,0000	0,0000	0,0000	0,0003	0,0000	0,0000
	8	0,9993	0,0000	0,0000	0,0000	0,0007	0,0000	0,0000
	18	0,9987	0,0000	0,0000	0,0000	0,0013	0,0000	0,0000
	30	0,9950	0,0000	0,0000	0,0030	0,0020	0,0000	0,0000
	45	0,9939	0,0000	0,0000	0,0033	0,0029	0,0000	0,0000
	65	0,9921	0,0000	0,0000	0,0040	0,0039	0,0000	0,0000
	90	0,9897	0,0000	0,0000	0,0050	0,0052	0,0000	0,0000
	117	0,9872	0,0000	0,0000	0,0062	0,0066	0,0000	0,0000
	145	0,9849	0,0000	0,0000	0,0071	0,0080	0,0000	0,0000
	177	0,9821	0,0000	0,0000	0,0084	0,0095	0,0000	0,0000
19 Feed II t = 110,4 °C	0	0,2015	0,0000	0,7950	0,0029	0,0006	0,0000	0,0000
	9	0,2002	0,0032	0,7921	0,0030	0,0013	0,0001	0,0000
	21	0,1985	0,0037	0,7914	0,0035	0,0025	0,0003	0,0000
	34	0,1969	0,0041	0,7912	0,0037	0,0036	0,0004	0,0000
	51	0,1952	0,0047	0,7902	0,0045	0,0048	0,0006	0,0000
	71	0,1934	0,0051	0,7893	0,0053	0,0061	0,0007	0,0000
	97	0,1906	0,0061	0,7890	0,0058	0,0077	0,0009	0,0000
	122	0,1887	0,0061	0,7889	0,0062	0,0091	0,0010	0,0000
	154	0,1860	0,0068	0,7881	0,0073	0,0107	0,0011	0,0000
	184	0,1834	0,0075	0,7882	0,0075	0,0123	0,0012	0,0000
20 Feed III t = 110,3 °C	0	0,0061	0,0061	0,9878	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	8	0,0070	0,0074	0,9850	0,0000	0,0001	0,0005	0,0000
	23	0,0069	0,0082	0,9837	0,0000	0,0003	0,0009	0,0000
	45	0,0068	0,0092	0,9820	0,0000	0,0005	0,0016	0,0000
	74	0,0066	0,0105	0,9799	0,0000	0,0007	0,0023	0,0000
	108	0,0064	0,0116	0,9781	0,0000	0,0009	0,0030	0,0000
	147	0,0063	0,0124	0,9764	0,0000	0,0012	0,0037	0,0000
	180	0,0062	0,0134	0,9749	0,0000	0,0013	0,0042	0,0000
21 Feed I t = 120,3 °C	0	0,9984	0,0000	0,0000	0,0000	0,0008	0,0000	0,0007
	7	0,9966	0,0000	0,0000	0,0019	0,0015	0,0000	0,0000
	18	0,9935	0,0000	0,0000	0,0033	0,0031	0,0000	0,0000
	28	0,9910	0,0000	0,0000	0,0044	0,0047	0,0000	0,0000
	46	0,9868	0,0000	0,0000	0,0062	0,0070	0,0000	0,0000
	69	0,9814	0,0000	0,0000	0,0086	0,0100	0,0000	0,0000
	121	0,9706	0,0000	0,0000	0,0131	0,0163	0,0000	0,0000
	147	0,9651	0,0000	0,0000	0,0156	0,0192	0,0000	0,0000
	178	0,9595	0,0000	0,0000	0,0181	0,0224	0,0000	0,0000
22 Feed II t = 120,3 °C	0	0,2004	0,0032	0,7930	0,0023	0,0011	0,0000	0,0000
	8	0,1985	0,0040	0,7915	0,0033	0,0024	0,0003	0,0000
	19	0,1954	0,0045	0,7907	0,0044	0,0044	0,0006	0,0000
	31	0,1921	0,0054	0,7900	0,0051	0,0064	0,0010	0,0000
	45	0,1891	0,0061	0,7891	0,0061	0,0084	0,0012	0,0000
	60	0,1859	0,0068	0,7888	0,0067	0,0104	0,0015	0,0000
	84	0,1817	0,0077	0,7878	0,0078	0,0132	0,0018	0,0000
	104	0,1783	0,0087	0,7866	0,0088	0,0154	0,0020	0,0003
	131	0,1739	0,0097	0,7858	0,0096	0,0182	0,0024	0,0004
	166	0,1685	0,0109	0,7850	0,0106	0,0217	0,0027	0,0005
	185	0,1659	0,0115	0,7842	0,0114	0,0234	0,0029	0,0006

Fortsetzung Tabelle 27.

Versuch	t / Min	Molanteil						
		BuOH	AcOH	BuAc	W	DBE	But	Sonstiges
23	0	0,0065	0,0059	0,9875	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	7	0,0075	0,0079	0,9835	0,0000	0,0002	0,0009	0,0000
Feed III t = 120,2 °C	17	0,0075	0,0091	0,9814	0,0000	0,0004	0,0016	0,0000
	36	0,0074	0,0112	0,9779	0,0000	0,0007	0,0029	0,0000
	59	0,0072	0,0129	0,9748	0,0000	0,0010	0,0040	0,0000
	88	0,0069	0,0149	0,9713	0,0000	0,0014	0,0055	0,0000
	116	0,0068	0,0163	0,9685	0,0000	0,0017	0,0067	0,0000
	147	0,0066	0,0181	0,9652	0,0000	0,0020	0,0081	0,0000
	177	0,0064	0,0194	0,9626	0,0000	0,0023	0,0094	0,0000

## B.2 Batchreaktorexperimente

Die Ergebnisse der heterogen katalysierten Reaktionskinetikexperimente der Nebenreaktionen im Batchreaktor sind in Abbildungen 71, 72 und 73 dargestellt. Dabei zeigt Abbildung 71 die Ergebnisse mit einem Startfeed aus reinem Butanol, Abbildung 72 die mit reinem Butylacetat und Abbildung 73 die mit einer äquimolaren Mischung aus Dibutylether und Wasser (Essigsäure als Lösungsvermittler).

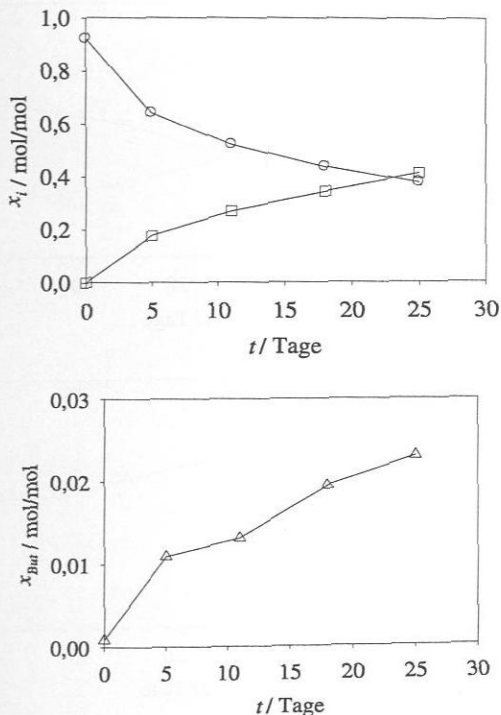


Abbildung 71: Konzentrationsverläufe von BuOH, DBE und But im Batchreaktor. (Symbole) Experimentelle Ergebnisse und (-) Ausgleichskurven. (○) BuOH, (□) DBE, (△) But. 110 °C, Startfeed: reines BuOH.

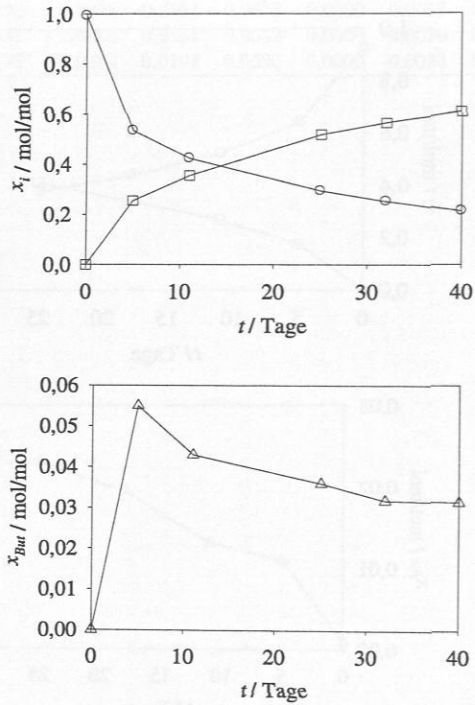


Abbildung 72: Konzentrationsverläufe von BuAc, AcOH und But im Batchreaktor. (Symbole) Experimentelle Ergebnisse und (-) Ausgleichskurven. (○) BuAc, (□) AcOH, (△) But. 110 °C, Startfeed: reines BuAc.

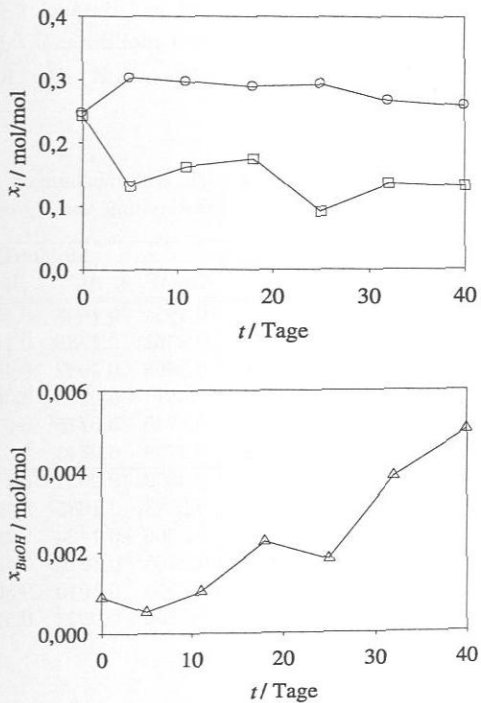


Abbildung 73: Konzentrationsverläufe von DBE, W und BuOH im Batchreaktor. (Symbole) Experimentelle Ergebnisse und (-) Ausgleichskurven. (o) DBE, ( $\square$ ) W, ( $\triangle$ ) BuOH. 110 °C, Startfeed: äquimolare Mischung aus Dibutylether und Wasser.

### B.3 Rieselbettreaktorexperimente

#### Hauptreaktion

Die Ergebnisse der heterogen katalysierten Reaktionskinetikexperimente der Veresterungsreaktion zur Butylacetat im Rieselbettreaktor sind für den Katalysator Purolite CT269 (19 Experimente) in Tabelle 28 und für Amberlyst 46 (7 Experimente) in Tabelle 29 dargestellt. Dabei sind Feed I: 0,40 mol/mol Butanol, 0,40 mol/mol Butylacetat, 0,20 mol/mol Essigsäure und Feed II: 0,15 mol/mol Butanol, 0,50 mol/mol Butylacetat, 0,35 mol/mol Essigsäure. Die Experimente, die mit „R“ oder „RR“ gekennzeichnet sind, sind Reproduktionsversuche.

**Tabelle 28:** Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der Veresterungskinetik im Rieselbettreaktor unter Verwendung von Purolite CT269.

Versuch	$m_{tr,Kat}$ / g	Molanteil			
		BuOH	AC	BuAc	W
1	0,0	0,3954	0,1997	0,4020	0,0029
Feed I	41,0	0,3361	0,1389	0,4621	0,0629
$t = 100,6 \text{ }^\circ\text{C}$	82,0	0,3063	0,1087	0,4914	0,0936
$\dot{m} = 82 \text{ g/min}$	123,0	0,2871	0,0903	0,5091	0,1135
$\dot{w}_L = 3,2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	184,5	0,2745	0,0775	0,5224	0,1255
	246,0	0,2709	0,0743	0,5268	0,1279
2	0,0	0,3952	0,2021	0,4027	0,0000
Feed I	41,0	0,3623	0,1685	0,4365	0,0326
$t = 101,0 \text{ }^\circ\text{C}$	82,0	0,3366	0,1424	0,4622	0,0588
$\dot{m} = 177 \text{ g/min}$	123,0	0,3155	0,1216	0,4832	0,0797
$\dot{w}_L = 6,8 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	184,5	0,2953	0,1010	0,5032	0,1005
	246,0	0,2866	0,0924	0,5111	0,1099

#### Nebenreaktionen im Rieselbettreaktor

Die Ergebnisse der heterogen katalysierten Reaktionskinetikexperimente der Nebenreaktionen im Rieselbettreaktor sind für den Katalysator Purolite CT269 (13 Experimente) in Tabelle 30 und für Amberlyst 46 (2 Experimente) in Tabelle 31 dargestellt. Dabei sind Feed I: reines Butanol und Feed II: 0,20 mol/mol Butanol, 0,80 mol/mol Butylacetat. Die Experimente, die mit „R“ gekennzeichnet sind, sind Reproduktionsversuche. Dabei stellt „Sonstiges“ die Summe der Molanteile der Nebenprodukte *sek*-Butanol, *sek*-Butylacetat und *sek*-Butyl-*n*-Butylether, die sich in äußerst geringen Mengen bilden, dar.

Fortsetzung Tabelle 28.

Versuch	$m_{tr,Kat}$ / g	Molanteil			
		BuOH	AC	BuAc	W
3	0,0	0,1445	0,3525	0,5030	0,0000
Feed II	41,0	0,1150	0,3216	0,5329	0,0305
$t = 101,0 \text{ } ^\circ\text{C}$	82,0	0,0944	0,3006	0,5543	0,0507
$\dot{m} = 205 \text{ g/min}$	123,0	0,0785	0,2858	0,5692	0,0664
$\dot{w}_L = 7,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	184,5	0,0648	0,2722	0,5833	0,0797
	246,0	0,0594	0,2666	0,5890	0,0851
4	0,0	0,3953	0,2019	0,4028	0,0000
Feed I	41,0	0,2854	0,0916	0,5129	0,1101
$t = 110,2 \text{ } ^\circ\text{C}$	82,0	0,2691	0,0758	0,5287	0,1264
$\dot{m} = 28 \text{ g/min}$	123,0	0,2650	0,0714	0,5328	0,1307
$\dot{w}_L = 1,1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	184,5	0,2639	0,0704	0,5362	0,1295
	246,0	0,2640	0,0691	0,5407	0,1263
5	0,0	0,3956	0,1991	0,4025	0,0028
Feed I	41,0	0,3243	0,1277	0,4742	0,0738
$t = 110,3 \text{ } ^\circ\text{C}$	82,0	0,2929	0,0967	0,5041	0,1063
$\dot{m} = 77 \text{ g/min}$	123,0	0,2800	0,0812	0,5178	0,1209
$\dot{w}_L = 3,1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	184,5	0,2693	0,0727	0,5277	0,1302
	246,0	0,2673	0,0702	0,5304	0,1320
5R	0,0	0,3961	0,2006	0,4010	0,0024
Feed I	41,0	0,3198	0,1241	0,4775	0,0786
$t = 110,6 \text{ } ^\circ\text{C}$	82,0	0,2903	0,0946	0,5062	0,1089
$\dot{m} = 77 \text{ g/min}$	123,0	0,2757	0,0796	0,5207	0,1240
$\dot{w}_L = 3,1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	184,5	0,2679	0,0723	0,5277	0,1322
	246,0	0,2662	0,0706	0,5300	0,1333
5RR	1. Profilprobenahme				
Feed I	0,0	0,3979	0,1995	0,3998	0,0027
$t = 110,3 \text{ } ^\circ\text{C}$	41,0	0,3228	0,1237	0,4765	0,0770
$\dot{m} = 78 \text{ g/min}$	82,0	0,2937	0,0944	0,5047	0,1072
$\dot{w}_L = 3,1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	123,0	0,2794	0,0810	0,5181	0,1216
	184,5	0,2706	0,0721	0,5266	0,1306
	246,0	0,2690	0,0700	0,5296	0,1313
	2. Profilprobenahme				
	0,0	0,3978	0,1999	0,3995	0,0028
	41,0	0,3212	0,1225	0,4779	0,0784
	82,0	0,2924	0,0938	0,5060	0,1078
	123,0	0,2786	0,0801	0,5191	0,1223
	184,5	0,2702	0,0719	0,5272	0,1307
	246,0	0,2687	0,0703	0,5298	0,1313
	3. Profilprobenahme				
	0,0	0,3976	0,1999	0,3997	0,0028
	41,0	0,3210	0,1219	0,4781	0,0789
	82,0	0,2923	0,0937	0,5062	0,1078
	123,0	0,2788	0,0804	0,5188	0,1220
	184,5	0,2702	0,0719	0,5277	0,1302
	246,0	0,2685	0,0707	0,5294	0,1313

Fortsetzung Tabelle 28.

Versuch	$m_{tr,Kat}$ / g	Molanteil			
		BuOH	AC	BuAc	W
4. Profilprobenahme					
	0,0	0,3976	0,1998	0,3995	0,0031
	41,0	0,3197	0,1216	0,4782	0,0805
	82,0	0,2920	0,0934	0,5063	0,1083
	123,0	0,2783	0,0801	0,5187	0,1229
	184,5	0,2702	0,0723	0,5269	0,1306
	246,0	0,2684	0,0705	0,5296	0,1315
6	0,0	0,3983	0,1972	0,4045	0,0000
Feed I	41,0	0,3407	0,1389	0,4634	0,0570
$t = 111,0\text{ }^\circ\text{C}$	82,0	0,3082	0,1072	0,4939	0,0907
$\dot{m} = 127\text{ g/min}$	123,0	0,2899	0,0895	0,5112	0,1094
$\dot{w}_L = 5,0\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	184,5	0,2768	0,0768	0,5232	0,1233
	246,0	0,2722	0,0735	0,5258	0,1285
7	0,0	0,3983	0,1966	0,4051	0,0000
Feed I	41,0	0,3549	0,1532	0,4482	0,0436
$t = 110,5\text{ }^\circ\text{C}$	82,0	0,3245	0,1229	0,4775	0,0752
$\dot{m} = 177\text{ g/min}$	123,0	0,3030	0,1012	0,4992	0,0965
$\dot{w}_L = 7,0\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	184,5	0,2861	0,0841	0,5150	0,1147
	246,0	0,2795	0,0780	0,5220	0,1205
8	0,0	0,3973	0,1971	0,4057	0,0000
Feed I	41,0	0,3646	0,1635	0,4381	0,0338
$t = 110,5\text{ }^\circ\text{C}$	82,0	0,3391	0,1380	0,4632	0,0596
$\dot{m} = 252\text{ g/min}$	123,0	0,3176	0,1166	0,4841	0,0818
$\dot{w}_L = 10,0\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	184,5	0,2978	0,0969	0,5035	0,1018
	246,0	0,2885	0,0875	0,5129	0,1111
9	0,0	0,3955	0,2007	0,4027	0,0011
Feed I	41,0	0,3766	0,1813	0,4224	0,0197
$t = 111,4\text{ }^\circ\text{C}$	82,0	0,3569	0,1645	0,4416	0,0370
$\dot{m} = 483\text{ g/min}$	123,0	0,3454	0,1491	0,4546	0,0509
$\dot{w}_L = 19,2\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	184,5	0,3243	0,1281	0,4764	0,0711
	246,0	0,3118	0,1156	0,4889	0,0837
10	0,0	0,1448	0,3521	0,5030	0,0000
Feed II	41,0	0,0941	0,3002	0,5547	0,0510
$t = 110,4\text{ }^\circ\text{C}$	82,0	0,0719	0,2778	0,5768	0,0735
$\dot{m} = 127\text{ g/min}$	123,0	0,0584	0,2664	0,5909	0,0844
$\dot{w}_L = 4,7\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	184,5	0,0525	0,2595	0,5963	0,0918
	246,0	0,0507	0,2578	0,5981	0,0934
11	0,0	0,1443	0,3521	0,5035	0,0000
Feed II	41,0	0,1044	0,3120	0,5442	0,0394
$t = 110,9\text{ }^\circ\text{C}$	82,0	0,0813	0,2890	0,5667	0,0630
$\dot{m} = 192\text{ g/min}$	123,0	0,0677	0,2750	0,5806	0,0766
$\dot{w}_L = 7,1\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	184,5	0,0563	0,2644	0,5915	0,0878
	246,0	0,0530	0,2605	0,5949	0,0915

Fortsetzung Tabelle 28.

Versuch	$m_{tr,Kat}$ / g	Molanteil			
		BuOH	AC	BuAc	W
11R	0,0	0,1445	0,3519	0,5036	0,0000
Feed II	41,0	0,1008	0,3078	0,5486	0,0429
$t = 111,3 \text{ }^\circ\text{C}$	82,0	0,0793	0,2864	0,5692	0,0651
$\dot{m} = 178 \text{ g/min}$	123,0	0,0656	0,2731	0,5826	0,0787
$\dot{w}_L = 6,5 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	184,5	0,0549	0,2625	0,5939	0,0888
	246,0	0,0519	0,2599	0,5980	0,0901
12	0,0	0,1444	0,3517	0,5039	0,0000
Feed II	41,0	0,1123	0,3198	0,5361	0,0318
$t = 110,9 \text{ }^\circ\text{C}$	82,0	0,0900	0,2972	0,5584	0,0544
$\dot{m} = 251 \text{ g/min}$	123,0	0,0750	0,2821	0,5735	0,0694
$\dot{w}_L = 9,2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	184,5	0,0612	0,2695	0,5879	0,0814
	246,0	0,0573	0,2644	0,5908	0,0875
13	0,0	0,3950	0,2021	0,4029	0,0000
Feed I	41,0	0,2887	0,0954	0,5078	0,1080
$t = 120,4 \text{ }^\circ\text{C}$	82,0	0,2677	0,0745	0,5312	0,1266
$\dot{m} = 29 \text{ g/min}$	123,0	0,2634	0,0698	0,5353	0,1315
$\dot{w}_L = 1,2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	184,5	0,2626	0,0686	0,5390	0,1298
	246,0	0,2622	0,0658	0,5506	0,1214
14	0,0	0,3957	0,1990	0,4024	0,0029
Feed I	41,0	0,3092	0,1122	0,4887	0,0899
$t = 120,3 \text{ }^\circ\text{C}$	82,0	0,2807	0,0841	0,5161	0,1191
$\dot{m} = 76 \text{ g/min}$	123,0	0,2709	0,0739	0,5246	0,1307
$\dot{w}_L = 3,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	184,5	0,2657	0,0691	0,5309	0,1342
	246,0	0,2654	0,0686	0,5321	0,1340
15	0,0	0,3956	0,2019	0,4025	0,0000
Feed I	41,0	0,3399	0,1458	0,4589	0,0554
$t = 120,6 \text{ }^\circ\text{C}$	82,0	0,3041	0,1104	0,4932	0,0924
$\dot{m} = 175 \text{ g/min}$	123,0	0,2855	0,0913	0,5121	0,1111
$\dot{w}_L = 7,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	184,5	0,2723	0,0783	0,5253	0,1241
	246,0	0,2687	0,0745	0,5288	0,1281
16	0,0	0,1444	0,3520	0,5036	0,0000
Feed II	41,0	0,0957	0,3034	0,5530	0,0479
$t = 120,5 \text{ }^\circ\text{C}$	82,0	0,0712	0,2792	0,5763	0,0733
$\dot{m} = 186 \text{ g/min}$	123,0	0,0601	0,2670	0,5873	0,0855
$\dot{w}_L = 7,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	184,5	0,0525	0,2598	0,5952	0,0925
	246,0	0,0509	0,2583	0,5966	0,0943

Tabelle 29: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der Veresterungskinetik im Rieselfbettreaktor unter Verwendung von Amberlyst 46.

Versuch	$m_{tr,Kat}$ / g	Molanteil			
		BuOH	AC	BuAc	W
17	0,0	0,3968	0,1982	0,4050	0,0000
Feed I	42,2	0,3621	0,1639	0,4404	0,0336
$t = 100,5 \text{ } ^\circ\text{C}$	84,4	0,3426	0,1450	0,4594	0,0531
$\dot{m} = 177 \text{ g/min}$	126,6	0,3261	0,1287	0,4757	0,0695
$\dot{w}_L = 6,8 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	189,9	0,3046	0,1070	0,4977	0,0908
	253,2	0,2938	0,0966	0,5083	0,1013
18	0,0	0,3937	0,1976	0,4044	0,0043
Feed I	42,2	0,2873	0,0913	0,5131	0,1083
$t = 109,9 \text{ } ^\circ\text{C}$	84,4	0,2682	0,0721	0,5320	0,1277
$\dot{m} = 25 \text{ g/min}$	126,6	0,2647	0,0687	0,5364	0,1303
$\dot{w}_L = 1,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	189,9	0,2640	0,0680	0,5371	0,1310
	253,2	0,2639	0,0673	0,5401	0,1286
19	0,0	0,3937	0,1987	0,4038	0,0037
Feed I	42,2	0,3420	0,1472	0,4579	0,0529
$t = 110,2 \text{ } ^\circ\text{C}$	84,4	0,3132	0,1189	0,4863	0,0816
$\dot{m} = 127 \text{ g/min}$	126,6	0,2944	0,1001	0,5042	0,1013
$\dot{w}_L = 5,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	189,9	0,2772	0,0829	0,5229	0,1169
	253,2	0,2699	0,0755	0,5301	0,1245
20	0,0	0,3934	0,1998	0,4038	0,0030
Feed I	42,2	0,3502	0,1558	0,4492	0,0448
$t = 110,4 \text{ } ^\circ\text{C}$	84,4	0,3266	0,1322	0,4727	0,0685
$\dot{m} = 177 \text{ g/min}$	126,6	0,3084	0,1145	0,4908	0,0862
$\dot{w}_L = 7,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	189,9	0,2874	0,0934	0,5121	0,1071
	253,2	0,2781	0,0838	0,5221	0,1160
20R	0,0	0,3959	0,1990	0,4051	0,0000
Feed I	42,2	0,3534	0,1562	0,4484	0,0421
$t = 110,3 \text{ } ^\circ\text{C}$	84,4	0,3285	0,1314	0,4733	0,0667
$\dot{m} = 177 \text{ g/min}$	126,6	0,3102	0,1131	0,4915	0,0852
$\dot{w}_L = 7,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	189,9	0,2898	0,0927	0,5123	0,1052
	253,2	0,2801	0,0833	0,5223	0,1143
21	0,0	0,3933	0,2003	0,4035	0,0028
Feed I	42,2	0,3615	0,1679	0,4371	0,0335
$t = 110,0 \text{ } ^\circ\text{C}$	84,4	0,3399	0,1461	0,4594	0,0546
$\dot{m} = 252 \text{ g/min}$	126,6	0,3213	0,1274	0,4779	0,0734
$\dot{w}_L = 10,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	189,9	0,3016	0,1079	0,4979	0,0926
	253,2	0,2895	0,0956	0,5102	0,1047
22	0,0	0,3963	0,1991	0,4046	0,0000
Feed I	42,2	0,3415	0,1444	0,4599	0,0542
$t = 120,1 \text{ } ^\circ\text{C}$	84,4	0,3137	0,1164	0,4881	0,0818
$\dot{m} = 175 \text{ g/min}$	126,6	0,2948	0,0974	0,5069	0,1009
$\dot{w}_L = 7,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	189,9	0,2779	0,0806	0,5238	0,1176
	253,2	0,2715	0,0743	0,5310	0,1232

Tabelle 30: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der Reaktionskinetik der Nebenreaktionen im Rieselbettreaktor unter Verwendung von Purolite CT269.

Versuch	$m_{tr.Kat}$ / g	Molanteil						
		BuOH	AcOH	BuAc	W	DBE	But	Sonstiges
1	0,0	0,9974	0,0000	0,0000	0,0026	0,0000	0,0000	0,0000
Feed I	61,5	0,9941	0,0000	0,0000	0,0044	0,0012	0,0003	0,0000
$t = 100,5 \text{ } ^\circ\text{C}$	123,0	0,9913	0,0000	0,0000	0,0057	0,0023	0,0007	0,0000
$\dot{m} = 26 \text{ g/min}$	184,5	0,9885	0,0000	0,0000	0,0073	0,0033	0,0009	0,0000
$w_L = 1,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	246,0	0,9852	0,0000	0,0000	0,0091	0,0045	0,0011	0,0000
	307,5	0,9827	0,0000	0,0000	0,0107	0,0053	0,0013	0,0000
2	0,0	0,2006	0,0000	0,7994	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Feed II	61,5	0,1987	0,0026	0,7971	0,0000	0,0011	0,0005	0,0000
$t = 100,0 \text{ } ^\circ\text{C}$	123,0	0,1971	0,0035	0,7964	0,0000	0,0020	0,0010	0,0000
$\dot{m} = 54 \text{ g/min}$	184,5	0,1951	0,0042	0,7933	0,0033	0,0027	0,0014	0,0000
$w_L = 2,1 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	246,0	0,1941	0,0051	0,7914	0,0043	0,0034	0,0017	0,0000
	307,5	0,1929	0,0058	0,7903	0,0051	0,0040	0,0019	0,0000
3	0,0	0,9973	0,0000	0,0000	0,0027	0,0000	0,0000	0,0000
Feed I	61,5	0,9900	0,0000	0,0000	0,0065	0,0027	0,0009	0,0000
$t = 110,1 \text{ } ^\circ\text{C}$	123,0	0,9825	0,0000	0,0000	0,0101	0,0058	0,0016	0,0000
$\dot{m} = 24 \text{ g/min}$	184,5	0,9761	0,0000	0,0000	0,0131	0,0082	0,0022	0,0003
$w_L = 1,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	246,0	0,9696	0,0000	0,0000	0,0159	0,0112	0,0028	0,0004
	307,5	0,9639	0,0000	0,0000	0,0180	0,0139	0,0032	0,0010
4	0,0	0,2007	0,0000	0,7993	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Feed II	61,5	0,1969	0,0035	0,7962	0,0000	0,0021	0,0013	0,0000
$t = 110,0 \text{ } ^\circ\text{C}$	123,0	0,1925	0,0049	0,7920	0,0043	0,0040	0,0022	0,0000
$\dot{m} = 55 \text{ g/min}$	184,5	0,1890	0,0062	0,7892	0,0067	0,0057	0,0029	0,0004
$w_L = 2,2 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	246,0	0,1861	0,0073	0,7889	0,0062	0,0072	0,0037	0,0005
	307,5	0,1831	0,0080	0,7882	0,0071	0,0086	0,0043	0,0007
5	0,0	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Feed I	61,5	0,9796	0,0000	0,0000	0,0103	0,0073	0,0024	0,0004
$t = 120,4 \text{ } ^\circ\text{C}$	123,0	0,9605	0,0000	0,0000	0,0191	0,0147	0,0045	0,0013
$\dot{m} = 24 \text{ g/min}$	184,5	0,9483	0,0000	0,0000	0,0248	0,0199	0,0051	0,0019
$w_L = 1,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	246,0	0,9360	0,0000	0,0000	0,0321	0,0235	0,0059	0,0024
	307,5	0,9258	0,0000	0,0000	0,0381	0,0270	0,0062	0,0029

Fortsetzung Tabelle 30.

Versuch	$m_{tr, Kat}$ / g	Molanteil						
		BuOH	AcOH	BuAc	W	DBE	But	Sonstiges
5R		1. Profilprobenahme						
Feed I	0,0	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$t = 120,0 \text{ }^\circ\text{C}$	61,5	0,9816	0,0000	0,0000	0,0091	0,0067	0,0022	0,0003
$\dot{m} = 24 \text{ g/min}$	123,0	0,9625	0,0000	0,0000	0,0180	0,0146	0,0040	0,0009
$\dot{w}_L = 1,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	184,5	0,9489	0,0000	0,0000	0,0249	0,0194	0,0051	0,0017
	246,0	0,9397	0,0000	0,0000	0,0279	0,0244	0,0058	0,0023
	307,5	0,9291	0,0000	0,0000	0,0325	0,0292	0,0064	0,0028
		2. Profilprobenahme						
	0,0	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	61,5	0,9814	0,0000	0,0000	0,0092	0,0022	0,0069	0,0003
	123,0	0,9629	0,0000	0,0000	0,0182	0,0040	0,0142	0,0008
	184,5	0,9490	0,0000	0,0000	0,0248	0,0051	0,0195	0,0016
	246,0	0,9364	0,0000	0,0000	0,0310	0,0056	0,0249	0,0020
	307,5	0,9274	0,0000	0,0000	0,0355	0,0063	0,0283	0,0025
		3. Profilprobenahme						
	0,0	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	61,5	0,9819	0,0000	0,0000	0,0090	0,0021	0,0067	0,0003
	123,0	0,9635	0,0000	0,0000	0,0181	0,0039	0,0138	0,0008
	184,5	0,9503	0,0000	0,0000	0,0245	0,0050	0,0188	0,0015
	246,0	0,9372	0,0000	0,0000	0,0308	0,0059	0,0241	0,0020
	307,5	0,9257	0,0000	0,0000	0,0365	0,0065	0,0288	0,0026
		4. Profilprobenahme						
	0,0	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	61,5	0,9820	0,0000	0,0000	0,0090	0,0021	0,0066	0,0003
	123,0	0,9648	0,0000	0,0000	0,0174	0,0037	0,0134	0,0007
	184,5	0,9506	0,0000	0,0000	0,0246	0,0050	0,0184	0,0014
	246,0	0,9361	0,0000	0,0000	0,0315	0,0062	0,0242	0,0020
	307,5	0,9259	0,0000	0,0000	0,0364	0,0064	0,0288	0,0026
6		1. Profilprobenahme						
Feed I	0,0	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$t = 120,9 \text{ }^\circ\text{C}$	61,5	0,9944	0,0000	0,0000	0,0031	0,0017	0,0008	0,0000
$\dot{m} = 117 \text{ g/min}$	123,0	0,9906	0,0000	0,0000	0,0048	0,0033	0,0013	0,0000
$\dot{w}_L = 5,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	184,5	0,9860	0,0000	0,0000	0,0070	0,0049	0,0019	0,0002
	246,0	0,9815	0,0000	0,0000	0,0093	0,0066	0,0024	0,0003
	307,5	0,9778	0,0000	0,0000	0,0111	0,0080	0,0028	0,0004
7		1. Profilprobenahme						
Feed I	0,0	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$t = 120,7 \text{ }^\circ\text{C}$	61,5	0,9987	0,0000	0,0000	0,0000	0,0009	0,0004	0,0000
$\dot{m} = 209 \text{ g/min}$	123,0	0,9949	0,0000	0,0000	0,0027	0,0017	0,0008	0,0000
$\dot{w}_L = 9,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	184,5	0,9924	0,0000	0,0000	0,0040	0,0026	0,0011	0,0000
	246,0	0,9899	0,0000	0,0000	0,0051	0,0036	0,0015	0,0000
	307,5	0,9881	0,0000	0,0000	0,0059	0,0043	0,0017	0,0000
7R		1. Profilprobenahme						
Feed I	0,0	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$t = 120,0 \text{ }^\circ\text{C}$	61,5	0,9985	0,0000	0,0000	0,0000	0,0011	0,0004	0,0000
$\dot{m} = 209 \text{ g/min}$	123,0	0,9941	0,0000	0,0000	0,0030	0,0021	0,0008	0,0000
$\dot{w}_L = 9,0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	184,5	0,9922	0,0000	0,0000	0,0040	0,0028	0,0011	0,0000
	246,0	0,9891	0,0000	0,0000	0,0056	0,0039	0,0014	0,0000
	307,5	0,9877	0,0000	0,0000	0,0064	0,0044	0,0016	0,0000

Fortsetzung Tabelle 30.

Versuch	$m_{tr,Kat}$ / g	Molanteil						
		BuOH	AcOH	BuAc	W	DBE	But	Sonstiges
8	0,0	0,2012	0,0000	0,7988	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Feed II	61,5	0,1848	0,0080	0,7852	0,0091	0,0076	0,0045	0,0008
$t = 120,0\text{ }^{\circ}\text{C}$	123,0	0,1717	0,0131	0,7793	0,0127	0,0137	0,0074	0,0020
$\dot{m} = 25\text{ g/min}$	184,5	0,1628	0,0164	0,7734	0,0165	0,0179	0,0095	0,0034
$\dot{w}_L = 1,0\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	246,0	0,1532	0,0197	0,7702	0,0185	0,0225	0,0110	0,0048
	307,5	0,1445	0,0221	0,7682	0,0213	0,0260	0,0119	0,0060
9	0,0	0,2009	0,0000	0,7991	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Feed II	61,5	0,1917	0,0054	0,7907	0,0050	0,0042	0,0027	0,0003
$t = 120,0\text{ }^{\circ}\text{C}$	123,0	0,1838	0,0079	0,7874	0,0076	0,0078	0,0048	0,0008
$\dot{m} = 55\text{ g/min}$	184,5	0,1780	0,0106	0,7830	0,0102	0,0106	0,0063	0,0012
$\dot{w}_L = 2,2\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	246,0	0,1729	0,0123	0,7814	0,0112	0,0132	0,0073	0,0017
	307,5	0,1682	0,0140	0,7798	0,0124	0,0154	0,0080	0,0022
10	0,0	0,2009	0,0000	0,7991	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Feed II	61,5	0,1960	0,0035	0,7932	0,0038	0,0021	0,0014	0,0000
$t = 120,0\text{ }^{\circ}\text{C}$	123,0	0,1918	0,0051	0,7907	0,0057	0,0039	0,0027	0,0000
$\dot{m} = 124\text{ g/min}$	184,5	0,1888	0,0063	0,7886	0,0068	0,0055	0,0036	0,0004
$\dot{w}_L = 5,0\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	246,0	0,1858	0,0079	0,7858	0,0084	0,0070	0,0044	0,0006
	307,5	0,1834	0,0086	0,7850	0,0091	0,0082	0,0049	0,0008
11	0,0	0,2008	0,0000	0,7992	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Feed II	61,5	0,1975	0,0031	0,7938	0,0034	0,0013	0,0009	0,0000
$t = 120,0\text{ }^{\circ}\text{C}$	123,0	0,1951	0,0038	0,7926	0,0046	0,0023	0,0017	0,0000
$\dot{m} = 223\text{ g/min}$	184,5	0,1932	0,0047	0,7916	0,0050	0,0033	0,0023	0,0000
$\dot{w}_L = 9,0\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	246,0	0,1911	0,0058	0,7893	0,0063	0,0043	0,0030	0,0003
	307,5	0,1892	0,0064	0,7880	0,0071	0,0052	0,0035	0,0004

Tabelle 31: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der Reaktionskinetik der Nebenreaktionen im Rieselbettreaktor unter Verwendung von Amberlyst 46.

Versuch	$m_{tr,Kat}$ / g	Molanteil						
		BuOH	AcOH	BuAc	W	DBE	But	Sonstiges
12	0,0	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Feed I	63,3	0,9991	0,0000	0,0000	0,0000	0,0009	0,0000	0,0000
$t = 120,8\text{ }^{\circ}\text{C}$	126,6	0,9981	0,0000	0,0000	0,0000	0,0019	0,0000	0,0000
$\dot{m} = 24\text{ g/min}$	189,9	0,9939	0,0000	0,0000	0,0033	0,0028	0,0000	0,0000
$\dot{w}_L = 1,0\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	253,2	0,9919	0,0000	0,0000	0,0046	0,0036	0,0000	0,0000
	316,5	0,9899	0,0000	0,0000	0,0054	0,0046	0,0000	0,0000
13	0,0	0,2010	0,0000	0,7990	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Feed II	63,3	0,2005	0,0000	0,7991	0,0000	0,0004	0,0000	0,0000
$t = 120,5\text{ }^{\circ}\text{C}$	126,6	0,2001	0,0000	0,7990	0,0000	0,0009	0,0000	0,0000
$\dot{m} = 55\text{ g/min}$	189,9	0,1989	0,0029	0,7969	0,0000	0,0013	0,0000	0,0000
$\dot{w}_L = 2,2\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$	253,2	0,2026	0,0031	0,7925	0,0000	0,0019	0,0000	0,0000
	316,5	0,1968	0,0035	0,7974	0,0000	0,0024	0,0000	0,0000

## B.4 Reaktivdestillationsexperimente

Tabelle 32 fasst die wesentlichen Versuchsparameter der Reaktivdestillationsexperimente zusammen. Dabei stellt „RZ“ die Reaktionszone dar. Die Abbildungen 74 bis 88 geben einen vollständigen Überblick der Versuchsparametervorgaben und Ergebnisse aller in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Reaktivdestillationsexperimente.

Tabelle 32: Übersicht der wesentlichen Versuchsparameter der Reaktivdestillationsexperimente.

Versuch	Katalysator	Reaktionszone	$\dot{m}_{FL(W)}$ / g/min	$\dot{m}_{Dest(org)}$ / g/min	$\dot{m}_{Feed}$ / g/min	$Q$ / W	Total Dest. / g/min	Rücklaufverhältnis	$\dot{w}_L$ in RZ / $m^3/m^2/h$	F-Faktor in RZ / $Pa^{1/2}$
1	CT269	3., 4. und 5. Schuß	0,0	0,0	48,7	1330	65,0	2,4	5,8-8,2	0,6-0,8
2			0,0	0,6	48,6	1330	63,7	2,4	5,7-8,1	0,6-0,8
3			0,0	1,5	48,7	1330	64,9	3,3	6,9-9,5	0,7-1,0
4			6,0	0,0	48,7	1330	53,0	2,4	5,7-8,1	0,6-0,8
4R			6,0	0,0	48,5	1330	55,0	2,5	5,8-8,2	0,6-0,8
5			3,0	0,6	48,7	1330	59,8	2,5	5,7-8,0	0,6-0,8
6			6,0	0,5	48,7	1330	54,3	2,5	5,6-8,0	0,6-0,8
7		4. und 5. Schuß	0,0	0,0	48,7	1000	38,4	1,8	3,8-4,7	0,3-0,4
8			0,0	0,0	48,6	1330	64,0	2,9	5,9-7,0	0,6-0,7
9†			0,0	0,0	48,8	1330	64,3	2,2	7,4-8,6	0,6-0,9
10			6,0	0,0	48,8	1485	65,0	3,7	6,6-7,8	0,7-0,8
11†			6,0	0,0	48,8	1485	63,4	2,8	8,2-9,4	0,7-0,9
12	A46	3., 4. und 5. Schuß	0,0	0,0	48,7	1330	62,5	2,6	5,8-7,6	0,6-0,7
12R			0,0	0,0	48,6	1330	62,1	2,5	5,7-7,5	0,6-0,7
13†			0,0	0,0	48,6	1330	63,0	2,2	7,7-9,8	0,6-0,9

† Experiment mit Vorreaktor.



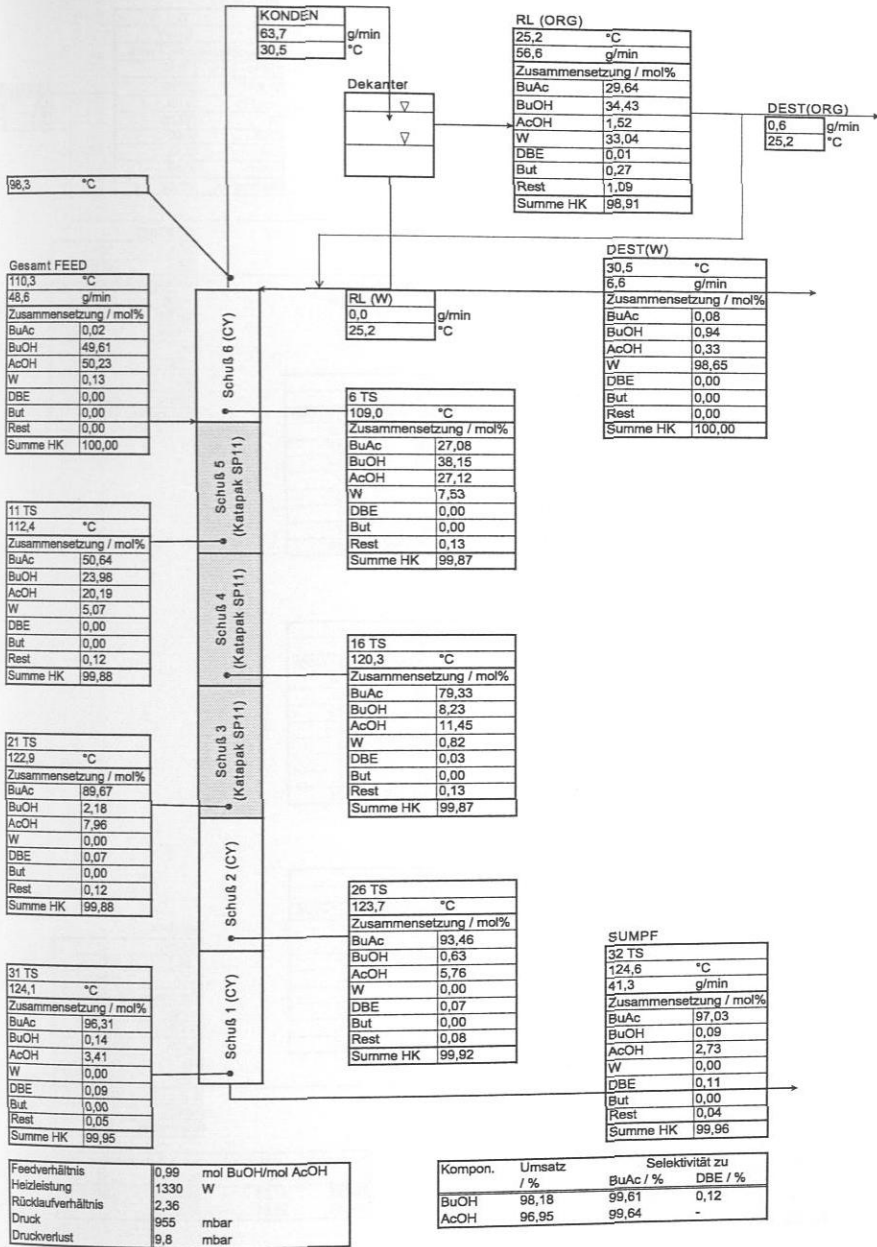


Abbildung 75: Überblick über die Ergebnisse des Reaktivdestillationsexperiments 2.

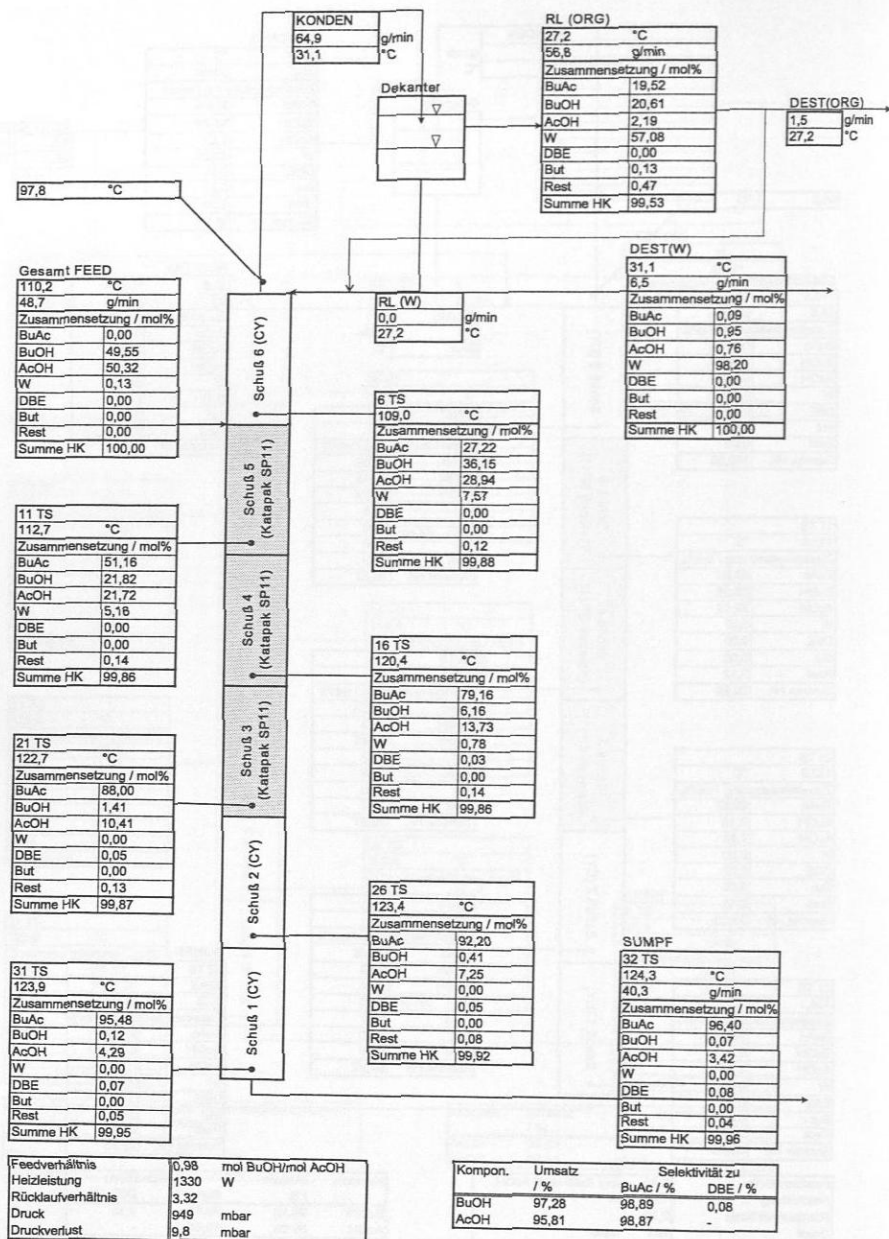


Abbildung 76: Überblick über die Ergebnisse des Reaktivdestillationsexperiments 3.







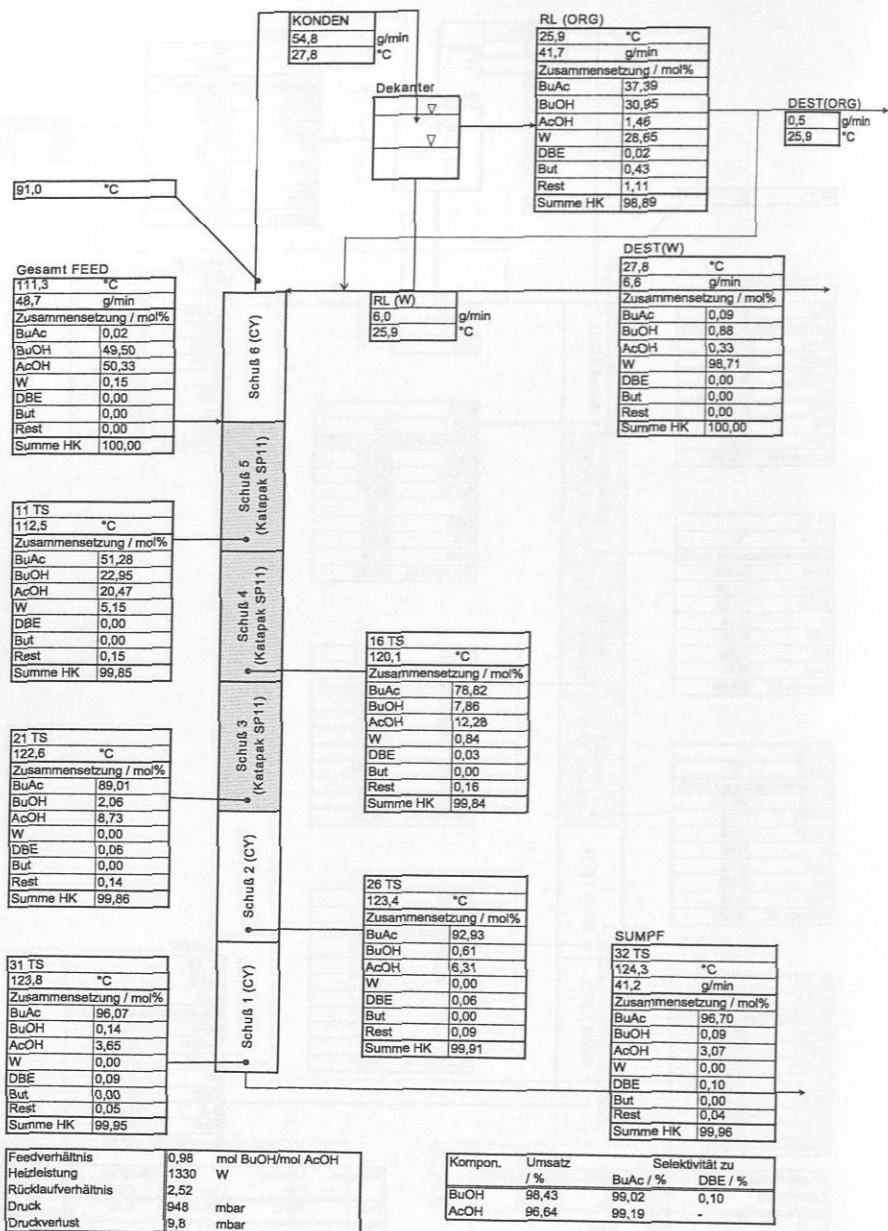


Abbildung 80: Überblick über die Ergebnisse des Reaktivdestillationsexperiments 6.

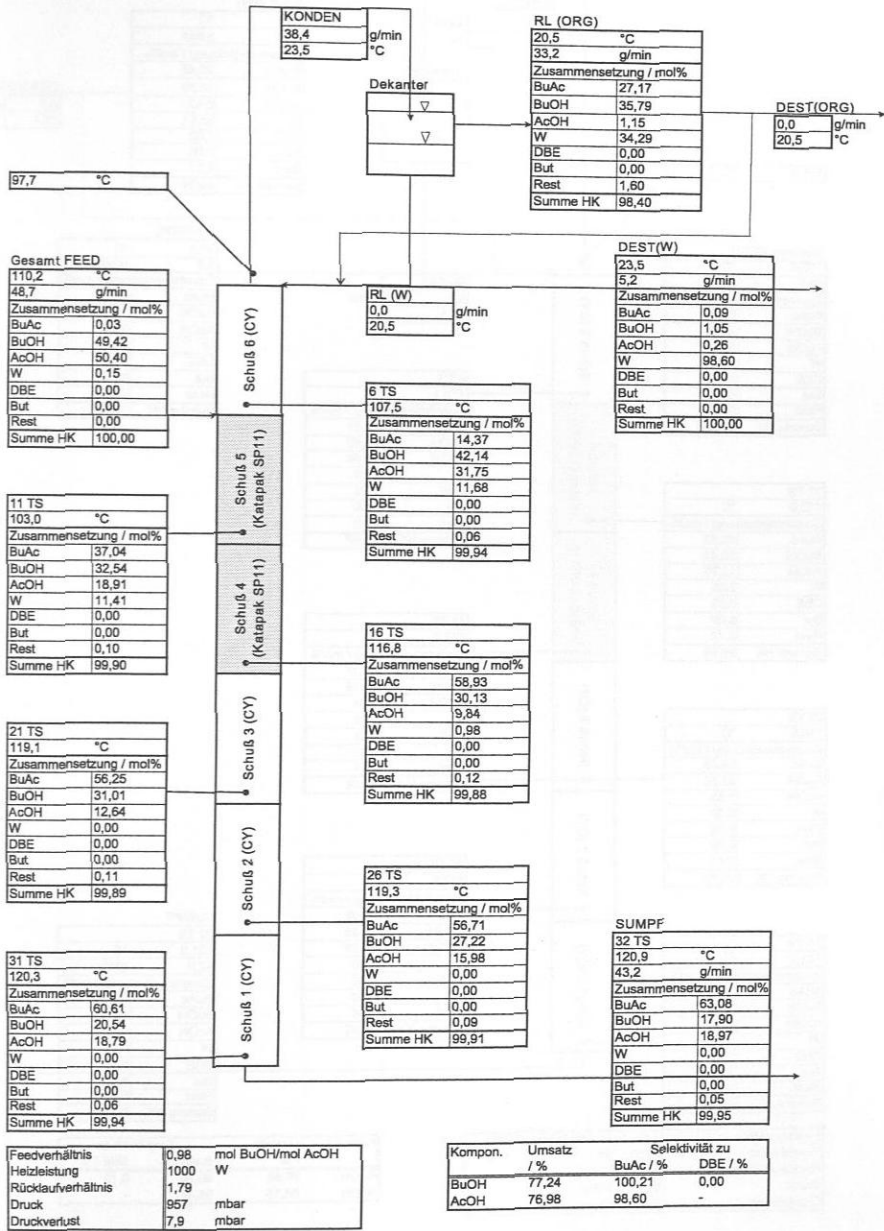


Abbildung 81: Überblick über die Ergebnisse des Reaktivdestillationsexperiments 7.

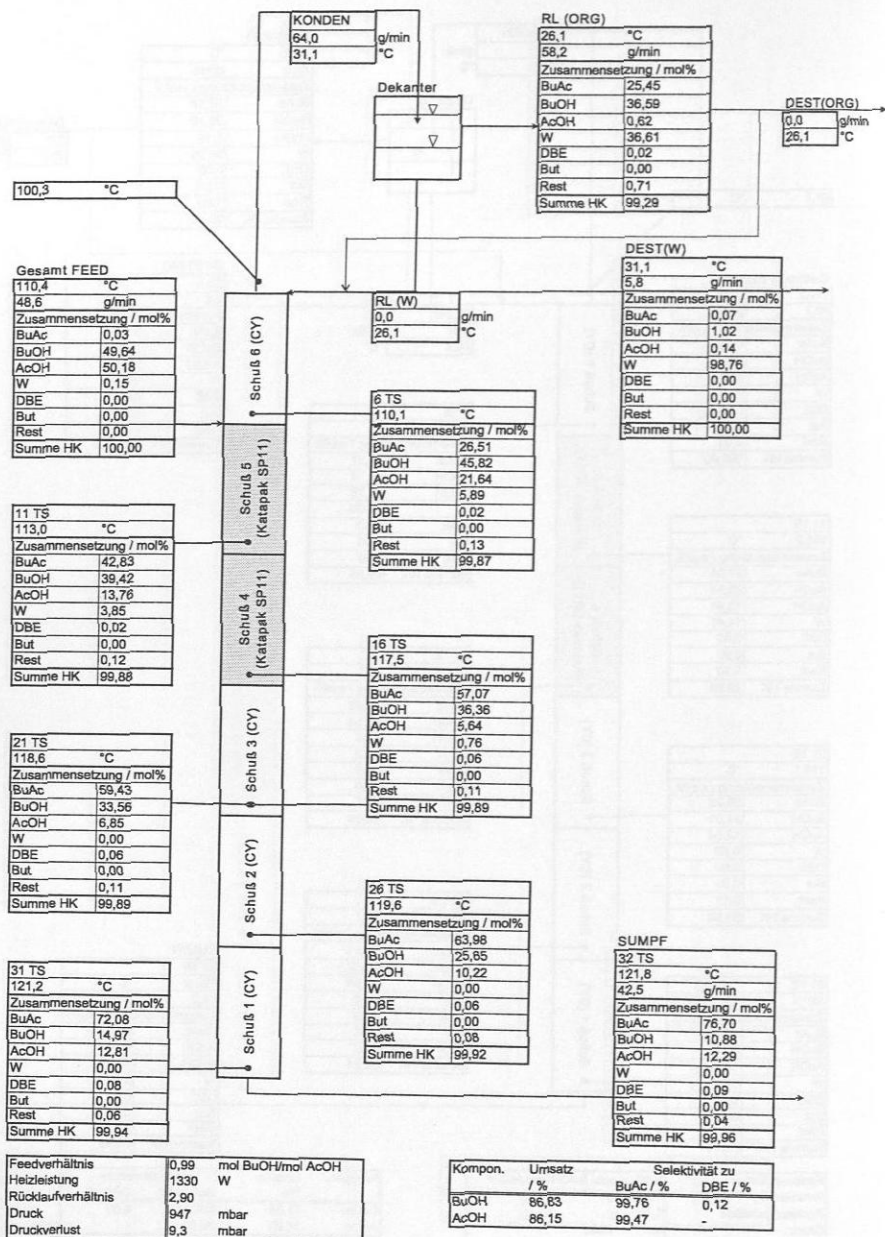


Abbildung 82: Überblick über die Ergebnisse des Reaktivdestillationsexperiments 8.

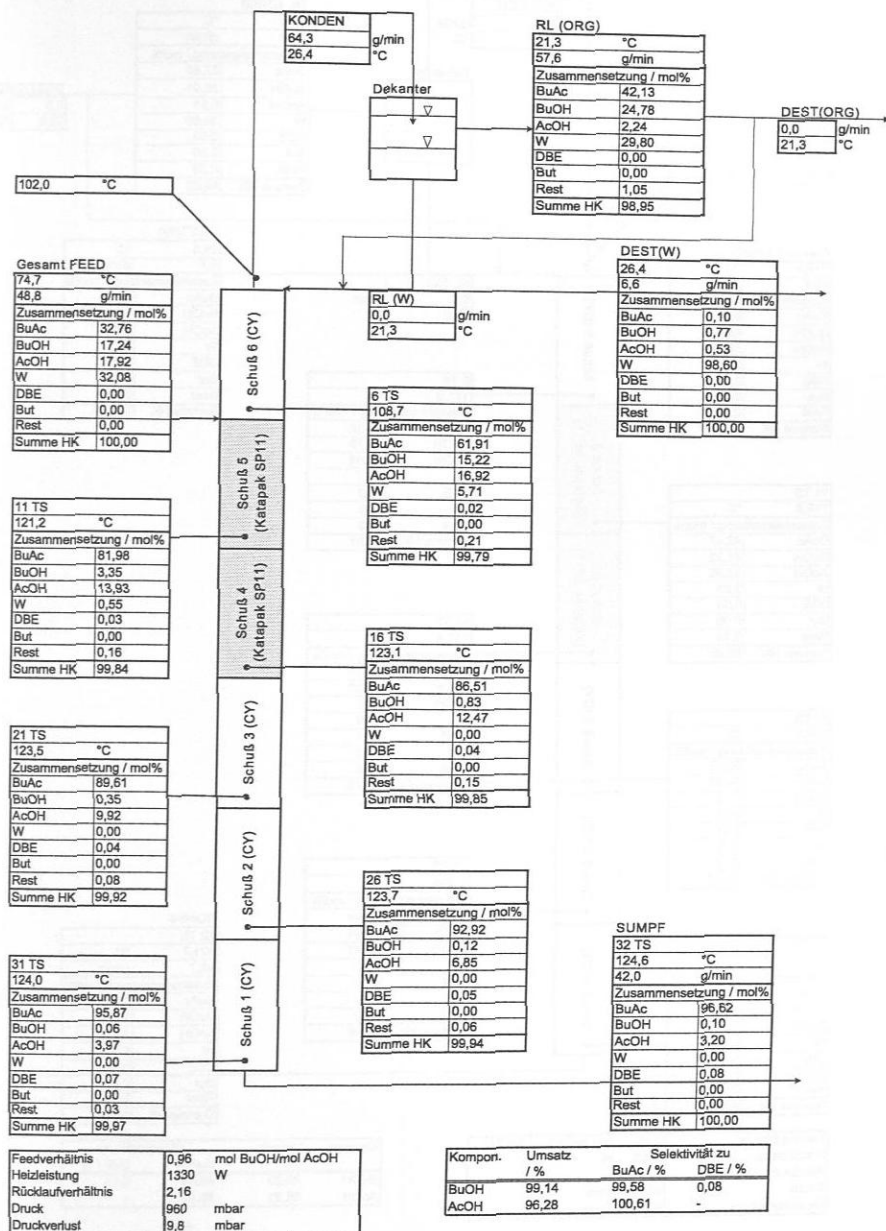


Abbildung 83: Überblick über die Ergebnisse des Reaktivdestillationsexperiments 9.

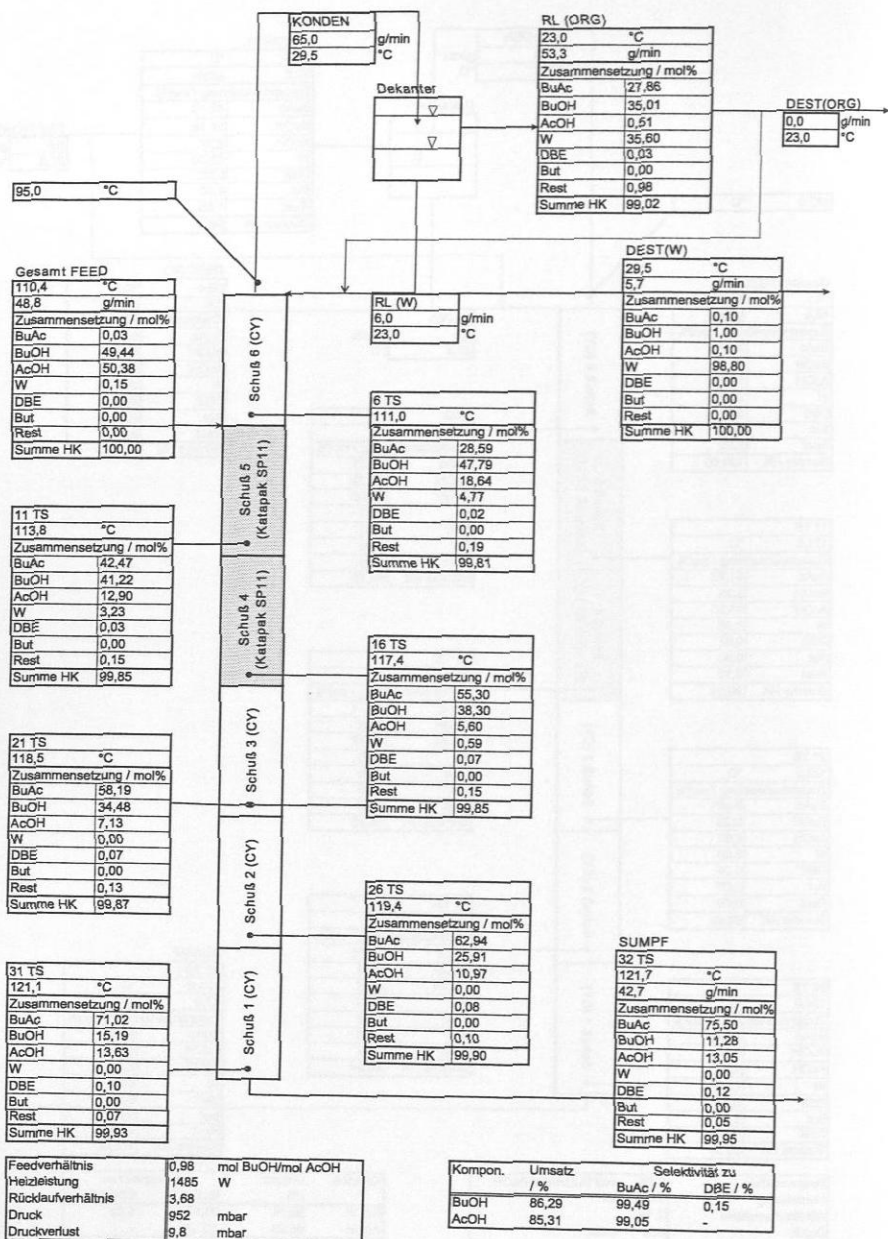


Abbildung 84: Überblick über die Ergebnisse des Reaktivdestillationsexperiments 10.

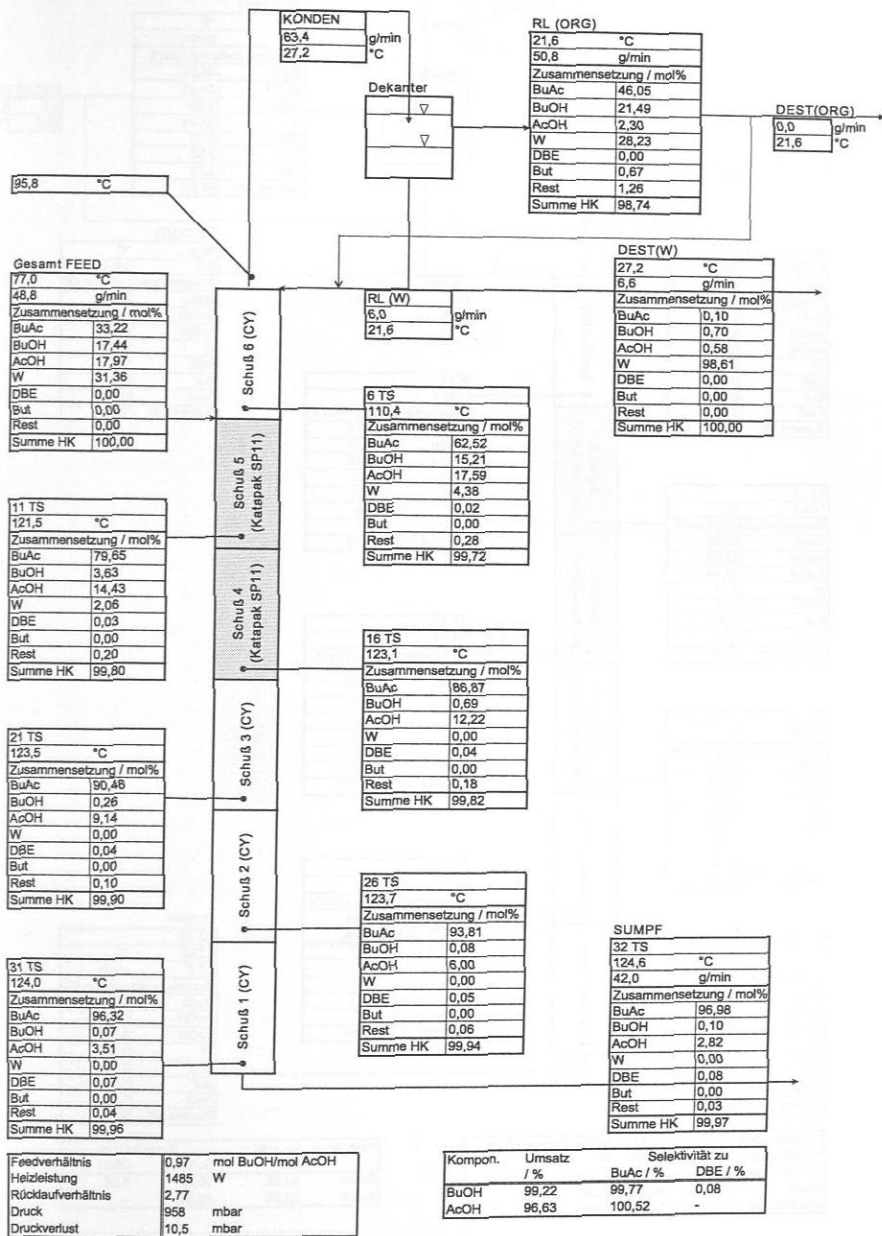


Abbildung 85: Überblick über die Ergebnisse des Reaktivdestillationsexperiments 11.

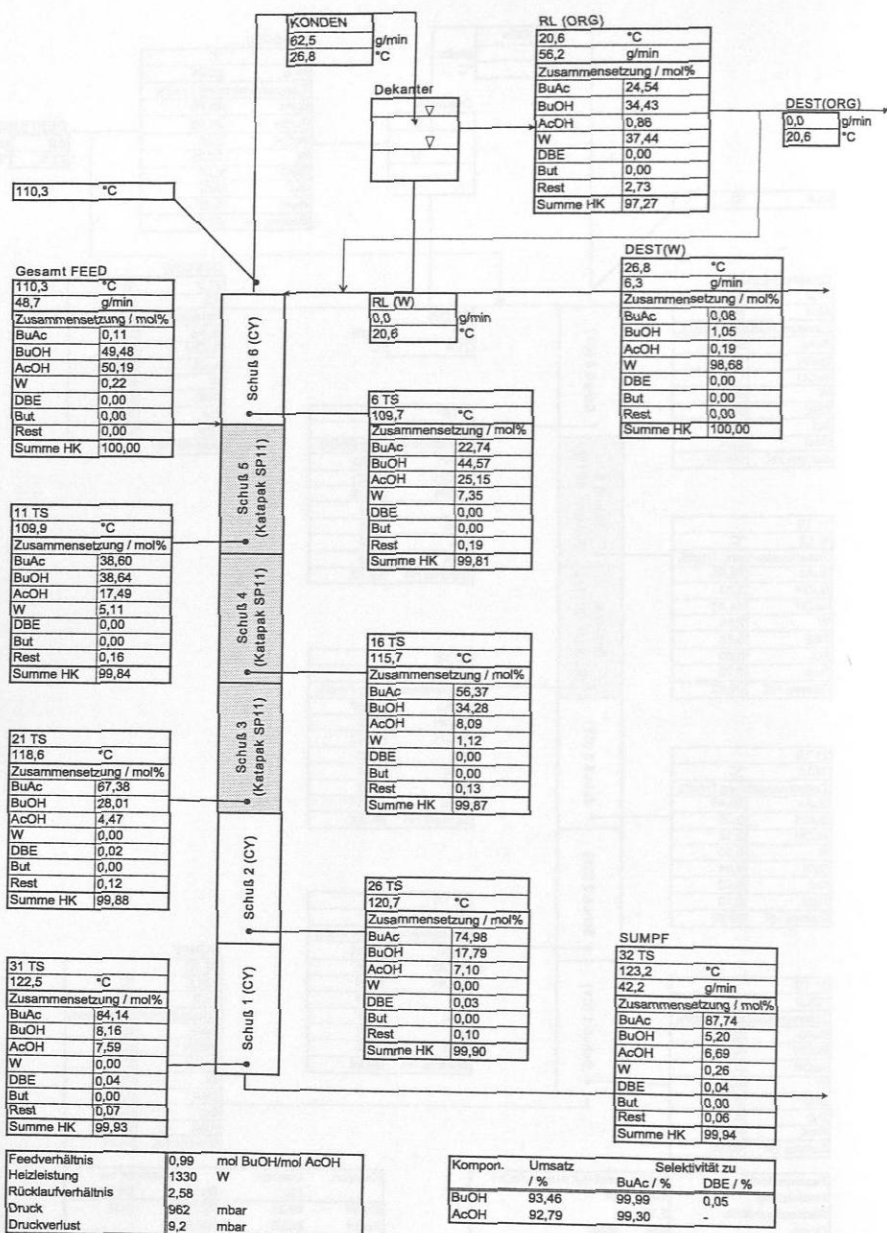


Abbildung 86: Überblick über die Ergebnisse des Reaktivdestillationsexperiments 12.





## C Ergänzungen zur Modellierung

### C.1 Bestimmung der UNIQUAC-Parameter

In diesem Anhang wird die Überprüfung der Güte der Phasengleichgewichtsberechnung für die Veresterungskomponenten (Butanol, Essigsäure, Butylacetat und Wasser) mittels der zwei von Grob [66] ermittelte UNIQUAC-Parametersätze (einer für die Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits und ein anderer für die des Flüssig-flüssig Gleichgewichts) und für die Hauptnebenprodukte (Dibutylether und Butenisomere) mit den UNIQUAC-Wechselwirkungsparametern, die mittels des modifizierten UNIFAC (Dortmund) [58] abgeschätzt wurden, dargestellt.

#### C.1.1 Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht

##### *Reinstoffdampfdruck*

Für die Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts (Gl. (16)) ist u.a. die Kenntnis des Reinstoffdampfdruckes nötig. Die Reinstoffdampfdrücke werden im Rahmen dieser Arbeit mit der erweiterten Antoine-Gleichung berechnet. Die hier verwendete Form dieser Gleichung beschreibt die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks  $p_i^S(T)$  einer Komponente  $i$  wie folgt:

$$\ln(p_i^S(T)/\text{bar}) = A_i + \frac{B_i}{T/K} + C_i \ln(T/K) + D_i(T/K)^{E_i} \quad (37)$$

Die Parameter  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$ ,  $D_i$  und  $E_i$  sind in Tabelle 33 aufgeführt.

Die Güte der Reinstoffdampfdruckberechnung wird anhand von Korrelationen des AIChEs [41] für alle sechs Komponenten überprüft. Tabellen 34 und 35 geben beim gegebenen Dampfdruck den Vergleich zwischen den Siedetemperaturen von Wasser, Essigsäure, Butanol, Butylacetat und Dibutylether. Die gute Reproduzierbarkeit der experimentellen Daten ist aus beiden Tabellen ersichtlich. Eine besonders gute Übereinstimmung findet man bei Wasser und Butylacetat mit mittleren relativen Abweichungen von 0,04 % und 0,016 %. Für Essigsäure, Butanol und Dibutylether weicht die Berechnung der Siedetemperatur jeweils um 0,15 %, 0,27 % und 0,36 % im Mittel ab.

**Tabelle 33:** Parameter der erweiterten Antoine-Gleichung (Gl. ( 37)) aus <sup>†</sup> Grob [66] und <sup>‡</sup> Datenbank von Aspen Plus.

Parameter	BuOH <sup>†</sup>	AcOH <sup>†</sup>	BuAc <sup>†</sup>	W <sup>†</sup>	DBE <sup>‡</sup>	1-But <sup>‡</sup>
$A_i$	95,577	41,757	111,307	62,136	60,714	56,973
$B_i$	-9914,7	-6304,5	-9253,2	-7258,2	-7537,6	-4350,2
$C_i$	-11,768	-4,299	-14,99	-7,304	-7,0596	-7,4116
$D_i$	$1,093 \cdot 10^{-17}$	$8,887 \cdot 10^{-18}$	$1,047 \cdot 10^{-5}$	$4,165 \cdot 10^{-6}$	$9,144 \cdot 10^{-18}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$
$E_i$	6,0	6,0	2,0	2,0	6,0	2,0

**Tabelle 34:** Vergleich der Siedetemperaturen von Wasser, Essigsäure und Butanol.

$p^S$ / kPa	$t_W^S / ^\circ\text{C}$		$t_{\text{AcOH}}^S / ^\circ\text{C}$		$t_{\text{BuOH}}^S / ^\circ\text{C}$	
	diese Arbeit	AICHe [41]	diese Arbeit	AICHe [41]	diese Arbeit	AICHe [41]
25	64,97	64,94	77,70	77,77	82,87	83,05
30	69,11	69,07	82,42	82,50	86,93	87,15
35	72,70	72,66	86,52	86,62	90,47	90,71
40	75,88	75,85	90,16	90,27	93,61	93,86
45	78,74	78,71	93,44	93,57	96,44	96,71
50	81,34	81,31	96,43	96,57	99,02	99,3
55	83,74	83,71	99,18	99,33	101,40	101,69
60	85,96	85,93	101,74	101,89	103,60	103,9
65	88,03	88,00	104,13	104,29	105,66	105,97
70	89,97	89,94	106,37	106,53	107,60	107,91
75	91,79	91,77	108,48	108,65	109,43	109,74
80	93,52	93,50	110,48	110,65	111,16	111,47
85	95,16	95,14	112,38	112,56	112,80	113,11
90	96,73	96,71	114,19	114,37	114,37	114,68

#### Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht

Die Fähigkeit des Modells zur Wiedergabe von Dampf-Flüssigkeits und Flüssig-flüssig Gleichgewicht wurde anhand einer Auswahl experimenteller Daten beurteilt. Die Auswahl ist in Tabelle 36 dokumentiert. Die Datensätze stammen aus der Dortmunder Datenbank (DDB) [42], aus Kuranov [103] und aus Grob [66]. Nur isobare und isotherme Experimente im für die Reaktivdestillation wichtigen Bereich, d.h. Temperaturen zwischen 70-130 °C wurden betrachtet. Nur Experimente mit Angaben zu Flüssig-, Gaszusammensetzung sowie Temperatur und Druck wurden berücksichtigt. Ferner wurden Versuchreihen mit weniger als 6 Punkten oder mit unregelmäßigem Verlauf ausgeschlossen. Experimentelle Daten mit Butenisomeren sind in der Literatur im relevanten Bereich nicht zu finden. Alle in Tabelle 36 aufgeführten Binärmessungen erfüllen den Redlich-Kister-Flächen-Konsistenztest [59] außer die isothermen Butanol + Wasser- und die Butanol + Essigsäure-Daten von Grob.

Tabelle 35: Vergleich der Siedetemperaturen von Butylacetat und Dibutylether.

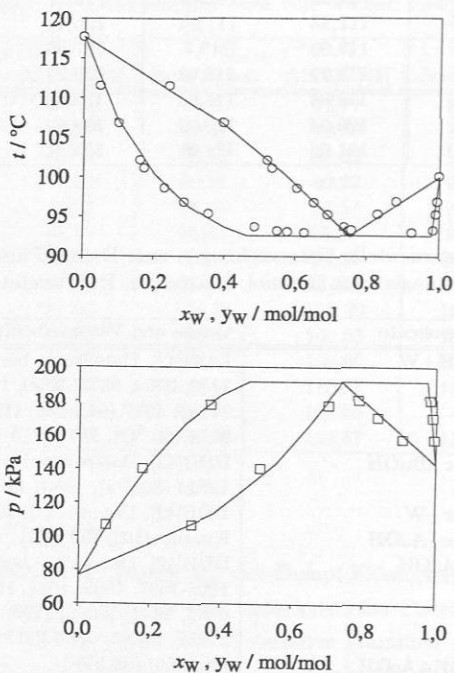
$p^S$ / kPa	$t_{BuAc}^S$ / °C		$t_{DBE}^S$ / °C	
	diese Arbeit	AICHÉ [41]	diese Arbeit	AICHÉ [41]
25	83,82	83,85	96,71	96,59
30	88,69	88,72	101,81	101,62
35	92,93	92,97	106,25	106
40	96,72	96,75	110,21	109,9
45	100,14	100,16	113,78	113,43
50	103,26	103,28	117,05	116,65
55	106,15	106,16	120,07	119,62
60	108,82	108,84	122,87	122,38
65	111,33	111,34	125,49	124,97
70	113,69	113,7	127,96	127,4
75	115,92	115,92	130,29	129,69
80	118,03	118,03	132,50	131,87
85	120,04	120,03	134,60	133,94
90	121,96	121,95	136,61	135,92

Tabelle 36: Experimentelle Untersuchungen zum Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht in Mischungen aus Butanol, Essigsäure, Butylacetat, Wasser, Dibutylether.

System	Komponente	Quelle und Versuchsbedingung
Binär	BuOH+W	DDB[42], Datensätze bei 101kPa: 1133, 1137, 1138, 1139, 3704, 9575, 9990, 11968, 14697, 22796, 24108, 4977 (91 kPa), 1135 (102 kPa), 9578 (90 °C), 9579 (110 °C), 9580 (130 °C)
	BuAc+BuOH	DDB[42], Datensätze bei 101 kPa: 4147, 12137, 12623, 12624 (80kPa), 12631 (100 °C), 12630 (120 °C)
	BuAc+W	DDB[42], Datensatz 10594 (101 kPa)
	BuAc+AcOH	Kuranov[103] (90 kPa)
	W+AcOH	DDB[42], Datensätze bei 101 kPa: 191, 1000, 1001, 1005-1007, 1009, 1011, 1979, 2012, 5953, 6169, 8832, 10540, 12936, 13107, 13133, 22582, 22783, 5660 (80 °C), 5661 (90 °C).
	BuOH+AcOH	Grob[66] (90 kPa) DDB[42], Datensatz 3587 (94 kPa)
	DBE+BuOH	DDB[42], Datensatz 8513 (101 kPa)
	DBE+AcOH	DDB[42], Datensatz 22653(70 °C)
Ternär	W+BuOH+AcOH	Grob[66] (70 kPa)
	BuAc+BuOH+AcOH	Grob[66] (70 kPa)
	W+BuAc+BuOH	DDB[42], Datensatz 8906 (101 kPa)
	W+BuAc+AcOH	DDB[42], Datensatz 2025 (101 kPa)
Quaternär	W+BuAc+BuOH+AcOH	Grob[66] (70 kPa)

Im untersuchten Stoffsystem haben die Binärparameter der wasserhaltigen binären Mischungen (BuOH + W, BuAc + W und AcOH + W) aufgrund der großen Siedetempera-

turunterschiede der Reinstoffe (siehe Siedetemperatur in Tabelle 3) einen relativ geringen Einfluss auf die Berechnung vom Multikomponenten-Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht. Die Wiedergabe des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts der binären Mischungen ohne Essigsäure (d.h. BuOH + W, BuAc + BuOH, BuAc + W) ist mit den UNIQUAC-Parametern von Grob zufriedenstellend, wie beispielsweise aus den Abbildungen 89, 90 und 91 ersichtlich. Die Unterschiede zwischen experimentellen und vorhergesagten Phasengleichgewichten äußern sich in typischen Differenzen von etwa 0,4 °C bei der Temperatur und 0,01 mol/mol hinsichtlich der Zusammensetzung der Gasphase.



**Abbildung 89:** Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht im System BuOH + W. (Symbole) Experimentelle Daten und (-) zugehörige Berechnungen mit dem UNIQUAC-Modell (siehe Parameter in Tabelle 39 im Anhang C.2). (○) Datensatz 1137 aus der DDB (isobar bei 101 kPa), (□) Datensatz 9579 aus der DDB (isotherm bei 110 °C).

Die Wiedergabe der essigsäurehaltigen Mischungen Butylacetat + Essigsäure, Wasser + Essigsäure und Butanol + Essigsäure war aber nicht zufriedenstellend. Deshalb wurden neue UNIQUAC-Parameter für diese Mischungen an die in Tabelle 36 dargestellten

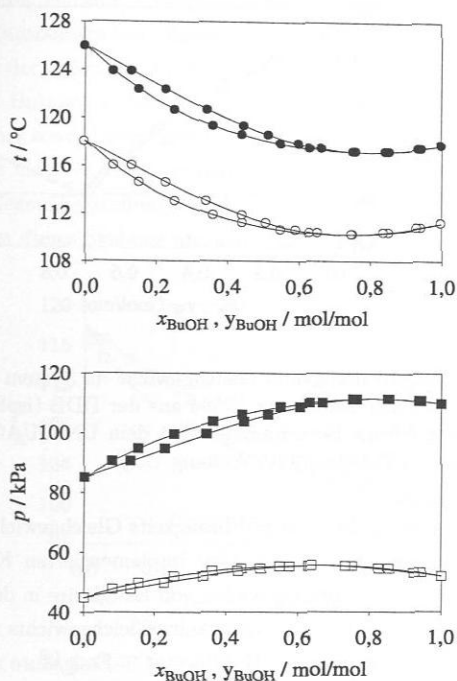
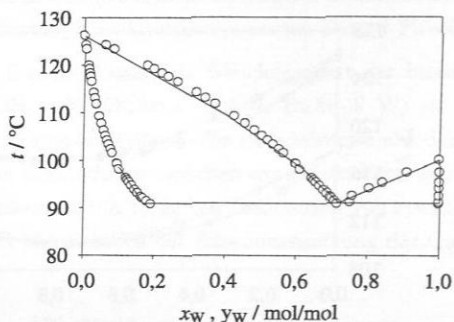


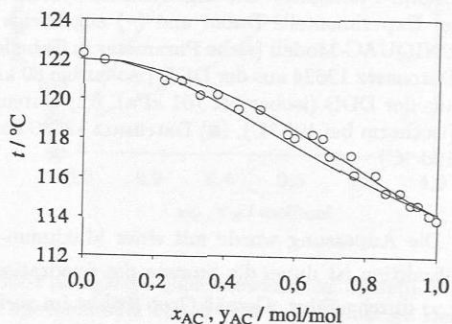
Abbildung 90: Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht im System BuAc + BuOH. (Symbole) Experimentelle Daten und (—) zugehörige Berechnungen mit dem UNIQUAC-Modell (siehe Parameter in Tabelle 39 im Anhang C.2). (○) Datensatz 12624 aus der DDB (isobar bei 80 kPa), (●) Datensatz 12623 aus der DDB (isobar bei 101 kPa), (□) Datensatz 12631 aus der DDB (isotherm bei 100 °C), (■) Datensatz 12630 aus der DDB (isotherm bei 120 °C).

Daten angepasst. Die Anpassung wurde mit einer Maximum-Likelihood-Methode (zu minimierende Zielfunktion ist dabei die Summe der quadratischen Abweichungen aller Messgrößen  $p, T, x, y$ ) durchgeführt. Gemäß Grob [66] ist im vorliegenden Stoffsystem die Vorhersage ternärer und quaternärer Phasengleichgewichte, ausgehend von Kenntnissen über die Binärsysteme, nicht immer zufriedenstellend möglich – dies betrifft insbesondere die Flüssig-flüssig Gleichgewichte. Aus diesem Grund wurde dabei die Anpassung der UNIQUAC-Parameter nicht nur an Binär- sondern gleichzeitig auch an Ternärsystemen durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wurde auf die gleiche Weise vorgegangen. Bei der Anpassung wurde beobachtet, dass die Verwendung der von Grob berichteten Dimerisierungsgleichgewichtskonstanten von Essigsäure in der Gasphase [57] zu keiner be-



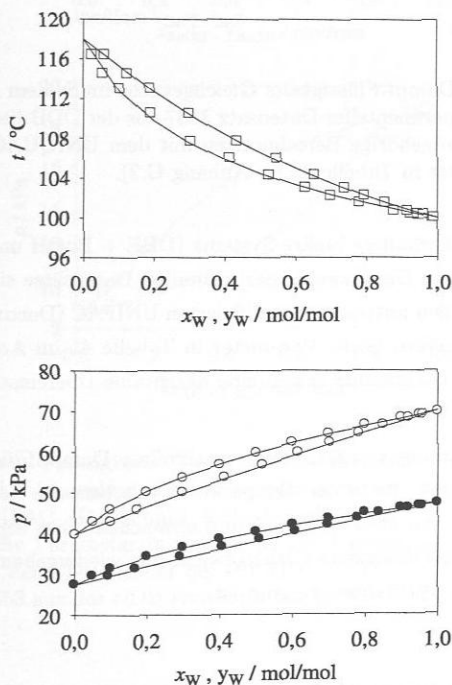
**Abbildung 91:** Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht im System BuAc + W. (o) Experimenteller Datensatz 10594 aus der DDB (isobar bei 101 kPa) und (-) zugehörige Berechnungen mit dem UNIQUAC-Modell (siehe Parameter in Tabelle 39 im Anhang C.2).

riedigenden Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts im relevanten Bereich führt. Bei Verwendung der in Aspen Plus implementierten Korrelationen für die Berechnung des Dimerisierungsgleichgewichts von Essigsäure in der Gasphase [127] konnte eine gute Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts nicht nur in Ternärsystemen sondern auch in Binärsystemen Butylacetat + Essigsäure und Wasser + Essigsäure erreicht werden, wie die Abbildungen 92 und 93 zeigen.



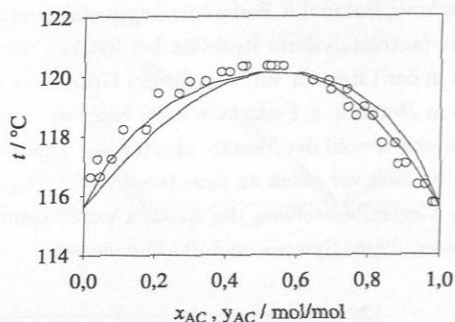
**Abbildung 92:** Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht im System BuAc + AcOH. (o) Experimentelle Daten von Kuranov (isobar bei 90 kPa) und (-) zugehörige Berechnungen mit dem UNIQUAC-Modell (siehe Parameter in Tabelle 39 im Anhang C.2).

Für die binäre Mischung Butanol + Essigsäure liegen aufgrund der relativ hohen Reaktionsgeschwindigkeit (autokatalysierte Reaktion bei 100-120 °C) kaum thermodynamisch konsistente Daten in der Literatur vor. Aus diesem Grund war es bei der Anpassung der Binärparameter von Butanol + Essigsäure nicht möglich, eine gleichzeitige zufriedenstellende Beschreibung sowohl der Ternär- als auch der Binärsysteme zu erreichen. Die Anpassung orientiert sich vor allem an dem ternären Gleichgewicht. Als Beispiel zeigt Abbildung 94 die Gegenüberstellung der binären experimentellen Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts-Daten dieses Systems und der Simulation.



**Abbildung 93:** Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht im System AcOH + W. (Symbole) Experimentelle Daten und (—) zugehörige Berechnungen mit dem UNIQUAC-Modell (siehe Parameter in Tabelle 39 im Anhang C.2). (□) Datensatz 1011 aus der DDB (isobar bei 101 kPa), (●) Datensatz 5660 aus der DDB (isotherm bei 80 °C), (○) Datensatz 5661 aus der DDB (isotherm bei 90 °C).

Experimentelle Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts-Daten, die die Hauptnebenprodukte Dibutylether und *n*-Buten enthalten, sind in dem in Frage kommenden Bereich, in der öffentlichen Literatur kaum vorhanden. Wie aus der Tabelle 36 zu sehen ist, liegen nur



**Abbildung 94:** Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht im System BuOH + AcOH. (o) Experimenteller Datensatz 3587 aus der DDB (isobar bei 94 kPa) und (-) zugehörige Berechnungen mit dem UNIQUAC-Modell (siehe Parameter in Tabelle 39 im Anhang C.2).

für zwei dibutyletherhaltige binäre Systeme (DBE + BuOH und DBE + AcOH) Daten in der Literatur vor. Diese zwei experimentellen Datensätze sind in Abbildung 95 den Simulationen mit den mittels des modifizierten UNIFAC (Dortmund) [58] abgeschätzten UNIQUAC-Parametern (siehe Parameter in Tabelle 41 im Anhang C.2) gegenübergestellt. Die beiden Diagramme zeigen eine akzeptable Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Die Vorausberechnung ternärer und quaternärer Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte führt zu Ergebnissen, die in der Temperatur typischerweise um 1,2 K und in der Gaszusammensetzung um etwa 0,02 mol/mol abweichen. Dies zeigt, dass das vorliegende Modell das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht gut wiedergeben kann und für die Simulation der Reaktivdestillation geeignet ist.

### C.1.2 Flüssig-flüssig Gleichgewicht

Die Beurteilung des Modells hinsichtlich der Vorhersage von Flüssig-flüssig Gleichgewichten erfolgt anhand der in der Tabelle 37 vorgestellten Messungen von Ruiz et al. [139] und der Daten aus der Dortmunder Datenbank [42]. Der interessierende Temperaturbereich liegt zwischen 10 und 40 °C, da der Dekanter während der Reaktivdestillationsexperimente unter Umgebungsbedingungen betrieben wurde. Nur Experimente mit Angaben zu Zusammensetzung beider flüssigen Phasen wurden berücksichtigt. Weiterhin wurden Versuchsreihen mit weniger als 6 Punkten oder mit unregelmäßigem Verlauf ausgeschlossen. Die Nebenprodukte Dibutylether und Buten sind beide aufgrund ihrer

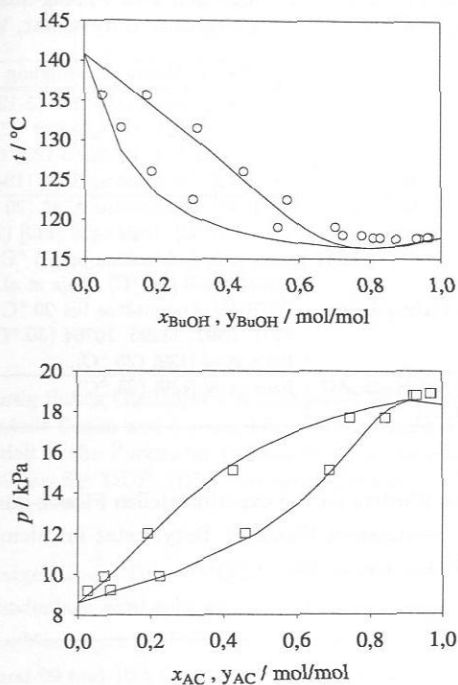


Abbildung 95: Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht. (Symbole) Experimentelle Daten und (—) zugehörige Berechnungen mit dem mittels des modifizierten UNIFAC (Dortmund) [58] abgeschätzten UNIQUAC-Parametersatz (siehe Parameter in Tabelle 41 im Anhang C.2). ( $\circ$ ) Datensatz 8513 aus der DDB (isobar bei 101 kPa) für DBE + BuOH, ( $\square$ ) Datensatz 22653 aus der DDB (isotherm bei 70 °C) für DBE + AcOH.

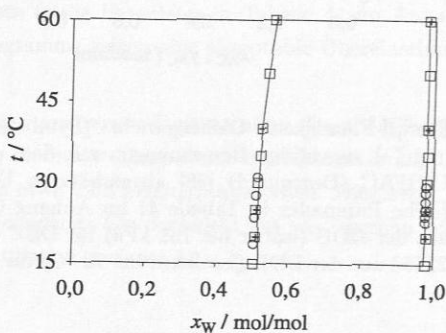
geringen Wasserlöslichkeit in der wässrigen Phase des Dekanters nicht zu finden. In der organischen Phase wurden nur Spuren von Dibutylether ( $< 0,04$  Mol-%) detektiert. Die organische Phase enthält auch relativ viel Buten ( $< 0,7$  Mol-%). In der Literatur sind keine experimentelle Flüssig-flüssig Gleichgewichts-Daten mit Buten zu finden. Auf die Einbeziehung der Nebenkompente in die Betrachtung zum Flüssig-flüssig Gleichgewicht wurde aus den genannten Gründen verzichtet.

Abbildung 96 gibt das Flüssig-flüssig Gleichgewicht im Binärsystem Wasser + Butanol wieder. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten aus der Literatur und der Korrelation mit dem UNIQUAC-Modell mit den an Flüssig-flüssig Gleichgewichte angepassten Parametern von Grob (siehe Tabelle 40 in Anhang C.2) ist sehr gut.

**Tabelle 37:** Experimentelle Untersuchungen zum Flüssig-flüssig Gleichgewicht in Mischungen aus Butanol, Essigsäure, Butylacetat, Wasser.

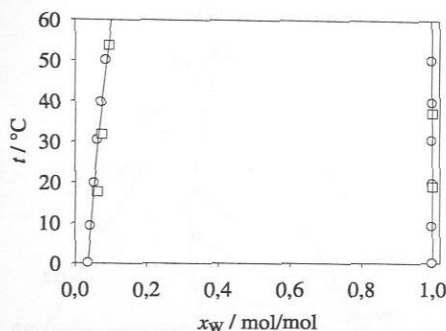
System	Komponente	Quelle und Versuchsbedingung
Binär	W+BuOH	DDB[42], Datensätze: 384 (5-125 °C), 385 (-18-125 °C), 386 (18-31 °C), 5778 (0-120 °C), 6948 (30-88 °C), 9913 (0-90 °C), 10582 (0-125 °C).
	W+BuAc	DDB[42], Datensätze: 2224 (18-89 °C), 9939 (0-90 °C).
Ternär	W+BuAc+BuOH	DDB[42], Datensätze: 8786 (20 °C), 8787 (30 °C), 8788 (40 °C). Ruiz et al.[139] (25 °C).
	W+BuOH+AcOH	DDB[42], Datensätze bei 25 °C: 1351, 2944, 8898, 10904, 6139 (30 °C). Ruiz et al.[139] (25 °C).
	W+BuAc+AcOH	DDB[42], Datensätze bei 20 °C: 6386, 6396, bei 25 °C: 8277, 8897, 13295. 10764 (30 °C), 8278 (40 °C). Ruiz et al.[139] (25 °C).
Quaternär	W+AcOH+BuAc+BuOH	Ruiz et al.[139] (25 °C).

Genauso gut ist die Wiedergabe der experimentellen Flüssig-flüssig Gleichgewicht-Daten aus der DDB im Binärsystem Wasser + Butylacetat mit dem UNIQUAC-Modell, wie aus Abbildung 97 zu erkennen ist.



**Abbildung 96:** Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System W + BuOH. (Symbole) Experimentelle Daten und (-) zugehörige Berechnungen mit dem UNIQUAC-Modell (siehe Parameter in Tabelle 40 im Anhang C.2). (o) Datensatz 386 aus der DDB, (□) Datensatz 384 aus der DDB, (+) Datensatz 5778 aus der DDB.

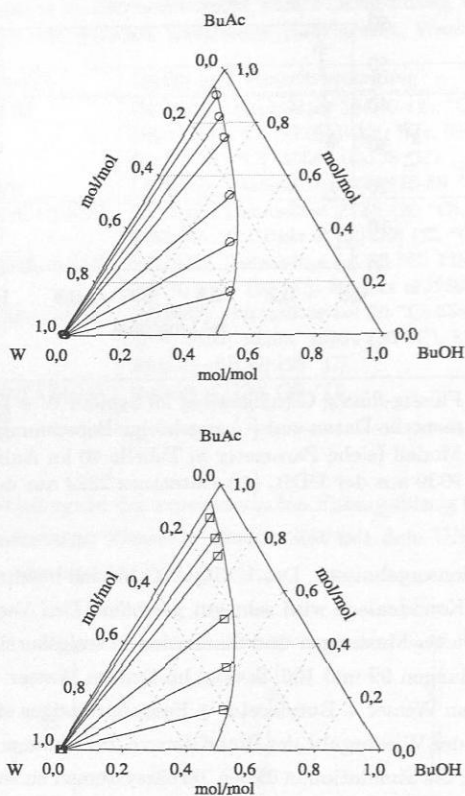
Nach der Überprüfung der Beschreibung des Flüssig-flüssig Gleichgewichts in den Binärsystemen muss sie auch in Ternärsystemen überprüft werden. So zeigt Abbildung 98 experimentelle Ergebnisse zu Flüssig-flüssig Gleichgewichten im Ternärsystem Wasser + Butanol + Butylacetat bei 20 und 40 °C aus der DDB zusammen mit den entspre-



**Abbildung 97:** Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System W + BuAc. (Symbole) Experimentelle Daten und (—) zugehörige Berechnungen mit dem UNIQUAC-Modell (siehe Parameter in Tabelle 40 im Anhang C.2). (○) Datensatz 9939 aus der DDB, (□) Datensatz 2224 aus der DDB.

chenden Simulationsergebnissen. Das UNIQUAC-Modell beschreibt die experimentellen Daten gut – die Konodenlage wird sehr gut getroffen. Den Vergleich zwischen Flüssig-flüssig Gleichgewichts-Messungen und Simulation in essigsäurehaltigen Ternärsystemen zeigen die Abbildungen 99 und 100. Sowohl im System Wasser + Butanol + Essigsäure als auch im System Wasser + Butylacetat + Essigsäure zeigen sich große Abweichungen, insbesondere bei der Wiedergabe der Binodalkurve. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Versuche, die Simulation in diesen Ternärsystemen zu verbessern, unternommen. Dabei wurde eine merkliche Verbesserung nur unter Variation der Parameter des Binärsystems mit Mischungslücke, das heißt Wasser + Butylacetat oder Wasser + Butanol erreicht, so dass die Vorhersage des entsprechenden binären und ternären Flüssig-flüssig Gleichgewichts schlechter wurde. Dieselbe Beobachtung hat schon Grob [66] gemacht. Da die Essigsäurekonzentration im Kopfdestillat sehr gering ist ( $< 0,9$  Mol-%), ist zu erwarten, dass die großen Abweichungen in der Flüssig-flüssig Gleichgewicht-Vorhersage zu den essigsäurehaltigen ternären Mischungen nur einen geringfügigen Effekt auf die Simulation des Flüssig-flüssig Gleichgewichts quaternärer Gemische haben. Sie wurden daher akzeptiert.

Die Vorhersagequalität des UNIQUAC-Modells wurde anhand von experimentellen Daten zum quaternären Flüssig-flüssig Gleichgewicht (siehe Tabelle 37) überprüft. Die absoluten Abweichungen zwischen Experiment und Simulation sind für die Molanteile in der wässrigen Phase kleiner als  $0,011$  mol/mol beziehungsweise  $0,06$  mol/mol für die der organischen Phase. Weiterhin beträgt die mittlere absolute Abweichung über allen Komponenten und Experimente  $0,003$  mol/mol für die wässrige Phase und  $0,018$



**Abbildung 98:** Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System W + BuOH + BuAc. (Symbole) Experimentelle Daten und (—) zugehörige Berechnungen mit dem UNIQUAC-Modell (siehe Parameter in Tabelle 40 im Anhang C.2). (○) Datensatz 8786 aus der DDB (isotherm bei 20 °C), (□) Datensatz 8788 aus der DDB (isotherm bei 40 °C).

mol/mol für die organische Phase. Diese guten Ergebnisse zeigen, dass trotz der schlechten Wiedergabe des Flüssig-flüssig Gleichgewichts der essigsäurehaltigen Ternärsysteme das UNIQUAC-Modell (Parameter in Tabelle 40 im Anhang C.2) für die Simulation des quaternären Flüssig-flüssig Gleichgewichts bzw. des im Reaktivdestillationsprozess eingesetzten Dekanters geeignet ist.

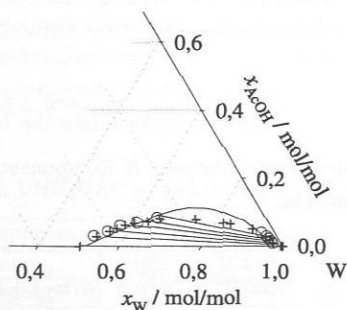


Abbildung 99: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System W + BuOH + AcOH. (Symbole) Experimentelle Daten und (-) zugehörige Berechnungen mit dem UNIQUAC-Modell (siehe Parameter in Tabelle 40 im Anhang C.2). (o) Daten von Ruiz et al. (isotherm bei 25 °C), (+) Datensatz 8898 aus der DDB (isotherm bei 25 °C).

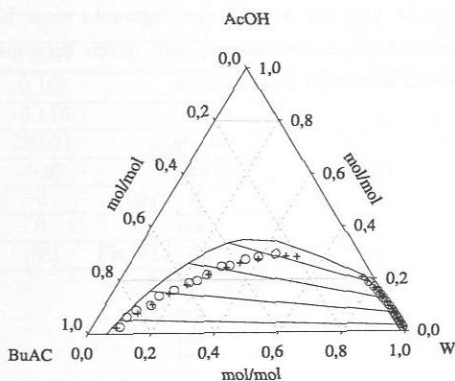


Abbildung 100: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im System W + BuAc + AcOH. (Symbole) Experimentelle Daten und (-) zugehörige Berechnungen mit dem UNIQUAC-Modell (siehe Parameter in Tabelle 40 im Anhang C.2). (o) Daten von Ruiz et al. (isotherm bei 25 °C), (+) Datensatz 8277 aus der DDB (isotherm bei 25 °C).

## C.2 UNIQUAC-Modell und Parameter

Die UNIQUAC-Gleichung (UNIversal QUAsi-Chemical) unterscheidet einen kombinatorischen und einen residuellen Anteil der Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  [160]:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad (38)$$

Diese beiden Anteile einer Mischung  $N$  Komponenten lassen sich mit Hilfe der folgenden Gleichungen ermitteln:

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\psi_i}{x_i} + 5q_i \ln \frac{\vartheta_i}{\psi_i} + l_i - \frac{\psi_i}{x_i} \sum_{j=1}^N x_j l_j \quad (39)$$

$$\ln \gamma_i^{res} = q_i \left( 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^N \vartheta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^N \frac{\vartheta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^N \vartheta_k \tau_{kj}} \right) \quad (40)$$

$$l_i = 5(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (41)$$

Die relative Oberfläche und die Anzahl der Segmente einer Komponente  $i$  sind Reinstoffparameter (Van-der-Waals-Parameter), mit deren Hilfe sich der Oberflächenanteil und der Segmentanteil ermitteln lassen:

$$\vartheta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{k=1}^N x_k q_k} \quad (42)$$

$$\psi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{k=1}^N x_k r_k} \quad (43)$$

Die anpassbaren Binärparameter können auf verschiedenen Weisen temperaturabhängig modelliert werden. In dieser Arbeit wird folgender Zusammenhang verwendet:

$$\tau_{ij} = \exp(A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T/K} + C_{ij}T/K) \quad (44)$$

Damit hat das Modell in der hier verwendeten Form sechs Parameter pro Binärsystem. Die in dieser Arbeit verwendeten Parameter zur Berechnung von Dampf-Flüssigkeits- und Flüssig-flüssig Gleichgewichten der Hauptkomponenten Butanol + Essigsäure +

Butylacetat + Wasser und der Nebenkomponten Dibutylether und *n*-Buten sind in den Tabellen 38 bis 41 angegeben. Die Tabelle 38 enthält die Reinstoffparameter  $q_i$  und  $r_i$  der Haupt- und Nebenkomponten, während die Tabellen 39 und 40 die UNIQUAC-Parametersätze für die getrennte Beschreibung von Dampf-Flüssigkeits- und Flüssigflüssig-Gleichgewichten der Hauptkomponenten zeigen. In Tabelle 41 sind darüber hinaus alle weiteren Wechselwirkungsparameter angegeben, die bei Berücksichtigung der Nebenprodukte Dibutylether und *n*-Buten benötigt werden.

**Tabelle 38:** UNIQUAC  $q_i$  und  $r_i$  Werte [42].

Komponente	$q_i$	$r_i$
Butanol	3,052	3,4543
Essigsäure	2,072	2,2024
Butylacetat	4,196	4,8274
Wasser	1,400	0,9200
Dibutylether	5,1760	6,0925
<i>n</i> -Buten	2,5640	2,9209

**Tabelle 39:** UNIQUAC-Parameter zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts in Mischungen aus Butanol, Essigsäure, Butylacetat, Wasser.

$i$	W	W	W	BuAc	BuAc	BuOH
$j$	BuAc	BuOH	AcOH	BuOH	AcOH	AcOH
$A_{ij}$	-0,687	-0,107	0,786	0,608	-0,373	1,12
$A_{ji}$	0,651	-0,116	-1,436	-0,073	0,108	-1,572
$B_{ij}$	22,09	230,01	-20,524	-327,08	-18,399	-607,703
$B_{ji}$	-588,35	-5,99	62,979	60,29	12,953	759,768
$C_{ij}$	0	0	0	0	0	0
$C_{ji}$	0	0	0	0	0	0
Quelle	[66]	[66]	Fit VLE diese Arbeit	[66]	Fit VLE diese Arbeit	

**Tabelle 40:** UNIQUAC-Parameter zur Beschreibung des Flüssig-flüssig Gleichgewichts in Mischungen aus Butanol, Essigsäure, Butylacetat, Wasser [66].

$i$	W	W	W	BuAc	BuAc	BuOH
$j$	BuAc	BuOH	AcOH	BuOH	AcOH	AcOH
$A_{ij}$	0,252	-5,284	0,77	0,608	1,967	-0,651
$A_{ji}$	1,093	-2,69	1,316	-0,073	-1,278	0,639
$B_{ij}$	-198,78	1016,79	33,816	-327,08	-950,36	-31,89
$B_{ji}$	-872,21	168,67	-1074,6	60,29	581,68	-18,15
$C_{ij}$	0	0	0	0	0	0
$C_{ji}$	0	0	0	0	0	0

**Tabelle 41:** UNIQUAC-Parameter von Dibutylether und  $n$ -Buten in Mischungen mit allen anderen Systemkomponenten. Anwendung für Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht und Flüssig-flüssig Gleichgewicht. Bestimmung aus dem modifizierten UNIFAC-Modell (Dortmund) [58], diese Arbeit.

$i$	AcOH	W	BuOH	BuAc	AcOH	W	BuOH	BuAc	DBE
$j$	DBE	DBE	DBE	DBE	1-But	1-But	1-But	1-But	1-But
$A_{ij}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$A_{ji}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$B_{ij}$	47,999	-300,73	101,622	-135,236	-118,207	-379,501	57,530	-34,372	3,869
$B_{ji}$	-269,934	-240,562	-279,177	99,235	-180,454	-490,424	-254,687	7,566	-14,426
$C_{ij}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$C_{ji}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0

### C.3 Reaktionsgleichgewichtskonstante der Hauptreaktion

#### *Experimentelle Bestimmung*

Die nach Gleichung (19) berechneten aktivitätsbasierten Veresterungsgleichgewichtskonstante  $K_a$  sind in Tabelle 42 zusammengefasst. Dabei wurden die Veresterungsgleichgewichtsexperimente von Grob [66] (Konzentration jeder Versuch siehe Tabellen D.1, D.2 und D.3 [66] unter dem in Tabelle 42 dargestellten Versuchsname) für die Berechnung von  $K_x$  und die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten UNIQUAC-Parameter (siehe Parameter in Tabelle 39) für die Berechnung von  $K_\gamma$  benutzt.

Tabelle 42: Aktivitätsbasierte Reaktionsgleichgewichtskonstante der Veresterung.

Versuch ( $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ )	Ka / -	Versuch ( $t = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ )	Ka / -	Versuch ( $t = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ )	Ka / -
1	31,69	1	29,79	1	28,18
2	25,15	2	20,44	2	17,17
3	23,25	3	13,77	3	18,57
4	26,15	4	19,18	4	15,73
5	28,58	5	23,85	5	22,15
6	15,02	6	25,13	6	17,54
7	22,45	7	26,50	1	16,24
8	32,33	8	27,26	2	14,31
9	44,91	9	22,08	3	17,46
10	28,53	10	17,91	4	14,76
11	29,02	11	26,79	5	17,43
12	33,13	12	26,19	6	22,47
13	41,06	13	43,02	7	23,40
14	30,77	14	41,18	8	23,05
15	39,97	15	33,34	9	15,18
16	40,82	16	43,38	10	30,36
17	55,09	17	47,36	11	31,37
18	54,76	18	36,79	12	24,75
20	48,19	19	41,96		
21	40,06	20	23,77		
22	52,02	21	22,98		
23	29,27	22	23,47		
24	15,12	23	21,99		
25	15,85	24	31,99		
26	19,98	25	17,15		
27	17,94	26	19,33		
28	25,37	27	14,94		
29	36,19	28	19,39		
30	39,82	29	15,83		
31	20,78	30	21,15		
		31	26,24		
		32	31,50		
		33	36,11		
		34	19,00		
		35	39,74		
		36	27,80		
		37	42,82		

*Thermodynamische Vorhersage*

Die in Gleichung (18) eingeführte molare Gibbsschen Standardreaktionsenthalpie  $\Delta g_R^\circ(T)$  ist über die chemischen Potentiale der Reinstoffe in der Flüssigphase bei der Temperatur  $T$   $\mu_i^{\text{rein,liq}}(T)$  wie folgt definiert

$$\Delta g_R^\circ(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \mu_i^{\text{rein,liq}}(T) \quad (45)$$

wobei

$$\mu_i^{\text{rein,liq}}(T) = h_i^{\text{rein,liq}}(T) - T \cdot s_i^{\text{rein,liq}}(T) \quad (46)$$

mit den kalorischen Zustandsgleichungen für die Enthalpie  $h_i^{\text{rein,liq}}$  und Entropie  $s_i^{\text{rein,liq}}$

$$h_i^{\text{rein,liq}}(T) = \underbrace{h_i^{\text{rein,liq}}(T^\circ)}_{\Delta h_i^\circ} + \int_{T^\circ}^T c_{p,i}^{\text{rein,liq}}(T) dT \quad (47)$$

$$s_i^{\text{rein,liq}}(T) = \underbrace{s_i^{\text{rein,liq}}(T^\circ)}_{s_i^\circ} + \int_{T^\circ}^T \frac{c_{p,i}^{\text{rein,liq}}(T)}{T} dT \quad (48)$$

Dabei sind  $\Delta h_i^\circ$  die Standardbildungsenthalpie und  $s_i^\circ$  die Standardentropie. Generell wird angenommen, dass der Druckeinfluss auf die thermodynamische Größen vernachlässigt ist, was bei Flüssigphasenreaktionen gerechtfertigt ist. Setzt man Gleichungen (45), (46), (47) und (48) in Gleichung (18) ein, dann folgt

$$-RT \cdot \ln Ka(T) = \underbrace{\sum_{i=1}^N \nu_i \left[ \Delta h_i^\circ + \int_{T^\circ}^T c_{p,i}^{\text{rein,liq}}(T) dT \right]}_{\Delta h_R^\circ(T)} - T \underbrace{\sum_{i=1}^N \nu_i \left[ s_i^\circ + \int_{T^\circ}^T \frac{c_{p,i}^{\text{rein,liq}}(T)}{T} dT \right]}_{\Delta s_R^\circ(T)} \quad (49)$$

Diese Gleichung erlaubt die Berechnung der aktivitätsbasierten Gleichgewichtskonstante  $K_a(T)$  allein auf Basis thermodynamischer Größen.  $\Delta h_R^\circ(T)$  und  $\Delta s_R^\circ(T)$  sind dabei die Standardreaktionsenthalpie und die Standardreaktionsentropie bei der Systemtemperatur  $T$ . Die Daten zur Standardbildungsenthalpie  $\Delta h_i^\circ$  und der Standardentropie  $s_i^\circ$  der reinen Komponente der Veresterungsreaktion in der Flüssigphase wurden aus der Literatur entnommen und sind in Tabelle 43 zusammengefasst. Der Temperatureinfluss auf die Wärmekapazität wird durch den nachstehenden Polynomansatz berücksichtigt

$$c_{p,i}^{\text{rein,liq}}(T/K) = A_i + B_i(T/K) + C_i(T/K)^2 + D_i(T/K)^3 \quad (50)$$

Die in dieser Arbeit verwendeten  $c_p$ -Parameter  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$ ,  $D_i$  sind in Tabelle 44 aufgelistet.

Tabelle 43: Thermodynamische Standarddaten.

Komponent	Referenz	$\Delta h_i^\circ / \text{kJ/mol}$	$s_i^\circ / \text{J/mol/K}$
AcAc	[110]	-484,50	159,90
BuOH	[45]	-327,20	225,70
BuAc	[45]	-529,20	334,95
W	[110]	-285,80	70,00

Tabelle 44:  $c_p$ -Parameter [41].

Komponent	$A_i$	$B_i$	$C_i$	$D_i$
AcAc	$5,0100 \cdot 10^4$	$2,4560 \cdot 10^2$	-	-
BuOH	$8,9300 \cdot 10^4$	$6,5290\text{E} \cdot 10^2$	$-37,8000 \cdot 10^{-1}$	$8,6570 \cdot 10^{-3}$
BuAc	$2,5440 \cdot 10^5$	$-5,7864 \cdot 10^2$	$17,7900 \cdot 10^{-1}$	$-4,6180 \cdot 10^{-4}$
W	$5,2634 \cdot 10^4$	$2,4119\text{E} \cdot 10^2$	$-85,0850 \cdot 10^{-1}$	$1,0000 \cdot 10^{-3}$

## C.4 Anpassung der Reaktionskinetik im Rohrreaktor

### Hauptreaktion

Die individuell für jeden im Durchlaufrohrreaktor durchgeführten Versuch angepassten reaktionskinetischen Parameter der Hauptreaktion sind in Tabelle 45 zusammengefasst. Die Tabelle 46 zeigt die reaktionskinetischen Parameter der Veresterung, die durch Anpassung an alle Experimente mit Purolite CT269 mit jeweils einer bestimmten Feedzusammensetzung ermittelt wurden. Dabei ist Feed I: 0,4 mol/mol Butanol, 0,40 mol/mol Butylacetat und 0,20 mol/mol Essigsäure, Feed II: 0,15 mol/mol Butanol, 0,50 mol/mol Butylacetat und 0,35 mol/mol Essigsäure.

**Tabelle 45:** Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hauptreaktion  $k_{h,I}$  (siehe Gl. (24)) ermittelt individuell für jeden Versuch im Durchlaufrohrreaktor.

Versuch	Katalysator	$k_{h,I}$ (T) / mol/mol <sub>H+</sub> /s
1	CT269	0,0469
2		0,0595
3		0,1009
4		0,1146
5		0,1209
5R		0,1207
6		0,1226
7		0,1265
8		0,1194
9		0,1112
10		0,1623
11	0,2037	
14	A46	0,3931
14R		0,3810
15		0,3796
16		0,5307
17		0,7583

**Tabelle 46:** Reaktionskinetische Parameter der Veresterung (I) (Gl. (20), (23), (24) und (25) mit den UNIQUAC-Parametern aus der Tabelle 39 im Anhang C.2). Anpassung an alle Experimente mit derselben Feedzusammensetzung und mit Puro-lite CT269.

Feed	$k_{h,I}^{\circ}$ / mol/mol <sub>H+</sub> /s	$E_{h,I}$ / kJ/mol
Feed I	$2,052 \cdot 10^3$	31,1
Feed II	$1,219 \cdot 10^4$	35,9

*Nebenreaktionen*

Die individuell für jeden im Durchlaufrohrreaktor durchgeführten Versuch angepassten reaktionskinetischen Parameter der Nebenreaktionen sind in Tabelle 47 zusammengefasst.

**Tabelle 47:** Reaktionskinetische Parameter der Nebenreaktionen  $k_{h,II}$ ,  $k_{h,III}$ ,  $k_{h,IV}$  und  $a$  (siehe Gl. (28), (29), (26) und (30)) ermittelt individuell für jeden Versuch im Durchlaufrohrreaktor.

Versuch	Katalysator	$k_{h,IV}$ (T) mol/mol $H^+$ /s	$k_{h,II}$ (T) mol/mol $H^+$ /s	$k_{h,III}$ (T) mol/mol $H^+$ /s	$a$ / -
1	CT269	$2,880 \cdot 10^{-5}$	$8,846 \cdot 10^{-6}$	-	0,594
2		$6,000 \cdot 10^{-5}$	$1,097 \cdot 10^{-4}$	$1,547 \cdot 10^{-7}$	0,164
3		$1,650 \cdot 10^{-6}$	-	$5,540 \cdot 10^{-5}$	1,000
4		$7,370 \cdot 10^{-5}$	$2,190 \cdot 10^{-5}$	-	0,702
5		$7,420 \cdot 10^{-5}$	$2,700 \cdot 10^{-5}$	-	0,677
6		$1,510 \cdot 10^{-4}$	$6,500 \cdot 10^{-5}$	$5,760 \cdot 10^{-5}$	0,252
7		$1,120 \cdot 10^{-4}$	$2,730 \cdot 10^{-4}$	$2,830 \cdot 10^{-7}$	0,280
8		$3,160 \cdot 10^{-6}$	-	$1,580 \cdot 10^{-4}$	1,000
9		$1,740 \cdot 10^{-4}$	$5,309 \cdot 10^{-5}$	-	0,765
9R		$1,730 \cdot 10^{-4}$	$4,930 \cdot 10^{-5}$	-	0,772
10		$1,730 \cdot 10^{-4}$	$5,390 \cdot 10^{-5}$	-	0,759
11		$1,720 \cdot 10^{-4}$	$6,110 \cdot 10^{-5}$	-	0,800
12		$1,840 \cdot 10^{-4}$	$6,790 \cdot 10^{-5}$	-	0,771
13		$1,740 \cdot 10^{-4}$	$6,750 \cdot 10^{-5}$	-	0,764
14		$1,730 \cdot 10^{-4}$	$6,690 \cdot 10^{-5}$	-	0,768
14R		$1,720 \cdot 10^{-4}$	$6,100 \cdot 10^{-5}$	-	0,755
15		$2,540 \cdot 10^{-4}$	$1,280 \cdot 10^{-4}$	$1,060 \cdot 10^{-4}$	0,467
16		$2,260 \cdot 10^{-4}$	$1,100 \cdot 10^{-4}$	$9,000 \cdot 10^{-5}$	0,551
17		$2,950 \cdot 10^{-4}$	$8,400 \cdot 10^{-4}$	$4,060 \cdot 10^{-7}$	0,298
18		$3,240 \cdot 10^{-4}$	$9,370 \cdot 10^{-4}$	$5,300 \cdot 10^{-7}$	0,281
19	$4,900 \cdot 10^{-6}$	-	$3,080 \cdot 10^{-4}$	1,000	
20	$2,540 \cdot 10^{-4}$	$7,850 \cdot 10^{-5}$	-	0,712	
21	A46	$1,030 \cdot 10^{-4}$	-	-	0,116
22		$6,600 \cdot 10^{-5}$	-	-	0,700
23		-	-	$2,490 \cdot 10^{-5}$	1,000

## C.5 Transferfaktor der Reaktionskinetik im Rieselbettreaktor

Die individuell für jedes im Rieselbettreaktor durchgeführte Experiment angepassten Transferfaktoren für die Haupt- und Nebenreaktionen sind in den Tabellen 48 und 49 dargestellt.

**Tabelle 48:** Transferfaktoren  $\phi_{RR \rightarrow RBR}$  (Gl. (23) und (32)) der Veresterungsreaktion, individuell ermittelt für jeden Versuch im Rieselbettreaktor.

Versuch	Katalysator	Transferfaktor $\phi_{RR \rightarrow RBR}$
1	CT269	0,735
2		0,893
3		0,914
4		0,544
5		0,690
5R		0,725
5RR		0,752
6		0,837
7		0,871
8		0,915
9		0,943
10		0,805
11		0,870
11R		0,859
12		0,901
13		0,305
14	0,711	
15	0,862	
16	0,851	
17	A46	0,834
18		0,470
19		0,757
20		0,804
20R		0,796
21		0,830
22		0,771

Tabelle 49: Transferfaktoren  $\phi_{RR \rightarrow RBR}$  (Gl. (23) und (32)) der Dibutylether- (Reaktion IV) und Butenbildung (Reaktionen II und III), individuell ermittelt für jeden Versuch im Rieselbettreaktor.

Versuch	Katalysator	Transferfaktor, $\phi_{RR \rightarrow RBR}$ / -	
		DBE	But
1	CT269	0,911	0,865
2		0,753	0,646
3		0,973	0,838
4		0,717	0,691
5		0,908	0,801
5R		0,912	0,753
6		0,871	0,907
7		0,799	0,924
7R		0,802	0,878
8		0,553	0,496
9		0,624	0,621
10	0,732	0,819	
11	0,785	0,934	
12	A46	1,090	-
13		0,870	-

## C.6 Abhängigkeit der Dibutyletherbildung von der Butanolkonzentration

Als alternativer Ansatz für die Reaktionskinetik für die Dibutyletherbildung in der Reaktivdestillationskolonne wurde eine irreversible Reaktion 1,3. Ordnung bezüglich der Butanolkonzentration (siehe Gl. 33) als geeignet festgestellt. Die Ergebnisse der Anpassung der Parameter  $k_{h,IV}^{\circ}$ ,  $E_{h,IV}$ , und  $a$  für diesen Ansatz an das Dibutylether-Konzentrationsprofil der im Durchlaufrohrreaktor durchgeführten Experimente mit reinem Butanol als Feed und mit Purolite CT269 als Katalysator zeigen Abbildungen 101 und 102. Für Amberlyst 46 wurden die für den Katalysator Purolite CT269 ermittelte Temperaturabhängigkeit der Dibutylether-Reaktionsgeschwindigkeit und der wassergehaltabhängige Parameter  $a$  übernommen.

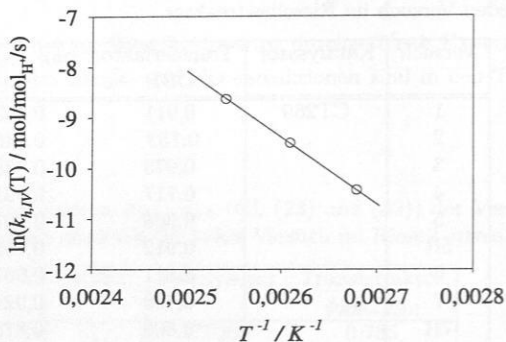


Abbildung 101: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{h,IV}$  der DBE-Bildung (Reaktion IV) (o) mit dem butanolabhängigen Reaktionskinetikansatz (Gl. (33)), (-) Ergebnisse der Anpassung der Arrhenius-Gleichung (Gl. (25)). Katalysator: CT269.

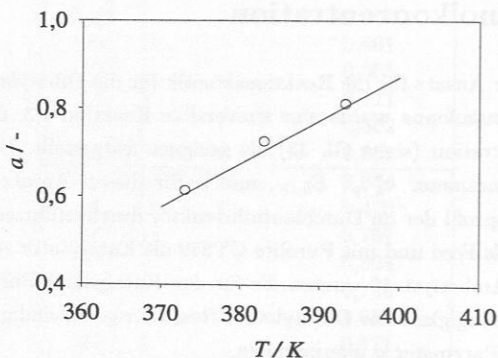


Abbildung 102: Temperaturabhängigkeit des anpassbaren Parameters  $a$  (o) mit dem butanolabhängigen Reaktionskinetikansatz (Gl. (33)). (-) Korrelation dieser Daten gemäß Gleichung (34). Katalysator: CT269.

Als Beispiel für den Vergleich zwischen Simulation und Experimenten im Durchlaufrohrreaktor mit beiden Katalysatoren sind in Abbildung 103 einige Simulationen mit dem butanolabhängigen Reaktionskinetikansatz (Gl. (33)) den experimentellen Dibutylether-Konzentrationsverläufen gegenübergestellt. Die mittlere relative Abweichung zwischen Simulation und experimentellen Daten beträgt 3,7 %. Bei der Simulation der Experimenten im Durchlaufrohrreaktor mit Mischungen aus Butanol und Butylacetat als Feed mit diesen Parametern ist anzumerken, dass aufgrund der Butanolkonzentrationsunabhängigkeit der Dibutyletherbildung im Durchlaufrohrreaktor erhebliche größere Abweichungen auftreten.

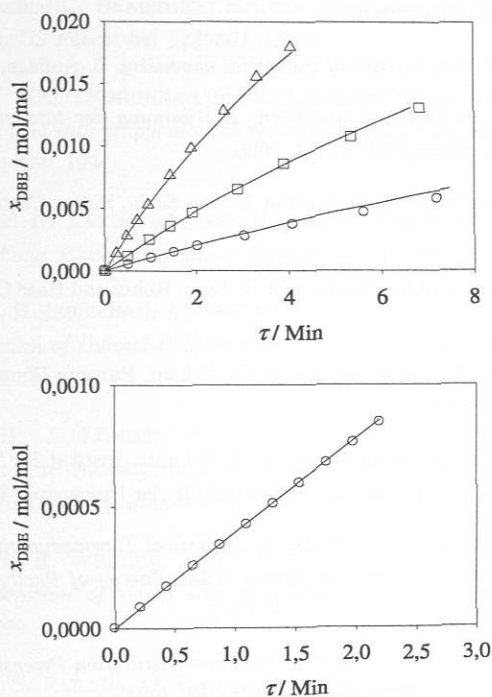


Abbildung 103: DBE-Konzentrationsverläufe im Durchlaufrohrreaktor. (Symbole) Experimentelle- und (-) Simulationsergebnisse mit dem butanolabhängigen Reaktionskinetikansatz (Gl. (33)). Oben: Katalysator CT269, ( $\circ$ ) Exp. 1 bei 100 °C, ( $\square$ ) Exp. 4 bei 110 °C, ( $\triangle$ ) Exp. 11 bei 120 °C. Unten: Katalysator A46, Exp. 21 bei 120 °C. Feed: reines Butanol.

## Literaturverzeichnis

- [1] *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4. Auflage, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [2] *Ullmanns encyclopedia of industrial chemistry*. 6. Auflage, Wiley-VCH, 2003.
- [3] *Prüfung von Ionenaustauschern; Bestimmung der totalen Kapazität von Kationenaustauschern*, DIN 54403, 2000.
- [4] Persönliche Kommunikation mit C. von Scala, Sulzer Chemtech AG, Winterthur, Schweiz.
- [5] Persönliche Kommunikation mit D. Lam, Rohm and Haas Company, Philadelphia, U.S.A.
- [6] Persönliche Kommunikation mit Dr. Schaaf, Purolite Deutschland GmbH, Ratingen, Deutschland.
- [7] Persönliche Kommunikation mit M. Schmitt, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart, Deutschland.
- [8] ABRAMS, D. und J. PRAUSNITZ: *Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Complete Miscible Systems*. *AIChE J.*, 21:116–128, 1975.
- [9] AGREDA, V. und L. PARTIN: *Reactive Distillation Process for the Production of Methyl Acetate*. *US Patent Nr. 4435595*, 1984.
- [10] AGREDA, V., L. PARTIN und W. HEISE: *High-Purity Methyl-Acetate via Reactive Distillation*. *Chem. Eng. Prog.*, 86:40–46, 1990.
- [11] ASINGER, F.: *Die petrochemische Industrie*, Kapitel 1. Akademie Verlag, Berlin, 1971.
- [12] BACKHAUS, A.A.: *Continuous process for the manufacture of ethers*. *US Patent Nr. 1400849*, 1921.

- [13] BACKHAUS, A.A.: *Apparatus for producing high-grade esters. US Patent Nr. 1403224*, 1922.
- [14] BACKHAUS, A.A.: *Process for esterification. US Patent Nr. 1454463*, 1923.
- [15] BACKHAUS, A.A.: *Process for producing high-grade esters. US Patent Nr. 1454462*, 1923.
- [16] BARBOSA, D. und M. DOHERTY: *The simple distillation of homogeneous reactive mixtures. Chem. Eng. Sci.*, 43:541–550, 1988.
- [17] BARNUM, C. und C. BLAISDELL: *Reactive Distillation Process for Free Radical Halogenation. US Patent Nr. 5449801*, 1995.
- [18] BART, J., W. KALTENBRUNNER und H. LANDSCHÜTZER: *Kinetics of esterification of acetic acid with propyl alcohol by heterogeneous catalysis. Int. J. Chem. Kinetics*, 28:649–656, 1996.
- [19] BART, J. und H. LANDSCHÜTZER: *Heterogene Reaktivdestillation mit Axialer Rückvermischung. Chemie Ingenieur Technik*, 68:944–946, 1996.
- [20] BERMAN, S., H. ISBENJIAN, A. SEDOFF und D. OTHMER: *Esterification. Continuous production of Dibutyl Phthalate in a distillation column. Ind. Eng. Chem.*, 40:2139–2148, 1948.
- [21] BESSLING, B., J. LÖNING, A. OHLIGSCHLÄGER, G. SCHEMBECKER und K. SUNDMACHER: *Investigations on the Synthesis of Methyl Acetate in a Heterogeneous Reactive Distillation Process. Chem. Eng. Tech.*, 21:393–400, 1998.
- [22] BESSLING, B., R. WELKER, J. KNAB, B. LOHE und W. DISTELDORF: *Continuous preparation of esters and apparatus therefore. Deutsches Patent Nr. 19829809*, 1999.
- [23] BLAGOV, S., S. PARADA, O. BAILER, P. MORITZ, D. LAM, R. WEINAND und H. HASSE: *Influence of Ion-Exchange Resin Catalysts on Side Reactions of the Esterification of n-Butanol with Acetic Acid. Chem. Eng. Sci.*, 61:753–765, 2006.
- [24] BLANCO, M. und D. SERRANO: *On-line monitoring and quantification of a process reaction by near-infrared spectroscopy. Catalysed esterification of butan-1-ol by acetic acid. Analyst*, 125:2059–2064, 2000.
- [25] BLOCK, U. und B. HEGNER: *Verfahrensvarianten eines Veresterungsverfahrens. Verfahrenstechnik*, 11:157–160, 1977.

- [26] BOCK, H., M. JIMOH und G. WOZNY: *Analysis of Reactive Distillation Using the Esterification of Acetic Acid as an Example*. Chem. Eng. Tech., 20:182-191, 1997.
- [27] BOCK, H. und G. WOZNY: *Analysis of Distillation and Reaction Rate in Reactive Distillation*. Ind. Chem. Eng. Symp. Ser., 142:553-564, 1997.
- [28] BOCK, H., G. WOZNY und B. GUTSCHE: *Design and Control of a Reaction Distillation Column including the Recovery System*. Chem. Eng. Proc., 36:101-109, 1997.
- [29] BRÄNDSTRÖM, A.: *Chemical protection by phase separation and phase transfer catalysis*. Journal of Molecular Catalysis, 20:193-203, 1983.
- [30] CARR, R.W. und H.W. DANDEKAR: *Reactive separation processes*, Kapitel Adsorption with reaction. Taylor and Francis, Philadelphia, 2001.
- [31] CARRA, S., M. MORBIDELLI, E. SANTACESARIA und G. BUZZI: *Synthesis of propylene oxide from propylene chlorohydrins-II. Modelling of the distillation with chemical reaction unit*. Chem. Eng. Sci., 34:1133-1140, 1979.
- [32] CARRA, S., E. SANTACESARIA, M. MORBIDELLI und L. CAVALLI: *Synthesis of propylene oxide from propylene chlorohydrins-I. Kinetic aspects of the process*. Chem. Eng. Sci., 34:1123-1132, 1979.
- [33] CASTILLO, C., L. ESCALANTE und G. CASTOR: *Destilación catilítica: aplicaciones de una tecnología emergente*. Visión tecnológica, 1:13-21, 1993.
- [34] CHAMPAGNIE, A., T. TSOTSIS, R. MINET und I. WEBSTER: *A high temperature catalytic membrane reactor for ethane dehydrogenation*. Chem. Eng. Sci., 45:2423-2429, 1990.
- [35] CIRIC, A. und D. GU: *Synthesis of nonequilibrium reactive distillation by MINLP optimization*. AIChE J., 40:1479-1487, 1994.
- [36] CIRIC, A. und P. MIAO: *Steady State Multiplicities in an Ethylene Glycol Reactive Distillation Column*. Ind. Eng. Chem. Res., 33:2738-2748, 1994.
- [37] COCA, J. und S. LANGER: *Doing chemistry in the gas chromatograph*. Chem. Tech., 13:682-689, 1983.
- [38] CORRIGAN, T. und W. FERRIS: *A development study of Methanol-Acetic Acid esterification*. Canadian Journal of Chemical Engineering, 47:334-335, 1969.

- [39] CROSSLAND, C., A. JOHNSON, J. WOODS und E. PITT: *Paraffin Alkylation Process. US Patent Nr. 5190904*, 1993.
- [40] DANCKWERTS, P.: *Continuous flow systems - distribution of residence times*. Chem. Eng. Sci., 2:1-13, 1953.
- [41] DAUBERT, T. und R. DANNER: *Data Compilation Tables of Properties of pure Compounds*. Design Institute for Physical Property Data, American institute of Chemical Engineers, Department of Chemical Engineering of the Pennsylvania State University, New York, 1985.
- [42] (DDB), DORTMUNDER DATENBANK: *Version 1.3, DDBST Software and Separation Technology GmbH, Oldenburg*, 2003.
- [43] DHANUKA, V., V. MALSHE und S. CHANDALIA: *Kinetics of the liquid phase esterification of carboxylic acids with alcohols in the presence of acid catalysts: Re-interpretation of published data*. Chem. Eng. Sci., 32:551-556, 1977.
- [44] DOHERTY, M. und G. BUZAD: *Reactive distillation by design*. Chem. Eng. Research and Design, Trans. Inst. Chem. Eng., Part A, 70:448-458, 1992.
- [45] DOMALSKI, E. und E. HEARING: *Estimation of the thermodynamics properties of C-H-N-O-S-halogen at 298.15 K*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 22:805, 1993.
- [46] FALBE, J. und M. REGITZ: *Chemie Lexikon*. 9. Auflage, Band 2, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1990.
- [47] FLORY, P.: *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithica, 1953.
- [48] FUCHIGAMI, Y.: *Hydrolysis of methyl acetate in distillation column packed with reactive packing of ion exchange resin*. J. Chem. Eng. Japan, 23:354-358, 1990.
- [49] GAIKAR, V. und M. SHARMA: *Separations through reactions and other novel strategies*. Sep. Purif. Meth., 18:111-176, 1989.
- [50] GANGADWALA, J., A. KIENLE, E. STEIN und S. MAHAJANI: *Production of Butyl Acetate by Catalytic Distillation: Process Design Studies*. Ind. Eng. Chem. Res., 43:136-143, 2004.
- [51] GANGADWALA, J., S. MANKAR, S. MAHAJANI, A. KIENLE und E. STEIN: *Esterification of acetic acid with butanol in the Presence of Ion-Exchange Resins as Catalysts*. Ind. Eng. Chem. Res., 42:2146-2155, 2003.

- [52] GARMO, J. DE, V. PARULEKAR und V. PINJALA: *Consider Reactive Distillation*. Chem. Eng. Prog., 88:43-50, 1992.
- [53] GELBEIN, A. und M. BUCHHOLZ: *Process and Structure for Effecting Catalytic Reactions in Distillation Structure*. US Patent Nr. 5073236, 1991.
- [54] GHELFI, L.: *Packung mit katalytischen oder absorbierenden Medien*. EU Patent Nr. 0640385, 1995.
- [55] GMBH, PUROLITE DEUTSCHLAND: *Ion exchange Resin catalysis. Principles and Advantages. Technical Information*. 2001.
- [56] GMEHLING, J. und A. BREHM: *Grundoperationen*. Thieme Verlag, 1996.
- [57] GMEHLING, J. und B. KOLBE: *Thermodynamik*. VCH Verlag, Weinheim, 2. Auflage, 1992.
- [58] GMEHLING, J., J. LI und M. SCHILLER: *A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties*. Int. Eng. Chem. Res., 32:178-193, 1993.
- [59] GMEHLING, J. und U. ONKEN: *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, DECHEMA Chemistry Data Series*. Vol. I, Part 1, ed. Dieter Behrens and Reiner Eckermann (Frankfurt/Main: DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen), 1977.
- [60] GONZÁLEZ, J. und J. FAIR: *Preparation of tert-amyl alcohol in a reactive distillation column. 1. Reaction kinetics, chemical equilibrium, and mass-transfer issues*. Ind. Eng. Chem. Res., 36:3833-3844, 1997.
- [61] GÓRAK, A., L. KREUL und M. SKOWRONSKI: *Strukturierte Mehrzweckpackung*. Deutsches Patent Nr. 19701045A1, 1998.
- [62] GÖTZE, L.: *Makrokinetik der heterogen katalysierten Veresterung von Methanol und Essigsäure sowie der Hydrolyse von Methylacetat in strukturierten Packungselementen*. Doktorarbeit, Universität Oldenburg, 1998.
- [63] GÖTZE, L.: *Reaktionskinetik in der Reaktivrektifikation. Übertragbarkeit von kinetischen Daten aus einer Rührzelle auf einen Rieselbettreaktor*. Chemie Ingenieur Technik, 71:96-100, 1999.
- [64] GÖTZE, L. und O. BAILER: *Katalysator-Sandwich. Reaktivdestillation mit einer neuen strukturierten Packung*. Chemie Technik, 29:42-45, 2000.

- [65] GÖTZE, L., O. BAILER, P. MORITZ und C. VON SCALA: *Reactive Distillation with Katapak*. *Catalysis Today*, 69:201–208, 2001.
- [66] GROB, S.: *Experimentelle Untersuchung und Modellierung von Reaktion und Phasengleichgewicht am Beispiel des Stoffsystems n-Butanol-Essigsäure-n-Butylacetat-Wasser*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2004.
- [67] GULIJK, C. VAN: *Using computational fluid dynamics to calculate transversal dispersion in a structured packed bed*. *Computers and Chemical Engineering*, 22:767–770, 1998.
- [68] GUO, D. und A. CIRIC: *Optimization and dynamic operation of an ethylene glycol reactive distillation column*. AIChE Annual meeting, Miami, Florida, USA, November 1992.
- [69] HANIKA, J., J. KOLENA und Q. SMEJKAL: *Butyl acetate via reactive distillation: modelling and experiments*. *Chem. Eng. Sci.*, 54:5205–5209, 1999.
- [70] HARTIG, H. und H. REGNER: *Verfahrenstechnische Auslegung einer Veresterungskolonne*. *Chem. Eng. Tech.*, 43:1001–1048, 1971.
- [71] HAUER, E. und R. MARR: *Extraktive Stofftrennverfahren in der Biotechnologie*. *Chem. Eng. Tech.*, 63:809–816, 1991.
- [72] HIGLER, A., R. TAYLOR und A. KRISHNA: *The influence of mass transfer and mixing on the performance of a tray column for reactive distillation*. *Chem. Eng. Sci.*, 54:2873–2881, 1999.
- [73] HIRATA, M. und H. KOMATSU: *Vapor-Liquid Equilibrium Relation Accompanied with Esterification*. *Kagaku Kogaku*, 4:242–245, 1966.
- [74] HIWALE, R., N. BHATE, Y. MAHAJAN und S. MAHAJANI: *Industrial Applications of Reactive Distillation: Recent Trends*. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2, 2004.
- [75] HOFFMANN, A., C. NOERES und A. GÓRAK: *Scale-up of reactive distillation columns with catalytic packings*. *Chem. Eng. Proc.*, 43:383–395, 2004.
- [76] HOFFMANN, U., H. BRUDERRECK, K. GOTTLIEB, K. SCHÄDLICH, A. REHFINGER und J. FLATO: *Formkörper aus makroporösen Ionenaustauscherharzen sowie Verwendung der Formkörper*. *Deutsches Patent Nr. 39300515*, 1989.
- [77] HUANG, C., F. NG und G. REMPEL: *Application of catalytic distillation for the aldol condensation of acetone: the effect of the mass transfer and kinetic rates on the yield and selectivity*. *Chem. Eng. Sci.*, 55:5919–5931, 2000.

- [78] HUSS, A. und C. KENNEDY: *Hydrocarbon processes comprised of catalytic distillation using Lewis acid promoted inorganic oxide catalyst systems*. US Patent Nr. 4935577, 1990.
- [79] HUSSAIN, S. und N. KAMATH: *Esterification of Benzoic Acid & m- & p-Substituted Benzoic Acids with Methanol*. Ind. J. Technol., 5:179-183, 1967.
- [80] HUSSAIN, S. und N. KAMATH: *Esterification of Salicylic Acid with Methanol: Semi-Batch Reactor Design*. Ind. J. Technol., 5:92-96, 1967.
- [81] HUTCHINGS, G., C. NICOLAIDES und M. SCURREL: *Development in the Production of Methyl tert-Butylether*. Catalysis Today, 15:23-49, 1992.
- [82] JACOBS, R. und R. KRISHNA: *Multiple solutions in reactive distillation for methyl tert.-butyl ether synthesis*. Ind. Eng. Chem., 32:1706-1709, 1993.
- [83] JANOWSKY, R., M. GROEBEL und U. KNIPPENBERG: *Nichtlineare Dynamik bei der Reaktivdestillation. Phänomene und deren technische Nutzung*. Technischer Bericht FKZ 03 D 0014 B0, Huels Infracor GmbH: experScience, Marl, 1997.
- [84] JOHNSON, K. und A. DALLAS: *Catalytic Distillation Structure*. US Patent Nr. 5348710, 1994.
- [85] KAIBEL, G.: *Ein fester Platz in der chemischen Industrie. Reaktivdestillationen bieten grossen Chancen zur Entwicklung neuer leistungsfähiger Verfahrenskonzepte*. Thermische Verfahrenstechnik, 5:4-8, 2006.
- [86] KAIBEL, G., H. MAYER und B. SEID: *Reaktionen in Destillationskolonnen*. Chem. Ing. Tech., 50:586-592, 1978.
- [87] KEKRE, S. und R. GOPALA: *Kinetics of the liquid phase esterification of n-butanol and acetic acid catalyzed by cation exchange resins*. Indian Chem. Eng., 11:115-121, 1969.
- [88] KELLER, R., H. ZINKE-ALLMANG, E. KEYSSNER und P. PFAFF: *Kolonne zur Durchführung organisch-chemischer Reaktionen in Gegenwart feinkörniger Katalysatoren*. Deutsches Patent Nr. 1075613, 1960.
- [89] KENIG, E.Y., R. SCHNEIDER und A. GÓRAK: *Reactive absorption: Optimal process design via optimal modelling*. Chem. Eng. Sci., 56:343-350, 2001.
- [90] KEYES, D.: *Esterification processes and equipment*. Ind. Eng. Chem., 24:1096-1103, 1932.

- [91] KIM, K. und H. ROH: *Reactive Distillation Process and Equipment for the Production of Acetic Acid and Methanol from methyl Acetate*. US Patent Nr. 5770770, 1998.
- [92] KLÖCKER, M., E. KENIG, A. GÓRAK, P. MARKUSSE, G. KWANT, L. GÖTZE und P. MORITZ: *Investigation of different column configurations for the ethyl acetate synthesis via reactive distillation*. Chem. Eng. Proc., 43:791–801, 2004.
- [93] KNIFTON, J., P. ANANTANENI und M. STOCKTON: *Process and system for Alkylation of Aromatic Compounds*. US Patent Nr. 5770782, 1998.
- [94] KOLENA, J., J. LEDERER, P. MORAVEK, Q. SMEJKAL und D. SKALA: *Zpusob vyroby etalacetau a zarizeni k provadeni tohoto zpusobu (Process for the production of ethyl acetate and apparatus for performing the process)*. CZ Patent Nr. 363599, 1999.
- [95] KOŁODZIEJ, A., M. JAROSZYŃSKI, W. SALACKI ANS W. ORLIKOWSKI, K. FRACZEK, E. KENIG und A. GÓRAK: *Catalytic distillation for TAME synthesis with structured catalytic packings*. Chem. Eng. Res. Des., 82:175–184, 2004.
- [96] KOMATSU, H.: *Application of the Relaxation Method for Solving Reacting Distillation Problems*. J. Chem. Eng. Japan, 10:200–205, 1977.
- [97] KOMATSU, H. und C. HOLLAND: *A New Method of Convergence for Solving Reacting Distillation Problems*. J. Chem. Eng. Japan, 10:292–297, 1977.
- [98] KRAFCZYK, J. und J. GMEHLING: *Einsatz von Katalysatorpackungen für die Herstellung von Methylacetat durch reaktive Rektifikation*. Chem. Eng. Tech., 66:1372–1375, 1994.
- [99] KREUL, L.: *Discontinuous and reactive distillation*. Doktorarbeit, Universität Dortmund, 1998.
- [100] KRIPYLO, P., K. WENDLANDT und F. VOGT: *Heterogene Katalyse in der chemischen Technik*. Deutsche Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1993.
- [101] KRISHNA, R.: *Reactive separations: more ways to skin a cat*. Chem. Eng. Sci., 57:1491–1504, 2002.
- [102] KRISHNA, R. und WESSELINGH J.: *Separation Technology - The Next ten years*, Kapitel 1, Seiten 1–27. Garside J., Institution of Chemical Engineers Symposium Series, Rugby, UK, 1994.

- [103] KURANOV, G.: *Vapor-liquid equilibria of the n-butyl acetate - acetic acid system*. Technischer Bericht, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, 2002.
- [104] LEBAS, E., S. JULIAN, C. TRAVERS, P. CAPRON, J. JOLY und M. THERY: *Paraffin Isomerisation Process using Reactive Distillation*. US Patent Nr. 5948948, 1999.
- [105] LEVENSPIEL, O.: *Chemical reaction engineering*. John Wiley & Sons, 3. Auflage, New York, 1999.
- [106] LEYES, C. und D. OTHMER: *Esterification of butanol and acetic acid*. Ind. Eng. Chem., 37:968-977, 1945.
- [107] LIAO, A. und Z. TONG: *Synthesis of n-butyl acetate catalyzed by Amberlyst*. Chemical Reaction Engineering and Technology (Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongy) (China). Chem. Abstr. 124, 179409, 11:406-408, 1995.
- [108] LIAO, S., B. XU und Z. LI: *Study on catalysis of solid acid catalyst for esterification. I. Preparation and Characterization of the Catalyst*. Journal of molecular catalysis (China), 7:475-478, 1993.
- [109] LIAO, S. und X. ZHANG: *Study on Esterification Catalyzed by Solid Acid Catalyst. II. Kinetics and Mechanism of Liquid-Phase Esterification*. Chem. Abstr. 128, 2433638. Journal of South China University of Technology (Natural Science), 25:88-92, 1997.
- [110] LIDE, D.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 82. Auflage. XX Verlag, 2001-2002.
- [111] LODE, F., M. HOUMARD, C. MIGLIORINI, M. MAZZOTTI und M. MORBIDELLI: *Continuous reactive chromatography*. Chem. Eng. Sci., 56:269-291, 2001.
- [112] LÖNING, S., C. HORST und U. HOFFMANN: *Theoretical Investigations on the Quaternary System n-Butanol, Butyl Acetate, Acetic Acid and Water*. Chem. Eng. Tech., 23:789-794, 2000.
- [113] MALONE, F. und M. DOHERTY: *Reactive distillation*. Ind. Eng. Chem. Res., 39:3953-3957, 2000.
- [114] MARCH, J.: *Advanced organic chemistry - reactions, mechanisms and structure*. McGraw-Hill, Tokyo, 2. Auflage, 1977.

- [115] MAZZOTTI, M. A., A. KRUGLOV, B. NERI, D. GELOSA und M. MORBIDELLI: *A continuous chromatographic reactor: SMBR*. Chem. Eng. Sci., 51:1827-1836, 1996.
- [116] MAZZOTTI, M. A., B. NERI, D. GELOSA, A. KRUGLOV und M. MORBIDELLI: *Kinetics of Liquid-Phase Esterification Catalyzed by Acidic Resins*. Ind. Eng. Chem. Res., 36:3-10, 1997.
- [117] MCCracken, D. und P. DICKSON: *Reaction Kinetics of Cyclohexanol-Acetic Acid esterification*. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop., 6:286-293, 1967.
- [118] MOHL, K., A. KIENLE, E. GILLES, P. RAPMUND und K. SUNDMACHER: *Steady-state multiplicities in reactive distillation columns for the production of fuel ethers MTBE and TAME: Theoretical analysis and experimental verification*. Chem. Eng. Sci., 54:1029-1043, 1999.
- [119] MOHR, G. und L. SANCHEZ: *Reactive Distillation Process for the Production of Xylenes*. PCT - Weltpatent WO Nr. 99/38823, 1999.
- [120] MORITZ, P.: *Scale-up der Reaktivdestillation mit Sulzer Katapak-S*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2002.
- [121] MORITZ, P., S. BLAGOV und H. HASSE: *Heterogen katalysierte Reaktivdestillation: Design und Scale-up am Beispiel von Methylacetat*. Chemie Ingenieur Technik, 74:1207-1218, 2002.
- [122] MORITZ, P. und H. HASSE: *Fluid Dynamics in Reactive Distillation Packing Katapak-S*. Chem. Eng. Sci., 54:1367-1374, 1999.
- [123] MORITZ, P., C. VON SCALA, F. RAMGRABER und H. MICHL: *Verfahren und Einrichtung zur hydrolytischen Gewinnung einer Carbonsäure und Alkohol aus dem entsprechenden Carbonsäureester*, 1999.
- [124] NEIER, W.: *Ion Exchangers*, Kapitel Ion Exchangers als Catalysts. In Dorfner (Hrsg.), 1. Auflage, deGruyter Verlag, Berlin, 1991.
- [125] NEUMANN, R. und Y. SASSON: *Recovery of Dilute Acetic Acid by Esterification in a Packed Chemorectification Column*. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 23:654-659, 1984.
- [126] NOERES, C., E. KENIG und A. GÓRAK: *Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation*. Chem. Eng. Proc., 42:157-178, 2003.

- [127] NOTHNAGEL, K., D. ABRAMS und J. PRAUSNITZ: *Generalized Correlation for Fugacity Coefficients in Mixtures at Moderate Pressures*. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 12:25–35, 1973.
- [128] OKUR, H. und M. BAYRAMOGLU: *The Effect of the Liquid-Phase Activity Model on the Simulation of Ethyl Acetate Production by Reactive Distillation*. Ind. Eng. Chem. Res., 40:3639–3646, 2001.
- [129] OTTENBACHER, M.: *Heteroazeotropdestillation als Verfahren zur Trennung thermisch empfindlicher Substanzen*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2007.
- [130] PALMER, D., K. LARSON und K. FJARE: *Recovery of Acetic Acid from Methyl Acetate*. US Patent Nr. 5113015, 1992.
- [131] PILAVACHI, P., M. SCHENK, E. PEREZ-CISNEROS und R. GANI: *Modeling and Simulation of Reactive Distillation Operations*. Ind. Eng. Chem. Res., 36:3188–3197, 1997.
- [132] PODREBARAC, G.: *The dimerization of 1-butene with catalytic distillation*. Diplomarbeit, University of Waterloo, Ont., Canada, 1992.
- [133] PODREBARAC, G., F. NG und G. REMPEL: *The Production of Diacetone Alcohol with Catalytic Distillation - Part I: Catalytic Distillation Experiments*. Chem. Eng. Sci., 53:1067–1075, 1998.
- [134] PODREBARAC, G., F. NG und G. REMPEL: *The Production of Diacetone Alcohol with Catalytic Distillation - Part II: A Rate-Based catalytic Distillation Model for the Reaction Zone*. Chem. Eng. Sci., 53:1077–1088, 1998.
- [135] PÖPKEN, T., L. GÖTZE und J. GMEHLING: *Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis*. Ing. Eng. Chem. Res., 39:2601–2611, 2000.
- [136] PÖPKEN, T., S. STEINGEWEG und J. GMEHLING: *Synthesis and Hydrolysis of Methyl Acetate by Reactive Distillation Using Structured Catalytic Packings: Experiments and Simulation*. Ing. Eng. Chem. Res., 40:1566–1574, 2001.
- [137] RAY, A., A. TONKEVICH, R. ARIS und R. CARR: *The simultaned countercurrent moving bed chromatographic reactor*. Chem. Eng. Sci., 45:2431–2437, 1990.
- [138] ROHM und HAAS FRANCE S.A.S.: *Technical Information*. 2003.

- [139] RUIZ, F., D. PRATS, V. GOMIS und P. VARO: *Quaternary Liquid-Liquid Equilibrium: Water-Acetic Acid-1-Butanol-n-Butyl Acetate at 25°C*. Fluid Phase Equilib., 18:171-183, 1984.
- [140] SAMANT, K.D. und K.M. NG: *Effect of kinetics and mass transfer on design of extractive reaction processes*. AIChE J., 44:2212-2228, 1998.
- [141] SCHMITT, M.: *Heterogen katalysierte Reaktivdestillation: Stoffdaten, Experimente, Simulation und Scale-up am Beispiel der Synthese von Hexylacetat*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2006.
- [142] SCHMITT, M., C. VON SCALA, P. MORITZ und H. HASSE: *n-hexyl acetate pilot plant reactive distillation with modified internals*. Chem. Eng. Proc., 44:677-685, 2005.
- [143] SCHOENMAKERS, H. und W. BUEHLER: *Distillation Column with external reactors. An alternative to the reaction column*. Ger. Chem. Ing., 5:292-296, 1982.
- [144] SCHÜGERL, K., R. HÄNSEL, E. SCHLICHTING und W. HALWACHS: *Reaktivertraktion*. Chem. Eng. Tech., 58:308-317, 1986.
- [145] SEADER, J.: *The B.C. (Before Computers)*. Chem. Eng. Education, 19:88-103, 1985.
- [146] SHELDEN, R. und J. STRINGARO: *Vorrichtung zur Durchführung katalysierter Reaktionen*. EU Patent Nr. 0396650, 1990.
- [147] SHOEMAKER, D. und E. JONES: *Cumene by catalytic distillation*. Hydrocarbon Processing, June:57-58, 1987.
- [148] SINGH, A., R. HIWALE, R. MAHAJANI, R. GUDI, J. GANGADWALA und A. KIENLE: *Production of butyl acetate by catalytic distillation: Theoretical and experimental studies*. Ing. Eng. Chem. Res, 44:3042-3052, 2005.
- [149] SMITH, JR.: *Catalytic Distillation Structure*. US Patent Nr. 4443559, 1984.
- [150] SMITH, L.: *Acid cation exchange resin catalyst-support in closed pockets in a reactive distillation column esp. for separation of olefin mixtures*. US patent Nr. 78928397, 1978.
- [151] SMITH, L.: *Catalyst system for separating isobutene from C<sub>4</sub> streams*. US Patent Nr. 4215011, 1980.
- [152] SMITH, L.: *Process for Separating Isobutene from C<sub>4</sub> Streams*. US Patent Nr. 4242530, 1980.

- [153] SMITH, L., R. ARGANBRIGHT und D. HEARN: *Alkylation of organic compounds. US Patent Nr. 5321181*, 1994.
- [154] SMITH, L. und M. HUDDLESTON: *New MTBE design now commercial*. Hydrocarbon Processing, 61:121–123, 1982.
- [155] SONG, W., G. VENIMADHAVAN, J. MANNING, M. MALONE und M. DOHERTY: *Measurement of Residue Curve Maps and Heterogeneous Kinetics in Methyl Acetate Synthesis*. Ing. Eng. Chem. Res., 37:1917–1928, 1998.
- [156] STEINIGEWEG, S.: *Zur Entwicklung von Reaktivrektifikationsprozessen am Beispiel gleichgewichtslimitierter Reaktionen*. Doktorarbeit, Universität Oldenburg, 2003.
- [157] STEINIGEWEG, S. und J. GMEHLING: *n-Butyl acetate synthesis via reactive distillation: Thermodynamic aspects, reaction kinetics, pilot-plant experiments and simulation studies*. Ind. Eng. Chem. Res., 41:5483–5490, 2002.
- [158] STEINIGEWEG, S. und J. GMEHLING: *Esterification of fatty acid by reactive distillation*. Ing. Eng. Chem. Res., 42:3612–3619, 2003.
- [159] STEINIGEWEG, S. und J. GMEHLING: *Transesterification processes by combination of reactive distillation and pervaporation*. Chem. Eng. Proc., 43:447–456, 2004.
- [160] STEPHAN, K. und F. MAYINGER: *Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen. Band 2. Mehrstoffsysteme und Chemische Reaktionen*. 13. Auflage. Springer Verlag, Berlin, 1992.
- [161] STICHLMAIR, J. und T. FREY: *Prozesse der Reaktivdestillation*. Chem. Ing. Tech., 70:1507–1516, 1998.
- [162] STICHLMAIR, J. und T. FREY: *Reactive distillation processes*. Chemie Ingenieur Technology, 22:95–103, 1999.
- [163] STRINGARO, J., P. COLLINS und O. BAILER: *Structured Catalysts and Reactors*, Kapitel Open Cross-Flow-Channel Catalysts and Catalyst Supports, Seiten 393–416. Marcel Dekker, Inc., New York, 1998.
- [164] SUNDMACHER, K. und U. HOFFMANN: *Oscillatory vapor-liquid transport phenomena in a packed reactive distillation column for fuel ether production*. Chem. Eng. J., 57:219–228, 1995.
- [165] SUNDMACHER, K. und U. HOFFMANN: *Development of a new catalytic distillation process for fuel ethers via detailed nonequilibrium model*. Chem. Eng. Sci., 51:2359–2368, 1996.

- [166] SUSSMAN, S.: *Catalysis by acid-regenerated cation exchangers*. Ind. Eng. Chem., 38:1228-1230, 1946.
- [167] SWAAIJ, W. VAN, J. CHARPENTIER und VILLERMAUX J: *Residence time distribution in the liquid phase of trickle flow in packed columns*. Chem. Eng. Sci., 24:1083-1095, 1969.
- [168] TABANE, K., H. HATTON, T. YAMAGUCHI und T. TANAKA: *Acid-Base Catalysis*. VCH Verlag, Weinheim, 1989.
- [169] TAYLOR, R. und R. KRISHNA: *Modelling reactive distillation*. Chem. Eng. Sci., 55:5183-5229, 2000.
- [170] UNG, S. und M. DOHERTY: *Vapor-liquid phase equilibrium in systems with multiple chemical reactions*. Chem. Eng. Sci., 50:23-48, 1995.
- [171] VENIMADHAVAN, G., M. MALONE und M. DOHERTY: *A novel distillate policy for batch reactive distillation with application to the production of butyl acetate*. Ind. Eng. Chem. Res., 38:714-722, 1999.
- [172] VOLLHARDT, K.: *Organische Chemie*. VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1. Auflage, 1988.
- [173] WU, K. und C. LIN: *Catalytic process for the preparation of acetic esters*. US Patent Nr. 5998658, 1999.
- [174] XU, Z. und K. CHUANG: *Effect of Internal Diffusion on Heterogeneous Catalytic Esterification of Acetic Acid*. Ind. Eng. Chem. Res., 52:3011-3017, 1997.
- [175] YUXIANG, Z. und X. XIEN: *Study on catalytic distillation Processes, Part I. Mass Transfer characteristics in a catalyst bed within the column*. Trans. Inst. Chem. Eng., 70:459-464, 1992.
- [176] ZHENG, R. und J. ZENG: *Catalytic synthesis of butyl acetate by using strong acidic cation-exchange resin*. Chem. Abstr. 127, 1614845. Journal of Xiamen University (Natural Science), 36:67-70, 1997.
- [177] ZHENG, R. und J. ZENG: *Kinetics of esterification of acetic acid and n-butanol on strong cation-exchange resin*. Chem. Abstr. 129, 951425. Journal of Xiamen University (Natural Science), 37:224-227, 1998.
- [178] ZHICAI, Y., C. XIANBAO und G. JING: *Esterification-distillation of butanol and acetic acid*. Chem. Eng. Sci., 53:2081-2088, 1998.

- [179] ZHU, Y., R. MINET und T. TSOTSIS: *A continuous pervaporation membrane reactor for the study of esterification reactions using a composite polymeric/ceramic membrane*. Chem. Eng. Sci., 51:4103-4113, 1996.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Geburtsdatum: 02. Juni 1973  
Geburtsort: Bucaramanga, Kolumbien  
Familienstand: verheiratet

## Ausbildung

1979 – 1985      Grundschule (Caracas, Venezuela)  
1985 – 1990      La Salle-Gymnasium  
                    Abschluß: Abitur  
                    (Caracas, Venezuela)  
1991 – 1996      Studium an der Universidad Central de Venezuela  
                    Studiengang: Chemie-Ingenieurwesen  
                    (Caracas, Venezuela)  
1996 – 2000      Entwicklungsingenieurin am  
                    PDVSA-Intevep, Zentrum für Forschung und Technologie  
                    (Los Teques, Venezuela)  
2002 – 2006      Wissenschaftliche Mitarbeiterin am  
                    Institut für Technische Thermodynamik und  
                    Thermische Verfahrenstechnik der  
                    Universität Stuttgart  
                    Prof. Dr.-Ing. H. Hasse  
                    (Stuttgart, Deutschland)  
Seit 2006        in Elternzeit

1912. 1. 1. ...  
1912. 1. 1. ...  
1912. 1. 1. ...

1912. 1. 1. ...  
1912. 1. 1. ...  
1912. 1. 1. ...

1912. 1. 1. ...  
1912. 1. 1. ...  
1912. 1. 1. ...

1912. 1. 1. ...  
1912. 1. 1. ...  
1912. 1. 1. ...

1912. 1. 1. ...  
1912. 1. 1. ...  
1912. 1. 1. ...

1912. 1. 1. ...  
1912. 1. 1. ...  
1912. 1. 1. ...

1912. 1. 1. ...  
1912. 1. 1. ...  
1912. 1. 1. ...

1912. 1. 1. ...