

DANIELA PAINER

PROZESSINTENSIVIERUNG DURCH REAKTIVDESTILLATION

MASTERARBEIT

ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES EINER  
DIPLOM-INGENIEURIN DER STUDIENRICHTUNG VERFAHRENSTECHNIK

ERREICHT AN DER:

TECHNISCHE UNIVERSITÄT GRAZ

BETREUERIN:

DIPL.ING., DR.TECHN. SUSANNE LUX

INSTITUT FÜR CHEMISCHE VERFAHRENSTECHNIK UND UMWELTECHNIK

31. MAI 2013

---

## Eidstattliche Erklärung

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

Graz, am 31. 05. 2013

  
.....

Unterschrift

## Statutory declaration

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

Graz, 31. 05. 2013

  
.....

signature

## **Danksagung**

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Siebenhofer bedanken, dass er mir ermöglichte, die vielen Seiten der Verfahrenstechnik mit Begeisterung kennenzulernen. Sei es bei der Bachelorarbeit, bei der Studienassistententätigkeit oder bei der Masterarbeit.

Ein herzliches Dankeschön gilt meiner Betreuerin Dr.techn. Susanne Lux für ihren Optimismus und ihr Engagement für die Arbeit. Außerdem möchte ich mich beim ganzen Team des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik für das lustige Arbeitsklima und die hilfreiche Unterstützung bedanken.

Weiters möchte ich mich bei Candela Campos-Dominguez und Jennifer Crilly für die erfolgreiche Zusammenarbeit auf diesem spannenden Thema bedanken.

Natürlich gilt ein großes Dankeschön meiner Familie, die mir das Studium erst ermöglichte und mit viel Geduld und motivierenden Worten mich unterstützt hat. Ein besonderes Danke möchte ich auch meinem Freund aussprechen, für die vielen verfahrenstechnischen Diskussionen, Ideen und Aufmunterungen.

## Kurzfassung

Das wässrige Gemisch aus Essigsäure und Ameisensäure bildet zwei Azeotrope, ein binäres Hochsiedeazeptrop zwischen Ameisensäure und Wasser und ein ternäres Sattelpunktazeotrop. Das macht die Trennung des ternären Systems in seine Reinstoffe zu einer Herausforderung. Aufgrund des hohen Energiebedarfs und der Investitionskosten von Azeptropdestillation und Extraktion mit anschließender Destillation, beschäftigt sich diese Arbeit mit einem anderen Trennverfahren, der Reaktivdestillation.

Die Säuren reagieren unter Zugabe von Methanol zu leichter siedenden Estern, welche über den Kopf der Kolonne abgezogen werden. Durch die ständige Entfernung der Ester kann das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben werden.

Zuerst wird die Reaktionskinetik der Einzelreaktionen bei konstanter Temperatur untersucht und basierend auf diesen Daten ein Modell entwickelt. Die gleichzeitige Veresterung beider Säuren wird damit modelliert und experimentell bestätigt. Die Ameisensäure ist die stärkere Säure und damit findet auch ihre Veresterung schneller statt. Bei der simultanen Veresterung beider Säuren katalysiert die Ameisensäure die Essigsäureveresterung. Aufgrund der intramolekularen Katalyse ist kein weiterer Katalysator notwendig.

Weiters wird das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht vom ternären System Essigsäure-Ameisensäure-Wasser bei Umgebungsdruck gemessen und mit den vorhandenen Literaturdaten verglichen. Die Druckabhängigkeit des Sattelpunktazeotrops wird mit Aspen<sup>®</sup> simuliert, wobei die Flüssigphase mit der UNIQUAC-Methode und die Dampfphase mit der Hayden O'Connell-Gleichung berechnet wird.

Mit diesen Basisinformationen wird in einer Batch-Rektifikationskolonne die Auftrennung, ausgehend von 4 Startkonzentrationen bei Umgebungsdruck untersucht, wobei das stöchiometrische Verhältnis von Methanol zu Ameisensäure variiert wird. Dabei wird gezeigt, dass die Grenzdestillationslinien für die Reaktivdestillation kein Hindernis darstellen. Durch die schnellere Ameisensäureveresterung ist auch die produzierte Menge an Methylformiat höher als die von Methyacetat. Weiters vereinfachen der Unterschied der Siedepunkte von Methylformiat und Methyacetat und das Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsverhalten die Auftrennung in einer Destillationskolonne.

**Abstract**

Aqueous mixtures of formic acid and acetic acid form two azeotropes, a binary high boiling azeotrope between formic acid and water and a ternary saddle point azeotrope. This makes separation into the pure components a challenge. Because of the high cost and energy demand of azeotropic distillation or extraction with distillation for purification, this research work deals with a different method of separation: Reactive Distillation. The acids are esterified with methanol and the lower boiling esters can be transferred into the distillate phase. Due to the permanent removal of the ester, the equilibrium reactions are shifted to the side of the products. At first the reaction kinetics of both single esterification reactions are investigated and based on this data a kinetic model is developed. The simultaneous esterification of acetic acid and formic acid is calculated with this model and validated experimentally. Formic acid is a stronger acid than acetic acid. Therefore formic acid esterification is faster than acetic acid esterification. In the simultaneous esterification formic acid catalyses the acetic acid esterification. Because of the intramolecular catalysis of the acids no further catalyst is needed.

The vapor-liquid-equilibrium of the ternary system is verified at ambient pressure and compared with literature data. The pressure dependence of the saddle point azeotrope is checked with an Aspen<sup>®</sup> simulation, using the UNIQUAC model for the liquid phase and the Hayden O'Connell equation for the vapor phase.

With this basic information, a batch reactive rectification is carried out at ambient pressure with different starting compositions. The amount of methanol is varied. These experiments show that the distillation boundaries can be easily crossed and a separation of the ternary mixture acetic acid, formic acid and water is possible. Because of faster formic acid esterification, the produced amount of methyl formate is higher compared to methyl acetate. The difference in boiling points of methyl formate and methyl acetate as well as the corresponding vapor-liquid-equilibrium behavior simplify separation by distillation.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>		<b>VII</b>
<b>1. Einleitung</b>		<b>1</b>
<b>2. Stand der Technik</b>		<b>4</b>
2.1. Azeotrop-Destillation . . . . .		4
2.2. Extraktion . . . . .		5
2.3. Zersetzung . . . . .		5
2.4. Membrantrennverfahren . . . . .		5
2.5. Reaktivdestillation . . . . .		6
<b>3. Theorie</b>		<b>7</b>
3.1. Veresterungsreaktion . . . . .		7
3.1.1. Acidität . . . . .		8
3.2. Phasengleichgewicht . . . . .		9
3.2.1. Ideale Systeme - Reale Systeme . . . . .		10
3.2.2. Azeotrope . . . . .		15
3.3. Ternäre Systeme . . . . .		17
3.4. Destillation . . . . .		20
3.4.1. Diskontinuierliche Rektifikation . . . . .		21
3.4.2. Destillationslinien und Rückstandskurven . . . . .		23
3.5. Reaktivdestillation . . . . .		27
3.5.1. Apparatedesign . . . . .		28
3.5.2. Phasengleichgewicht bei reaktiven Multikomponentenmischungen .		29
3.5.3. Reaktives Azeotrop . . . . .		31
<b>4. Experimenteller Teil</b>		<b>34</b>
4.1. Analytik . . . . .		34

4.2. Reaktionskinetik . . . . .	37
4.2.1. Versuchsaufbau . . . . .	37
4.2.2. Versuchsdurchführung . . . . .	39
4.2.3. Ergebnisse . . . . .	40
4.3. Modellierung der Reaktionskinetik . . . . .	47
4.3.1. Mathematisches Modell . . . . .	48
4.3.2. Ergebnisse der Modellierung . . . . .	50
4.4. Dampf-Flüssig-Gleichgewicht . . . . .	59
4.4.1. Versuchsaufbau und -durchführung . . . . .	60
4.4.2. Ergebnisse . . . . .	62
4.5. Reaktivdestillation . . . . .	67
4.5.1. Versuchsaufbau . . . . .	67
4.5.2. Versuchsdurchführung . . . . .	69
4.5.3. Bestimmung der theoretischen Trennstufen . . . . .	70
4.5.4. Ergebnisse . . . . .	72
<b>5. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>80</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>i</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>ii</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>vii</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>xi</b>
A.1. Verwendete Chemikalien . . . . .	xi
A.2. Analytik . . . . .	xii
A.3. Parameter der UNIFAC-Methode . . . . .	xiv
A.4. Ergebnisse der Reaktivdestillation . . . . .	xv
<b>B. Anhang</b>	<b>xxvi</b>
B.1. Matlab®-Skripten . . . . .	xxvi

## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen und die in dieser Arbeit verwendeten Einheiten

Symbol	Erklärung	Einheit
$a_i$	Aktivität	
A	Präexponenteller Faktor	1/s
B(T), C(T)...	Virialkoeffizienten	
B	Destillatrückstand	
D	Destillat	
Da	Damköhlerzahl	
$E_a$	Aktivierungsenergie	kJ/mol
f	Fugazität	bar
F	Feed	
g	Gibbssche Enthalpie	kJ/mol
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	1/s
$K_c$	Gleichgewichtskonstante	
$K_i$	Verteilungskoeffizient	
l	Länge	m
n	Molmenge	mol
P	Druck	bar
$p_i$	Partialdruck	bar
$p_i^s$	Sättigungsdampfdruck	bar
$POY_i$	Poynting-Faktor	
R	universelle Gaskonstante	J/(mol K)
T	Temperatur	°C
v	molares Volumen	m <sup>3</sup> /mol
$V_R$	Reaktorvolumen	m <sup>3</sup>
$x_i$	Molenbruch der Flüssigphase	mol/mol
$y_i$	Molenbruch der Dampfphase	mol/mol
z	Kompressibilitätsfaktor	

## Griechische Buchstaben

Symbol	Erklärung	Einheit
$\alpha$	relative Flüchtigkeit	
$\alpha, \beta, \dots \pi$	Phasen	
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient	
$\mu$	chemisches Potential	
$\nu$	stöchiometrischer Koeffizient	
$\phi_i$	Korrekturfaktor	
$\varphi$	Fugazitätskoeffizient	
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\rho$	molare Dichte	mol/m <sup>3</sup>
$\zeta$	Konzentrationsmaß	

## Indizes tiefgestellt

a, b, e	Edukte
i, j	Komponenten
k	Referenzkomponente
p, q	Produkte

## Indizes hochgestellt

*	Gleichgewichtszustand
0	Standardzustand
id	ideal
L	Flüssigphase
r	Reaktion
V	Dampfphase

Abkürzungen

---

AA	Essigsäure
EtOH	Ethanol
F	Freiheitsgrade
FA	Ameisensäure
GC	Gaschromatograph
H <sub>2</sub> O	Wasser
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsäure
K	Komponenten
MA	Methylacetat
MeOH	Methanol
MF	Methylformiat
P	Phasen
VLE	Dampf-Flüssig-Gleichgewicht

---

## 1. Einleitung

Wässrige Gemische mit Ameisensäure und Essigsäure fallen in verschiedenen Prozessen an. Essigsäure kann unter anderem durch katalytische Oxidation von gesättigten Kohlenwasserstoffen (n-Butan oder Naphta) hergestellt werden. Dabei entsteht ein wässriges Gemisch unter anderem mit Ameisensäure, welches in einem nachfolgenden Schritt aufgetrennt und gereinigt werden muss (Cheung u. a., 2002).

Auch im Holzaufschluss fallen Gemische aus Essigsäure, Ameisensäure und Wasser an. Zur Produktion von sehr reinem Zellstoff ist beim Kraftprozess eine Vorhydrolyse notwendig. Dabei wird durch Abspaltung der Acetylgruppe von der Hemicellulose Essigsäure gebildet. Im Hydrolysat befinden sich daher unter anderem Essigsäure und Ameisensäure. Normalerweise werden diese Hydrolysate eingedampft und verbrannt. Kanzler u. Schedler (1983) extrahierten mittels Trialkylphosphinoxid in Undecan die Essigsäure, Ameisensäure und gegebenenfalls Furfural aus diesen pflanzlichen Hydrolyseprodukten. Eine alternative Möglichkeit aus Holz Zellstoff zu erzeugen, ist der Milox-Aufschluss. Dieser Aufschluss verwendet statt schwefel- und chlorhaltigen Chemikalien Ameisensäure oder Essigsäure mit den korrespondierenden Peroxysäuren zum Herauslösen des Lignins. Eine Schwierigkeit liegt bei diesem Prozess in der Wiedergewinnung des Lösungsmittels, wobei Essigsäure, Ameisensäure und Wasser die wichtigsten flüchtigen Bestandteile bilden (Muurinen, 2000).

Aufgrund des stark nichtidealen Verhaltens kann das ternäre Gemisch aber nur schwer in seine Reinstoffe aufgetrennt werden. Neben einem binären Hochsiedezeotrop zwischen Ameisensäure und Wasser bildet sich auch ein ternäres Sattelpunktazeotrop, wodurch der Einsatz einer einfachen Rektifikation unmöglich wird. In der Literatur wurde das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des ternären Systems bereits ausgiebig beschrieben.

Aristovich u. a. (1960) untersuchten das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht und fanden ein binäres Hochsiedezeotrop bei 107,65 °C mit einer Zusammensetzung von 56,7 Mol% Ameisensäure und 43,3 Mol% Wasser. Weiters maßen sie ein bei 107,1 °C siedendes

Sattelpunktazeotrop mit 35,5 Mol% Wasser, 49,1 Mol% Ameisensäure und 15,4 Mol% Essigsäure.

In einer zweiten Veröffentlichung berichteten Aristovich u. a. (1962) vom ternären Sattelpunktazeotrop bei einer Zusammensetzung von 39,3 Mol% Wasser, 48,2 Mol% Ameisensäure und 12,5 Mol% Essigsäure und einem Siedepunkt von 107,1 °C.

Diese Ergebnisse überprüften Wisniak u. Tamir (1977) mit einer Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsapparatur nach Dvorak und Boublik bei 1,013 bar. Sie berechneten das Sattelpunktazeotrop bei einer Zusammensetzung von 36,3 Mol% Wasser, 46,9 Mol% Ameisensäure und 16,8 Mol% Essigsäure mit einem Siedepunkt von 107 °C.

Conti u. a. (1960) beschäftigten sich ebenfalls mit den binären und ternären Systemen aus Essigsäure, Ameisensäure und Wasser. Sie fanden das ternäre Azeotrop bei ca. 107 °C und stellten fest, dass das ternäre System über den gesamten Konzentrationsbereich mischbar ist.

Luyben (2009) simulierte das Dreistoffgemisch im Programm Aspen mit der Zustandsgleichung UNIQUAC-Hayden O'Connell. Er prognostizierte drei Azeotrope, zwei binäre und ein ternäres. Die Simulation ergab für das Ameisensäure-Wasser Azeotrop einen Siedepunkt von 116,16 °C. Das zweite berechnete binäre Azeotrop zwischen Essigsäure und Wasser war auffallend, da laut Literatur (Gmehling u. a., 1991) dieses binäre Gemisch kein Azeotrop aufweist, es zeigt nur einen engen Siedebereich bei hoher Wasserkonzentration. Ihren Angaben nach siedete das Sattelpunktazeotrop bei 115,84 °C.

Da das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht die Grundlage für die Destillation bildet und aufgrund dieser teilweise widersprüchlichen Angaben in der Literatur eine eindeutige Spezifikation nicht möglich ist, wird das Gleichgewicht in dieser Arbeit nochmals untersucht.

Derzeit wird zur Auftrennung des ternären Gemischs Essigsäure-Ameisensäure-Wasser in der Literatur hauptsächlich Azeotropdestillation oder Flüssig-Flüssig-Extraktion, wobei die Auftrennung der Extrakt- und Raffinatphase mittels Destillation erfolgt, vorgeschlagen. Die Reaktivdestillation ist für solche Problemstellungen ein vielversprechendes Werkzeug. Durch die Reaktion können Azeotrope gebrochen und engsiedende Gemische

besser aufgetrennt erreicht werden. Durch die Destillation können stark exotherme Reaktionen kontrolliert, eine höhere Selektivität erreicht und bei Gleichgewichtsreaktionen durch die kontinuierliche Produktentnahme das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben werden. Dadurch kann die Zugabe der Edukte im stöchiometrischen Verhältnis erfolgen und es können Chemikalien eingespart werden. Diese Vorteile führen zu einer Reduzierung von Investitions- und Betriebskosten (Sundmacher u. Kienle, 2003).

In den 1970er Jahren wurden zwei Verfahren zur Auftrennung wässriger Essigsäure-Ameisensäure-Gemische mit Reaktivdestillation zum Patent angemeldet. Seitdem wurde diese Auftrennungsmethode nicht weiter erforscht und es ist auch keine industrielle Anwendung bekannt. Das Ziel dieser Arbeit ist die Reaktivdestillation des ternären Systems mit Methanol zu untersuchen, da sie großes Potential für diese Anwendung hat.

Bei der Veresterung der Ameisensäure und der Essigsäure entstehen Methylformiat und Methylacetat, welche beide einen niedrigeren Siedepunkt als die Edukte haben. Bei der Reaktivdestillation können diese leichter siedenden Produkte über den Kopf der Kolonne abgezogen werden und es verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der Produkte. Auf diese Weise soll eine Carbonsäure aus der Ausgangsmischung entfernt werden.

## 2. Stand der Technik

Das System Essigsäure-Ameisensäure-Wasser wurde bereits eingehend in der Literatur untersucht, da es bei vielen Prozessen anfällt. Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die in der Literatur beschriebenen Auftrennungsmöglichkeiten der Mischung.

### 2.1. Azeotrop-Destillation

Die gängigste Möglichkeit zum Trennen des ternären Systems ist die Azeotrop-Destillation. Dabei wird in zwei aufeinander folgenden Destillationskolonnen das Gemisch unter Verwendung eines Schlepptittels in die drei Reinstoffe zerlegt. Anforderungen an das Schlepptitttel sind einerseits die Bildung eines Tiefsiedeazeotrops mit einer Komponente und schlechte Löslichkeit in dieser Komponente, sowie andererseits keine Reaktion mit einem vorhandenen Stoff.

Hunsmann u. Simmrock (1966) trennten ein Gemisch aus 33 Gew.% Wasser, 5 Gew.% Ameisensäure, 61 Gew.% Essigsäure und 1 Gew.% schwer flüchtiger Substanzen, welches durch Luftoxidation von n-Butan entsteht. Im ersten Schritt entwässerten sie das Gemisch mit Ethyl-n-butylether. Für die Trennung des binären Gemisches als zweiten Schritt wurde 1-Chlorbutan als geeignetes Schlepptitttel angegeben, da es mit Ameisensäure ein Azeotrop bildet und dann bei niedrigeren Temperaturen eine Mischungslücke aufweist.

Aoki (1971) setzte dem ternären System Essigsäure-Ameisensäure-Wasser Methyl-Isopropyl-Keton zu und konnte in der ersten Destillationskolonne ein wasserreiches und ameisen-säurereiches Gemisch mit Methyl-Isopropyl-Keton als Destillat abziehen. Im Sumpf blieb die Essigsäure zurück. In der zweiten Kolonne blieb im Sumpf die Ameisensäure zurück und das Azeotrop Wasser-Methyl-Isopropyl-Keton zerfiel nach Kondensation in zwei flüssige Phasen. Die Methyl-Isopropyl-Keton-reiche Phase wurde als Recycle-Strom der ersten Destillationskolonne wieder zugeführt.

## 2.2. Extraktion

Hallmann u. a. (2000) empfahlen zur Trennung und Reinigung des ternären Gemisches die Extraktion. Die Raffinatphase entspricht der wasserreichen Phase und in der Extraktphase sind Essigsäure, Ameisensäure, die Schwersieder und das Lösungsmittel enthalten. Die weitere Aufbereitung der Phasen erfolgte mit Destillation. Als Lösungsmittel gaben sie eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Ether, Ester, Ketone und/oder Alkohole an. Sie bevorzugten Ether und Ester mit 4 - 7 Kohlenstoffatomen.

## 2.3. Zersetzung

Wenn die Ameisensäurerückgewinnung nicht von wirtschaftlicher Bedeutung ist, z.B. bei zu niedriger Konzentration, kann zur Aufreinigung der Essigsäure die katalytische Zersetzung eingesetzt werden. Dabei wird die Ameisensäure durch partielle Oxidation auf einem Katalysator zu Kohlendioxid und Wasser zersetzt. Kommerziell wird als Katalysator Kupfersulfat auf einem Aluminiumträger eingesetzt, allerdings sind die Selektivität zu Ameisensäure und die Stabilität nicht befriedigend.

Wubben (1980) machte Versuche mit Kupfer auf einem Aluminiumträger, Nickel auf einem Aluminiumträger und Aluminium allein als Katalysatoren. Bei diesen drei Katalysatoren wurde keine Zersetzung der Essigsäure festgestellt.

## 2.4. Membrantrennverfahren

Für wässrige Gemische mit einem geringeren Gehalt als 10 Gew.% an Carbonsäuren verwendeten Gentry u. Gualy (1999) die Umkehrosmose zur Aufkonzentrierung der Säuren. Die halbdurchlässige Membran war aus Materialien wie z.B. Polysulfon, Polyethersulfon, Celluloseacetat, Polyamid und Celluloseestern. Für die weitere Auftrennung des Carbonsäuren-Wasser-Gemisches empfahlen sie die Flüssig-Flüssig-Extraktion mit hochsiedenden Lösungsmitteln wie sekundären, tertiären Aminen oder Alkylphosphinen und anschließender Destillation.

## 2.5. Reaktivdestillation

Zur Auftrennung eines wässrigen Essigsäure-Ameisensäure-Gemisches verwendeten Hobbs u. a. (1972) eine Destillation kombiniert mit einer Veresterungsreaktion. Sie berichteten von der Möglichkeit niedere Alkohole und Alkylacetate einzusetzen. Das Verhältnis Alkohol zu Ameisensäure sollte mindestens äquimolar sein, aber sie bevorzugten ein Verhältnis von 5:1. Aufgrund der Temperaturen von 60 - 100 °C in der Kolonne beobachteten sie eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit. Sie erwähnten auch, dass bei Bedarf ein Katalysator zugegeben werden kann. Bei einer höheren Konzentration als 30 Gew.% Wasser in der Ausgangsmischung lief die Veresterungsreaktion nicht mehr vollständig ab.

Aga u. Debus (1974) verwendeten ebenfalls Reaktivdestillationsverfahren mit dem Ziel im Sumpf einer einzigen Destillationskolonne hohe Essigsäurereinheiten zu erhalten. Dafür nahmen sie Alkohole mit 3 - 8 Kohlenstoffatomen und deren Ester mit höher siedenden Säuren als Ameisensäure. Der kontinuierlich produzierte Ameisensäureester diente als Schlepptmittel für das Wasser, welches über den Kopf der Kolonne abgezogen wurde. Bei 0,5 - 2-fachem stöchiometrischen Verhältnis von Alkohol zu Ameisensäure erreichten sie gute Ergebnisse mit Isopropylalkohol, n-Propylalkohol, Isobutylalkohol, tert-Butylalkohol, n-Butylalkohol, iso-Amylalkohol, n-Amylalkohol und Hexylalkohol. In der Ausgangsmischung variierten die Konzentrationen von Essigsäure zwischen 20 - 90 Gew.%, von Ameisensäure zwischen 0,2 - 60 Gew.% und von Wasser zwischen 5 - 60 Gew.%. In den angegebenen Beispielen konnten sie die Essigsäure jeweils bis zu 99 Gew.% aufreinigen.

### 3. Theorie

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen für die vorliegende Arbeit erläutert. Dabei wird näher auf die Veresterungsreaktion, das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht, die Destillation und die Reaktivdestillation eingegangen.

#### 3.1. Veresterungsreaktion

Bei der Veresterungsreaktion reagiert eine Carbonsäure mit einem Alkohol in saurer Umgebung zu Ester und Wasser. In Gleichung 3.1 ist eine Veresterungsreaktion anhand von Essigsäure und Methanol gezeigt. Dabei handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, d.h. es reagieren die Edukte nicht vollständig miteinander sondern nur bis zu einem bestimmten Gleichgewichtsumsatz. Die Rückreaktion wird als Hydrolyse bezeichnet, wobei sich, egal von welcher Seite kommend, immer das gleiche Gleichgewicht einstellt.



Das Verhältnis der Konzentrationen von Produkten zu Edukten heißt Gleichgewichtskonstante und ist in Gleichung 3.2 für die Veresterung von Essigsäure mit Methanol dargestellt. Das Gleichgewicht kann entweder durch die Entfernung eines Produktes oder durch Erhöhung der Konzentration eines Eduktes in die Richtung der Produkte verschoben werden (Streitwieser u. a., 1994).

$$K_c = \frac{[CH_3COOCH_3][H_2O]}{[CH_3COOH][CH_3OH]} \quad (3.2)$$

In Abbildung 3.1 ist der Mechanismus der Veresterungsreaktion näher erklärt. In den Schritten 1, 3, 4 und 6 werden Protonen aufgenommen oder abgegeben. In den Schritten 2 und 5 werden Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindungen gebildet bzw. gebrochen (Streitwieser u. a., 1994).

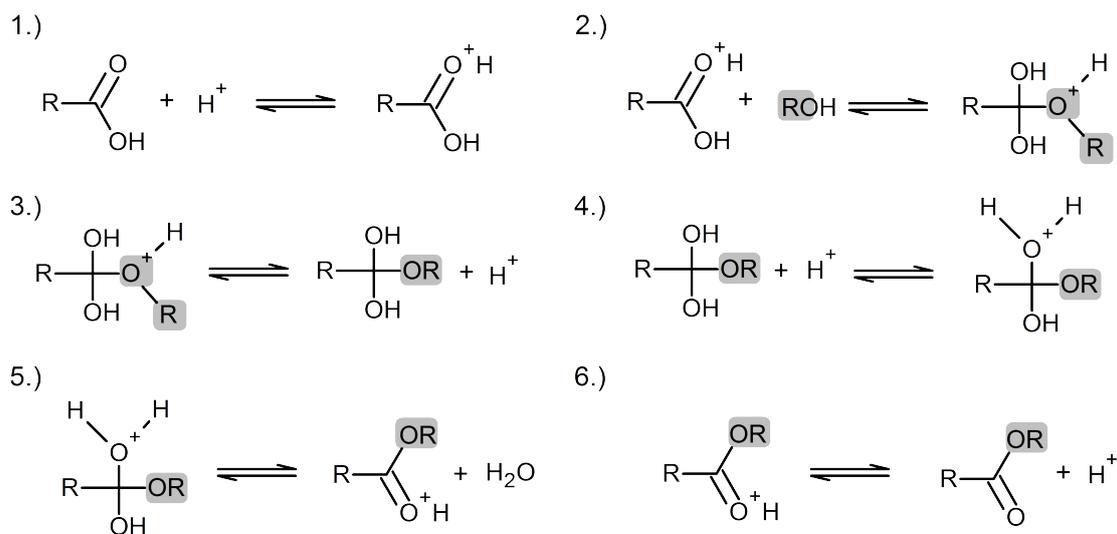


Abbildung 3.1: Veresterungsmechanismus (Streitwieser u. a., 1994) modifiziert

### 3.1.1. Acidität

In wässrigen Lösungen dissoziieren Säuren zu Säureanionen und  $H^+$ -Ionen, wie in Reaktionsgleichung 3.3 dargestellt. Wie stark eine Säure dissoziiert, wird mit der Dissoziationskonstante (Gleichung 3.4) beschrieben (Streitwieser u. a., 1994).



$$K_{Diss} = \frac{[RCOO^-][H^+]}{[RCOOH]} \quad (3.4)$$

Beim Säureanion verteilt sich die negative Ladung auf beide Sauerstoffatome. In Abbildung 3.2 ist als Beispiel für die Verteilung der negativen Ladung das Resonanzhybrid des

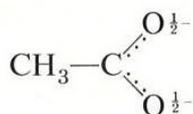


Abbildung 3.2: Resonanzhybrid des Acetat-Ions (Streitwieser u. a., 1994)

Acetat-Ions gezeigt. Die Ladung wird über ein größeres Volumen delokalisiert und die Elektron-Elektron-Abstoßung wird geringer. Dadurch sinkt die notwendige Energie für die Dissoziation, dieser energetische Effekt wird Resonanzenergie genannt (Streitwieser u. a., 1994).

Weiters haben auch die funktionellen Gruppen oder Substituenten Einfluss auf die Acidität, dieser Einfluss wird induktiver Effekt genannt. Ein stark elektronegatives Atom hat einen elektronenziehenden Effekt auf die Carboxy-Gruppe, d.h. die Elektronendichte wird zu diesem Atom gezogen. Dadurch ist das positive Ende des Bindungsdipols näher an der negative Ladung des Säureanions. Die negative Ladung wird besser stabilisiert und die Säure ist stärker. Hat die funktionelle Gruppe oder der Substituent eine niedrige Elektronegativität wirkt es elektronenschiebend und die Säure wird schwächer (Streitwieser u. a., 1994).

Bei den Alkylgruppen sinkt die Elektronegativität bei steigender Länge der Gruppe. Dadurch werden Carbonsäuren mit zunehmender Kettenlänge schwächer (Liu u. a., 2006).

### 3.2. Phasengleichgewicht

Der Gleichgewichtszustand zwischen mehreren Phasen liegt dann vor, wenn Druck, Temperatur und das chemische Potential in allen Phasen gleich sind (Gleichung 3.5 bis 3.7) (Gmehling u. Kolbe, 1988).

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\pi \quad (3.5)$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\pi \quad (3.6)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\pi \quad (3.7)$$

#### Gibbs'sche Phasenregel (Atkins, 1987)

Um bestimmen zu können wie viele Parameter in einem System frei wählbar sind, wurde von Gibbs die Gibbs'sche Phasenregel entwickelt.

Wird ein System mit  $K$  Komponenten und  $P$  Phasen betrachtet, gilt aufgrund der Zusammensetzung einer Phase  $x_1+x_2+\dots+x_K=1$ , dass  $K-1$  unabhängige Variablen vorhanden sind. Dies gilt weiters für jede Phase, also  $P(K-1)$ . Druck und Temperatur sind laut

Gleichung 3.5 und 3.6 in allen Phasen gleich, d.h. sie werden nur einmal hinzugezählt,  $P(K-1)+2$ . Gleichung 3.7 zeigt, dass das chemische Potential für jede Komponente in allen Phasen gleich sein muss. Das vermindert die Möglichkeit der frei wählbaren Parameter um  $K(P-1)$ . Daraus ergibt sich für die Berechnung der Freiheitsgrade:

$$F = P(K - 1) + 2 - K(P - 1) = K - P + 2 \quad (3.8)$$

### 3.2.1. Ideale Systeme - Reale Systeme

Für das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht idealer Mischungen können die Zusammenhänge von Raoult und Dalton herangezogen werden.

Das Raoult'sche Gesetz (Gleichung 3.9) beschreibt den Partialdruck einer Komponente über einer idealen flüssigen Mischung.

$$p_i = x_i \cdot p_i^s \quad (3.9)$$

Das Dalton'sche Gesetz (Gleichung 3.10) beschreibt die ideale Dampfphase.

$$p_i = y_i \cdot P \quad (3.10)$$

Daraus lässt sich für das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht schreiben

$$x_i \cdot p_i^s = y_i \cdot P \quad (3.11)$$

und für den Verteilungskoeffizienten idealer Mischungen ergibt sich

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{p_i^s}{P}. \quad (3.12)$$

#### **Reinstoffeigenschaften** (Gmehling u. Kolbe, 1988)

Es gibt mehrere Hilfsgrößen um die Abweichungen eines realen Gases von einem idealen Gas zu berechnen. Eine Möglichkeit ist die Berechnung des Kompressibilitätsfaktors  $z$ ,

$$z = \frac{Pv}{RT} \quad (3.13)$$

wobei für ideale Gase der Kompressibilitätsfaktor gleich 1 ist. Dieser kann mit der Virialgleichung berechnet werden. Sie ist die einzige volltheoretische Zustandsgleichung und

lässt sich aus der statistischen Mechanik ableiten. Dabei wird der Kompressibilitätsfaktor in Form eines Polynoms dargestellt, entweder in Abhängigkeit vom Druck (Berlin-Form) oder von der Molddichte (Leidenform), Gleichungen 3.14 und 3.15.

$$\text{Berlin - Form} \quad z = 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + \dots \quad (3.14)$$

$$\text{Leiden - Form} \quad z = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + \dots \quad (3.15)$$

Für eine exakte Berechnung müsste ein Polynom mit unendlich vielen Koeffizienten verwendet werden. Meistens wird die Virialgleichung aber nach dem zweiten oder dritten Glied abgebrochen und kann deshalb nur für Gase mit mäßiger Dichte verwendet werden. Beispielsweise wurde von Hayden und O'Connell eine Methode zur Abschätzung des zweiten Virialkoeffizienten  $B$  entwickelt. Diese gilt für nicht polare und polare (aber nicht assoziierende) Moleküle.

Eine andere Möglichkeit die Abweichung zu berücksichtigen, ist mit Hilfe von Realanteilen. Das ist die Differenz einer thermodynamischen Eigenschaft zwischen einem realen Fluid und dem idealen Gas.

Für ideale Gase kann die Gibbssche Enthalpie  $g$  in Abhängigkeit von Druck und Temperatur als

$$dg^{id} = -sdT + RTd \ln P \quad (3.16)$$

geschrieben werden.

Im Fall konstanter Temperatur gilt

$$dg^{id} = RTd \ln P \quad (T = \textit{konstant}). \quad (3.17)$$

Um für reale Gase eine ähnlich einfache Formulierung wie für ideale zu erhalten, wurde die Fugazität eingeführt.

$$dg = RTd \ln f \quad (T = \textit{konstant}) \quad (3.18)$$

Die Fugazität ist dabei ein korrigierter Druck, der die Wechselwirkungskräfte der realen Gase berücksichtigt.

Der Fugazitätskoeffizient ist definiert als

$$\varphi \equiv \frac{f}{P}. \quad (3.19)$$

Da sich reale Gase wie ideale verhalten wenn der Druck gegen 0 geht, muss gelten, dass in diesem Fall der Fugazitätskoeffizient gleich 1 ist.

Werden nun Gleichung 3.17 und 3.18 integriert und von einander abgezogen, erhält man den Realanteil der Gibbsschen Enthalpie.

$$(g - g^{id})_{T,P} = (g - g^{id})_{T,P^0} + RT \ln \frac{f}{f^0} \frac{P^0}{P} \quad (3.20)$$

$P^0$  und  $f^0$  kennzeichnen hier einen frei wählbaren Bezugszustand. Wird dafür  $P^0 \rightarrow 0$  gewählt, folgt das  $P^0 / f^0 \rightarrow 1$  und  $(g - g^{id})_{T,P^0} \rightarrow 0$ . Damit vereinfacht sich der Realanteil der Gibbsschen Enthalpie (Gleichung 3.20) zu:

$$(g - g^{id})_{T,P} = RT \ln \frac{f}{P} = RT \ln \varphi \quad (3.21)$$

### **Eigenschaften von Mischungen** (Gmehling u. Kolbe, 1988)

In Gemischen sind die Stoffeigenschaften nicht nur von Druck und Temperatur abhängig, es muss auch die Zusammensetzung berücksichtigt werden. Bei idealen Mischungen sind die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten gleich groß wie zwischen den Reinstoffmolekülen. Ist die Wechselwirkung zwischen den Komponenten größer, spricht man von einer positiven Abweichung vom Raoult'schen Gesetz und bei geringeren Wechselwirkungen von einer negativen Abweichung. Der Einfluss der realen Mischung kann durch Mischungsgrößen, partieller molarer Größen oder durch Exzeßgrößen dargestellt werden. In Gleichung 3.22 ist die partielle molare Gibbssche Enthalpie gezeigt. Für partielle molare Größen gilt immer konstanter Druck und konstante Temperatur.

$$\bar{g}_i = g_i^{rein}(T, P^0) + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (3.22)$$

Zur Vereinfachung werden die Hilfsgrößen Aktivität (Gleichung 3.23) und Aktivitätskoeffizient (Gleichung 3.24) eingeführt.

$$a_i \equiv \frac{f_i}{f_i^0} \quad (3.23)$$

$$\gamma_i \equiv \frac{f_i}{\zeta_i f_i^0} \quad (3.24)$$

Wobei  $f_i^0$  die Fugazität in einem frei wählbaren Standardzustand bei Systemdruck und -temperatur und  $\zeta_i$  ein beliebiges Konzentrationmaß ist. Die Aktivität ist ein korrigierter Stoffmengenanteil (Pfennig, 2004).

Über die Gibbs-Duhem-Gleichung kann gezeigt werden, dass die partielle molare Gibbsche Enthalpie gleich dem chemischen Potential ist. Mit Gleichung 3.22 stellt sich heraus, dass bei einem Dampf-Flüssig-Gleichgewicht, bei dem Druck und Temperatur in allen Phasen gleich sind, auch die Fugazität in allen Phasen gleich sein muss.

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.25)$$

Mit dem Fugazitätskoeffizienten für Mischungen (Gleichung 3.26) und dem Aktivitätskoeffizienten (Gleichung 3.24) kann die Berechnung der Fugazität in Mischungen auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen, Gleichung 3.27 und 3.28.

$$\varphi_i \equiv \frac{f_i}{\zeta_i P} \quad (3.26)$$

$$A) \quad f_i = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (3.27)$$

$$B) \quad f_i = y_i \varphi_i^V P \quad \text{oder} \quad f_i = x_i \varphi_i^L P \quad (3.28)$$

Der Weg A mit dem Aktivitätskoeffizienten und der Standardfugazität kann für die Beschreibung der kondensierten Phase herangezogen werden. Als Standardfugazität kann die Fugazität der reinen Flüssigkeit bei Systemdruck und -temperatur verwendet werden oder die Henrysche Konstante. Für die Berechnung der Dampfphase muss bei diesem Weg auf den Fugazitätskoeffizienten zurückgegriffen werden. Bei der Berechnung mit dem Fugazitätskoeffizienten, Weg B, können beide Phasen betrachtet werden. Der Fugazitätskoeffizient kann bei bekanntem  $PVT$ -Verhalten über Zustandsgleichungen berechnet werden. Diese Methode hat jedoch Schwierigkeiten bei der Berechnung von polaren Molekülen, Polymeren und Elektrolyten.

**Anwendung von Aktivitätskoeffizienten-Modellen** (Gmehling u. Kolbe, 1988)  
 Aktivitätskoeffizienten-Modelle sind auf Elektrolyt- und Polymerlösungen anwendbar, allerdings müssen für Dampf- und Flüssigphase zwei verschiedene Modelle verwendet werden.

$$x_i \gamma_i f_i^0 = y_i \varphi_i^V P \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.29)$$

Für die Standardfugazität wird meistens die reine Flüssigkeit bei Systemdruck und -temperatur verwendet.

$$f_i^0 = \varphi_i^s p_i^s \exp \frac{v_i (P - p_i^s)}{RT} \quad (3.30)$$

In Gleichung 3.30 ist für die Standardfugazität die Fugazität der reinen Flüssigkeit bei Systemdruck und -temperatur gewählt. Der Exponentialausdruck, Poynting-Faktor  $Poy_i$  genannt, berücksichtigt dabei die Kompression bzw. Expansion der Flüssigkeit vom Sättigungsdampfdruck auf den Systemdruck. Das reale Verhalten der Dampfphase und die Poynting-Korrektur können zusammengefasst werden zu:

$$\phi_i = \frac{\varphi_i^s Poy_i}{\varphi_i^V} \quad (3.31)$$

Bei nicht zu stark assoziierenden Komponenten und nicht zu hohen Drücken können diese Faktoren  $\phi_i$  vernachlässigt werden. Damit vereinfacht sich Gleichung 3.29 zu

$$x_i \gamma_i p_i^s = y_i P \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.32)$$

und der Verteilungskoeffizient für reale Mischungen lautet

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i p_i^s}{P} = \frac{\gamma_i p_i^s}{\sum x_j \gamma_j p_j^s}. \quad (3.33)$$

Die relative Flüchtigkeit oder Trennfaktor ist definiert als

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} = \frac{\gamma_i p_i^s}{\gamma_j p_j^s}. \quad (3.34)$$

### 3.2.2. Azeotrope

Beim azeotropen Punkt ist der Verteilungskoeffizient und die relative Flüchtigkeit gleich 1, d.h. die Dampf- und Flüssigphasen haben die gleiche Zusammensetzung. Damit ergibt sich aus Gleichung 3.34 für ein binäres System

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \frac{p_1^s}{p_2^s}. \quad (3.35)$$

An Gleichung 3.35 ist zu erkennen, dass bei geringen Unterschieden der Reinstoffdampfdrücke schon kleine Abweichungen von der idealen Mischung zu einem Azeotrop führen. Durch die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten und der Dampfdrücke von der Temperatur, ist auch die azeotrope Zusammensetzung stark temperaturabhängig. In Abbildung 3.3 sind Dampf-Flüssig-Gleichgewichte mit unterschiedlichem idealem oder realen Verhalten dargestellt. Das erste System zeigt ein annähernd ideales Verhalten, die Aktivitätskoeffizienten sind ca. 1. Größere Aktivitätskoeffizienten führen zu einer positiven Abweichung vom Raoult'schen Gesetz, was schwächere Wechselwirkungskräfte zwischen den Komponenten als zwischen den Reinstoffmolekülen zeigt. Für das zweite System, Methanol - Wasser, gilt  $\gamma_i > 1$ , aber es sind auch die Dampfdrücke der Reinkomponenten sehr unterschiedlich. Deshalb weist dieses System kein Azeotrop auf. Das dritte System hat ebenfalls eine positive Abweichung vom Raoult'schen Gesetz und ähnliche Reinstoffdampfdrücke. Hier liegt ein Tiefsiedeazeotrop vor. Bei noch größeren Aktivitätskoeffizienten, beim System 4, ist zusätzlich zum Azeotrop noch eine Mischungslücke vorhanden, ein Heteroazeotrop. Das System 5 hat stärkere Wechselwirkungen zwischen den Komponenten als zwischen den Reinstoffmolekülen. In diesem Fall sind die Aktivitätskoeffizienten kleiner als 1. Das System bildet ein Hochsiedeazeotrop. Bei Systemen mit negativer Abweichung vom Raoult'schen Gesetz ist eine Mischungslücke nicht möglich (Gmehling u. Kolbe, 1988).

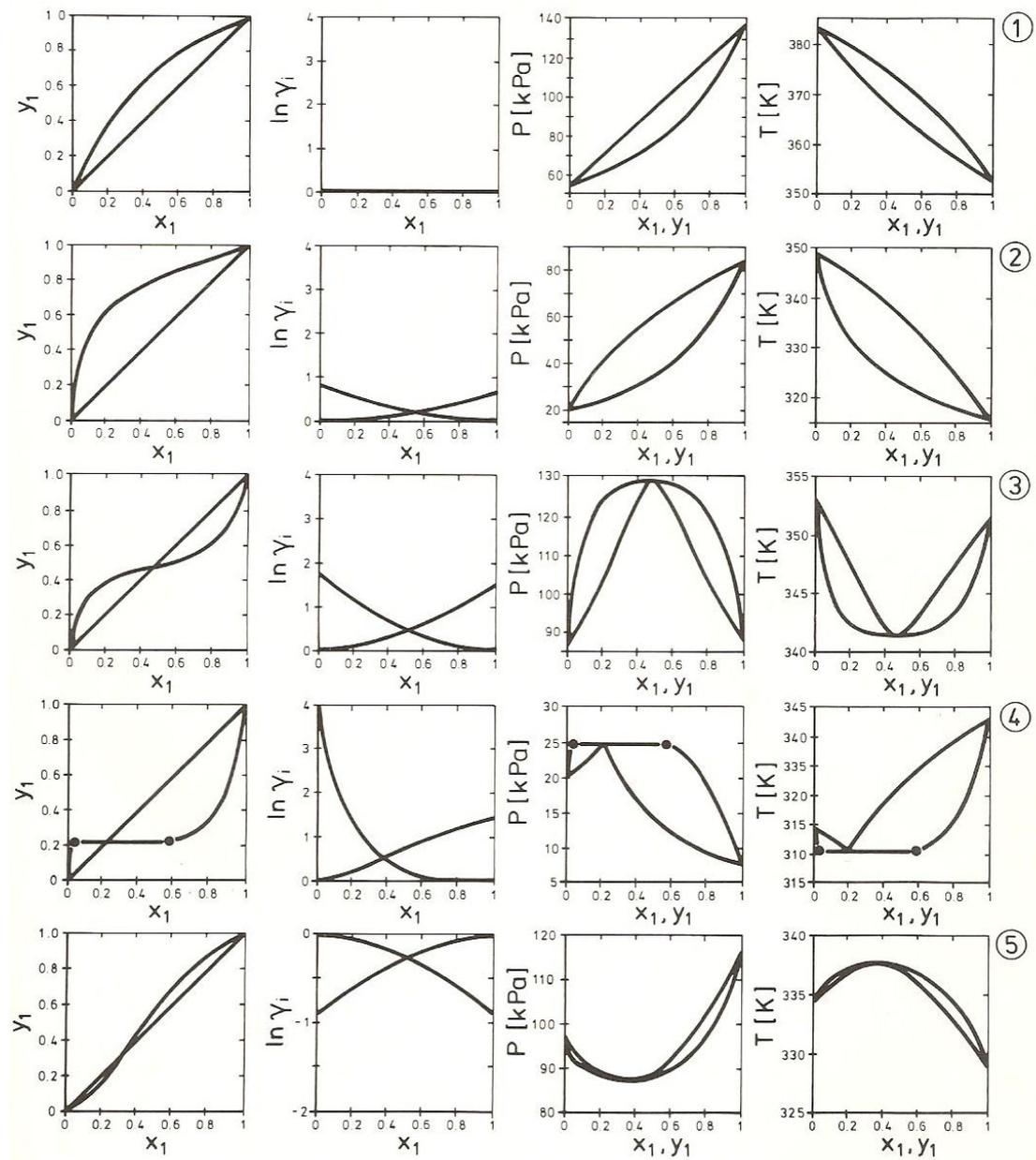


Abbildung 3.3: Phasengleichgewichte: 1 Benzol-Toluol, 2 Methanol-Wasser, 3 Ethanol-Benzol, 4 n-Butanol-Wasser, 5 Aceton-Chloroform (Gmehling u. Kolbe, 1988)

### 3.3. Ternäre Systeme

Phasengleichgewichte von ternären Systemen werden in Dreiecksdiagrammen dargestellt, wobei die Eckpunkte die Reinstoffe, die Seitenkanten die binären Systeme und die Fläche die ternäre Mischung repräsentieren. Üblicherweise wird die Komponente mit dem höchsten Siedepunkt als *c* bezeichnet und in die linke untere Ecke gesetzt. Der Leichtsieder *a* befindet sich in der oberen Ecke und die Komponente *b* mit dem mittleren Siedepunkt in der rechten unteren Ecke. Die Gleichgewichtszusammensetzung kann durch Verbindungslinien zwischen Dampf- und Flüssigphasenzusammensetzung dargestellt werden. In Abbildung 3.4 ist ein Beispiel anhand von Sauerstoff-Argon-Stickstoff gezeigt (Stichlmair u. Fair, 1998).

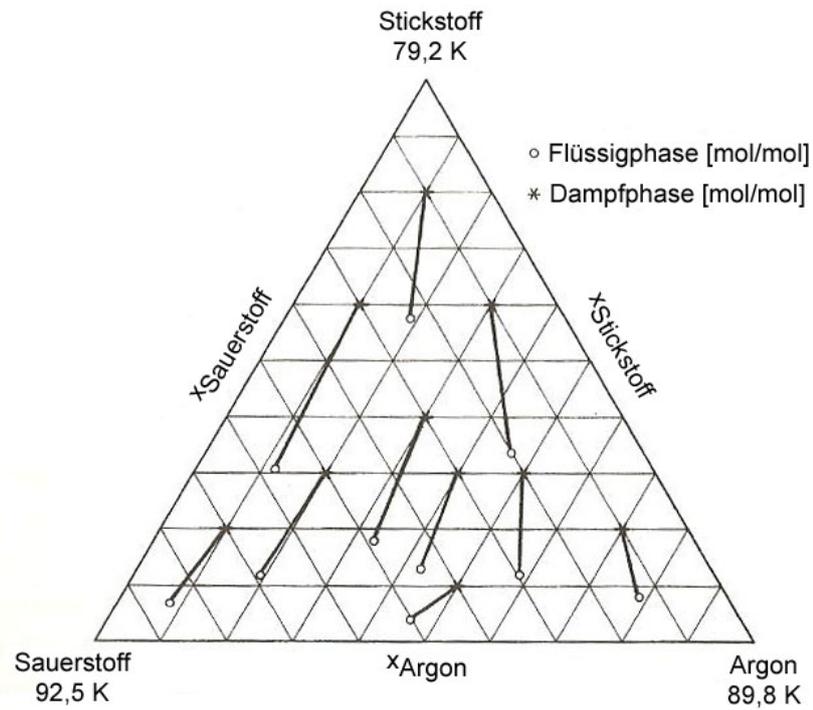


Abbildung 3.4: Ternäres Dampf-Flüssig-Gleichgewicht am Beispiel Sauerstoff-Argon-Stickstoff (Stichlmair u. Fair, 1998) modifiziert

Bei Siedeflächendiagrammen wird die Siedetemperatur über die Zusammensetzung aufgetragen. An den Seitenkanten des Dreiecks sind die Siedelinien der binären Gemische zu sehen.

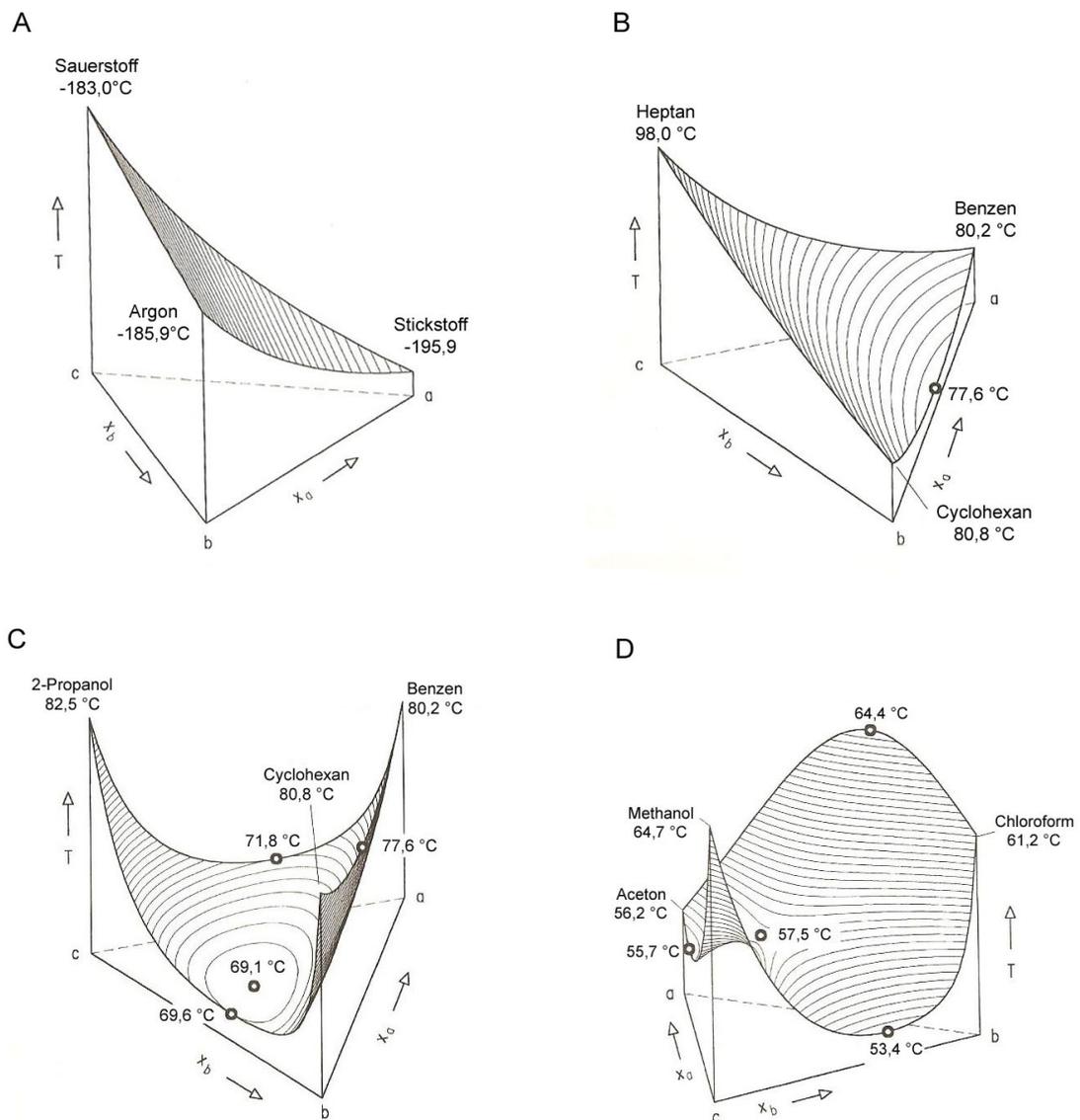


Abbildung 3.5: Siedeflächen von ternären Mischungen: A annähernd ideales Gemisch, B ein binäres Tiefsiedeazeotrop, C ternäres Tiefsiedeazeotrop mit 3 binären Tiefsiedeazeotropen, D Sattelpunktazeotrop mit 2 binären Tiefsiedeazeotropen und einem binären Hochsiedeazeotrop (Stichlmair u. Fair, 1998) modifiziert

In Abbildung 3.5 sind 4 Siedeflächendiagramme mit und ohne Azeotrope dargestellt.

Das Gemisch A zeigt ein beinahe ideales System. Der höchste Punkt ist der Eckpunkt des Reinstoffes mit dem höchsten Siedepunkt und der tiefste Punkt liegt beim Leichtsieder. In Abbildung 3.5 B weist das Gemisch ein binäres Tiefsiedeazeotrop zwischen dem Leichtsieder und der Komponente mit dem mittleren Siedepunkt auf. Dabei bildet sich ein Tal vom Hochsieder zum Tiefsiedeazeotrop aus. Beide Seiten des Tals haben den gleichen höchsten und den gleichen niedrigsten Punkt gemeinsam. In Abbildung 3.5 C ist ein ternäres Tiefsiedeazeotrop dargestellt. Außerdem besitzt dieses Gemisch 3 binäre Tiefsiedeazeotrope. Es verläuft von jedem binären Azeotrop ein Tal zum ternären Azeotrop. In diesem Fall sind alle drei Reinstoffe Gipfelpunkte, da sie durch Täler vom Hochsieder getrennt werden. Das ternäre Azeotrop in Abbildung 3.5 D wird Sattelpunktsazeotrop genannt. Es verläuft ein Bergrücken vom binären Hochsiedeazeotrop zur hochsiedenden Komponente. Weiters verläuft ein Tal zwischen den binären Tiefsiedeazeotropen. Im Kreuzungspunkt liegt das ternäre Sattelpunktsazeotrop (Stichlmair u. Fair, 1998). Bei ternären Azeotropen muss die relative Flüchtigkeit aller Komponenten gleich 1 sein. Das führt zu der Bedingung für den azeotropen Punkt:

$$F = \sum \sum |\alpha_{i,j} - 1| = 0. \quad (3.36)$$

### 3.4. Destillation

Die Destillation dient zur Trennung flüssiger Gemische mit zwei oder mehreren Komponenten. Bei der einfachen Destillation wird die flüssige Mischung verdampft und die Dampfphase gesammelt. In der Dampfphase, mit Ausnahme von Azeotropen, reichern sich die leichter siedenden Substanzen an und in der Flüssigkeit sammeln sich die Schwertsieder. Wird der kondensierte Dampf in unterschiedlichen Behältern gesammelt, wird von fraktionierter Destillation gesprochen. Bei der Rektifikation wird ein Teil der kondensierten Dämpfe der Kolonne am Kopf wieder zugegeben. Dieser Rücklauf tritt in Kontakt mit den aufsteigenden Dämpfen. Die leichter siedenden flüssigen Bestandteile verdampfen und die schwerer siedenden dampfförmigen kondensieren. Der flüssige Rücklauf und die aufsteigenden Dämpfe befinden sich nicht im Gleichgewicht. Die Auftrennung ist direkt abhängig vom intensiven Phasenkontakt. Je besser die Dampf- und Flüssigphase

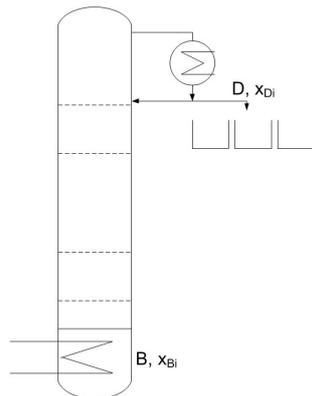


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der diskontinuierlichen Rektifikation

miteinander vermischt werden, desto besser erfolgt der Übergang der Komponenten und damit die Auftrennung.

### 3.4.1. Diskontinuierliche Rektifikation

Die diskontinuierliche Rektifikation hat den Vorteil gegenüber der kontinuierlichen Rektifikation, dass ein Multikomponentengemisch in einer Kolonne in seine Bestandteile getrennt werden kann. Dabei verarmt der Destillationsrückstand an leichterflüchtigen Substanzen, welche über das Destillat abgeführt werden. In Abbildung 3.6 ist die diskontinuierliche Rektifikation schematisch dargestellt. Die mathematische Beschreibung der zeitlich veränderlichen Zusammensetzung in der diskontinuierlichen einfachen Destillation erfolgt mit der Rayleigh-Gleichung (Stichlmair u. Fair, 1998). In Gleichung 3.37 ist die Stoffbilanz gezeigt.

$$B \cdot x_i = (B - dB)(x_i - dx_i) + y_i^* dB \quad (3.37)$$

Dabei ist  $B$  die Flüssigkeitsmenge in der Destillationsblase,  $x_i$  die Konzentration der leichter flüchtigen Komponente  $i$  in der Flüssigphase und  $y_i^*$  die Gleichgewichtskonzentration in der Dampfphase. Die Größe 2. Ordnung  $dB \cdot dx$  kann vernachlässigt werden und nach Umformung ergibt sich die Rayleigh-Gleichung 3.38

$$\frac{dB}{B} = \frac{dx_i}{y_i^* - x_i} \quad (3.38)$$

und ihre integrierte Form

$$\ln \frac{B_{Ende}}{B_{Start}} = \int_{x_{i,Start}}^{x_{i,Ende}} \frac{dx_i}{y_i^* - x_i}. \quad (3.39)$$

Für die diskontinuierliche Rektifikation mehrerer Komponenten wird in der Rayleigh-Gleichung statt der Dampf-Gleichgewichtskonzentration die Konzentration des Destillats geschrieben. Damit verändert sich Gleichung 3.38 zu 3.40 (Stichlmair u. Fair, 1998).

$$\frac{dB}{B} = \frac{dx_{B,i}}{x_{D,i} - x_{B,i}} \quad (3.40)$$

#### Mögliche Destillat- und Sumpfungszusammensetzung (Stichlmair u. Fair, 1998)

Wird Gleichung 3.40 auf ein ternäres System mit den Komponenten  $a$ ,  $b$  und  $c$  angewandt, ergibt sich

$$\frac{dB}{B} = \frac{dx_{B,a}}{x_{D,a} - x_{B,a}} \quad \frac{dB}{B} = \frac{dx_{B,b}}{x_{D,b} - x_{B,b}} \quad (3.41)$$

und nach Elimination von  $dB/B$  folgt

$$\frac{dx_{B,a}}{dx_{B,b}} = \frac{x_{D,a} - x_{B,a}}{x_{D,b} - x_{B,b}}. \quad (3.42)$$

Gleichung 3.42 zeigt, dass die Sumpf- und Destillatzusammensetzung auf einer Geraden liegen müssen, welche eine Tangente an die Rückstandskurve ist. In Abbildung 3.7 ist ein Beispiel der möglichen Zusammensetzung gegeben. Die Tangente, auf der Sumpf- und Destillatzusammensetzung liegen müssen, ist punktiert angegeben. Die Entfernung der Destillatzusammensetzung vom Sumpfprodukt ist von der Trennwirkung der Kolonne abhängig. Hat die Kolonne eine hohe Stufenanzahl und wird mit einem hohen Rücklaufverhältnis gearbeitet, kann die Destillatzusammensetzung auf der Seitenkante des Dreiecksdiagramms liegen.

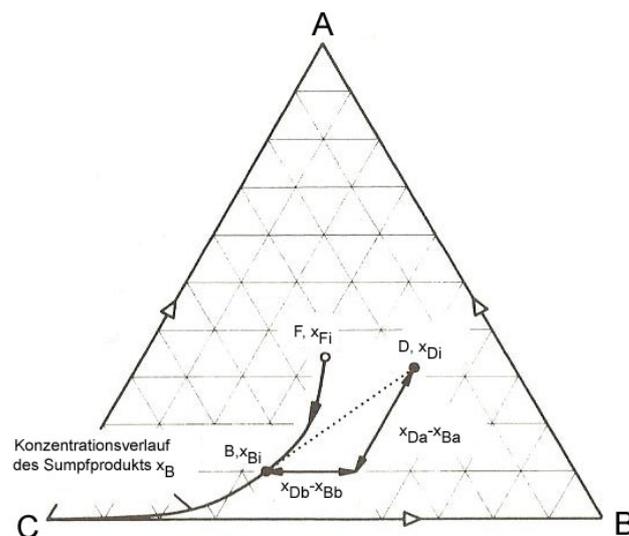


Abbildung 3.7: Bestimmung der Sumpf- und Destillatzusammensetzung einer diskontinuierlichen Rektifikation im Dreiecksdiagramm (Stichlmair u. Fair, 1998) modifiziert

### 3.4.2. Destillationslinien und Rückstandskurven

Destillations- bzw. Rückstandskurven zeigen die Veränderung des Destillats bzw. des Destillatrückstandes während der Destillation.

Ausgehend von einer flüssigen Zusammensetzung kann die im Gleichgewicht befindliche Dampfphase berechnet werden. Bei idealen Gemischen mit konstanter relativer Flüchtigkeit lautet die Beziehung

$$\frac{y_0}{1 - y_0} = \alpha \frac{x_0}{1 - x_0}. \quad (3.43)$$

Wird die Dampfphase anschließend kondensiert und als neue Flüssigkeit betrachtet, und wiederum die Dampfzusammensetzung berechnet usw., werden Destillationslinien bestimmt. Dabei reichert sich die leichter flüchtige Komponente Schritt für Schritt an. Die Destillationslinien beginnen immer bei einem Höhepunkt und enden in einer Senke. Die Richtung des sinkenden Siedepunkts wird in den Destillationsliniendiagrammen

mit Pfeilen angegeben (Stichlmair u. Fair, 1998). Azeotrope können das ternäre System in mehrere Destillationsgebiete zerteilen, wobei diese Grenzen nicht mit einfacher Destillation überwunden werden können.

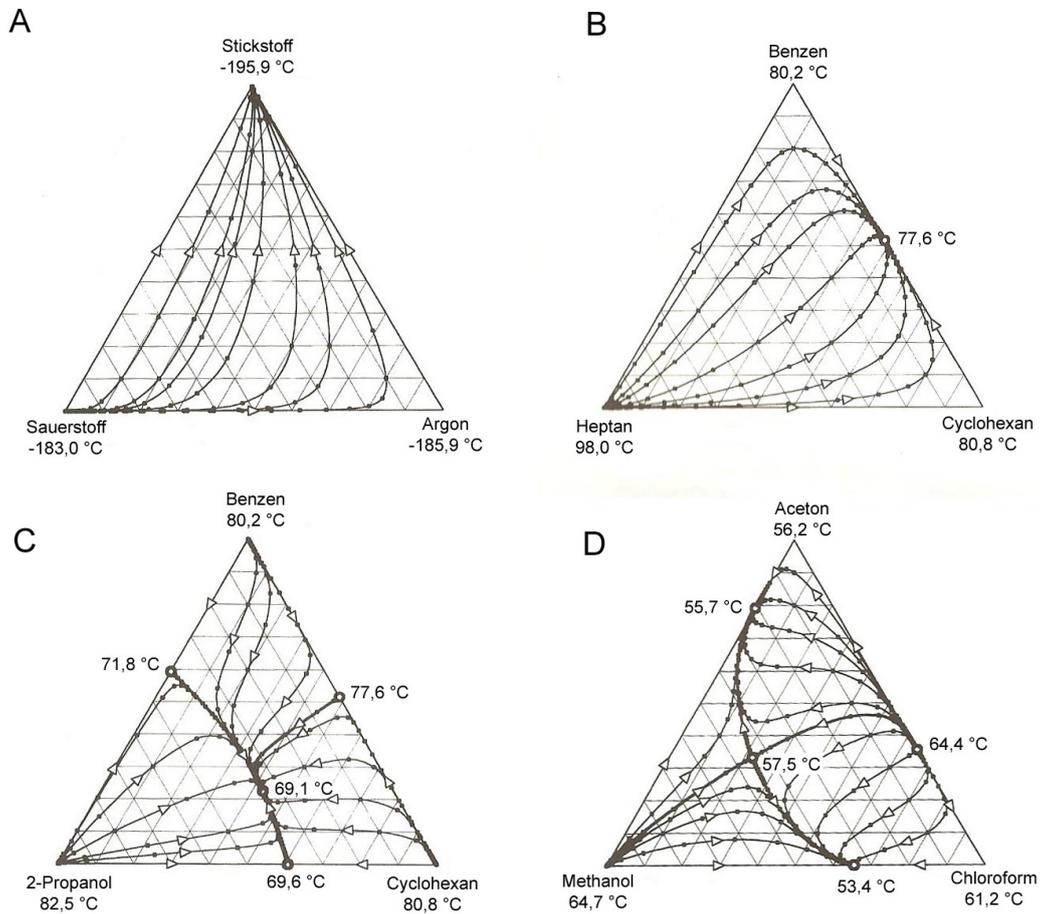


Abbildung 3.8: Destillationslinien verschiedener Gemische: A annähernd ideales Gemisch, B ein binäres Tiefsiedeazeptrop, C ternäres Tiefsiedeazeptrop mit 3 binären Tiefsiedeazeptropen, D Sattelpunktazeptrop mit 2 binären Tiefsiedeazeptropen und einem binären Hochsiedeazeptrop (Stichlmair u. Fair, 1998) modifiziert

In Abbildung 3.8 A, B, C und D sind wieder das annähernd ideale Gemisch, das

ternäre System mit einem binären Tiefsiedeazeptrop, das ternäre Tiefsiedeazeptrop und das Sattelpunktazeptrop mittels Destillationslinien dargestellt. Beim annähernd idealen Gemisch A beginnen alle Destillationslinien bei der Komponente mit dem höchsten Siedepunkt und enden bei der Komponente mit dem niedrigsten Siedepunkt. Beim Gemisch B verlaufen alle Destillationslinien vom Hochsieder zum Tiefsiedeazeptrop. Wie im Fall der idealen Mischung gibt es nur einen Anfangspunkt und einen Endpunkt der Kurven. Dieses Gemisch hat keine Grenzdestillationslinie. Abbildung 3.8 C hat neben dem ternären Tiefsiedeazeptrop auch drei binäre Tiefsiedeazeptrope. Die binären Azeptrope teilen das ternäre Gemisch in drei Bereiche mit unterschiedlichen Höhepunkten, jeweils den Reinstoffen (siehe Abbildung 3.5). Damit beginnen die Destillationslinien in allen drei Reinstoffecken. Sie enden beim ternären Azeptrop, da dieses den niedrigsten Siedepunkt hat. Die Grenzdestillationslinien führen von den binären Azeptropen zum ternären und können mit Destillation nicht überwunden werden. Neben dem Sattelpunktazeptrop, in Abbildung 3.8 D, gibt es noch zwei binäre Tiefsiedeazeptrope und ein binäres Hochsiedeazeptrop. Die beiden Tiefsiedeazeptrope sind über ein Tal verbunden und das Hochsiedeazeptrop mit der Reinstoffkomponente, mit dem höchsten Siedepunkt, über einen Bergrücken. Die Destillationslinien beginnen bei den beiden Gipfelpunkten, dem Hochsiedeazeptrop und dem Hochsieder der Reinstoffe. Sie enden bei den beiden binären Tiefsiedeazeptropen. Durch den Bergrücken und das Tal wird dieses Gemisch in vier Destillationsgebiete getrennt, die Grenzen bilden die vier Grenzdestillationslinien. Zwei verlaufen von den Höhepunkten zu dem Sattelpunktazeptrop und zwei beginnen beim Sattelpunktazeptrop und enden in den Senken (Stichlmair u. Fair, 1998).

Für die Berechnung der Rückstandskurven wird die Beziehung von Rayleigh (Herleitung siehe Kapitel 3.4.1) herangezogen. Dabei wird die Zusammensetzung des Destillatrückstandes bei offener Verdampfung betrachtet, welcher über die Zeit an leichter flüchtigen Substanzen verarmt. Für ein ternäres Gemisch mit den Komponenten  $a$ ,  $b$  und  $c$  gilt:

$$\frac{dx_a}{dx_b} = \frac{y_a^* - x_a}{y_b^* - x_b} \quad (3.44)$$

Rückstandskurven verlaufen in Richtung steigender Siedetemperatur. Wenn alle Rückstandskurven eines Destillationsbereichs von einem Punkt starten, wird von einem instabilen Knotenpunkt gesprochen, wenn alle Kurven in einem Punkt enden, ist es ein stabiler Knotenpunkt und wenn in einem Punkt Rückstandskurven beginnen und enden, ist es ein Sattelpunkt. Für die Beschreibung der Knotenpunkte mittels Destillationslinien muss diese Definition umgekehrt werden, da die Destillationslinien in die Richtung sinkender Temperatur verlaufen (Stichlmair u. Fair, 1998).

Eine weitere Darstellungsart des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts ist mit Dampfrückstandskurven. Sie werden durch offene Kondensation und sofortiger Entfernung der kondensierten Phase erhalten. Die Dampfrückstandskurven werden analog zu Gleichung 3.40 berechnet:

$$\frac{dy_a}{dy_b} = \frac{x_a^* - y_a}{x_b^* - y_b} \quad (3.45)$$

In Abbildung 3.9 sind Destillations-, Rückstands- und Dampfrückstandskurven miteinander verglichen. Besonders bei engsiedenden Gemischen liegen die drei Kurven nahe beieinander. Generell kann gesagt werden, dass die Destillationslinien zwischen den Dampfrückstands- und Rückstandskurven liegen (Stichlmair u. Fair, 1998).

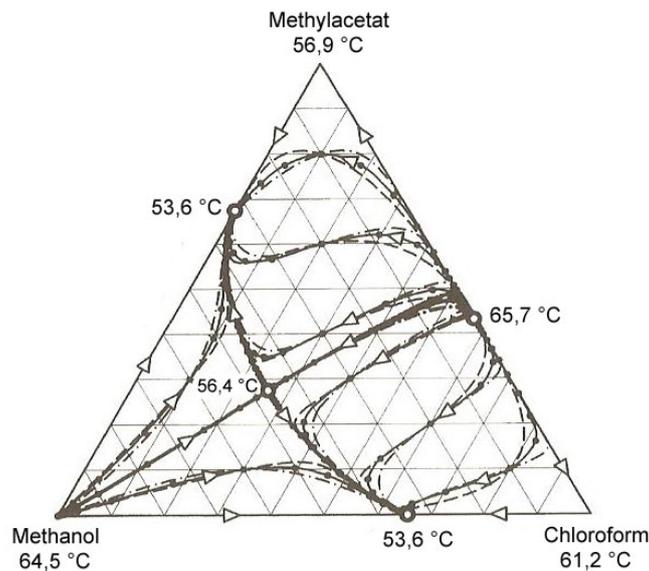


Abbildung 3.9: Vergleich von Destillationslinien (—), Rückstandskurven (— · —) und Dampfückstandskurven (- - -) (Stichlmair u. Fair, 1998) modifiziert

### 3.5. Reaktivdestillation

Zur Veranschaulichung der Vorteile der Reaktivdestillation soll eine industrielle Anwendung, das Eastman-Kodak-Verfahren vorgestellt werden. Dabei wird Methylacetat mit hoher Reinheit in nur einer Reaktivdestillationskolonne hergestellt. Der ursprüngliche Prozess umfasste meistens zwei Reaktoren mit einem hohen Überschuss an Methanol und acht Destillationskolonnen. Die Schwierigkeiten waren einerseits die Gleichgewichtsreaktion und andererseits die Auftrennung aufgrund der Methylacetat-Wasser und Methylacetat-Methanol Azeotrope. In der Reaktivdestillationskolonne bildet sich die Reaktionszone zwischen dem Feed der Essigsäure und dem Zulauf des Methanols aus. Es wird mit fast äquimolarem Verhältnis von Methanol zu Essigsäure gearbeitet. Aufgrund der langsamen Essigsäureveresterung wird Schwefelsäure als Katalysator zugegeben. Um Verunreinigungen aus der Kolonne zu entfernen, wird ein Seitenstrom abgezogen und in separaten Kolonnen aufgereinigt. In Abbildung 3.10 sind beide Prozesse gegenübergestellt.

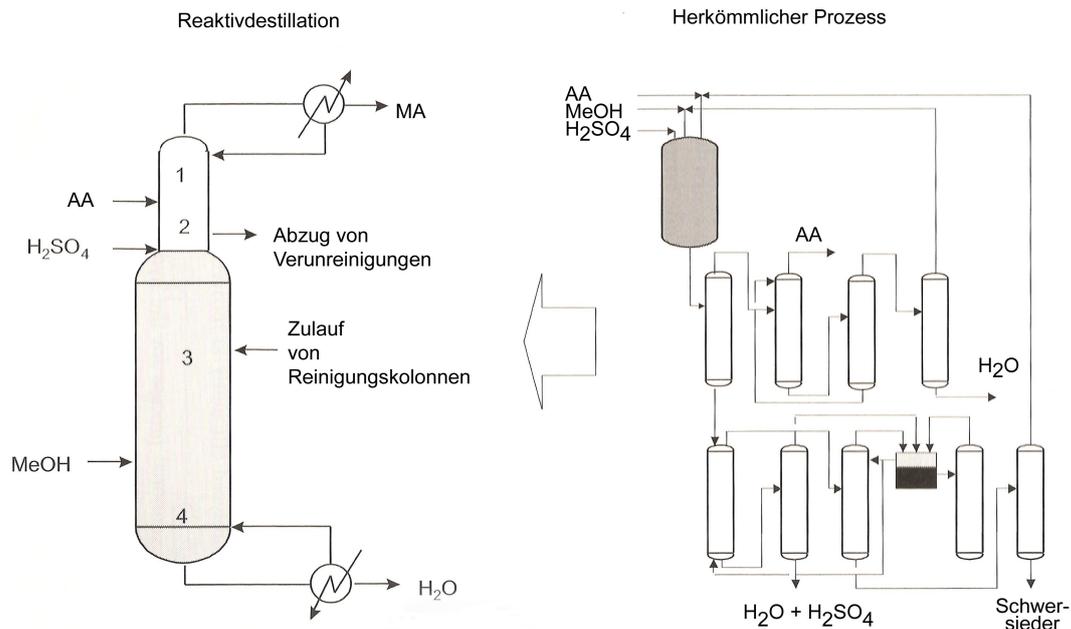


Abbildung 3.10: Gegenüberstellung des herkömmlichen Verfahrens und der Reaktivdestillation zur Herstellung von Methylacetat (Sundmacher u. Kienle, 2003) modifiziert

### 3.5.1. Apparatedesign

Für die Auslegung einer Reaktivdestillationskolonne sind einerseits die theoretische Trennstufenzahl der Destillation und andererseits die Damköhlerzahl (Gleichung 3.46) zur Dimensionierung des Reaktors notwendig.

$$Da \equiv \frac{kV_R}{F} \quad (3.46)$$

In Abbildung 3.11 sind drei verschiedene Ausführungsarten von Reaktivdestillationskolonnen dargestellt. Es wird eine Reaktion  $A_1 \leftrightarrow A_2$  betrachtet, wobei  $A_2$  die leichter siedende Komponente ist. Im Bild A sind Destillationskolonne und Reaktor getrennt. Ein Recyclestrom wird vom Sumpf, da dort die größte Konzentration vom schwer siedenden Edukt ist, über den Reaktor geführt und wieder zurück in die Kolonne. Bei der Ausführ-

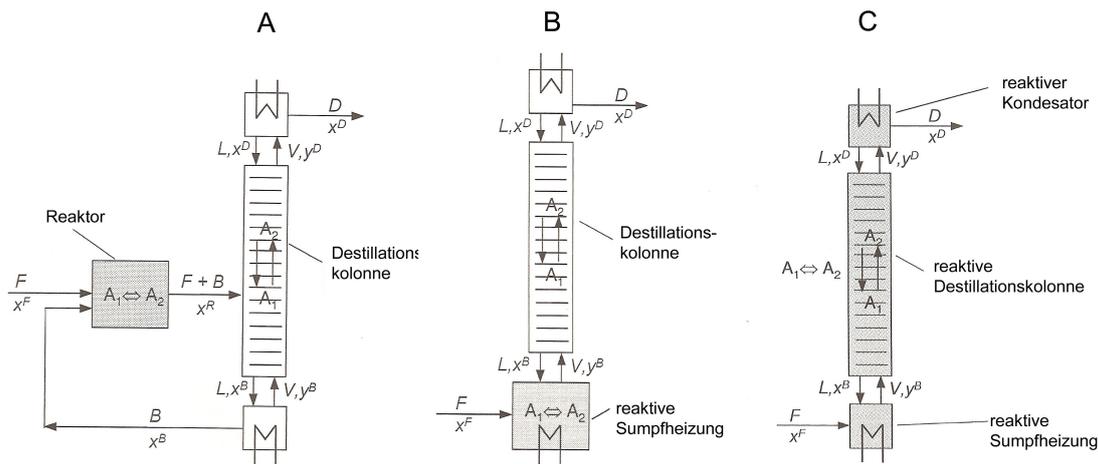


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung von möglichen Ausführungen von Reaktivdestillationskolonnen; A ... Recycle vom Sumpf der Destillationskolonne über einen Reaktor, B ... Destillationskolonne mit reaktivem Sumpf, C ... gesamte Kolonne ist reaktiv (Sundmacher u. Kienle, 2003) modifiziert

rung B ist der Sumpf gleichzeitig der Reaktor. Das entspricht einem einzigen reaktiven Boden in der Kolonne. Für diese beiden Ausführungsarten gilt, dass eine unendlich große Damköhlerzahl und ein unendliches Rücklaufverhältnis zur minimalen Stufenanzahl der Kolonne führen. In Abbildung 3.11 C ist die gesamte Kolonne auch Reaktionszone. Durch die hohe Konzentration an leichter siedendem Produkt im Kopfcondensator findet dort die Rückreaktion statt, wodurch die Reinheit des Produkts vermindert wird. Beim Vergleich der Ausführungsarten zeigt sich, dass eine nicht-reaktive Kolonne oberhalb des Sumpfes die bessere Wahl für diese Beispielreaktion ist (Sundmacher u. Kienle, 2003). Wenn bei der betrachteten Reaktion  $A_1$  die leichter siedende Komponente ist, sollte die Reaktionszone im Kopfcondensator bzw. im oberen Teil der Kolonne ausgebildet sein (Stichlmair u. Fair, 1998).

### 3.5.2. Phasengleichgewicht bei reaktiven Multikomponentenmischungen

Zu den in Kapitel 3.2 bereits genannten Phasengleichgewichtsbedingungen gilt für ein reaktives System weiters das chemische Gleichgewicht, welches in Gleichung 3.47 be-

geschrieben ist.

$$\sum_{i=1}^N \nu_i^{r,p} \mu_i^p = 0 \quad p = 1 \dots P \quad \text{und} \quad r = 1 \dots R \quad (3.47)$$

Wobei  $i$  für die Anzahl der Komponenten steht,  $r$  für die Anzahl der Reaktionen und  $p$  für die Anzahl der Phasen (Sundmacher u. Kienle, 2003).

Für nicht-ideale Gemische muss die Gleichgewichtskonstante aus Gleichung 3.2 um den Aktivitätskoeffizienten erweitert werden (Gleichung 3.48) (Stichlmair u. Fair, 1998).

$$K = \frac{x_p^{\nu_p} \gamma_p^{\nu_p} \cdot x_q^{\nu_q} \gamma_q^{\nu_q} \dots}{x_a^{\nu_a} \gamma_a^{\nu_a} \cdot x_b^{\nu_b} \gamma_b^{\nu_b} \dots} = \prod (x_i \gamma_i)^{\nu_i} \quad (3.48)$$

Das chemische Gleichgewicht ist eine Funktion der Temperatur. Da die Destillation am Siedepunkt betrieben wird, kann durch Veränderung des Drucks die Siedetemperatur verändert und damit die Gleichgewichtskonstante beeinflusst werden (Stichlmair u. Fair, 1998).

### Stöchiometrische Linien (Stichlmair u. Fair, 1998)

Mit Hilfe der Stöchiometrie kann die Lage der Reaktionsprodukte bestimmt werden. In Gleichung 3.49 ist der Verlauf dieser Linien mathematisch beschrieben. Darin wird mit  $k$  eine Referenzkomponente bezeichnet.

$$x_i = \frac{x_{i0}(\nu_k - \nu_t x_k) + \nu_t(x_k - x_{k0})}{\nu_k - \nu_t x_{k0}} \quad \nu_t = \sum \nu_i \quad (3.49)$$

In Abbildung 3.12 ist die Gleichung 3.49 grafisch dargestellt. Die punktierten Linien sind dabei die stöchiometrischen Linien, welche alle in einem Pol  $\pi$  beginnen. Die Pfeile geben die Richtung zum Gleichgewicht an. Dieser Pol kann mit Hilfe von Gleichung 3.50 lokalisiert werden.

$$l_1 = l_2 \frac{n_p}{n_e - n_p} \quad (3.50)$$

Die Länge  $l_2$  ist dabei der Abstand zwischen den stöchiometrischen Edukten und dem Produkt für den Fall einer irreversiblen Reaktion. Bei Reaktionen mit gleich viel Mol Edukt wie Produkt wird der Nenner gleich 0. Das bedeutet der Pol ist unendlich weit entfernt und die stöchiometrischen Linien sind parallel.

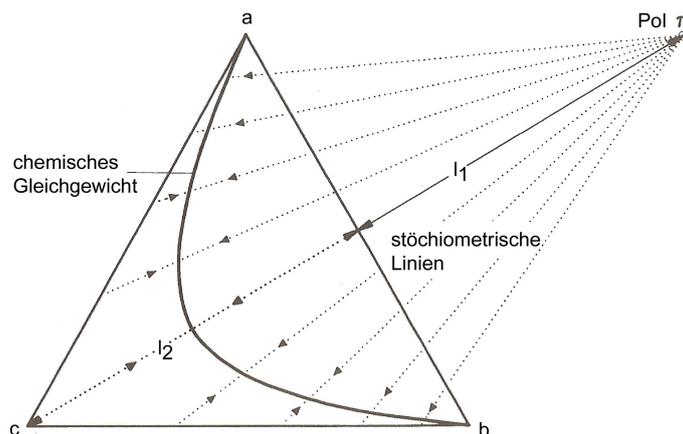


Abbildung 3.12: Darstellung des chemischen Gleichgewichts mittels stöchiometrischer Linien ( $\dots$ ) (Stichlmair u. Fair, 1998) modifiziert

### 3.5.3. Reaktives Azeotrop

Zur grafischen Darstellung des reaktiven Dampf-Flüssig-Gleichgewichts werden Destillationslinien und stöchiometrische Linien kombiniert, Abbildung 3.13. Der Anfangspunkt 1 ist im chemischen Gleichgewicht, wird dieser verdampft, stellt sich der Gleichgewichtszustand  $1^*$  ein. Bei Kondensation von  $1^*$  reagiert die Flüssigphase zum Punkt 2. Der Reaktionsumsatz wird durch die stöchiometrische Linie durch Punkt  $1^*$  gezeigt. Fallen jedoch das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht und die stöchiometrische Linie zusammen, liegt ein reaktives Azeotrop vor ( $A - A^*$ ). In diesem Fall wird ausgehend von Punkt A die Flüssigkeit verdampft zu  $A^*$  und nach anschließender Kondensation und Reaktion wird wieder der Ausgangspunkt A erreicht.

Durch die Transformation der Flüssigphasenkonzentration nach Gleichung 3.51 werden die Dimensionen bei der Darstellung reduziert (in Abbildung 3.13 durch T gekennzeichnet). Die Referenzkomponente  $k$  (in diesem Beispiel Komponente c) wird in der Darstellung unsichtbar. Allerdings gehen damit auch wesentliche Informationen verloren.

$$X_i = \frac{\nu_k x_i - \nu_i x_k}{\nu_k - \nu_t x_k} \quad \nu_t = \sum \nu_i \quad (3.51)$$

Ausgehend von Destillatrückstandslinien kann mit Hilfe von stöchiometrischen Linien

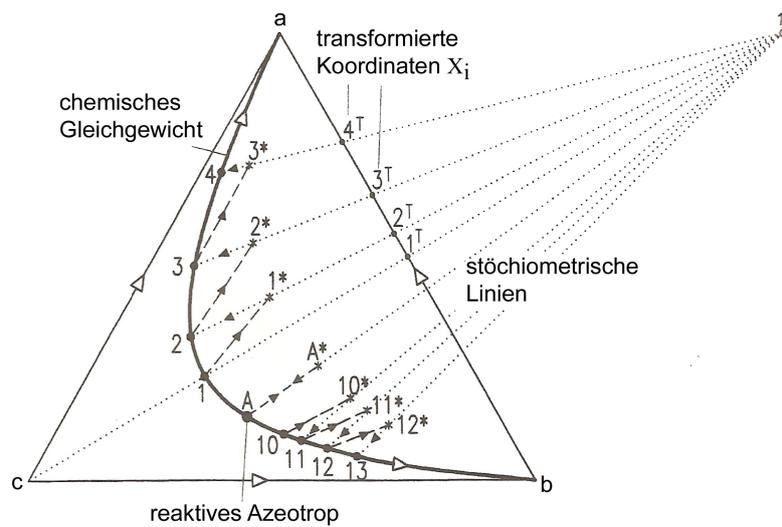


Abbildung 3.13: Grafische Ermittlung eines reaktiven Azeotrops; chemisches Gleichgewicht (—), Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (- - -), stöchiometrische Linien ( $\cdot \cdot \cdot$ ) (Stichlmair u. Fair, 1998) modifiziert

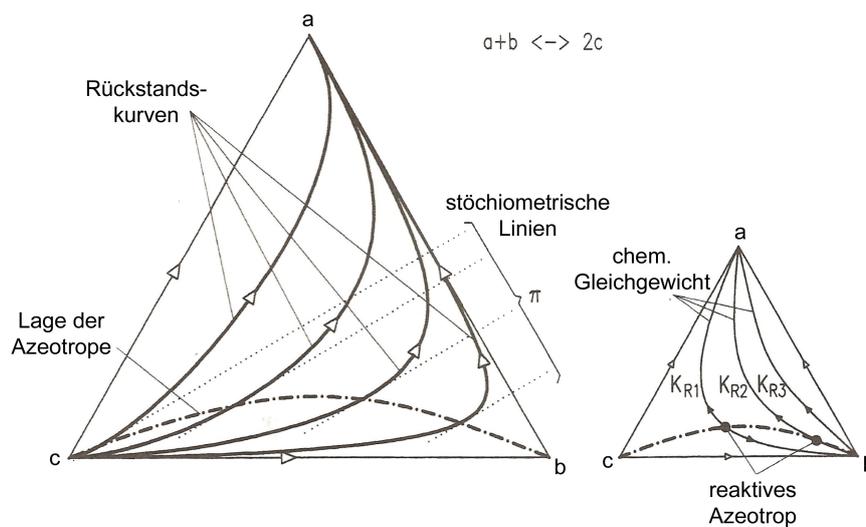


Abbildung 3.14: Grafische Ermittlung der Lage reaktiver Azeotrope; Rückstandskurven (—), stöchiometrische Linien ( $\cdot \cdot \cdot$ ), mögliche Orte von reaktiven Azeotropen (- · -) (Stichlmair u. Fair, 1998) modifiziert

die Lage von reaktiven Azeotropen bestimmt werden. Wenn die stöchiometrische Linie in einem Punkt auf der Rückstandskurve die Tangente bildet, kann sich dort ein reaktives Azeotrop befinden. Die Lage vom reaktiven Azeotrop hängt vom chemischen Gleichgewicht ab. In Abbildung 3.14 sind anhand der Reaktion  $a + b \longleftrightarrow 2c$  die möglichen Orte von reaktiven Azeotropen gezeigt. In diesem Beispiel wird sich bei hoher Gleichgewichtskonstante ein reaktives Azeotrop in der Nähe von Komponente c bilden. Bei kleiner werdenden Gleichgewichtskonstanten wandert das reaktive Azeotrop Richtung Komponente b (siehe Abbildung 3.14 kleines Dreieck).

Liegt der Polpunkt auf der konkaven Seite der Rückstandskurven, ist keine Tangente möglich und damit auch kein reaktives Azeotrop.

Da das Azeotrop immer auf der Linie des chemischen Gleichgewichts liegt, kann es durch Veränderung des Drucks beeinflusst werden.

## **4. Experimenteller Teil**

In diesem Kapitel wird die Durchführung der Versuche erklärt und die Ergebnisse diskutiert. Zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit werden die Versuche mehrmals durchgeführt. Die verwendete Analytikmethode wird im ersten Teil des Kapitels zusammengefasst und die verwendeten Chemikalien sind im Anhang A.1 aufgelistet.

Für die Beschreibung der Reaktivdestillation ist die Kenntnis der Kinetik und des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts notwendig. Deshalb werden zuerst die Kinetikversuche und Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsversuche diskutiert. Im Anschluss daran werden die Reaktivdestillation im Batch-Prozess erläutert und die Ergebnisse präsentiert.

### **4.1. Analytik**

Für die Analyse der Proben wird der Gaschromatograph (GC) Shimadzu 2010 Plus verwendet, wobei ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und ein Flammenionisationsdetektor (FID) in Serie geschaltet sind. Durch die unterschiedlichen Siedepunkte und Wechselwirkungen mit der stationären Phase in der Säule erfolgt die Auftrennung der Komponenten.

Der FID misst die elektrische Leitfähigkeit der thermisch ionisierten Substanzen. Aufgrund der höheren Empfindlichkeit des FID werden die Komponenten Essigsäure, Methylacetat, Methylformiat und Methanol über diesen Detektor ausgewertet.

Da der FID unempfindlich gegenüber Wasser ist und nur eine geringe Empfindlichkeit auf Ameisensäure hat, muss für diese Stoffe der WLD herangezogen werden. Der WLD vergleicht die Wärmeleitfähigkeit der Gasphase mit einem Referenzgas. Da dieser Detektor nicht zerstörend arbeitet, wird er vor den Flammenionisationsdetektor geschaltet. In Tabelle 4.1 ist die Analysenmethode im Detail dargestellt.

Chromatogramme beider Detektoren werden in Abbildung 4.1 und Abbildung 4.2 gezeigt. Im Anhang A.2 wird die Messgenauigkeit der beiden Detektoren miteinander verglichen, die Standardabweichung beträgt zwischen 1 und 3 %.

Die Proben werden auf 5 °C gekühlt und sofort nach der Probenahme vermessen, um eine Weiterreaktion in den Proben zu vermindern und den Messfehler zu minimieren.

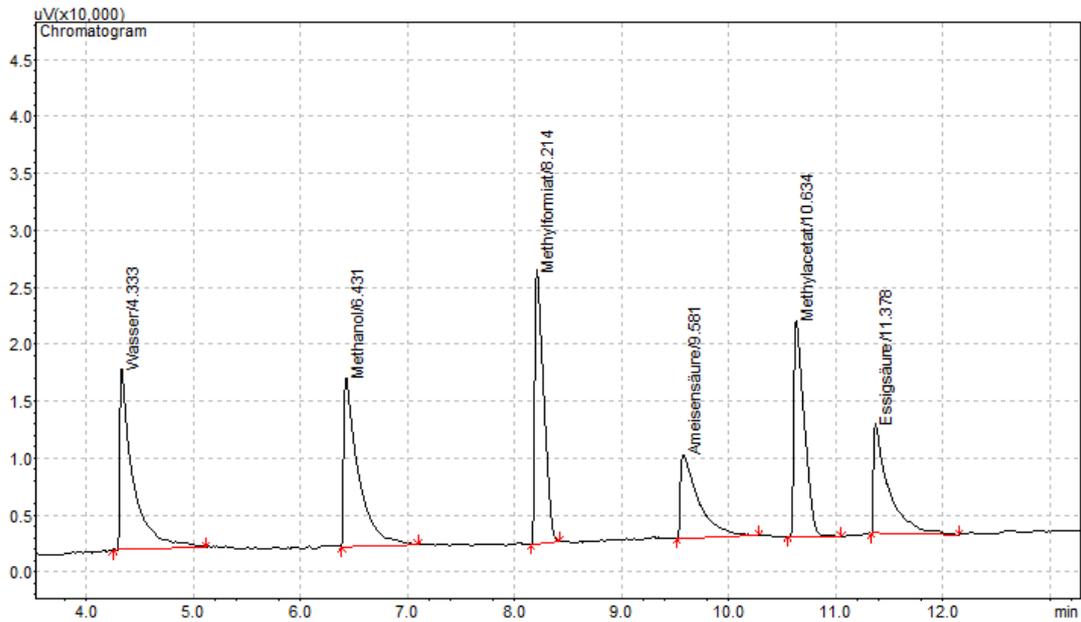


Abbildung 4.1: Chromatogramm eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors

Der GC wird regelmäßig kalibriert und vor jeder Messung wird die Kalibrierung überprüft. Da die verwendete Methode ohne Lösungsmittel arbeitet, erfolgt die Änderung der Konzentrationen der Standards über das Injektionsvolumen, welches zwischen 0,2 und 0,8  $\mu\text{l}$  variiert wird. Jeder Punkt der Kalibration wird dreimal gemessen und der Mittelwert für die Auswertung herangezogen. Mit der Dichte der Standards bei 5 °C (Dichtemessgerät DSA 48 der Firma Anton Paar) wird die injizierte Masse berechnet und die Auswertung erfolgt in Massenprozent.

Der Zusammenhang zwischen Peakfläche und injizierter Masse wird mit einer quadratischen Funktion durch den Ursprung angenähert. Im Anhang A.2 sind Kalibrierkurven des Flammenionisationsdetektors und des Wärmeleitfähigkeitsdetektors exemplarisch dargestellt.

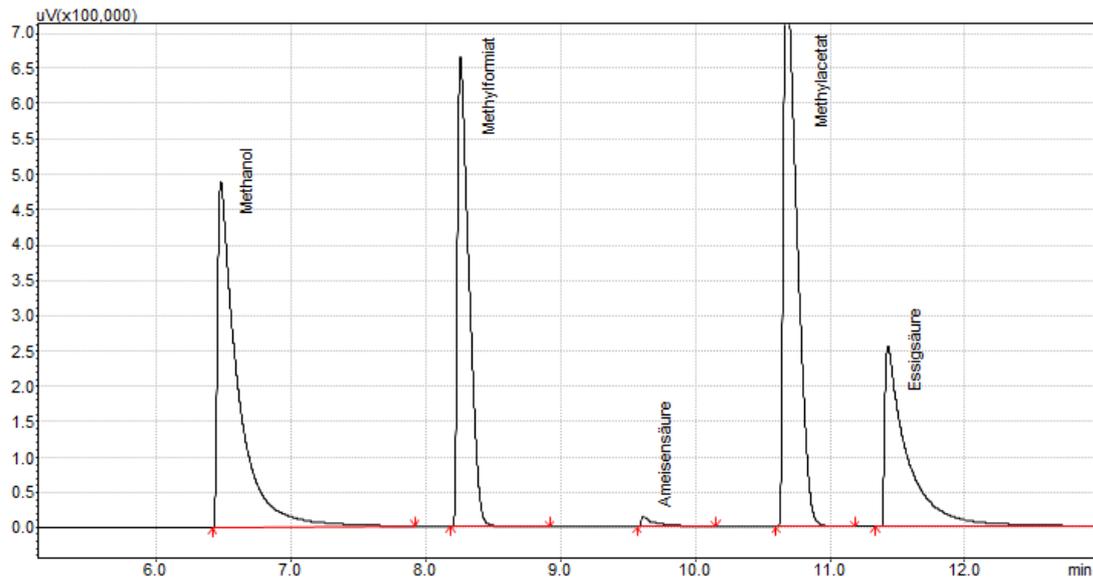


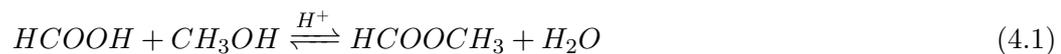
Abbildung 4.2: Chromatogramm eines Flammenionisationsdetektors

Tabelle 4.1: Analysenmethode

Säule	Supel-Q-Plot		
	Länge 30 m, innerer Durchmesser 0,53 mm		
	Schichtdicke 30 $\mu\text{m}$		
Trägergas	Helium		
Detektoren	FID bei 250 °C		
	WLD bei 250 °C, 70 mA		
Probentemperatur	5 °C		
Injektionstemperatur	240 °C		
	Aufheizrate	Temperatur	Haltezeit
	°C/min	°C	min
Temperaturprogramm im Ofen	-	40	2
	15	150	5,7
	30	200	1

## 4.2. Reaktionskinetik

Zur Bestimmung der Reaktionskinetik werden Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die Kinetik wird in den Einzelreaktionen, Essigsäureveresterung und Ameisensäureveresterung untersucht, welche in Gleichung 4.1 und 4.2 dargestellt sind. Anschließend wird die Veresterung beider Säuren simultan durchgeführt. Dabei werden die molaren Verhältnisse zwischen Säure und Methanol und Säure und Wasser konstant gehalten.



### 4.2.1. Versuchsaufbau

Zur Untersuchung der Reaktionskinetik wird ein Dreihalskolben mit einem aufgesetzten Kondensator verwendet. Der Versuchsaufbau der Kinetikversuche ist in Abbildung 4.3 schematisch dargestellt und in Abbildung 4.4 ist eine Fotografie des Versuchstandes gezeigt. Das Reaktionsgemisch wird mit einer Heizplatte und einem Heat-on Aufsatz von Heidolph beheizt. Ein Temperaturregler hält die Reaktionsmischung auf konstanter Temperatur und sie wird mit einer Geschwindigkeit von 500 U/min gerührt. Der Kondensator wird mit dem Thermostaten Lauda E200 auf 5 °C gekühlt, um leicht flüchtige Komponenten zu kondensieren. Weiters wird die obere Öffnung des Kondensators durch einen in Propanol eingeleiteten Schlauch geschlossen. Damit kann ein Druckausgleich mit der Umgebung stattfinden aber der ständige Austausch mit der Umgebungsluft wird verhindert. Am Ende des Versuchs wird eine Probe des Propanols gezogen und vermessen, um eine Aussage über die Verluste der leicht flüchtigen Substanzen machen zu können. Für die Probenahme ist eine Öffnung des Dreihalskolbens mit einem Septum verschlossen, über dieses die Proben mit einer Spritze gezogen werden.

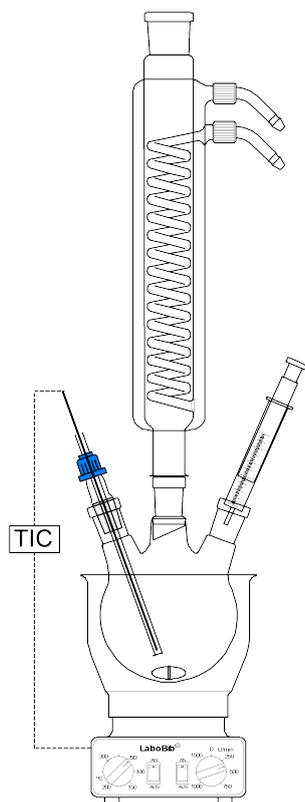


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der Kinetikversuche



Abbildung 4.4: Foto des Versuchsaufbaus der Kinetikversuche

#### 4.2.2. Versuchsdurchführung

Die Ausgangslösung aus Carbonsäure und Wasser wird in den Dreihalskolben gefüllt und auf Versuchstemperatur gebracht. Das Methanol wird mit Raumtemperatur möglichst rasch hinzugefügt und die Reaktionsmischung wird intensiv durchmischt. Es wird sofort eine Feedprobe gezogen und die Zeitmessung gestartet. Die weitere Probenahme erfolgt im Abstand von 20 bzw. 25 min und die Proben werden augenblicklich mit Eiswasser gekühlt um die Reaktion zu stoppen. Die Proben werden unmittelbar nach der Probenahme mit dem Gaschromatographen analysiert.

Um die gewünschte Versuchstemperatur zu erhalten, wird bei der Essigsäureveresterung das Säure-Wasser-Gemisch um 5 bis 8 °C über die Versuchstemperatur erwärmt, da das Methanol mit Umgebungstemperatur zugegeben wird. Die exotherme Reaktion hat in diesem Fall wenig Einfluss, da die Reaktion sehr langsam ist. Die Versuchszeit beträgt ca. 7 Stunden. Das Erreichen des Gleichgewichts unter diesen Bedingungen würde mehrere Tage dauern und ist für die Modellierung nicht von wesentlicher Bedeutung.

Bei der Ameisensäureveresterung wird die Reaktionsmischung um 3 bis 5 °C unter die Reaktionstemperatur vorgewärmt, da bei der Zugabe von Methanol die exotherme Reaktion sofort startet und sich die Reaktionsmischung erwärmt. Die Versuche werden nach Erreichen des Gleichgewichts beendet. In Tabelle 4.2 sind die durchgeführten Kinetikversuche in einer Versuchsmatrix zusammengefasst. Die Temperaturen wurden so gewählt, dass sie über die gesamte Versuchszeit konstant gehalten werden konnten. Es ist besonders darauf zu achten, dass mit Zunahme der tiefer siedenden Produkte die Siedetemperatur der Mischung mit dem Fortschritt der Reaktion abnimmt.

Tabelle 4.2: Versuchsmatrix der Kinetikversuche

Versuch	Temperatur	Molares Verhältnis			
	°C	AA:H <sub>2</sub> O	FA:H <sub>2</sub> O	MeOH:AA	MeOH:FA
K1	70	1,8	-	0,65	-
K2	30	-	1,17	-	1
K3	40	-	1,17	-	1
K4	50	-	1,17	-	1
K5	35	-	1,17	-	1
K6	60	1,8	-	0,65	-
K7	50	1,8	-	0,65	-
K8	50	1,8	1,17	0,65	1
K9	50	1,8	1,17	1,55	2,36
K10	60	1,8	1,17	0,65	1
K11	60	1,8	1,17	1,55	2,36

### 4.2.3. Ergebnisse

Zuerst werden die Einzelveresterungsreaktionen mit konstanten Verhältnissen zwischen Säure und Wasser und Methanol und Säure durchgeführt. Dazu wird eine Ausgangsmischung von 60 Gew.% Essigsäure, 30 Gew.% Ameisensäure und 10 Gew.% Wasser und ein äquimolares Verhältnis von Methanol zu Ameisensäure gewählt. Das führt zu den molaren Verhältnissen bei den Einzelreaktionen von Methanol zu Essigsäure von 0,65, von Essigsäure zu Wasser 1,8 und von Ameisensäure zu Wasser von 1,17.

#### Essigsäureveresterung

Im ersten Schritt wird die Essigsäureveresterung bei verschiedenen Temperaturen untersucht. In Abbildung 4.5 sind die Verläufe der Molenbrüche von Essigsäure und Methylacetat über die Zeit bei 50, 60 und 70 °C und Umgebungsdruck gezeigt. Das Verhältnis von Methanol zu Essigsäure wird mit 0,65 und das Verhältnis Essigsäure zu Wasser

mit 1,8 festgelegt. In der Ausgangsmischung befindet sich bereits Wasser aber noch kein Methylacetat. Es ist gut zu erkennen, dass mit zunehmender Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit steigt. Aufgrund der langsamen Veresterung der Essigsäure ohne Katalysator wird in der Versuchszeit von 7 Stunden das Gleichgewicht nicht erreicht.

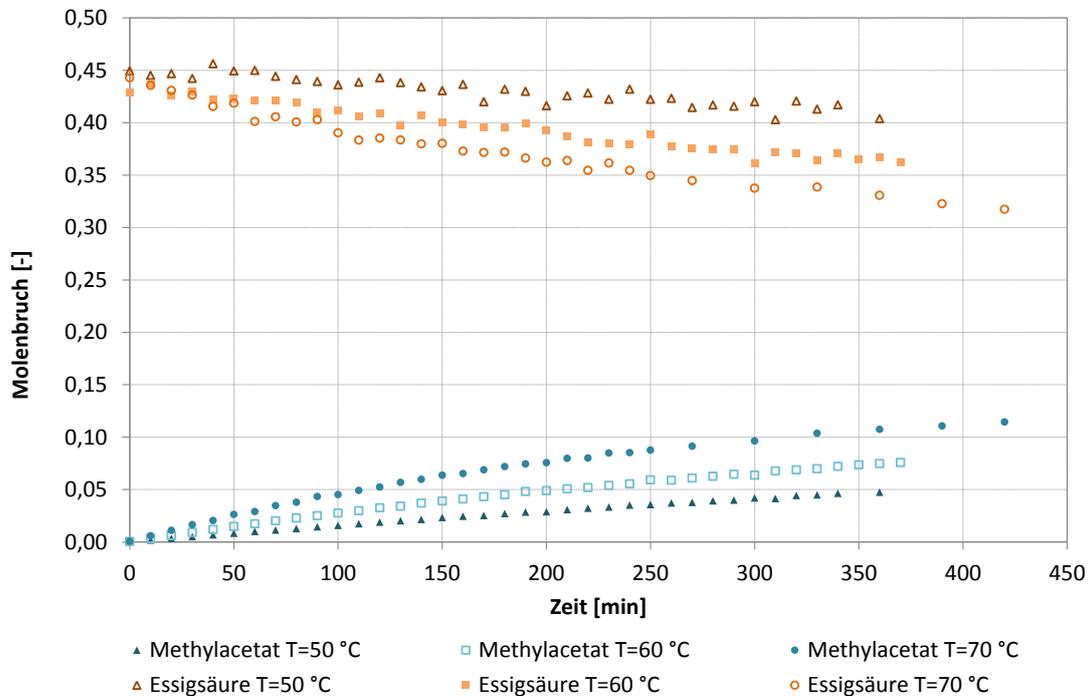


Abbildung 4.5: Einfluss der Temperatur auf die Essigsäureveresterung bei 50, 60 und 70 °C und Umgebungsdruck; Verläufe der Molenbrüche von Essigsäure und Methylacetat über die Zeit; molare Verhältnisse sind AA:H<sub>2</sub>O=1,8 und MeOH:AA=0,65

### Ameisensäureveresterung

In Abbildung 4.6 sind die Verläufe der Molanteile von Ameisensäure und Methylformiat bei 30, 35 und 40 °C dargestellt. Bei diesen Versuchen wird im äquimolaren Verhältnis Methanol zu Ameisensäure zugesetzt. Das molare Verhältnis zwischen Ameisensäure und Wasser beträgt 1,17.

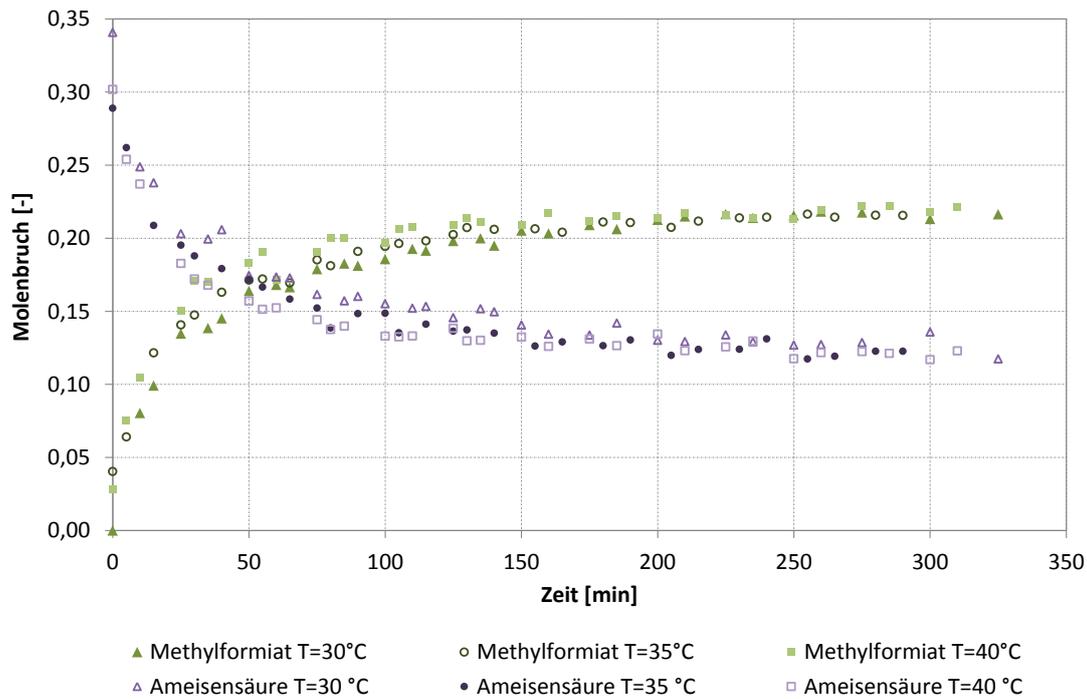


Abbildung 4.6: Einfluss der Temperatur auf die Ameisensäureveresterung bei 30, 35 und 40 °C und Umgebungsdruck; Verläufe der Molenbrüche von Ameisensäure und Methylformiat über die Zeit; molare Verhältnisse sind FA:H<sub>2</sub>O=1,17 und MeOH:FA=1

Im Vergleich zur Essigsäureveresterung ist die Ameisensäureveresterung wesentlich schneller und über eine Versuchsdauer von 3,5 Stunden kann bei allen gewählten Temperaturen das Gleichgewicht erreicht werden. Dies ist an den konstanten Molanteilen der Reaktionspartner am Ende des Versuchs zu erkennen. Die schnellere Reaktion kann auf die intramolekulare Katalyse zurückgeführt werden, d.h. durch die Dissoziation der

Ameisensäure katalysiert sie ihre Veresterungsreaktion. Die Temperaturerhöhung bewirkt, wie bei der Essigsäureveresterung, eine Beschleunigung der Reaktion.

Für einen weiteren Versuch wurde eine Versuchstemperatur von 50 °C gewählt. Bei diesem Versuch konnte die Versuchstemperatur nicht erreicht werden, da die Siedetemperatur unter der gewählte Versuchstemperatur lag. Durch die produzierten leichter siedenden Ester nahm der Siedepunkt der Mischung weiter ab und damit konnte die Temperatur nicht konstant gehalten werden. Zu Beginn war die Siedetemperatur bei 47 °C und nach 50 Minuten sank sie bereits auf 46 °C. Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten ist allerdings eine konstante Temperatur notwendig und deshalb kann dieser Versuch bei der Modellierung nicht berücksichtigt werden.

### **Simultane Veresterung beider Säuren**

Ein Versuch der simultanen Veresterung beider Säuren wird bei Raumtemperatur über mehr als 1000 Stunden und mit äquimolarem Verhältnis von Ameisensäure zu Methanol durchgeführt. Das molare Verhältnis von Essigsäure zu Wasser ist 1,8 und von Ameisensäure zu Wasser 1,17. In Abbildung 4.7 sind die Verläufe der Molanteile aller, an den Reaktionen beteiligten Komponenten über die Zeit aufgetragen.

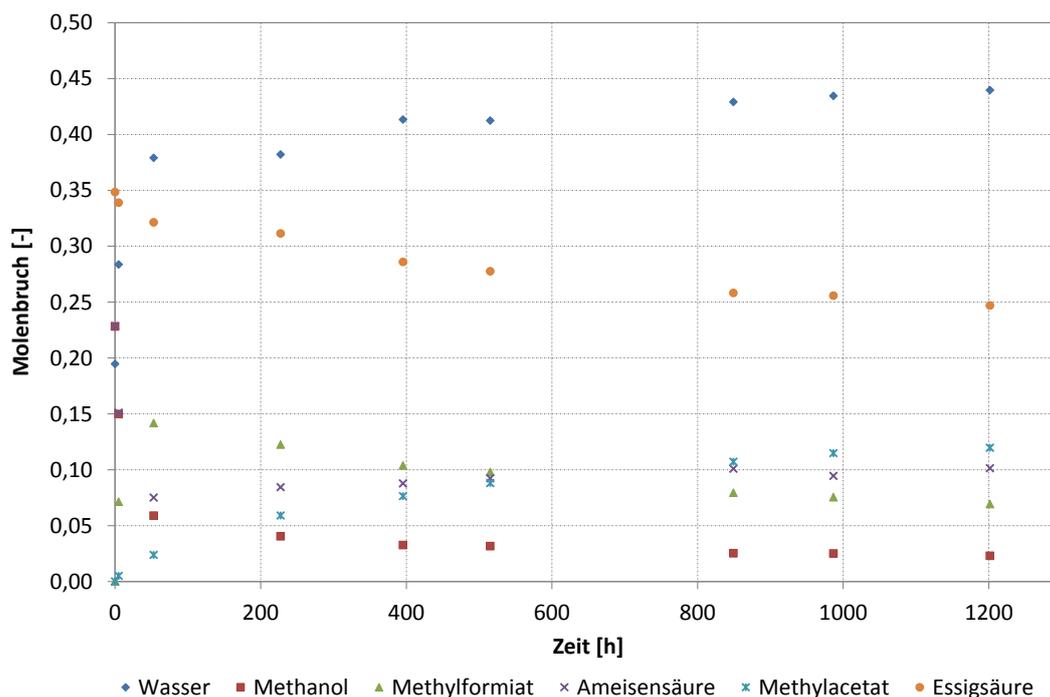


Abbildung 4.7: Verläufe der Molenbrüche der Essigsäureveresterung und Ameisensäureveresterung über die Zeit; Umgebungstemperatur und -druck; molare Verhältnisse sind FA:H<sub>2</sub>O=1,17, AA:H<sub>2</sub>O=1,8, MeOH:FA=1 und MeOH:AA=0,65

Hier ist der Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Essigsäure und Ameisensäure deutlich sichtbar. Die Beschleunigung der Essigsäureveresterung gegenüber der Einzelreaktion ist auf die höheren H<sup>+</sup>-Ionen-Konzentration durch die stärkere Dissoziation der Ameisensäure zurückzuführen. Aufgrund des äquimolaren Verhältnisses von Methanol zur Ameisensäure steht für die langsamere Essigsäureveresterung nicht genügend Methanol zur Verfügung. Die Essigsäureveresterung ist zwar von der Reaktionsgeschwindigkeit benachteiligt aber die Gleichgewichtskonstante liegt wesentlich höher als bei der Ameisensäureveresterung. In Tabelle 4.3 sind die Gleichgewichtskonstanten der Veresterungsreaktionen nach Gleichung 4.3 berechnet. Die thermodynamischen Daten sind im Anhang A.1 angegeben.

Tabelle 4.3: Standard Reaktionsenthalpie und Gleichgewichtskonstante bei 25 °C

Ameisensäureveresterung		
$\Delta G^0_{\text{R}}$	-6,5	kJ/mol
$K_{\text{a}}$	13,8	
Essigsäureveresterung		
$\Delta G^0_{\text{R}}$	-8,99	kJ/mol
$K_{\text{a}}$	37,66	

$$K_{a,298K} = \exp -\frac{\Delta G^0_{\text{R}}}{RT} \quad (4.3)$$

Nach der anfänglich raschen Abnahme der Ameisensäurekonzentration, ist dann wieder eine kontinuierliche Zunahme und beim Methylformiat eine Abnahme zu erkennen. Hier findet eine Umesterung vom Methylformiat zum Methylacetat statt. Da das System den Gleichgewichtszustand anstrebt, wird nicht wesentlich mehr Methanol verbraucht, sondern es wird das produzierte Methanol von der Hydrolyse des Methylformiats für die Essigsäureveresterung verwendet.

In Abbildung 4.8 sind die Verläufe der Ester bei den Temperaturen 50 und 60 °C miteinander verglichen. Die Temperaturerhöhung wirkt sich positiv auf die Veresterungsreaktionen aus. Es wird von beiden Estern mehr produziert, d.h. die Reaktionsgeschwindigkeit steigt. Am Ende des Versuchs ist auch hier die Abnahme des Methylformiats zu erkennen, was aufgrund der Umesterung von Methylformiat zu Methylacetat basiert.

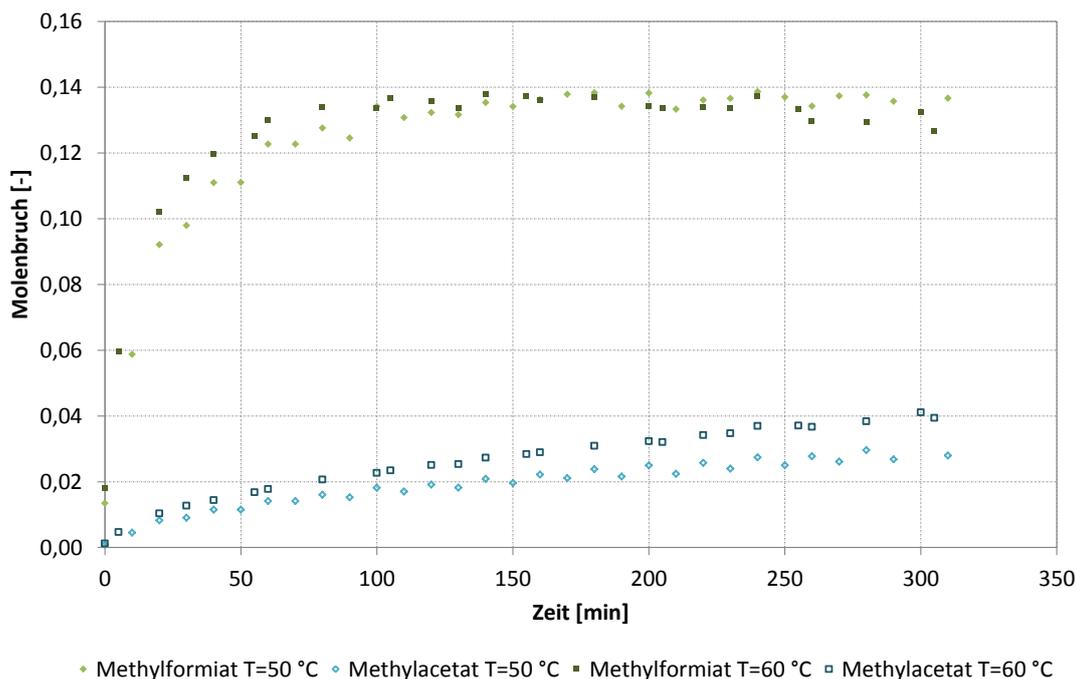


Abbildung 4.8: Einfluss der Temperatur auf die gleichzeitige Veresterung von Essigsäure und Ameisensäure bei Temperaturen von 50 und 60 °C und Umgebungsdruck; molare Verhältnisse sind FA:H<sub>2</sub>O=1,17, AA:H<sub>2</sub>O=1,8, MeOH:FA=1 und MeOH:AA=0,65

Abbildung 4.9 zeigt den Einfluss des molaren Verhältnisses von Methanol zu Ameisensäure bei einer Temperatur von 50 °C. Das molare Verhältnis von 2,36 beschleunigt die Essigsäureveresterung, da in diesem Fall auch genug Methanol für die Produktion von Methylacetat zur Verfügung steht. Die weitere Erhöhung der Methanolmenge führt zu keiner weiteren Beschleunigung, da die Konzentration der H<sup>+</sup>-Ionen durch das überschüssige Methanol sinkt. Deshalb wird die katalytische Wirkung vermindert. Bei der Ameisensäureveresterung zeigt sich bei jeder Erhöhung des molaren Verhältnisses eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit als bei äquimolarem Verhältnis. Das kann auf die geringere H<sup>+</sup>-Ionen-Konzentration in der Reaktionslösung zurückgeführt werden, das bedeutet eine geringere intramolekulare Katalyse.

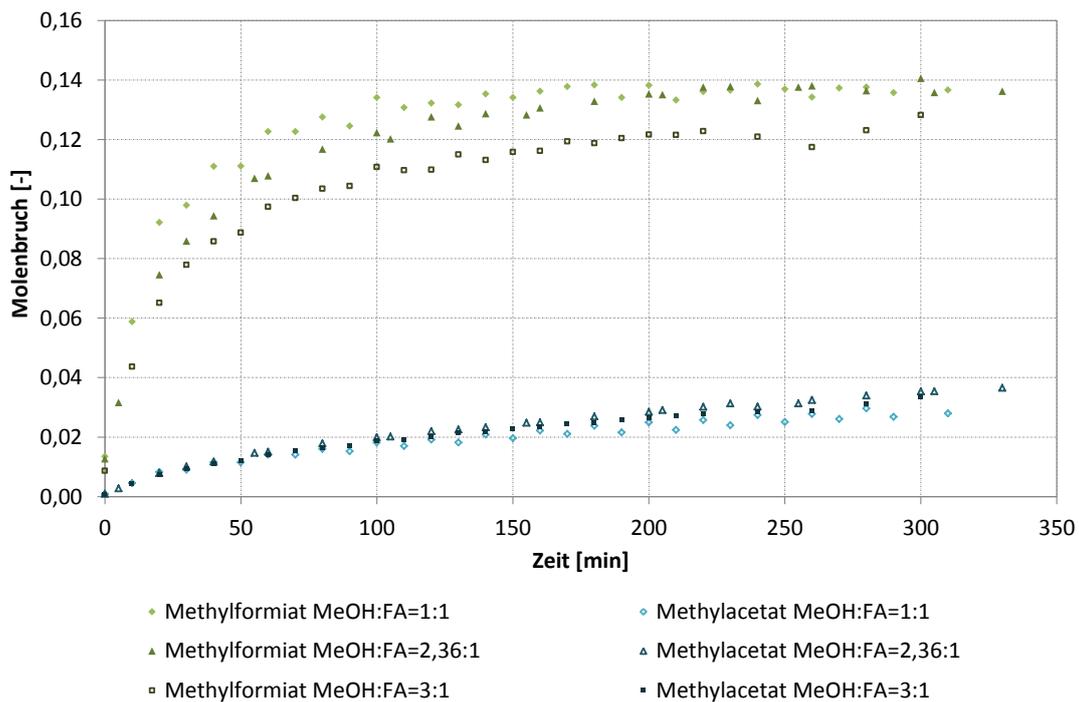


Abbildung 4.9: Einfluss des molaren Verhältnisses von Methanol zu Ameisensäure auf die gleichzeitige Veresterung von Essigsäure und Ameisensäure bei  $T=50\text{ °C}$  und Umgebungsdruck; molare Verhältnisse sind FA:H<sub>2</sub>O=1,17, AA:H<sub>2</sub>O=1,8, MeOH:FA=1, 2,36 und 3

Zusammenfassend ist zur Reaktionskinetik des untersuchten Systems zu sagen, dass die Ameisensäureveresterung wesentlich schneller stattfindet. Im Vergleich dazu ist die Essigsäureveresterung vom Reaktionsgleichgewicht begünstigt und bewirkt dadurch die Rückreaktion der Ameisensäureveresterung.

Im Abschnitt 4.3 werden anhand dieser Ergebnisse die Geschwindigkeitskonstanten, die präexponentiellen Faktoren und die Aktivierungsenergien berechnet.

### 4.3. Modellierung der Reaktionskinetik

In diesem Abschnitt wird die Modellierung erläutert und die Ergebnisse diskutiert. Die Berechnungen werden mit dem Computerprogramm Matlab<sup>®</sup> durchgeführt, die verwen-

deten Matlab®-Skripten sind im Anhang B.1 zu finden. Zur Bestimmung der Reaktionskinetik wurden Versuche bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Mit den daraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten können über den Ansatz von Arrhenius die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor bestimmt werden.

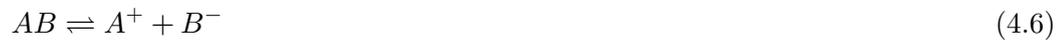
### 4.3.1. Mathematisches Modell

Die Modellierung wird, wie Pöpken u. a. (2000) beschrieben haben, mit der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung für Gleichgewichtsreaktionen durchgeführt. Zur Berücksichtigung der katalysierenden Wirkung der Säure wird Gleichung 4.4 um die freien Protonen ergänzt. Es werden die Modelle mit und ohne intramolekulare katalytische Wirkung der Säuren, welche in Gleichung 4.4 und 4.5 dargestellt sind, miteinander verglichen.

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dx_i}{dt} = k_{hin} a_{Säure} a_{MeOH} - k_{rück} a_{Ester} a_{H_2O} \quad (4.4)$$

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dx_i}{dt} = \sqrt{K_{Diss} a_{Säure}} (k_{hin} a_{Säure} a_{MeOH} - k_{rück} a_{Ester} a_{H_2O}) \quad (4.5)$$

In Gleichung 4.6 bis Gleichung 4.8 wird die Umformung der Dissoziationskonstante auf die Konzentration der freien Protonen gezeigt.



$$K_{Diss} = \frac{a_{H^+} a_{Anion}}{a_{Säure}} \approx \frac{x_{H^+} x_{Anion}}{x_{Säure}} = \frac{x_{H^+}^2}{x_{Säure}} \quad (4.7)$$

$$x_{H^+} \approx \sqrt{K_{Diss} a_{Säure}} \quad (4.8)$$

#### Aktivitätskoeffizientenmodell (VDI, 2006)

Aufgrund der kleinen Wechselwirkungsradien der Moleküle können auch in Mehrstoffgemischen die Wechselwirkungen auf binäre beschränkt werden. Dadurch wird die benötigte Menge an Stoffdaten drastisch reduziert. Allerdings konnten für die binären Systeme

Methanol-Ameisensäure und Methylformiat-Essigsäure keine Wechselwirkungsparameter in der Literatur gefunden werden. Deshalb werden die Aktivitätskoeffizienten mit der Gruppenbeitragsmethode UNIFAC berechnet. Dabei werden die Moleküle in Strukturgruppen zerlegt und die Wechselwirkungen auf die funktionellen Gruppen zurückgeführt. UNIFAC liefert gute Ergebnisse im Bereich von 275 - 425 K und bis 15 bar.

Wie bei der UNIQUAC-Methode wird auch bei der UNIFAC-Methode (Magnussen u. a., 1980) die Berechnung in einen kombinatorischen Anteil und Residualteil zerlegt, siehe Gleichung 4.9. In Gleichung 4.10 ist die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten gezeigt, wobei  $R_j$  der Volumenanteil ist,  $Q_j$  dem Oberflächenanteil entspricht und  $S_{ij}$  die Wechselwirkungsparameter enthält. Die Gruppenwechselwirkungsparameter, Oberflächen- und Volumenanteile werden dem VDI-Wärmeatlas (VDI, 2006) entnommen und sind in Anhang A.3 angegeben.

$$\ln \gamma_j = \ln \gamma_j^{(C)} + \ln \gamma_j^{(R)} \quad (4.9)$$

$$\ln \gamma_j = 1 - \bar{R}_j + \ln \bar{R}_j + q_j \left[ 1 - \ln \bar{Q}_j - \frac{10}{2} \left( 1 - \frac{\bar{R}_j}{\bar{Q}_j} + \ln \frac{\bar{R}_j}{\bar{Q}_j} \right) \right] - \sum_i \left( \theta_i \frac{S_{ij}}{\eta_i} - G_{ij} \cdot \ln \frac{S_{ij}}{\eta_i} \right) \quad (4.10)$$

### Durchführung der Berechnung

Zur Berechnung des Konzentrationsverlaufs muss die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung integriert werden. Das erfolgt mittels numerischer Integration mit dem Runge-Kutta-Verfahren der 4. Ordnung. Die Abweichung zwischen den experimentellen und den berechneten Ergebnissen wird in einer Fehlerquadratsumme wiedergegeben. Zur Anpassung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wird mit der Simplex-Nelder-Mead Methode der Fehler zwischen berechneten und experimentell ermittelten Molenbrüchen minimiert. In Gleichung 4.11 wird die Berechnung des mittleren Fehlerquadrats gezeigt.

$$F^2 = \frac{\sum^{Proben} (x_{calc} - x_{exp})^2}{n_{Proben}} \quad (4.11)$$

Um sicher zu gehen, dass nicht nur ein lokales Minimum gefunden wird, werden die Startwerte mehrmals variiert.

### **Arrhenius** (Levenspiel, 1999)

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wird mit der Arrhenius-Beziehung (Gleichung 4.12) dargestellt.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad \text{bzw.} \quad k = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (4.12)$$

Die empirischen Konstanten  $A$  und  $E_A$  werden als präexponentieller Faktor und als Aktivierungsenergie bezeichnet. Wird der natürliche Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen über  $1/T$  aufgetragen, ergibt sich im Allgemeinen eine Gerade. Aus der Steigung wird die Aktivierungsenergie und aus dem Ordinatenabschnitt bei  $1/T = 0$  der präexponentielle Faktor berechnet.

### **4.3.2. Ergebnisse der Modellierung**

Es werden im ersten Schritt die Einzelreaktionen der Essigsäure und Ameisensäure bei unterschiedlichen Temperaturen, mit und ohne intramolekularer katalytischer Wirkung modelliert. Mit den daraus erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten werden der präexponentielle Faktor und die Aktivierungsenergie bestimmt. Mit diesen Ergebnissen wird der Verlauf der Konzentrationen bei der gleichzeitigen Veresterterung berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen. Als erster Ansatz werden beim Modell mit der Berücksichtigung der katalysierenden Wirkung der Säuren fiktive Werte für die Dissoziationskonstanten angenommen. Für die Ameisensäure wird  $10^{-3}$  und für die Essigsäure  $10^{-4}$  gewählt. Die Temperaturabhängigkeit wird dabei nicht berücksichtigt.

#### **Ameisensäureveresterung**

Bei der Modellierung der Ameisensäureveresterung erfolgt die Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten an das Methanol, da die Messung der Ameisensäure mit dem GC mit einem größeren Fehler behaftet ist. In Abbildung 4.10 sind die Konzentrationsverläufe und die beiden Modellierungsansätze der Ameisensäureveresterung dargestellt. Da

die Geschwindigkeitskonstanten so lange variiert werden, bis die Abweichung von den experimentellen Daten gering wird, beschreiben beide Modelle den Verlauf der Konzentrationen gleich gut.

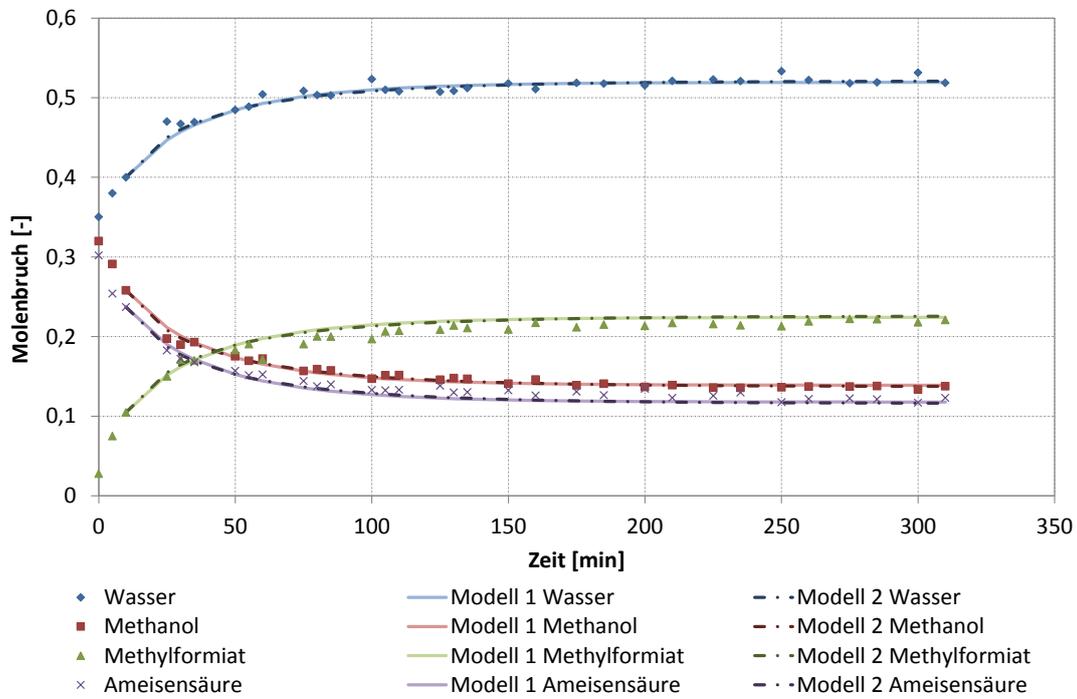


Abbildung 4.10: Modellierung der Ameisensäureveresterung und Vergleich mit den experimentellen Daten; Modell 1 ... ohne Berücksichtigung der katalytischen Wirkung, Modell 2 ... mit Berücksichtigung der katalytischen Wirkung der Säuren

Um die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Arrhenius-Beziehung bestimmen zu können, sind mindestens Versuche bei 3 verschiedene Temperaturen notwendig. Nach der Berechnung der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten bei den Temperaturen können durch Auftragen des natürlichen Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten über  $1/T$  die empirischen Konstanten ermittelt werden. In Abbildung 4.11 ist die Bestimmung des präexponentiellen Faktors und der Aktivierungsenergie mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung dargestellt. In diesem Beispiel wurde die Mo-

dellierung ohne katalytischer Wirkung durchgeführt.

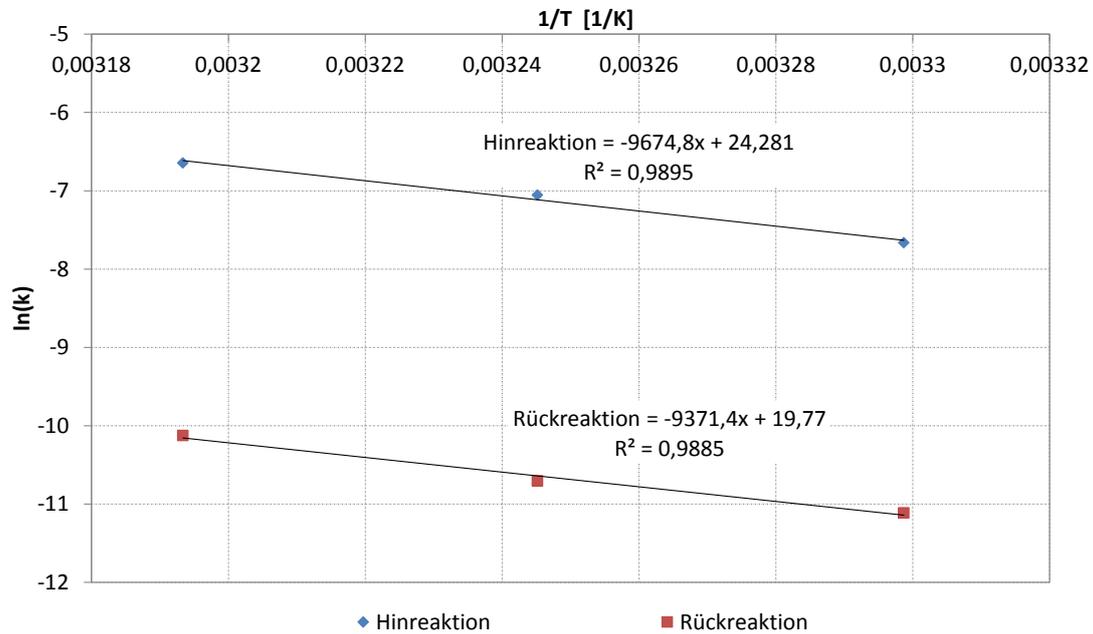


Abbildung 4.11: Bestimmung der Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors für die Ameisensäureveresterung mit der Arrhenius-Gleichung, Modellierung ohne Berücksichtigung der katalytischen Wirkung

In Tabelle 4.4 sind die Aktivierungsenergien und die präexponentiellen Faktoren der Ameisensäureveresterung für beide Modelle zusammengefasst.

Tabelle 4.4: Aktivierungsenergien und präexponentielle Faktoren der Ameisensäureveresterung für Hin- und Rückreaktion

Modell	Hinreaktion		Rückreaktion	
	$A$	$E_A$	$A$	$E_A$
	1/s	kJ/mol	1/s	kJ/mol
ohne kat. Wirkung	$3,51 \cdot 10^{10}$	80,44	$3,85 \cdot 10^8$	77,91
mit kat. Wirkung	$3,89 \cdot 10^{19}$	121,84	$9,53 \cdot 10^{11}$	86,70

Die Werte der Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors unterscheiden sich so stark zwischen den Modellen, da bei der katalytischen Wirkung der Säuren die Dissoziationskonstante mit berücksichtigt ist. Das gleichen die Geschwindigkeitskonstanten aus.

Für die Modellierung der gleichzeitigen Veresterung beider Carbonsäuren werden die Geschwindigkeitskonstanten der Einzelsäurenveresterung herangezogen. Mit den Parametern, Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor, können die Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen berechnet werden. Sie sind für die Versuchstemperaturen der gleichzeitigen Veresterung in Tabelle 4.5 aufgelistet.

Tabelle 4.5: Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der Ameisensäureveresterung; Modell 1 ... ohne Berücksichtigung der katalytischen Wirkung, Modell 2 ... mit Berücksichtigung der katalytischen Wirkung der Säuren

Temperatur °C	Modell 1		Modell 2	
	$k_{\text{hin}}$ 1/s	$k_{\text{rück}}$ 1/s	$k_{\text{hin}}$ 1/s	$k_{\text{rück}}$ 1/s
50	0,569	0,074	0,767	$9,07 \cdot 10^{-3}$
60	1,362	0,177	2,998	0,024

### Essigsäureveresterung

Bei der Essigsäureveresterung erfolgt die Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten an den Verlauf der Essigsäure. In Abbildung 4.12 werden beide Modellansätze mit den experimentellen Daten verglichen.

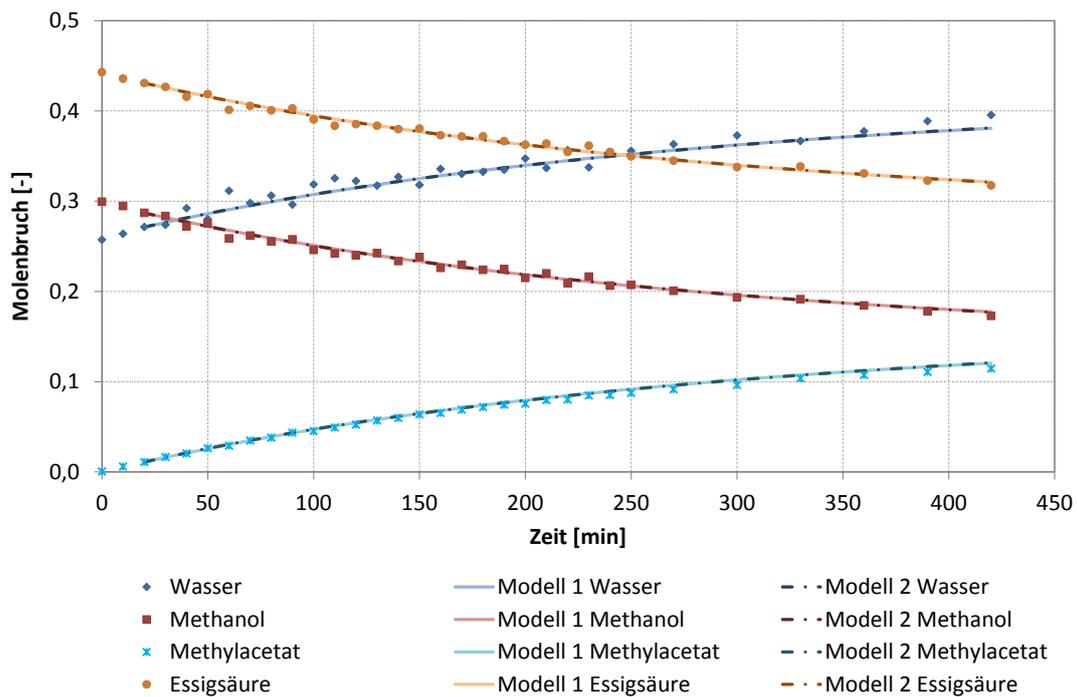


Abbildung 4.12: Modellierung der Essigsäureveresterung und Vergleich mit den experimentellen Daten; Modell 1 ... ohne Berücksichtigung der katalytischen Wirkung, Modell 2 ... mit Berücksichtigung der katalytischen Wirkung der Säuren

In Tabelle 4.6 sind die präexponentiellen Faktoren und die Aktivierungsenergien der Essigsäureveresterung angegeben. Sie werden, wie bei der Ameisensäureveresterung, mit Hilfe der Arrhenius-Beziehung berechnet. Die sehr hohen Werte des präexponentiellen Faktors bei der Rückreaktion werden durch die höheren Werte der Aktivierungsenergie wieder ausgeglichen.

Tabelle 4.6: Aktivierungsenergien und präexponentielle Faktoren der Essigsäureveresterung für Hin- und Rückreaktion

Modell	Hinreaktion		Rückreaktion	
	$A$	$E_A$	$A$	$E_A$
	1/s	kJ/mol	1/s	kJ/mol
ohne kat. Wirkung	$4,00 \cdot 10^7$	76,76	$2,63 \cdot 10^{36}$	270,66
mit kat. Wirkung	$8,87 \cdot 10^9$	77,99	$2,40 \cdot 10^{99}$	664,08

Weiters werden in Tabelle 4.7 die Geschwindigkeitskonstanten bei 50 und 60 °C dargestellt.

Tabelle 4.7: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Essigsäureveresterung; Modell 1 ... ohne Berücksichtigung der katalytischen Wirkung, Modell 2 ... mit Berücksichtigung der katalytischen Wirkung der Säuren

Temperatur °C	Modell 1		Modell 2	
	$k_{\text{hin}}$	$k_{\text{rück}}$	$k_{\text{hin}}$	$k_{\text{rück}}$
	1/s	1/s	1/s	1/s
50	$1,54 \cdot 10^{-5}$	$4,44 \cdot 10^{-8}$	$2,16 \cdot 10^{-3}$	$9,60 \cdot 10^{-9}$
60	$3,64 \cdot 10^{-5}$	$9,16 \cdot 10^{-7}$	$5,16 \cdot 10^{-3}$	$1,61 \cdot 10^{-5}$

Beide Modelle können durch die Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten die Einzelsäurenveresterung gut abbilden. Im nächsten Schritt sollen die erhaltenen empirischen Konstanten bei der gleichzeitigen Veresterung beider Säuren angewandt werden.

### Simultane Veresterung von Essigsäure und Ameisensäure

Als erstes werden die beiden Modelle bei gleichzeitiger Veresterung beider Säuren miteinander verglichen. In Abbildung 4.13 sind die experimentellen Daten den Modellierungsansätzen bei 50 °C gegenüber gestellt.

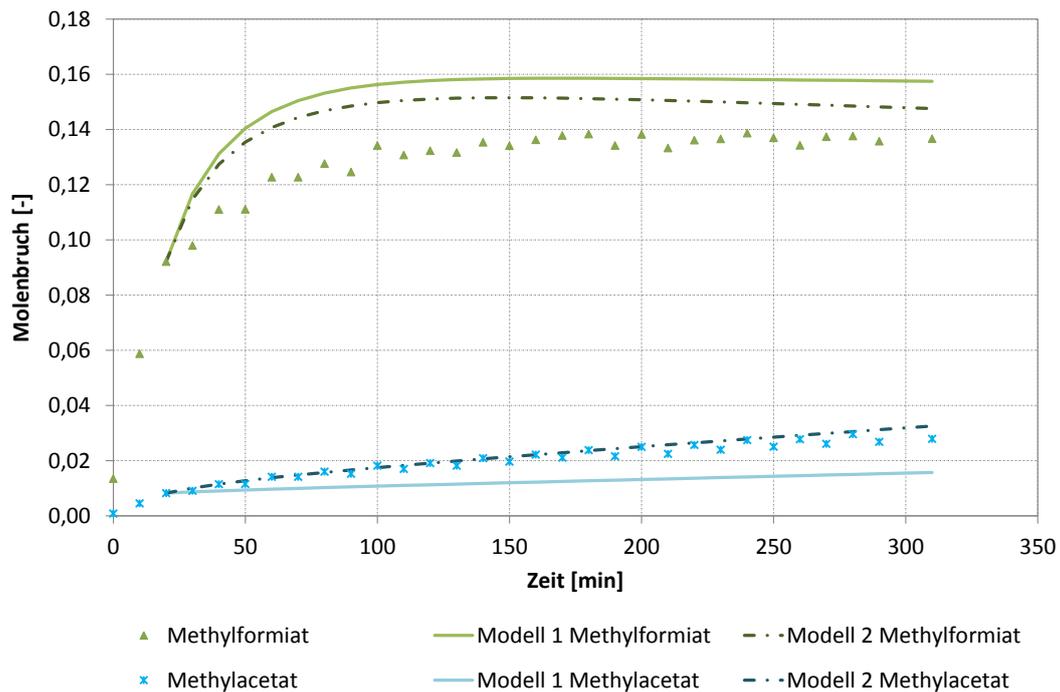


Abbildung 4.13: Modellierung der gleichzeitigen Veresterung beider Säuren mit beiden Modellansätzen und Vergleich mit den experimentellen Daten bei 50 °C und mit äquimolarem Verhältnis von Methanol zu Ameisensäure; Modell 1 ... ohne Berücksichtigung der katalytischen Wirkung, Modell 2 ... mit Berücksichtigung der katalytischen Wirkung der Säuren

Der Modellansatz ohne Berücksichtigung der katalytischen Wirkung der Säuren berechnet die Ameisensäureveresterung zu hoch und dafür die Essigsäureveresterung zu niedrig. Das bedeutet, dass in der Realität die Ameisensäure die Essigsäure katalysiert und damit beschleunigt. Die Ameisensäureveresterung ist langsamer, da die  $H^+$ -Ionenkonzentration durch die Zugabe von Essigsäure sinkt. Die Essigsäure dissoziiert viel schwächer und leistet dadurch nur einen geringen Beitrag zur  $H^+$ -Ionenkonzentration. Der Modellansatz mit Berücksichtigung der Katalyse kann den Verlauf des Methylacetats gut beschreiben und auch das Methylformiat wird wesentlich besser wiedergegeben.

Der verbleibende Unterschied kann auf die leichte Flüchtigkeit von Methylformiat zurückgeführt werden, da der Versuch bei einer wesentlich höheren Temperatur als dem Siedepunkt des Methylformiats durchgeführt wurde. Weiters bestätigt diese Vermutung die Modellierung der restlichen Substanzen, wie Abbildung 4.14 zeigt.

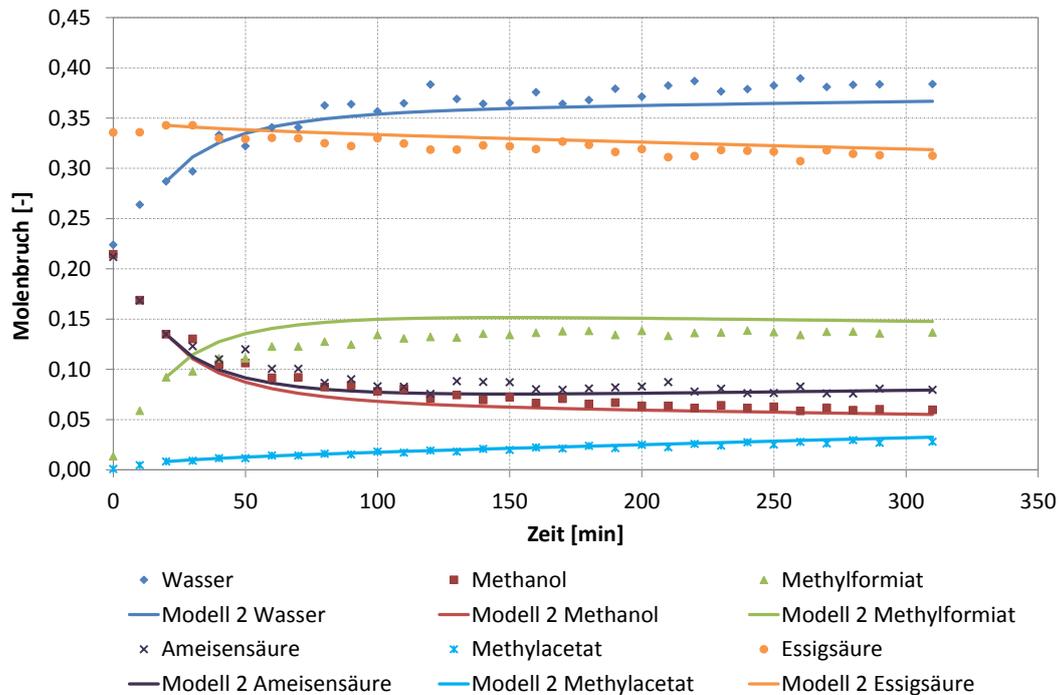


Abbildung 4.14: Gleichzeitige Veresterung beider Säuren bei 50 °C mit äquimolarem Verhältnis von Methanol zu Ameisensäure; Vergleich des Modellierungsansatzes mit Berücksichtigung der katalytischen Wirkung mit den experimentellen Ergebnissen

Deshalb wird im Weiteren nur der Modellierungsansatz mit Berücksichtigung der katalytischen Wirkung betrachtet.

In Abbildung 4.15 wird der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit gezeigt. Beide Veresterungsreaktionen werden durch die Temperaturerhöhung beschleunigt. Die Modellierung zeigt bei 60 °C beim Methylformiatverlauf am Ende einen Abfall, was auf die Umesterung von Formiat zu Acetat zurückgeführt werden kann.

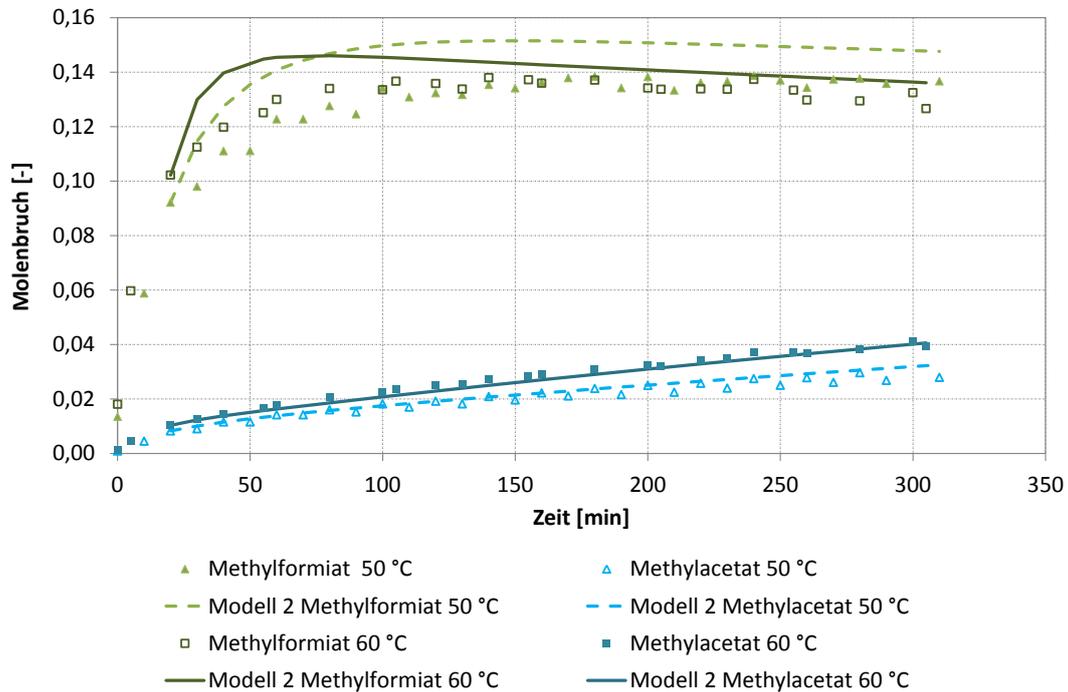


Abbildung 4.15: Gleichzeitige Veresterung beider Säuren bei Temperaturen von 50 und 60 °C mit äquimolaren Verhältnis von Methanol zu Ameisensäure; Vergleich des Modellierungsansatzes mit Berücksichtigung der katalytischen Wirkung mit den experimentellen Ergebnissen

Abbildung 4.16 zeigt den Einfluss des molaren Verhältnisses von Methanol zu Ameisensäure. Beim Methylformiat folgt die Modellierung dem sinkenden Trend der experimentellen Ergebnisse bei zunehmendem molarem Verhältnis. Beim Methylacetat steigt bei der Modellierung die Reaktionsgeschwindigkeit bei zunehmendem molarem Verhältnis. Anders als das Experiment zeigt, wird auch bei einem Verhältnis von 3:1 von Methanol zu Ameisensäure die Reaktionsgeschwindigkeit höher modelliert als bei einem Verhältnis von 2,36:1.

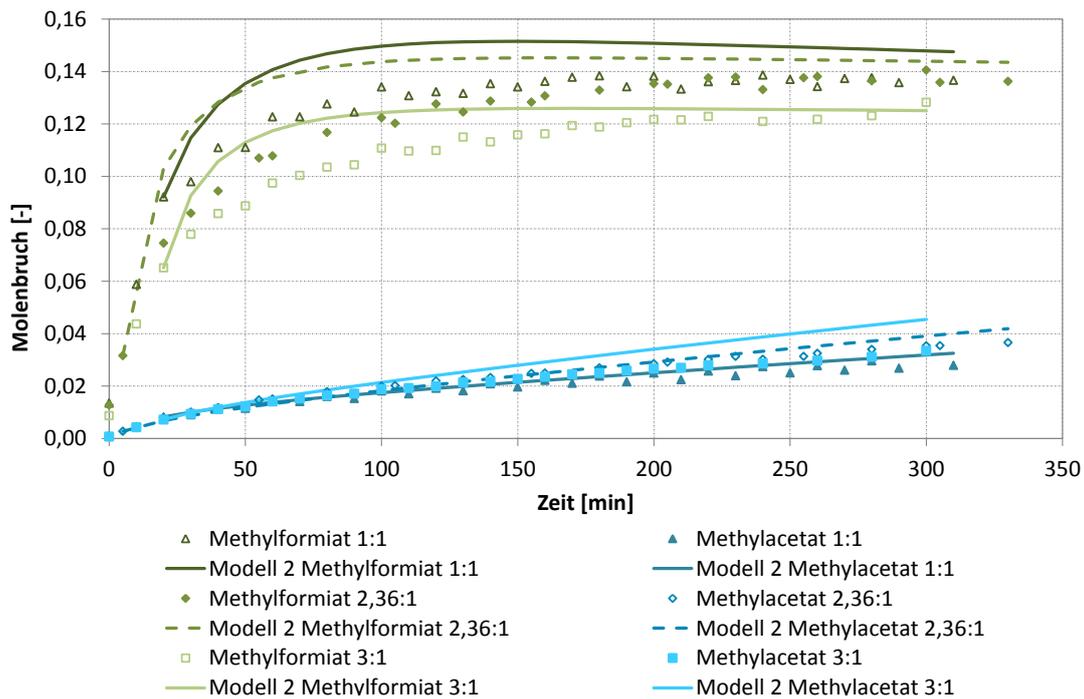


Abbildung 4.16: Gleichzeitige Veresterung beider Säuren bei molaren Verhältnissen von Methanol zu Ameisensäure von 1:1, 2,36:1 und 3:1 bei 50 °C; Vergleich des Modellierungsansatzes mit Berücksichtigung der katalytischen Wirkung mit den experimentellen Ergebnissen

Zusammenfassend kann zur Modellierung gesagt werden, dass ausgehend von den Einzelreaktionen der Säuren die gleichzeitige Veresterung modelliert werden kann. Das Modell mit Berücksichtigung der intramolekularen Katalyse kann das Experiment besser abbilden als ohne Berücksichtigung der katalysierenden Wirkung der Säuren. Weiters können der Einfluss der Temperatur und des molaren Verhältnisses von Ameisensäure zu Essigsäure berechnet werden.

#### 4.4. Dampf-Flüssig-Gleichgewicht

Das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (VLE) bildet die Grundlage für die Destillation. Deshalb soll es hier untersucht und mit den Literaturdaten verglichen werden. Im Anschluss

an die experimentell ermittelten Ergebnisse wird eine Simulation mit Aspen<sup>®</sup> V7.2 durchgeführt, wobei das ternäre Azeotrop und die Destillationslinien berechnet werden.

#### 4.4.1. Versuchsaufbau und -durchführung

Die Versuche werden in der Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtsapparatur 0601 von Fischer bei Umgebungsdruck durchgeführt. In Abbildung 4.17 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt und Abbildung 4.18 zeigt ein Foto der Apparatur.

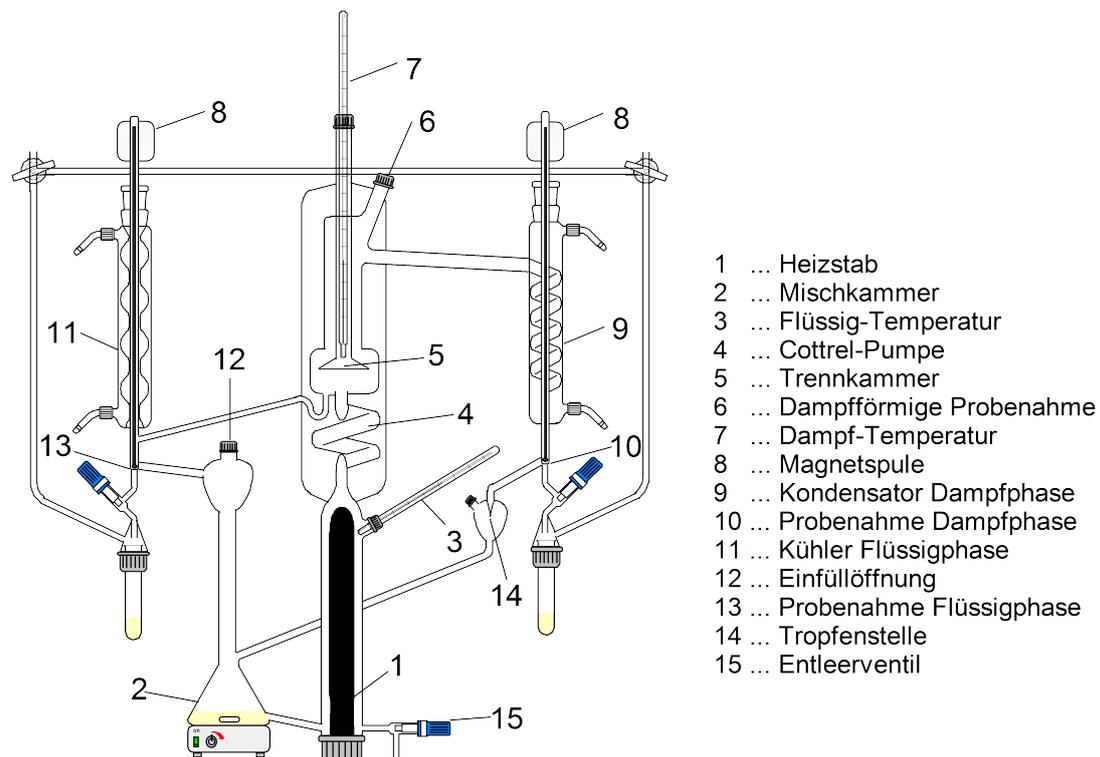


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung der Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsapparatur

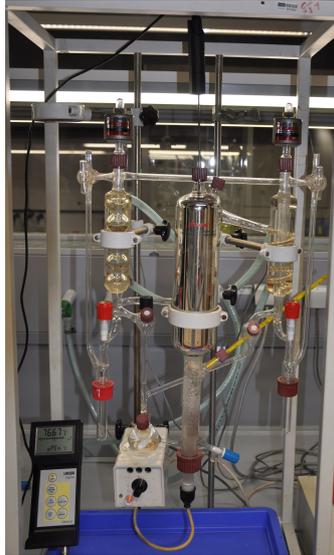


Abbildung 4.18: Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsapparatur von Fischer 0601

Über die Öffnung 12 werden ca. 70 ml der Mischung eingefüllt und in der Mischkammer 2 gut durchmischt. Die Rührerdrehzahl wird so gewählt, dass eine ruhige und vollständige Durchmischung erfolgt. Die Flüssigkeit fließt weiter in die Heizkammer, wo die Mischung mittels Tauchheizstab auf Siedetemperatur gebracht wird. Das Dampf-Flüssig-Gemisch steigt in die Cottrel-Pumpe 4 auf, wo für einen intensiven Phasenkontakt gesorgt wird. Danach werden in der Trennkammer 5 die beiden Phasen getrennt. Die Flüssigphase wird über die Flüssigprobenahmestelle 13 zurück in die Mischkammer geleitet. Da die Flüssigkeit bei Siedetemperatur im Kreis geführt wird, werden im Kühler 11, die eventuell verdampften Stoffe wieder kondensiert. Die Dampfphase wird über einen Kondensator 9 zur Dampfprobenahmestelle 10 geleitet. Nach der Tropfenstelle 14 wird die kondensierte Dampfphase zurück in die Mischkammer geführt. Es besteht auch die Möglichkeit einer dampfförmigen Probenahme an Stelle 6. Mit dem Thermometer 7 wird direkt in der Trennkammer die Dampftemperatur gemessen und Thermometer 3 misst die Flüssigkeitemperatur. Bei Erreichen des Gleichgewichtszustandes sind beide Temperaturen gleich. Die Probenahme erfolgt durch Betätigung der Tasten 1 und 2 des Steuerungsgeräts. Dadurch werden mit den Magnetspulen 8 die Glasstäbe angehoben und die Wege zu den

Probenahmefläschchen öffnen sich. Die Probenahme erfolgt möglichst gleichzeitig, um den Gleichgewichtszustand nicht zu stören.

Die Heizleistung kann ebenfalls beim Steuergerät in Prozent der Gesamtleistung eingestellt werden. Bei optimaler Heizleistung sind 1-2 Tropfen pro Sekunde der Dampfphase an der Tropfenstelle 14 zu sehen. Bei zu niedriger Heizleistung arbeitet die Cottrelpumpe nicht regelmäßig und bei einer zu hohen Heizleistung kann die Flüssigphase nicht mehr abrinnen.

Nach jedem Versuch wird über das Entleerventil 15 die Apparatur entleert und mit deionisiertem Wasser gereinigt.

#### **4.4.2. Ergebnisse**

Die Ergebnisse aus den VLE-Versuchen werden mit dem Computerprogramm Matlab<sup>®</sup> dargestellt. In Abbildung 4.19 sind die Dampf- und Flüssigzusammensetzung im Gleichgewichtszustand miteinander verbunden.

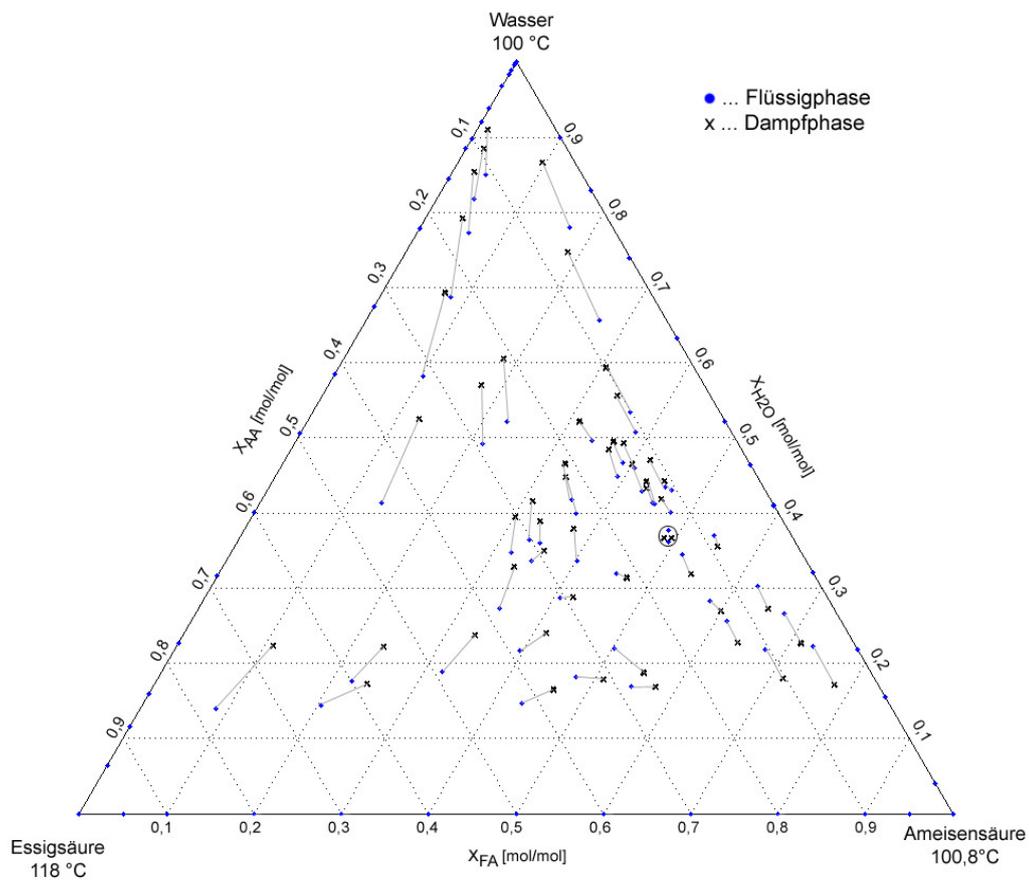


Abbildung 4.19: Dampf-Flüssig-Gleichgewichtszusammensetzung im ternären System Essigsäure-Ameisensäure-Wasser in mol/mol bei Umgebungsdruck; o ... Flüssigphase, x ... Dampfphase

Die Linien lassen bereits den Verlauf der Rückstandskurven erahnen. Im eingekreisten Bereich befindet sich das Sattelpunktazeotrop, da sich die Richtung der Dampf-Flüssig-Verbindung umkehrt. Die azeotrope Zusammensetzung liegt bei 14 Mol% Essigsäure, 49 Mol% Ameisensäure und 37 Mol% Wasser.

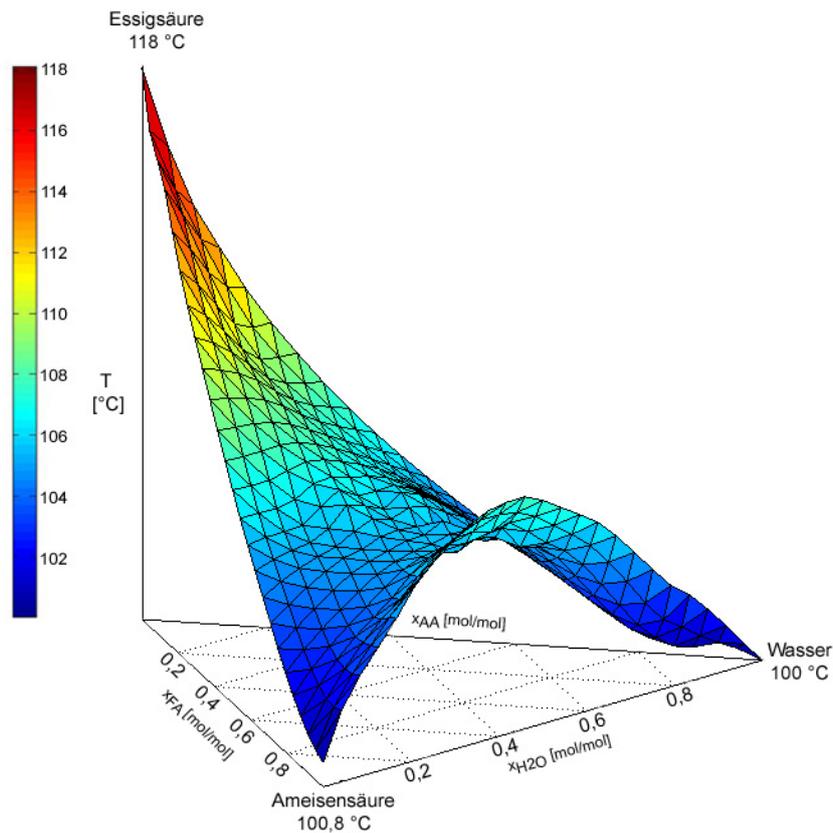


Abbildung 4.20: Siedeflächediagramm des ternären Systems Essigsäure-Ameisensäure-Wasser in mol/mol bei Umgebungsdruck

In Abbildung 4.20 ist die Siedetemperatur des ternären Systems über die Zusammensetzung dargestellt. Darin sind die Essigsäure und das binäre Hochsiedeazeotrop die Gipfelpunkte, welche über einen Bergrücken miteinander verbunden sind. Die Ameisensäure und das Wasser sind die Tiefpunkte. Sie sind über ein Tal verbunden. Im Kreuzungspunkt des Tals und des Bergrücken befindet sich das Sattelpunktazeotrop. Der Siedepunkt des ternären Azeotrops liegt bei 105,6 °C.

### Simulation mit Aspen® V7.2

Mittels Aspen® Simulation kann das ternäre System berechnet werden. Dazu wird der Weg A (Kapitel 3.2.1) für die Berechnung der realen Mischung herangezogen. Zur Be-

schreibung der Flüssigphase wird das Aktivitätskoeffizientenmodell UNIQUAC verwendet. Für die Dampfphase wird der Fugazitätskoeffizient mittels Hayden O'Connell-Gleichung berechnet.

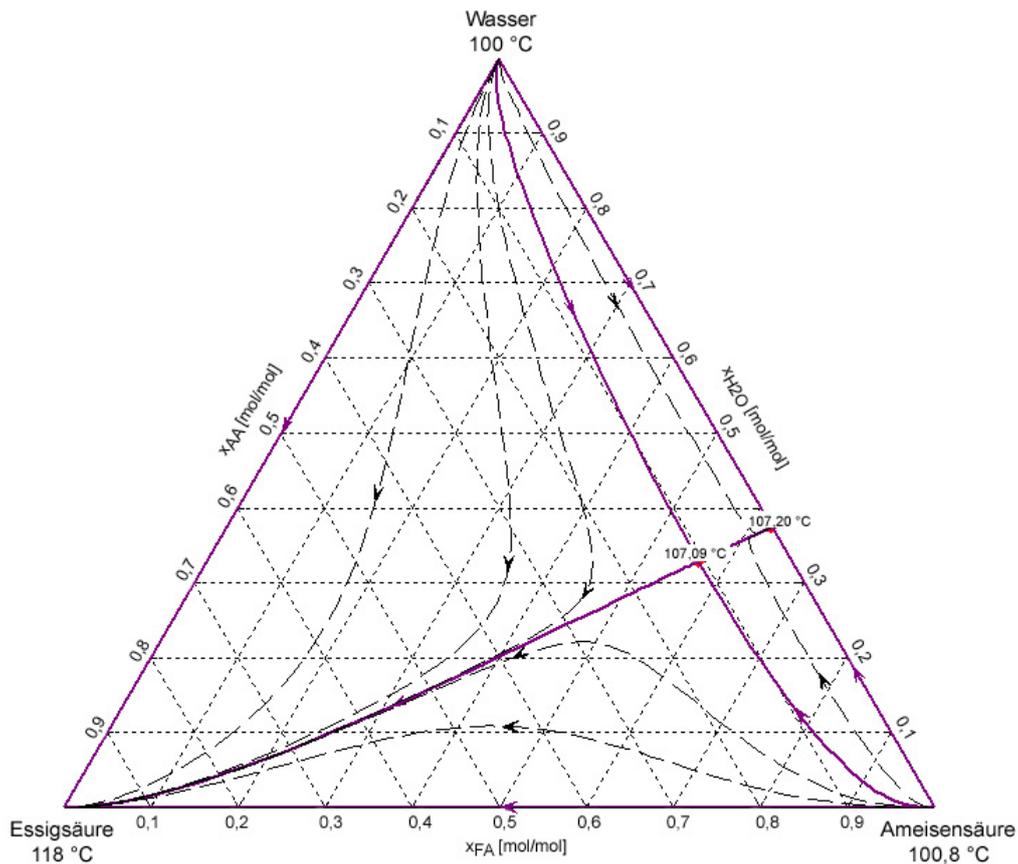


Abbildung 4.21: Simulation der Rückstandskurven (---) und der Grenzdestillationslinien (—) des Systems Essigsäure-Ameisensäure-Wasser in mol/mol bei 1,013 bar

In Abbildung 4.21 ist die Simulation des ternären Systems bei 1,013 bar gezeigt. Die Grenzdestillationslinien (violett, dick gezeichnet) teilen das ternäre Gemisch in 4 Destillationsfelder. Die stabilen Knotenpunkte sind die Essigsäure und das binäre Hoch-

siedeazeotrop und die instabilen Knotenpunkte sind die Ameisensäure und das Wasser. Das ternäre Azeotrop ist ein Sattelpunkt, da zwei Grenzdestillationslinien dort enden und zwei beginnen. Die strichlierten schwarzen Linien kennzeichnen die Rückstandskurven, die Pfeile zeigen Richtung Essigsäure, da sie den höchsten Siedepunkt hat und zum binären Hochsiedeazeotrop. Das binäre Hochsiedeazeotrop wird bei einer Temperatur von 107,2 °C berechnet, was mit der Literatur 107,4 °C (Conti u. a., 1960) gut übereinstimmt. Die Zusammensetzung, 38,2 Mol% Wasser weicht allerdings von der Literaturangabe (Conti u. a., 1960) von 43,3 Mol% ab. Der Siedepunkt des ternären Sattelpunktazeotrops stimmt ebenfalls gut mit der Literatur überein, die Zusammensetzung weicht wiederum ab, siehe Tabelle 4.9.

Da die experimentelle Untersuchung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts bei Umgebungsdruck durchgeführt wird, wird der Einfluss des Drucks im Bereich des Umgebungsdrucks mit Hilfe einer Aspen<sup>®</sup> Simulation ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst. Daraus wird ersichtlich, dass schon kleine Druckschwankungen einen Einfluss auf die Siedetemperatur haben. Die Zusammensetzung des Sattelpunktazeotrops bleibt in diesem Druckbereich annähernd konstant.

Tabelle 4.8: Untersuchung des Druckeinflusses auf das Sattelpunktazeotrop mittels Aspen<sup>®</sup> Simulation

Druck	Siedetemperatur	Essigsäure	Ameisensäure	Wasser
bar	°C	Mol%	Mol%	Mol%
1,013	107,09	10,7	56,4	32,9
1,00	106,69	10,7	56,3	33,0
0,99	106,38	10,8	56,1	33,1
0,98	106,07	10,8	56,0	33,2
0,97	105,75	10,9	55,8	33,3

### Vergleich von Literatur, Experiment und Simulation

In Tabelle 4.9 sind die Ergebnisse der Experimente und der Simulation mit den Literaturdaten vom Sattelpunktazeotrop verglichen. Der experimentell ermittelte Siedepunkt

des Azeotrops weicht von den Literaturdaten ab, was auf den leicht schwankenden Umgebungsdruck zurückzuführen ist. Die Zusammensetzung, welche wenig mit dem Druck schwankt, liegt zwischen den Literaturstellen. Die Simulation mit Aspen<sup>®</sup> zeigt, wie schon beim binären Azeotrop, leichte Schwierigkeiten in der Berechnung der azeotropen Zusammensetzung. Die simulierte Siedetemperatur liegt im Bereich der Literaturangaben.

Tabelle 4.9: Gegenüberstellung von Literaturdaten, experimentellen und simulierten Ergebnissen des Sattelpunktazeotrops

	Temperatur °C	Druck bar	Essigsäure Mol%	Ameisensäure Mol%
Aristovich u. a. (1960)	107,05	1,013	15,4	49,1
Aristovich u. a. (1962)	107,1	1,013	12,5	48,2
Wisniak u. Tamir (1977)	107,0	1,013	16,8	46,9
Experimentell	105,6	Umgebungs- druck	14	49
Simulation	107,09	1,013	10,7	56,4

Abschließend kann zum Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des ternären Systems Essigsäure-Ameisensäure-Wasser gesagt werden, dass durch den flachen Sattel der Siedefläche die exakte Bestimmung der Lage des Sattelpunktazeotrops schwierig ist, wie schon die Literaturdaten zeigen. Aufgrund des stark nicht-idealen Verhaltens des Gemisches in der Dampf- und Flüssigphase stimmt auch die Simulation nicht eindeutig mit den Literaturdaten überein.

## 4.5. Reaktivdestillation

### 4.5.1. Versuchsaufbau

Die Reaktivdestillation wird in einem Dreihalskolben, als Sumpf, einer isolierten Vigreux-Kolonne und einem Kondensator mit Rücklaufteiler durchgeführt. In Abbildung 4.22 ist

der Aufbau schematisch dargestellt, und Abbildung 4.23 zeigt ein Foto des Versuchstandes. Der Sumpf wird analog zu den Reaktionskinetikversuchen mit einer Heidolph Heizplatte und Heat-on Aufsatz beheizt und mit 500 Umdrehungen pro Minute gerührt. Der Kopfkondensator wird mit einem Lauda E200 Thermostaten auf 5 °C gekühlt, um die gesamte Dampfphase kondensieren zu können. Der Rücklaufteiler wird mit einer Steuereinheit Lab.-Kybernet von Brand geregelt. Das Kopfprodukt wird in einem doppelwandigen Tropftrichter gesammelt und mit dem gleichen Thermostaten auf 5 °C gekühlt. Die Temperaturaufzeichnung erfolgt mit einem Labview-Programm.

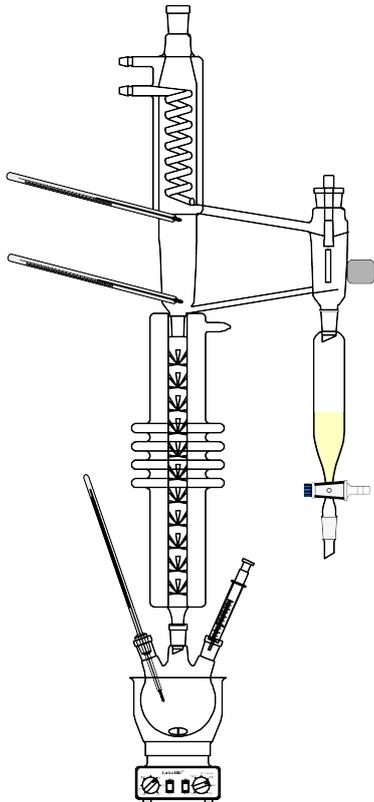


Abbildung 4.22: Skizze des Versuchsaufbaus der Reaktivdestillationsversuche

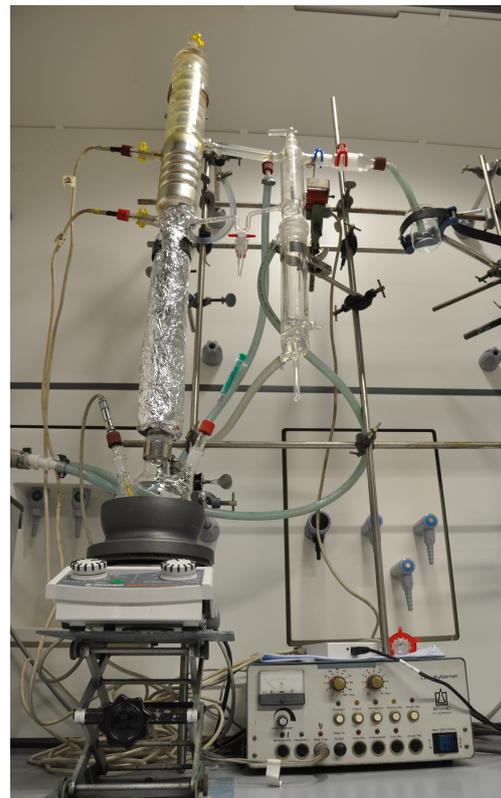


Abbildung 4.23: Foto des Versuchstandes der Reaktivdestillationsversuche

#### **4.5.2. Versuchsdurchführung**

Die Carbonsäuren und das Wasser werden abgewogen und in den Dreihalskolben gefüllt. Nachdem das Methanol rasch zugegeben wurde, wird die Feedprobe gezogen und das Gemisch mit einer Heizplattentemperatur von 300 °C bis zum Siedepunkt erhitzt. Danach wird die Heizplattentemperatur auf 100 °C reduziert und eine konstante Sumpftemperatur abgewartet. Während der Aufheiz- und Reaktionsphase wird die Kolonne mit totalem Rücklauf betrieben. Nach ca. 20 Minuten konstanter Temperatur wird ein Rücklaufverhältnis von 10 eingestellt. Von diesem Zeitpunkt an werden auch Destillatproben im Abstand von einer Stunde gezogen. Dabei wird zuerst eine Mischprobe der letzten Stunde genommen und nach 1 bis 2 Minuten, wenn sich genug Destillat im Tropftrichter gesammelt hat, wird die augenblickliche Konzentration des Destillats bestimmt. Die Sumpfproben werden alle 20 Minuten mittels Spritze über ein Septum gezogen. Alle Proben werden in Eiswasser gekühlt und sofort nach der Probenahme mit dem GC gemessen. Der Versuch wird beendet, wenn die Kopf- und Sumpftemperaturen annähernd gleich sind. Um eine Massenbilanz von dem Versuch erstellen zu können, werden alle Massen der Ausgangslösung, der Proben und der Endlösung notiert.

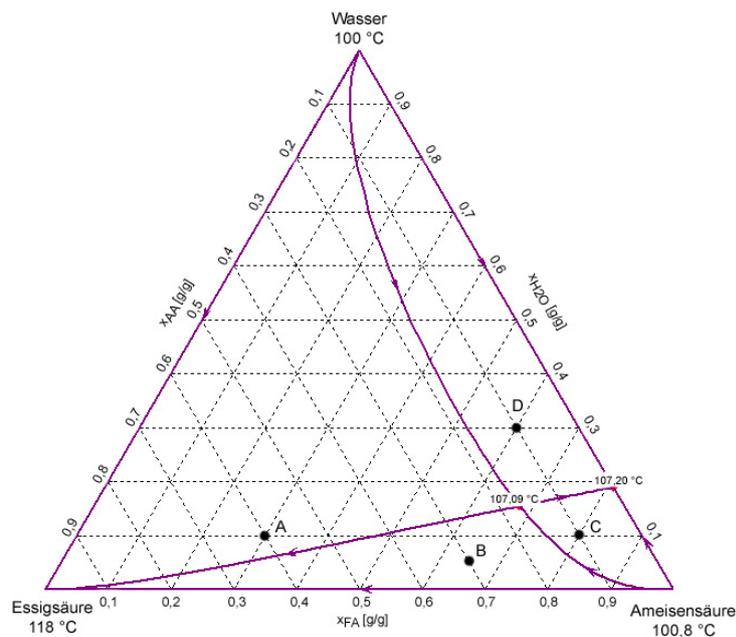


Abbildung 4.24: Ausgangskonzentration für die Reaktivdestillationsversuche Essigsäure-Ameisensäure-Wasser in Gew. %: A 60-30-10, B 30-65-5, C 10-80-10, D 10-60-30; Dreiecksdiagramm mit Aspen<sup>®</sup> simuliert

In Abbildung 4.24 sind die gewählten Ausgangskonzentrationen für die Reaktivdestillation dargestellt. Mit jeder Ausgangszusammensetzung werden Versuche mit einfachem und doppeltem stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu Ameisensäure durchgeführt.

#### 4.5.3. Bestimmung der theoretischen Trennstufen

Zur Bestimmung der theoretischen Trennstufen der Vigreux-Kolonnen werden Experimente mit dem System Ethanol-Wasser bei totalem Rücklauf durchgeführt. Das dafür notwendige Dampf-Flüssig-Gleichgewicht dieses Systems ist in der Literatur (Gmehling u. a., 1991) beschrieben. Als Ausgangsgemisch wird ein Alkohol-Wasser-Gemisch mit 5 Gew. % Ethanol gewählt, um nicht vom Azeotrop beeinflusst zu werden. Nach ca. 1 Stunde konstantem Temperaturprofil über die Kolonne werden Sumpf- und Destillat-

proben gezogen, mit dem Dichtemessgerät DSA 48 von der Firma Paar bei 20 °C analysiert und über einen Dichte-Konzentrationsfit ausgewertet. Der Zusammenhang zwischen Dichte und Konzentration von Ethanol ist in (Lide, 2004) aufgelistet.

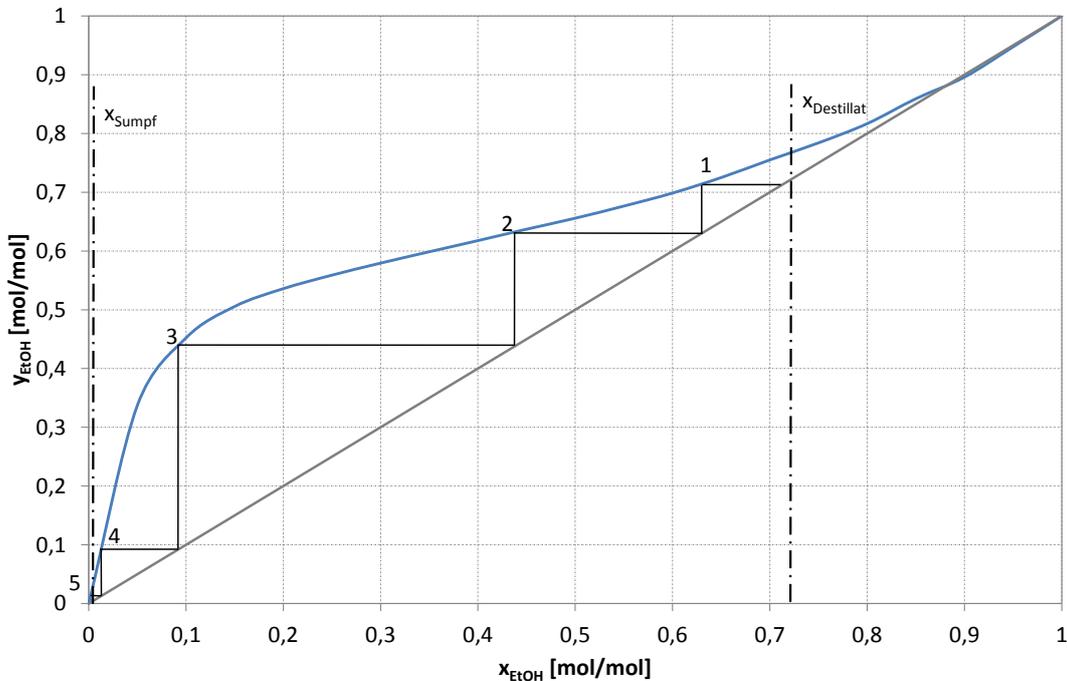


Abbildung 4.25: Bestimmung der theoretischen Trennstufenanzahl der Vigreux-Kolonne nach McCabe-Thiele mit dem System Ethanol-Wasser

In Abbildung 4.25 ist die Stufenkonstruktion nach McCabeThiele bei totalen Rücklauf dargestellt. Die Berechnung erfolgte mit dem Computerprogramm VLE. Für das McCabe-Thiele-Verfahren werden folgende Annahmen getroffen: Die molaren Verdampfungsenthalpien aller Komponenten sind gleich ( $\Delta h_v = konst.$ ), die Änderung der spezifischen Wärmen zwischen Kopf- und Sumpftemperatur sind vernachlässigbar ( $\dot{V} = konst.$ ,  $\dot{L} = konst.$ ), die Mischungswärmen der Komponenten und die Wärmeverluste über die Kolonne sind vernachlässigbar ( $h_{mix} = 0$ ,  $E_{verl} = 0$ ).

Totaler Rücklauf bedeutet, dass das Destillat gleich 0 ist. Da die gesamte Dampfphase

wieder kondensiert wird und der Kolonne am Kopf als Flüssigphase wieder zugeführt wird, ist das Verhältnis  $\dot{L}/\dot{V}$  gleich 1. In Gleichung 4.13 ist die Betriebsgerade für die Verstärkersäule bei totalen Rücklauf angegeben.

$$y_n = \frac{\dot{L}}{\dot{V}}x_{n+1} + \frac{\dot{D}}{\dot{V}}x_D = x_{n+1} \quad (4.13)$$

Die Betriebsgerade der Abtriebssäule, Gleichung 4.14, ohne Sumpfproduktentnahme vereinfacht sich zu:

$$y_m = \frac{\dot{V} + \dot{B}}{\dot{V}}x_{m+1} - \frac{\dot{B}}{\dot{V}}x_B = x_{m+1} \quad (4.14)$$

Durch den totalen Rücklauf, ohne Feed und ohne Sumpfproduktentnahme fallen die Betriebsgerade und die  $x = y$  Diagonale zusammen und es ergibt sich die minimale Stufenanzahl. Für die Vigreux-Kolonne wird eine theoretische Stufenanzahl von 5 bestimmt.

#### 4.5.4. Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Reaktivdestillationsversuche zusammengefasst. Anhand der Startkonzentration B, 30 Gew.% Essigsäure, 65 Gew.% Ameisensäure und 5 Gew.% Wasser wird der Konzentrationsverlauf über die Versuchszeit erklärt. Die Diagramme der 3 anderen Versuche sind im Anhang A.4 angeführt.

##### Temperaturprofil in der Kolonne

Die Abbildung 4.26 zeigt den Temperaturverlauf über die Versuchszeit im Kopf, im Sumpf und in der Mitte der Kolonne.

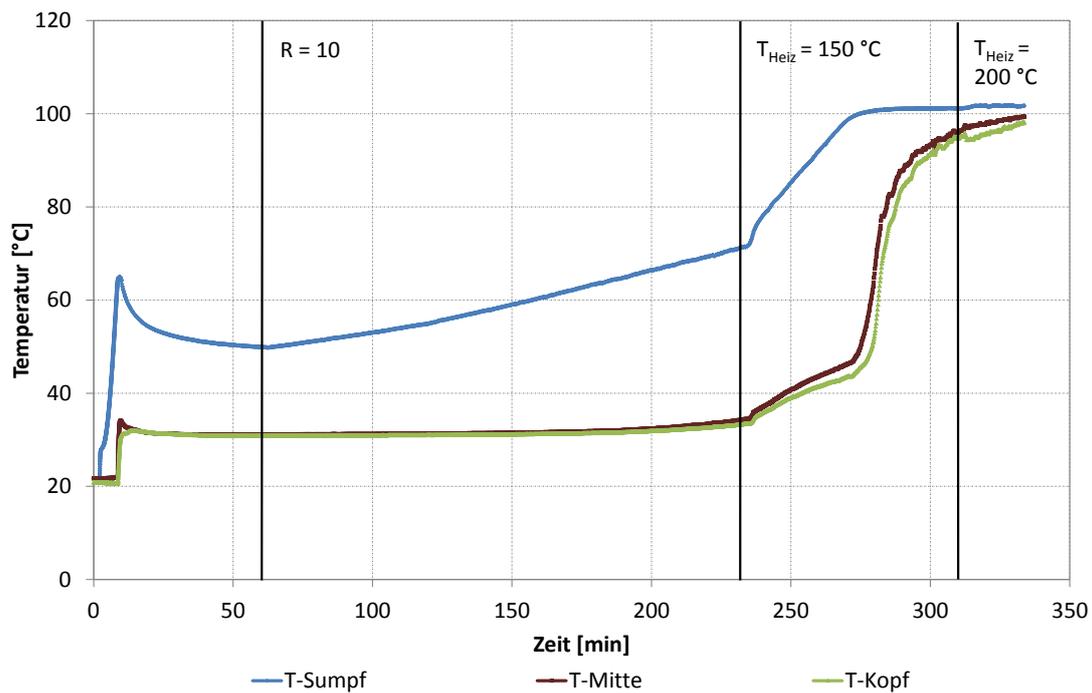


Abbildung 4.26: Temperaturprofil in der Kolonne bei der Reaktivdestillation

In den ersten 5 bis 10 Minuten findet die Aufheizphase statt. Hier wird das Gemisch mit einer Heizplattentemperatur von 300 °C erhitzt. Nach Erreichen des Siedepunkts wird die Heizplattentemperatur auf 100 °C reduziert. Die anschließende Temperaturabnahme findet aufgrund der Siedepunktsabnahme durch die produzierten, leichter siedenden Ester statt. Nachdem die Temperatur über ca. 20 Minuten annähernd konstant bleibt, kann angenommen werden, dass keine wesentliche Änderung der Konzentrationen mehr stattfindet und die Kolonne sich im Gleichgewicht befindet. Ab diesem Zeitpunkt wird von totalem Rücklauf auf ein Rücklaufverhältnis von 10 umgeschaltet und die leichter flüchtigen Komponenten werden über den Kopf der Kolonne entfernt. Deshalb steigt die Siedetemperatur im Sumpf wieder, da sich die schwerer siedenden Komponenten im Sumpf anreichern. Aufgrund der Siedepunktszunahme wird die Heizplattentemperatur ebenfalls erhöht. Bei ungefähr gleichen Temperaturen im Kopf, im Sumpf und in der Mitte der Kolonne wird der Versuch beendet. Das bedeutet, dass die leichter siedenden

Komponenten abgetrennt wurden und am Ende des Versuchs hat das Kopfprodukt eine ähnliche Zusammensetzung wie das Sumpfprodukt.

### Verläufe der Sumpf- und Destillatzusammensetzungen

In Abbildung 4.27 sind die Verläufe der Sumpfproduktzusammensetzung über die Versuchsdauer dargestellt.

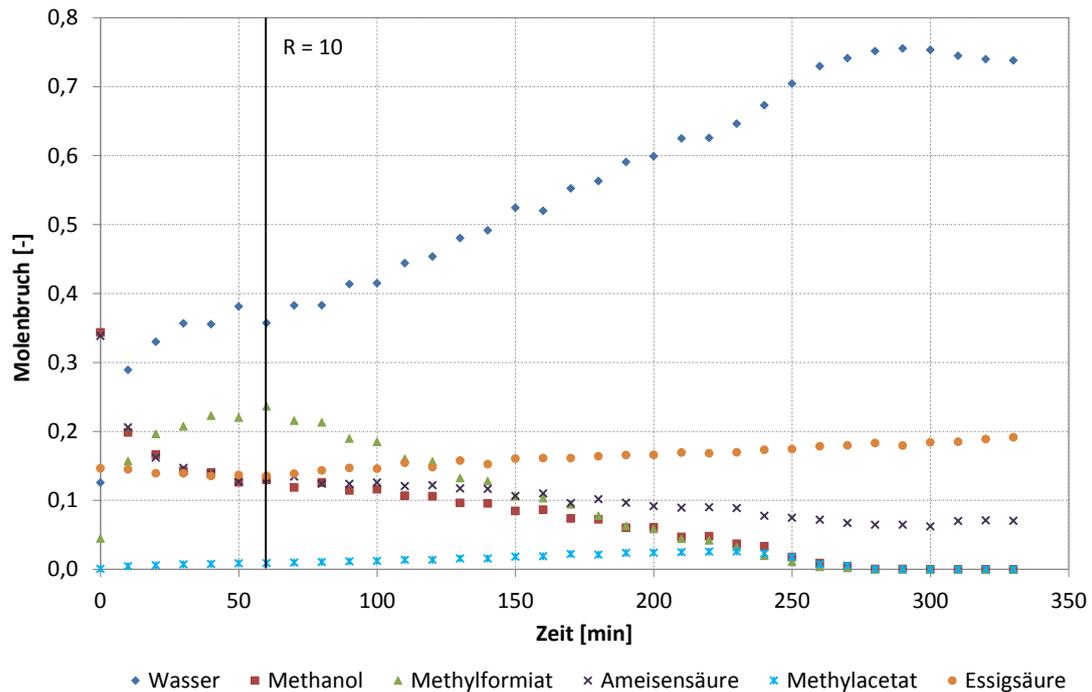


Abbildung 4.27: Verlauf der Sumpfungensammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck; Ausgangskonzentration: 30 Gew.% Essigsäure, 65 Gew.% Ameisensäure und 5 Gew.% Wasser, äquimolares Verhältnis von MeOH:FA

Zu Beginn ist weder Methylformiat noch Methylacetat in der Mischung enthalten. Trotz der sofortigen Probenahme nach Zugabe des Methanols, Kühlung der Proben in Eiswasser und Analyse wird schon in der Feedprobe Methylformiat detektiert. Nach Zugabe des Methanols starten sofort beide Veresterungsreaktionen und die Produktkonzentrationen nehmen kontinuierlich zu bis der Rücklaufteiler aktiviert wird. In dieser

Zeit sinken die Konzentrationen der Edukte Methanol, Ameisensäure und Essigsäure. Die Ameisensäureveresterung ist nach 1 Stunde nahe am Gleichgewicht, zu erkennen ist dies an den konstanten Konzentrationen. Da die Umesterung von Methylformiat zu Methylacetat nicht erwünscht ist, wird nach Erreichen konstanter Temperaturen ein Rücklaufverhältnis von 10 eingestellt. Als erstes wird das Methylformiat abgetrennt, da es den niedrigsten Siedepunkt (31 °C) hat. Durch die Entnahme des Esters wird das Gleichgewicht der Ameisensäureveresterung in Richtung der Produkte verschoben. Es wird weiter Methylformiat produziert und gleichzeitig im Kopf abgetrennt. Nachdem das Formiat fast vollständig entfernt wurde, wird als nächstes das Methylacetat mit einem Siedepunkt von 57 °C im Destillat abgetrennt. Das Methanol wird durch die Reaktionen fast vollständig verbraucht, eine kleine Menge befindet sich im Destillat. Essigsäure, Ameisensäure und Wasser bleiben im Sumpf zurück. Durch die Entnahme der Ester steigt die Konzentration von Essigsäure und Wasser.

In Abbildung 4.28 sind die Massen der einzelnen Stoffe im Sumpf über die Zeit aufgetragen. In diesem Diagramm wird sichtbar, dass auch die Masse der Essigsäure über den gesamten Versuch leicht abnimmt und daher die Konzentrationszunahme in Abbildung 4.27 nur auf der Entnahme der anderen Substanzen beruht. An der kontinuierlichen Abnahme der Säuren ist erkennbar, dass die Veresterungsreaktion auch nach der Aktivierung des Rücklaufverhältnisses weiter läuft. Erst wenn das Methanol verbraucht bzw. über das Destillat abgeführt wurde, enden die Reaktionen. Bei dieser Darstellung wird auch deutlich sichtbar, dass zuerst fast das gesamte Methylformiat abdestilliert wird und erst danach die Masse an Methylacetat zu sinken beginnt. Die Abnahme der Essigsäure und des Wassers am Ende des Versuchs zeigt an, dass auch diese Komponenten über das Destillat abgeführt werden.

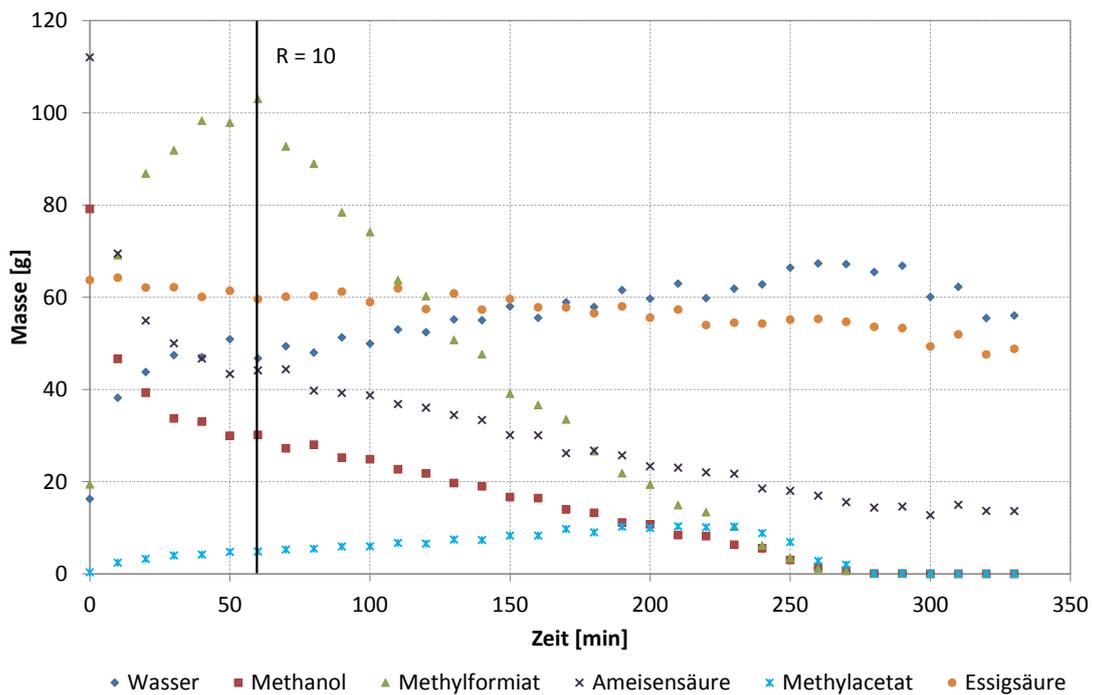


Abbildung 4.28: Massenverläufe im Sumpf über die Zeit bei Umgebungsdruck; Ausgangskonzentration: 30 Gew.% Essigsäure, 65 Gew.% Ameisensäure und 5 Gew.% Wasser, äquimolares Verhältnis von MeOH:FA

Abbildung 4.29 zeigt den Verlauf der Molenbrüche im Destillat. Die erste Destillatprobe wird nach 30 Minuten nach Beginn des Destillatabzuges entnommen. Zu Beginn ist die Reinheit vom Methylformiat sehr hoch, was auch an der Kopftemperatur von ca. 31 °C erkennbar ist. Das Destillat setzt sich zusammen aus 96 Mol% Methylformiat und 4 Mol% Methanol. Die Kopftemperatur bleibt bei diesem Versuch lange konstant bei ca. 31 °C, was sich auch in der Destillatzusammensetzung widerspiegelt. Als nächstes wird das Methylacetat abgetrennt. Die Reinheit des Destillats könnte noch durch eine höhere Trennstufenanzahl und ein höheres Rücklaufverhältnis verbessert werden.

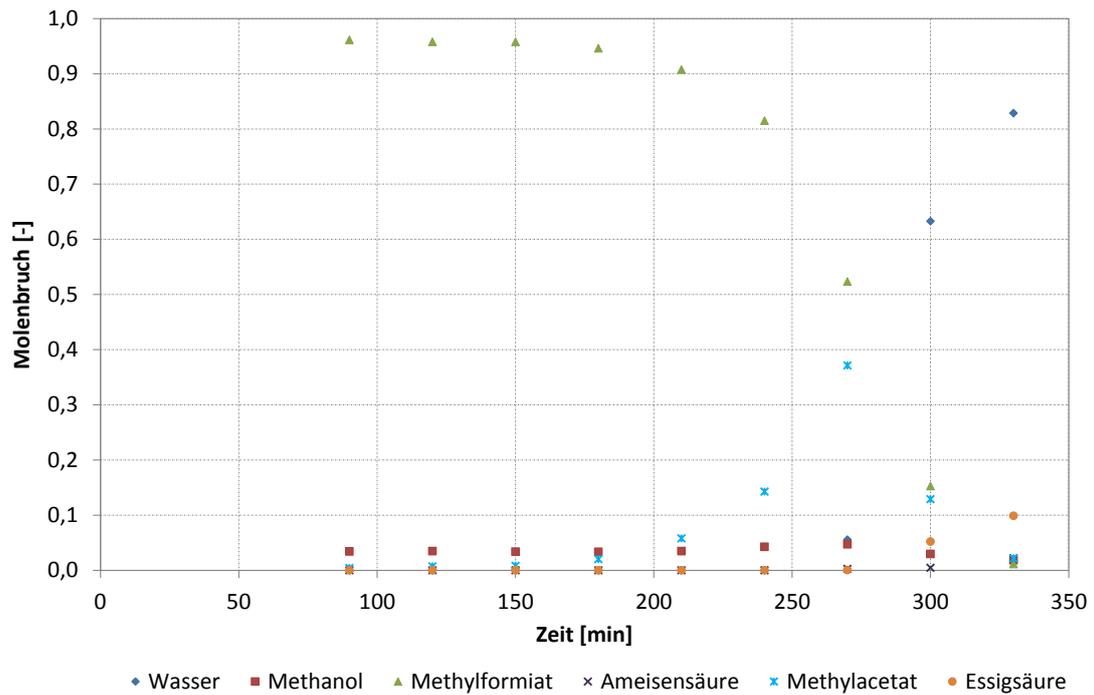


Abbildung 4.29: Verlauf der Destillatzusammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck; Ausgangskonzentration: 30 Gew.% Essigsäure, 65 Gew.% Ameisensäure und 5 Gew.% Wasser, äquimolares Verhältnis von MeOH:FA

In den Abbildung 4.30 und 4.31 sind die Sumpf- und Destillatverläufe der Reaktivdestillation mit doppeltem stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu Ameisensäure dargestellt.

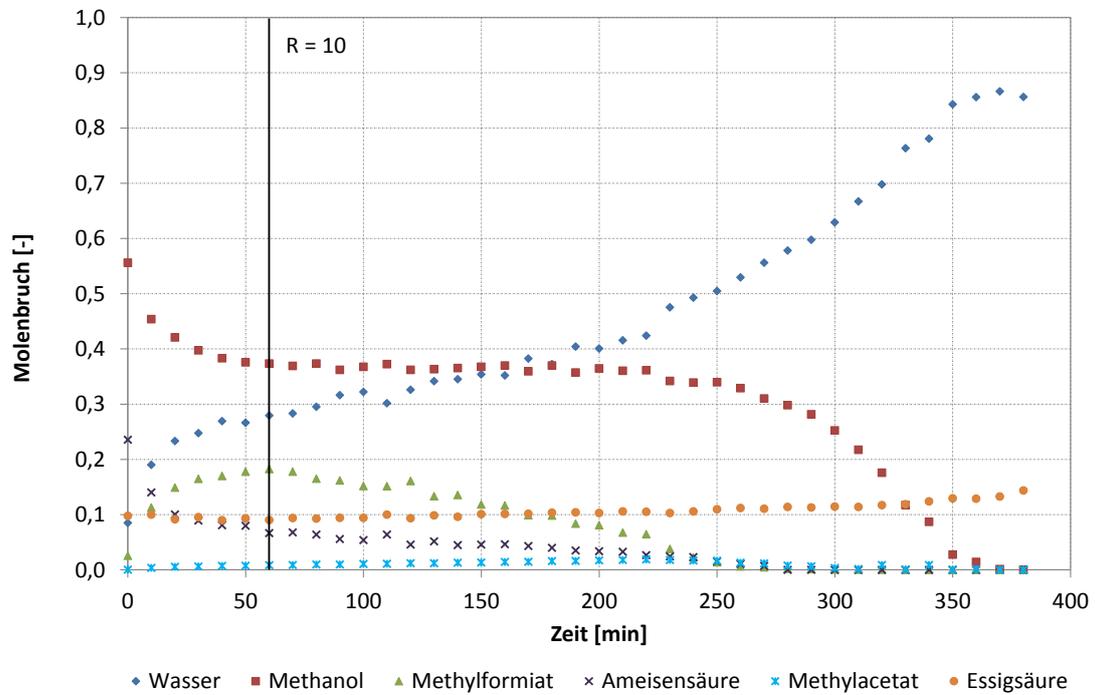


Abbildung 4.30: Verlauf der Sumpfzusammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck; Ausgangskonzentration: 30 Gew.% Essigsäure, 65 Gew.% Ameisensäure und 5 Gew.% Wasser, molares Verhältnis MeOH:FA = 2

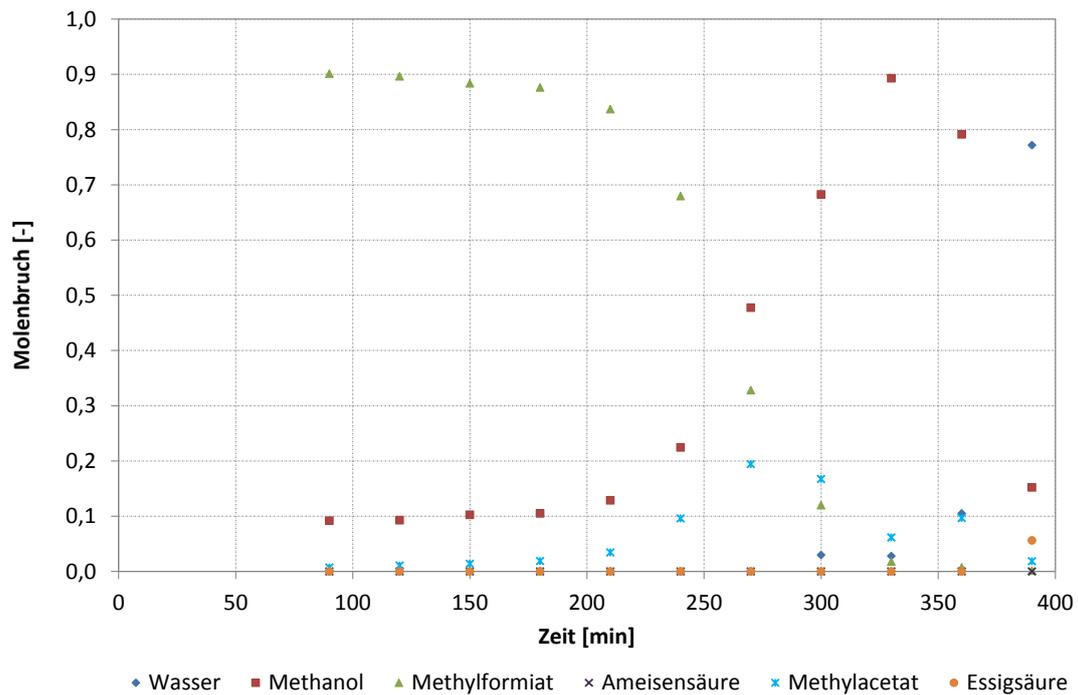


Abbildung 4.31: Verlauf der Destillatzusammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck; Ausgangskonzentration: 30 Gew.% Essigsäure, 65 Gew.% Ameisensäure und 5 Gew.% Wasser, molares Verhältnis MeOH:FA = 2

In diesem Fall wird die gesamte Ameisensäure im Sumpf der Kolonne verestert. Allerdings ist die Reinheit des Methylformiats schlechter als beim äquimolaren Verhältnis. Das lässt sich mit der ermittelten Reaktionskinetik in Kapitel 4.2 erklären. Bei höherem molarem Verhältnis wird weniger Methylformiat produziert, dafür mehr Methylacetat, was sich in der Destillatzusammensetzung widerspiegelt. Das Destillat besteht aus 90 Mol% Methylformiat und 10 Mol% Methanol. Durch die höhere Menge an nicht verbrauchtem Methanol im Sumpf wird es über das Destillat abgeführt. Wenn kein Methanol mehr im Sumpf vorhanden ist, steigt die Konzentration von Wasser im Destillat.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass ein höheres molares Verhältnis von Methanol zu Ameisensäure von 2 für eine vollständige Abtrennung der Ameisensäure aus dem Sumpf zielführend ist. Jedoch vermindert sich dadurch auch die Qualität des Destillats.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Auftrennung des ternären Gemisches aus Essigsäure, Ameisensäure und Wasser mittels Reaktivdestillation. Dieses System bildet ein binäres Hochsiedeazeotrop und ein ternäres Sattelpunktazeotrop aus.

In der Reaktivdestillation reagieren die Carbonsäuren mit dem Methanol zu leichter siedenden Estern, welche über den Kopf der Kolonne abgezogen werden. Durch die permanente Entnahme der Reaktionsprodukte wird das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der Produkte verschoben. Dadurch kann eine Säure vollständig verestert und damit aus Gemisch entfernt werden.

Dazu wurde im ersten Teil die Reaktionskinetik der beiden Veresterungsreaktionen bei verschiedenen Temperaturen untersucht und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bestimmt. Darauf basierend wurde die gleichzeitige Veresterung beider Säuren modelliert und experimentell validiert. Es wurden zwei verschiedene Modellansätze gewählt, um den Einfluss der katalytischen Wirkung der Säuren zu untersuchen. Das Modell mit Berücksichtigung der katalytischen Wirkung konnte die gleichzeitige Veresterung wesentlich besser beschreiben als das Modell ohne katalytische Wirkung.

Generell ist die Ameisensäureveresterung wesentlich schneller, bei der Essigsäureveresterung liegt aber das Gleichgewicht weiter auf der Produktseite. Deshalb ist bei äquimolarem Verhältnis von Methanol zu Ameisensäure eine Umesterung von Methylformiat zu Methylacetat zu beobachten. Bei einem Verhältnis von 2,36:1 von Methanol zu Ameisensäure wurde die Essigsäureveresterung beschleunigt, da in diesem Fall auch genug Methanol für diese Veresterung vorhanden war. Bei einer weiteren Erhöhung wurde die Essigsäureveresterung nicht weiter beschleunigt. Die Veresterung der Ameisensäure wurde bei jeder Erhöhung des molaren Verhältnisses aufgrund der geringeren Konzentration der  $H^+$ -Ionen in der Mischung langsamer.

Im nächsten Abschnitt wurde das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht bei Umgebungsdruck ermittelt und mit den Literaturdaten verglichen. Die experimentell erhaltene Zusammensetzung des Sattelpunktazeotrops stimmte gut mit den Literaturdaten überein. Nur die Siedetemperatur war um 2 °C niedriger. Die azeotrope Zusammensetzung liegt bei

14 Mol% Essigsäure, 49 Mol% Ameisensäure und 37 Mol% Wasser mit einer Siedetemperatur von 105,6 °C. Um den Einfluss des leicht schwankenden Umgebungsdrucks auf das Sattelpunktazeotrop zu untersuchen wurde eine Aspen<sup>®</sup>-Simulation erstellt. Dabei wurde die UNIQUAC-Methode und die Hayden O'Connell-Gleichung gewählt. Durch Variieren des Drucks im Bereich des Umgebungsdrucks wurde festgestellt, dass die Zusammensetzung in diesem Bereich beinahe druckunabhängig ist, die Siedetemperatur sich aber verändert.

Der dritte Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der Batch-Reaktivrektifikation. Ausgehend von 4 Startkonzentrationen wurde die Reaktivrektifikation bei Umgebungsdruck mit einem Rücklaufverhältnis von 10 und bei einfachem und doppeltem stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu Ameisensäure durchgeführt. Bei äquimolarem Verhältnis von Methanol zu Ameisensäure wurde eine Destillatzusammensetzung von über 95 Mol% Methylformiat und 5 Mol% Methanol über mehrere Stunden erreicht. Allerdings wurde die Ameisensäure nicht vollständig verestert und im Sumpf blieb das ternäre Gemisch Essigsäure-Ameisensäure-Wasser zurück. Bei höherem molaren Verhältnis wurde die gesamte Ameisensäure verestert, jedoch veränderte sich die Destillatzusammensetzung zu ca. 90 Mol% Methylformiat und 10 Mol% Methanol. Außerdem wurde mehr Essigsäure verestert. Die weitere Auftrennung der Mischung Methylformiat-Methanol sollte aufgrund des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts leicht durchführbar sein. Es konnte gezeigt werden, dass für die Reaktivdestillation die Grenzdestillationslinien kein Hindernis darstellen.

Für die zukünftige Forschung auf diesem Gebiet wäre die Untersuchung des kontinuierlichen Betriebs der Reaktivrektifikation interessant. Eine weitere Möglichkeit wäre der semi-kontinuierliche Betrieb, in dem das ternäre System in der Destillationsblase vorgelegt wird und Methanol kontinuierlich zugegeben wird. Die Destillatreinheit könnte in einer Kolonne mit einer höheren Trennstufenzahl verbessert werden.

---

**Tabellenverzeichnis**

4.1. Analysenmethode . . . . .	36
4.2. Versuchsmatrix der Kinetikversuche . . . . .	40
4.3. Standard Reaktionsenthalpie und Gleichgewichtskonstante bei 25 °C . . . . .	45
4.4. Aktivierungsenergien und präexponentielle Faktoren der Ameisensäure- veresterung für Hin- und Rückreaktion . . . . .	52
4.5. Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten der Ameisensäureveresterung; Modell 1 ... ohne Berücksichtigung der katalytischen Wirkung, Modell 2 ... mit Berücksichtigung der katalytischen Wirkung der Säuren . . . . .	53
4.6. Aktivierungsenergien und präexponentielle Faktoren der Essigsäureveres- terung für Hin- und Rückreaktion . . . . .	55
4.7. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Essigsäureveresterung; Modell 1 ... ohne Berücksichtigung der katalytischen Wirkung, Modell 2 ... mit Berücksichtigung der katalytischen Wirkung der Säuren . . . . .	55
4.8. Untersuchung des Druckeinflusses auf das Sattelpunktazeotrop mittels Aspen <sup>®</sup> Simulation . . . . .	66
4.9. Gegenüberstellung von Literaturdaten, experimentellen und simulierten Ergebnissen des Sattelpunktazeotrops . . . . .	67

---

**Abbildungsverzeichnis**

3.1. Veresterungsmechanismus (Streitwieser u. a., 1994) modifiziert . . . . .	8
3.2. Resonanzhybrid des Acetat-Ions (Streitwieser u. a., 1994) . . . . .	8
3.3. Phasengleichgewichte: 1 Benzol-Toluol, 2 Methanol-Wasser, 3 Ethanol-Benzol, 4 n-Butanol-Wasser, 5 Aceton-Chloroform (Gmehling u. Kolbe, 1988) . . . . .	16
3.4. Ternäres Dampf-Flüssig-Gleichgewicht am Beispiel Sauerstoff-Argon-Stickstoff (Stichlmair u. Fair, 1998) modifiziert . . . . .	18
3.5. Siedeflächen von ternären Mischungen: A annähernd ideales Gemisch, B ein binäres Tiefsiedeazeotrop, C ternäres Tiefsiedeazeotrop mit 3 binären Tiefsiedeazeotropen, D Sattelpunktazeotrop mit 2 binären Tiefsiedeazeotropen und einem binären Hochsiedeazeotrop (Stichlmair u. Fair, 1998) modifiziert . . . . .	19
3.6. Schematische Darstellung der diskontinuierlichen Rektifikation . . . . .	21
3.7. Bestimmung der Sumpf- und Destillatzusammensetzung einer diskontinuierlichen Rektifikation im Dreiecksdiagramm (Stichlmair u. Fair, 1998) modifiziert . . . . .	23
3.8. Destillationslinien verschiedener Gemische: A annähernd ideales Gemisch, B ein binäres Tiefsiedeazeotrop, C ternäres Tiefsiedeazeotrop mit 3 binären Tiefsiedeazeotropen, D Sattelpunktazeotrop mit 2 binären Tiefsiedeazeotropen und einem binären Hochsiedeazeotrop (Stichlmair u. Fair, 1998) modifiziert . . . . .	24
3.9. Vergleich von Destillationslinien (—), Rückstandskurven (— · —) und Dampfdruckkurven (- - -) (Stichlmair u. Fair, 1998) modifiziert . . . . .	27
3.10. Gegenüberstellung des herkömmlichen Verfahrens und der Reaktivdestillation zur Herstellung von Methylacetat (Sundmacher u. Kienle, 2003) modifiziert . . . . .	28

---

3.11. Schematische Darstellung von möglichen Ausführungen von Reaktivdestillationskolonnen; A ... Recycle vom Sumpf der Destillationskolonne über einen Reaktor, B ... Destillationskolonne mit reaktivem Sumpf, C ... gesamte Kolonne ist reaktiv (Sundmacher u. Kienle, 2003) modifiziert . . . .	29
3.12. Darstellung des chemischen Gleichgewichts mittels stöchiometrischer Linien ( $\cdots$ ) (Stichlmair u. Fair, 1998) modifiziert . . . . .	31
3.13. Grafische Ermittlung eines reaktiven Azeotrops; chemisches Gleichgewicht ( $---$ ), Dampf-Flüssig-Gleichgewicht ( $- - -$ ), stöchiometrische Linien ( $\cdots$ ) (Stichlmair u. Fair, 1998) modifiziert . . . . .	32
3.14. Grafische Ermittlung der Lage reaktiver Azeotrope; Rückstandskurven ( $---$ ), stöchiometrische Linien ( $\cdots$ ), mögliche Orte von reaktiven Azeotropen ( $- \cdot -$ ) (Stichlmair u. Fair, 1998) modifiziert . . . . .	32
4.1. Chromatogramm eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors . . . . .	35
4.2. Chromatogramm eines Flammenionisationsdetektors . . . . .	36
4.3. Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der Kinetikversuche . . . .	38
4.4. Foto des Versuchstandes der Kinetikversuche . . . . .	38
4.5. Einfluss der Temperatur auf die Essigsäureveresterung bei 50, 60 und 70 °C und Umgebungsdruck; Verläufe der Molenbrüche von Essigsäure und Methylacetat über die Zeit; molare Verhältnisse sind AA:H <sub>2</sub> O=1,8 und MeOH:AA=0,65 . . . . .	41
4.6. Einfluss der Temperatur auf die Ameisensäureveresterung bei 30, 35 und 40 °C und Umgebungsdruck; Verläufe der Molenbrüche von Ameisensäure und Methylformiat über die Zeit; molare Verhältnisse sind FA:H <sub>2</sub> O=1,17 und MeOH:FA=1 . . . . .	42
4.7. Verläufe der Molenbrüche der Essigsäureveresterung und Ameisensäureveresterung über die Zeit; Umgebungstemperatur und -druck; molare Verhältnisse sind FA:H <sub>2</sub> O=1,17, AA:H <sub>2</sub> O=1,8, MeOH:FA=1 und MeOH:AA=0,65	44

---

4.8. Einfluss der Temperatur auf die gleichzeitige Veresterung von Essigsäure und Ameisensäure bei Temperaturen von 50 und 60 °C und Umgebungsdruck; molare Verhältnisse sind FA:H <sub>2</sub> O=1,17, AA:H <sub>2</sub> O=1,8, MeOH:FA=1 und MeOH:AA=0,65 . . . . .	46
4.9. Einfluss des molaren Verhältnisses von Methanol zu Ameisensäure auf die gleichzeitige Veresterung von Essigsäure und Ameisensäure bei T=50 °C und Umgebungsdruck; molare Verhältnisse sind FA:H <sub>2</sub> O=1,17, AA:H <sub>2</sub> O=1,8, MeOH:FA=1, 2,36 und 3 . . . . .	47
4.10. Modellierung der Ameisensäureveresterung und Vergleich mit den experimentellen Daten; Modell 1 ... ohne Berücksichtigung der katalytischen Wirkung, Modell 2 ... mit Berücksichtigung der katalytischen Wirkung der Säuren . . . . .	51
4.11. Bestimmung der Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors für die Ameisensäureveresterung mit der Arrhenius-Gleichung, Modellierung ohne Berücksichtigung der katalytischen Wirkung . . . . .	52
4.12. Modellierung der Essigsäureveresterung und Vergleich mit den experimentellen Daten; Modell 1 ... ohne Berücksichtigung der katalytischen Wirkung, Modell 2 ... mit Berücksichtigung der katalytischen Wirkung der Säuren . . . . .	54
4.13. Modellierung der gleichzeitigen Veresterung beider Säuren mit beiden Modellansätzen und Vergleich mit den experimentellen Daten bei 50 °C und mit äquimolarem Verhältnis von Methanol zu Ameisensäure; Modell 1 ... ohne Berücksichtigung der katalytischen Wirkung, Modell 2 ... mit Berücksichtigung der katalytischen Wirkung der Säuren . . . . .	56
4.14. Gleichzeitige Veresterung beider Säuren bei 50 °C mit äquimolarem Verhältnis von Methanol zu Ameisensäure; Vergleich des Modellierungsansatzes mit Berücksichtigung der katalytischen Wirkung mit den experimentellen Ergebnissen . . . . .	57

---

4.15. Gleichzeitige Veresterung beider Säuren bei Temperaturen von 50 und 60 °C mit äquimolaren Verhältnis von Methanol zu Ameisensäure; Vergleich des Modellierungsansatzes mit Berücksichtigung der katalytischen Wirkung mit den experimentellen Ergebnissen . . . . .	58
4.16. Gleichzeitige Veresterung beider Säuren bei molaren Verhältnissen von Methanol zu Ameisensäure von 1:1, 2,36:1 und 3:1 bei 50 °C; Vergleich des Modellierungsansatzes mit Berücksichtigung der katalytischen Wirkung mit den experimentellen Ergebnissen . . . . .	59
4.17. Schematische Darstellung der Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsapparatur . .	60
4.18. Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsapparatur von Fischer 0601 . . . . .	61
4.19. Dampf-Flüssig-Gleichgewichtszusammensetzung im ternären System Essigsäure-Ameisensäure-Wasser in mol/mol bei Umgebungsdruck; o ... Flüssigphase, x ... Dampfphase . . . . .	63
4.20. Siedeflächediagramm des ternären Systems Essigsäure-Ameisensäure-Wasser in mol/mol bei Umgebungsdruck . . . . .	64
4.21. Simulation der Rückstandskurven (- - -) und der Grenzdestillationslinien (—) des Systems Essigsäure-Ameisensäure-Wasser in mol/mol bei 1,013 bar	65
4.22. Skizze des Versuchsaufbaus der Reaktivdestillationsversuche . . . . .	68
4.23. Foto des Versuchstandes der Reaktivdestillationsversuche . . . . .	68
4.24. Ausgangskonzentration für die Reaktivdestillationsversuche Essigsäure-Ameisensäure-Wasser in Gew. %: A 60-30-10, B 30-65-5, C 10-80-10, D 10-60-30; Dreiecksdiagramm mit Aspen <sup>®</sup> simuliert . . . . .	70
4.25. Bestimmung der theoretischen Trennstufenanzahl der Vigreux-Kolonne nach McCabe-Thiele mit dem System Ethanol-Wasser . . . . .	71
4.26. Temperaturprofil in der Kolonne bei der Reaktivdestillation . . . . .	73
4.27. Verlauf der Sumpfzusammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck; Ausgangskonzentration: 30 Gew. % Essigsäure, 65 Gew. % Ameisensäure und 5 Gew. % Wasser, äquimolares Verhältnis von MeOH:FA . . . . .	74

---

4.28. Massenverläufe im Sumpf über die Zeit bei Umgebungsdruck; Ausgangskonzentration: 30 Gew.% Essigsäure, 65 Gew.% Ameisensäure und 5 Gew.% Wasser, äquimolares Verhältnis von MeOH:FA . . . . .	76
4.29. Verlauf der Destillatzusammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck; Ausgangskonzentration: 30 Gew.% Essigsäure, 65 Gew.% Ameisensäure und 5 Gew.% Wasser, äquimolares Verhältnis von MeOH:FA . . . . .	77
4.30. Verlauf der Sumpfzusammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck; Ausgangskonzentration: 30 Gew.% Essigsäure, 65 Gew.% Ameisensäure und 5 Gew.% Wasser, molares Verhältnis MeOH:FA = 2 . . . . .	78
4.31. Verlauf der Destillatzusammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck; Ausgangskonzentration: 30 Gew.% Essigsäure, 65 Gew.% Ameisensäure und 5 Gew.% Wasser, molares Verhältnis MeOH:FA = 2 . . . . .	79

---

**Literatur**

- [Aga u. Debus 1974] AGA, R. L. ; DEBUS, H. R.: *Separation of Acetic Acid, Water and Formic Acid*. United States, 1974. – Patent 3801629
- [Aoki 1971] AOKI, Y.: *Process for Separating Water and Formic Acid from Mixtures with Acetic Acid*. England, 1971. – Patent 1300886
- [Aristovich u. a. 1962] ARISTOVICH, V. Y. ; LEVIN, A. i. ; MORACHEVSKII, A. G.: Vapor-liquid equilibria in low-molecular-weight fatty acids-water systems. In: *Tr. Vses. Nauchn.-Issled. Institute Neftekhim* 5 (1962), S. 84–101
- [Aristovich u. a. 1960] ARISTOVICH, V. Y. ; LUTUGINA, N. V. ; MALENKO, Yu. I. ; MORACHEVSKII, A. G.: Investigation of Liquid-Vapor Equilibria and Rectification Processes in the ternary system Water - Formic Acid - Acetic Acid. In: *Zhurnal Prikladnoi Khimii* 33 (1960), S. 2693–2698
- [Atkins 1987] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft GmbH Weinheim, 1987
- [Cheung u. a. 2002] CHEUNG, H. ; TANKE, R. S. ; TORRENCE, G. P.: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Acetic Acid*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2002
- [Conti u. a. 1960] CONTI, J.J. ; OTHMER, D. F. ; GILMONT, R.: Composition of Vapors from Boiling Binary Solutions. In: *Journal of Chemical and Engineering Data* 5 (1960), S. 301–307
- [Gentry u. Gualy 1999] GENTRY, J. C. ; GUALY, R. G.: *Verfahren und Vorrichtung zur Rückgewinnung der Carbonsäuren aus verdünnten Lösungen*. Deutschland, 1999. – Patent DE 694 14 523 T2
- [Gmehling u. Kolbe 1988] GMEHLING, J. ; KOLBE, B.: *Thermodynamik*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1988

- [Gmehling u. a. 1991] GMEHLING, J. ; ONKEN, U. ; ARLT, W. ; GRENZHEUSER, P. ; WEIDLICH, U. ; KOLBE, B. ; RAREY, J.: *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*. Dechema, 1991-2010
- [Hallmann u. a. 2000] HALLMANN, M. ; VOIT, H. H. ; C.RÜDINGER, H.-J. E. ; GÜNALTAY, M. ; REIL, B.: *Verfahren zur Trennung und Reinigung eines wäßrigen Gemisches aus den Hauptkomponenten Essigsäure und Ameisensäure*. Deutschland, 2000. – Patent DE 199 34 410 C1
- [Hobbs u. a. 1972] HOBBS, C.C. ; BEDFORD, J. A. ; CHRISTI, C.: *Separation of Formic Acid from Acetic Acid*. United States, 1972. – Patent 3660483
- [Hunsmann u. Simmrock 1966] HUNSMANN, W. ; SIMMROCK, K.H.: Trennung von Wasser, Ameisensäure und Essigsäure durch Azeotrop-Destillation. In: *Chemie-Ing.-Techn.* (1966), S. 1053–1059
- [Jogunola u. a. 2010] JOGUNOLA, O. ; SALMI, T. ; ERÄNEN, K. ; WÄRNA, J. ; KANGAS, M. ; MIKKOLA, J.-P.: Reversible Autocatalytic Hydrolysis of Alkyl Formate: Kinetic and Reactor Modeling. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (2010), S. 4099–4106
- [Kanzler u. Schedler 1983] KANZLER, W. ; SCHEDLER, J.: *Process for producing chemical substances from acidic hydrolysates of plants*. United States, 1983. – Patent 4401514
- [Levenspiel 1999] LEVENSPIEL, O.: *Chemical Reaction Engineering 3rd edition*. John Wiley & Sons, 1999
- [Lide 2004] LIDE, D. R. (Hrsg.): *Handbook of Chemistry and Physics 84. Edition*. CRC Press LLC, 2004
- [Liu u. a. 2006] LIU, Y. ; LOTERO, E. ; JR., J. G. G.: Effect of carbon chain length on esterification of carboxylic acids with methanol using acid catalysis. In: *Journal of Catalysis* (2006), S. 221–228

- [Luyben 2009] LUYBEN, W. L.: Unusual Control Structure for High Reflux Ratio Distillation Columns. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009), S. 11048–11059
- [Magnussen u. a. 1980] MAGNUSSEN, T. ; SORENSEN, J. M. ; RASMUSSEN, P. ; FREDENSLUNG, A.: Liquid-Liquid Equilibrium Data: Their Retrieval, Correlation and Prediction. In: *Fluid Phase Equilibria* 4 4 (1980), S. 151–163
- [Muurinen 2000] MUURINEN, E.: *Organosolv Pulping. A review and distillation study related to peroxacid pulpig.*, University of Oulu, Diss., 2000
- [Pfennig 2004] PFENNIG, A.: *Thermodynamik der Gemische*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2004
- [Pöpken u. a. 2000] PÖPKEN, T. ; GÖTZE, L. ; GEMEHLING, J.: Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39 (2000), S. 2601–2611
- [Reutemann u. Kieczka 2011] REUTEMANN, W. ; KIECZKA, H.: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Formic Acid*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2011
- [Stichlmair u. Fair 1998] STICHLMAIR, J. G. ; FAIR, J. R.: *Distillation. Principles and Practice*. Wiley-VCH New York, 1998
- [Streitwieser u. a. 1994] STREITWIESER, A. ; HEATHCOOK, C.H. ; KOSOWER, E.M.: *Organische Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 1994
- [Sundmacher u. Kienle 2003] SUNDMACHER, K. ; KIENLE, A.: *Reactive Distillation. Status and Future Directions*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2003
- [VDI 2006] VDI: *VDI Wärmeatlas, 10. Auflage*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2006

[Wisniak u. Tamir 1977] WISNIAK, J. ; TAMIR, A.: Vapor-Liquid Equilibria in the Ternary Systems Water-Formic Acid-Acetic Acid and Water-Acetic Acid-Propionic Acid. In: *Journal of Chemical and Engineering Data* 22 (1977), S. 253–260

[Wubben 1980] WUBBEN, F. J.: *Removal of Formic Acid from Crude Acetic Acid by heterogeneous Catalytic Decomposition*, Delft University, Diss., 1980

## A. Anhang

### A.1. Verwendete Chemikalien

Tabelle A.1: Verwendete Chemikalien

Ameisensäure (Reutemann u. Kieczka, 2011)			Methylformiat (Reutemann u. Kieczka, 2011)		
Brenntag	85	Gew.%			
Roth	98	Gew.%	Merck	97	Gew.%
Molare Masse	46,03	g/mol	Molare Masse	60,05	g/mol
Schmelzpunkt	8,3	°C	Schmelzpunkt	-99	°C
Siedepunkt	100,8	°C	Siedepunkt	31,7	°C
pKs-Wert	3,739				

Essigsäure (Cheung u. a., 2002)			Methylacetat (Cheung u. a., 2002)		
Merck	99-100	Gew.%	Merck	99	Gew.%
Molare Masse	60,05	g/mol	Molare Masse	74,1	g/mol
Schmelzpunkt	16,75	°C	Schmelzpunkt	-98,1	°C
Siedepunkt	117,9	°C	Siedepunkt	57	°C
pKs	4,77				

Methanol (Lide, 2004)		
Roth	99,9	Gew.%
Molare Masse	32,04	g/mol
Schmelzpunkt	-97,53	°C
Siedepunkt	64,4	°C

Tabelle A.2: Standardreaktionsenthalpie und Standard Gibbs Enthalpie (Lide, 2004), \*  
(Jogunola u. a., 2010), \*\* (Pöpken u. a., 2000)

Substanz	$\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f G^\circ$
	kJ/mol	kJ/mol
Wasser	-285,8	-237,1
Methanol	-239,2	-166,6
Essigsäure	-484,3	-389,9
Ameisensäure	-425	-361,4
Methylformiat	-386,1	-297,4*
Methylacetat	-445,9	-328,39**

## A.2. Analytik

Tabelle A.3: Vergleich der Messgenauigkeit des Flammenionisationsdetektors und des  
Wärmeleitfähigkeitsdetektors

	Standardabweichung	
	FID %	WLD %
Wasser		2,16
Methanol	1,24	0,83
Methylformiat	2,76	3,00
Ameisensäure		2,98
Methylacetat	1,26	1,30
Essigsäure	1,43	1,95

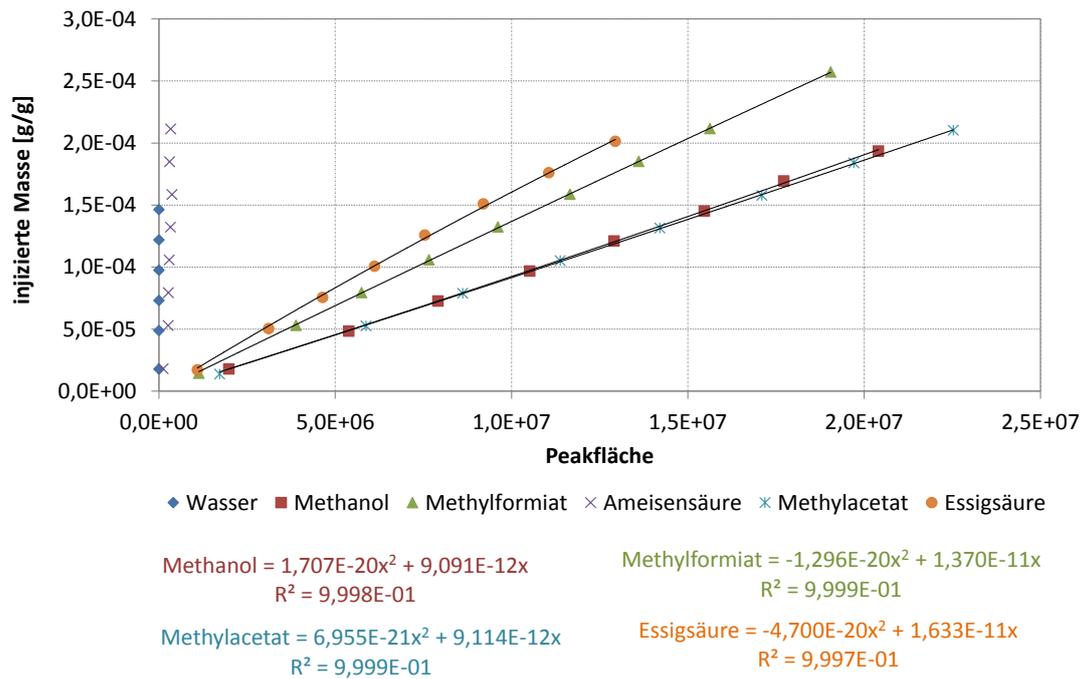


Abbildung A.1: Kalibrierkurven eines Flammenionisationsdetektors

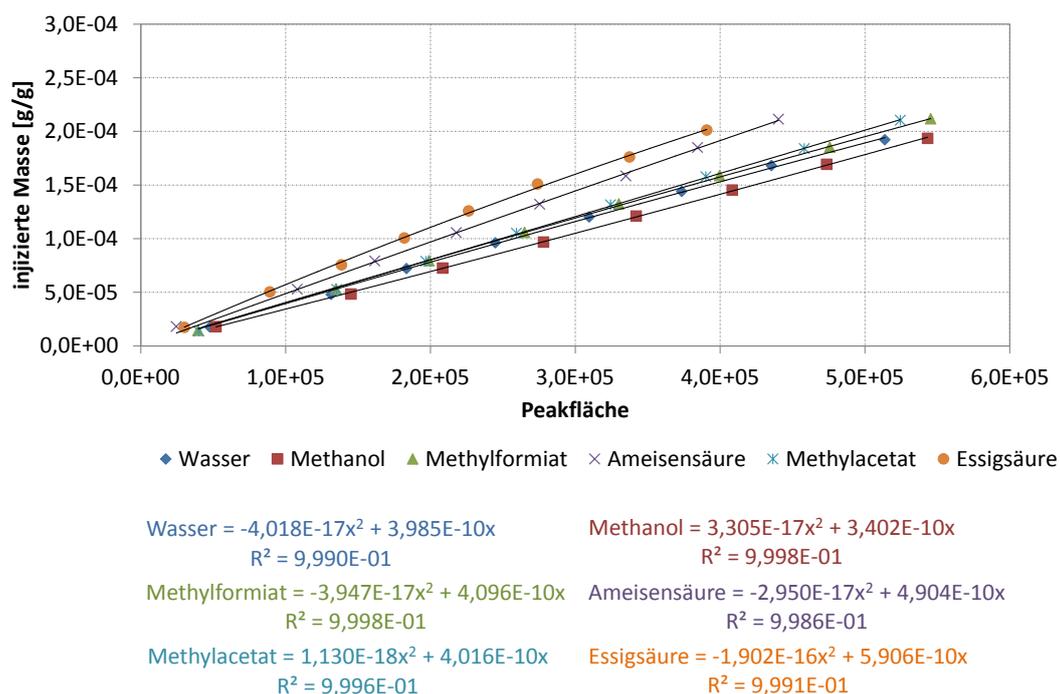


Abbildung A.2: Kalibrierkurven eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors

### A.3. Parameter der UNIFAC-Methode

Tabelle A.4: Wechselwirkungsparameter der UNIFAC-Methode (VDI, 2006)

	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	HCOO	HCOOH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COO	COOH
H <sub>2</sub> O	0	289,6	233,87	-14,09	300	72,87	-14,09
CH <sub>3</sub> OH	-181	0	179,7	-202	16,51	-10,72	-202
HCOO	124,63	227,8	0	-268,1	329,3	1167	-268,1
HCOOH	-66,17	339,8	193,9	0	31,53	-256,3	0
CH <sub>3</sub>	1318	697,2	507	663,5	0	232,1	663,5
CH <sub>3</sub> COO	200,8	249,63	-241,8	660,2	114,8	0	660,2
COOH	-66,17	339,8	193,9	0	315,3	-256,3	0

Tabelle A.5: Volumens- und Oberflächenanteil (VDI, 2006)

	$R_i$	$Q_i$
H <sub>2</sub> O	0,92	1,4
CH <sub>3</sub> OH	1,4311	1,432
HCOO	1,242	1,188
HCOOH	1,528	1,532
CH <sub>3</sub>	0,9011	0,848
CH <sub>3</sub> COO	1,9031	1,728
COOH	1,3013	1,224

#### A.4. Ergebnisse der Reaktivdestillation

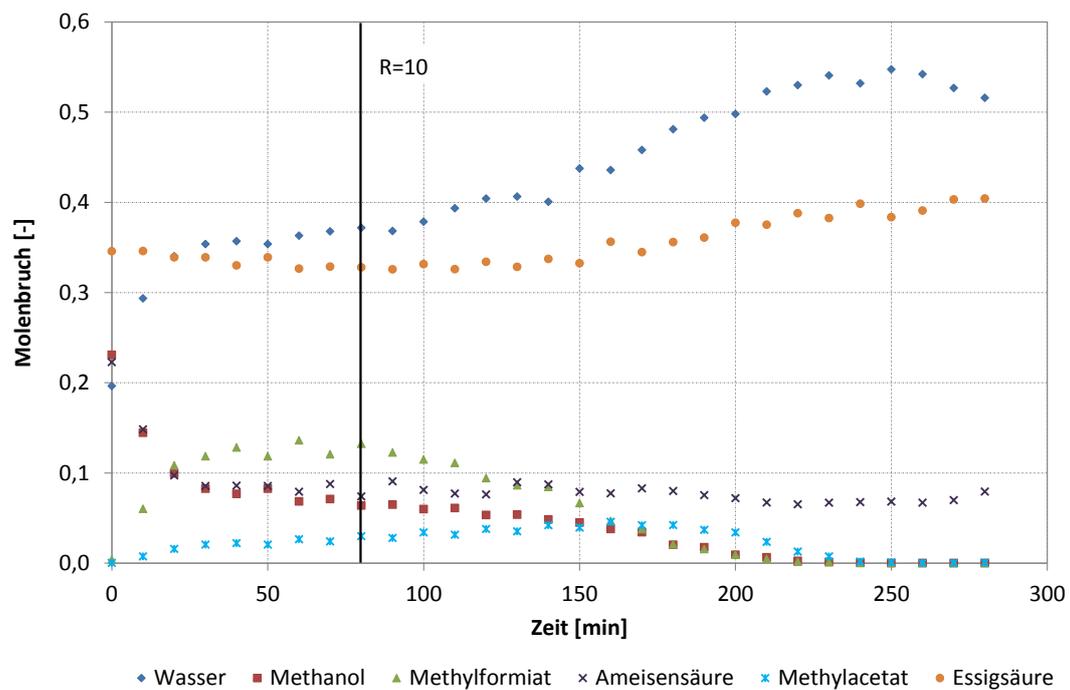


Abbildung A.3: Verlauf der Sumpfzusammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck;

Ausgangskonzentration: 60 Gew.% Essigsäure, 30 Gew.% Ameisensäure und 10 Gew.% Wasser, äquimolares Verhältnis von MeOH:FA

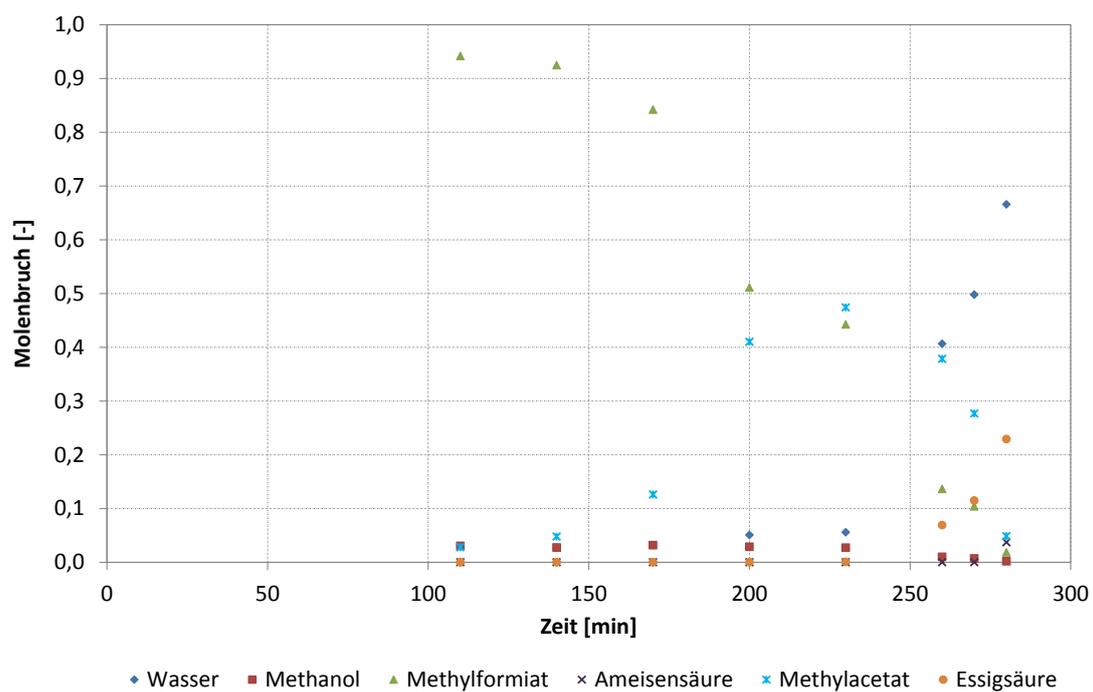


Abbildung A.4: Verlauf der Destillatzusammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck; Ausgangskonzentration: 60 Gew.% Essigsäure, 30 Gew.% Ameisensäure und 10 Gew.% Wasser, äquimolares Verhältnis von MeOH:FA

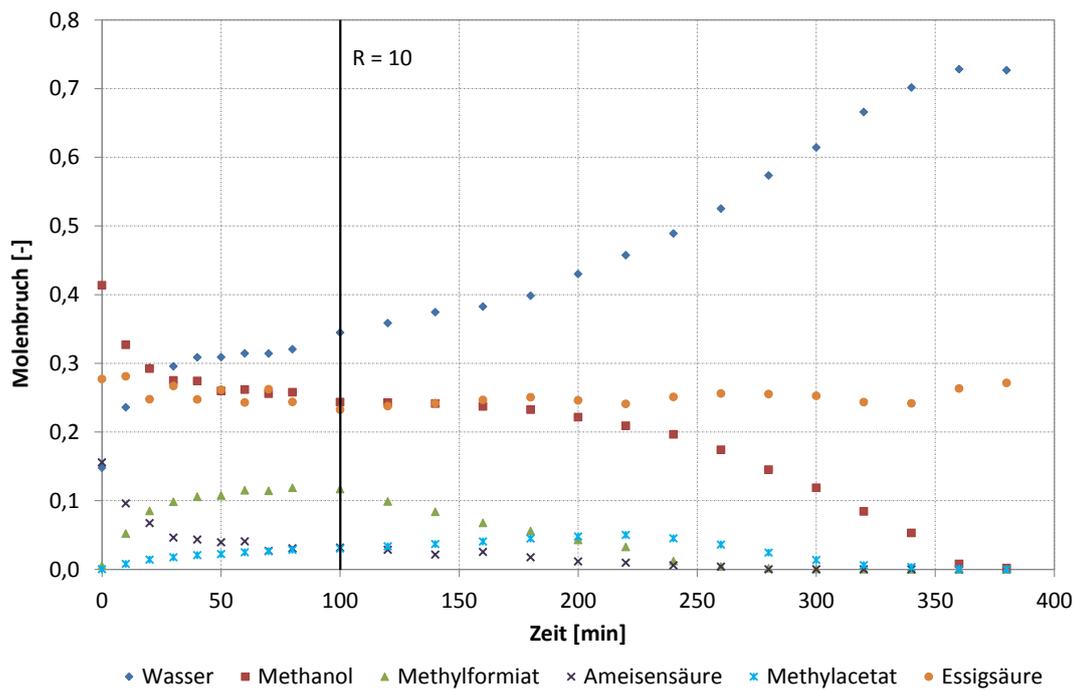


Abbildung A.5: Verlauf der Sumpfzusammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck;  
Ausgangskonzentration: 60 Gew.% Essigsäure, 30 Gew.% Ameisensäure  
und 10 Gew.% Wasser, molares Verhältnis von MeOH:FA=2,36

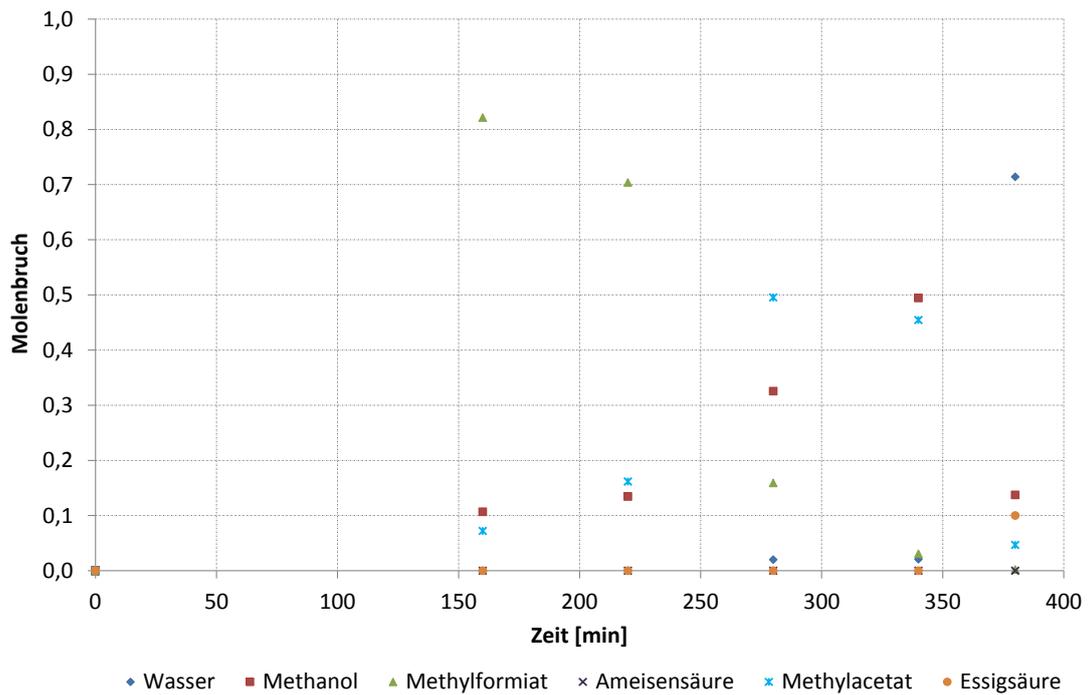


Abbildung A.6: Verlauf der Destillatzusammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck; Ausgangskonzentration: 60 Gew.% Essigsäure, 30 Gew.% Ameisensäure und 10 Gew.% Wasser, molares Verhältnis von MeOH:FA=2,36

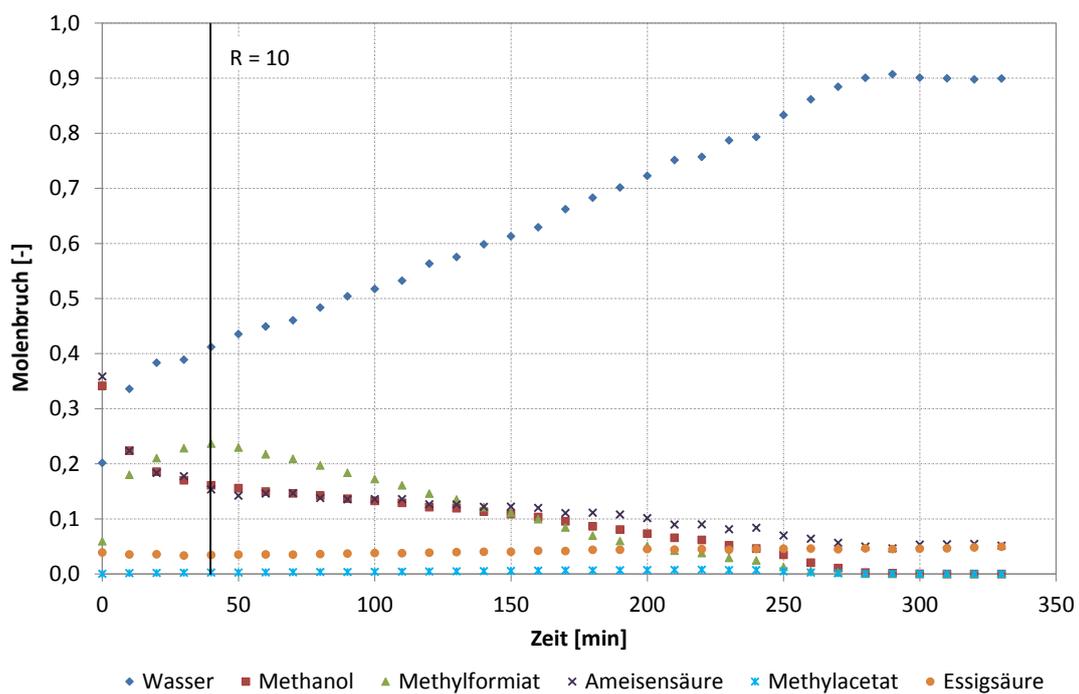


Abbildung A.7: Verlauf der Sumpfzusammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck; Ausgangskonzentration: 10 Gew.% Essigsäure, 80 Gew.% Ameisensäure und 10 Gew.% Wasser, äquimolares Verhältnis von MeOH:FA

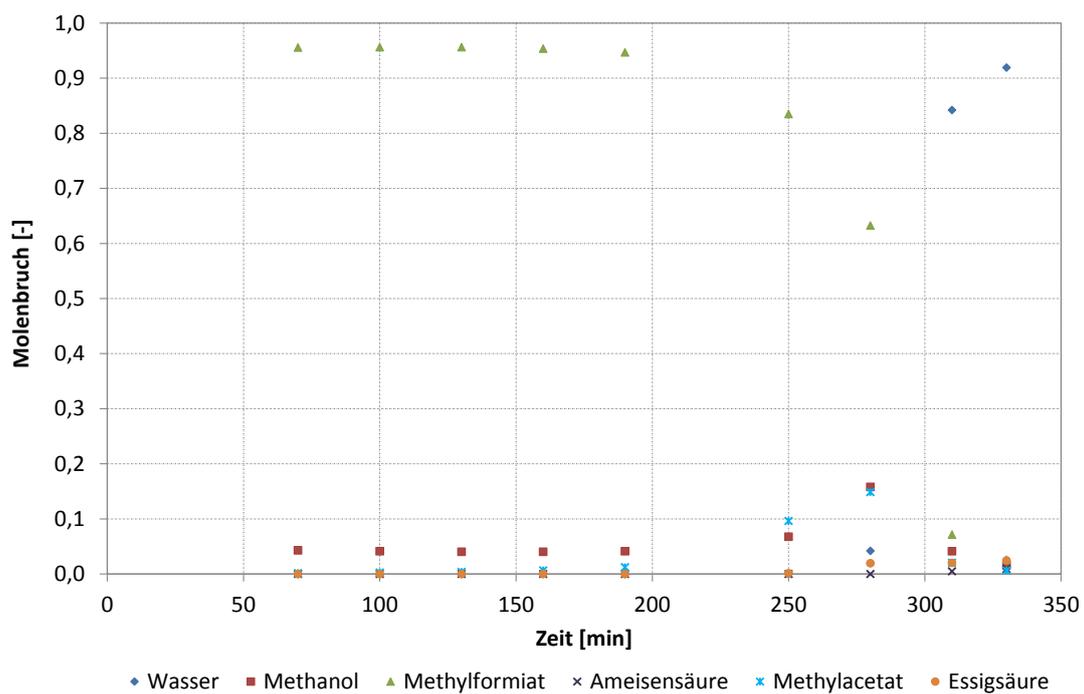


Abbildung A.8: Verlauf der Destillatzusammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck; Ausgangskonzentration: 10 Gew.% Essigsäure, 80 Gew.% Ameisensäure und 10 Gew.% Wasser, äquimolares Verhältnis von MeOH:FA

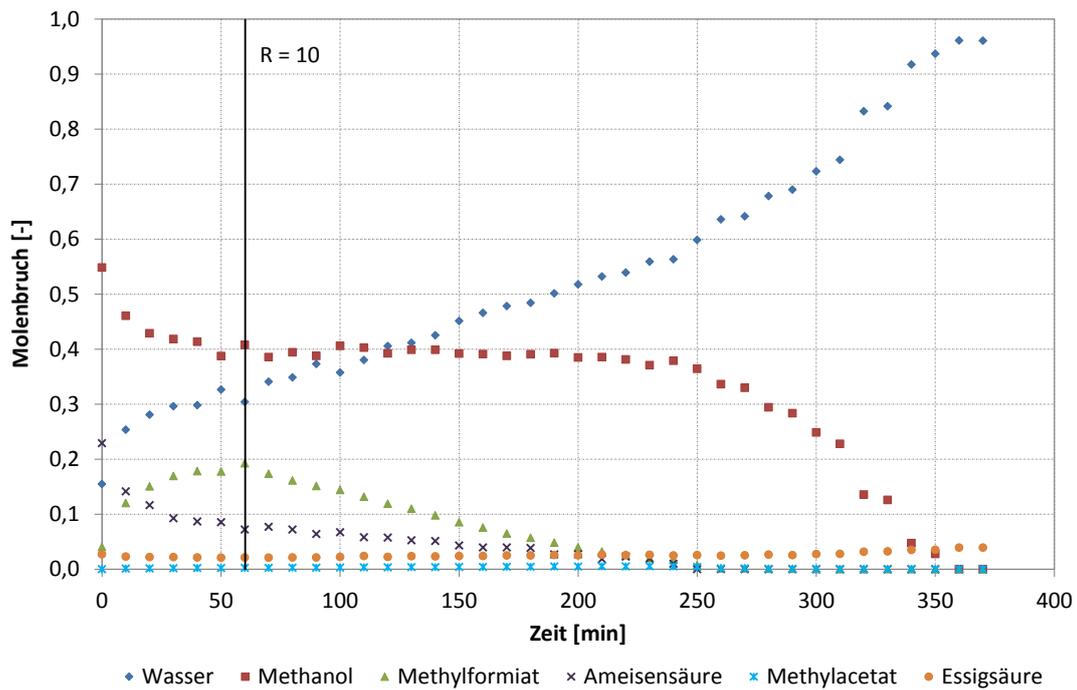


Abbildung A.9: Verlauf der Sumpfzusammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck;  
Ausgangskonzentration: 10 Gew.% Essigsäure, 80 Gew.% Ameisensäure  
und 10 Gew.% Wasser, äquimolares Verhältnis von MeOH:FA=2

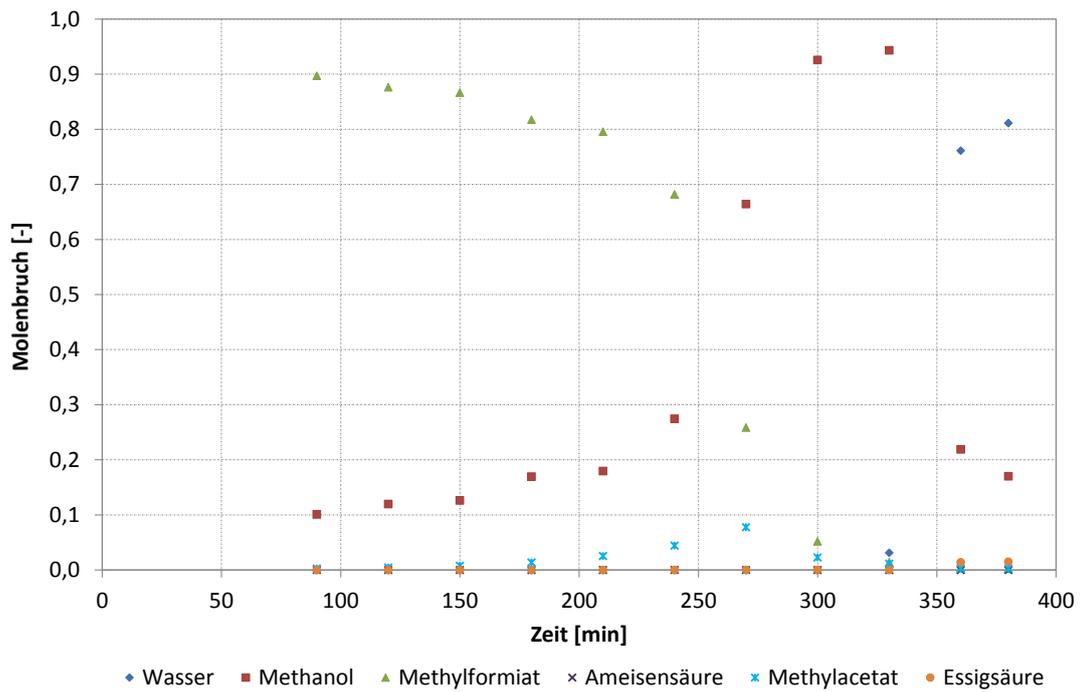


Abbildung A.10: Verlauf der Destillatzusammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck; Ausgangskonzentration: 10 Gew.% Essigsäure, 80 Gew.% Ameisensäure und 10 Gew.% Wasser, äquimolares Verhältnis von MeOH:FA=2

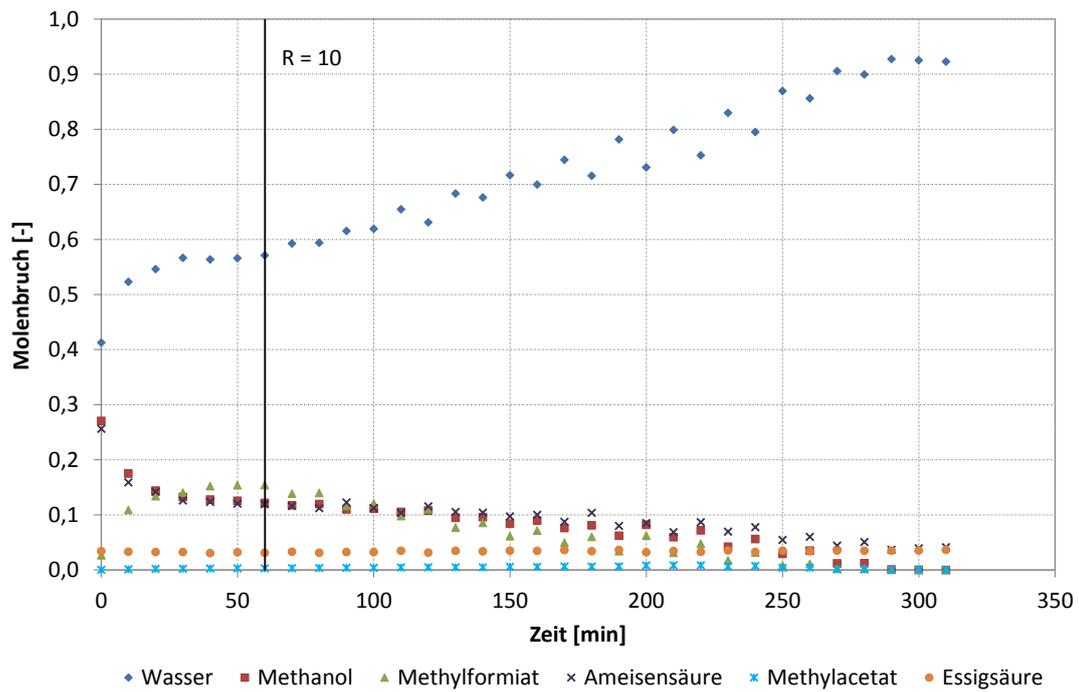


Abbildung A.11: Verlauf der Sumpfzusammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck; Ausgangskonzentration: 10 Gew.% Essigsäure, 60 Gew.% Ameisensäure und 30 Gew.% Wasser, äquimolares Verhältnis von MeOH:FA

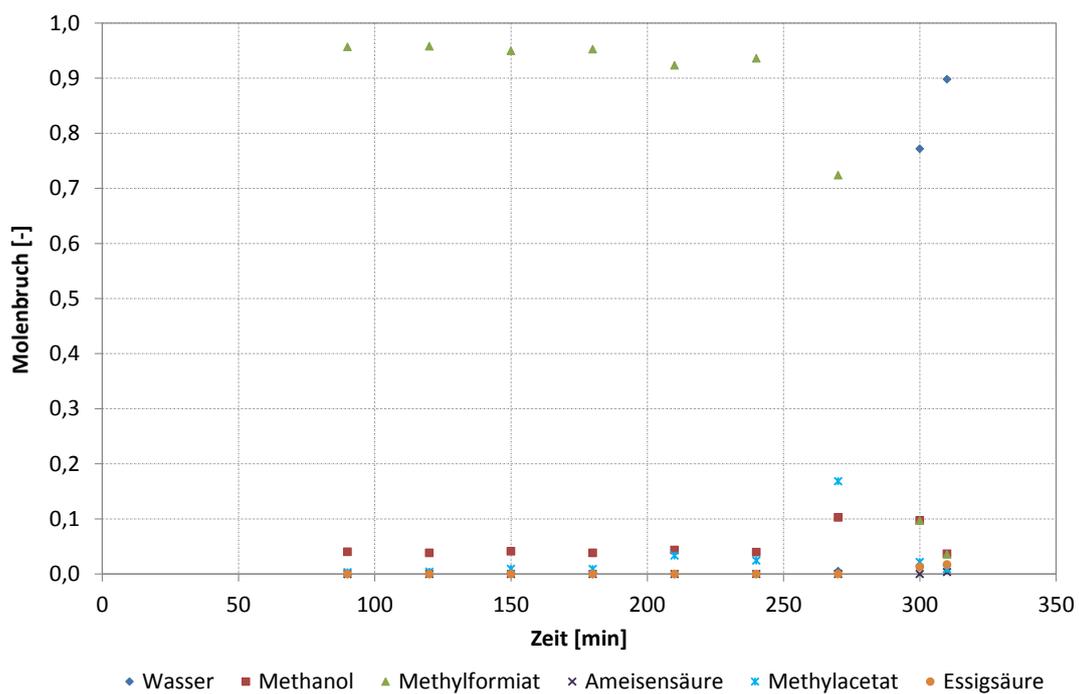


Abbildung A.12: Verlauf der Destillatzusammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck; Ausgangskonzentration: 10 Gew.% Essigsäure, 60 Gew.% Ameisensäure und 30 Gew.% Wasser, äquimolares Verhältnis von MeOH:FA

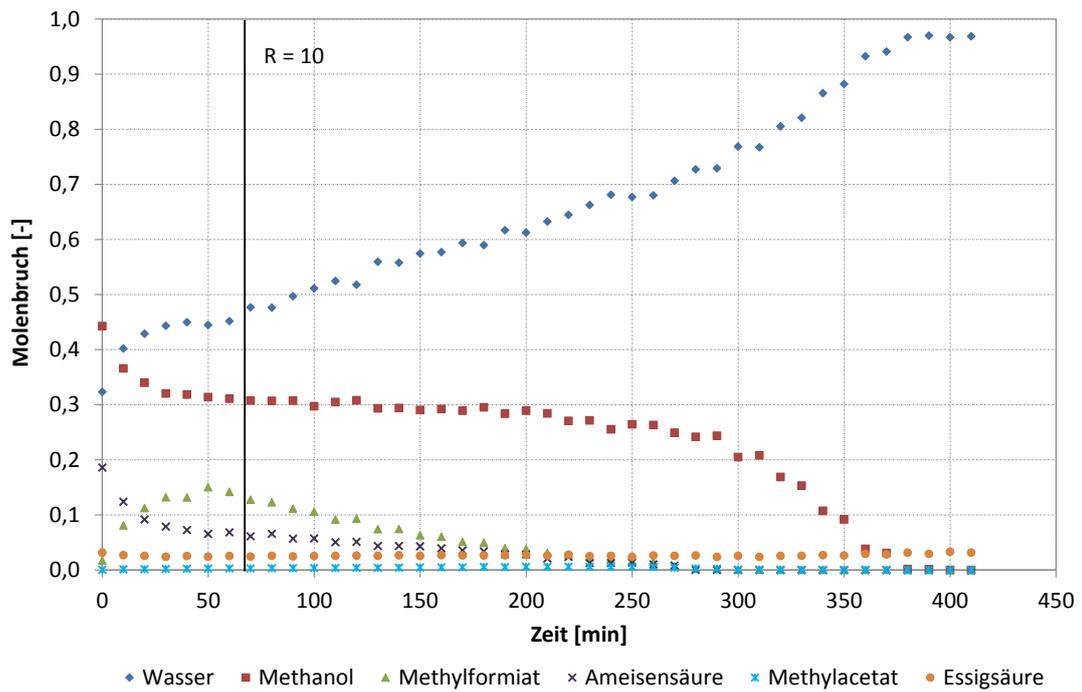


Abbildung A.13: Verlauf der Sumpfzusammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck; Ausgangskonzentration: 10 Gew.% Essigsäure, 60 Gew.% Ameisensäure und 30 Gew.% Wasser, äquimolares Verhältnis von MeOH:FA=2

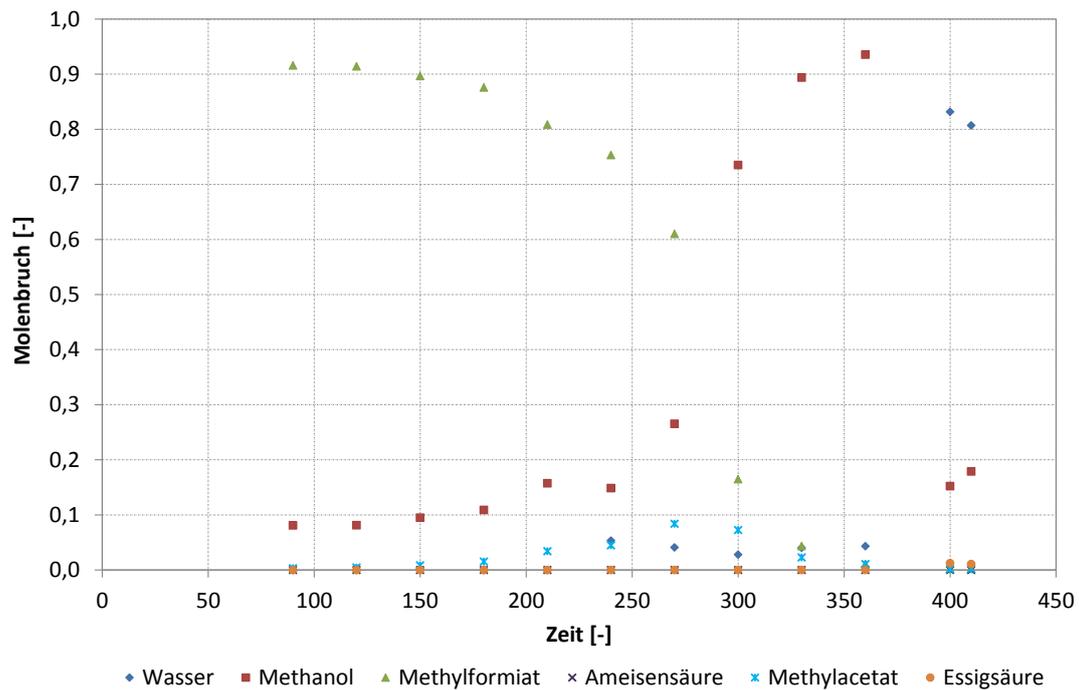


Abbildung A.14: Verlauf der Destillatzusammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck; Ausgangskonzentration: 10 Gew.% Essigsäure, 60 Gew.% Ameisensäure und 30 Gew.% Wasser, äquimolares Verhältnis von MeOH:FA=2

## B. Anhang

### B.1. Matlab®-Skripten

#### Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit

```
%experimentelle Daten vom Excel laden
clear all
expDaten=xlsread('Vergleich K7','Tabelle1','A120:E160');
T=50; %°C
expZeit=expDaten(:,1);
expX=expDaten(:,2:5);
nu=[1;-1;1;-1];
Xstart=expDaten(1,2:5)';
tspan=expZeit';
```

---

```

u=xlsread('wechselwirkungsparameter','Tabelle1','M50:Q54');
para=xlsread('wechselwirkungsparameter','Tabelle1','T50:U54');

%Startwerte der Geschwindigkeitskonstanten für Nullstellensuche
kstart=[0.001;0.00001];

options=odeset('RelTol',1e-6,'AbsTol',1e-7);
%Minimumsuche durch variieren der Geschwindigkeitskonstante mittels Nelder
%und Mead Simplex Verfahren
[k,Fehler]=fminsearch(@(var) Nullstellenaa(var,expDaten,T,u,para),kstart,
optimset('TolX',1e-7,'MaxFunEvals',1e100));

%Angepasste Geschwindigkeitskonstante
k_hin=k(1)
k_ruck=abs(k(2))
Fehler

%Modellierung mit den angepassten Geschwindigkeitskonstanten mittels
%Runge-Kutta-Verfahren
[tend,xend]=ode45(@(t,x) kinetikaa(t,x,nu,k,T,u,para),tspan,Xstart,options);

%Ausgabe in Excel
xlswrite('Modellierung AA',tend,'Tabelle1','A7');
xlswrite('Modellierung AA',xend,'Tabelle1','b7');

%Grafische Darstellung
plot(tend,xend)
hold on
plot(expZeit,expX,'x')
legend('Wasser','Methanol','Methylacetat','Essigsäure')
xlabel('Zeit [s]','fontsize',15)
ylabel('Molenbruch [-]','fontsize',15)

```

### Berechnung der Aktivitätskoeffizienten mit der UNIFAC-Methode

```

function gamma = Unifacaa(x,T,u,para)

R=para(:,1);
Q=para(:,2);
nu=[1 0 0 0;
    0 1 0 0;
    0 0 1 0;
    0 0 1 1;

```

---

```
    0 0 0 1];
r(1)=para(1,1);
r(2)=para(2,1);
r(3)=para(3,1)+para(4,1);
r(4)=para(5,1)+para(4,1);
q(1)=para(1,2);
q(2)=para(2,2);
q(3)=para(3,2)+para(4,2);
q(4)=para(5,2)+para(4,2);

%Berücksichtigung der Molekülform durch den molaren Oberflächenanteil
a=0;
for k=1:4
a=a+x(k)*r(k);
end
for k=1:4
rquer(k)=r(k)/a;
end

%Berücksichtigung der Molekülgröße durch den molaren Volumenanteil
b=0;
for k=1:4
b=b+x(k)*q(k);
end
for k=1:4
qquer(k)=q(k)/b;
end

for i=1:5
    for k=1:4
G(i,k)=nue(i,k)*Q(i);
    end
end

for i=1:5
    sum1(i)=0;
    for k=1:4
    sum1(i)=sum1(i)+G(i,k)*x(k);
    end
end

for i=1:5
```

---

```

    for m=1:5
        tau(m,i)=exp(-u(m,i)/(T+273.15));
    end
end

for j=1:4
for i=1:5
    sum2(i,j)=0;
    for m=1:5
        sum2(i,j)=sum2(i,j)+G(m,j)*tau(m,i);
    end
end
end

for i=1:5
    sum3(i)=0;
    for k=1:4
        sum3(i)=sum3(i)+sum2(i,k)*x(k);
    end
end

for j=1:4
    sum4(j)=0;
    for i=1:5
        sum4(j)=sum4(j)+(sum1(i)*sum2(i,j)/sum3(i)-G(i,j)*
            log(sum2(i,j)/sum3(i)));
    end
end

for j=1:4
    lng(j)=1-rquer(j)+log(rquer(j))+q(j)*(1-log(qquer(j))-
        10/2*(1-rquer(j)/qquer(j)+log(rquer(j)/qquer(j))))-sum4(j);
end

for j=1:4
    gamma(j)=exp(lng(j));
end

```

### Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit

```
function dx = kinetikaa(t,x,nu,k,T,u,para)
```

```
xH2O=x(1);
```

---

---

```

xMeOH=x(2);
xMA=x(3);
xAA=x(4);
k_1=k(1);
k_2=abs(k(2));

%Berechnung der Aktivitätskoeffizienten
gamma=Unifacaa(x,T,u,para);
for i=1:4
    if x(i)>0
        gamma(i)=gamma(i);
    else gamma(i)=1;
    end
end

gH2O=gamma(1);
gMeOH=gamma(2);
gMA=gamma(3);
gAA=gamma(4);

pKs=4;
K_Diss=10^(-pKs);

%Reaktionsgeschwindigkeit
for i=1:4
dx(i)= nu(i)*sqrt(K_Diss*xAA*gAA)*
    (k_1*xMeOH*gMeOH*xAA*gAA-k_2*xH2O*gH2O*xMA*gMA);
end
dx=dx';
end

```

### Berechnung der Fehlerquadratsumme

```

function Fehler=NULLstellena(var,expDaten,T,u,para)

%Die zu variierenden Parameter
k_1=(var(1));
k_2=abs(var(2));
expZeit=expDaten(:,1);
tspan=expZeit';
expX=expDaten(:,2:5);
Xstart=expX(1,:);
nu=[1;-1;1;-1];

```

---

```
options=odeset('RelTol',1e-6,'AbsTol',1e-7);

%Lösung der Differentialgleichung mittels Runge-Kutta-Verfahren
[t,xcalc]=ode45(@(t,x) kinetika(t,x,nu,var,T,u,para),
    tspan,Xstart,options);

nsample=length(tspan);
expX_AA=expDaten(:,5);
xcalc_AA=xcalc(:,4);

f=(expX_AA-xcalc_AA).^2;
Fehler=sum(f)/nsample;
end
```