



Masterarbeit

# Untersuchung der heterogen katalysierten Veresterung am Beispiel der Methylacetatsynthese

vorgelegt von:

Georg Berger

Matr.-Nr.: 0630940

Betreuerin:

Dipl.-Ing. Dr. techn. Susanne Lux

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik  
Technische Universität Graz  
Inffeldgasse 25C  
8010 Graz

Graz, September 2012

## EIDESSTATTLICHE 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

\_\_\_\_\_

(Datum)

\_\_\_\_\_

(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,

\_\_\_\_\_

(date)

\_\_\_\_\_

(signature)

# Danksagung

An dieser Stelle wird es Zeit mich bei all jenen zu bedanken, die mich durch mein Studium und durch die Erstellung dieser Masterarbeit begleitet haben.

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Matthäus Siebenhofer und dem Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik für die Möglichkeit diese Arbeit dort zu verfassen bedanken. Ein weiteres herzliches Dankeschön geht an meine Betreuer Frau Dr. Susanne Lux und Herrn Dipl.-Ing. Thomas Winkler. Sie standen mir im Labor, bei allen Berechnungen und Interpretationen und bei der Erstellung der Arbeit jederzeit mit Rat und Tat zur Seite. Aber auch allen Anderen, die während meiner Zeit als Diplomand am Institut gearbeitet haben, möchte ich für die lustigen Kaffeepausen und das angenehme Arbeitsklima danken.

Meinen Freunden und Kollegen möchte ich an dieser Stelle ebenfalls danken. Sie waren immer da, egal ob es ums Lernen oder um die Ablenkung vom Unialltag ging. Ein besonderer Dank geht an meine Freundin Michaela. Wir haben fast das gesamte Studium zusammen bewältigt und auch privat wickelte sie nie von meiner Seite und unterstützte mich wo sie nur konnte.

Ein besonderes Dankeschön geht an meine Familie, dafür dass sie es mir ermöglicht hat diese Studium zu absolvieren und mich immer wieder aufs neue motivierten.

Dankeschön!

# Kurzfassung

Die Bildung azeotroper Mischungen stellt eine schwierige Trennaufgabe in der chemischen Industrie dar. Als Leitbeispiel für solche Prozesse kann die Synthese von Methylacetat durch Veresterung von Essigsäure mit Methanol betrachtet werden. Methylacetat bildet sowohl mit Methanol als auch mit Wasser Tiefsiedeazeotrope.

In diesem Forschungsprojekt wurde die heterogen katalysierte Veresterung als Verfahren zur Herstellung von Methylacetat näher untersucht. Als Katalysator wurde das stark saure Ionenaustauscherharz Amberlyst 15<sup>TM</sup> verwendet. Es sollte der Einfluss der Faktoren Rührerdrehzahl, Katalysatormasse, Temperatur, Größe der Katalysatorpartikel und anfängliche Zusammensetzung der Reaktionsmischung auf die Kinetik des Systems vermessen und modelliert werden. Die Untersuchung der Adsorptionsvorgänge am Katalysator bildete den zweiten Schwerpunkt der Arbeit. Dabei wurden zum einen die Konzentrationsänderungen bei der Adsorption aus binären, nicht reaktiven Mischungen und zum anderen die auftretenden Wärmetönungen bei der Reinstoffadsorption untersucht. Die Möglichkeit der Verschaltung der Synthesereaktion mit einer Abtrennung von Wasser durch das Membranverfahren Pervaporation wird ebenfalls geprüft. Anhand dieser Ergebnisse sollten die grundlegenden Vorgänge im System diskutiert und eine Basis für weitere Forschungsprojekte geschaffen werden.

Es konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Temperatur zu einer geringfügigen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Für den Einfluss der eingesetzten Katalysatormasse konnte im vermessenen Bereich ein linearer Zusammenhang mit der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden. Bei den Versuchen mit veränderter Eduktmischung konnte beobachtet werden, dass sowohl ein Überschuss von Methanol als auch Essigsäure zu einer beschleunigten Reaktion führt. Durch Adsorptionsvorgänge ist dieses Verhalten jedoch bei einem Überschuss von Essigsäure stärker ausgeprägt. Die Adsorptionsversuche ergaben, dass Wasser aufgrund seiner hohen Polarität am stärksten an den Katalysator bindet, während Methylacetat die geringste Affinität aufweist. Methanol und Essigsäure liegen entsprechen ihrer Polaritäten dazwischen.

# Abstract

The formation of azeotropic mixtures turns out to be a challenging separation problem in chemical industries. A good example for such a process is the synthesis of methyl acetate through esterification of acetic acid with methanol. Methyl acetate forms low boiling azeotropes with both methanol and water.

In this research project the heterogeneous catalytic esterification for the production of methyl acetate was investigated. Therefor the strongly acidic ion exchanger resin Amberlyst 15<sup>TM</sup> was used. The influence of the factors stirrer speed, amount of catalyst, temperature, size distribution of the catalyst and the initial composition of the reaction mixture on the kinetics of the system were measured and modeled. The analysis of the adsorption phenomena at the catalyst's surface formed the second focus of this thesis. Changes of the molar fractions during adsorption in binary, non-reactive mixtures as well as the evolution of heat occurring in pure component adsorption have been studied. The possibility of combining the synthesis reaction with the separation of the formed products through a membrane process called pervaporation was also verified. With the help of these results the elementary processes in this system was discussed and a basis for further research projects shall be formed.

It could be shown that an increase of the temperature leads to a slightly accelerated reaction. For the influence of the applied amount of catalyst a linear correlation with the reaction speed constants could be determined in the measured region. The experiments with varied feed composition of acetic acid and methanol showed that the excess of any of these two components causes an acceleration of the reaction. Due to adsorption processes the effect is stronger with acetic acid in excess. Through the adsorption measurements water was proven to form the strongest bonds to the catalyst resin because it is the most polar component in the system. Methyl acetate, which is the least polar component in these experiments only showed minimal affinity to the catalyst. Methanol and acetic acid lie in between according to their polarities.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>vii</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>ix</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>x</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand der Technik</b>	<b>2</b>
2.1 Prozessintensivierung . . . . .	2
2.2 Herstellung von Methylacetat . . . . .	5
2.2.1 Die verwendeten Stoffe . . . . .	6
2.2.2 Veresterung . . . . .	9
2.2.3 Verfahren zur Herstellung von Methylacetat . . . . .	12
<b>3 Experimenteller Teil</b>	<b>17</b>
3.1 Analytik . . . . .	17
3.2 Adsorption . . . . .	20
3.2.1 Zeitlicher Verlauf der Adsorption . . . . .	20
3.2.2 Konzentrationsverläufe . . . . .	22
3.2.3 Wärmeentwicklung . . . . .	29
3.3 Kinetik . . . . .	33
3.3.1 Einfluss der autokatalytischen Reaktion . . . . .	33
3.3.2 Einflussparameter auf die Kinetik des Systems . . . . .	35
3.4 Kombination heterogene Katalyse und Pervaporation . . . . .	50
<b>4 Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit</b>	<b>56</b>
4.1 Die verwendeten Modelle . . . . .	56
4.2 Durchführung der Berechnung . . . . .	58
4.3 Ergebnisse der Modellierung . . . . .	59

---

<b>5 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>65</b>
<b>Literatur</b>	<b>67</b>
<b>A Messwerte und Ergebnisse</b>	<b>1</b>
A.1 Adsorption . . . . .	1
A.1.1 Adsorption aus binären Mischungen . . . . .	1
A.1.2 Zeitlicher Verlauf der Adsorption . . . . .	3
A.2 Kinetik . . . . .	3
A.2.1 Autokatalytische Reaktion . . . . .	3
A.2.2 Einflussparameter auf die Kinetik . . . . .	4
A.3 Kombination mit Pervaporation . . . . .	25
<b>B Modellierung</b>	<b>28</b>
B.1 Berechnungsroutinen in MATLAB <sup>TM</sup> . . . . .	28

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Komponenten der Prozessintensivierung . . . . .	3
2.2	Bildung von Essigsäuredimeren: li: zyklisch, re: hydriert . . . . .	6
2.3	Molekulare Struktur des Ionenaustauschers Amberlyst 15 <sup>TM</sup> . . . . .	8
2.4	Bruttoreaktionsgleichung der Bildung von Methylacetat . . . . .	9
2.5	Einfluss des Katalysators auf die Aktivierungsenergie . . . . .	10
2.6	Ablauf der heterogenen Katalyse am Beispiel einer Gasphasenreaktion .	12
2.7	Fließbild des Eastman-Kodak-Prozesses . . . . .	13
3.1	Ein typisches Chromatogramm . . . . .	18
3.2	Beispielhaftes Ergebnis einer Kalibration des Gaschromatographen . . .	19
3.3	Versuchsaufbau für die Adsorptionsmessungen . . . . .	20
3.4	Das für die Adsorptionsmessungen verwendete Rührerblatt . . . . .	21
3.5	Zeitlicher Verlauf der Adsorption von Essigsäure und Wasser . . . . .	22
3.6	Schüttelapparatur zum Waschen des Katalysatorharzes . . . . .	23
3.7	Ergebnisse der Adsorptionsmessung Essigsäure – Wasser . . . . .	26
3.8	Ergebnisse der Adsorptionsmessung Methanol – Wasser . . . . .	27
3.9	Ergebnisse der Adsorptionsmessung Methylacetat – Methanol . . . . .	27
3.10	Ergebnisse der Adsorptionsmessung Essigsäure – Methylacetat . . . . .	28
3.11	Versuchsaufbau für die Adsorptionswärmemessungen . . . . .	29
3.12	Das für die Adsorptionswärmemessungen verwendete Rührerblatt . . .	30
3.13	Versuchsaufbau für die Autokatalysemessung . . . . .	33
3.14	Detaillierte Darstellung der ersten 90 min des Autokatalyseversuchs . .	34
3.15	Einfluss Rührerdrehzahl: Molanteil Essigsäure über Versuchszeit . . . .	36
3.16	Einfluss Rührerdrehzahl: Molanteil Methylacetat über Versuchszeit . .	37
3.17	Einfluss Katalysatormasse: Molanteil Essigsäure über Versuchszeit . . .	39
3.18	Einfluss Katalysatormasse: Molanteil Methanol über Versuchszeit . . .	39
3.19	Einfluss Katalysatormasse: Molanteil Methylacetat über Versuchszeit .	40
3.20	Einfluss Katalysatormasse: Molanteil Wasser über Versuchszeit . . . . .	40



---

3.21	Einfluss Temperatur: Molanteil Essigsäure über Versuchszeit . . . . .	42
3.22	Einfluss Temperatur: Molanteil Methylacetat über Versuchszeit . . . . .	42
3.23	Verteilungssummenkurve des verwendeten Katalysators Amberlyst 15 <sup>TM</sup>	43
3.24	Der verwendete Siebturm . . . . .	44
3.25	Die durch Siebung gewonnenen Fraktionen . . . . .	44
3.26	Einfluss Korngröße: Molanteil Essigsäure über Versuchszeit . . . . .	45
3.27	Einfluss Korngröße: Molanteil Methylacetat über Versuchszeit . . . . .	46
3.28	Einfluss Mischung: Molanteil Essigsäure über Versuchszeit . . . . .	47
3.29	Einfluss Mischung: Molanteil Methanol über Versuchszeit . . . . .	47
3.30	Einfluss Mischung: Molanteil Methylacetat über Versuchszeit . . . . .	49
3.31	Einfluss Mischung: Molanteil Wasser über Versuchszeit . . . . .	49
3.32	Schematischer Ablauf der Pervaporation . . . . .	50
3.33	Fließbild der verwendeten Pervaporationsanlage . . . . .	51
3.34	Pervaporationsanlage mit Reaktionsgefäß . . . . .	52
3.35	Ergebnis Pervaporation: Molanteil Essigsäure über Versuchszeit . . . . .	54
3.36	Ergebnis Pervaporation: Molanteil Methylacetat über Versuchszeit . . . . .	54
3.37	Permeatfluss und Zusammensetzung . . . . .	55
4.1	Entscheidungsbaum thermodynamische Methode . . . . .	57
4.2	Ergebnis der Modellierung Drehzahleinfluss 50 U/min . . . . .	59
4.3	Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Katalysatormasse	61
4.4	Arrhenius-Diagramm für Hin- und Rückreaktion . . . . .	62
4.5	Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Eduktmischung .	64

# Tabellenverzeichnis

2.1	Physikalische Eigenschaften von Essigsäure . . . . .	6
2.2	Physikalische Eigenschaften von Methanol . . . . .	7
2.3	Physikalische Eigenschaften von Methylacetat . . . . .	7
2.4	Physikalische Eigenschaften von Wasser . . . . .	8
2.5	Physikalische Eigenschaften von Amberlyst 15 <sup>TM</sup> . . . . .	9
3.1	Analysenparameter Gaschromatographie . . . . .	18
3.2	Mögliche binäre Gemische . . . . .	23
3.3	Berechnete Einwaagen für den Adsorptionsversuch mit H <sub>2</sub> O – HOAc . .	24
3.4	Ergebnisse der Adsorptionswärmemessungen . . . . .	31
3.5	Berechnete Wärmemengen für die Reinstoffadsorption . . . . .	31
3.6	Probenahmeintervalle der durchgeführten Kinetikversuche . . . . .	35
3.7	Versuchsparameter Rührerdrehzahl . . . . .	36
3.8	Versuchsparameter Katalysatormasse . . . . .	38
3.9	Versuchsparameter Temperatur . . . . .	41
3.10	Versuchsparameter Korngrößenverteilung . . . . .	44
3.11	Versuchsparameter Ausgangsmischung . . . . .	46
3.12	Versuchsparameter ohne Membran . . . . .	52
3.13	Versuchsparameter mit Membran . . . . .	53
4.1	Die verwendeten Parameter für das Aktivitätskoeffizientenmodell NRTL	58
4.2	Geschwindigkeitskonstanten Einfluss Rührerdrehzahl . . . . .	60
4.3	Geschwindigkeitskonstanten Einfluss Katalysatormasse . . . . .	60
4.4	Geschwindigkeitskonstanten Einfluss Temperatur . . . . .	62
4.5	Parameter der Arrhenius Gleichung für Hin- und Rückreaktion . . . . .	63
4.6	Geschwindigkeitskonstanten Einfluss Korngröße des Katalysators . . . .	63
4.7	Geschwindigkeitskonstanten Einfluss Eduktmischung . . . . .	63

# Abkürzungsverzeichnis

## lateinische und griechische Symbole

$a$	Aktivität	
$c_p$	spezifische Wärmekapazität ( $p = const.$ )	[kJ/(kg K)]
$d_p$	Partikeldurchmesser	[ $\mu\text{m}$ ]
$E_a$	Aktivierungsenergie	[kJ/mol]
$G_{i,j}$	Wechselwirkungsparameter NRTL	
$\Delta g_{i,j}$	Wechselwirkungsenergieparameter NRTL	
$k$	Geschwindigkeitskonstante der beschriebenen Reaktion	[mol/(min g <sub>Kat</sub> )]
$k_0$	Stoßfaktor in der Arrheniusgleichung	[mol/(min g <sub>Kat</sub> )]
$k_1, k_2$	Parameter der Freundlich-Isotherme	
$K$	Gleichgewichtskonstante einer Reaktion	
$m$	Masse	[g], [kg]
$M$	molare Masse	[g/mol]
$n$	Drehzahl des Rührers	[U/min]
$n$	Molmenge	[mol]
$n^S$	am Katalysator adsorbierte Molmenge	[mol]
$Q$	Wärmemenge	[kJ]
$Q_3$	Massenverteilungssumme	
$r$	äquivalente Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/(min g <sub>Kat</sub> )]
$R$	Allgemeine Gaskonstante	8,314 J/(mol K)
$T$	Temperatur	[K], [°C]
$V$	Volumen	[ml]
$w$	Massenanteil	
$x$	Molanteil	
$\alpha, \beta$	Parameter der Freundlich-Isotherme	
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient	

---

$\Delta$	Differenz	
$\rho$	Dichte	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\nu$	stöchiometrischer Koeffizient	
$\tau_{i,j}$	Wechselwirkungsparameter NRTL	

**tiefgestellte Indizes**

0	Ausgangszustand
ads	adsorbiert
approx	approximiert, angenähert
calc	berechnet
fl	der Flüssigkeit
ges	gesamt
H <sub>2</sub> O	Wasser
hin	Hinreaktion
HOAc	Essigsäure
i, j	Komponentenindizes
i	Fortlaufender Index
i	Unterscheidung Hin- und Rückreaktion
Kat	des Katalysators
l	nach der Adsorption in der Flüssigphase
MeOAc	Methylacetat
MeOH	Methanol
mess	gemessen
Pervap	Pervaporation
rel	relativ
rück	Rückreaktion
spez	spezifisch

**Abkürzungen**

Anz	Anzahl
GC	Gaschromatograph
H <sub>2</sub> O	Wasser
HOAc	Essigsäure
MeOAc	Methylacetat
MeOH	Methanol

mol %	Molprozent
NRTL	<b>N</b> on- <b>R</b> andom- <b>T</b> wo- <b>L</b> iquid-Modell
gew %	Gewichtsprozent
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

# 1 Einleitung

In der chemischen Industrie wächst das Bestreben neue Prozesse kleiner, sicherer, energieeffizienter und billiger zu machen. In diesem Zusammenhang hat sich die Prozessintensivierung als eigenständige Disziplin entwickelt. Dabei geht es um das verstärkte Denken in Funktionen. Auf diesem Weg können beispielsweise Verfahrensschritte, die bisher in getrennten Apparaten durchgeführt wurden, in einem kombiniert werden.

Von besonderem Interesse sind dabei Verfahren bei welchen beispielsweise eine Reaktion mit der Abtrennung der Produkte gekoppelt wird, um so den Umsatz zu erhöhen. Dies kann zum einen in einer Reaktivrektifikation durchgeführt werden, aber auch das Membranverfahren Pervaporation stellt eine interessante Alternative dar. Membranreaktoren, als Kombination von Reaktion und Trennung in einem Apparat, sind von sehr großem Interesse in der aktuellen Forschung.

In dieser Arbeit wird die Synthese von Methylacetat durch die heterogen katalysierte Veresterung von Essigsäure mit Methanol untersucht. Dieses Stoffsystem wurde aufgrund seiner thermodynamischen Eigenschaften und wirtschaftlichen Bedeutung ausgewählt. Methylacetat ist ein häufig eingesetztes Produkt, welches vor allem in der Herstellung von schnell trocknenden Lacken und Klebstoffen Verwendung findet. Bei seiner Herstellung entstehen zwei Tiefsiedeazeotrope (MeOH – MeOAc bei ca. 15 gew % MeOH sowie MeOAc – H<sub>2</sub>O bei ca. 3,5 gew % H<sub>2</sub>O), die auf konventionellem Wege nur schwer zu trennen sind.

In den durchgeführten Versuchen wurde das Adsorptionsverhalten des Katalysators Amberlyst 15<sup>TM</sup> und die Reaktionskinetik in Abhängigkeit verschiedener Faktoren wie Temperatur, Katalysatormasse und Reaktionsgemisch untersucht. Dies soll ein Grundverständnis für die ablaufenden Vorgänge schaffen, sodass in weiteren Arbeiten an der Kopplung mit der Pervaporation zur selektiven Abtrennung des gebildeten Wassers gearbeitet werden kann.

## 2 Stand der Technik

In diesem Abschnitt sollen kurz die Grundbegriffe dieser Arbeit erläutert werden. Zu Beginn wird erklärt, was man unter Prozessintensivierung versteht. Anschließend werden die zur Methylacetatherstellung verwendeten Verfahren beschrieben, sowohl die momentan großtechnisch eingesetzten, als auch jene die aktuell erforscht werden.

### 2.1 Prozessintensivierung

In der Entwicklung neuer Prozesse und Anlagen wird zunehmend ein Weg eingeschlagen, der über die „traditionelle“ Verfahrenstechnik hinaus geht. Dies könnte zu einem völlig neuen Anlagenkonzept mit

- kleineren
- sichereren
- energieeffizienteren
- umweltfreundlicheren

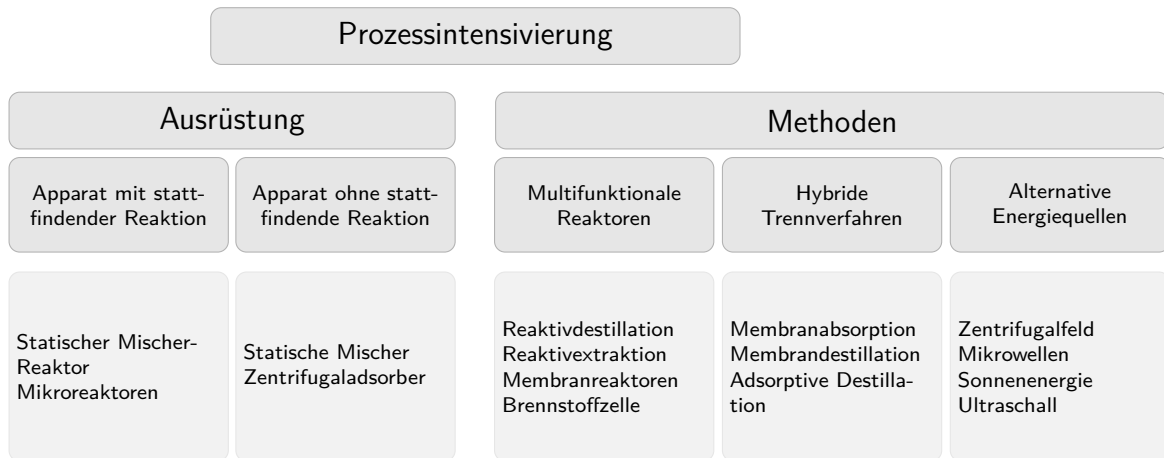
Prozessen führen. In diesem Zusammenhang gewinnt die Prozessintensivierung immer mehr an Bedeutung.[1]

Die Definition, was nun alles unter die Bezeichnung Prozessintensivierung fällt, hat sich im Laufe der Jahre immer wieder verändert.

Bei der ersten internationalen Konferenz zum Thema Prozessintensivierung wird von Ramshaw die dramatische Reduktion der Anlagengröße bei gleichbleibendem Produktionsergebnis als oberstes Ziel definiert. Er spricht dabei von einer Reduktion um den Faktor 100 oder mehr, was durchaus schwierig zu erreichen ist.[1]

Es ist allerdings nicht sinnvoll, die Definition nur auf die Verringerung der Anlagengröße zu reduzieren, da diese nur einer der gewünschten Effekte ist. Besser wäre es, all jene Bemühungen in der Entwicklung neuer Technologien als Prozessintensivierung zu bezeichnen, die Verfahren hervorbringen, die den aktuell eingesetzten entscheidend überlegen sind. Diese Überlegenheit kann sich durch verringerte Equipmentgröße, ge-

ringeren Energiekonsum oder geringeres Abfallaufkommen äußern, wodurch der neue Prozess billiger und nachhaltiger ist.[1]



**Abbildung 2.1:** Komponenten der Prozessintensivierung [1]

Die Prozessintensivierung kann auch als ganzheitlicher Ansatz gesehen werden, der nicht nur auf den zu entwickelnden Prozess selbst beschränkt ist. Dabei werden ausgehend von den wirtschaftlichen (Rohstoffversorgung etc.) und gesetzlichen Rahmenbedingungen innovative Technologien abgeleitet und anhand betriebswirtschaftlicher Größen evaluiert. Dies soll dann wiederum zu besseren, saubereren und billigeren Prozessen führen. Dabei können auch Verfahren entstehen durch die es möglich wird, bisher nicht herstellbare Produkte zu gewinnen und so neue Märkte zu erschließen.[2]

Wie Abbildung 2.1 zeigt, kann man bei der Prozessintensivierung zwei große Teilbereiche unterscheiden. Der eine beschäftigt sich mit der verwendeten Ausrüstung, der andere mit den verwendeten Methoden. Die Grenzen zwischen diesen Bereichen sind allerdings als fließend zu betrachten, da neue Methoden unter Umständen auch neues Equipment erfordern.[1]

Bei prozessintensivierender Ausrüstung sollen die verschiedenen Limitierungen der klassischen Apparate durch konstruktive Maßnahmen umgangen werden. Zu diesen Limitierungen zählen der Wärme- und Stoffübergang sowie die Kinetik einer eventuell ablaufenden chemischen Reaktion. Statische Mischer und Mikroreaktoren sind gute Beispiele für solche Apparate.[1]

**Statische Mischer** ermöglichen trotz kompakter Bauweise energieeffizientes Mischen.

Sie sind jedoch sehr anfällig für Verstopfungen, wenn das durchströmende Medium feste Bestandteile hat. Im Fall von partikulären Katalysatoren kann dieses



Problem durch sogenannte Katapakts<sup>TM</sup> gelöst werden. Dies sind mit Katalysator beladene, strukturierte Packungen, die somit für gute Durchmischung bei gleichzeitiger katalytischer Aktivität sorgen.

**Mikroreaktoren** sind Apparate mit charakteristischen Längen von nur einigen Mikrometern. Dadurch besitzen sie eine sehr günstige Oberfläche zu Volumen Verhältnis, was zu sehr guten Wärme- und Stoffaustauschparametern führt. Dadurch können beispielsweise sehr exotherme Reaktionen isotherm durchgeführt werden. Auch für die Verarbeitung von toxischen oder explosiven Stoffen sind Mikroreaktoren gut einsetzbar.

Die prozessintensivierenden Methoden unterscheiden sich von den konventionellen durch das verstärkte Denken in Funktionen. Dadurch wird es möglich mehrere Grundoperationen in einem Apparat gemeinsam durchzuführen. Es können somit auch andere, bisher nicht in dieser Form genutzte Energiequellen, in einem neuen Prozess sinnvoll eingesetzt werden. Wie aus Abbildung 2.1 hervorgeht, können die meisten prozessintensivierenden Methoden in drei Gruppen eingeteilt werden.[1, 3]

**Multifunktionale Reaktoren** kombinieren die ablaufende Reaktion mit mindestens einer weiteren Grundoperation (Funktion), die normalerweise in einem separaten Apparat durchgeführt würde. Dadurch kann der chemische Umsatz der Gleichgewichtsreaktion gesteigert werden. Ein sehr bekannter Vertreter dieser Gruppe ist die Reaktivdestillation. Dabei findet in der Kolonne die chemische Umwandlung, möglicherweise unterstützt durch einen Katalysator, statt. Zeitgleich werden die Reaktionsprodukte destillativ aufgetrennt, wodurch es zu einer Gleichgewichtsverschiebung und somit zu einem höheren Umsatz kommt.

In diesem Feld rückt auch der Einsatz von Membranen immer stärker in den wissenschaftlichen Fokus. Die Membran kann dabei unterschiedliche Funktionen haben. Sie kann wie die Destillation eine Trennung der Reaktionsprodukte bewirken, wodurch der Umsatz gesteigert wird, sie kann aber auch Katalysatorpartikel abscheiden oder selbst katalytisch aktiv sein. Im Moment gibt es aufgrund des noch relativ hohen Preises, der geringen Permeabilität und der thermischen und mechanischen Empfindlichkeit der Membranmodule keine großindustriellen Anwendungen.

**Hybride Trennverfahren** bezeichnen meist die Kombination eines konventionellen Trennverfahrens mit einem Membrantrennschritt. Ein Beispiel dafür ist die Membrandestillation. Dabei soll eine Komponente einer Mischung dampfförmig durch die poröse Membran hindurch treten um danach wieder kondensiert zu werden. Triebkraft ist dabei ein Temperaturgefälle über die Membran. Vorteile dieser Methode sind das vollständige Abscheiden von Ionen, Makromolekülen und sonstigen nicht flüchtigen Substanzen, der geringere Arbeitsdruck über die Membran, weniger Membranverstopfung aufgrund der relativ großen Poren und möglicherweise niedrigere Arbeitstemperaturen als bei normalen Verdampfungsprozessen. Dadurch ist es möglich auch temperatursensible Stoffe zu behandeln.

**Verwendung alternativer Energien** in Prozessen kann ebenfalls zur Prozessintensivierung beitragen. Beispiele dafür sind die Verwendung von rotierenden Apparaten um durch das so erhaltene stärkere Schwerfeld intensiveren Kontakt zwischen zwei Phasen herstellen zu können (beispielsweise in der Absorption). Daneben kann auch Ultraschall als Quelle für Energie genutzt werden. Auf diese Weise ist es möglich kleinste Bläschen in einer Flüssigkeit zu erzeugen, die als hochenergetische Mikroreaktoren genutzt werden können. Beim Kollaps dieser Blasen wird lokal sehr viel Energie freigesetzt, die für eine Reaktion genutzt werden kann.

Auch der Einsatz von Sonnenenergie, elektrischen Feldern oder Mikrowellen wird untersucht und liefert bereits interessante Ergebnisse.

## 2.2 Herstellung von Methylacetat

In diesem Kapitel wird näher auf die Synthese von Methylacetat eingegangen. Den Anfang bildet eine Auflistung der beteiligten Komponenten mit ihren physikalischen Eigenschaften und Besonderheiten. Danach folgt eine detailliertere Beschreibung der eigentlichen Reaktion mit den Möglichkeiten diese zu beeinflussen. Anschließend sollen einige Verfahren aufgezählt und beschrieben werden, mit denen die Synthese von Methylacetat umgesetzt werden kann. Dabei werden sowohl das aktuell kommerziell eingesetzte Eastman-Kodak-Verfahren, als auch andere, noch in der Forschung befindliche Prozesse behandelt.

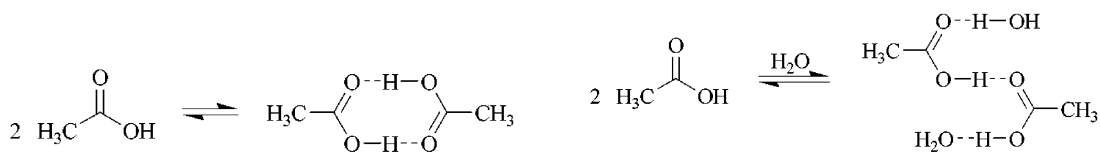
## 2.2.1 Die verwendeten Stoffe

### Essigsäure

Sie wurde bereits vor über 5000 Jahren in verdünnter Form durch Fermentation von Wein hergestellt. Der größte Teil der jährlichen Produktion ( $7 \cdot 10^6$  t/a [4]) fließt in die Herstellung von Vinylacetat und Essigsäureanhydrid.

Essigsäure ist eine klare, farblose, ätzende Flüssigkeit mit einem stechenden Geruch. Ihre Polarität liegt zwischen jenen von Methanol und Methylacetat. In hochkonzentrierter Form (Eisessig) ist sie sehr hygroskopisch und bereits geringe Mengen an aufgenommenem Wasser verringern den Gefrierpunkt deutlich.

In der flüssigen Phase besteht immer ein Gleichgewicht zwischen Essigsäure als Monomer, als zyklisches und als hydriertes Dimer. In Abbildung 2.2 sind die beiden Dimerisierungsreaktionen schematisch dargestellt, die gestrichelten Linien symbolisieren Wasserstoffbrückenbindungen. Dieses Gleichgewicht kann durch die Essigsäurekonzentration und die Temperatur beeinflusst werden. Oberhalb einer Konzentration von 95 gew % liegt der Hauptanteil als zyklisches Dimer vor. In Tabelle 2.1 sind die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Essigsäure aufgelistet.[3, 5]



**Abbildung 2.2:** Bildung von Essigsäuredimeren: li: zyklisch, re: hydriert [4]

**Tabelle 2.1:** Physikalische Eigenschaften von Essigsäure [3, 5]

Summenformel	$C_2H_4O_2$
Molekulargewicht	60,05 g/mol
Atmosphärischer Siedepunkt	117,9 °C
Dichte bei 20 °C	1,05 g/cm <sup>3</sup>

### Methanol

Es ist einer der wichtigsten Rohstoffe in der chemischen Industrie. Ungefähr 85 % der weltweiten Produktion werden entweder als Ausgangsstoff oder Lösemittel für chemische Synthesen genutzt.

Methanol ist eine farblose und neutrale Flüssigkeit. Seine Polarität liegt unter jener des Wassers. Es ist mit Wasser, Alkoholen, Estern und den meisten anderen organischen Lösemitteln mischbar. Tabelle 2.2 zeigt die wichtigsten Eigenschaften von Methanol.[3, 4]

**Tabelle 2.2:** Physikalische Eigenschaften von Methanol [3, 4]

Summenformel	CH <sub>4</sub> O
Molekulargewicht	32,04 g/mol
Atmosphärischer Siedepunkt	64,7 °C
Dichte bei 20 °C	0,79 g/cm <sup>3</sup>

### Methylacetat

Methylacetat ist eine farblose Flüssigkeit mit angenehmem Geruch. Es hat die geringste Polarität der in diesen Versuchen verwendeten Stoffe. Mit 57,0 °C weist Methylacetat den niedrigsten Siedepunkt aller organischen Acetate auf. Daher wird es dort angewendet, wo ein rasches Verdunsten des Lösemittels erforderlich ist. Beispiele dafür sind die Herstellung von Nitrozellulose und Essigsäureanhydrid.

Eine Eigenschaft des Methylacetats hat sehr große Auswirkung auf seine Herstellung durch Esterifizierung von Essigsäure und Methanol: Es bildet sowohl mit dem Edukt Methanol, als auch mit dem Nebenprodukt Wasser je ein Tiefsiedeazeotrop. In Tabelle 2.3 sind einige Eigenschaften von Methylacetat zusammengefasst.[3, 5]

**Tabelle 2.3:** Physikalische Eigenschaften von Methylacetat [3, 5]

Summenformel	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
Molekulargewicht	74,1 g/mol
Atmosphärischer Siedepunkt	57,0 °C
Dichte bei 20 °C	0,93 g/cm <sup>3</sup>
<b>Bildet Azeotrope mit</b>	
Wasser	3,5 gew % Wasser    Siedepunkt: 56,5 °C
Methanol	19 gew % Methanol    Siedepunkt: 54,0 °C

### Wasser

Wasser ist eine klare, geruchs- und geschmacklose Flüssigkeit, die in dickeren Schichten bläulich schimmert. In den hier durchgeführten Versuchen ist es der Stoff mit der

höchsten Polarität. Es hat sehr große Bedeutung in allen biologischen Vorgängen und auch in der Industrie wird es sehr vielfältig eingesetzt, beispielsweise als Rohstoff, als Wärmeübertragungsmedium, zum Reinigen etc. Tabelle 2.4 zeigt die wichtigsten Eigenschaften des Wassers.[3]

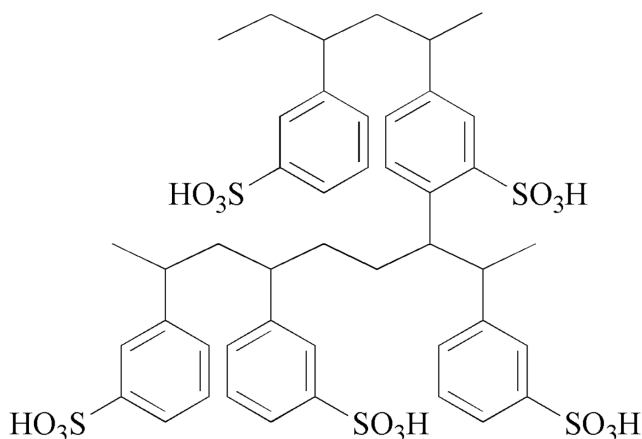
**Tabelle 2.4:** Physikalische Eigenschaften von Wasser [3]

Summenformel	H <sub>2</sub> O
Molekulargewicht	18,02 g/mol
Atmosphärischer Siedepunkt	100 °C
Dichte bei 20 °C	0,9958 g/cm <sup>3</sup>

### Ionenaustauscher Amberlyst 15<sup>TM</sup>

Amberlyst 15<sup>TM</sup> ist ein stark saures, makroporöses Harz und liegt als kleine Kügelchen vor. Der Grundkörper besteht aus einem quervernetzten Styrol-Divinylbenzol-Copolymer. Das zugesetzte Divinylbenzol erfüllt dabei die Aufgabe des Quervernetzers. Dadurch erhält man ein komplett unlösliches, stabiles Polymer.

Das an sich inerte Harz erhält durch eine Behandlung mit konzentrierter Schwefel- oder Chlorschwefelsäure katalytisch aktive Sulphonsäuregruppen. In Abbildung 2.3 ist der molekulare Aufbau des Harzes dargestellt. In Tabelle 2.5 sind die wichtigsten Eigenschaften aufgelistet.[6, 7]



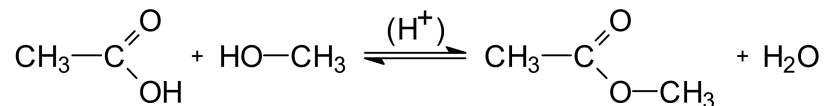
**Abbildung 2.3:** Molekulare Struktur des Ionenaustauschers Amberlyst 15<sup>TM</sup> [7]

**Tabelle 2.5:** Physikalische Eigenschaften von Amberlyst 15<sup>TM</sup> [6, 7]

Konzentration aktiver Stellen	4,7 eq/kg
Mittlerer Korndurchmesser	0,600 - 0,850 mm
Innere Oberfläche	53 m <sup>2</sup> /g
Mittlerer Porendurchmesser	300 Å
Porenvolumen	0,40 cm <sup>3</sup> /g

### 2.2.2 Veresterung

Die einfachste und am weitesten verbreitete Möglichkeit eine Veresterung umzusetzen ist die Reaktion der konzentrierten Carbonsäure mit dem konzentrierten Alkohol. Für den Fall der Bildung von Methylacetat ist dies, wie bereits erwähnt, die Reaktion von Methanol mit Essigsäure. Die Bruttoreaktionsgleichung dieser Reaktion ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt.

**Abbildung 2.4:** Bruttoreaktionsgleichung der Bildung von Methylacetat

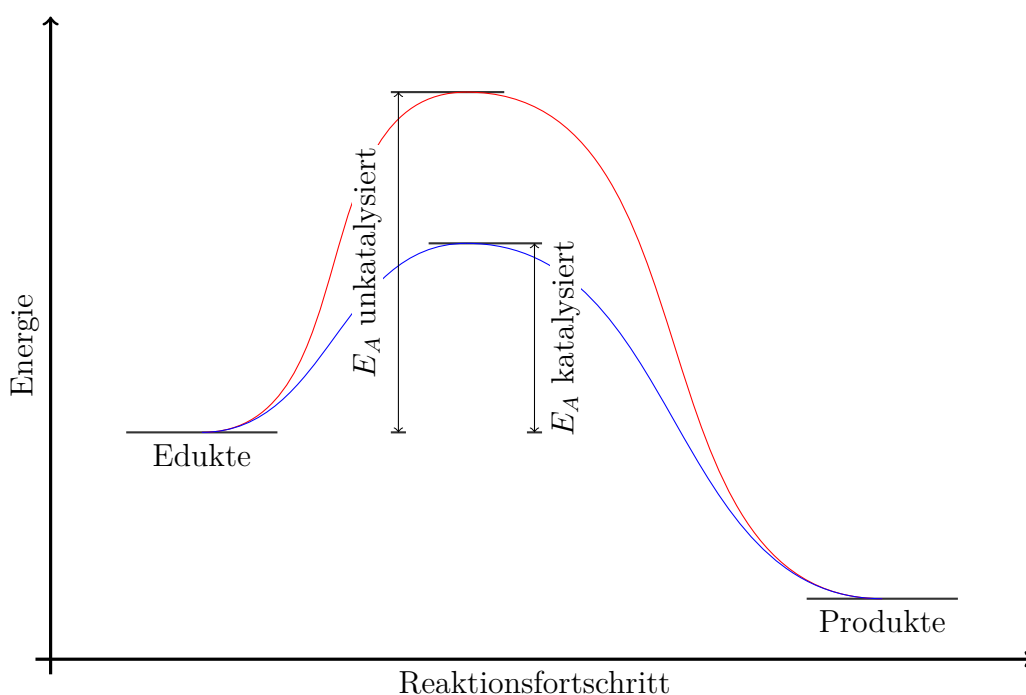
Bei dieser Reaktion stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Veresterung (Hinreaktion) und Hydrolyse des Esters (Rückreaktion) ein. Dieses kann über die Gleichgewichtskonstante aus dem Massenwirkungsgesetz formuliert werden (siehe Gleichung (2.1)). Dafür werden die Aktivitäten der einzelnen Spezies verwendet. Diese können beispielsweise über ein Aktivitätskoeffizientenmodell (Wilson, NRTL, UNIQUAC etc.) für jeden Stoff berechnet werden. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion ist eine weitere Möglichkeit die Gleichgewichtskonstante zu bestimmen.

$$K_{\text{Veresterung}} = \frac{a_{\text{MeOAc}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{HOAc}} \cdot a_{\text{MeOH}}} = \frac{k_{\text{hin}}}{k_{\text{rück}}} \quad (2.1)$$

Im industriellen Einsatz möchte man das Gleichgewicht so weit wie möglich auf die Seite der Produkte verschieben um viel Methylacetat zu erhalten. Dies ist nach dem Prinzip von Le Chatelier<sup>1</sup> entweder durch das Entfernen von mindestens einem Produkt, oder durch eine relative Erhöhung der Konzentration der Edukte möglich. Vollständige Umsetzung zu Methylacetat ist jedoch nur durch das Entfernen eines oder beider Produkte zu erreichen.

<sup>1</sup>Prinzip des kleinsten Zwangs

Die Geschwindigkeit mit der eine Veresterung abläuft hängt sehr stark von den beiden Reaktionspartnern ab. Je kleiner und unverzweigter die Moleküle sind, desto einfacher lässt sich die Veresterung durchführen. Die Bildung von Methylacetat läuft ohne zugesetztem Katalysator sehr langsam ab. Ein äquimolares Gemisch aus Methanol und Essigsäure erreicht bei 40 °C auch nach 49 Tagen noch nicht das Reaktionsgleichgewicht (vgl. [8]). Durch den Zusatz eines sauren Katalysators kann dies jedoch um ein Vielfaches beschleunigt werden. Die Reaktion folgt dabei dem inversen  $A_{ac}2$ -Mechanismus<sup>2</sup>. Dabei wird zunächst ein Proton ( $H^+$ ) an die  $C=O$  Doppelbindung der Carbonsäure addiert, wodurch ein Carbokation gebildet wird. Dieses wird in weiterer Folge vom nukleophilen Alkohol angegriffen und nach einigen Schritten erhält man den Ester unter Abspaltung von Wasser.



**Abbildung 2.5:** Einfluss des Katalysators auf die Aktivierungsenergie  $E_A$  [3]

Um nun die Reaktion schneller ablaufen zu lassen, bedient man sich eines Katalysators. Dieser greift in den Reaktionsmechanismus ein ohne selbst verbraucht zu werden. Dabei werden im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion, energetisch günstigere, aktivierte Zwischenstufen gebildet, wodurch die benötigte Aktivierungsenergie sinkt und die Reaktionsgeschwindigkeit steigt. Dies ist in Abbildung 2.5 schematisch

<sup>2</sup>„A“ steht dabei für säure-katalysiert (*acid-catalyzed*), „ac“ für Acyl-Sauerstoff-Spaltung und „2“ für eine bimolekulare Reaktion.

dargestellt. Es ist zu beachten, dass durch den Einsatz des Katalysators nur die Kinetik einer Reaktion beeinflusst werden kann, nicht aber die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts.[3]

Je nachdem, ob ein Katalysator im gleichen Aggregatzustand wie das Reaktionsgemisch vorliegt oder nicht, unterscheidet man die *homogene* und die *heterogene* Katalyse.[3, 9]

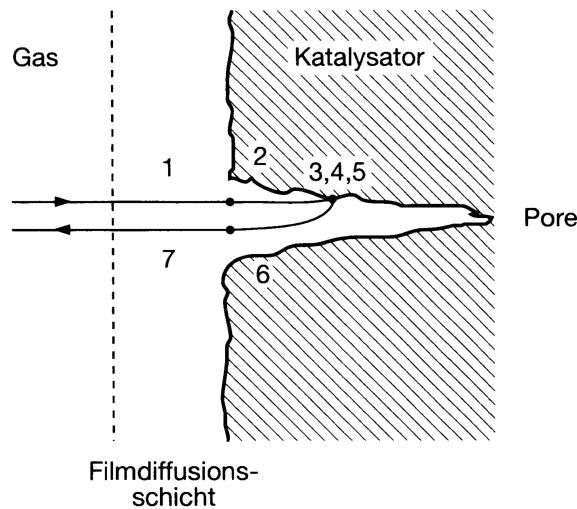
**Homogene Katalyse** bezeichnet einen katalytischen Vorgang, bei dem der Katalysator und das Reaktionsgemisch den gleichen Aggregatzustand aufweisen. Durch die homogene Verteilung des Katalysators zeigt dieser eine sehr hohe Aktivität bezogen auf die eingesetzte Menge. Ein großes Problem kann jedoch die Abtrennung nach erfolgter Reaktion sein. Beispiele für homogene Katalysatoren in der Synthese von Methylacetat sind starke, mineralische Säuren wie Schwefel- oder Phosphorsäure.

**Heterogene Katalyse** hat ein weites Anwendungsspektrum in der gesamten chemischen Industrie. Im Gegensatz zur homogenen Katalyse liegen hier der Katalysator und das Reaktionsgemisch in unterschiedlichen Aggregatzuständen vor. Dies macht die einfache Abtrennung des Katalysators, beispielsweise durch Filtration, möglich. Bei der heterogenen Katalyse treten Stoffaustausch und Reaktion immer gekoppelt auf. Man unterscheidet dabei, den parallelen und sequentiellen Ablauf dieser Vorgänge. Letzterer tritt häufiger auf und läuft in mehreren Schritten ab (siehe auch Abbildung 2.6).

1. Konvektiver Transport der Reaktanden zur Oberfläche des Katalysators
2. Diffusion zur inneren, aktiven Oberfläche
3. Adsorption an den aktiven Zentren
4. Chemische Reaktion
5. Desorption der gebildeten Produkte
6. Diffusion der Produkte an die Oberfläche des Katalysators
7. Konvektiver Abtransport der Produkte

Der am langsamsten ablaufende Schritt in dieser Abfolge wird als geschwindigkeitsbestimmender Schritt bezeichnet. Ein Beispiel für heterogene Katalysatoren, die bei Veresterungsreaktionen eingesetzt werden sind Ionenaustauscher. Diese ermöglichen eine Reaktion unter milden Bedingungen mit wenigen Nebenreaktionen und hohen Erträgen.





**Abbildung 2.6:** Teilschritte bei der heterogenen Katalyse am Beispiel einer Gasphasenreaktion [3]

### 2.2.3 Verfahren zur Herstellung von Methylacetat

#### Eastman-Kodak-Verfahren

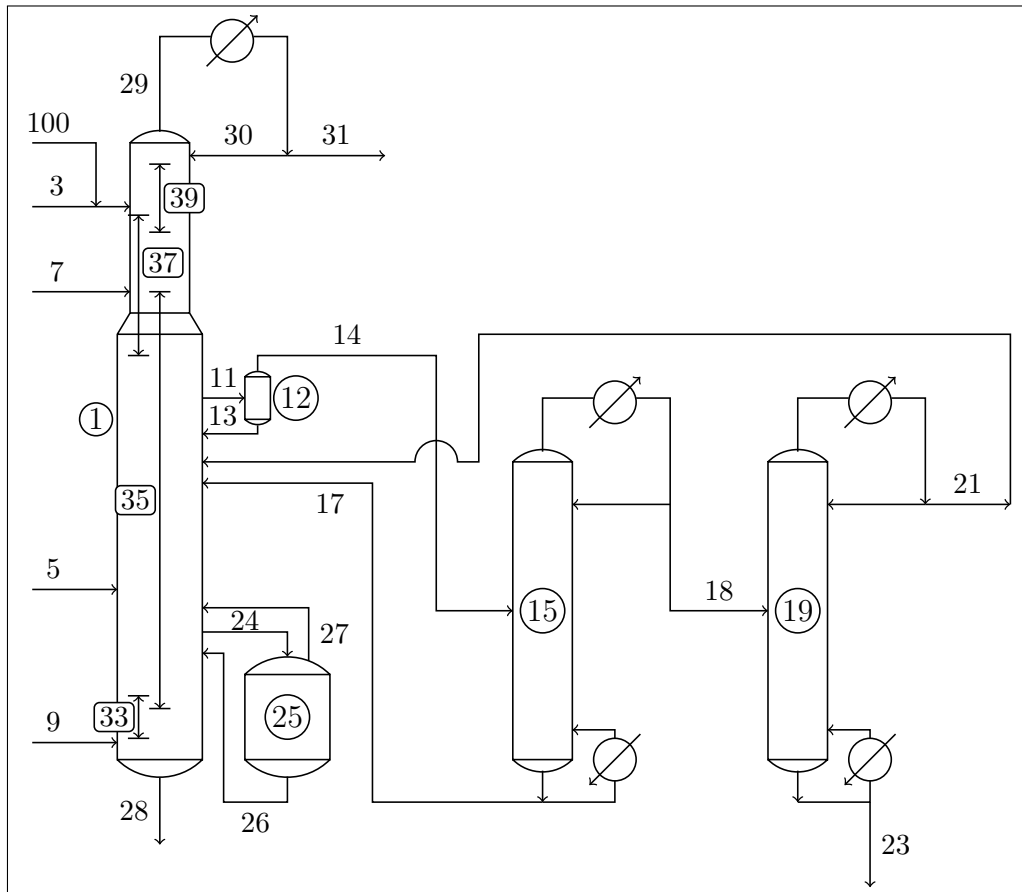
Der im Jahre 1984 von *Eastman Chemical* zum Patent angemeldete Prozess gilt bis heute als Paradebeispiel für Prozessintensivierung. Der Grund dafür ist die Kombination der Grundoperationen Reaktion, Rektifikation und Extraktion in einer gemeinsamen Kolonne. Auf diese Weise konnte die Anzahl der Hauptapparate im Vergleich zum konventionellen Prozess von 28 auf nur 3 reduziert werden [10]. Im Gegensatz zu den vorher entwickelten Prozessen, wie z.B. der erste bekannte von Backhaus (vgl. [11]), kann mit diesem hochreines Methylacetat hergestellt werden. Dies liegt nicht zuletzt am verbesserten Wissen auf dem Gebiet der Mischphasenthermodynamik, wodurch erkannt wurde, dass im Reaktor zwei Azeotrope (Methylacetat-Wasser, Methylacetat-Methanol) gebildet werden. Aus diesem Grund dient die Essigsäure im Eastman-Kodak-Verfahren sowohl als Reaktand, als auch als Extraktionsmittel um die beiden Azeotrope zu brechen.

In Abbildung 2.7 ist der Prozess schematisch in Form eines Prozessfließbildes dargestellt anhand dessen in weiterer Folge der Ablauf erläutert werden soll.

Hauptelement des Prozesses ist die Kolonne ①. In ihr laufen Reaktion, Extraktion und destillative Trennung der Produkte ab. Sie ist in die folgenden vier Zonen eingeteilt:

- Methanol-Wasser-Stripping Zone [33]

- Reaktivdestillationszone 35
- Extraktivdestillationszone 37
- Methylacetat-Essigsäure-Rektifikationszone 39



**Abbildung 2.7:** Fließbild des Eastman-Kodak-Prozesses zur Herstellung von Methylacetat [12, 13]

Um einen möglichst engen Kontakt zwischen den Stoffen in der Kolonne zu ermöglichen, werden die beiden Edukte im Gegenstrom zueinander geführt. Die Essigsäure wird am Kopf der Kolonne, an der Grenze zwischen 37 und 39 über Strom (3) aufgegeben. Das Methanol hingegen wird mittels Strom (5) im unteren Drittel der Reaktionszone 35 zugeführt. Das molare Mischungsverhältnis Methanol zu Essigsäure liegt dabei im Bereich von 1:1 bis 2:1.

Wie bereits erwähnt, läuft die Veresterungsreaktion von Methanol und Essigsäure nur sehr langsam ab und muss deswegen katalytisch beschleunigt werden. In diesem Prozess wird die homogene Katalyse mit Schwefelsäure gewählt, da diese im Vergleich

zu beispielsweise Phosphorsäure aktiver wirkt. Die Zufuhr erfolgt am oberen Ende der Reaktionszone über den Strom (7). Es wird ca. 1 kg konzentrierte (95–98 gew %) Schwefelsäure pro 100 kg Essigsäure verwendet.

Die Heizung der Kolonne erfolgt durch direktes Einleiten von Wasserdampf in den Sumpf über Strom (9). Von der Verwendung eines Sumpfverdampfers wird aufgrund der hohen Korrosivität der heißen Schwefelsäure abgeraten.

Damit die Reaktion bis zu einem Umsatz jenseits der 99 % ablaufen kann, muss die Verweilzeit in der Kolonne ca. 2,4 Stunden betragen. Dies wird durch den Einsatz von Glockenböden mit sehr hohen Wehren in der Reaktionszone erreicht. Um bei gegebener Bodenzahl die Verweilzeit weiter zu vergrößern, kann ein Teil der Reaktionsmischung im unteren Teil der Reaktionszone über Strom (24) in den Hold-Up-Tank (25) befördert werden. Dieser ist so bemessen, dass er eine Verlängerung der Verweilzeit um etwa eine Stunde bewirkt. Aus dem Tank führen ein flüssiger und ein dampfförmiger Strom ((26), (27)) zurück in die Kolonne.

Es ist möglich, dass sich im oberen Bereich der Reaktionszone, bis hinein in die extraktive Zone, Komponenten mit einem Siedepunkt zwischen denen von Methylacetat und Wasser akkumulieren. Diese können sowohl als Verunreinigungen der Edukte in den Prozess gelangen, als auch durch eine Reaktion derselben in der Kolonne entstehen. Die Akkumulation verringert das für die eigentliche Reaktion zur Verfügung stehende Volumen und somit die Verweilzeit. Um diesem Vorgang entgegenzuwirken werden die beiden kleineren Kolonnen (15) und (19) verwendet. Dazu wird ein dampfförmiger Strom (11) aus dem oberen Drittel der Reaktionszone entnommen. Zuerst wird in (12), einem Flüssigkeitsabscheider, eventuell enthaltene Schwefelsäure abgeschieden und über Strom (13) zurück in die Kolonne geführt. Das verbleibende Gemisch gelangt über Strom (14) in die erste Seitenstromkolonne. Enthaltene Essigsäure und Wasser werden am Sumpf abgezogen und über Strom (17) zurück in die Kolonne geleitet. Das enthaltene Methylacetat, seine Azeotrope und die Verunreinigungen/Nebenprodukte verlassen den Apparat über Kopf und werden mittels Strom (18) in die zweite Seitenstromkolonne geleitet. Dort werden das Methylacetat und die azeotropen Mischungen am Kopf abgezogen und über Strom (21) wieder der Hauptkolonne zugeführt, während die Verunreinigungen den Prozess über Strom (23) verlassen.

Am Kopf von Kolonne (1) wird der Methylacetat-Produktstrom (29) abgezogen. Von diesem wird ein Teil über Strom (30) als Rücklauf wieder in die Kolonne geschickt und der Rest über Strom (31) als Produkt entnommen. Das Rücklaufverhältnis<sup>3</sup> liegt im

---

<sup>3</sup>Verhältnis der Ströme (30) und (31)

Bereich von 0,8 bis 2,0. Darüber nimmt der erreichbare Umsatz sehr schnell ab.

Um die Reinheit des erhaltenen Methylacetats noch weiter zu steigern, kann über Strom (100) eine Mischung aus Essigsäureanhydrid und weiterem Katalysator (beispielsweise wiederum Schwefelsäure in einer Dosierung von 5 bis 50 % der eingesetzten Menge an Essigsäureanhydrid) in den Prozess gebracht werden. Die eingesetzte Menge an Essigsäureanhydrid liegt dabei im Bereich von 1 bis 10 gew % der Menge an verwendeter Essigsäure.

Das Sumpfprodukt aus Strom (28) enthält im wesentlichen Wasser, Schwefelsäure und Methanol, wenn dieses im Überschuss eingesetzt wurde. Das Methanol kann nach einer entsprechenden Wiederaufbereitung erneut dem Prozess zugeführt werden.[12, 13]

### **Aktuelle Forschung**

Die Forschung auf dem Gebiet der Veresterungsreaktionen befasst sich, analog zum oben beschriebenen Eastman-Kodak-Verfahren, mit der Entwicklung intensivierter Prozesse. Es soll also versucht werden, das Reaktionsgleichgewicht durch selektive Entfernung der Reaktionsprodukte zu verschieben um höhere Umsätze und Produktreinheiten zu erhalten.

Basierend auf dem Eastman-Kodak-Prozess wird in [14] ein Verfahren untersucht, bei dem ein heterogener Katalysator in der Reaktivrektifikation zum Einsatz kommt. Als Katalysator wird das saure Ionenaustauscherharz Amberlyst 15<sup>TM</sup> verwendet. Um dessen Handhabung zu vereinfachen, wird er in strukturierten Packungen aus einem Drahtgewebe, sog. Katapak-S<sup>TM</sup> von Sulzer, immobilisiert. Diese Packungen sorgen ebenfalls für einen intensiven Kontakt zwischen den beteiligten Phasen. Um einen besseren Einblick in den komplexen Prozess zu erhalten wurden zunächst Versuche mit einem einfachen Aufbau verwendet. Dabei wurden die Edukte in einem gemeinsamen Strom zugeführt und die Kolonne enthielt nur zwei katalytisch aktive Packungselemente. In einem weiteren Schritt wurde durch eine Kombination von aktiven und passiven Packungselementen die gleiche Zonenaufteilung wie im Eastman-Prozess realisiert. In diesem Artikel stand zwar die Modellierung des Destillationsprozesses im Vordergrund, es konnte jedoch auch nachgewiesen werden, dass es möglich ist reines Methylacetat herzustellen, wie es mit dem Eastman-Verfahren der Fall ist.

Eine weitere Möglichkeit dies zu realisieren stellt die Kopplung der Reaktion mit Pervaporation dar. Dadurch kann das gebildete Wasser selektiv aus dem System eliminiert werden. Zwei Ansätze, die dieses Ziel verfolgen sollen kurz beleuchtet werden.

Ein Ansatz ist das Verwenden von katalytisch aktiven Pervaporationsmembranen. Dadurch können Reaktion und Trennung in einem Schritt erfolgen. In [15] wurden dafür Membranen aus Nafion<sup>4</sup> verwendet. Da die katalytische Aktivität der Membran alleine nicht ausreichend war, wurden zusätzlich Kügelchen aus dem selben Material in den Reaktor gefüllt. Es konnte gezeigt werden, dass auf diesem Wege eine Steigerung des Reaktionsumsatzes um 4% möglich ist. Durch die in der Membran stattfindende Reaktion konnte auch die Selektivität der Membran gegenüber einer nicht reaktiven deutlich verbessert werden.

Die Autoren in [16] gehen einen ähnlichen Weg, jedoch ist hier nicht die Membran selbst katalytisch aktiv, sondern eine Beschichtung. Als Argument für eine Beschichtung geben sie an, dass es schwierig ist alle geforderten Eigenschaften für gute katalytische Wirkung und Selektivität in einem Material zu vereinen. Für die Reaktion ist es wichtig, dass alle beteiligten Spezies (Edukte und Produkte) gut in der Membran diffundieren können. Für eine hohe Selektivität ist jedoch nur der Transport eines der Produkte (im Falle der Veresterung: des Wassers) erwünscht. Außerdem können durch die Trennung in zwei Schichten beide unabhängig voneinander optimiert werden. Als Membran wurde in dieser Arbeit eine Keramik-Polymer-Hybridmembran verwendet, welche mit Amberlyst 15<sup>TM</sup> beschichtet wurde. Es konnte gezeigt werden, dass der Umsatz der Veresterungsreaktion von Essigsäure mit 1-Butanol gesteigert werden konnte. Da diese Reaktion der Veresterung von Essigsäure mit Methanol sehr ähnlich ist, kann auch in diesem Stoffsystem mit einer Verbesserung gerechnet werden.

Die Entfernung des gebildeten Methylacetats durch flüssig-flüssig-Extraktion ist ebenfalls eine Möglichkeit den Reaktionsumsatz der Veresterung zu steigern. In [17] wurde n-Dekan als Lösungsmittel verwendet, da es eine sehr gute Löslichkeit für Methylacetat besitzt aber kaum Wasser aufnimmt. Um eine Extraktion des Methanols zu verhindern, wurde Essigsäure im Überschuss eingesetzt, sodass nahezu das gesamte Methanol umgesetzt wird. Auf diese Weise kann die Bildung der Tiefsiedeazeotrope von Methylacetat mit Methanol und Wasser verhindert und reines Methylacetat gewonnen werden. Dieses Verfahren ist jedoch aufgrund der zusätzlich notwendigen, zum Teil energieaufwändigen Schritte (z.B. Lösungsmittelrückgewinnung) unwirtschaftlich.

---

<sup>4</sup>Nafion ist ein Polymer mit der selben Grundstruktur wie Polytetrafluorethylen (PTFE), welches zusätzlich katalytisch wirkende Sulphonsäuregruppen enthält.

## 3 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Versuche erläutert und die erhaltenen Ergebnisse diskutiert. Die Daten zu den vorkommenden Diagrammen, sowie jene aller anderen Messungen sind in Anhang A zu finden.

Den Anfang bildet eine kurze Zusammenfassung der angewendeten Analyse-methode und die dazu nötigen Vorbereitungen. Der zweite Teil beschäftigt sich mit den Experimenten zum Adsorptionsverhalten des Katalysators. Es werden sowohl die Konzentrationsänderung bei der Adsorption aus binären, nicht reaktiven Mischungen mit deren zeitlichem Verlauf, als auch die auftretende Wärmeentwicklung bei der Rein-stoffadsorption ermittelt. Den Schluss bildet die Untersuchung der Reaktionskinetik. Dabei wird zunächst der Einfluss der autokatalytischen Reaktion untersucht, da diese entscheidende Auswirkungen auf die Durchführung der weiteren Versuche hat. Zur Charakterisierung der Reaktionskinetik wurden die fünf Faktoren Rührerdrehzahl, Katalysatormasse, Reaktionstemperatur, Größe der Katalysatorpartikel und Zusammensetzung der Eduktmischung variiert. Den Abschluss bildet ein Versuch bei dem die Reaktionsmischung während der Messung durch eine Pervaporationsanlage geführt wird, um Wasser aus der Mischung zu entfernen und den Umsatz zu steigern.

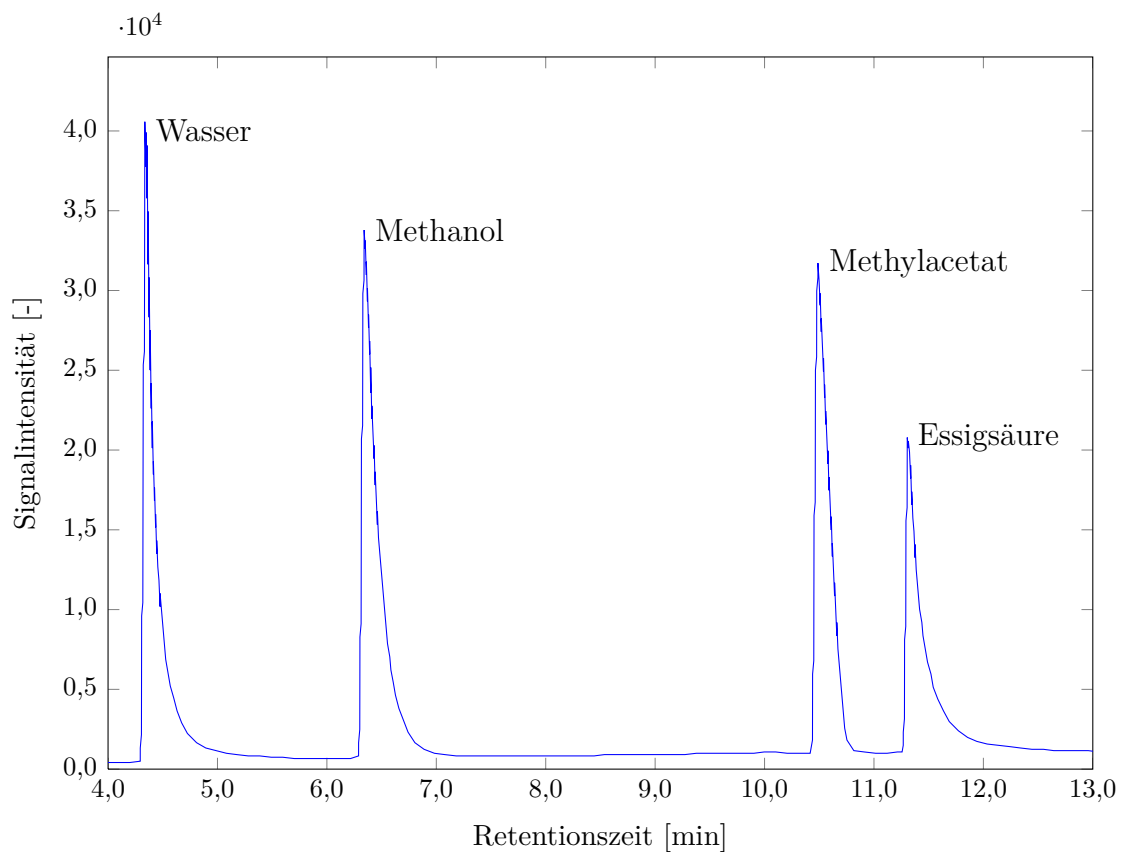
### 3.1 Analytik

Alle Proben wurden mittels eines Gaschromatographen analysiert, welcher mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) ausgestattet war. Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor wurde gewählt, da es mit ihm möglich ist das enthaltene Wasser direkt, ohne Karl-Fischer-Titration, zu bestimmen. Die genauen Parameter der Analyse sowie die verwendeten Geräte können Tabelle 3.1 entnommen werden.

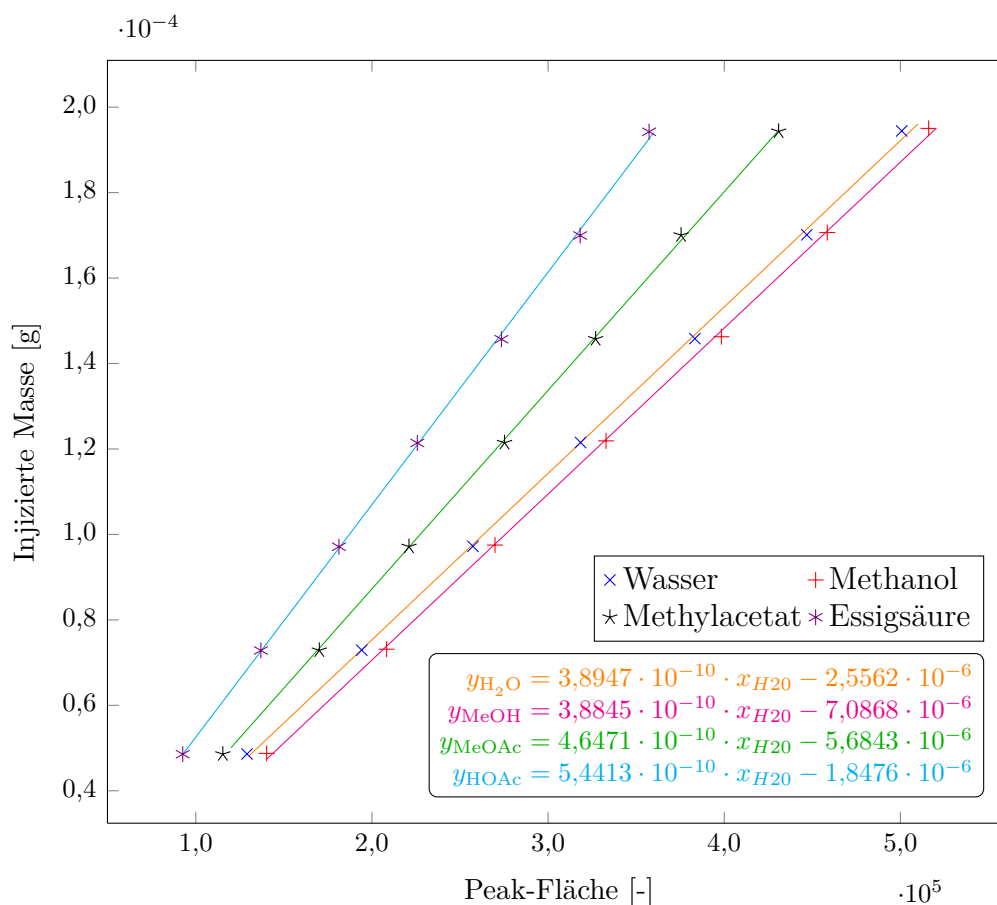
Ein typisches, mit diesen Einstellungen erhaltenes Chromatogramm ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

**Tabelle 3.1:** Analysenparameter Gaschromatographie

Gaschromatograph	Shimadzu GC-2010 Plus
Autosampler	Shimadzu AOC-20i/s
Säule ( $L \times d_i$ )	30 m $\times$ 0,53 mm
Dicke der aktiven Schicht	30 $\mu$ m
Trägergas	Helium
<b>Programm Säulentemperatur</b>	
40 °C	für 2 min
15 °C/min	auf 150 °C
150 °C	für 5,7 min
Detektortemperatur	250 °C
Detektorstrom	70 mA
Probentemperatur	5 °C
Injektionsvolumen	0,3 $\mu$ l
Injektortemperatur	240 °C
Splitverhältnis	30

**Abbildung 3.1:** Ein typisches Chromatogramm

Um aus den so gewonnenen Peak-Flächen Konzentrationen zu erhalten, musste der Gaschromatograph wöchentlich kalibriert werden. Dazu wurde eine bekannte Mischung (Ziel: 25 gew % jeder Komponente) der vier nachzuweisenden Komponenten hergestellt und unter Variation des Injektionsvolumens von 0,2 µl bis 0,8 µl analysiert. Des weiteren wurde die Dichte der Mischung bei Injektionsbedingungen (5 °C) gemessen. Dafür wurde ein *Anton Paar Stabinger Viscosimeter SVM 3000* verwendet. Alle Messungen wurden jeweils drei mal durchgeführt um Messwerte mit statistischer Aussagekraft zu erhalten. Für die weiteren Berechnungen wurden Mittelwerte herangezogen. Auf diese Weise sind über das injizierte Volumen auch die injizierten Massen der einzelnen Komponenten bekannt und können zu den auftretenden Peak-Flächen in Beziehung gesetzt werden. Für die weitere Verwendung wurden die Messpunkte jeweils mit einer Geraden angenähert. Abbildung 3.2 zeigt das Ergebnis einer solchen Kalibration.



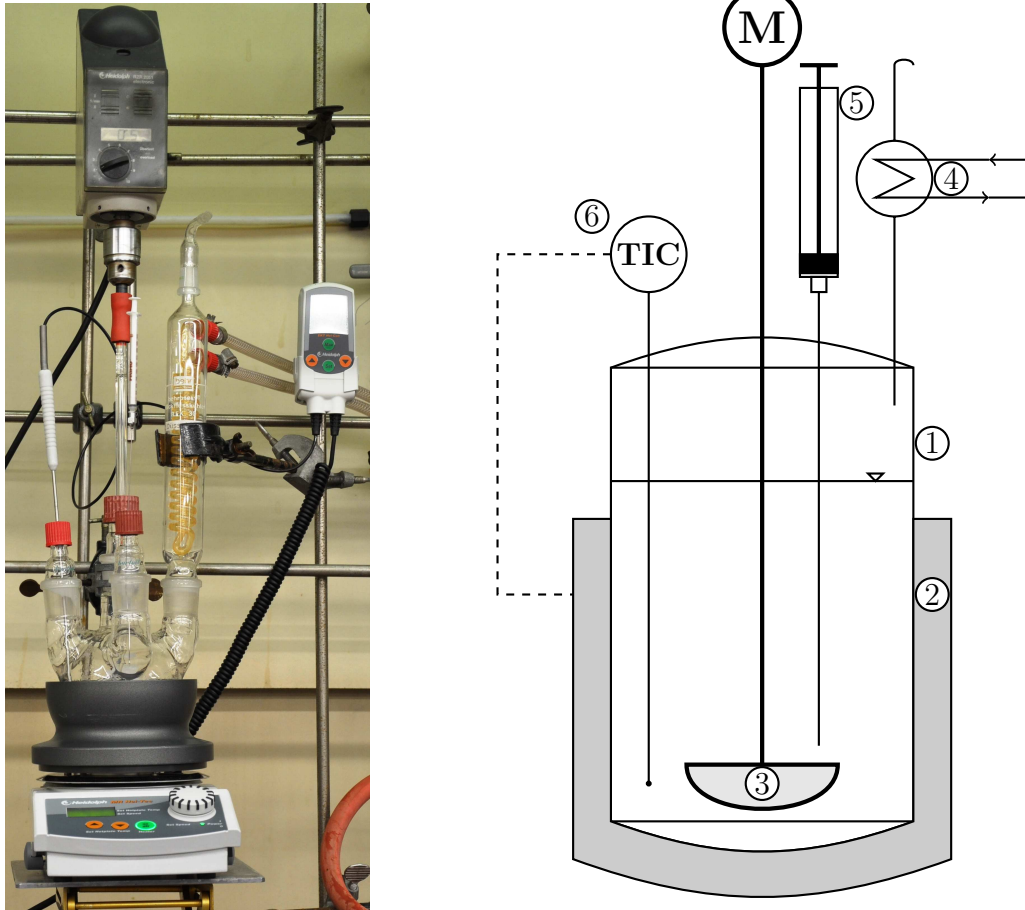
**Abbildung 3.2:** Kalibration vom 21.11.2011

Einwaagen: 10,0120 g Wasser, 10,0427 g Methanol, 10,0067 g Methylacetat  
10,0024 g Essigsäure; Dichte bei 5 °C: 0,9726 g/cm<sup>3</sup>



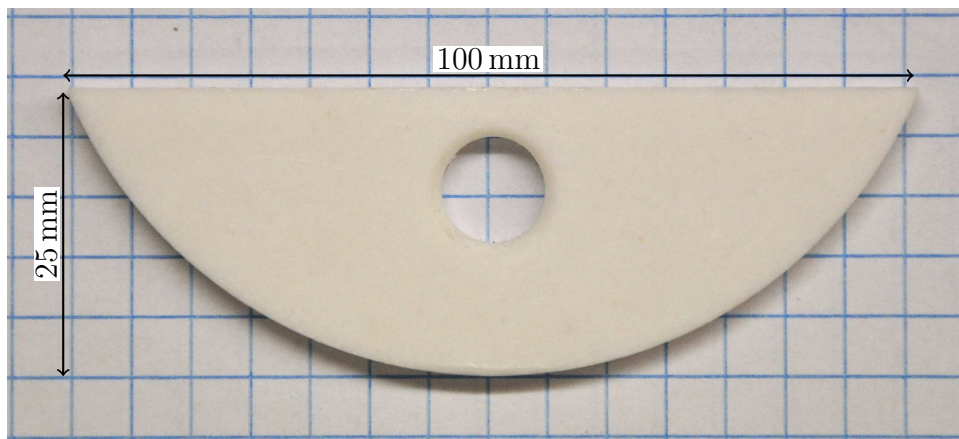
## 3.2 Adsorption

### 3.2.1 Zeitlicher Verlauf der Adsorption



**Abbildung 3.3:** Foto und schematische Darstellung des für die Adsorptionsversuche verwendeten Versuchsaufbaus

Um den zeitlichen Verlauf der Adsorption zu bestimmen wurde ein Versuch mit Essigsäure und Wasser durchgeführt. Diese Paarung wurde gewählt, da sie nicht reaktiv ist, eine große Differenz in den Polaritäten aufweist und die beiden Komponenten wenig flüchtig und somit leicht zu handhaben sind. In Abbildung 3.3 ist der verwendete Versuchsaufbau in original und schematischer Darstellung zu finden und soll im Folgenden kurz erläutert werden. Das Hauptelement bildet ①, ein 500 ml Rundkolben mit vier Hälsen. Dieser wird von unten über den Heizaufsatz ② erwärmt. Für die Regelung der Temperatur ist zusätzlich das Pt-1000 Widerstandsthermometer ⑥ angeschlossen. Der Rührer ③ besteht aus einer Glaswelle, die mittels einer elastischen Kupplung an

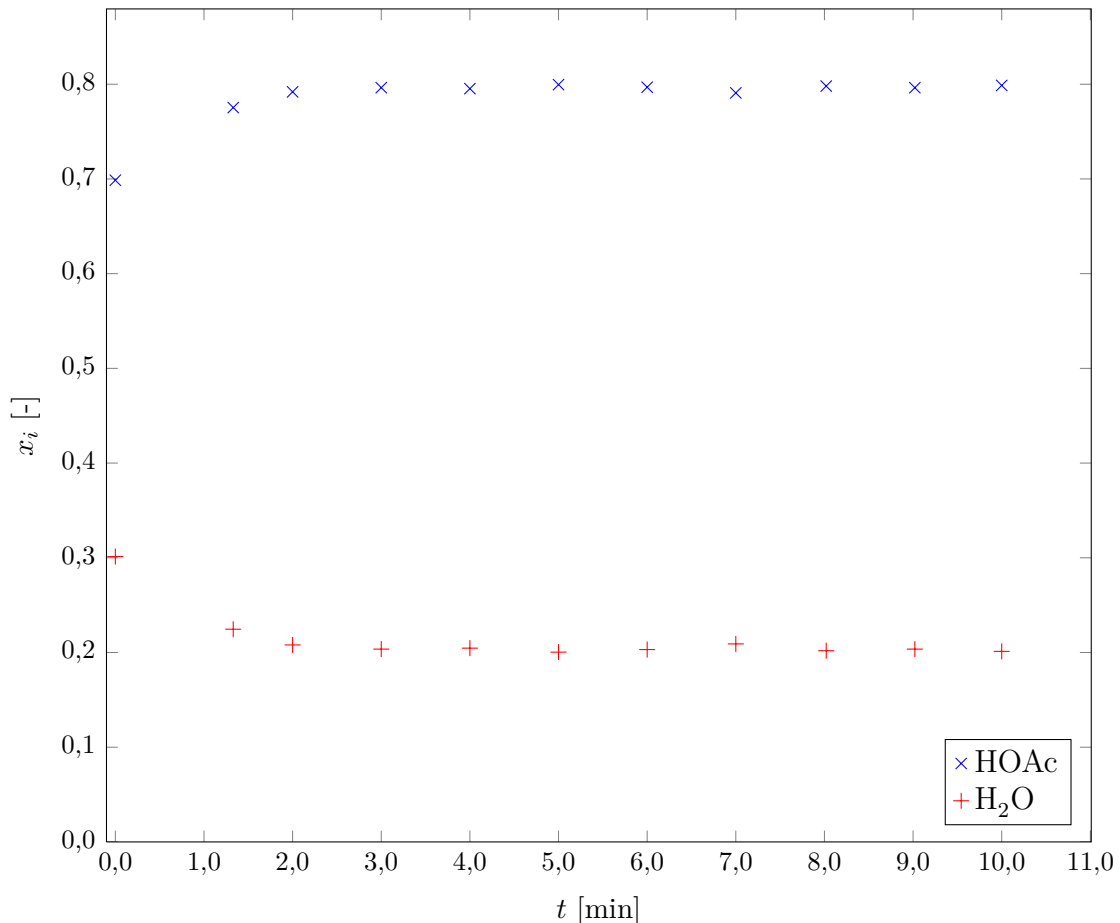


**Abbildung 3.4:** Das für die Adsorptionsmessungen verwendete Rührerblatt

einem drehzahlgeregelten Motor angeschlossen ist und einem Rührerblatt aus Teflon. Es wurde ein Blattrührer gewählt, da dieser im Gegensatz zu einem Magnetrührfisch eine geringere mechanische Belastung (Mahlen) auf den Katalysator ausübt. Dadurch kann gewährleistet werden, dass sich die Korngrößenverteilung während des Versuches nicht wesentlich verändert. Das verwendete Blatt und seine Hauptabmessungen sind in Abbildung 3.4 näher dargestellt. Um ein Verdunsten der enthaltenen Flüssigkeit zu verhindern befindet sich an einem der Hälse der wassergekühlte Rücklaufkondensator ④. Die Entnahme der flüssigen Proben erfolgte über die 1 ml-Spritze ⑤.

Für den Versuch wurde eine Mischung aus 70 mol % Essigsäure und 30 mol % Wasser verwendet. Der trockene Katalysator (55 g) wurde in einem Teil der Essigsäure vorgequollen um die selben Bedingungen wie in den späteren Kinetikversuchen zu schaffen. Das Wasser und die restliche Essigsäure wurden im Rundkolben auf 40 °C vorgewärmt. Bei Erreichen der Versuchstemperatur wurde der gequollene, nicht vorgewärmte Katalysator in den Reaktor gespült (dafür wurde zuvor ein Teil der eingewogenen Essigsäure in einer Spritze beiseite gelegt) und die Versuchszeit gestartet. In einem Intervall von 1 min wurden Proben zu je 1 ml genommen und mit dem Gaschromatographen analysiert. Der Versuch dauerte 10 min.

In Abbildung 3.5 ist die Änderung der beiden Molanteile über der Versuchszeit dargestellt. Es wird deutlich, dass der Adsorptionsvorgang bereits nach 2 bis 3 min abgeschlossen ist, da ab diesem Zeitpunkt keine wesentlichen Veränderungen der Molanteile mehr zu beobachten sind. Der Verlauf entspricht auch den Erwartungen, denn zu Beginn ist der Katalysator mit Essigsäure gesättigt und im Laufe der Versuchszeit desorbiert diese und Wasser wird aufgenommen.



**Abbildung 3.5:** Zeitlicher Verlauf der Adsorption von Essigsäure und Wasser;  
 Einwaagen:  $m_{\text{HOAc}} = 264,3 \text{ g}$ ,  $m_{\text{H}_2\text{O}} = 34,2 \text{ g}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 55,0 \text{ g}$ ;  $T = 36,8 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
 $n = 50 \text{ U/min}$

Dieses Ergebnis zeigt, dass durch die Wahl der 30-minütigen Wartezeit bei den folgenden Versuchen das Adsorptionsgleichgewicht sicher erreicht wird.

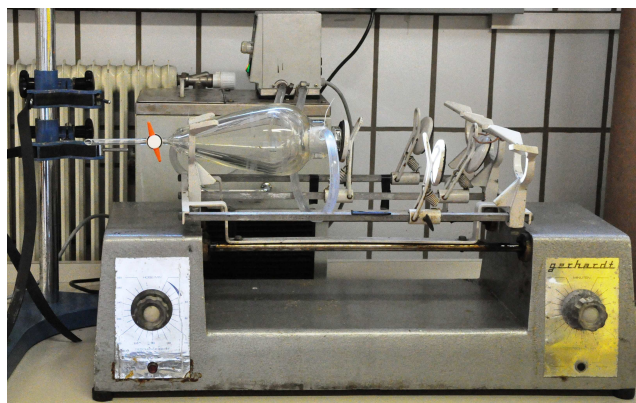
### 3.2.2 Konzentrationsverläufe

In diesem Abschnitt sollen die Versuche zur Bestimmung des Konzentrationsverlaufs in der Flüssigphase bei der Adsorption aus binären, nicht reaktiven Mischungen beschrieben werden. Der Versuchsaufbau entspricht dem in Abschnitt 3.2.1 dargestellten. Tabelle 3.2 zeigt alle möglichen binären Gemische der vier Komponenten Wasser, Essigsäure, Methanol und Methylacetat. Da nur die Änderung der Gemischzusammensetzung aufgrund von Adsorptionsvorgängen gemessen werden soll, können die beiden reaktiven Paarungen HOAc – MeOH und MeOAc – H<sub>2</sub>O nicht vermessen werden.

**Tabelle 3.2:** Mögliche binäre Gemische

Paarung	Bemerkung
H <sub>2</sub> O – HOAc	
H <sub>2</sub> O – MeOAc	reaktiv
H <sub>2</sub> O – MeOH	
HOAc – MeOAc	
MeOH – HOAc	reaktiv
MeOH – MeOAc	

Die drei organischen Komponenten wurden wie vom Hersteller erhalten (MeOH und HOAc  $\geq 99,5$  gew %, sowie MeOAc  $\geq 99$  gew %), ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Das verwendete Wasser wurde über einen Ionenaustauscher entmineralisiert. Der Katalysator, Amberlyst 15<sup>TM</sup>, wurde zunächst in einem horizontal angeordneten, doppelwandigen Schütteltrichter mit entionisiertem Wasser gewaschen. Dadurch sollten eventuell enthaltene Verunreinigungen und Farbstoffe entfernt werden. Über einen Thermostaten und den Doppelmantel wurde für eine konstante Temperatur von 45 °C gesorgt. Die gesamte Apparatur inklusive Schüttler ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Nach dem Waschen wurde das Harz in einem Trockenschrank bei 95 °C bis auf einen Feuchtegehalt von weniger als 5 gew % getrocknet. Die Restfeuchte wurde gravimetrisch auf einer beheizbaren Waage bestimmt.

**Abbildung 3.6:** Schüttelapparatur zum Waschen des Katalysatorharzes

Da der Ablauf der Versuche immer gleich war, soll er hier exemplarisch an der Paarung Essigsäure – Wasser beschrieben werden. Im Allgemeinen wurde eine Mischung bekannter Zusammensetzung mit dem Katalysator in Kontakt gebracht. Nach Einstellen des Gleichgewichts wurde die Flüssigphase analysiert um Rückschlüsse auf die adsorbierten Mengen zu ziehen.

**Tabelle 3.3:** Berechnete Einwaagen für den Adsorptionsversuch mit Essigsäure und Wasser; Einwaage Essigsäure:  $m_{\text{HOAc}} = 145,16 \text{ g}$

$i$	$x_{\text{H}_2\text{O},i} [-]$	$m_{\text{H}_2\text{O},i} [\text{g}]$	$m_{\text{ges},i}$	$w_{\text{H}_2\text{O},i} [-]$	$V_{\text{approx},i} [\text{ml}]$
1	0,1	4,840	150,000	0,032	146,2
2	0,2	6,050	156,050	0,070	152,3
3	0,3	7,779	163,829	0,114	160,1
4	0,4	10,371	174,200	0,167	170,6
5	0,5	14,520	188,720	0,231	185,2
6	0,6	21,780	210,500	0,310	207,1
7	0,7	36,300	246,800	0,412	243,7
8	0,8	72,600	319,400	0,546	316,9
9	0,9	217,800	537,201	0,730	536,3

$$i = 1 \quad m_{\text{H}_2\text{O},i} = m_{\text{ges},i} \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1-x_{\text{H}_2\text{O},i}}{x_{\text{H}_2\text{O},i}} \cdot M_{\text{HOAc}}} \quad (3.1)$$

$$i \geq 2 \quad m_{\text{H}_2\text{O},i} = M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{x_{\text{H}_2\text{O},i} \cdot \frac{m_{\text{HOAc}}}{M_{\text{HOAc}}}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O},i}} - \sum_{i=1}^{i-1} m_{\text{H}_2\text{O},i} \quad (3.2)$$

$$m_{\text{HOAc}} = m_{\text{ges},i=1} - m_{\text{H}_2\text{O},i=1} \quad (3.3)$$

$$V_{\text{approx},i} = \frac{m_{\text{ges},i}}{w_{\text{H}_2\text{O},i} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O},40^\circ\text{C}} + (1 - w_{\text{H}_2\text{O},i}) \cdot \rho_{\text{HOAc},40^\circ\text{C}}} \quad (3.4)$$

Zu Beginn des Versuches wurde der Rundkolben der Apparatur mit 150 g Gemisch aus 10 mol % der stärker adsorbierenden Komponente, in diesem Fall Wasser, gefüllt. Nach der Zugabe von 55 g Katalysator wurde die Mischung auf 40 °C erwärmt und dabei ständig mit 50 U/min gerührt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde noch für 30 min gewartet um sicherzustellen, dass das Adsorptionsgleichgewicht erreicht wird. Danach wurde mit einer Spritze eine Probe für die Analyse gezogen.

Für den nächsten Messpunkt wurde Wasser zur Versuchsmischung gegeben, bis dieses einen Molanteil von 20 mol % erreichte. Der weitere Versuch folgte dem oben beschriebenen Ablauf. In Tabelle 3.3 sind die Richtwerte für die Einwaagen von Wasser und Essigsäure aufgeführt. Die Gleichungen (3.1) bis (3.4) geben Aufschluss darüber, wie die Werte berechnet wurden. Die Bestimmung des approximierten Volumens diente dazu, abzuschätzen bis zu welcher Konzentration der Versuch in einem Durchlauf geführt werden kann. Oberhalb eines Volumens von 400 ml ist der Kolben zu voll und sowohl Temperierung als auch Vermischung können nicht mehr gewährleistet werden,

was zu Messungenauigkeiten führt. Aus diesem Grund wurde der Versuch mit Wasser und Essigsäure im ersten Durchgang nur bis 80 mol % gefahren.

Um auch den oberen Konzentrationsbereich erfassen zu können wurde ein zweiter Versuch mit einer Startkonzentration von 70 mol % Wasser durchgeführt. Die nötigen Einwaagen wurden analog zu vorher berechnet. Um repräsentative Werte zu erhalten wurden sowohl die Versuche des unteren Bereichs als auch die des oberen drei mal durchgeführt.

Aus den Messdaten wurde analog zu [18] die relative adsorbierte Wassermenge nach Gleichung (3.5) berechnet. Dabei bezeichnet  $x_{\text{H}_2\text{O},0}$  den Molanteil des Wassers berechnet aus den Einwaagen, also vor Einstellen des Gleichgewichts.  $x_{\text{H}_2\text{O},l}$  hingegen ergibt sich aus der GC-Analyse nach der Gleichgewichtseinstellung. Die Anzahl der gesamt enthaltenen Mole  $n_{ges}$  berechnen sich wie in Gleichung (3.6) dargestellt.

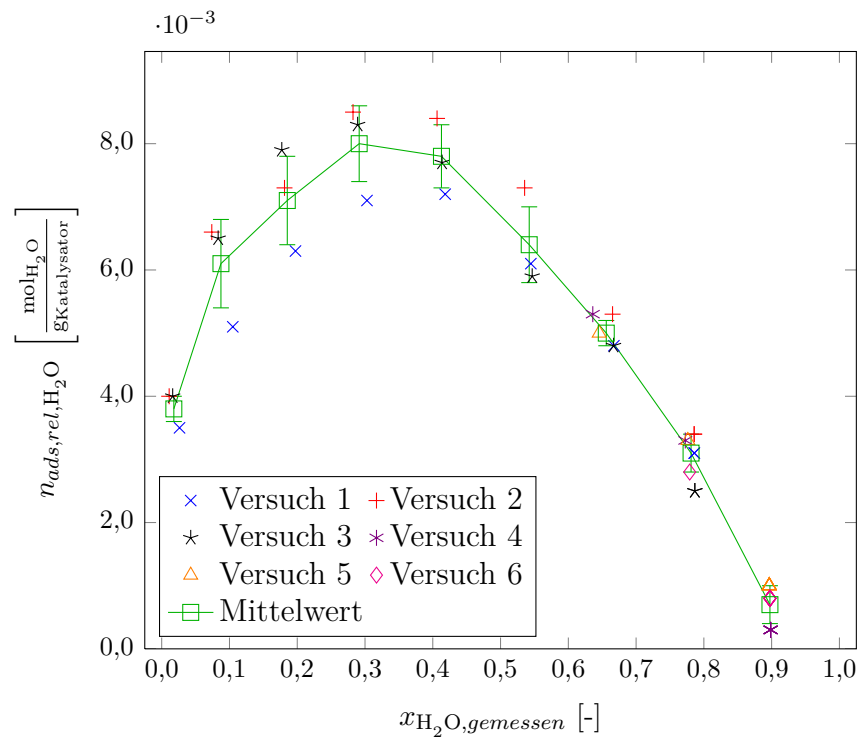
$$n_{ads,rel,\text{H}_2\text{O}} = n_{ges} \cdot \frac{x_{\text{H}_2\text{O},0} - x_{\text{H}_2\text{O},l}}{m_{Kat}} \quad (3.5)$$

$$n_{ges} = \underbrace{\left( \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{m_{\text{HOAc}}}{M_{\text{HOAc}}} \right)}_1 - V_{Probe} \cdot \underbrace{\left( \frac{w_{\text{H}_2\text{O},l} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O},40^\circ\text{C}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{w_{\text{HOAc},l} \cdot \rho_{\text{HOAc},40^\circ\text{C}}}{M_{\text{HOAc}}} \right)}_2 \quad (3.6)$$

Teil 1 dieser Gleichung erfasst dabei die Einwaagen in den Kolben, Teil 2 berücksichtigt die Änderung des Kolbeninhaltes durch die Probenahme (Das Probenvolumen  $V_{Probe}$  betrug 1 ml) unter Annahme einer idealen Mischung. Diese Berechnung der relativen adsorbierten Masse nimmt vereinfachend an, dass sich das Volumen der Flüssigphase durch die Adsorption nicht verändert. Aufgrund der polaren Oberfläche des Katalysators wird als weitere Vereinfachung angenommen, dass nur die stärker polare Komponente aus der flüssigen Mischung adsorbieren kann.

In Abbildung 3.7 sind die Ergebnisse der sechs Messungen am System Essigsäure – Wasser, sowie die daraus berechneten Mittelwerte graphisch dargestellt. Die eingezeichneten Fehlerintervalle in y-Richtung ergeben sich aus der Standardabweichung der Punkte, die den jeweiligen Mittelwert bilden.

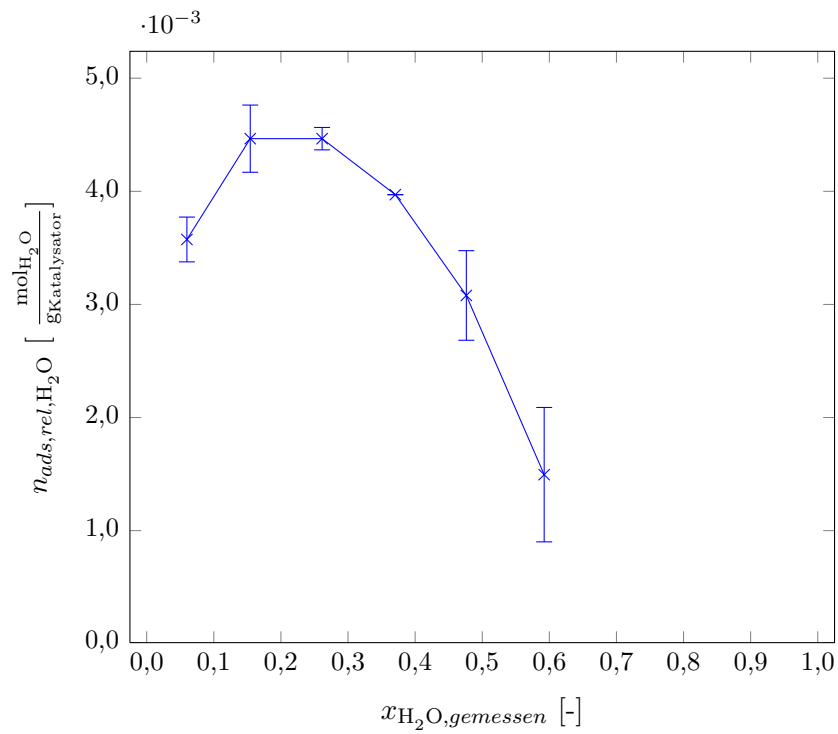
Der dargestellte Verlauf weist ein klares Maximum im Bereich von 30 bis 40 mol % zugesetztem Wasser auf. Dies lässt sich damit erklären, dass der apolare Grundkörper des Katalysatorharzes (Polystyrol) bei Anwesenheit der weniger polaren Komponente, in diesem Fall Essigsäure, aufquillt. Dies führt dazu, dass wesentlich mehr Oberfläche mit aktiven Stellen für die Adsorption zur Verfügung steht. Wird nun die stärker polare



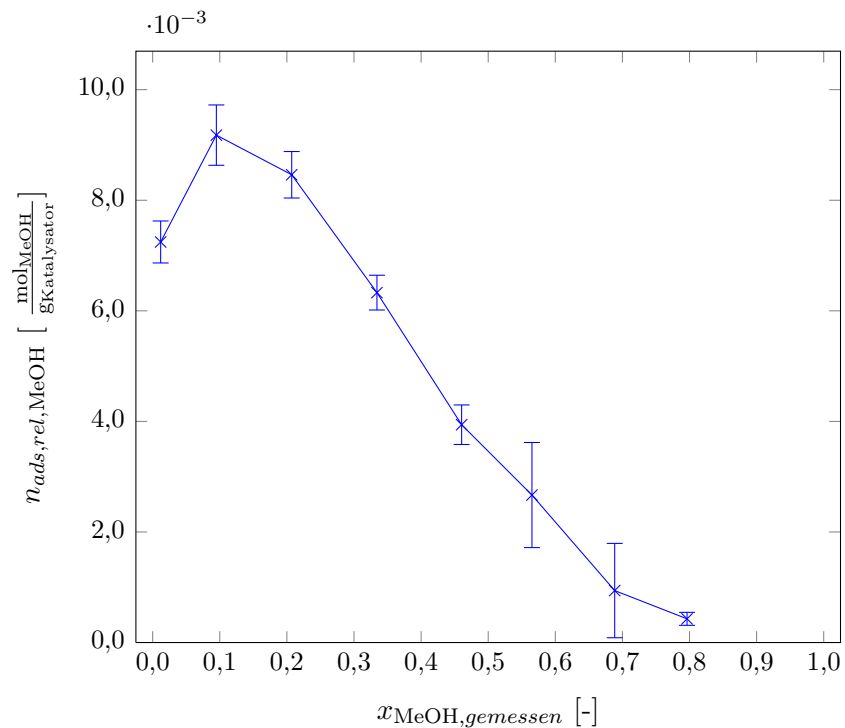
**Abbildung 3.7:** Ergebnisse der Adsorptionsmessung für das System Essigsäure – Wasser,  $T = 40,1\text{ °C}$ ,  $m_{Kat} = 55,5\text{ g}$

Komponente Wasser hinzugefügt, so wird diese in steigendem Maße vom Katalysator aufgenommen. Mit sinkendem Essigsäureanteil lässt die Quellung des Grundkörpers jedoch nach, wodurch das Wasser wieder aus dem Harz verdrängt wird, was sich in einem Sinken der adsorbierten Menge niederschlägt.

Der in Abbildung 3.8 dargestellte Verlauf der adsorbierten Wassermenge aus dem System Methanol – Wasser zeigt das selbe Verhalten wie die vorher diskutierte Paarung Essigsäure – Wasser. Das Maximum befindet sich in einem ähnlichen Bereich, jedoch ist die maximal aufgenommene Wassermenge um rund 40 % geringer. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Methanol polarer als Essigsäure ist und somit die Differenz der Polaritäten der in diesem Versuch verwendeten Komponenten kleiner ist. Dadurch kann der Grundkörper weniger aufquellen, wodurch weniger aktive Stellen zur Verfügung stehen und weniger Wasser adsorbiert wird. Des Weiteren konkurriert das Methanol stärker mit dem Wasser als die Essigsäure, was wiederum dazu führt, dass weniger Wasser adsorbieren kann.



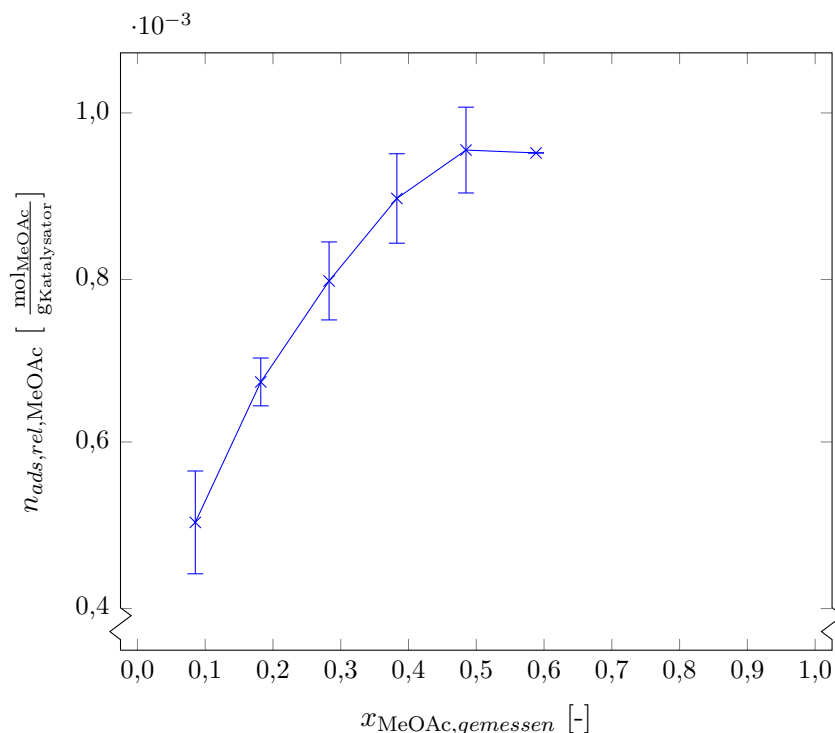
**Abbildung 3.8:** Ergebnisse der Adsorptionsmessung für das System Methanol – Wasser,  $T = 40,0^\circ\text{C}$ ,  $m_{Kat} = 55,1\text{ g}$ ,  $n = 50\text{ U/min}$



**Abbildung 3.9:** Ergebnisse der Adsorptionsmessung für das System Methylacetat – Methanol,  $T = 40,1^\circ\text{C}$ ,  $m_{Kat} = 55,1\text{ g}$ ,  $n = 50\text{ U/min}$



Abbildung 3.9 zeigt die Ergebnisse der Messungen am Stoffsystem Methylacetat – Methanol. Der grundsätzliche Verlauf ist wiederum den beiden vorhergehenden sehr ähnlich. Das Maximum ist allerdings leicht zu geringeren Anteilen des polarerer Stoffs (Methanol) hin verschoben. Die adsorbierte Menge liegt im Bereich von 9 mol/g und ist damit die höchste in diesen Versuchen gemessene. Eine Erklärung dafür ist der große Polaritätsunterschied zwischen den beiden Komponenten.



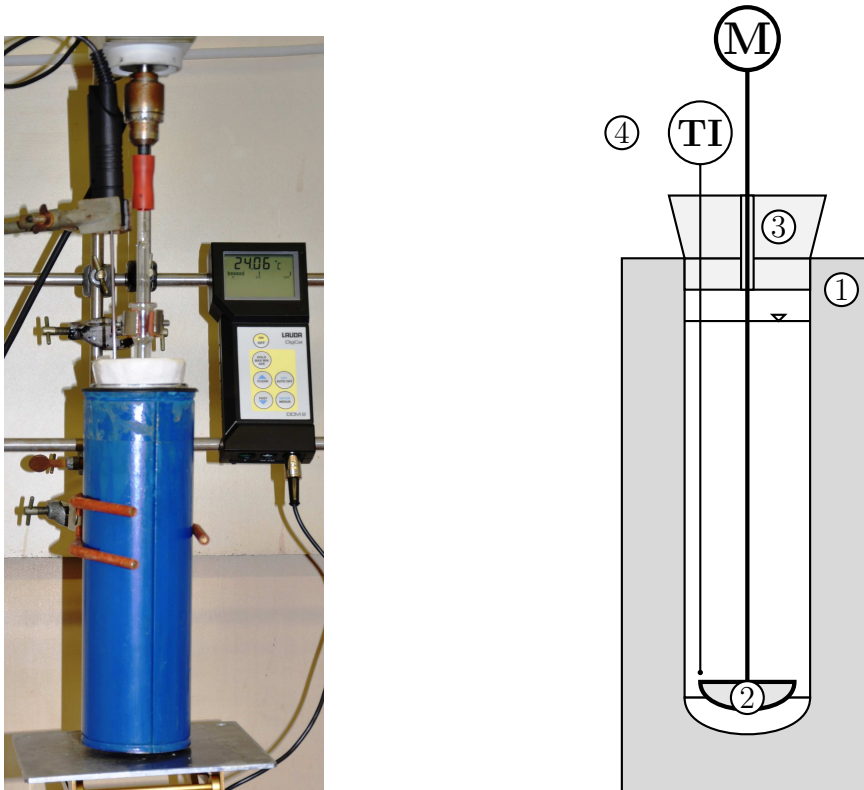
**Abbildung 3.10:** Ergebnisse der Adsorptionsmessung für das System Essigsäure – Methylacetat,  $T = 40,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 55,1 \text{ g}$ ,  $n = 50 \text{ U/min}$

Der Verlauf der adsorbierten Menge im letzten der vermessenen Systeme, Essigsäure – Methylacetat, ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Wider Erwarten zeigte der Versuch, dass Methylacetat in dieser Mischung die stärker polare Komponente ist. Die Polarität von Essigsäure ist größer als jene von Methylacetat, allerdings kann diese in einem nicht wässrigen Medium dimerisieren (siehe dazu Abschnitt 2.2.1). Dadurch wird quasi eine neue Komponente mit höherem Molekulargewicht, sich ausgleichenden Ladungen und somit niedrigerer Polarität als Essigsäure gebildet. Aus den Ergebnissen geht nicht eindeutig hervor, ob der Verlauf ein Maximum aufweist oder sich einem fixen Wert nähert, da die Messungen im Bereich von über 60 mol % Methylacetat aufgrund der hohen Verdunstungsverluste beim Befüllen des Rundkolbens keine schlüssigen Ergebnisse liefern konnten. Man kann jedoch erkennen, dass die adsorbierten Mengen an

Methylacetat durchwegs gering sind. Dies unterstreicht, dass Methylacetat nur wenig Affinität zum Katalysator aufweist. Dadurch, dass nur Moleküle die am Katalysator adsorbiert sind miteinander reagieren können (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus), ist dies ein Hinweis dafür, dass die Bildung von Methylacetat gegenüber der Hydrolyse bevorzugt abläuft. Dies wird auch anhand der Ergebnisse in Kapitel 4 deutlich.

### 3.2.3 Wärmeentwicklung

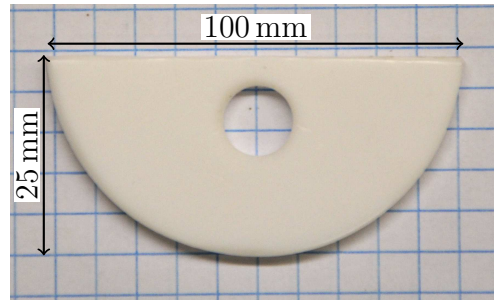
In diesem Abschnitt werden die Versuche zur Bestimmung der Wärmeentwicklung bei der Adsorption eines Reinstoffes an den Katalysator beschrieben. Ziel der Versuche war es, aufgrund der Höhe der Adsorptionswärme abzuschätzen, ob es sich bei dem Vorgang um eine chemische oder physikalische Adsorption handelt. Diese grundsätzliche Information über den Mechanismus der Adsorption soll zum besseren Verständnis und einer besseren Modellierung beitragen.



**Abbildung 3.11:** Foto und schematische Darstellung des für die Adsorptionswärmemessungen verwendeten Versuchsaufbaus

In Abbildung 3.11 ist der dafür verwendete Versuchsaufbau dargestellt. Dieser soll, anhand des schematischen Aufbaus rechts im Bild, im Folgenden kurz erläutert wer-

den. Hauptbestandteil der Anlage ist das wärmeisolierte Dewargefäß ① mit einem Fassungsvermögen von 500 ml. Um auch an der oberen Öffnung den Wärmeverlust zu minimieren wurde ein Stopfen aus Styropor ③ angefertigt. Der Blattrührer ② soll für eine homogene Durchmischung sorgen. Abbildung 3.12 zeigt das verwendete Rührerblatt und seine Hauptabmessungen. Um die Temperatur der Mischung zu messen wurde das Pt-100 Widerstandsthermometer ④ verwendet.



**Abbildung 3.12:** Das für die Adsorptionswärmemessungen verwendete Rührerblatt

Zu Beginn eines jeden Versuches wurden 80 g des trockenen Katalysators in das Dewargefäß gefüllt. Des weiteren wurden 400 g der unverdünnten flüssigen Komponente bereitgestellt. Sobald beide die gleiche Temperatur aufwiesen, wurde die Flüssigkeit zum Katalysator in das Dewargefäß geschüttet und dieses mit dem Styroporstopfen verschlossen. Während der gesamten Versuchszeit wurde die Mischung mit 250 U/min gerührt und die Temperatur beobachtet. Nach 90 min wurde kontrolliert, ob die Temperatur des Gemisches einheitlich war. War dies erfüllt, wurde der Versuch beendet.

In einem Vorabversuch mit Wasser ohne Katalysator wurde untersucht ob der Rührer messbar Energie in das System einträgt. Auch nach über einer Stunde Versuchsdauer konnte aber keine Änderung der Wassertemperatur im Dewargefäß festgestellt werden. Daraus kann geschlossen werden, dass der Energieeintrag des Rührers vernachlässigbar ist

In Tabelle 3.4 sind die Ergebnisse der durchgeführten Versuche zusammengefasst. Aus diesen Daten sollen im Folgenden die absoluten und spezifischen Wärmemengen berechnet werden. Dafür werden die Gleichungen (3.7) und (3.8) verwendet.

$$Q = (m_{fl} \cdot c_{p,fl} + m_{Kat} \cdot c_{p,Kat}) \cdot \Delta T \quad (3.7)$$

$$Q_{spez} = \frac{Q}{n_{fl,ads}} = \frac{Q}{m_{Kat} \cdot n_{fl,ads,rel} \cdot 1000} \quad (3.8)$$

**Tabelle 3.4:** Ergebnisse der Adsorptionswärmemessungen

		Wasser	Methanol	Methylacetat	Essigsäure
Einwaage Flüssigkeit	[g]	400,02	400,31	400,06	400,00
Einwaage Katalysator	[g]	80,09	80,08	80,07	80,06
Starttemperatur	[°C]	19,8	20,7	18,9	19,1
Endtemperatur	[°C]	26,9	26,95	23,66	23,5

Die absolute Wärmemenge setzt sich aus den Enthalpiedifferenzen der Flüssigkeit und des Katalysators zusammen. Um daraus die spezifische Wärmemenge zu erhalten muss diese durch die Molzahl der adsorbierten Flüssigkeit dividiert werden. Da die adsorbierte Menge der Reinstoffe einer Messung nur schwer zugänglich sind, wurden diese aus den Adsorptionsversuchen mit binären Mischungen abgeschätzt. Dazu wurde zunächst die vereinfachte Bilanzgleichung der Adsorption einer Flüssigkeit an einen Feststoff (3.9) aus [19] herangezogen.  $n_{ads,rel,i}$  wurde bereits bei der Auswertung der binären Adsorptionsversuche berechnet,  $n_i^s$  und  $n_j^s$  stellen die am Katalysator adsorbierten Mengen beider Komponenten dar. Sie werden mithilfe der Adsorptionsisothermen nach Freundlich ((3.10) und (3.11)) bestimmt.[20]

$$n_{ads,rel,i} = \frac{n_{ges} \cdot \Delta x_i}{m_{Kat}} = n_i^s \cdot x_j - n_j^s \cdot x_i \quad (3.9)$$

$$n_i^s = k_1 \cdot x_i^\alpha \quad (3.10)$$

$$n_j^s = k_2 \cdot x_j^\beta \quad (3.11)$$

Die Parameter  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  wurden für jede binäre Mischung so angepasst, dass die jeweiligen Verläufe für die relative adsorbierte Menge aus Abschnitt 3.2.2 wiedergegeben werden können. Mit diesen Parametern konnten die adsorbierten Mengen  $n^s$  der Reinstoffe ermittelt werden.

**Tabelle 3.5:** Berechnete Wärmemengen für die Reinstoffadsorption

		H <sub>2</sub> O	MeOH	MeOAc	HOAc
adsorbierte Menge $n^s$	[mmol/g]	22,09	22,41	26,96	19,29
$c_p$ der Flüssigkeit	[J/(g K)]	4,198	2,503	1,899	2,028
Wärmemenge $Q$	[kJ]	12,67	6,94	4,11	4,07
spez. Wärmemenge $Q_{spez}$	[kJ/mol]	7,2	3,9	1,9	2,6

Die für die Berechnung der Wärmemengen benötigten Wärmekapazitäten und adsorbierten Mengen sowie die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst. Der Wert der spezifischen Wärmekapazität des Katalysators wurde mit  $c_{p,Kat} = 1,30 \text{ J/(g K)}$  angenommen. Dies entspricht dem aus [21] entnommenen Wert für Polystyrol. Absolut betrachtet wird bei der Adsorption von Wasser die meiste Energie frei. Dies unterstützt die Annahme, dass Wasser am stärksten an den Katalysator gebunden wird. Umgekehrt zeugt die niedrige Wärmemenge bei der Adsorption von Methylacetat und Essigsäure von einer geringen Affinität. Methanol liegt, seiner Polarität entsprechend, dazwischen.

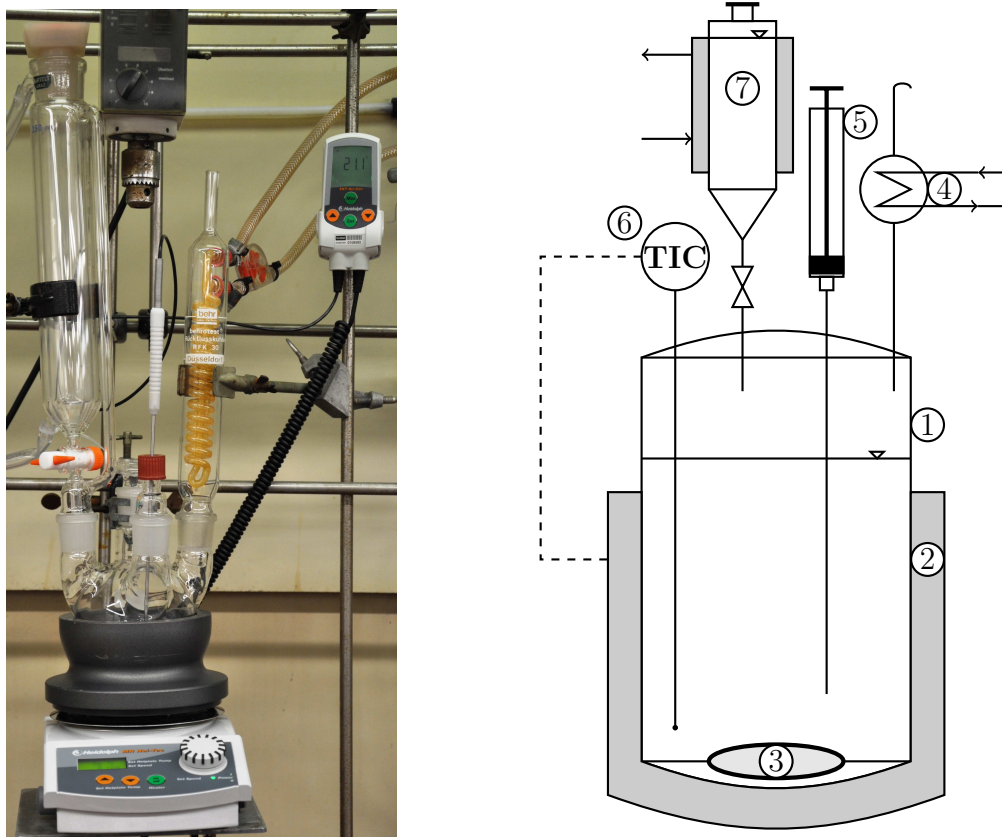
Betrachtet man die adsorbierten Mengen, so ist zu erkennen, dass für alle Komponenten in etwa gleich viele aktive Stellen am Katalysator zur Verfügung stehen. Es ist jedoch zu beachten, dass diese Werte nur eine Näherung darstellen. Die spezifischen Wärmen zeigen wiederum, dass Wasser die stärkste Bindung zum Harz ausbildet, Essigsäure und Methylacetat entsprechend ihrer geringen Polarität am schwächsten adsorbieren.

Die durchwegs kleinen Werte für die spezifischen Wärmemengen lassen den Schluss zu, dass es sich hierbei um einen rein physikalischen Adsorptionsvorgang handelt.

## 3.3 Kinetik

### 3.3.1 Einfluss der autokatalytischen Reaktion

Dieser Abschnitt befasst sich mit der autokatalytischen Umsetzung von Methanol und Essigsäure. Es soll überprüft werden, wie weit die Reaktion in den ersten 60 bis 90 min fortschreitet. Auf Basis dieses Ergebnisses wird entschieden ob die Edukte in den weiteren Versuchen getrennt von einander oder bereits vermischt vorgewärmt werden.



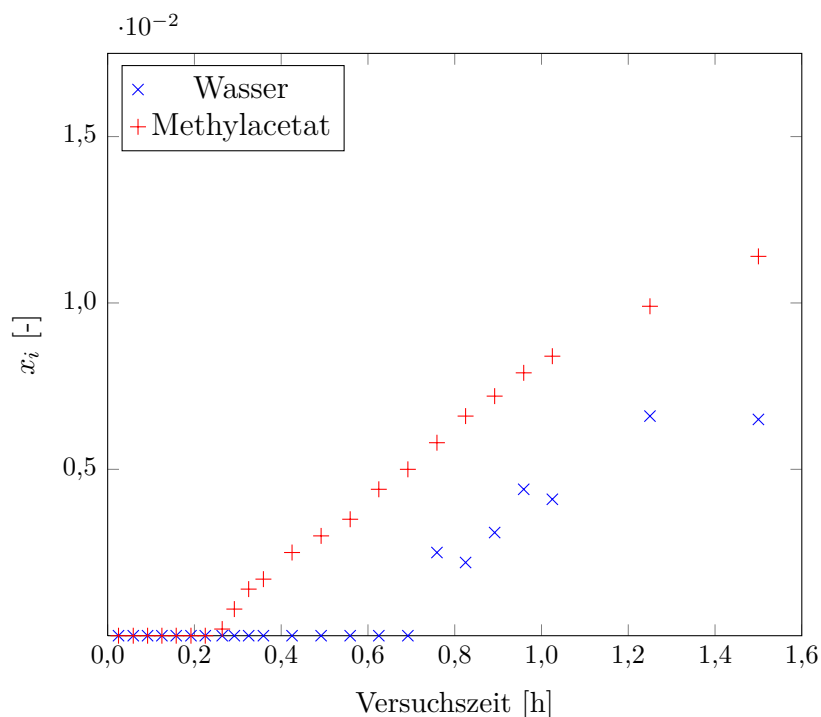
**Abbildung 3.13:** Foto und schematische Darstellung des für die Autokatalysenmessung verwendeten Versuchsaufbaus

Der Versuchsaufbau ähnelt jenem, der für die Adsorptionsmessungen zum Einsatz kam (siehe Abschnitt 3.2.2). Anstelle des Blattrührers kam hier ein Magnetrührfisch <sup>③</sup> zum Einsatz, da dieser über die lange Versuchszeit als betriebssicherer anzusehen ist. Des weiteren ist die mahlende Wirkung bei der autokatalytischen Reaktion nicht von Bedeutung. Einen weiteren Unterschied bildet der aufgesetzte, doppelwandige Scheidetrichter <sup>⑦</sup>. Dieser wurde verwendet um die Essigsäure unabhängig vom Methanol

vorwärmen zu können (das Methanol wurde im Rundkolben erwärmt). Um die Solltemperatur zu erreichen wurde der Heizmantel des Trichters mit Wasser aus einem Thermostaten durchströmt.

Für den Versuch wurden 98,42 g Methanol in den Rundkolben und 184,34 g Essigsäure in den Scheidetrichter eingewogen. Dies entspricht einer äquimolaren Versuchsmischung. Nachdem beide Komponenten die gewünschte Temperatur von 40 °C erreicht hatten, wurden sie zusammengeführt und die Zeitmessung gestartet. Im Laufe des Versuchs wurden Proben in verschiedenen Intervallen gezogen. Zu Beginn alle zwei Minuten, später alle Viertelstunden und gegen Ende nur noch ein bis zwei mal pro Tag. Während dieser Zeit wurde die Temperatur im Rundkolben stets auf 40 °C geregelt und die Mischung mit 200 U/min gerührt. Die gezogenen Proben wurden sofort mit Eis gekühlt um ein Weiterlaufen der Reaktion zu verhindern und anschließend mit dem Gaschromatographen analysiert.

In Abbildung 3.14 sind die ersten 90 min des Versuchs detailliert dargestellt. Man kann erkennen, dass in der ersten Stunde weniger als 1 mol % Methylacetat gebildet wird. Da die typische Aufheizzeit der Versuchsmischungen der weiteren Versuche nie mehr als 60 min beträgt, ist es legitim die Edukte bereits vermischt vorzuwärmen.



**Abbildung 3.14:** Detaillierte Darstellung der ersten 90 min des Autokatalyseversuchs,  $m_{\text{MeOH}} = 98,42 \text{ g}$ ,  $m_{\text{HOAc}} = 184,34 \text{ g}$ ,  $T = 40,1 \text{ °C}$

### 3.3.2 Einflussparameter auf die Kinetik des Systems

In diesem Abschnitt werden die Versuche zur Quantifizierung der Einflüsse von Rührerdrehzahl, Katalysatormasse, Temperatur, Partikelgröße des Katalysators und des anfänglichen Mischungsverhältnisses näher erläutert und die Ergebnisse präsentiert.

Da der prinzipielle Ablauf der Versuche bei allen Einflussparametern der selbe war, soll er an dieser Stelle allgemein beschrieben werden. Es kam jener Versuchsaufbau zum Einsatz, der bereits in Abschnitt 3.2.2 vorgestellt wurde. Die speziellen Parameter der einzelnen Versuchsreihen sind in den Unterkapiteln „Einfluss der Rührerdrehzahl“ bis „Einfluss des anfänglichen Mischungsverhältnisses“ näher beschrieben.

Zu Beginn wurden die benötigten Mengen an Essigsäure, Methanol und Katalysator in verschiedenen Gefäßen vorbereitet. Der bei 95 °C bis auf eine Restfeuchte unter 5 gew % getrocknete Katalysator wurde mit einem Teil der vorbereiteten Essigsäure vermischt um ihn darin vorzuquellen. Dies geschah um die Handhabbarkeit des Harzes zu verbessern. Im trockenen Zustand können sich die kleinen Harzkügelchen sehr leicht statisch aufladen und haften infolgedessen an allen Glasgeräten, weswegen ein Einbringen in den Versuchsreaktor erschwert wird. Ist der Katalysator allerdings vorgequollen, kann er mit weiterer Essigsäure relativ leicht in den Reaktor gespült werden. Die dafür notwendige Menge Säure wurde in einer Spritze zwischengelagert. Um Verdunstungsverluste zu minimieren wurde das Gefäß mit der Katalysator–Essigsäure–Mischung mit Folie verschlossen.

Die restliche Essigsäure und das benötigte Methanol wurden im Rundkolben unter Rühren auf die Reaktionstemperatur erwärmt. Sobald diese erreicht war wurde der vorgequollene Katalysator mit der Essigsäure in der Spritze in den Reaktor gespült und die Versuchszeit gestartet. Im Laufe des Versuches wurden in vorgegebenen Intervallen (siehe Tabelle 3.6) bis zu 30 Proben zu je 1 ml aus dem Reaktor gezogen. Diese wurden wiederum sofort in Eiswasser abgekühlt um die Reaktion zu stoppen und anschließend mit dem Gaschromatographen analysiert.

**Tabelle 3.6:** Probenahmeintervalle der durchgeführten Kinetikversuche

Zeitbereich [min]	Intervall [min]
0 – 20	2
20 – 60	5
60 – 120	15
120 – 300	30
300 – 420	60

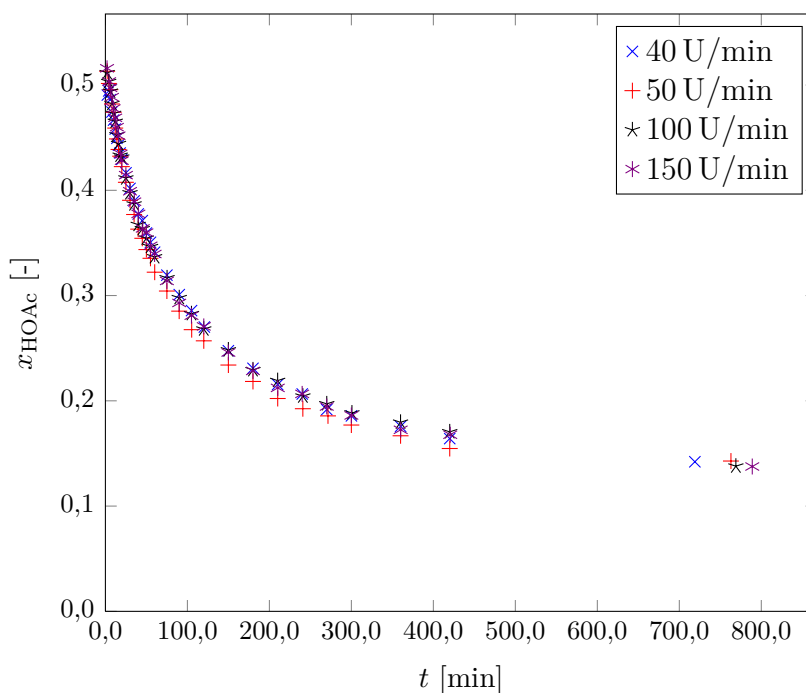


### Einfluss der Rührerdrehzahl

Der Einfluss der Rührerdrehzahl wurde als erstes untersucht, da mit diesen Versuchen die optimale Drehzahl für alle weiteren Untersuchungen gefunden werden sollte. Dazu wurden Messungen mit Rührerdrehzahlen von 40, 50, 100 und 150 U/min durchgeführt. Alle Versuchsparameter sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst.

**Tabelle 3.7:** Versuchsparameter bei den Messungen zum Einfluss der Rührerdrehzahl

$n$ [U/min]	$m_{Kat}$ [g]	$d_{p,Kat}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$m_{\text{HOAc},\text{Start}}$ [g]	$m_{\text{MeOH},\text{Start}}$ [g]
40	30	alle	40	195,6	104,4
50					
100					
150					

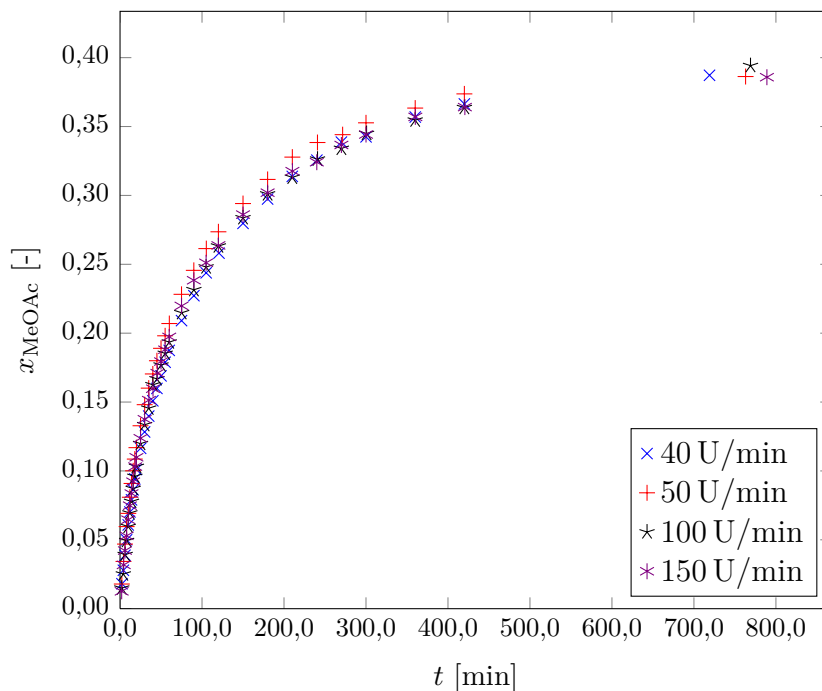


**Abbildung 3.15:** Einfluss der Rührerdrehzahl: Molanteil Essigsäure über Versuchszeit,  $m_{Kat} = 10$  g, Katalysator ungesiebt,  $T = 40$   $^{\circ}\text{C}$ , molares Verhältnis der Edukte = 1:1, maximale Standardabweichung: 1,8 mol %

Die Ergebnisse der Messungen mit verschiedenen Rührerdrehzahlen sind in den Abbildungen 3.15 und 3.16 in Form der Verläufe der Molanteile von Essigsäure und Methylacetat über der Versuchszeit dargestellt. Man kann erkennen, dass die vier Messungen jeweils sehr ähnliche Verläufe aufweisen. Dies lässt den Schluss zu, dass es

in diesem Drehzahlbereich keine Limitierung durch den Massentransport der Komponenten an die Katalysatoroberfläche gibt.

Für die weiteren Versuche wurde eine Drehzahl von 50 U/min gewählt. Zum einen kann so eine ausreichende Durchmischung der Reaktanden und des Katalysators erreicht werden, zum anderen gibt es keinerlei Probleme mit der Lagerung der Rührerwelle im längeren Betrieb.



**Abbildung 3.16:** Einfluss der Rührerdrehzahl: Molanteil Methylacetat über Versuchszeit,  $m_{\text{Kat}} = 10 \text{ g}$ , Katalysator ungesiebt,  $T = 40 \text{ °C}$ , molares Verhältnis der Edukte = 1:1, maximale Standardabweichung: 1,6 mol %

### Einfluss der Katalysatormasse

Um den Einfluss der Katalysatormasse zu untersuchen wurden drei Messreihen mit 10, 20 und 30 g trockenem Katalysator durchgeführt. Tabelle 3.8 zeigt die verwendeten Versuchsparameter.

**Tabelle 3.8:** Versuchsparameter bei den Messungen zum Einfluss der Katalysatormasse

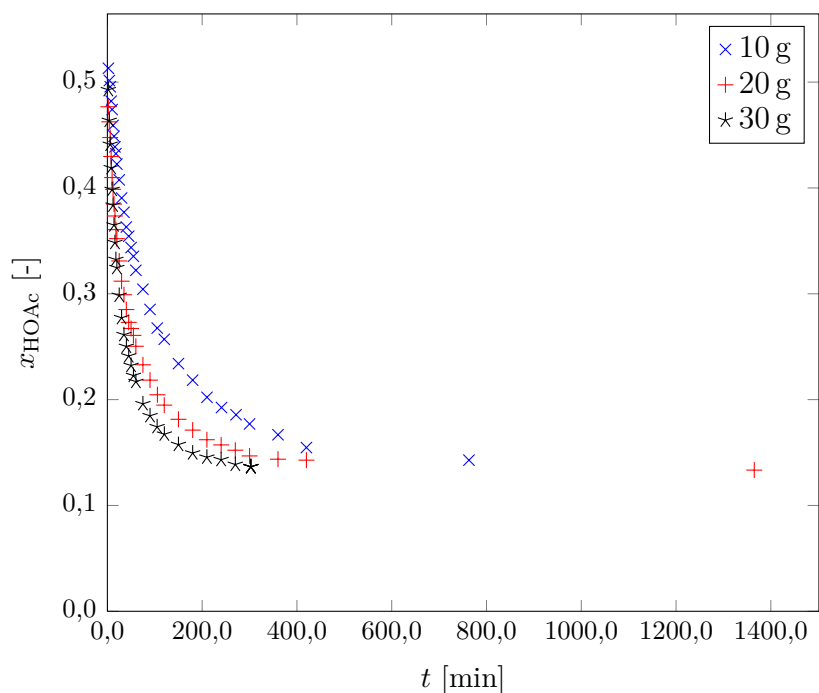
$n$ [U/min]	$m_{Kat}$ [g]	$d_{p,Kat}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$m_{\text{HOAc},Start}$ [g]	$m_{\text{MeOH},Start}$ [g]
	10				
50	20	alle	40	195,6	104,4
	30				

In den Abbildungen 3.17 bis 3.20 sind die gemessenen Verläufe der Molanteile aller vier beteiligten Komponenten über der Versuchszeit aufgetragen. Die dargestellten Punkte sind die Mittelwerte aus allen durchgeführten Einzelmessungen. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine Erhöhung der eingesetzten Katalysatormasse eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt.

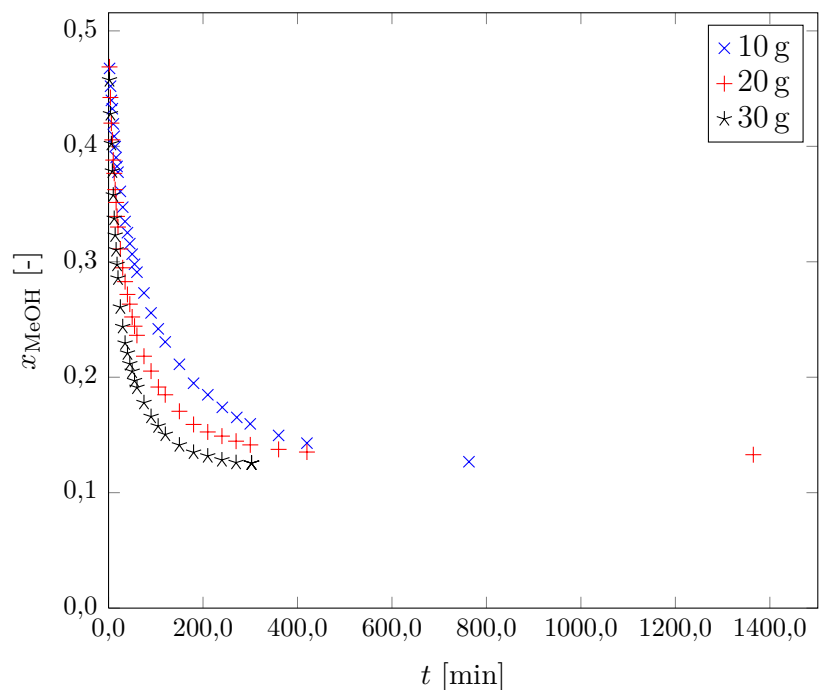
Da die Adsorption bei den Edukten Methanol und Essigsäure eine untergeordnete Rolle spielt, nähern sich deren Verläufe der Molanteile in allen drei Versuchsreihen den selben Werten.

Bei den Produkten nähern sich nur die Verläufe der Messungen mit 10 und 20 g Katalysator den selben Endwerten. Bei 30 g liegt mehr Methylacetat in der Flüssigphase vor, dafür aber weniger Wasser. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass bei höherer Katalysatormasse eine erhöhte Anzahl an aktiven Stellen für die Adsorption zur Verfügung steht. Aus diesem Grund kann mehr Wasser adsorbieren und ist somit einer Messung nicht mehr zugänglich. Bei 20 g ist die Auswirkung jedoch noch im Bereich der Messungenauigkeit und kann deswegen nicht beobachtet werden.

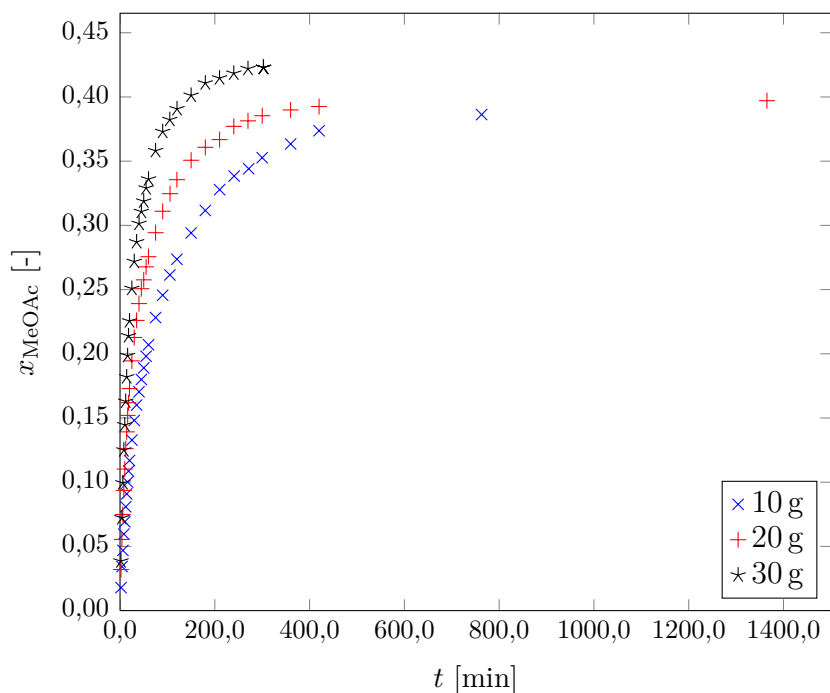
Für die weiteren Versuche wurde eine Katalysatormenge von 30 g verwendet, da auf diese Weise die Versuchszeit verkürzt werden konnte.



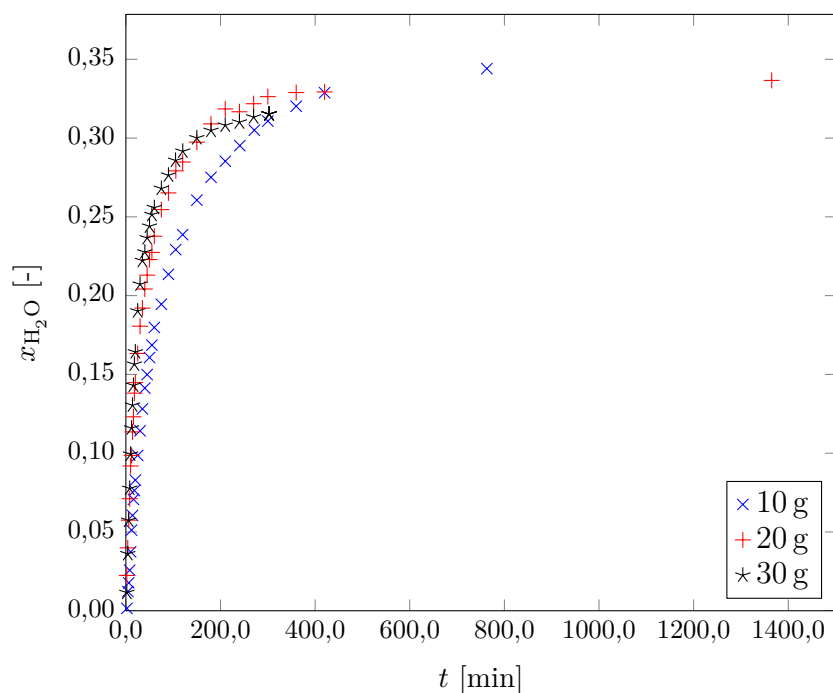
**Abbildung 3.17:** Einfluss der Katalysatormasse: Molanteil Essigsäure über Versuchszeit,  $n = 50$  U/min, Katalysator ungesiebt,  $T = 40$  °C, molares Verhältnis der Edukte = 1:1, maximale Standardabweichung: 1,8 mol %



**Abbildung 3.18:** Einfluss der Katalysatormasse: Molanteil Methanol über Versuchszeit,  $n = 50$  U/min, Katalysator ungesiebt,  $T = 40$  °C, molares Verhältnis der Edukte = 1:1, maximale Standardabweichung: 1,9 mol %



**Abbildung 3.19:** Einfluss der Katalysatormasse: Molanteil Methylacetat über Versuchszeit,  $n = 50$  U/min, Katalysator ungesiebt,  $T = 40$  °C, molares Verhältnis der Edukte = 1:1, maximale Standardabweichung: 1,7 mol %



**Abbildung 3.20:** Einfluss der Katalysatormasse: Molanteil Wasser über Versuchszeit,  $n = 50$  U/min, Katalysator ungesiebt,  $T = 40$  °C, molares Verhältnis der Edukte = 1:1, maximale Standardabweichung: 2,0 mol %

### Einfluss der Temperatur

Die Temperatur bei der eine Reaktion durchgeführt wird, hat einen deutlichen Einfluss auf die Geschwindigkeit mit der die Reaktion abläuft. Dies ist im Gesetz von Arrhenius (Gleichung (3.12)) leicht zu erkennen, da dort die Temperatur im Exponenten steht und somit bereits kleine Änderungen zu großen Sprüngen der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  führen. Für die Versuche wurden die drei Temperaturen 35, 40 und 50 °C gewählt. Im Bereich darunter gab es Probleme mit der Temperaturregelung und Werte darüber wären zu nahe am Siedepunkt von Methylacetat, was aufgrund der hohen Verdunstung bei der Zugabe des Katalysators (dabei musste der Reaktor geöffnet werden) zu großen Messungenauigkeiten geführt hätte. In Tabelle 3.9 sind alle Parameter der durchgeführten Versuche aufgelistet.

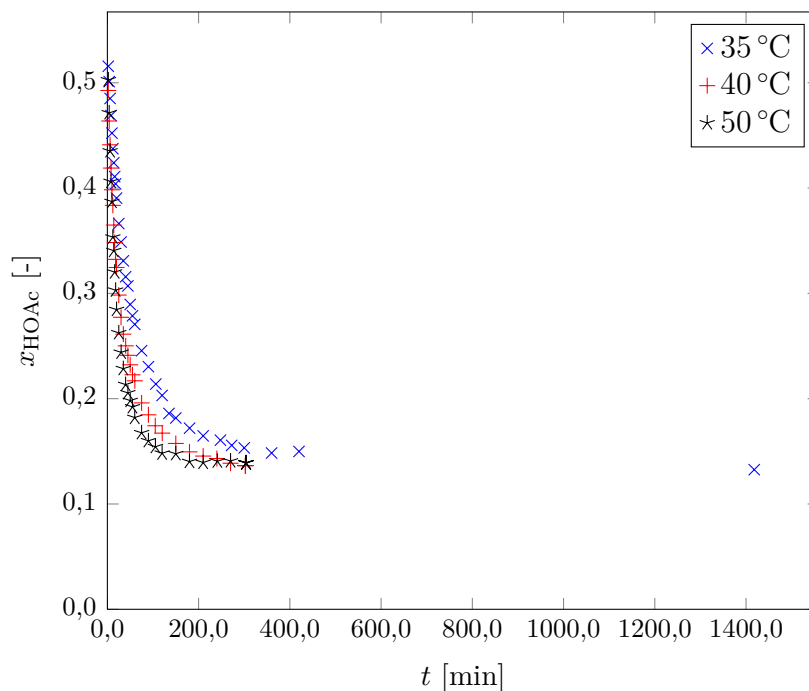
$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (3.12)$$

**Tabelle 3.9:** Versuchsparameter bei den Messungen zum Einfluss der Temperatur

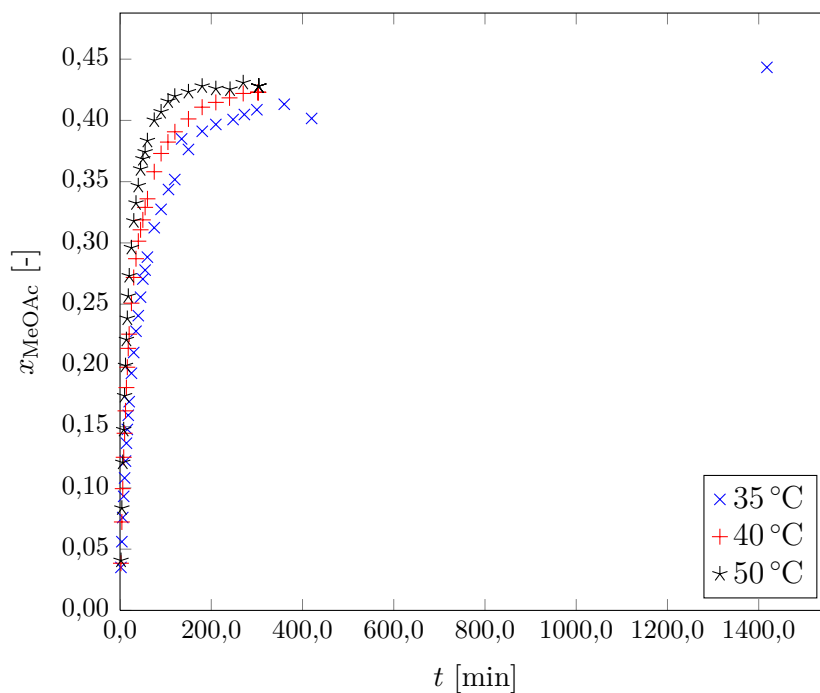
$n$ [U/min]	$m_{Kat}$ [g]	$d_{p,Kat}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$T$ [°C]	$m_{\text{HOAc},Start}$ [g]	$m_{\text{MeOH},Start}$ [g]
	35				
50	30	alle	40	195,6	104,4
	50				

In den Abbildungen 3.21 und 3.22 sind die Verläufe der Molanteile von Essigsäure und Methylacetat über der Versuchszeit in Abhängigkeit der gewählten Temperatur dargestellt. Man kann erkennen, dass eine Steigerung der Versuchstemperatur die Reaktion schneller ablaufen lässt. Die Reaktion lässt sich jedoch nicht stark beschleunigen. Aufgrund der immer gleichen Katalysatormenge von 30 g gibt es keine adsorptionsbedingten Unterschiede zwischen den Versuchsreihen. Dies zeigt sich in der Tatsache, dass bei allen Versuchen ähnliche Endwerte für die Molanteile erreicht werden. Methanol und Wasser zeigen ähnliche Verläufe und sind deswegen nicht dargestellt. Aus diesem Verhalten kann der Schluss gezogen werden, dass die Reaktion weder stark endo- noch exotherm sein kann und das Gleichgewicht nicht signifikant von der Temperatur beeinflusst wird. Dies deckt sich mit den Angaben aus [22] (Reaktionsenthalpie:  $-3,0165$  kJ/mol).

Die Temperatur für die weiteren Versuche wurde bei 40 °C belassen, da mit dieser Einstellung die Geschwindigkeit ausreichend hoch, die Verluste durch Verdunstung allerdings niedrig sind.



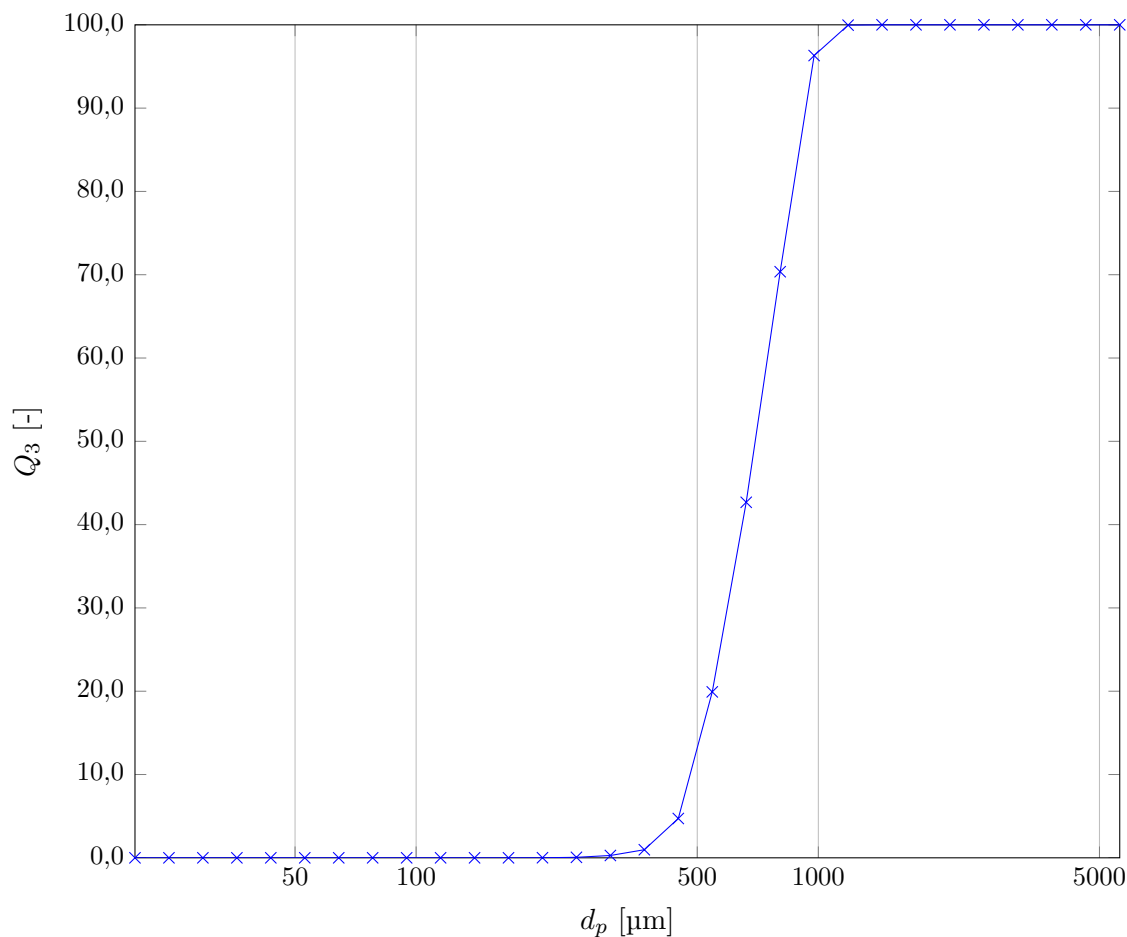
**Abbildung 3.21:** Einfluss der Temperatur: Molanteil Essigsäure über Versuchszeit,  $n = 50 \text{ U/min}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$ , Katalysator ungesiebt, molares Verhältnis der Edukte = 1:1, maximale Standardabweichung: 1,3 mol %



**Abbildung 3.22:** Einfluss der Temperatur: Molanteil Methylacetat über Versuchszeit,  $n = 50 \text{ U/min}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$ , Katalysator ungesiebt, molares Verhältnis der Edukte = 1:1, maximale Standardabweichung: 1,7 mol %

### Einfluss der Partikelgröße des Katalysators

Einen weiteren möglichen Einflussfaktor auf die Kinetik stellt die Korngröße des heterogenen Katalysators dar. Die Korngrößenverteilung des hier verwendete Katalysators Amberlyst 15<sup>TM</sup> wurde am Institut für Prozess- und Partikeltechnik an der TU Graz vermessen und ist in Abbildung 3.23 dargestellt.



**Abbildung 3.23:**  $Q_3$ -Verteilungssumme des verwendeten Katalysators Amberlyst 15<sup>TM</sup>, der Medianwert liegt bei  $x_{50} = 698,53 \mu\text{m} \pm 17,30 \mu\text{m}$

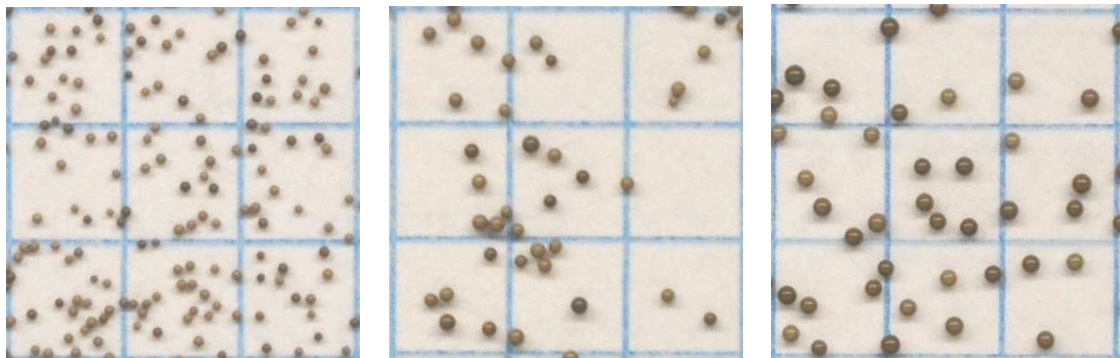
Für die Versuche wurde der Katalysator im gleichgewichtsfeuchten Zustand<sup>1</sup> in drei Fraktionen gesiebt. Der verwendete Siebturm und die damit gewonnenen Fraktionen sind in den Abbildungen 3.24 und 3.25 dargestellt. Die weiteren Versuchsparameter sind in Tabelle 3.10 aufgeführt.

<sup>1</sup>Dafür wurde der zuvor gewaschene und bei 95 °C getrocknete Katalysator für einige Tage der Luft im Labor ausgesetzt, um Feuchtigkeit aufzunehmen und einen Gleichgewichtsanteil von ca. 25 gew % Wasser zu erhalten.





**Abbildung 3.24:** Der verwendete Siebturm mit den Sieben der Maschenweiten 250, 500 und 800  $\mu\text{m}$

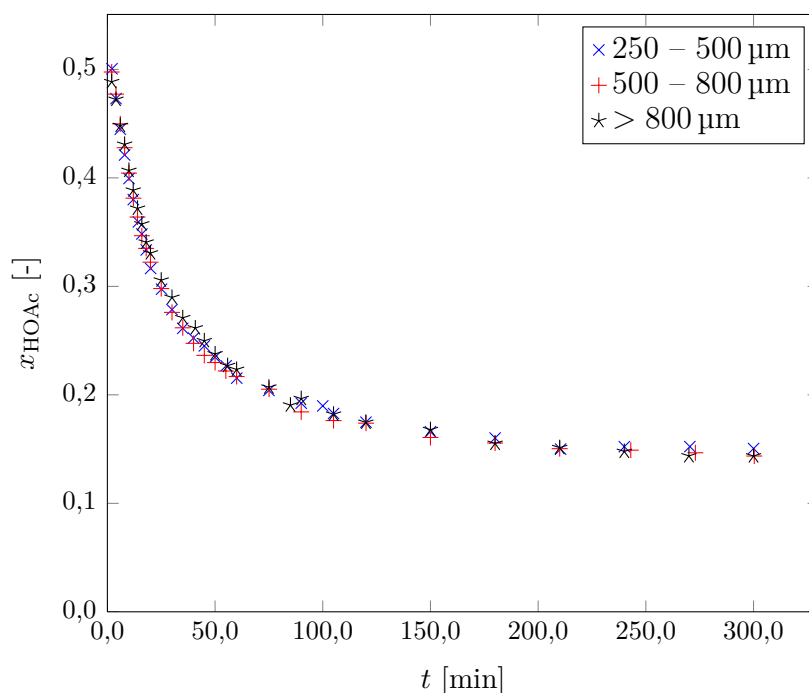


**Abbildung 3.25:** Die durch Siebung gewonnenen Fraktionen: 250 – 500  $\mu\text{m}$ , 500 – 800  $\mu\text{m}$ , > 800  $\mu\text{m}$  (zum Vergleich: ein Kästchen entspricht 5  $\times$  5 mm)

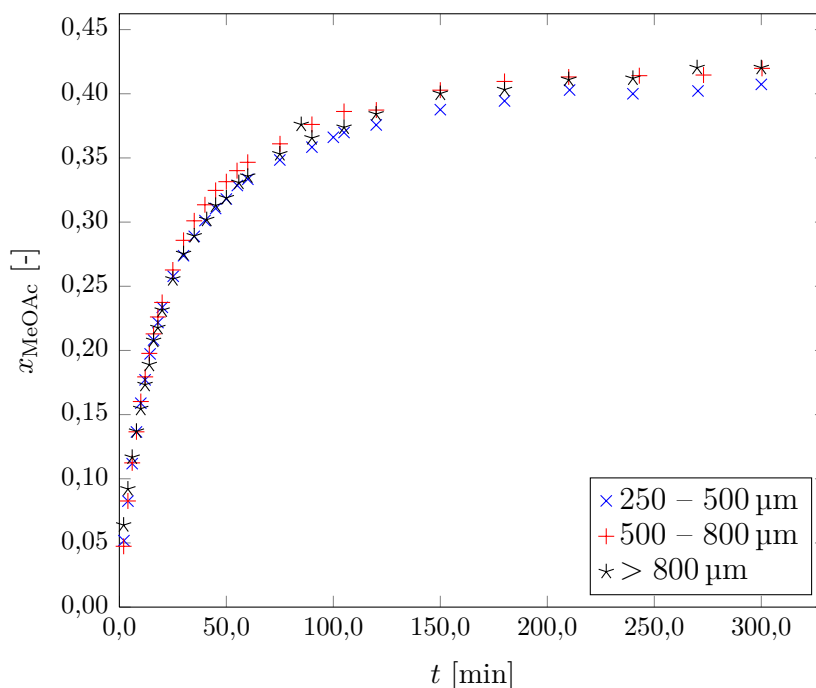
**Tabelle 3.10:** Versuchsparameter bei den Messungen zum Einfluss der Korngrößenverteilung

$n$ [U/min]	$m_{Kat}$ [g]	$d_{p,Kat}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$m_{\text{HOAc},Start}$ [g]	$m_{\text{MeOH},Start}$ [g]
50	30	250 – 500	40	195,6	104,4
		500 – 800			
		> 800			

Die Ergebnisse der Versuchsreihen mit den unterschiedlichen Fraktionen des Katalysators sind in den beiden Abbildungen 3.26 und 3.27 für Essigsäure und Methylacetat dargestellt. Methanol und Wasser zeigen ähnliche Verläufe und werden deshalb hier nicht angeführt. Die Verläufe der Molanteile über der Versuchszeit zeigen, dass die Korngröße keinen nennenswerten Einfluss auf die Reaktionskinetik ausübt. Der Grund dafür ist die hochporöse Struktur des Harzes (die innere Oberfläche beträgt wie bereits in 2.2.1 erwähnt  $53 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Die geringe Steigerung der äußeren Oberfläche bei kleineren Partikeln ist im Vergleich zur großen inneren Oberfläche vernachlässigbar, wodurch kein Effekt zu beobachten ist.



**Abbildung 3.26:** Einfluss der Korngröße: Molanteil Essigsäure über Versuchszeit,  $n = 50 \text{ U/min}$ ,  $m_{Kat} = 30 \text{ g}$ ,  $T = 40 \text{ °C}$ , molares Verhältnis der Edukte = 1:1, maximale Standardabweichung: 1,8 mol %



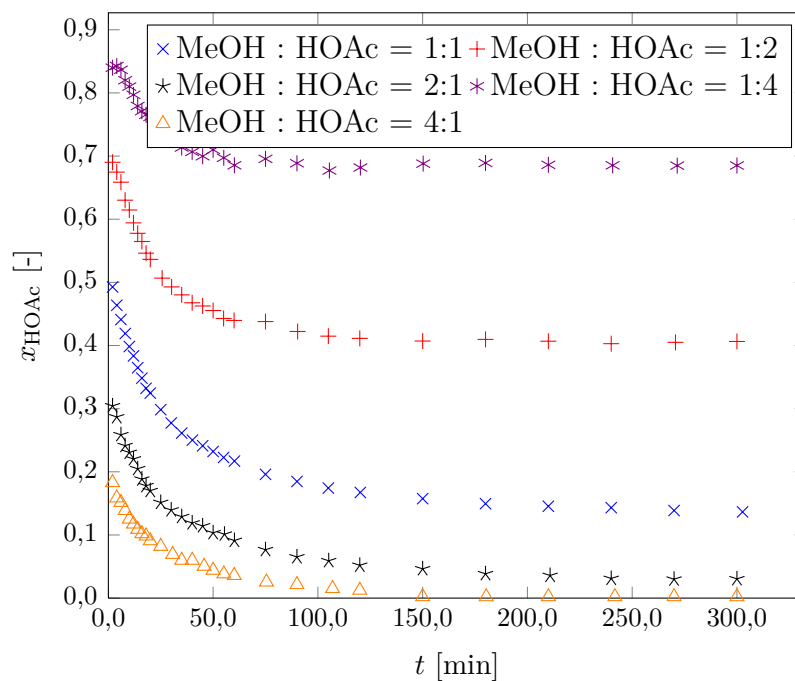
**Abbildung 3.27:** Einfluss der Korngröße: Molanteil Methylacetat über Versuchszeit,  $n = 50 \text{ U/min}$ ,  $m_{Kat} = 30 \text{ g}$ ,  $T = 40 \text{ °C}$ , molares Verhältnis der Edukte = 1:1, maximale Standardabweichung: 2,7 mol %

### Einfluss des anfänglichen Mischungsverhältnisses

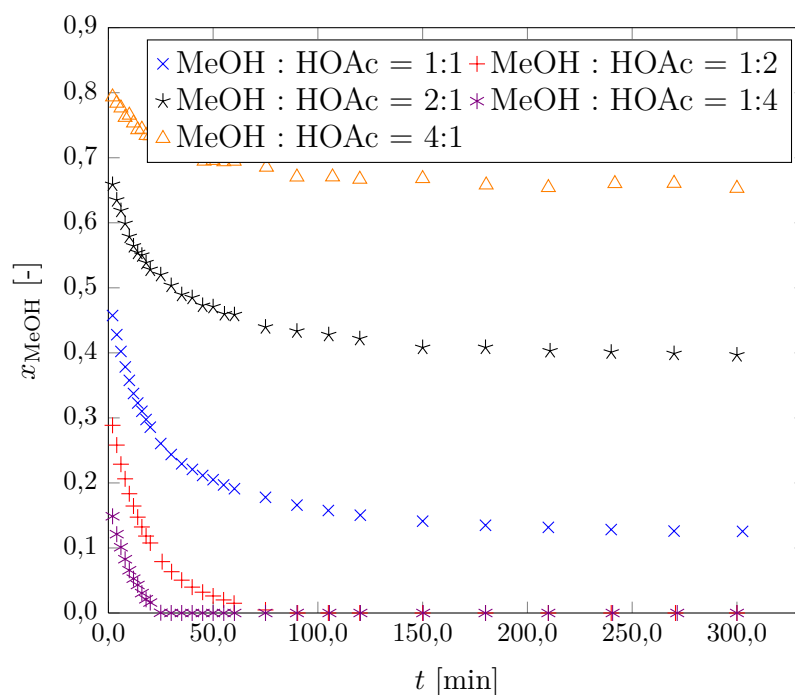
Der letzte untersuchte Einfluss auf die Kinetik des Systems ist die Zusammensetzung der Eduktmischung zu Beginn der Reaktion. Dazu wurden Versuchsreihen mit fünf verschiedenen molaren Mischungsverhältnissen von Methanol und Essigsäure durchgeführt. Diese waren: Methanol zu Essigsäure 1:4, 1:2, 1:1, 2:1 und 4:1. Dabei entspricht 1:1 dem stöchiometrischen Verhältnis, die anderen sind dementsprechend jeweils eine der Komponenten in doppeltem oder vierfachem Überschuss.

**Tabelle 3.11:** Versuchsparameter bei den Messungen zum Einfluss der Ausgangsmischung

$n$ [U/min]	$m_{Kat}$ [g]	$d_{p,Kat}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$T$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$m_{\text{HOAc},\text{Start}}$ [g]	$m_{\text{MeOH},\text{Start}}$ [g]
50	30	alle	40	264,7	35,3
				236,8	63,2
				195,6	104,4
				145,1	154,9
				95,7	204,3



**Abbildung 3.28:** Einfluss der Mischung: Molanteil Essigsäure über Versuchszeit,  $n = 50 \text{ U/min}$ ,  $m_{Kat} = 30 \text{ g}$ ,  $T = 40 \text{ °C}$ , Katalysator ungesiebt, maximale Standardabweichung: 2,5 mol %

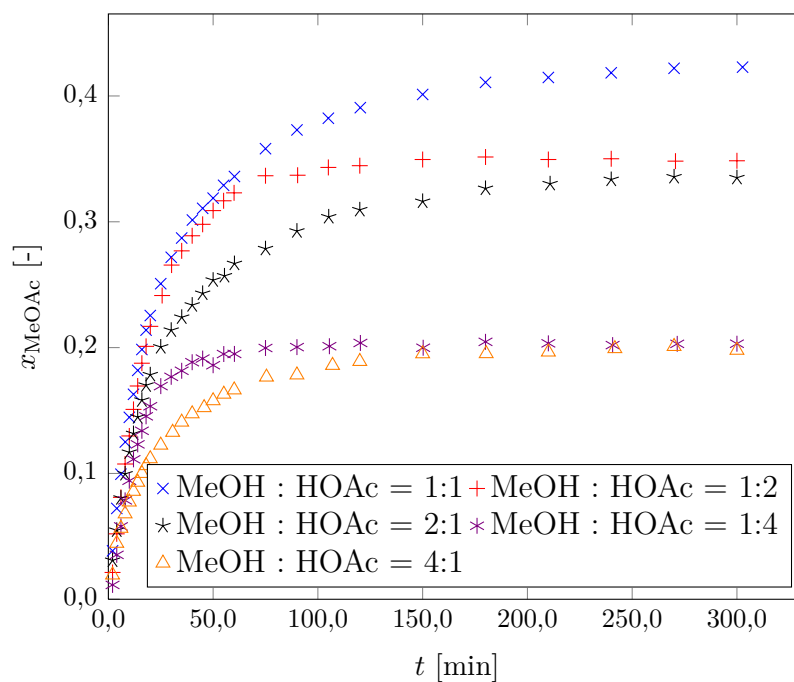


**Abbildung 3.29:** Einfluss der Mischung: Molanteil Methanol über Versuchszeit,  $n = 50 \text{ U/min}$ ,  $m_{Kat} = 30 \text{ g}$ ,  $T = 40 \text{ °C}$ , Katalysator ungesiebt, maximale Standardabweichung: 2,3 mol %

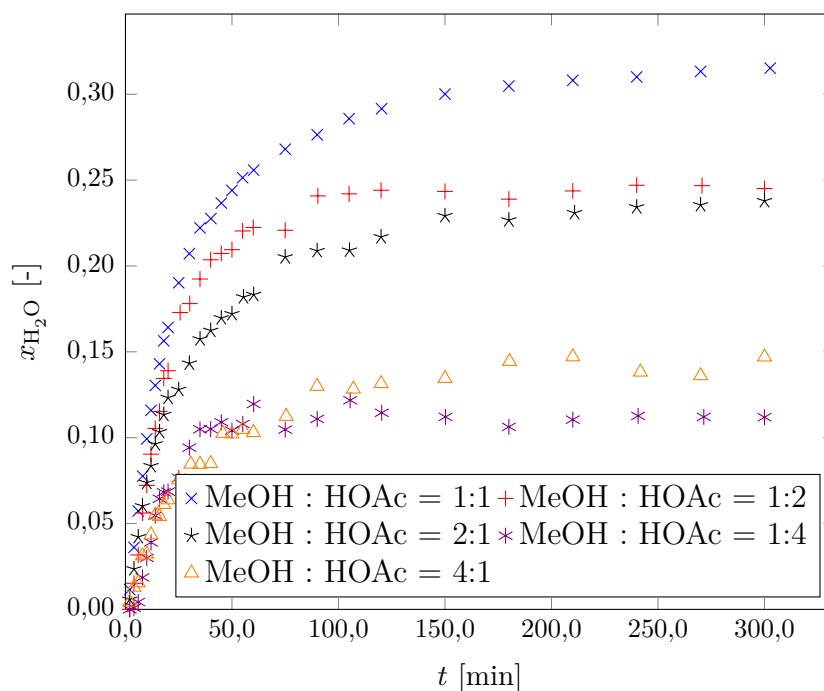
Die Abbildungen 3.28 bis 3.31 zeigen die Ergebnisse der Versuchsreihen mit verschiedenen Ausgangsgemischen. Es ist zu erkennen, dass bei den Versuchen mit Essigsäure im Überschuss das gesamte Methanol bereits nach kurzer Zeit (90 min bei 1:2 und 30 min bei 1:4) verbraucht ist. Die Versuchsreihen mit Methanol im Überschuss weisen jedoch nur bei einem molaren Verhältnis von 1:4 einen vollständigen Verbrauch der Essigsäure nach ca. 150 min auf. Die Verläufe des Molanteils von Methylacetat unterstreichen dies noch. Bei den Versuchen mit vierfachem Überschuss nähern sich die Kurven dem selben Wert. Dieser entspricht in etwa dem Molanteil der jeweils limitierenden Komponente am Anfang des Versuches. Beim doppelten Überschuss kann die Kurve des Versuchs mit mehr Methanol jene aus dem Versuch mit Essigsäure im Überschuss nicht ganz erreichen. Dies liegt daran, dass nicht die gesamte Essigsäure verbraucht und somit nicht gleich viel Methylacetat gebildet werden kann.

Die Verläufe des Wassers zeigen einen ähnlichen Verlauf, allerdings sind die Endwerte durchwegs niedriger als die des Methylacetats. Stöchiometrisch betrachtet sollte genauso viel Wasser wie Methylacetat gebildet werden. Durch die Adsorption am Katalysator, bei der Wasser bevorzugt wird, ist ein Teil dieses Wassers einer Messung jedoch nicht zugänglich.

Die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten bei den Versuchen mit Methanol bzw. Essigsäure im Überschuss sind ebenfalls durch die Adsorption zu erklären. Befindet sich mehr Methanol in der Mischung adsorbiert ein großer Teil davon am Katalysator. Die im Unterschuss vorhandene Essigsäure ist aufgrund ihrer geringeren Affinität zum Katalysator aber nur teilweise in der Lage das Methanol zu verdrängen um selbst adsorbieren zu können. Da aber nur Moleküle miteinander reagieren können, die am Katalysator gebunden sind, verläuft die Reaktion langsamer. Ist die Essigsäure im Überschuss vorhanden, kann diese vom Methanol verdrängt werden, wodurch die Reaktion schneller verläuft.



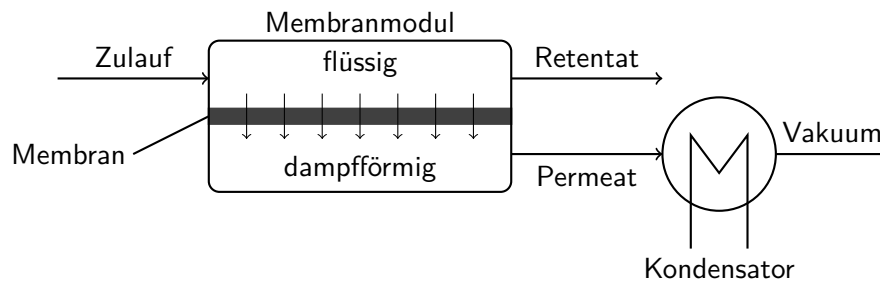
**Abbildung 3.30:** Einfluss der Mischung: Molanteil Methylacetat über Versuchszeit,  $n = 50 \text{ U/min}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$ ,  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , Katalysator ungesiebt, maximale Standardabweichung: 1,7 mol %



**Abbildung 3.31:** Einfluss der Mischung: Molanteil Wasser über Versuchszeit,  $n = 50 \text{ U/min}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$ ,  $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , Katalysator ungesiebt, maximale Standardabweichung: 2,6 mol %

### 3.4 Kombination von heterogener Katalyse und Auftrennung durch Pervaporation

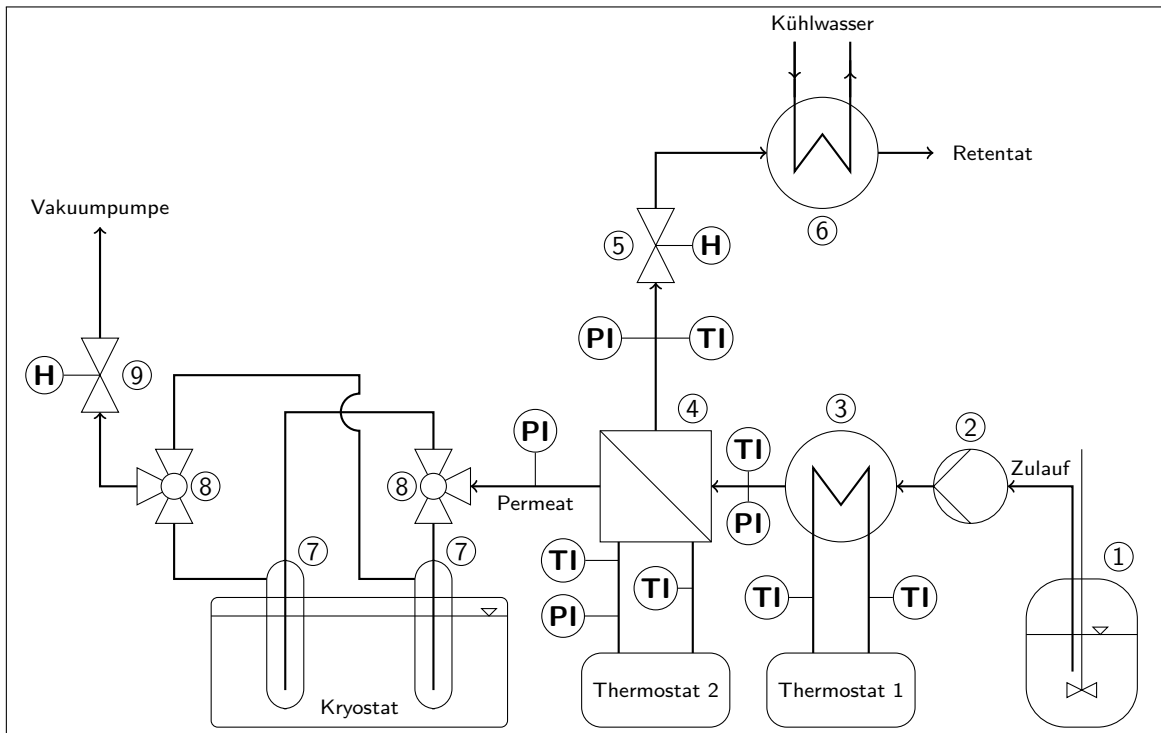
Den letzten durchgeführten Versuch bildet die Kombination der heterogenkatalytischen Veresterungsreaktion mit der Abtrennung von Wasser durch das Membranverfahren Pervaporation. Die hier durchgeführte Messung soll einen Ausblick auf weitere Forschungsmöglichkeiten auf diesem Gebiet geben.



**Abbildung 3.32:** Schematischer Ablauf der Pervaporation

In Abbildung 3.32 ist der Vorgang der Pervaporation schematisch dargestellt. Den Zulauf bildet das flüssige, aufzutrennende Gemisch. Es wird in eine Kammer des Membranmoduls eingeleitet, wo es in Kontakt mit der Membran tritt. Die Membran kann sowohl dicht (Auftrennung aufgrund von unterschiedlichem Löslichkeits- und Diffusionsverhalten) als auch porös (Auftrennung aufgrund der Molekülgröße) ausgeführt sein. Durch die Wechselwirkungen mit der Membran findet eine Auftrennung der Komponenten statt. Jene Stoffe, welche nicht durch die Membran gelangen, verlassen das Modul als aufkonzentriertes Retentat. Die durch die Membran tretenden Komponenten verdampfen im Permeatraum und werden als dampförmiges Permeat aus dem Modul geführt. Die treibende Kraft für die Auftrennung ist ein Gradient im chemischen Potential der Komponenten. In diesem Fall wird dieser durch Anlegen eines Vakuums auf der Permeatseite erzeugt. Der so erhaltene Permeatdampf kann in einem Kondensator niedergeschlagen und weiter verwendet werden.[23, 24]

Das Fließbild der für die Versuche verwendeten Labor-Pervaporationsanlage ist in Abbildung 3.33 dargestellt. Der Zulauf wird in Behälter ① vorgelegt und für eine gute Durchmischung gerührt. Über die Mikrozahnringpumpe ② wird die flüssige Mischung in den Plattenwärmeübertrager ③ gefördert, wo sie auf die Versuchstemperatur vorgewärmt wird. Das dafür benötigte Heizmedium wird von Thermostat 1 zur Verfügung gestellt. Der so erwärmte Zulaufstrom wird in das Membranmodul ④ geleitet. Darin befindet sich die Pervaporationsmembran und trennt den Zulauf in zwei Produkt-



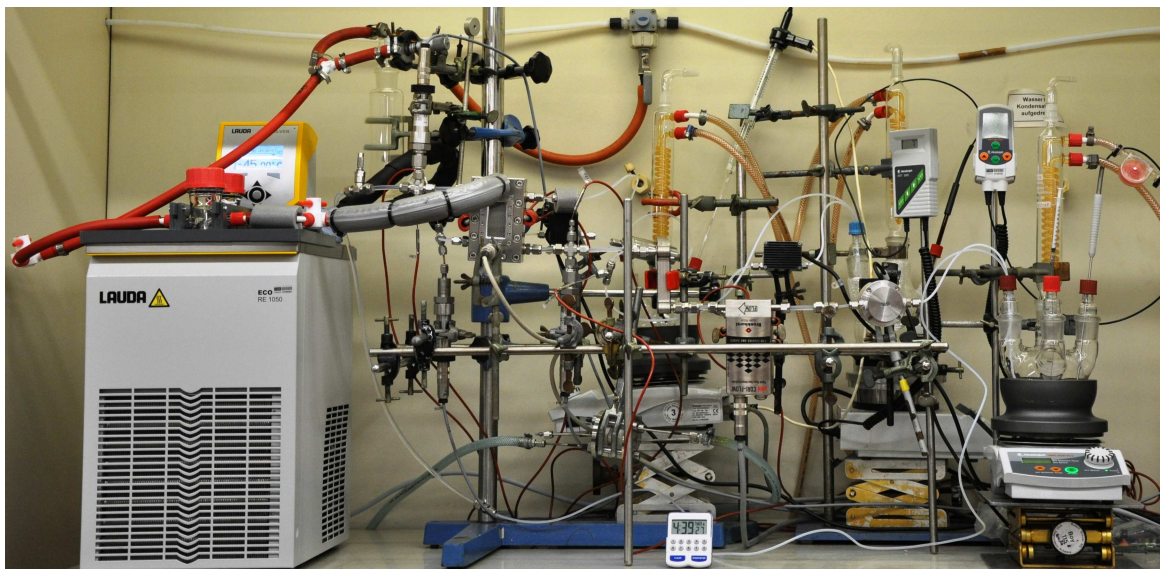
**Abbildung 3.33:** Fließbild der verwendeten Pervaporationsanlage

ströme. Das Retentat verlässt das Modul, passiert das Nadelventil ⑤ und wird in einem weiteren Plattenwärmeübertrager ⑥ abgekühlt und anschließend gesammelt. Das Nadelventil dient zur Einstellung des Drucks mit dem das Zulaufgemisch in die Anlage gepumpt wird. Der durch die Membran tretende Stoffstrom, das Permeat, wird in zwei Kühlfallen ⑦, welche sich in einem mit Silikonöl gefüllten Kryostaten befinden, bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  kondensiert und aufgefangen. Über die Dreiwegehähne ⑧ ist es möglich beide Kühlfallen alternierend zu verwenden. Das Nadelventil ⑨ dient zur Einstellung des Permeatdrucks. Durch die während der Pervaporation stattfindende Verdampfung kommt es zu einer Abkühlung des Membranmoduls. Um diese zu verhindern und somit konstante Versuchsbedingungen herzustellen wurde die Einheit ebenfalls über einen Heizmediumkreislauf aus Thermostat 2 temperiert.

Um die durchgeführten Versuche steuern und auswerten zu können, wurden alle im Fließbild angeführten Messstellen in ein auf LabVIEW<sup>TM</sup> basierendes Prozessleitsystem eingespeist. Dadurch ist es möglich alle Temperaturen und Drücke sowie die Pumpenleistungen (für Zulauf und Heizkreisläufe) zu überwachen und für eine spätere Auswertung aufzuzeichnen. Die beiden Nadelventile ⑤ und ⑨ wurden manuell bedient.



In den hier beschriebenen Versuchen zur Kombination von Veresterung und Auftrennung wurde der Zulaufbehälter ① durch die Apparatur aus Abschnitt 3.2.2 ersetzt (Anstelle des Blattrührers wurde ein Magnetrührfisch eingesetzt). Außerdem wurde das Retentat wieder zurück in das Reaktionsgefäß geleitet. Darin wurde die Reaktion wie in Abschnitt 3.3.2 durchgeführt. Abbildung 3.34 zeigt den verwendeten Versuchsaufbau. Um Membran und Anlage zu schonen wurde ein molares Verhältnis von Essigsäure zu Methanol von 1:2 gewählt.



**Abbildung 3.34:** Pervaporationsanlage mit Reaktionsgefäß

Um den Einfluss des im Kreis Führens der Reaktionsmischung auf die Reaktion zu bestimmen, wurde zunächst ein Versuch ohne Pervaporationsmembran durchgeführt. Dazu wurde die Membran durch eine Edelstahlplatte gleicher Größe ersetzt. In Tabelle 3.12 sind die für den Versuch verwendeten Parameter zusammengefasst.

**Tabelle 3.12:** Versuchsparameter ohne Membran

Reaktion		Pervaporation	
$T_{Reak}$	40 °C	Membran	keine
$n$	250 U/min	$T_{Pervap}$	50 °C
$m_{Kat}$	30,0 g	$p_{Zulauf}$	1,5 bar
$m_{HOAc}$	145,4 g		
$m_{MeOH}$	155,3 g		

Zu Beginn wurde die Pervaporationsanlage mit einer dem späteren Reaktionsgemisch entsprechenden Mischung gefüllt und im Kreislauf betrieben, bis alle Tempe-

raturen und Drücke stationäre Werte erreicht hatten. Danach wurde die Anlage kurz abgestellt um das Reaktionsgefäß anzuschließen. Nach der möglichst kurzen Pause wurden zeitgleich die Reaktion durch Zugabe des Katalysators gestartet sowie die Pervaporationsanlage wieder in Betrieb genommen. Die Probenahme aus dem Reaktionsgefäß erfolgte in den selben Abständen wie bereits bei den weiter oben beschriebenen Kinetikmessungen.

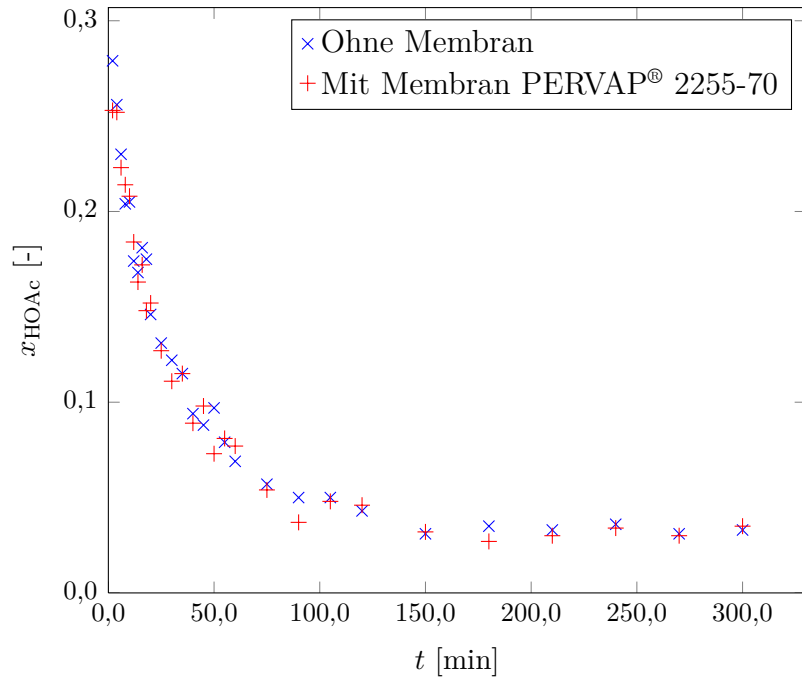
Im zweiten Versuch wurde eine Pervaporationsmembran vom Typ PERVAP® 2255-70 der Firma Sulzer Chemtech verwendet. Diese bietet einen guten Kompromiss zwischen erzielbarem Durchfluss und erreichbarer Selektivität. Durch ihren hydrophilen Charakter ist sie in der Lage das Wasser abzutrennen. In Tabelle 3.13 sind die für diesen Versuch gültigen Parameter aufgeführt.

**Tabelle 3.13:** Versuchsparameter mit Membran

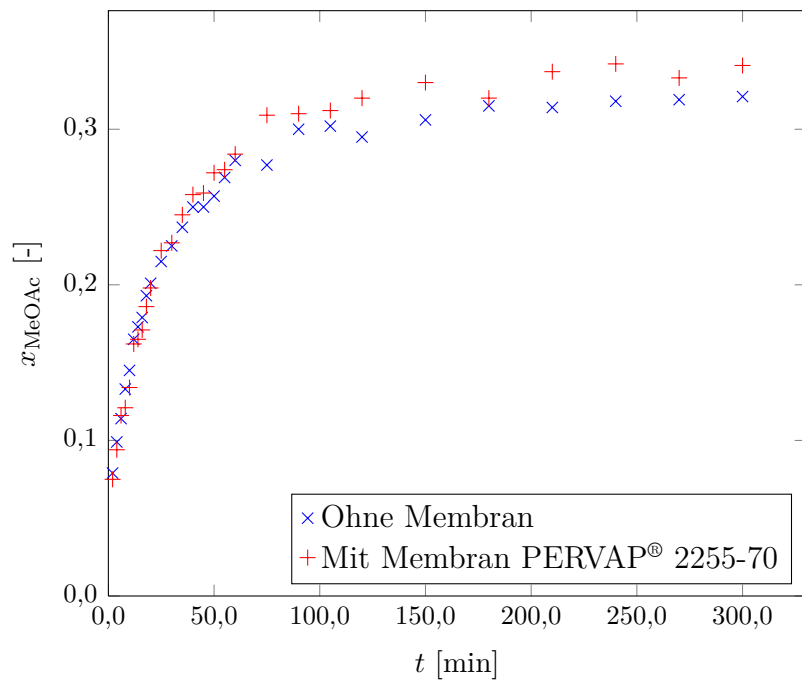
Reaktion		Pervaporation	
$T_{Reak}$	40 °C	Membran	PERVAP® 2255-70
$n$	250 U/min	$T_{Pervap}$	50 °C
$m_{Kat}$	30,0 g	$p_{Zulauf}$	1,5 bar
$m_{HOAc}$	145,4 g	$p_{Permeat}$	150 mbar
$m_{MeOH}$	155,3 g	$T_{Kryostat}$	-30 °C

Der Ablauf war derselbe wie beim Versuch ohne Membran. Es wurden jedoch auch Proben aus dem Permeat genommen. Dieses wurde dazu für jeweils 30 min in einer Kühlfalle gesammelt, gewogen und mit dem Gaschromatographen vermessen. Das Wiegen, die Probenahme sowie das Trocknen der Kühlfalle dauerte maximal 15 min, danach wurde wiederum für eine halbe Stunde Permeat aufgefangen.

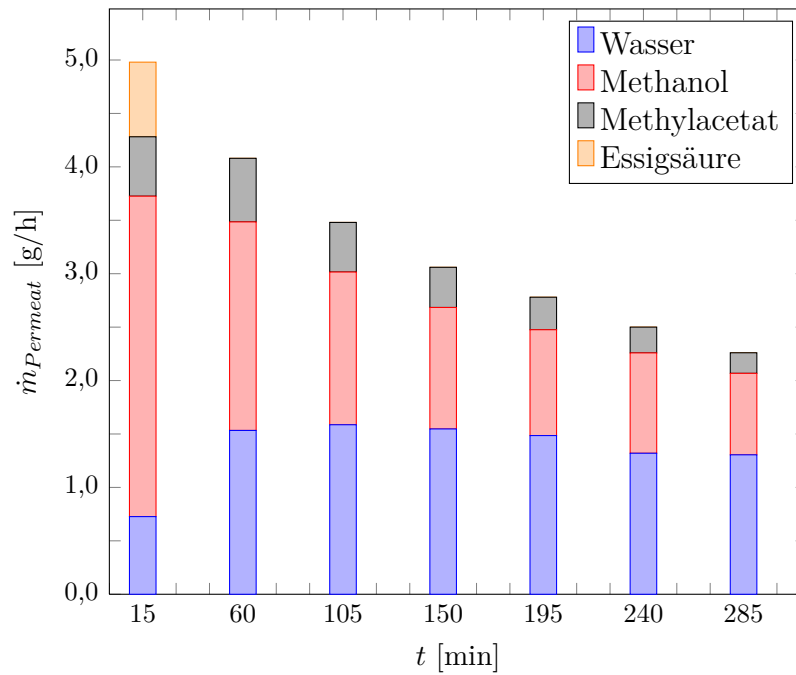
Die Abbildungen 3.35 und 3.36 zeigen die Verläufe der Molanteile von Essigsäure und Methylacetat über der Versuchszeit. Man kann erkennen, dass der Anteil von Methylacetat im Versuch mit Membran leicht über dem ohne liegt. Beim Verlauf von Essigsäure sind keinerlei signifikante Unterschiede zu beobachten. Methanol und Wasser zeigen ähnliche Verläufe und sind darum nicht dargestellt. Der Effekt ist somit nicht sonderlich ausgeprägt, lässt jedoch den Schluss zu, dass bei einer größeren Membranfläche (diese betrug nur 27,5 cm<sup>2</sup>) eine weitere Verbesserung des Umsatzes erreichbar ist.



**Abbildung 3.35:** Kombination mit Pervaporation Molanteil Essigsäure über Versuchszeit,  $n = 250$  U/min,  $m_{Kat} = 30$  g,  $T_{Reak} = 40$  °C,  $T_{Pervap} = 50$  °C,  $p_{Zulaufl} = 1,5$  bar,  $p_{Permeat} = 150$  mbar



**Abbildung 3.36:** Kombination mit Pervaporation Molanteil Methylacetat über Versuchszeit,  $n = 250$  U/min,  $m_{Kat} = 30$  g,  $T_{Reak} = 40$  °C,  $T_{Pervap} = 50$  °C,  $p_{Zulaufl} = 1,5$  bar,  $p_{Permeat} = 150$  mbar



**Abbildung 3.37:** Permeatfluss und Zusammensetzung

Abbildung 3.37 zeigt die ermittelten Permeatflüsse sowie die Anteile der einzelnen Komponenten. Die Zeit auf der x-Achse entspricht jeweils dem Mittelwert des Probenahmeintervalls. Es wird ersichtlich, dass der Fluss mit fortschreitender Reaktion abnimmt. Den größten Teil des Permeats macht erwartungsgemäß Wasser aus. Sein Fluss bleibt ab dem zweiten Intervall relativ konstant, während jene von Methanol und Methylacetat stetig abnehmen. Essigsäure kann nur im ersten Intervall permeieren, danach konnte keine mehr nachgewiesen werden.

# 4 Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit

In diesem Abschnitt werden die Modellierung der Messwerte aus den Kinetikversuchen näher beschrieben und die Ergebnisse diskutiert.

## 4.1 Die verwendeten Modelle

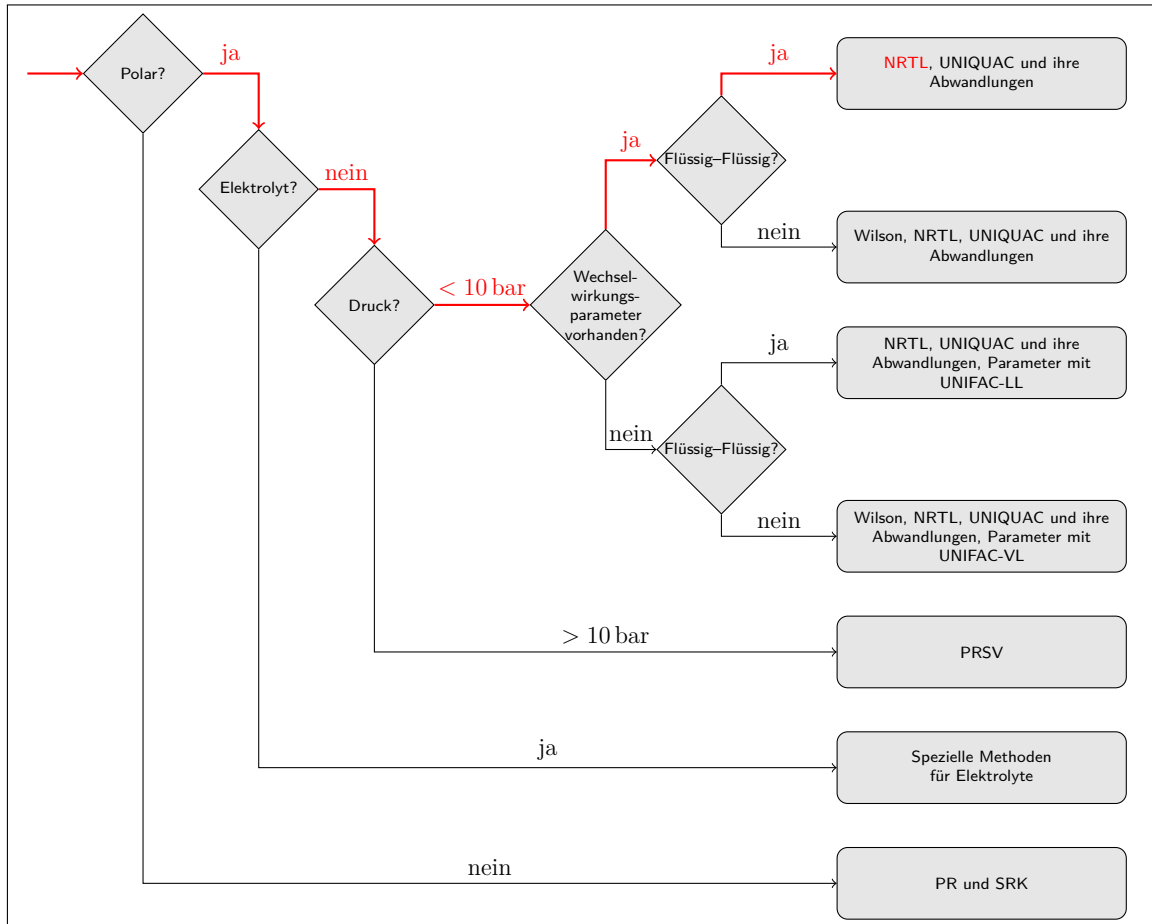
Als kinetischer Ansatz wurde das pseudohomogene Modell, wie es beispielsweise in [18] vorkommt, verwendet. In Gleichung (4.1) ist der Zusammenhang zwischen Zu- bzw. Abnahme der enthaltenen Mole aller Komponenten und der Katalysatormasse, den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und den Aktivitäten aller Stoffe dargestellt.

$$r = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dn_i}{dt} = m_{Kat} \cdot \left( k_{hin} \cdot a_{HOAc} \cdot a_{MeOH} - k_{rück} \cdot a_{MeOAc} \cdot a_{H_2O} \right) \quad (4.1)$$

$$\text{mit: } a_i = x_i \cdot \gamma_i \quad (4.2)$$

Für die Ermittlung der Aktivitäten  $a_i$  der Komponenten wird ein Modell zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  benötigt. Aufgrund des in Abbildung 4.1 dargestellten Entscheidungsbaums wurde für das vorliegende Stoffsystem das Modell NRTL gewählt. Der gewählte Weg durch den Entscheidungsbaum ist rot hervorgehoben. Der Zweig Flüssig-Flüssig-Ja wurde gewählt, da für die Stoffpaarung Methylacetat – Wasser eine Mischungslücke bekannt ist. Diese wurde in den Versuchen aufgrund der weiteren Komponenten jedoch nie beobachtet.

Um die Aktivitätskoeffizienten aller beteiligten Stoffe zu bestimmen wird beim Modell NRTL Gleichung (4.3) verwendet. Die darin vorkommenden Wechselwirkungsparameter  $\tau_{i,j}$  und  $G_{i,j}$  können anhand der Gleichungen (4.4) und (4.5) berechnet werden. Dazu werden lediglich Parameter für die Wechselwirkungsenergie zwischen



**Abbildung 4.1:** Entscheidungsbaum zur Wahl der thermodynamischen Berechnungsmethode [25]

den Komponenten  $\Delta g_{i,j}$  und der sogenannte „Non-Randomness-Parameter“  $\alpha_{i,j}$  für jedes mögliche binäre Gemisch benötigt.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{j,i} \cdot G_{j,i} \cdot x_j}{\sum_k G_{k,i} \cdot x_k} + \sum_j \frac{x_j \cdot G_{i,j}}{\sum_k G_{k,j} \cdot x_k} \cdot \left( \tau_{i,j} - \frac{\sum_n x_n \cdot \tau_{n,j} \cdot G_{n,j}}{\sum_k G_{k,j} \cdot x_k} \right) \quad (4.3)$$

$$\tau_{i,j} = \frac{\Delta g_{i,j}}{R \cdot T} \quad (4.4)$$

$$G_{i,j} = \exp(-\alpha_{i,j} \cdot \tau_{i,j}) \quad (4.5)$$

## 4.2 Durchführung der Berechnung

Die Anpassung der Modellparameter  $k_{hin}$  und  $k_{rück}$  wurde mit dem numerischen Rechenprogramm MATLAB<sup>TM</sup> durchgeführt. Für die Berechnungen waren die zeitlichen Änderungen der Molanteile aller Komponenten der verschiedenen Messreihen notwendig. Diese wurden direkt aus den entsprechenden Tabellen geladen und weiterverarbeitet. Weitere Eingaben waren die immer gleichen stöchiometrischen Koeffizienten der beteiligten Reaktanden sowie alle benötigten Modellparameter für NRTL. In Tabelle 4.1 sind die aus der Literatur bekannten Wechselwirkungsenergie- und Non-Randomness-Parameter für die vier beteiligten Stoffe aufgelistet.

**Tabelle 4.1:** Die verwendeten Parameter für das Aktivitätskoeffizientenmodell NRTL [26]

Wechselwirkungsparameter $\Delta g_{i,j}$					Non-Randomness-Parameter $\alpha_{i,j}$				
$i/j^*$	1	2	3	4	$i/j^*$	1	2	3	4
1	0	679,14	1694,7	1409,1	1	1	0,2989	0,4056	0,2915
2	-113,48	0	533,03	494,29	2	0,2989	1	0,2974	0,309
3	895,65	174,91	0	1218,9	3	0,4056	0,2974	1	0,36
4	-470,38	-539,96	-635,89	0	4	0,2915	0,309	0,36	1

\* 1 Wasser, 2 Methanol, 3 Methylacetat, 4 Essigsäure

Die Differentialgleichung des pseudohomogenen Modells aus Gleichung (4.1) wird mittels eines Runge-Kutta-Verfahrens (Dormand-Price) vierter bzw. fünfter Ordnung in Abhängigkeit der beiden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten numerisch gelöst. Aus dem so erhaltenen Verlauf der Molanteile von Edukten und Produkten über die Zeit kann durch einen Vergleich mit den tatsächlich gemessenen Werten eine Fehlerquadratsumme berechnet werden. Diese wird analog zu [18], wie in Gleichung (4.6) dargestellt, berechnet.

$$FQS = \frac{\sum_i^{Anz_{Messungen}} (x_{HOAc,calc,i} - x_{HOAc,mess,i})^2}{Anz_{Messungen}} \quad (4.6)$$

Im letzten Schritt, der eigentlichen Optimierung, werden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten durch einen auf dem Simplex-Verfahren von Nelder und Mead basierenden Algorithmus so lange verändert, bis die berechnete Fehlerquadratsumme ein Minimum erreicht.

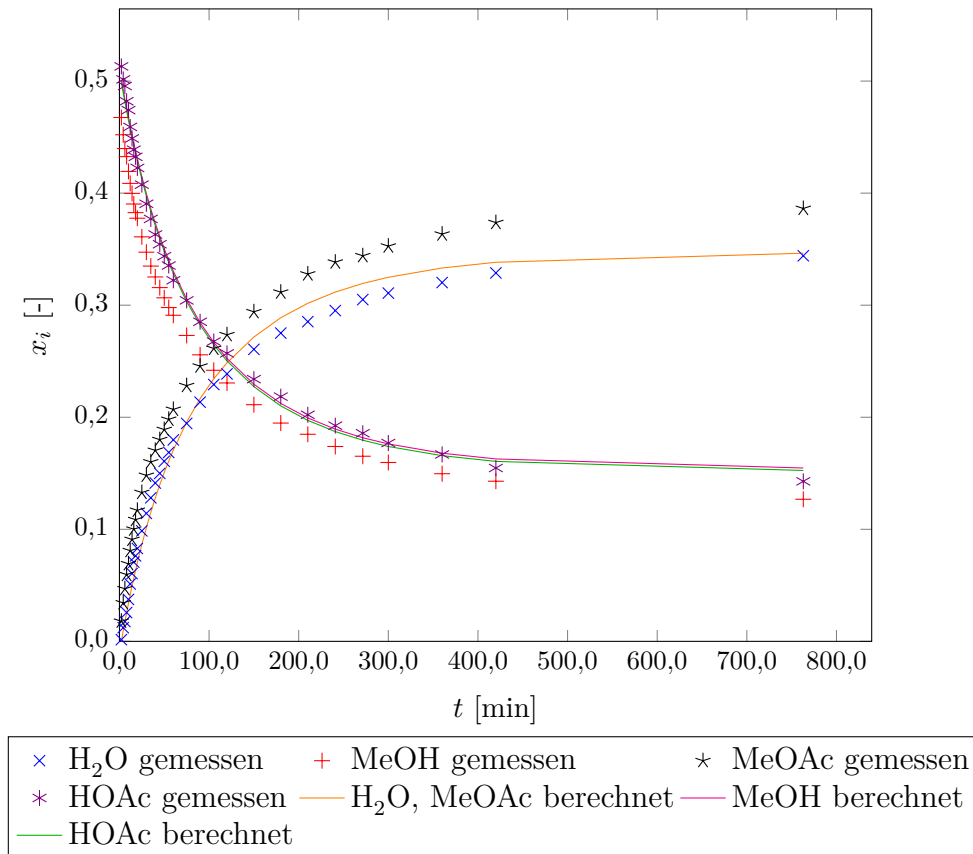
Die verwendeten MATLAB<sup>TM</sup>-Skripte sind in Anhang B zu finden.

## 4.3 Ergebnisse der Modellierung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der pseudohomogenen Modellierung für die verschiedenen Einflüsse auf die Kinetik des Systems kurz dargestellt.

### Einfluss der Drehzahl

Abbildung 4.2 zeigt beispielhaft die gemessenen und berechneten Verläufe der Molanteile aller Komponenten für den Versuch zur Drehzahlabhängigkeit bei 50 U/min.



**Abbildung 4.2:** Ergebnis der Modellierung,  $n = 50$  U/min,  $m_{Kat} = 10$  g, Katalysator ungesiebt,  $T = 40$  °C, molares Verhältnis der Edukte = 1:1,  $k_{hin} = 0,003\,484$  mol/(min g<sub>Kat</sub>),  $k_{rück} = 0,000\,146$  mol/(min g<sub>Kat</sub>)

Man kann erkennen, dass aufgrund des Modells die adsorptionsbedingten Unterschiede zwischen z.B. Wasser und Methylacetat nicht richtig abgebildet werden können. Der grundlegende Trend der berechneten Ergebnisse spiegelt den Reaktionsverlauf jedoch gut wider. Diese Beobachtungen gelten für alle durchgeführten Versuchsreihen.



**Tabelle 4.2:** Geschwindigkeitskonstanten der Versuche zum Einfluss der Rührerdrehzahl,  $m_{Kat} = 10$  g, Katalysator ungesiebt,  $T = 40$  °C, molares Verhältnis der Edukte = 1:1

$n$ [U/min]	$k_{hin}$ [mol/(min g <sub>Kat</sub> )]	$k_{rück}$ [mol/(min g <sub>Kat</sub> )]
40	0,003 005	0,000 131
50	0,003 484	0,000 146
100	0,003 072	0,000 141
150	0,003 085	0,000 163

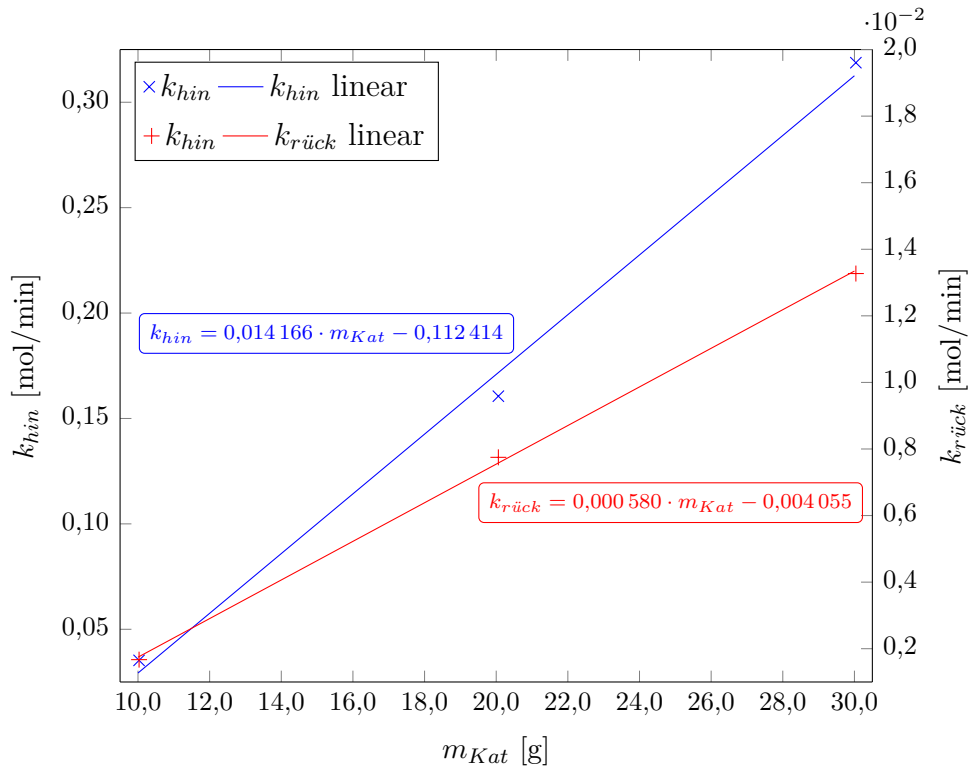
Tabelle 4.2 zeigt die Geschwindigkeitskonstanten aller Messreihen zum Einfluss der Rührerdrehzahl. Es wird ersichtlich, dass die Drehzahl, wie bereits bei der Diskussion der Messwerte (siehe Abschnitt 3.3.2) erwähnt, keinen nennenswerten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt.

### Einfluss der Katalysatormasse

**Tabelle 4.3:** Geschwindigkeitskonstanten der Versuche zum Einfluss der Katalysatormasse,  $n = 50$  U/min, Katalysator ungesiebt,  $T = 40$  °C, molares Verhältnis der Edukte = 1:1

$m_{Kat}$ [g]	$k_{hin}$ [mol/(min g <sub>Kat</sub> )]	$k_{rück}$ [mol/(min g <sub>Kat</sub> )]
10,03	0,003 516	0,000 167
20,06	0,008 004	0,000 386
30,04	0,010 611	0,000 442

Tabelle 4.3 zeigt die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Versuche mit unterschiedlichen Katalysatormassen. Diese Werte zeigen, unterstützt durch Abbildung 4.3, dass sich die Geschwindigkeit von Hin- und Rückreaktion im betrachteten Intervall linear mit der Katalysatormasse verändern. Mit mehr Katalysator laufen somit beide Reaktionen schneller ab, wodurch das Reaktionsgleichgewicht früher erreicht wird. Bei noch höheren Katalysatormassen ist jedoch aufgrund der stärker in den Vordergrund tretenden Adsorption eine Abweichung von diesem linearen Zusammenhang zu erwarten.



**Abbildung 4.3:** Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Katalysatormasse,  $n = 50$  U/min, Katalysator ungesiebt,  $T = 40$  °C, molares Verhältnis der Edukte = 1:1

### Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit einer Reaktion kann, wie bereits in Abschnitt 3.3.2 erwähnt, über die Arrheniusgleichung (4.7) beschrieben werden. Um die darin enthaltenen Parameter  $k_{0,i}$  und  $E_{a,i}$  zu bestimmen wird die Gleichung umgeformt und logarithmiert, sodass die in Gleichung (4.8) dargestellte Form entsteht. Trägt man nun für mehrere Versuche  $\ln k_i$  über  $1/T$  auf, so kann man aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt einer angepassten Geraden die beiden Parameter berechnen. Tabelle 4.4 zeigt die hierfür verwendeten Temperaturen und Geschwindigkeitskonstanten.

$$k_i = k_{0,i} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{R \cdot T}\right) \quad (4.7)$$

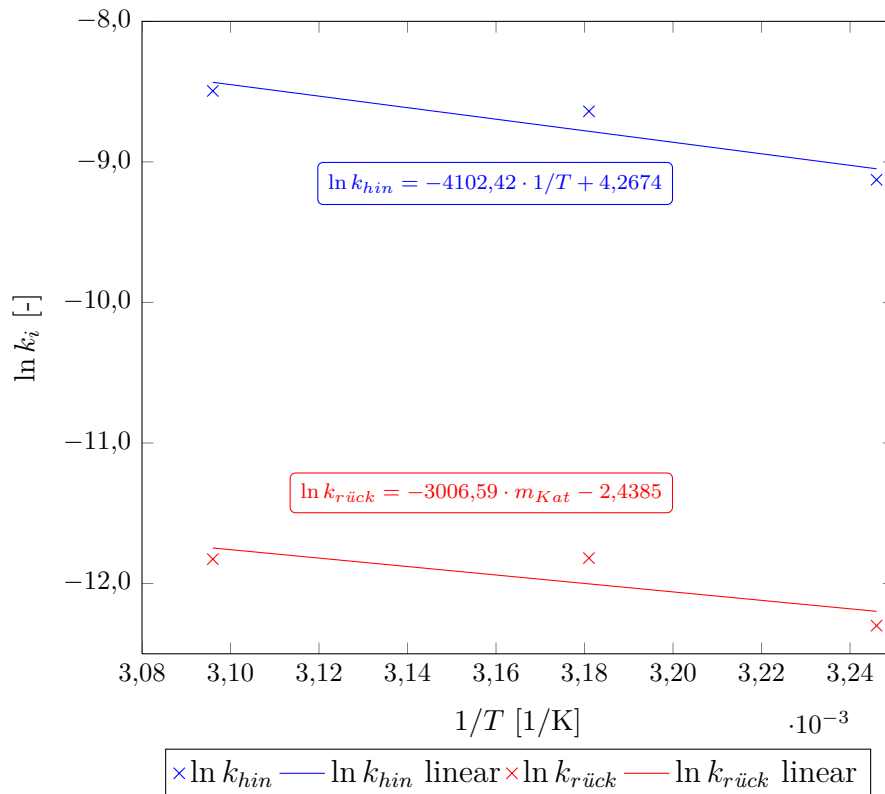
$$\ln k_i = \ln k_{0,i} - \frac{1}{T} \cdot \frac{E_{a,i}}{R} \quad (4.8)$$

$$k_{0,i} = \exp(\text{Ordinatenabschnitt}) \quad (4.9)$$

$$E_{a,i} = -\text{Steigung} \cdot R \quad (4.10)$$

**Tabelle 4.4:** Geschwindigkeitskonstanten der Versuche zum Einfluss der Temperatur,  $n = 50 \text{ U/min}$ ,  $m_{Kat} = 30 \text{ g}$ , Katalysator ungesiebt, molares Verhältnis der Edukte = 1:1

$T$ [°C]	$k_{hin}$ [mol/(min g <sub>Kat</sub> )]	$k_{rück}$ [mol/(min g <sub>Kat</sub> )]
34,95	0,006 521	0,000 273
41,26	0,010 611	0,000 442
49,84	0,012 268	0,000 439



**Abbildung 4.4:** Arrhenius-Diagramm für Hin- und Rückreaktion,  $n = 50 \text{ U/min}$ ,  $m_{Kat} = 30 \text{ g}$ , Katalysator ungesiebt, molares Verhältnis der Edukte = 1:1

Die mit Gleichung (4.9) und (4.10) berechneten Parameter für die Arrheniusgleichung sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die Aktivierungsenergien von Hin- und Rückreaktion in der selben Größenordnung liegen, die Rückreaktion jedoch deutlich langsamer verläuft.

**Tabelle 4.5:** Parameter der Arrhenius Gleichung für Hin- und Rückreaktion

	Hinreaktion	Rückreaktion
$k_{0,i}$ [mol/(min g <sub>Kat</sub> )]	71,34	0,0873
$E_{a,i}$ [J/mol]	34 107,54	24 996,78

### Einfluss der Korngröße des Katalysators

Tabelle 4.6 zeigt die Geschwindigkeitskonstanten der Messreihen mit unterschiedlichen Katalysatorkorndurchmessern. Die Werte zeigen, dass die Korngröße des Katalysators, wie bereits bei der Diskussion der Versuchsergebnisse in Abschnitt 3.3.2 dargestellt, aufgrund der großen inneren Oberfläche des Harzes keinen nennenswerten Einfluss auf die Kinetik des Systems ausübt.

**Tabelle 4.6:** Geschwindigkeitskonstanten der Versuche zum Einfluss der Korngröße des Katalysators,  $n = 50$  U/min,  $m_{Kat} = 30$  g,  $T = 40$  °C, molares Verhältnis der Edukte = 1:1

$d_{p,Kat}$ [µm]	$k_{hin}$ [mol/(min g <sub>Kat</sub> )]	$k_{rück}$ [mol/(min g <sub>Kat</sub> )]
250 – 500	0,010 707	0,000 584
500 – 800	0,010 546	0,000 498
> 800	0,009 643	0,000 455

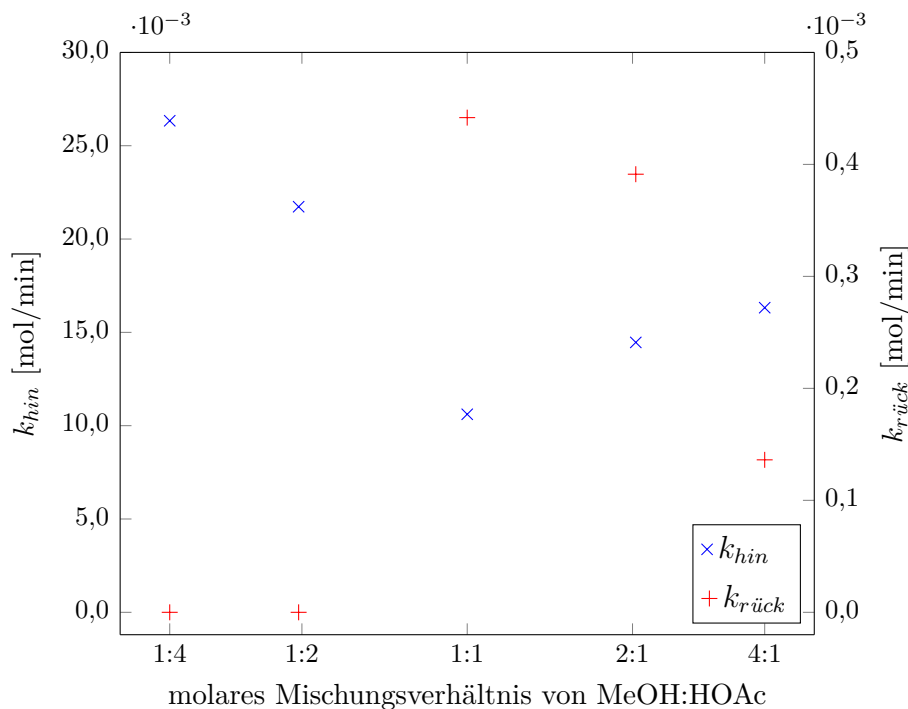
### Einfluss der Eduktmischung

**Tabelle 4.7:** Geschwindigkeitskonstanten der Versuche zum Einfluss der Eduktmischung,  $n = 50$  U/min,  $m_{Kat} = 30$  g,  $T = 40$  °C, Katalysator ungesiebt

MeOH : HOAc (molar)	$k_{hin}$ [mol/(min g <sub>Kat</sub> )]	$k_{rück}$ [mol/(min g <sub>Kat</sub> )]
1:4	0,026 337	0,000
1:2	0,021 731	0,000
1:1	0,010 611	0,000 441
2:1	0,014 461	0,000 391
4:1	0,016 322	0,000 136

Für den Einfluss des molaren Mischungsverhältnisses auf die Kinetik des Systems wurden mithilfe des pseudohomogenen Modells die Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.7, sortiert nach

steigendem Methanolgehalt, dargestellt. Bei der Modellierung der beiden Versuche mit Essigsäure im Überschuss wurde die Fehlerquadratsumme aus Gleichung (4.6) mit den Anteilen von Methanol berechnet. Dies war nötig, um die experimentell ermittelten Verläufe richtig nachzubilden und somit aussagekräftige Werte für die Geschwindigkeitskonstanten zu erhalten.



**Abbildung 4.5:** Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Eduktmischung,  $n = 50 \text{ U}/\text{min}$ ,  $m_{Kat} = 30 \text{ g}$ ,  $T = 40 \text{ °C}$ , Katalysator ungesiebt

In Abbildung 4.5 sind die Werte der Geschwindigkeitskonstanten zusätzlich graphisch dargestellt. Es wird ersichtlich, dass bei den Versuchen mit äquimolar eingesetzten Edukten die geringste Geschwindigkeit für die Hinreaktion erreicht wurde. Liegt einer der Ausgangsstoffe in geringerer Menge vor, so steigt die Wahrscheinlichkeit, dass dessen Moleküle auf einen reaktiven Partner treffen gegenüber dem äquimolaren Fall an. Die Unterschiede in der Steigerung der Geschwindigkeit bei Überschuss von Methanol bzw. Essigsäure sind auf das Adsorptionsverhalten der beiden Stoffe zurückzuführen und wurden bereits in Abschnitt 3.3.2 behandelt.

Die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion zeigt genau das entgegengesetzte Verhalten. Sie ist äquimolar am höchsten und sinkt bei den Versuchen mit Überschuss ab, da das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Produkte verschoben wird. Im Falle von Essigsäure im Überschuss geht dies so weit, dass  $k_{rück}$  gegen null geht.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Masterarbeit war es, die mit dem sauren Ionenaustauscherharz Amberlyst 15<sup>TM</sup> heterogen katalysierte Veresterung von Methanol und Essigsäure zu Methylacetat zu untersuchen.

Im ersten Abschnitt wurden dazu die Adsorptionsvorgänge am Katalysator vermessen. Sowohl die Konzentrationsänderungen bei der Adsorption aus binären, nicht reaktiven Mischungen als auch die freigesetzten Wärmemengen bei der Reinstoffadsorption wurden untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass der Adsorptionsvorgang in weniger als 5 min das Gleichgewicht erreicht. Es konnte des weiteren festgestellt werden, dass Wasser aufgrund seiner hohen Polarität die höchste Affinität zum Katalysator hat und am stärksten adsorbiert. Methylacetat hingegen ist wesentlich weniger polar und adsorbiert deshalb nur in geringerem Maße. Bei der Adsorption aus binären Mischungen spielt die weniger polare Komponente jedoch auch eine wichtige Rolle. Sie lässt den apolaren Grundkörper des Harzes aufquellen, wodurch mehr von der polaren Komponente adsorbieren kann. Bei den Messungen am Stoffsystem Essigsäure – Methylacetat wurde festgestellt, dass die Essigsäure zyklische Dimere bildet und somit weniger polar als Methylacetat ist. Die Ergebnisse der Wärmemessungen bei der Reinstoffadsorption haben ebenfalls gezeigt, dass Wasser die stärkste Bindung zum Katalysator ausbildet, Methylacetat und Essigsäure jedoch deutlich weniger.

Im zweiten Abschnitt wurden die Faktoren Rührerdrehzahl, Katalysatormasse, Temperatur, Korngröße des Katalysators und das molare Verhältnis der Edukte auf ihren Einfluss auf die Kinetik des Systems untersucht. Die Ergebnisse wurden pseudohomogen modelliert um die Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen. Zu Beginn wurde festgestellt, dass die autokatalytische Veresterung von Methanol und Essigsäure nur eine untergeordnete Rolle spielt und aufgrund ihrer geringen Geschwindigkeit nicht berücksichtigt werden muss. Die Drehzahl des verwendeten Blattrührers hat ebenso keinen nennenswerten Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion. Die Katalysatormasse hingegen zeigt eine deutliche Auswirkung. Bei der Modellierung wurde festgestellt, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten von Hin- und Rückreaktion im vermessenen

Bereich von 10 bis 30 g Katalysator linear mit der eingesetzten Masse ansteigen. Des Weiteren wurde beobachtet, dass bei den Versuchen mit der maximalen Katalysatormasse die vermehrt stattfindende Adsorption von Wasser die gemessenen Verläufe der Molanteile beeinflusst. Ein Einfluss der Temperatur auf die Reaktion wurde durch die Messungen ebenfalls bestätigt. Bei einer Erhöhung der Temperatur konnte eine leichte Steigerung der Geschwindigkeitskonstanten festgestellt werden. Die Reaktion ist aufgrund der geringen Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante als schwach exotherm zu betrachten. Die Untersuchung des Einflusses der Korngrößenverteilung des Katalysatorharzes ergab, dass die Steigerung der äußeren Oberfläche bei kleineren Partikeln gegenüber der hohen inneren Oberfläche des porösen Harzes vernachlässigbar ist. Der Einfluss des anfänglichen Mischungsverhältnisses der Edukte wurde als letztes untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Reaktion durch einen Überschuss von sowohl Methanol als auch Essigsäure schneller abläuft als bei stöchiometrischer Mischung. Bei einem Überschuss von Essigsäure ist dabei die größere Steigerung der Geschwindigkeit zu beobachten, da Methanol wegen seiner höheren Affinität zum Katalysator einen Teil der Essigsäure verdrängen und selbst adsorbieren kann. Im umgekehrten Fall wird die Essigsäure durch den Methanolüberschuss daran gehindert zu adsorbieren. Die Reaktion kann aber nur zwischen am Katalysator adsorbierten Molekülen stattfinden, weshalb sie hier langsamer abläuft.

Im letzten Abschnitt wurde die Möglichkeit der Kombination von heterogener Reaktion und Abtrennung von Wasser durch Pervaporation untersucht. Dafür kam eine hydrophile Membran vom Typ PERVAP<sup>®</sup> 2255-70 zum Einsatz. Diese bildet einen guten Kompromiss zwischen erreichbarem Permeatfluss und Selektivität. Es konnte gezeigt werden, dass durch die stetige Abtrennung von Wasser eine Steigerung des Reaktionsumsatzes möglich ist. In weiteren Forschungsprojekten könnte dieses System aus Reaktor und Membraneinheit noch detaillierter untersucht werden. Dafür wären beispielsweise ein Membranmodul mit größerer Austauschfläche oder eine Membran mit höherer Flussleistung in Betracht zu ziehen.

# Literatur

- [1] A. I. Stankiewicz und J. A. Moulijn. „Process Intensification: Transforming Chemical Engineering“. In: *Chemical Engineering Progress* 96.1 (2000), S. 22–34.
- [2] A. Hüther, A. Geißelmann und H. Hahn. „Prozessintensivierung - Eine strategische Option für die chemische Industrie“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 77.11 (2005), S. 1829–1837.
- [3] G. Demel. „Prozessintensivierung in der chemischen Synthese“. Diss. Technische Universität Graz, 2007.
- [4] E. Fiedler u. a. „Methanol“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000.
- [5] H. Cheung, R. S. Tanke und G. P. Torrence. „Acetic Acid“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2000.
- [6] Röhm und Haas, Hrsg. *Amberlyst 15wet Industrial Grade Strongly Acidic Catalyst. For Catalysis and Separation technologies*. Datenblatt. 2006.
- [7] F. de Dardel und T. V. Arden. „Ion Exchangers“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2008.
- [8] R. Rönnback u. a. „Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogeneous acid catalyst“. In: *Chemical Engineering Science* 52.19 (1997), S. 3369 –3381.
- [9] W. Riemenschneider und H. M. Bolt. „Esters, Organic“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 2005.
- [10] A. Stankiewicz. „Reactive separations for process intensification: an industrial perspective“. In: *Chemical Engineering and Processing* 42.3 (2003), S. 137 –144.
- [11] A. A. Backhaus. „Continuous Process for the Manufacture of Esters“. Patent 1,400,849 (US). 20. Dez. 1921.
- [12] V. H. Agreda und L. R. Partin. „Reactive Distillation Process for the Production of Methyl Acetate“. Patent 4,435,595 (US). 6. März 1984.



- 
- [13] V. H. Agreda und R. D. Lilly. „Preparation of ultra high purity Methylacetate“. Patent 4,939,294 (US). 3. Juli 1990.
- [14] T. Pöpken, S. Steinigeweg und J. Gmehling. „Synthesis and Hydrolysis of Methyl Acetate by Reactive Distillation Using Structured Catalytic Packings: Experiments and Simulation“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40.6 (2001), S. 1566–1574.
- [15] L. Bagnell u. a. „The use of catalytically active pervaporation membranes in esterification reactions to simultaneously increase product yield, membrane permselectivity and flux“. In: *Journal of Membrane Science* 85.3 (1993), S. 291–299.
- [16] T. A. Peters, N. E. Benes und J. T.F. Keurentjes. „Preparation of Amberlyst-coated pervaporation membranes and their application in the esterification of acetic acid and butanol“. In: *Applied Catalysis A: General* 317.1 (2006), S. 113–119.
- [17] S. Lux, T. Winkler und M. Siebenhofer. „Synthesis and Isolation of Methyl Acetate through Heterogeneous Catalysis with Liquid-Liquid Extraction“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49.21 (2010), S. 10274–10278.
- [18] T. Pöpken, L. Götze und J. Gmehling. „Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39.7 (Juli 2000), S. 2601–2611.
- [19] J. J. Kipling. *Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes*. Academic Press: New York, 1965, S. 23–69.
- [20] H. Freundlich. *Colloid and Capillary Chemistry*. E.P. Dutton und Co, New York, 1928.
- [21] W. Becker und D. Braun. *Kunststoffhandbuch 4 - Polystyrol*. 2006.
- [22] R. S. Huss u. a. „Reactive distillation for methyl acetate production“. In: *Computers & Chemical Engineering* 27.12 (2003), S. 1855–1866.
- [23] X. Feng und R. Y. M. Huang. „Liquid Separation by Membrane Pervaporation“. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36.4 (1997), S. 1048–1066.
- [24] T. Gamse. *Umwelttechnologien*. Vorlesungsskriptum. 2010.
- [25] E. Rammerstorfer. *Simulationsrechnung VA*. Vorlesungsskriptum. 2010.
-

- [26] J. Gmehling, U. Onken und W. Arlt. *Vapor-liquid Equilibrium Data Collection*. Frankfurt/Main : Dechema, 1977.

# Anhang A

## Messwerte und Ergebnisse

### A.1 Adsorption

#### A.1.1 Adsorption aus binären Mischungen

**Tabelle A.1:** Adsorption Essigsäure – Wasser,  $m_{Kat} = 55,5 \text{ g}$ ,  $T = 40,1 \text{ °C}$

Nr.	$n_{ges}$ [mol]	$x_{\text{H}_2\text{O},0}$ [-]	$x_{\text{HOAc},0}$ [-]	$x_{\text{H}_2\text{O},l}$ [-]	$x_{\text{HOAc},l}$ [-]	$n_{ads,rel,\text{H}_2\text{O}}$ [mol <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /g <sub>Kat</sub> ]
1	2,68	0,0974	0,9026	0,0179	0,9821	0,0038
2	3,02	0,1999	0,8001	0,0874	0,9126	0,0061
3	3,46	0,3004	0,6996	0,1853	0,8147	0,0071
4	4,04	0,4015	0,5985	0,2914	0,7086	0,0080
5	4,88	0,5019	0,4981	0,4128	0,5872	0,0078
6	6,08	0,6016	0,3984	0,5423	0,4577	0,0064
7	6,49	0,6997	0,3003	0,6560	0,3440	0,0050
8	9,73	0,7996	0,2004	0,7811	0,2189	0,0031
9	14,78	0,9001	0,0999	0,8975	0,1025	0,0007

**Tabelle A.2:** Adsorption Methanol – Wasser,  $m_{Kat} = 55,1 \text{ g}$ ,  $T = 40,0 \text{ °C}$

Nr.	$m_{ges}$ [mol]	$x_{\text{H}_2\text{O},0}$ [-]	$x_{\text{MeOH},0}$ [-]	$x_{\text{H}_2\text{O},l}$ [-]	$x_{\text{MeOH},l}$ [-]	$n_{ads,rel,\text{H}_2\text{O}}$ [mol <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /g <sub>Kat</sub> ]
1	4,89	0,1009	0,8991	0,0599	0,9401	0,0036

Weiter auf der nächsten Seite

Nr.	$m_{ges}$ [mol]	$x_{H_2O,0}$ [-]	$x_{MeOH,0}$ [-]	$x_{H_2O,l}$ [-]	$x_{MeOH,l}$ [-]	$n_{ads,rel,H_2O}$ [mol <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /g <sub>Kat</sub> ]
2	5,49	0,1994	0,8006	0,1543	0,8457	0,0045
3	6,29	0,3009	0,6991	0,2614	0,7386	0,0045
4	7,35	0,4009	0,5991	0,3705	0,6295	0,0040
5	7,42	0,5026	0,4974	0,4763	0,5237	0,0031
6	9,29	0,6029	0,3971	0,5923	0,4077	0,0015

**Tabelle A.3:** Adsorption Essigsäure – Methylacetat,  $m_{Kat} = 55,1$  g,  $T = 40,1$  °C

Nr.	$n_{ges}$ [mol]	$x_{MeOAc,0}$ [-]	$x_{HOAc,0}$ [-]	$x_{MeOAc,l}$ [-]	$x_{HOAc,l}$ [-]	$n_{ads,rel,MeOAc}$ [mol <sub>MeOAc</sub> /g <sub>Kat</sub> ]
1	2,07	0,1015	0,8985	0,0854	0,9146	0,0006
2	2,46	0,2031	0,7969	0,1820	0,8180	0,0009
3	2,96	0,3049	0,6951	0,2828	0,7172	0,0012
4	3,61	0,4039	0,5961	0,3828	0,6172	0,0014
5	4,52	0,5030	0,4970	0,4848	0,5152	0,0015
6	5,91	0,6021	0,3979	0,5882	0,4118	0,0015

**Tabelle A.4:** Adsorption Methylacetat – Methanol,  $m_{Kat} = 55,1$  g,  $T = 40,1$  °C

Nr.	$n_{ges}$ [mol]	$x_{MeOH,0}$ [-]	$x_{MeOAc,0}$ [-]	$x_{MeOH,l}$ [-]	$x_{MeOAc,l}$ [-]	$n_{ads,rel,MeOH}$ [mol <sub>MeOH</sub> /g <sub>Kat</sub> ]
1	4,56	0,0995	0,9005	0,0119	0,9881	0,0072
2	4,68	0,2029	0,7971	0,0949	0,9051	0,0092
3	4,84	0,3036	0,6964	0,2072	0,7928	0,0085
4	5,04	0,4035	0,5965	0,3342	0,6658	0,0063
5	5,31	0,5013	0,4987	0,4604	0,5396	0,0039
6	4,68	0,6008	0,3992	0,5652	0,4348	0,0027
7	5,25	0,7009	0,2991	0,6885	0,3115	0,0009
8	4,96	0,8010	0,1990	0,7963	0,2037	0,0004

## A.1.2 Zeitlicher Verlauf der Adsorption

**Tabelle A.5:** Zeitlicher Verlauf der Adsorption Essigsäure – Wasser,  $m_{Kat} = 55,0$  g,  $m_{HOAc} = 364,4$  g,  $m_{H_2O} = 34,2$  g,  $T = 36,8$  °C

Nr.	$t$ [min]	$x_{H_2O}$ [-]	$x_{HOAc}$ [-]
1	0,00	0,3013	0,6987
2	1,33	0,2246	0,7754
3	2,00	0,2080	0,7920
4	3,00	0,2036	0,7964
5	4,00	0,2046	0,7954
6	5,00	0,2004	0,7996
7	6,00	0,2031	0,7969
8	7,00	0,2091	0,7909
9	8,02	0,2019	0,7981
10	9,02	0,2036	0,7964
11	10,00	0,2012	0,7988

## A.2 Kinetik

### A.2.1 Autokatalytische Reaktion

**Tabelle A.6:** Autokatalytische Reaktion,  $m_{MeOH} = 98,42$  g,  $m_{HOAc} = 184,34$  g,  $T = 40,1$  °C

Nr.	$t$ [h]	$x_{H_2O}$ [-]	$x_{MeOH}$ [-]	$x_{MeOAc}$ [-]	$x_{HOAc}$ [-]
1	0,03	0,0000	0,4910	0,0000	0,5090
2	0,06	0,0000	0,4875	0,0000	0,5125
3	0,09	0,0000	0,4887	0,0000	0,5113
4	0,13	0,0000	0,4870	0,0000	0,5130
5	0,16	0,0000	0,4895	0,0000	0,5105
6	0,19	0,0000	0,4869	0,0000	0,5131

Weiter auf der nächsten Seite

Nr.	$t$ [h]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
7	0,23	0,0000	0,4902	0,0000	0,5098
8	0,26	0,0000	0,4872	0,0002	0,5126
9	0,29	0,0000	0,4841	0,0008	0,5151
10	0,33	0,0000	0,4896	0,0014	0,5090
11	0,36	0,0000	0,4830	0,0017	0,5153
12	0,43	0,0000	0,4918	0,0025	0,5058
13	0,49	0,0000	0,4885	0,0030	0,5085
14	0,56	0,0000	0,4842	0,0035	0,5123
15	0,63	0,0000	0,4857	0,0044	0,5099
16	0,69	0,0000	0,4837	0,0050	0,5113
17	0,76	0,0025	0,4839	0,0058	0,5078
18	0,83	0,0022	0,4857	0,0066	0,5055
19	0,89	0,0031	0,4842	0,0072	0,5055
20	0,96	0,0044	0,4882	0,0079	0,4995
21	1,03	0,0041	0,4892	0,0084	0,4982
22	1,25	0,0066	0,4867	0,0099	0,4968
23	1,50	0,0065	0,4867	0,0114	0,4955

## A.2.2 Einflussparameter auf die Kinetik

### Einfluss der Drehzahl

**Tabelle A.7:** Einfluss der Drehzahl,  $n = 40 \text{ U/min}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 10,1 \text{ g}$ , Katalysator ungesiebt,  $T = 40,5 \text{ }^\circ\text{C}$ , molares Verhältnis der Edukte: 1:1

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
1	2,35	0,0000	0,4914	0,0181	0,4905
2	4,08	0,0000	0,4777	0,0279	0,4944
3	6,00	0,0088	0,4663	0,0388	0,4861
4	8,00	0,0216	0,4540	0,0500	0,4744
5	10,00	0,0305	0,4420	0,0608	0,4667

Weiter auf der nächsten Seite

---

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
6	12,01	0,0377	0,4339	0,0702	0,4582
7	14,00	0,0435	0,4281	0,0790	0,4494
8	16,00	0,0510	0,4197	0,0863	0,4430
9	18,00	0,0583	0,4120	0,0942	0,4354
10	20,00	0,0665	0,4030	0,1010	0,4294
11	25,13	0,0784	0,3887	0,1164	0,4166
12	30,00	0,0907	0,3792	0,1283	0,4018
13	35,00	0,1031	0,3672	0,1398	0,3899
14	40,01	0,1150	0,3566	0,1509	0,3775
15	45,00	0,1213	0,3476	0,1599	0,3712
16	50,00	0,1324	0,3392	0,1690	0,3594
17	55,00	0,1408	0,3296	0,1789	0,3506
18	60,00	0,1502	0,3212	0,1875	0,3412
19	75,01	0,1712	0,3003	0,2091	0,3194
20	90,10	0,1894	0,2826	0,2272	0,3009
21	105,08	0,2029	0,2676	0,2438	0,2857
22	120,69	0,2196	0,2522	0,2581	0,2701
23	150,01	0,2397	0,2330	0,2797	0,2476
24	180,01	0,2557	0,2161	0,2974	0,2309
25	210,08	0,2678	0,2030	0,3138	0,2155
26	240,09	0,2762	0,1917	0,3256	0,2065
27	270,00	0,2841	0,1855	0,3387	0,1917
28	300,08	0,2961	0,1756	0,3425	0,1857
29	360,08	0,3034	0,1639	0,3569	0,1758
30	420,00	0,3120	0,1575	0,3664	0,1641
31	719,00	0,3350	0,1357	0,3872	0,1421

---

**Tabelle A.8:** Einfluss der Drehzahl,  $n = 50$  U/min,  $m_{Kat} = 10,0$  g, Katalysator ungesiebt,  $T = 40,7$  °C, molares Verhältnis der Edukte: 1:1

Nr.	$t$ [min]	$x_{H_2O}$ [-]	$x_{MeOH}$ [-]	$x_{MeOAc}$ [-]	$x_{HOAc}$ [-]
1	2,17	0,0015	0,4675	0,0179	0,5131
2	4,23	0,0122	0,4521	0,0343	0,5015
3	6,06	0,0177	0,4398	0,0469	0,4956
4	8,01	0,0257	0,4326	0,0596	0,4820
5	10,09	0,0374	0,4194	0,0692	0,4741
6	12,00	0,0512	0,4087	0,0809	0,4591
7	14,06	0,0605	0,3998	0,0909	0,4488
8	16,01	0,0707	0,3903	0,1001	0,4388
9	18,00	0,0763	0,3826	0,1086	0,4324
10	20,01	0,0829	0,3776	0,1169	0,4225
11	25,00	0,0986	0,3610	0,1328	0,4076
12	30,06	0,1142	0,3473	0,1481	0,3905
13	35,00	0,1281	0,3349	0,1601	0,3770
14	40,00	0,1413	0,3252	0,1704	0,3631
15	45,00	0,1499	0,3157	0,1800	0,3544
16	50,00	0,1607	0,3066	0,1890	0,3437
17	55,00	0,1686	0,2979	0,1981	0,3354
18	60,14	0,1798	0,2910	0,2070	0,3222
19	75,00	0,1945	0,2730	0,2282	0,3043
20	90,00	0,2135	0,2557	0,2456	0,2852
21	105,25	0,2292	0,2419	0,2614	0,2676
22	120,00	0,2387	0,2306	0,2736	0,2570
23	150,01	0,2606	0,2112	0,2941	0,2340
24	180,00	0,2751	0,1948	0,3116	0,2184
25	210,17	0,2853	0,1848	0,3278	0,2022
26	240,83	0,2952	0,1739	0,3384	0,1925
27	271,50	0,3050	0,1652	0,3441	0,1857
28	300,01	0,3108	0,1596	0,3527	0,1770
29	360,03	0,3202	0,1496	0,3634	0,1668

Weiter auf der nächsten Seite



Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
30	420,00	0,3288	0,1429	0,3737	0,1547
31	763,00	0,3441	0,1268	0,3863	0,1428

**Tabelle A.9:** Einfluss der Drehzahl,  $n = 100$  U/min,  $m_{\text{Kat}} = 10,0$  g, Katalysator ungesiebt,  $T = 40,6$  °C, molares Verhältnis der Edukte: 1:1

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
1	2,13	0,0000	0,4735	0,0149	0,5116
2	4,00	0,0027	0,4690	0,0251	0,5032
3	6,23	0,0117	0,4550	0,0392	0,4940
4	8,04	0,0217	0,4466	0,0494	0,4823
5	10,04	0,0342	0,4333	0,0596	0,4729
6	12,04	0,0388	0,4264	0,0694	0,4654
7	14,00	0,0509	0,4186	0,0778	0,4526
8	16,00	0,0578	0,4107	0,0872	0,4443
9	18,00	0,0676	0,4032	0,0960	0,4332
10	20,02	0,0698	0,3956	0,1032	0,4314
11	25,00	0,0889	0,3797	0,1198	0,4116
12	30,00	0,1035	0,3656	0,1335	0,3975
13	35,00	0,1148	0,3527	0,1455	0,3869
14	40,04	0,1294	0,3407	0,1625	0,3674
15	45,03	0,1366	0,3332	0,1668	0,3634
16	50,00	0,1417	0,3271	0,1768	0,3544
17	55,09	0,1522	0,3161	0,1853	0,3464
18	60,00	0,1629	0,3069	0,1935	0,3367
19	75,22	0,1813	0,2870	0,2148	0,3168
20	90,08	0,2031	0,2676	0,2315	0,2979
21	105,00	0,2143	0,2550	0,2480	0,2827
22	120,00	0,2266	0,2421	0,2632	0,2681
23	150,00	0,2451	0,2229	0,2837	0,2483

Weiter auf der nächsten Seite

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
24	180,00	0,2636	0,2060	0,3010	0,2294
25	210,09	0,2749	0,1928	0,3131	0,2192
26	240,88	0,2857	0,1836	0,3263	0,2044
27	270,00	0,2945	0,1744	0,3341	0,1971
28	300,71	0,2994	0,1673	0,3449	0,1884
29	360,00	0,3097	0,1561	0,3546	0,1796
30	420,00	0,3172	0,1486	0,3637	0,1705
31	717,25	0,3352	0,1307	0,3823	0,1518
32	769,00	0,3398	0,1281	0,3942	0,1379

**Tabelle A.10:** Einfluss der Drehzahl,  $n = 150$  U/min,  $m_{\text{Kat}} = 10,0$  g, Katalysator ungesiebt,  $T = 40,7$  °C, molares Verhältnis der Edukte: 1:1

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
1	2,00	0,0000	0,4715	0,0126	0,5159
2	4,50	0,0029	0,4620	0,0318	0,5034
3	6,00	0,0071	0,4533	0,0422	0,4974
4	8,00	0,0229	0,4357	0,0529	0,4885
5	10,00	0,0237	0,4339	0,0646	0,4777
6	12,00	0,0357	0,4206	0,0748	0,4689
7	14,00	0,0468	0,4097	0,0836	0,4600
8	16,00	0,0565	0,3994	0,0922	0,4519
9	18,50	0,0704	0,3919	0,1032	0,4346
10	20,00	0,0736	0,3883	0,1099	0,4282
11	25,00	0,0898	0,3721	0,1237	0,4144
12	30,00	0,1097	0,3537	0,1375	0,3991
13	35,25	0,1174	0,3420	0,1514	0,3892
14	40,22	0,1323	0,3303	0,1597	0,3776
15	45,58	0,1421	0,3232	0,1710	0,3638
16	50,00	0,1463	0,3145	0,1794	0,3598

Weiter auf der nächsten Seite

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
17	55,00	0,1594	0,3053	0,1880	0,3473
18	60,00	0,1639	0,2993	0,1973	0,3395
19	75,00	0,1861	0,2802	0,2198	0,3139
20	90,03	0,2070	0,2616	0,2384	0,2930
21	105,00	0,2177	0,2502	0,2511	0,2809
22	120,00	0,2299	0,2357	0,2637	0,2707
23	150,00	0,2507	0,2173	0,2861	0,2459
24	180,00	0,2687	0,2008	0,3020	0,2284
25	210,25	0,2817	0,1883	0,3176	0,2123
26	240,00	0,2921	0,1772	0,3241	0,2066
27	270,00	0,2996	0,1692	0,3366	0,1946
28	300,03	0,3066	0,1631	0,3442	0,1861
29	360,18	0,3173	0,1532	0,3570	0,1725
30	420,60	0,3259	0,1423	0,3641	0,1678
31	789,00	0,3521	0,1245	0,3858	0,1376

### Einfluss der Katalysatormasse

**Tabelle A.11:** Einfluss der Katalysatormasse,  $n = 50 \text{ U/min}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 10,0 \text{ g}$ , Katalysator ungesiebt,  $T = 40,7 \text{ }^\circ\text{C}$ , molares Verhältnis der Edukte: 1:1

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
1	2,17	0,0015	0,4675	0,0179	0,5131
2	4,23	0,0122	0,4521	0,0343	0,5015
3	6,06	0,0177	0,4398	0,0469	0,4956
4	8,01	0,0257	0,4326	0,0596	0,4820
5	10,09	0,0374	0,4194	0,0692	0,4741
6	12,00	0,0512	0,4087	0,0809	0,4591
7	14,06	0,0605	0,3998	0,0909	0,4488
8	16,01	0,0707	0,3903	0,1001	0,4388
9	18,00	0,0763	0,3826	0,1086	0,4324

Weiter auf der nächsten Seite

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
10	20,01	0,0829	0,3776	0,1169	0,4225
11	25,00	0,0986	0,3610	0,1328	0,4076
12	30,06	0,1142	0,3473	0,1481	0,3905
13	35,00	0,1281	0,3349	0,1601	0,3770
14	40,00	0,1413	0,3252	0,1704	0,3631
15	45,00	0,1499	0,3157	0,1800	0,3544
16	50,00	0,1607	0,3066	0,1890	0,3437
17	55,00	0,1686	0,2979	0,1981	0,3354
18	60,14	0,1798	0,2910	0,2070	0,3222
19	75,00	0,1945	0,2730	0,2282	0,3043
20	90,00	0,2135	0,2557	0,2456	0,2852
21	105,25	0,2292	0,2419	0,2614	0,2676
22	120,00	0,2387	0,2306	0,2736	0,2570
23	150,01	0,2606	0,2112	0,2941	0,2340
24	180,00	0,2751	0,1948	0,3116	0,2184
25	210,17	0,2853	0,1848	0,3278	0,2022
26	240,83	0,2952	0,1739	0,3384	0,1925
27	271,50	0,3050	0,1652	0,3441	0,1857
28	300,01	0,3108	0,1596	0,3527	0,1770
29	360,03	0,3202	0,1496	0,3634	0,1668
30	420,00	0,3288	0,1429	0,3737	0,1547
31	763,00	0,3441	0,1268	0,3863	0,1428

**Tabelle A.12:** Einfluss der Katalysatormasse,  $n = 50$  U/min,  $m_{\text{Kat}} = 20,1$  g, Katalysator ungesiebt,  $T = 40,9$  °C, molares Verhältnis der Edukte: 1:1

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
1	2,00	0,0224	0,4688	0,0320	0,4767
2	4,00	0,0399	0,4423	0,0554	0,4625
3	6,00	0,0575	0,4201	0,0748	0,4476

Weiter auf der nächsten Seite

---

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
4	8,00	0,0711	0,4056	0,0936	0,4297
5	10,00	0,0919	0,3881	0,1102	0,4098
6	12,08	0,0986	0,3766	0,1261	0,3987
7	14,08	0,1135	0,3625	0,1392	0,3848
8	16,04	0,1231	0,3514	0,1520	0,3735
9	18,00	0,1381	0,3393	0,1619	0,3606
10	20,00	0,1448	0,3301	0,1729	0,3521
11	25,00	0,1633	0,3111	0,1945	0,3310
12	30,00	0,1806	0,2948	0,2127	0,3119
13	35,00	0,1921	0,2828	0,2260	0,2991
14	40,00	0,2042	0,2717	0,2391	0,2851
15	45,00	0,2130	0,2633	0,2507	0,2730
16	50,00	0,2229	0,2522	0,2576	0,2672
17	55,00	0,2274	0,2442	0,2677	0,2607
18	60,08	0,2377	0,2363	0,2756	0,2504
19	75,01	0,2546	0,2182	0,2943	0,2329
20	90,00	0,2652	0,2053	0,3110	0,2184
21	105,58	0,2792	0,1915	0,3247	0,2046
22	120,00	0,2848	0,1848	0,3356	0,1948
23	150,00	0,2974	0,1705	0,3507	0,1814
24	180,00	0,3090	0,1591	0,3608	0,1712
25	210,00	0,3185	0,1526	0,3668	0,1621
26	240,08	0,3167	0,1490	0,3771	0,1572
27	270,00	0,3218	0,1446	0,3814	0,1522
28	300,08	0,3263	0,1414	0,3854	0,1468
29	360,00	0,3289	0,1375	0,3899	0,1437
30	420,00	0,3293	0,1352	0,3926	0,1428
31	1365,00	0,3366	0,1329	0,3971	0,1334

---

**Tabelle A.13:** Einfluss der Katalysatormasse,  $n = 50$  U/min,  $m_{Kat} = 30,0$  g, Katalysator ungesiebt,  $T = 41,2$  °C, molares Verhältnis der Edukte: 1:1

Nr.	$t$ [min]	$x_{H_2O}$ [-]	$x_{MeOH}$ [-]	$x_{MeOAc}$ [-]	$x_{HOAc}$ [-]
1	2,01	0,0115	0,4574	0,0385	0,4927
2	4,03	0,0361	0,4280	0,0722	0,4637
3	6,00	0,0573	0,4022	0,0994	0,4411
4	8,08	0,0776	0,3784	0,1250	0,4190
5	10,01	0,0993	0,3577	0,1446	0,3984
6	12,00	0,1159	0,3375	0,1629	0,3836
7	14,02	0,1304	0,3229	0,1819	0,3649
8	16,00	0,1430	0,3102	0,1985	0,3483
9	18,00	0,1564	0,2975	0,2139	0,3323
10	20,01	0,1642	0,2857	0,2255	0,3246
11	25,00	0,1902	0,2606	0,2508	0,2984
12	30,00	0,2072	0,2437	0,2718	0,2773
13	35,00	0,2222	0,2294	0,2871	0,2613
14	40,11	0,2276	0,2208	0,3014	0,2502
15	45,01	0,2366	0,2115	0,3107	0,2412
16	50,00	0,2440	0,2050	0,3188	0,2322
17	55,00	0,2514	0,1969	0,3290	0,2227
18	60,18	0,2558	0,1911	0,3360	0,2170
19	75,00	0,2680	0,1779	0,3581	0,1960
20	90,02	0,2764	0,1659	0,3730	0,1847
21	105,00	0,2858	0,1576	0,3823	0,1743
22	120,25	0,2916	0,1504	0,3907	0,1673
23	150,01	0,3001	0,1412	0,4012	0,1575
24	180,00	0,3048	0,1349	0,4108	0,1495
25	210,00	0,3081	0,1317	0,4147	0,1455
26	240,00	0,3101	0,1283	0,4184	0,1432
27	270,00	0,3133	0,1260	0,4220	0,1387
28	302,69	0,3152	0,1255	0,4229	0,1365

## Einfluss der Temperatur

**Tabelle A.14:** Einfluss der Temperatur,  $n = 50$  U/min,  $m_{Kat} = 30,0$  g, Katalysator ungesiebt,  $T = 35,0$  °C, molares Verhältnis der Edukte: 1:1

Nr.	$t$ [min]	$x_{H_2O}$ [-]	$x_{MeOH}$ [-]	$x_{MeOAc}$ [-]	$x_{HOAc}$ [-]
1	2,00	0,0033	0,4459	0,0351	0,5157
2	4,00	0,0135	0,4293	0,0561	0,5011
3	6,00	0,0262	0,4128	0,0758	0,4851
4	8,00	0,0394	0,3986	0,0931	0,4689
5	10,00	0,0563	0,3834	0,1081	0,4522
6	12,00	0,0690	0,3717	0,1219	0,4374
7	14,04	0,0801	0,3594	0,1365	0,4240
8	16,01	0,0955	0,3459	0,1477	0,4109
9	18,00	0,0995	0,3373	0,1593	0,4040
10	20,10	0,1103	0,3287	0,1704	0,3905
11	25,02	0,1325	0,3076	0,1936	0,3663
12	30,00	0,1513	0,2894	0,2105	0,3488
13	35,00	0,1650	0,2763	0,2279	0,3309
14	40,01	0,1817	0,2619	0,2406	0,3158
15	45,00	0,1838	0,2534	0,2557	0,3071
16	50,00	0,1963	0,2437	0,2705	0,2895
17	55,00	0,2107	0,2327	0,2778	0,2787
18	60,00	0,2157	0,2253	0,2884	0,2706
19	75,00	0,2332	0,2088	0,3124	0,2456
20	90,03	0,2480	0,1942	0,3274	0,2304
21	106,22	0,2621	0,1804	0,3436	0,2139
22	120,00	0,2742	0,1710	0,3517	0,2031
23	135,00	0,2764	0,1527	0,3849	0,1860
24	150,00	0,2917	0,1502	0,3763	0,1817
25	180,19	0,2940	0,1429	0,3911	0,1720
26	210,00	0,3026	0,1360	0,3967	0,1647
27	247,83	0,3066	0,1321	0,4007	0,1606

Weiter auf der nächsten Seite

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
28	272,50	0,3102	0,1294	0,4048	0,1557
29	300,00	0,3108	0,1272	0,4087	0,1533
30	360,00	0,3162	0,1222	0,4132	0,1484
31	420,00	0,3228	0,1257	0,4016	0,1499
32	1418,00	0,3112	0,1128	0,4433	0,1326

**Tabelle A.15:** Einfluss der Temperatur,  $n = 50$  U/min,  $m_{\text{Kat}} = 30,0$  g, Katalysator ungesiebt,  $T = 41,3$  °C, molares Verhältnis der Edukte: 1:1

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
1	2,01	0,0115	0,4574	0,0385	0,4927
2	4,03	0,0361	0,4280	0,0722	0,4637
3	6,00	0,0573	0,4022	0,0994	0,4411
4	8,08	0,0776	0,3784	0,1250	0,4190
5	10,01	0,0993	0,3577	0,1446	0,3984
6	12,00	0,1159	0,3375	0,1629	0,3836
7	14,02	0,1304	0,3229	0,1819	0,3649
8	16,00	0,1430	0,3102	0,1985	0,3483
9	18,00	0,1564	0,2975	0,2139	0,3323
10	20,01	0,1642	0,2857	0,2255	0,3246
11	25,00	0,1902	0,2606	0,2508	0,2984
12	30,00	0,2072	0,2437	0,2718	0,2773
13	35,00	0,2222	0,2294	0,2871	0,2613
14	40,11	0,2276	0,2208	0,3014	0,2502
15	45,01	0,2366	0,2115	0,3107	0,2412
16	50,00	0,2440	0,2050	0,3188	0,2322
17	55,00	0,2514	0,1969	0,3290	0,2227
18	60,18	0,2558	0,1911	0,3360	0,2170
19	75,00	0,2680	0,1779	0,3581	0,1960
20	90,02	0,2764	0,1659	0,3730	0,1847

Weiter auf der nächsten Seite



Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
21	105,00	0,2858	0,1576	0,3823	0,1743
22	120,25	0,2916	0,1504	0,3907	0,1673
23	150,01	0,3001	0,1412	0,4012	0,1575
24	180,00	0,3048	0,1349	0,4108	0,1495
25	210,00	0,3081	0,1317	0,4147	0,1455
26	240,00	0,3101	0,1283	0,4184	0,1432
27	270,00	0,3133	0,1260	0,4220	0,1387
28	302,69	0,3152	0,1255	0,4229	0,1365

**Tabelle A.16:** Einfluss der Temperatur,  $n = 50$  U/min,  $m_{\text{Kat}} = 30,0$  g, Katalysator ungesiebt,  $T = 49,9$  °C, molares Verhältnis der Edukte: 1:1

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
1	2,17	0,0023	0,4543	0,0407	0,5027
2	4,00	0,0312	0,4140	0,0834	0,4714
3	6,00	0,0630	0,3812	0,1207	0,4352
4	8,00	0,0935	0,3528	0,1474	0,4062
5	10,00	0,1067	0,3310	0,1751	0,3872
6	12,00	0,1398	0,3070	0,1998	0,3534
7	14,00	0,1521	0,2863	0,2210	0,3406
8	16,00	0,1700	0,2715	0,2383	0,3202
9	18,17	0,1838	0,2568	0,2564	0,3030
10	20,20	0,1964	0,2461	0,2730	0,2846
11	25,00	0,2199	0,2216	0,2960	0,2625
12	30,17	0,2349	0,2033	0,3178	0,2440
13	35,00	0,2488	0,1902	0,3324	0,2285
14	40,00	0,2607	0,1793	0,3466	0,2134
15	45,00	0,2633	0,1710	0,3602	0,2055
16	50,17	0,2714	0,1619	0,3685	0,1982
17	55,00	0,2797	0,1538	0,3742	0,1922

Weiter auf der nächsten Seite

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
18	60,00	0,2849	0,1496	0,3834	0,1821
19	75,00	0,2944	0,1380	0,4000	0,1676
20	90,00	0,3042	0,1289	0,4069	0,1600
21	105,37	0,3054	0,1247	0,4156	0,1544
22	120,00	0,3085	0,1236	0,4197	0,1482
23	150,00	0,3123	0,1167	0,4233	0,1477
24	180,00	0,3143	0,1175	0,4279	0,1403
25	210,00	0,3187	0,1160	0,4259	0,1394
26	241,17	0,3205	0,1135	0,4253	0,1406
27	270,00	0,3154	0,1132	0,4307	0,1408
28	304,00	0,3186	0,1145	0,4279	0,1390

### Einfluss der Korngröße des Katalysators

**Tabelle A.17:** Einfluss der Katalysatorkorngröße,  $n = 50 \text{ U/min}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 30,0 \text{ g}$ ,  $d_{p,\text{Kat}} = 250 - 500 \mu\text{m}$ ,  $T = 41,6 \text{ }^\circ\text{C}$ , molares Verhältnis der Edukte: 1:1

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
1	2,14	0,0114	0,4363	0,0518	0,5006
2	4,01	0,0368	0,4075	0,0826	0,4731
3	6,00	0,0624	0,3809	0,1118	0,4449
4	8,00	0,0863	0,3561	0,1365	0,4211
5	10,03	0,1063	0,3354	0,1589	0,3994
6	12,03	0,1247	0,3183	0,1771	0,3800
7	14,38	0,1434	0,2999	0,1973	0,3594
8	16,00	0,1567	0,2869	0,2081	0,3483
9	18,04	0,1684	0,2762	0,2217	0,3336
10	20,08	0,1831	0,2669	0,2336	0,3165
11	25,17	0,2002	0,2446	0,2578	0,2974
12	30,00	0,2187	0,2290	0,2738	0,2786
13	35,00	0,2306	0,2192	0,2889	0,2613

Weiter auf der nächsten Seite

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
14	40,00	0,2372	0,2092	0,3012	0,2524
15	45,00	0,2437	0,2006	0,3106	0,2451
16	50,00	0,2534	0,1939	0,3180	0,2347
17	55,13	0,2567	0,1881	0,3285	0,2268
18	60,06	0,2677	0,1835	0,3334	0,2154
19	75,00	0,2784	0,1691	0,3484	0,2041
20	90,00	0,2922	0,1571	0,3584	0,1923
21	100,00	0,2920	0,1521	0,3661	0,1898
22	105,00	0,2968	0,1506	0,3698	0,1828
23	120,05	0,3055	0,1440	0,3757	0,1748
24	150,00	0,3098	0,1366	0,3876	0,1660
25	180,01	0,3144	0,1310	0,3944	0,1602
26	210,42	0,3206	0,1265	0,4029	0,1500
27	240,00	0,3198	0,1280	0,4000	0,1522
28	270,42	0,3220	0,1236	0,4022	0,1523
29	300,01	0,3185	0,1237	0,4073	0,1505

**Tabelle A.18:** Einfluss der Katalysatorkorngröße,  $n = 50 \text{ U/min}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 30,0 \text{ g}$ ,  
 $d_{p,\text{Kat}} = 500 - 800 \mu\text{m}$ ,  $T = 40,8 \text{ }^\circ\text{C}$ , molares Verhältnis der Edukte: 1:1

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
1	2,01	0,0021	0,4528	0,0474	0,4976
2	4,00	0,0161	0,4240	0,0827	0,4772
3	6,00	0,0435	0,3943	0,1124	0,4498
4	8,00	0,0669	0,3687	0,1366	0,4278
5	10,03	0,0873	0,3482	0,1602	0,4044
6	12,08	0,1116	0,3277	0,1794	0,3813
7	14,00	0,1250	0,3134	0,1977	0,3639
8	16,00	0,1417	0,2986	0,2129	0,3467
9	18,01	0,1544	0,2844	0,2261	0,3350

Weiter auf der nächsten Seite

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
10	20,00	0,1671	0,2732	0,2374	0,3223
11	25,00	0,1896	0,2497	0,2627	0,2980
12	30,01	0,1997	0,2386	0,2858	0,2760
13	35,00	0,2140	0,2233	0,3010	0,2618
14	40,00	0,2255	0,2136	0,3135	0,2475
15	45,00	0,2326	0,2063	0,3247	0,2364
16	50,00	0,2392	0,1995	0,3315	0,2298
17	55,00	0,2459	0,1920	0,3401	0,2220
18	60,00	0,2510	0,1856	0,3466	0,2169
19	75,08	0,2633	0,1705	0,3610	0,2052
20	90,00	0,2779	0,1616	0,3761	0,1843
21	105,00	0,2841	0,1534	0,3862	0,1763
22	120,09	0,2931	0,1456	0,3873	0,1739
23	150,00	0,2994	0,1372	0,4028	0,1607
24	180,00	0,3030	0,1318	0,4096	0,1556
25	210,00	0,3093	0,1272	0,4131	0,1504
26	243,00	0,3123	0,1247	0,4141	0,1490
27	273,00	0,3138	0,1250	0,4146	0,1466
28	300,33	0,3143	0,1223	0,4198	0,1436

**Tabelle A.19:** Einfluss der Katalysatorkorngröße,  $n = 50 \text{ U/min}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 30,0 \text{ g}$ ,  $d_{p,\text{Kat}} > 800 \mu\text{m}$ ,  $T = 40,8 \text{ }^\circ\text{C}$ , molares Verhältnis der Edukte: 1:1

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
1	2,00	0,0146	0,4328	0,0639	0,4886
2	4,00	0,0312	0,4046	0,0920	0,4723
3	6,00	0,0528	0,3824	0,1167	0,4482
4	8,00	0,0670	0,3651	0,1370	0,4309
5	10,00	0,0955	0,3431	0,1546	0,4068
6	12,00	0,1088	0,3293	0,1733	0,3886

Weiter auf der nächsten Seite

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
7	14,00	0,1274	0,3118	0,1889	0,3719
8	16,00	0,1291	0,3057	0,2077	0,3575
9	18,00	0,1538	0,2878	0,2177	0,3407
10	20,00	0,1596	0,2784	0,2313	0,3307
11	25,00	0,1806	0,2581	0,2556	0,3057
12	30,00	0,1915	0,2432	0,2754	0,2898
13	35,00	0,2095	0,2303	0,2892	0,2710
14	40,83	0,2212	0,2153	0,3019	0,2616
15	45,00	0,2276	0,2096	0,3130	0,2498
16	50,02	0,2409	0,2026	0,3189	0,2377
17	55,83	0,2465	0,1958	0,3308	0,2269
18	60,00	0,2495	0,1913	0,3357	0,2234
19	75,00	0,2652	0,1746	0,3531	0,2070
20	85,00	0,2646	0,1689	0,3760	0,1905
21	90,00	0,2750	0,1630	0,3655	0,1965
22	105,00	0,2905	0,1537	0,3738	0,1821
23	120,00	0,2936	0,1476	0,3842	0,1746
24	150,00	0,2933	0,1386	0,4002	0,1679
25	180,00	0,3097	0,1320	0,4032	0,1552
26	210,00	0,3095	0,1282	0,4110	0,1513
27	240,00	0,3137	0,1265	0,4120	0,1478
28	270,00	0,3096	0,1264	0,4203	0,1437
29	300,00	0,3116	0,1245	0,4203	0,1436

### Einfluss der Eduktmischung

**Tabelle A.20:** Einfluss der Eduktmischung,  $n = 50$  U/min,  $m_{\text{Kat}} = 30,0$  g, Katalysator ungesiebt,  $T = 41,3$  °C, molares Verhältnis der Edukte: 1:1

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
1	2,01	0,0115	0,4574	0,0385	0,4927

Weiter auf der nächsten Seite

---

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
2	4,03	0,0361	0,4280	0,0722	0,4637
3	6,00	0,0573	0,4022	0,0994	0,4411
4	8,08	0,0776	0,3784	0,1250	0,4190
5	10,01	0,0993	0,3577	0,1446	0,3984
6	12,00	0,1159	0,3375	0,1629	0,3836
7	14,02	0,1304	0,3229	0,1819	0,3649
8	16,00	0,1430	0,3102	0,1985	0,3483
9	18,00	0,1564	0,2975	0,2139	0,3323
10	20,01	0,1642	0,2857	0,2255	0,3246
11	25,00	0,1902	0,2606	0,2508	0,2984
12	30,00	0,2072	0,2437	0,2718	0,2773
13	35,00	0,2222	0,2294	0,2871	0,2613
14	40,11	0,2276	0,2208	0,3014	0,2502
15	45,01	0,2366	0,2115	0,3107	0,2412
16	50,00	0,2440	0,2050	0,3188	0,2322
17	55,00	0,2514	0,1969	0,3290	0,2227
18	60,18	0,2558	0,1911	0,3360	0,2170
19	75,00	0,2680	0,1779	0,3581	0,1960
20	90,02	0,2764	0,1659	0,3730	0,1847
21	105,00	0,2858	0,1576	0,3823	0,1743
22	120,25	0,2916	0,1504	0,3907	0,1673
23	150,01	0,3001	0,1412	0,4012	0,1575
24	180,00	0,3048	0,1349	0,4108	0,1495
25	210,00	0,3081	0,1317	0,4147	0,1455
26	240,00	0,3101	0,1283	0,4184	0,1432
27	270,00	0,3133	0,1260	0,4220	0,1387
28	302,69	0,3152	0,1255	0,4229	0,1365

---

**Tabelle A.21:** Einfluss der Eduktmischung,  $n = 50 \text{ U/min}$ ,  $m_{Kat} = 30,0 \text{ g}$ , Katalysator ungesiebt,  $T = 41,2 \text{ °C}$ , molares Verhältnis der Edukte: 1:2

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
1	2,00	0,0000	0,2886	0,0213	0,6902
2	4,00	0,0152	0,2582	0,0520	0,6746
3	6,00	0,0317	0,2288	0,0810	0,6586
4	8,00	0,0561	0,2063	0,1075	0,6301
5	10,00	0,0722	0,1834	0,1298	0,6146
6	12,00	0,0904	0,1645	0,1509	0,5942
7	14,00	0,1054	0,1474	0,1695	0,5777
8	16,00	0,1153	0,1323	0,1876	0,5647
9	18,00	0,1345	0,1183	0,2010	0,5462
10	20,02	0,1390	0,1077	0,2169	0,5364
11	25,67	0,1729	0,0790	0,2414	0,5067
12	30,18	0,1781	0,0635	0,2656	0,4928
13	35,00	0,1924	0,0505	0,2769	0,4802
14	40,00	0,2036	0,0398	0,2889	0,4677
15	45,00	0,2073	0,0320	0,2980	0,4626
16	50,00	0,2095	0,0262	0,3089	0,4554
17	55,00	0,2204	0,0201	0,3167	0,4428
18	60,00	0,2224	0,0150	0,3230	0,4397
19	75,00	0,2208	0,0047	0,3366	0,4379
20	90,33	0,2408	0,0000	0,3370	0,4222
21	105,00	0,2420	0,0000	0,3432	0,4148
22	120,00	0,2441	0,0000	0,3446	0,4113
23	150,00	0,2434	0,0000	0,3495	0,4071
24	180,01	0,2389	0,0000	0,3515	0,4097
25	210,00	0,2437	0,0000	0,3495	0,4068
26	240,00	0,2470	0,0000	0,3501	0,4029
27	270,67	0,2468	0,0000	0,3482	0,4050
28	300,00	0,2451	0,0000	0,3485	0,4064

**Tabelle A.22:** Einfluss der Eduktmischung,  $n = 50 \text{ U/min}$ ,  $m_{Kat} = 30,0 \text{ g}$ , Katalysator ungesiebt,  $T = 41,1 \text{ °C}$ , molares Verhältnis der Edukte: 2:1

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
1	2,00	0,0058	0,6589	0,0309	0,3044
2	4,00	0,0235	0,6349	0,0548	0,2869
3	6,01	0,0422	0,6187	0,0804	0,2586
4	8,00	0,0602	0,5988	0,0996	0,2414
5	10,00	0,0738	0,5788	0,1168	0,2306
6	12,00	0,0836	0,5643	0,1317	0,2203
7	14,00	0,0963	0,5542	0,1448	0,2048
8	16,00	0,1034	0,5501	0,1582	0,1883
9	18,00	0,1134	0,5386	0,1701	0,1779
10	20,00	0,1233	0,5282	0,1784	0,1701
11	25,00	0,1280	0,5200	0,2005	0,1514
12	30,00	0,1433	0,5035	0,2138	0,1395
13	35,02	0,1574	0,4895	0,2241	0,1290
14	40,02	0,1624	0,4849	0,2338	0,1189
15	45,00	0,1697	0,4729	0,2431	0,1143
16	50,00	0,1721	0,4709	0,2536	0,1034
17	55,42	0,1819	0,4598	0,2570	0,1012
18	60,18	0,1833	0,4587	0,2668	0,0912
19	65,00	0,1847	0,4549	0,2722	0,0882
20	75,00	0,2052	0,4396	0,2786	0,0766
21	90,00	0,2088	0,4333	0,2926	0,0652
22	105,17	0,2091	0,4279	0,3039	0,0591
23	120,00	0,2169	0,4217	0,3095	0,0519
24	150,00	0,2292	0,4082	0,3162	0,0463
25	180,00	0,2267	0,4083	0,3265	0,0385
26	210,83	0,2309	0,4030	0,3302	0,0358
27	240,00	0,2343	0,4010	0,3336	0,0311
28	270,00	0,2355	0,3989	0,3357	0,0299
29	300,00	0,2379	0,3967	0,3350	0,0305



**Tabelle A.23:** Einfluss der Eduktmischung,  $n = 50 \text{ U/min}$ ,  $m_{Kat} = 30,0 \text{ g}$ , Katalysator ungesiebt,  $T = 40,8 \text{ }^\circ\text{C}$ , molares Verhältnis der Edukte: 1:4

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
1	2,01	0,0000	0,1487	0,0114	0,8399
2	4,00	0,0009	0,1212	0,0353	0,8426
3	6,00	0,0043	0,1011	0,0579	0,8366
4	8,00	0,0186	0,0827	0,0786	0,8201
5	10,00	0,0300	0,0657	0,0942	0,8100
6	12,00	0,0390	0,0528	0,1112	0,7970
7	14,00	0,0546	0,0431	0,1231	0,7793
8	16,00	0,0644	0,0306	0,1339	0,7711
9	18,00	0,0682	0,0211	0,1454	0,7653
10	20,00	0,0686	0,0161	0,1534	0,7620
11	25,02	0,0766	0,0004	0,1694	0,7537
12	30,00	0,0942	0,0000	0,1768	0,7290
13	35,00	0,1049	0,0000	0,1816	0,7135
14	40,00	0,1050	0,0000	0,1884	0,7066
15	45,01	0,1090	0,0000	0,1913	0,6997
16	50,00	0,1041	0,0000	0,1860	0,7099
17	55,08	0,1080	0,0000	0,1949	0,6972
18	60,17	0,1196	0,0000	0,1950	0,6854
19	75,00	0,1047	0,0000	0,1997	0,6956
20	90,01	0,1109	0,0000	0,2004	0,6886
21	105,50	0,1218	0,0000	0,2011	0,6771
22	120,29	0,1145	0,0000	0,2037	0,6818
23	150,25	0,1121	0,0000	0,1999	0,6880
24	180,00	0,1063	0,0000	0,2046	0,6891
25	210,00	0,1105	0,0000	0,2034	0,6861
26	240,67	0,1127	0,0000	0,2020	0,6853
27	271,50	0,1121	0,0000	0,2030	0,6849
28	300,00	0,1119	0,0000	0,2031	0,6851

**Tabelle A.24:** Einfluss der Eduktmischung,  $n = 50 \text{ U/min}$ ,  $m_{Kat} = 30,0 \text{ g}$ , Katalysator ungesiebt,  $T = 40,2 \text{ }^\circ\text{C}$ , molares Verhältnis der Edukte: 4:1

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
1	2,00	0,0043	0,7936	0,0193	0,1829
2	4,00	0,0129	0,7839	0,0445	0,1587
3	6,00	0,0155	0,7766	0,0564	0,1515
4	8,00	0,0312	0,7621	0,0679	0,1387
5	10,01	0,0322	0,7655	0,0773	0,1251
6	12,00	0,0434	0,7535	0,0858	0,1173
7	14,00	0,0549	0,7431	0,0930	0,1090
8	16,00	0,0541	0,7439	0,1000	0,1020
9	18,01	0,0611	0,7343	0,1062	0,0984
10	20,00	0,0638	0,7338	0,1117	0,0908
11	25,00	0,0755	0,7201	0,1225	0,0819
12	30,67	0,0846	0,7135	0,1327	0,0692
13	35,00	0,0845	0,7149	0,1408	0,0599
14	40,01	0,0849	0,7077	0,1474	0,0599
15	45,71	0,1025	0,6948	0,1523	0,0504
16	50,00	0,1022	0,6959	0,1578	0,0441
17	55,11	0,1048	0,6939	0,1630	0,0384
18	60,07	0,1030	0,6947	0,1664	0,0359
19	75,47	0,1124	0,6855	0,1766	0,0255
20	90,00	0,1299	0,6704	0,1783	0,0214
21	107,00	0,1283	0,6706	0,1859	0,0152
22	120,01	0,1315	0,6670	0,1890	0,0125
23	150,00	0,1345	0,6680	0,1951	0,0023
24	180,33	0,1444	0,6582	0,1952	0,0022
25	210,01	0,1471	0,6542	0,1965	0,0023
26	241,74	0,1382	0,6603	0,1992	0,0023
27	270,00	0,1361	0,6607	0,2009	0,0023
28	300,00	0,1470	0,6530	0,1979	0,0022

## A.3 Kombination mit Pervaporation

**Tabelle A.25:** Kombination mit Pervaporation, Membran: keine,  $n = 250$  U/min,  $m_{Kat} = 30,0$  g, Katalysator ungesiebt,  $T_{reak} = 48,7^\circ\text{C}$ , molares Verhältnis der Edukte: 2:1,  $p_{Zulaufl} = 1,5$  bar,  $T_{Pervap} = 50^\circ\text{C}$

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
1	2,00	0,0722	0,5698	0,0791	0,2789
2	4,00	0,0543	0,5909	0,0988	0,2560
3	6,00	0,1098	0,5464	0,1141	0,2296
4	8,00	0,1143	0,5480	0,1335	0,2043
5	10,00	0,1099	0,5397	0,1454	0,2050
6	12,00	0,1233	0,5372	0,1653	0,1742
7	14,00	0,1227	0,5366	0,1731	0,1677
8	16,00	0,1333	0,5064	0,1790	0,1814
9	18,00	0,1373	0,4946	0,1931	0,1749
10	20,00	0,1403	0,5123	0,2012	0,1462
11	25,00	0,1740	0,4800	0,2151	0,1310
12	30,00	0,1621	0,4904	0,2252	0,1223
13	35,00	0,1858	0,4628	0,2368	0,1146
14	40,00	0,1983	0,4574	0,2504	0,0939
15	45,00	0,2315	0,4305	0,2495	0,0884
16	50,00	0,2026	0,4432	0,2570	0,0972
17	55,00	0,2305	0,4215	0,2686	0,0794
18	60,00	0,2265	0,4252	0,2796	0,0686
19	75,00	0,2460	0,4204	0,2767	0,0568
20	90,00	0,2423	0,4073	0,3002	0,0501
21	105,00	0,2267	0,4215	0,3018	0,0499
22	120,00	0,2552	0,4062	0,2955	0,0430
23	150,00	0,2719	0,3904	0,3064	0,0313
24	180,00	0,2483	0,4017	0,3149	0,0352
25	210,00	0,2642	0,3893	0,3138	0,0326
26	240,00	0,2467	0,3993	0,3182	0,0358

Weiter auf der nächsten Seite

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
27	270,00	0,2413	0,4089	0,3191	0,0306
28	300,00	0,2436	0,4030	0,3208	0,0326

**Tabelle A.26:** Kombination mit Pervaporation, Membran: PERVAP® 2255-70,  
 $n = 250$  U/min,  $m_{\text{Kat}} = 30,0$  g, Katalysator ungesiebt,  $T_{\text{reak}} = 50,0$  °C,  
 molares Verhältnis der Edukte: 2:1,  $p_{\text{Zulauf}} = 1,5$  bar,  $T_{\text{Pervap}} = 50$  °C,  
 $p_{\text{Permeat}} = 150$  mbar

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
1	2,00	0,0490	0,6229	0,0753	0,2528
2	4,00	0,0704	0,5843	0,0936	0,2517
3	6,00	0,0814	0,5795	0,1159	0,2231
4	8,00	0,1147	0,5498	0,1213	0,2142
5	10,00	0,1068	0,5504	0,1345	0,2084
6	12,00	0,0997	0,5533	0,1625	0,1845
7	14,00	0,1338	0,5381	0,1648	0,1633
8	16,00	0,1375	0,5198	0,1711	0,1716
9	18,00	0,1430	0,5235	0,1858	0,1478
10	20,00	0,1366	0,5135	0,1978	0,1522
11	25,00	0,1468	0,5044	0,2222	0,1266
12	30,00	0,1787	0,4835	0,2269	0,1109
13	35,00	0,1641	0,4757	0,2449	0,1154
14	40,00	0,1973	0,4558	0,2583	0,0886
15	45,00	0,2065	0,4368	0,2588	0,0980
16	50,00	0,1891	0,4658	0,2718	0,0733
17	55,00	0,2154	0,4303	0,2736	0,0808
18	60,00	0,2021	0,4375	0,2839	0,0766
19	75,00	0,1958	0,4414	0,3087	0,0541
20	90,00	0,2272	0,4258	0,3105	0,0365
21	105,00	0,2169	0,4233	0,3122	0,0476
22	120,00	0,2189	0,4152	0,3196	0,0463

Weiter auf der nächsten Seite

Nr.	$t$ [min]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
23	150,00	0,2120	0,4255	0,3301	0,0324
24	180,00	0,2696	0,3830	0,3202	0,0272
25	210,00	0,2384	0,3948	0,3365	0,0303
26	240,00	0,2121	0,4124	0,3416	0,0339
27	270,00	0,2319	0,4056	0,3328	0,0297
28	300,00	0,2082	0,4159	0,3407	0,0353

**Tabelle A.27:** Permeatfluss und -zusammensetzung des Versuchs mit Membran PERVAP® 2255-70

Nr.	$t$ [min]	$\dot{m}$ [g/h]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [-]	$x_{\text{MeOH}}$ [-]	$x_{\text{MeOAc}}$ [-]	$x_{\text{HOAc}}$ [-]
1	15	4,98	0,7267	2,9989	0,5559	0,6984
2	60	4,08	1,5332	1,9515	0,5953	0,0000
3	105	3,48	1,5864	1,4293	0,4643	0,0000
4	150	3,06	1,5471	1,1369	0,3760	0,0000
5	195	2,78	1,4851	0,9905	0,3044	0,0000
6	240	2,50	1,3198	0,9389	0,2414	0,0000
7	285	2,26	1,3049	0,7627	0,1924	0,0000

# Anhang B

## Modellierung

### B.1 Berechnungsroutinen in MATLAB™

#### MATLAB™-Skript B.1: Modellierung der Kinetik mit dem Pseudohomogenen Modell

```
1 % Anpassung des pseudohomogenen Modells aus [Popken2000] an die Messdaten
2 close all
3 clear all
4 clc
5
6 % Name des Versuchs für Ausgabe
7 Versuch='Drehzahl-50rpm';
8 % Versuchsdaten aus Excel-Datei laden
9 Versuchsdaten=xlsread('Messdaten.xlsx','Modellierung','J3:Q33');
10 %
11 %
12
13 % Stöchiometrische Koeffizienten
14 nu=[1 -1 1 -1];
15
16 % Parameter für die Übergabe an Funktionen zusammenstellen
17 parameter=Versuchsdaten;
18 parameter([1:4],9)=nu;
19
20 % Fehlerquadratsumme minimieren um optimale Werte für die
21 % Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu finden
22 % Startwerte für Anpassung
23 Startwert=[0.01,0.00001];
24 % Anpassung mit Simplexverfahren nach Nelder und Mead
25 kreak=fminsearch(@(anzupassen) Fehlersumme(anzupassen,parameter),Startwert,optimset('
    TolX',1e-7));
26 % Erhaltene Geschwindigkeitskonstanten
27 khin=kreak(1);
28 kruck=kreak(2);
29
30 % Gefundenes Optimum mit Versuchsdaten vergleichen (graphisch)
31 % Verläufe der Molmengen über die Zeit mit optimalen
32 % Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechnen
```

```

33 tspan=Versuchsdaten(:,1);
34 mkat=Versuchsdaten(1,6);
35 T=Versuchsdaten(1,7);
36 n0=Versuchsdaten([1:4],8);
37 options = odeset('RelTol',1e-6,'AbsTol',1e7);
38 [tcalcopt,ncalcopt] = ode45(@(t,n) zeitgesetz(t,n,mkat,T,nu,khin,kruck),tspan,n0,
    options);
39 % Berechnung der Molanteile aller Komponenten
40 for i=1:length(tcalcopt)
41     for j=1:4
42         xcalcopt(i,j)=ncalcopt(i,j)/sum(ncalcopt(i,:));
43     end
44 end
45
46 % Erstellen der Diagramme
47 hold on
48 % Versuchsdaten ausgeben
49 plot(Versuchsdaten(:,1),Versuchsdaten(:,2),'ko')
50 plot(Versuchsdaten(:,1),Versuchsdaten(:,3),'bo')
51 plot(Versuchsdaten(:,1),Versuchsdaten(:,4),'go')
52 plot(Versuchsdaten(:,1),Versuchsdaten(:,5),'ro')
53 % Berechnete Verläufe hinzufügen
54 plot(tcalcopt,xcalcopt(:,1),'g-')
55 plot(tcalcopt,xcalcopt(:,2),'b-')
56 plot(tcalcopt,xcalcopt(:,4),'r-')
57 legend('Daten-H2O','Daten-MeOH','Daten-MeOAc','Daten-HOAc','Modell-Zunahme','Modell-
    MeOH','Modell-HOAc')
58 legend('Location','EastOutside')
59 axis([0 max(max(tcalcopt))*1.025 0 max(max(xcalcopt))*1.025])
60
61 % Ausgabe der berechneten Daten in eine Excel-Tabelle
62 % Auszugebende Daten in Array zusammenfassen
63 Ausgabe=horzcat(tcalcopt, xcalcopt(:,1), xcalcopt(:,2), xcalcopt(:,4));
64 Ausgabe(1,[5:6])=[khin, kruck];
65 % Kopfzeile für Tabelle
66 Kopf={'t','xH2O bzw MeOAc','xMeOH','xHOAc','khin','krück'};
67 % Ausgabe in Tabelle
68 stat=xlswrite('Ausgabe.xls',Kopf,Versuch,'A1')
69 stat=xlswrite('Ausgabe.xls',Ausgabe,Versuch,'A2')

```

### MATLAB™-Skript B.2: Die für die Berechnung verwendeten Stoffdaten

```

1 % Stoffdaten für die Modellierung der Kinetik
2 % Aktivitätskoeffmodell: NRTL
3
4 % Anzahl der Komponenten
5 anzkomp=4;
6 % Komponente 1: Wasser
7 % Komponente 2: Methanol
8 % Komponente 3: Methylacetat
9 % Komponente 4: Essigsäure
10
11 % NRTL-Parameter aus Dechema

```

```

12 % Wechselwirkungsparameter
13 DechemaAij=ones(anzkomp,anzkomp);
14 DechemaNRTL(1,2)=679.1390; % H2O - MeOH
15 DechemaNRTL(1,3)=1694.7098; % H2O - MeOAc
16 DechemaNRTL(1,4)=1409.0508; % H2O - HOAc
17 DechemaNRTL(2,1)=-113.4762; % MeOH - H2O
18 DechemaNRTL(2,3)=533.0276; % MeOH - MeOAc
19 DechemaNRTL(2,4)=494.2945; % MeOH - HOAc
20 DechemaNRTL(3,1)=895.6455; % MeOAc - H2O
21 DechemaNRTL(3,2)=174.9122; % MeOAc - MeOH
22 DechemaNRTL(3,4)=1218.8707; % MeOAc - HOAc
23 DechemaNRTL(4,1)=-470.3760; % HOAc - H2O
24 DechemaNRTL(4,2)=-539.9590; % HOAc - MeOH
25 DechemaNRTL(4,3)=-635.8900; % HOAc - MeOAc
26
27 % Non-Randomness-Parameter
28 DechemaAlfaij=ones(anzkomp,anzkomp);
29 DechemaAlfaij(1,2)=0.2989; % H2O - MeOH
30 DechemaAlfaij(1,3)=0.4056; % H2O - MeOAc
31 DechemaAlfaij(1,4)=0.2915; % H2O - HOAc
32 DechemaAlfaij(2,3)=0.2974; % MeOH - MeOAc
33 DechemaAlfaij(2,4)=0.3090; % MeOH - HOAc
34 DechemaAlfaij(3,4)=0.3600; % MeOAc - HOAc
35
36 % In Matrix ParamNRTL zusammenfassen
37 for i=2:anzkomp
38     for j=1:i
39         DechemaAlfaij(i,j)=DechemaAlfaij(j,i);
40     end
41 end
42 ParamNRTL=horzcat(DechemaNRTL,DechemaAlfaij);

```

### MATLAB™-Skript B.3: Implementierung der NRTL-Methode

```

1 function [gamma]=NRTL(x,T,ParamNRTL)
2 % Berechnet die Aktivitätskoeffizienten mit gegebenen molanteilen x und
3 % Temperatur T
4 % Die Wechselwirkungsparameter sind in ParamNRTL gespeichert
5
6 % Übergebene Parameter aus Dechema
7 % Wechselwirkungsparameter
8 deltag=ParamNRTL(:,1:4);
9 % Nonrandomness-Parameter
10 alfa=ParamNRTL(:,5:8);
11
12 % Konstanten
13 % Allgemeine Gaskonstante
14 R=1.98721; % cal/mol/K
15 % Anzahl der Komponenten
16 anzkomp=length(x);
17
18 % Berechnung Parameter
19 tau=deltag./(R*(T+273.15));

```



```

20 G=exp(-alfa.*tau);
21
22 % Berechnung der Aktivitätskoeffizienten
23 for i=1:anzkomp
24     gamma1=0;
25     for j=1:anzkomp
26         gamma1=gamma1+tau(j,i)*G(j,i)*x(j);
27     end
28     gamma2=0;
29     for k=1:anzkomp
30         gamma2=gamma2+G(k,i)*x(k);
31     end
32     gamma6=0;
33     for j=1:anzkomp
34         gamma3=0;
35         for k=1:anzkomp
36             gamma3=gamma3+G(k,j)*x(k);
37         end
38         gamma4=0;
39         for n=1:anzkomp
40             gamma4=gamma4+x(n)*tau(n,j)*G(n,j);
41         end
42         gamma5=0;
43         for k=1:anzkomp
44             gamma5=gamma5+G(k,j)*x(k);
45         end
46         gamma6=gamma6+x(j)*G(i,j)/gamma3*(tau(i,j)-gamma4/gamma5);
47     end
48     lngamma(i)=gamma1/gamma2+gamma6;
49 end
50 gamma=exp(lngamma);

```

#### MATLAB™-Skript B.4: Implementierung des pseudohomogenen Zeitgesetzes

```

1 function dn=zeitgesetz(t,n,T,mkat,nu,khin,kruck)
2 % Zeitgesetz pseudohomogener Ansatz
3
4 % Übergebene Parameter
5 % Mole der Komponenten
6 nH2O=n(1);
7 nMeOH=n(2);
8 nMeOAc=n(3);
9 nHOAc=n(4);
10
11 % Berechnung der Molanteile
12 nges=nH2O+nMeOH+nMeOAc+nHOAc;
13 xH2O=nH2O/nges;
14 xMeOH=nMeOH/nges;
15 xMeOAc=nMeOAc/nges;
16 xHOAc=nHOAc/nges;
17
18 % Ausschließen, dass Molanteile für Edukte negativ werden
19 if xHOAc < 0

```

```

20     xHOAc=0;
21 end
22 if xMeOH < 0
23     xMeOH=0;
24 end
25
26 % Stoffdaten aus externer Datei
27 StoffdatenNRTL
28
29 % Berechnung der Aktivitätskoeffizienten
30 % Molanteile in Vektor vereinigen
31 x=horzcat(xH2O,xMeOH,xMeOAc,xHOAc);
32 % Aktivitätskoeffizienten berechnen
33 gamma=NRTL(x,T,ParamNRTL);
34 gH2O=gamma(1);
35 gMeOH=gamma(2);
36 gMeOAc=gamma(3);
37 gHOAc=gamma(4);
38
39 % Berechnung der differentiellen Änderung der Stoffmengen
40 % für alle Komponenten
41 for i=1:4
42     dn(i)=nu(i)*mkat*(khin*gHOAc*xHOAc*gMeOH*xMeOH-kruck*gMeOAc*xMeOAc*gH2O*xH2O);
43 end
44 dn=dn';

```

### MATLAB™-Skript B.5: Implementierung der quadratischen Fehlersumme für die Optimierung

```

1 function SSE=Fehlersumme(anzupassen, konstanten)
2 % Zu minimierende Fehlerfunktion
3
4 % Übergebenen Parameter und Variablen
5 % Variablen
6 % Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten
7 khin=anzupassen(1);
8 kruck=abs(anzupassen(2));
9 % Parameter
10 % Versuchszeit
11 tdata=konstanten(:,1);
12 % Gemessene Molanteile der Komponenten
13 xH2O=konstanten(:,2);
14 xMeOH=konstanten(:,3);
15 xMeOAc=konstanten(:,4);
16 xHOAc=konstanten(:,5);
17 % Katalysatormasse
18 mkat=konstanten(1,6);
19 % mittlere Temperatur
20 T=konstanten(1,7);
21 % Molmengen zum Zeitpunkt t=0
22 n0=konstanten([1:4],8);
23 % Stöchiometrische Koeffizienten
24 nu=konstanten([1:4],9);

```

```
25
26 % Berechnung der Fehlerquadratsumme
27 % Integration des Zeitgesetzes mit gegebenen khin und kruck
28 % Auszuwertendes Zeitintervall entspricht den Versuchsdaten
29 tspan=tdata;
30 % Toleranzeinstellungen für numerische Integration
31 options = odeset('RelTol',1e-6,'AbsTol',1e7);
32 % Numerische Integration mit Dormand-Price-Verfahren
33 [tcalc,ncalc] = ode45(@(t,n) zeitgesetz(t,n,mkat,T,nu,khin,kruck),tspan,n0,options);
34
35 % Berechnung der Abweichung zu den Messwerten
36 for i=1:length(tdata)
37     % Berechnung der Molanteile aus den berechneten Molmengen
38     for j=1:4
39         xcalc(j)=ncalc(i,j)/sum(ncalc(i,:));
40     end
41     % Berechnung der quadratischen Abweichung
42     % Anpassung des Verlaufs von Methanol (nur bei Essigsäureüberschuss)
43     % fehler(i)=(xcalc(2)-xMeOH(i))^2;
44     % Anpassung des Verlaufs von Essigsäure (bei allen anderen Versuchen)
45     fehler(i)=(xcalc(4)-xHOAc(i))^2;
46 end
47 % Fehler summieren
48 SSE=sum(fehler)/length(xHOAc);
```