

Daniel Ruisz BSc

Optimierung der Versuchsparameter in der kontinuierlichen Reaktivdestillation

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieur

in

Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreut von:

Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Susanne Lux

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Technischen Universität Graz

Infeldgasse 25C

Graz, 2017

Deutsche Fassung:

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

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

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

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

Graz,

.....

date

(signature)

Danksagung

Ein besonderer Dank geht an dieser Stelle an Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Matthäus Siebenhofer für die Ermöglichung dieser Masterarbeit am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik.

Bei meinen beiden Betreuerinnen Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Susanne Lux sowie Dipl.-Ing. Daniela Painer möchte ich mich recht herzlich für die ausgezeichnete Betreuung und die fachliche Unterstützung bedanken. Darüber hinaus gilt mein Dank dem gesamten Team des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik für die hervorragende Zusammenarbeit.

Ein besonderes „Dankeschön“ gilt meiner Freundin Maria-Lisa für die Unterstützung und die vielen lieben Worte während der Erarbeitung meiner Masterarbeit.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei meinen engsten Freunden David, Markus, Matthias und Maximilian, die mir die nötige Abwechslung zum Studium lieferten und stets ein offenes Ohr für meine Sorgen hatten.

Abschließend gilt der größte Dank meinen Eltern Renate und Josef, meinem Bruder Thomas, meiner Großmutter Maria und meinem Großonkel Franz bzw. meiner Großtante Gertrude, die mein Studium durch ihre Unterstützung erst ermöglichten, mich über die ganzen Jahre hinweg motiviert und mir den nötigen Rückhalt gegeben haben.

Kurzfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Auftrennung eines ternären Systems bestehend aus Essigsäure, Ameisensäure und Wasser mittels kontinuierlicher Reaktivdestillation zu untersuchen. Die Essigsäure/Ameisensäure/Wasser-Mischung weist ein stark nichtideales Verhalten auf. Neben einem binären Hochsiedeazeotrop zwischen Ameisensäure und Wasser bildet sie auch ein ternäres Sattelpunktazeotrop.

Als Alternative zu herkömmlichen Verfahren wird die Reaktivdestillation für eine energieeffizientere Auftrennung untersucht. In der Reaktivdestillation wird das Säuregemisch mit Alkohol versetzt, wodurch Veresterungsreaktionen stattfinden. Die leichtsiedenden Ester können am Kopf der Kolonne abgezogen werden. In weiterer Folge verschieben sich die Reaktionsgleichgewichte auf die Seite der Produkte und die Carbonsäuren werden aus ihrer Ausgangsmischung entfernt. Zur Optimierung der Versuchsparameter wurde ein Ausgangsgemisch mit der Zusammensetzung aus 60 [gew%] Essigsäure, 30 [gew%] Ameisensäure und 10 [gew%] Wasser, ein molares Verhältnis von Alkohol zu Ameisensäure von 3:1 und ein Rücklaufverhältnis von 10:1 bei Umgebungsdruck gewählt. Zur Erzielung höchstmöglicher Umsätze wurden Heizleistung, Zulaufstellen und Feedmenge variiert und die Alkohole Methanol und Ethanol für die Veresterungsreaktionen geprüft.

Eine optimale Heizleistung von 300 [W] wurde für einen Feedstrom von 2 [ml/min] und Methanol als Alkohol gefunden. Es konnte der höchste Umsatz an Ameisensäure mit 98,55 [%] und an Essigsäure mit 85,7 [%] erzielt werden. Durch Verkürzung der Verweilzeit wird der Ameisensäureumsatz kaum verringert, jedoch reduziert sich der von Essigsäure auf 52,63 [%]. Der Einsatz von Ethanol anstelle von Methanol wirkt sich negativ auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Die weitere Auftrennung des Destillats wird durch die große Ansammlung von Wasser im Kopf und Auftreten mehrerer Azeotrope erschwert.

Abstract

The aim of this work was to investigate the separation of a ternary mixture consisting of acetic acid, formic acid and water by using continuous reactive distillation. The acetic acid/formic acid/water mixture exhibits a strongly non-ideal behavior. In addition to a high boiling azeotrope between formic acid and water, it also forms a ternary saddle point azeotrope.

As an alternative to conventional separation techniques, reactive distillation was investigated for energy efficient separation. In the reactive distillation, the acid-mixture is treated with a low boiling alcohol, whereby esterification reactions take place. The low boiling esters can be removed at the top of the column. Subsequently, the equilibrium of the reactions is shifted to the products side and the carboxylic acids are removed from their starting mixture. To optimize the experimental parameters, an acid mixture consisting of 60 [wt%] acetic acid, 30 [wt%] formic acid and 10 [wt%] water, a molar ratio alcohol to formic acid of 3:1 and a reflux ratio of 10:1 at ambient pressure were chosen. To achieve the highest possible conversion the heat power, feed points and feed quantity were varied and the alcohols methanol and ethanol were tested for the esterification reactions.

An optimum heating power of 300 [W] was found for a feed stream of 2 [ml/s] and methanol as esterifying agent. In this experiment, the highest conversion of formic acid with 98.55 [%] and of acetic acid with 85.7 [%] were achieved. By shortening the residence time, the conversion of formic acid stays similar, but the conversion of acetic acid is reduced to 52.63 [%]. The use of ethanol instead of methanol had a negative effect on the reaction rate. The further separation of the distillate was difficult, because of the large accumulation of water in the overhead product and formation of several azeotropes.

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Carbonsäuren	3
2.2	Veresterung von Carbonsäuren	5
2.3	Umsatz, Ausbeute und Selektivität	6
2.3.1	Umsatz	6
2.3.2	Ausbeute	7
2.3.3	Selektivität	7
2.4	Azeotropie	8
2.5	Ternäre Systeme	11
2.6	Grundlagen der Destillation und Rektifikation	15
2.6.1	Destillation	16
2.6.2	Rektifikation	17
2.7	Reaktivdestillation	19
2.7.1	Anwendungsbeispiele einer Reaktivdestillation	21
3	Experimenteller Teil	24
3.1	Betrachtete Reaktionen	24
3.2	Reinstoffdaten der verwendeten Chemikalien	27
3.3	Besonderheiten des Gemisches	36
3.3.1	Veresterung mit Methanol	37
3.3.2	Veresterung mit Ethanol	39
3.4	Durchgeführte Versuche	42
3.5	Versuchsaufbau	45
3.6	Versuchsdurchführung	47
3.7	Analytik	49
4	Ergebnisse und Diskussion	50
4.1	Gegenüberstellung verschiedener Betriebsweisen	50
4.1.1	Verläufe der Sumpf- und Kopfbzusammensetzungen	51
4.1.2	Vergleich der Sumpf- und Kopfbzusammensetzung	56
4.1.3	Temperaturvergleich	59
4.1.4	Stoffmengenbilanz	60
4.2	Gegenüberstellung verschiedener Heizleistungen	64
4.2.1	Vergleich der Sumpf- und Kopfbzusammensetzung	64
4.2.2	Temperaturvergleich	67
4.2.3	Vergleich der Umsätze	68

4.3	Gegenüberstellung verschiedener Feedzufuhrmöglichkeiten	69
4.3.1	Vergleich der Sumpf- und Kopfzusammensetzung	70
4.3.2	Temperaturvergleich	72
4.3.3	Vergleich der Umsätze	73
4.4	Gegenüberstellung verschiedener Verweilzeiten	74
4.4.1	Vergleich der Sumpf- und Kopfzusammensetzung	74
4.4.2	Temperaturvergleich	77
4.4.3	Stoffmengenbilanz	78
4.5	Gegenüberstellung der Veresterungsversuche mit Ethanol	81
4.5.1	Vergleich der Sumpf- und Kopfzusammensetzung	81
4.5.2	Temperaturvergleich	84
4.5.3	Stoffmengenbilanz	85
4.5.4	Ethanol vs. Methanol	87
5	Zusammenfassung.....	88
6	Verzeichnisse.....	90
6.1	Literaturverzeichnis	90
6.2	Symbolverzeichnis.....	92
6.3	Abbildungsverzeichnis.....	94
6.4	Tabellenverzeichnis.....	97
7	Anhang.....	99

1 Einleitung

Die zunehmende Verwendung von Biomasse als Rohstoff in der chemischen Industrie könnte dazu beitragen die Klimaerwärmung zu verzögern. In der Vergangenheit war das Hauptprodukt das Ziel der ökonomischen Optimierung. So zum Beispiel bei der Produktion von Zellstoff aus Holz, bei dem unzählige Nebenprodukte nur zur Deckung des Energiebedarfs genutzt wurden. In der Zellstoffindustrie werden bis zu 50 [%] des verarbeiteten Holzes zur Dampferzeugung eingesetzt, was einen enormen Verlust an Ausgangsrohstoffen mit sich bringt [1]. Die immer strenger werdenden Anforderungen zur Reduktion der Treibhausgase erhöhen heutzutage fortlaufend die Suche nach umweltschonenden, nachhaltigen, energieeffizienten und kostengünstigen Produktionsverfahren. Aus diesem Grund liegt die Hauptaufgabe der Prozessoptimierung darin, auch Nebenprodukte zu isolieren und aufarbeiten zu können. Diese Aufgabe bringt neue Herausforderungen mit sich, da diese oft als stark verdünnte wässrige Mehrkomponentengemische mit Azeotropen vorkommen. Mit dem heutigen Stand der Technik kann die Trennung dieser Gemische in einer sehr kostspieligen und energieintensiven Verarbeitung enden. Folglich werden viele Nebenprodukte eher als eine „Belastung“ angesehen und nicht als wertvolle Quelle für unzählige Chemikalien. In der Zellstoffindustrie enthält die Schwarzlauge typischerweise Lignin, aliphatische Carbonsäuren und andere organische und anorganische Stoffe. Dieses verdünnte Gemisch stellt ein Beispiel für eine potentielle Quelle wertvoller Rohstoffe dar [1]. Beim Aufschlussverfahren des Holzes wird Essigsäure (AA) durch Deacetylierung von Acetylgruppen aus der Hemicellulose in der Anfangsphase der Delignifizierung gebildet, während Ameisensäure (FA) in der „Peeling“ Reaktion entsteht [2]. Niedermolekulare Carbonsäuren wie Ameisensäure oder Essigsäure haben einen breiten Anwendungsbereich in der Industrie und werden als Lebensmittelzusatzstoff, Weichmacher, Pestizide, Tenside, Hilfsstoff, Farbstoff oder als Arzneimittel verarbeitet [3,4]. Zur Wärmeerzeugung muss die Schwarzlauge durch mehrstufiges Eindampfen auf ca. 75 [%] aufkonzentriert werden [5]. Die Hauptmengen an flüchtigen Carbonsäuren sammeln sich im Kondensat der Schwarzlaugeneindickung. Die Rückgewinnung dieser wertvollen Nebenprodukte ist besonders wichtig, um den biochemischen Sauerstoffbedarf in der Kläranlage und weiteren chemischen Produktion zu verringern. Bei dem Aufschluss von 200000

[t/a] an Birken entstehen ungefähr 75000 [t/a] saure Nebenprodukte, was einer Ameisensäureproduktion von 9000 [t/Jahr] und einer Essigsäureproduktion von 22000 [t/a] entspricht [6].

Die Isolierung von reiner Ameisensäure und Essigsäure aus wässrigen Lösungen ist wegen des komplexen Dampf-Flüssig-Gleichgewichts nicht möglich. Das System Essigsäure/Ameisensäure/Wasser weist ein stark nichtideales Verhalten auf. Neben einem binären Hochsiedeazeotrop zwischen Ameisensäure und Wasser bildet es auch ein ternäres Sattelpunktazeotrop, wodurch sich nur wenige Verfahren zur Trennung eignen. Die Literatur und Technik liefern mehrere Ansätze, Strategien und Verfahren, um einen hohen Abtrennungsgrad der Säuren aus dem Abwasser zu erzielen. Darunter zählt zum Beispiel die Zersetzung von Ameisensäure [7], die Fällung [8], verschiedene Membranverfahren [9], die Extraktion [10] oder die Azeotrop Destillation [11]. Nicht alle dieser Auftrennungsmethoden sind für die Rückgewinnung der Säuren geeignet, da sie oft mit aufwendigen Trennschritten und hohen Kosten verbunden sind.

Um den Energiebedarf und den apparativen Aufwand zu minimieren, ist das Ziel dieser Arbeit die Auftrennung des Gemisches Essigsäure/Ameisensäure/Wasser mittels kontinuierlicher Reaktivdestillation. Hierbei werden die beiden Carbonsäuren in der Rektifikationskolonne mit kurzkettigem Alkohol versetzt, wodurch Veresterungsreaktionen stattfinden. Die gebildeten Ester, welche die Produkte der Gleichgewichtsreaktionen darstellen, besitzen niedrigere Siedepunkte als die Edukte und können am Kopf der Kolonne abgezogen werden. In weiterer Folge verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der Produkte und die Carbonsäuren werden aus ihrer Ausgangsmischung entfernt. Für die Veresterungsreaktion werden im Laufe der Arbeit zwei unterschiedliche Alkohole verwendet, Methanol und Ethanol. Da Methanol ein giftiger und umweltbelastender Alkohol ist, besteht großes Interesse daran mit dem umweltfreundlichen Ethanol vergleichbare Veresterungsumsätze erzielen zu können. Die Reaktivdestillationskolonne wird mit unterschiedlichen Feedströmen, Feedaufgabenvarianten und Heizleistungen untersucht, um eine optimale Trennung zu erreichen.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen zum Verständnis der Arbeit erläutert. Es wird auf die Eigenschaften von Carbonsäuren, Veresterungsreaktionen, Azeotropie, ternäre Systeme und auf die verfahrenstechnische Ausführung der Reaktivdestillation eingegangen.

2.1 Carbonsäuren

Carbonsäuren sind Oxidationsprodukte der Aldehyde. Sie sind organische Verbindungen, die eine Carboxygruppe $-COOH$ als funktionelle Gruppe besitzen. An den Namen des um ein C-Atom verkürzten Kohlenwasserstoff-Restes wird die Endung -säure oder das Wort -carbonsäure angehängt. Diese Bezeichnung wird für besonders komplizierte Verbindungen verwendet [12]. Je nach Anzahl der Carboxygruppen spricht man von Mono-, Di-, oder Tricarbonsäuren (siehe Abbildung 2-1). Die Bezeichnung R in der Struktur der Monocarbonsäure ist ein Alkylrest oder Proton [13].

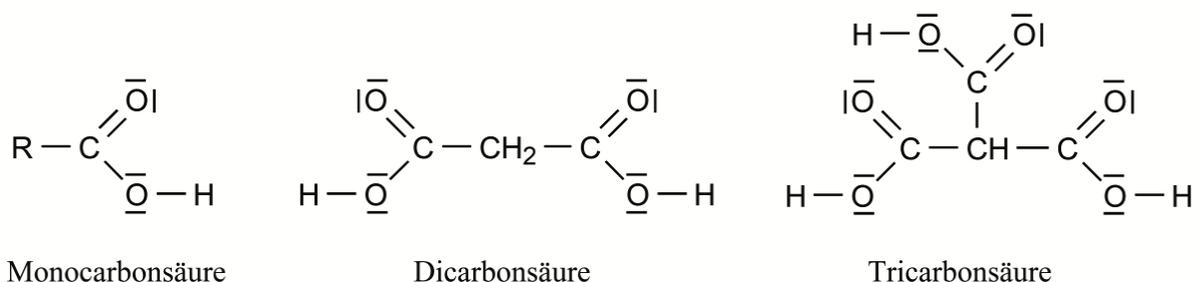


Abbildung 2-1: Aufbau von Mono-, Di-, Tricarbonsäuren [13].

Viele in der Natur vorkommende Carbonsäure haben Trivialnamen, welche sich oft von der natürlichen Herkunft der Säuren ableiten. So lässt sich z.B. die Ameisensäure in den Drüsensekreten der Ameisen, Essigsäure (verdünnt) im Speiseessig, Buttersäure in ranziger Butter und Capronsäure in Ziegenmilch (lat. Ziege = capra) finden. Des Weiteren ist die Laurinsäure in Lorbeerfrüchten (Lorbeerbaum = Laurus nobilis), die Myristinsäure als Ester im Triglycerid in der Muskatnuss (Muskatnuss = Myristica fragans) und die Palmitinsäure im Palmöl enthalten. Der Name Formiat für die Salze der Ameisensäure leitet sich von der lateinischen Bezeichnung formica = Ameise ab. Die Bezeichnung Acetat, für die Salze der Essigsäure leitet sich vom lateinischen Acetum = Essig ab [13]. In der Abbildung 2-2 sind die wichtigsten Carbonsäuren mit ihren Trivialnamen gelistet.

Anzahl der C-Atome	Formel	Trivialname	Benennung der Acylgruppe	Benennung des Säurerestes
C ₁	HCOOH	Ameisensäure	Formyl-	Formiat
C ₂	H ₃ C-COOH	Essigsäure	Acetyl-	Acetat
C ₃	H ₃ C-CH ₂ -COOH	Propionsäure	Propionyl-	Propionat
C ₄	H ₃ C-(CH ₂) ₂ -COOH	Buttersäure	Butyryl-	Butyrat
C ₅	H ₃ C-(CH ₂) ₃ -COOH	Valeriansäure	Valeryl-	Valerat
C ₆	H ₃ C-(CH ₂) ₄ -COOH	Capronsäure	Capronoyl-	Capronat
C ₈	H ₃ C-(CH ₂) ₆ -COOH	Caprylsäure	Capryloyl-	Caprylat
C ₁₀	H ₃ C-(CH ₂) ₈ -COOH	Caprinsäure	Caprinoyl-	Caprinat
C ₁₂	H ₃ C-(CH ₂) ₁₀ -COOH	Laurinsäure	Lauroyl-	Laurat
C ₁₄	H ₃ C-(CH ₂) ₁₂ -COOH	Myristinsäure	Myristoyl-	Myristat
C ₁₆	H ₃ C-(CH ₂) ₁₄ -COOH	Palmitinsäure	Palmitoyl-	Palmitat
C ₁₈	H ₃ C-(CH ₂) ₁₆ -COOH	Stearinsäure	Stearoyl-	Stearat

Abbildung 2-2: Trivialnamen unverzweigter-, gesättigter-, aliphatischer Monocarbonsäuren [13].

Aufgrund der polaren Carboxygruppen gehören die Carbonsäuren mit der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+1}COOH$ zu den polaren organischen Verbindungen. Mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrestes nimmt die Polarität des Moleküls ab, da der Anteil des unpolaren Alkylrestes C_nH_{2n+1} der Carboxygruppe gegenüber größer wird. Die Bildung von Wasserstoffbrücken ist nicht nur mit Wasser oder Alkoholen möglich, sondern auch mit anderen Carbonsäuren [13]. Längerkettige Säuren lösen sich besser in weniger polaren Lösemitteln wie Ether, Alkohol oder Benzol und besitzen sehr hohe Siedepunkte. Sie liegen im festen wie auch im dampfförmigen Zustand als Dimere vor, die durch H-Brückenbindungen zusammengehalten werden [12].

Die Reaktionen der Carbonsäuren sind mit der Reaktivität und den Eigenschaften der Carboxygruppe $-COOH$ zu erklären. In dieser funktionellen Gruppe ist an das C-Atom der Carbonylgruppe eine Hydroxygruppe gebunden. Carbonsäuren können dissoziieren und haben somit saure Eigenschaften [13]. Die bedeutendsten Reaktionen sind neben der Reduktion und Decarboxylierung die Herstellung bzw. Bildung einer Vielzahl von Derivaten. Dabei wird die OH-Gruppe durch eine funktionelle Gruppe ersetzt (siehe Abbildung 2-3) [12].

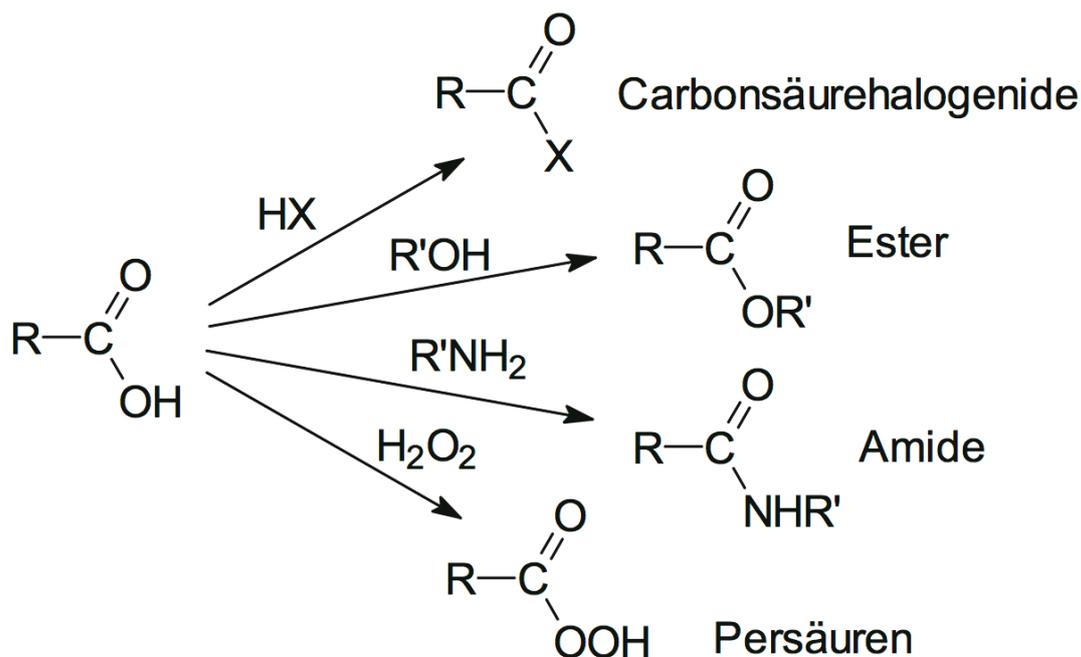


Abbildung 2-3: Bildung verschiedener Derivaten [12].

2.2 Veresterung von Carbonsäuren

Für die Veresterung von Carbonsäuren mit Alkohol wird das Gemisch unter Verwendung eines Katalysators erhitzt. Aus Carbonsäure und Alkohol bilden sich unter Abspaltung von Wasser die jeweiligen Ester. In der Abbildung 2-4 ist die schematische Veresterungsreaktion einer Carbonsäure dargestellt. R ist definiert als Alkylrest der Säure oder als Proton und R' ist ein Alkylrest vom Alkohol [12,13].

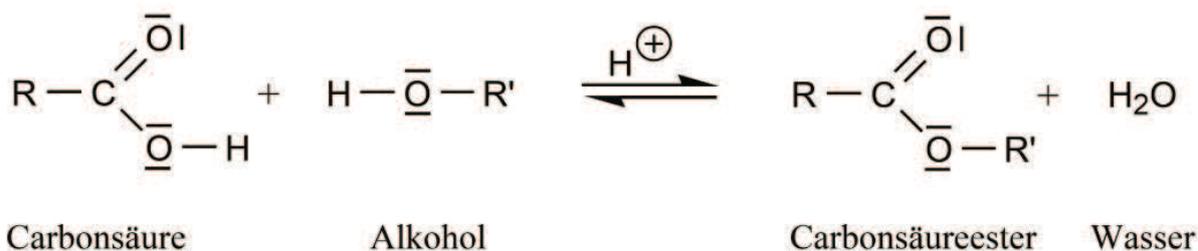


Abbildung 2-4: Veresterungsreaktion von Carbonsäuren [13].

Bei der betrachteten Veresterung handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion. Sie ist eine umkehrbare Reaktion, bei der die Rückreaktion als Hydrolyse bezeichnet wird. Die Veresterung erreicht stets ein Reaktionsgleichgewicht, bei dem die Hin- und Rückreaktion gleich schnell verlaufen und die Konzentrationen aller Substanzen konstant

bleiben. Das bedeutet, dass die Reaktanden bis zu einem gewissen Gleichgewicht miteinander reagieren, wodurch es zu keiner vollständigen Produktbildung kommen kann. Die Konzentrationen der beteiligten Substanzen stehen in einem Verhältnis zueinander, für die das Massenwirkungsgesetz gilt. Der Quotient aus dem Produkt der Produkte und dem Produkt der Edukte wird als Gleichgewichtskonstante K bezeichnet (siehe Gleichung 2-1). Mit ihr lassen sich Aussagen über den Gleichgewichtszustand treffen [12,13].

$$K = \frac{[\text{Carbonsäureester}] \cdot [\text{Wasser}]}{[\text{Carbonsäure}] \cdot [\text{Alkohol}]} \quad \text{Gleichung 2-1}$$

Das Ziel einer Veresterungsreaktion ist eine möglichst hohe Ausbeute an Ester zu erreichen. Dies erfolgt durch das Verschieben des Gleichgewichts auf die Seite des Esters, indem man die Konzentrationen der Reaktionspartner verändert. Dies gelingt durch Hinzufügen der Edukte im mehrfachen Überschuss. Eine andere Variante ist der Entzug von Wasser aus dem Reaktionsraum. Der Wasserentzug kann mit Hilfe von z.B.: Schwefelsäure, welche das gebildete Wasser bindet oder durch Abdestillieren in Form eines azeotropen Gemisches erfolgen [13].

2.3 Umsatz, Ausbeute und Selektivität

Ziel einer Reaktion ist die maximale Bildung der Produkte aus ihren Edukten. In der Reaktionstechnik gibt es verschiedene Methoden, um den Fortschritt bzw. das Ergebnis von betrachteten Reaktionen ersichtlich zu machen. Dieses Unterkapitel widmet sich der Begriffserklärung dieser Bewertungsgrößen [14].

2.3.1 Umsatz

Der Umsatz gibt an, welche Menge einer Komponente reagiert hat. Er lässt sich aus dem Quotient aus umgesetzter zu eingesetzter Menge eines Stoffes berechnen. Die umgesetzte Menge ist definiert als die Differenz der anfänglich vorhandenen Mole N_A^0 und der nach Reaktionsende noch vorhandenen Mole N_A (siehe Gleichung 2-2). Anstatt der Stoffmenge kann auch die Konzentration oder der Stoffmengenstrom eingesetzt werden [14].

$$U_i = \frac{N_A^0 - N_A}{N_A^0} \quad \text{Gleichung 2-2}$$

Aus der Definition der Gleichung 2-2 geht hervor, dass der Umsatz zwischen 0, wenn die Komponente nicht reagiert, und 1, wenn die gesamte eingesetzte Substanz umgesetzt wird, liegt. Wird eine Komponente im Überschuss eingesetzt, kann diese nicht vollständig verbraucht werden und der Umsatz bezogen auf die Überschusskomponente liegt immer unter 1. Es besteht auch die Möglichkeit den Wert in Prozent darzustellen [14].

2.3.2 Ausbeute

Die Ausbeute wird als Quotient der Stoffmenge an real gewonnenem Produkt und der theoretisch maximal möglichen Produktmenge aus der eingesetzten Menge berechnet. Für die Reaktion in Gleichung 2-3 lässt sich die Ausbeute über die Gleichung 2-4 berechnen. Der berechnete Wert kann in Prozent ausgedrückt werden und bewegt sich auch zwischen 0 und 100 [14].



$$A_{PA} = \frac{N_P - N_P^0}{N_A^0} * \frac{|v_A|}{v_p} \quad \text{Gleichung 2-4}$$

2.3.3 Selektivität

Aufgrund von Nebenreaktionen oder Folgereaktionen wird nicht immer ausschließlich das gewünschte Produkt gebildet. Die Selektivität gibt das Verhältnis der Stoffmenge des gewünschten Produkts zum umgesetzten Edukt an [14]. Für die Reaktion aus der Gleichung 2-3 gilt folgende Selektivitätsberechnung:

$$A_{PA} = \frac{N_P - N_P^0}{N_A^0 - N_A} * \frac{|v_A|}{v_p} \quad \text{Gleichung 2-5}$$

Multipliziert man die Gleichung 2-2 und Gleichung 2-5 ergibt sich daraus die Ausbeute (Ausbeute = Umsatz x Selektivität). Aus der Selektivitätsberechnung geht hervor, dass sich der Wert zwischen 0 und 1 bewegt und üblicherweise in Prozent ausgedrückt wird [14].

2.4 Azeotropie

Azeotropes Verhalten von Gemischen bringt besonders die Destillation an ihre Grenzen. Im azeotropen Punkt der Mischungen besitzen Dampf und Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung und verhalten sich demnach wie Reinstoffe. Aus diesem Grund lassen sie sich durch gewöhnliche Destillation nicht weiter in ihre Bestandteile auftrennen. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen Hochsiedeazeotropen (Siedepunkt erreicht ein Maximum) und Tiefsiedeazeotropen (Siedepunkt erreicht ein Minimum). Liegt ein Dreistoffgemisch vor, können auch Sattelpunkt-Azeotrope gebildet werden. In der Abbildung 2-5 sind unterschiedliche Zweistoffgemische dargestellt. In der obersten Reihe sind die Partialdrücke und der Gesamtdruck über die Molanteile der flüssigen Phase aufgetragen. Die mittlere Reihe veranschaulicht die Siede- und Taulinie der Systeme bei einem konstanten Druck von 1 [bar]. In der untersten Reihe sind die Dampf-Flüssig-Gleichgewichte dargestellt [15].

Beim binären System Benzol/Toluol berühren sich weder Siedelinie und Taulinie in der mittleren Spalte, noch schneiden sich die Linien im Gleichgewichtsdiagramm in der untersten Reihe. Dieses Gemisch weist ein ideales Verhalten auf und besitzt aus diesem Grund keinen azeotropen Punkt. Das Gemisch Isopropylether/Isopropylalkohol zeigt starkes Abweichen vom idealen Verhalten, sodass der Gesamtdruck ein Maximum durchläuft. Im mittleren Bild berühren sich Siede- und Taulinie und bilden einen azeotropen Punkt in A. Es handelt sich hierbei um ein Tiefsiedeazeotrop, da sich die Linien an der tiefsten Temperatur berühren. In diesem Punkt ist der Molanteil vom Dampf \widetilde{y}_a^* gleich dem der Flüssigkeit \widetilde{x}_a^* . Am anschaulichsten ist dieses Verhalten in der Abbildung der untersten Reihe zu erkennen. Im azeotropen Punkt schneidet die Gleichgewichtskurve die Diagonale $\widetilde{y}_a^* = \widetilde{x}_a^*$. Das binäre System Wasser/n-Butanol weist ein Heteroazeotrop auf. In diesem azeotropen Punkt haben Flüssigkeit und der Dampf nicht die gleiche Zusammensetzung, da die flüssige Phase bei der azeotropen Zusammensetzung instabil ist und in zwei Phasen zerfällt. Da die Gleichgewichtskurve links der Diagonalen verläuft, ist der Anteil der leichter siedenden Komponente im Dampf höher als der der Flüssigkeit. Rechts vom azeotropen Punkt weist das Gemisch genau umgekehrtes Verhalten auf. Die binären Systeme Aceton/Chloroform und Salpetersäure/Wasser bilden ebenso einen azeotropen Punkt in A ($\widetilde{y}_a^* = \widetilde{x}_a^*$). In diesem Fall handelt es sich hierbei um Hochsiedeazeotrope, da sich Siede- und Taulinie an

der höchsten Temperatur berühren. Des Weiteren ist der Dampf rechts vom azeotropen Punkt reichhaltiger an leichter siedender Komponente als die der Flüssigkeit, da die Gleichgewichtskurve oberhalb der Diagonalen verläuft. Links vom Punkt A verläuft die Kurve unterhalb der Diagonalen, wodurch der Dampf eine niedrigere Konzentration an der leichter siedenden Komponente als die Flüssigkeit aufweist [15].

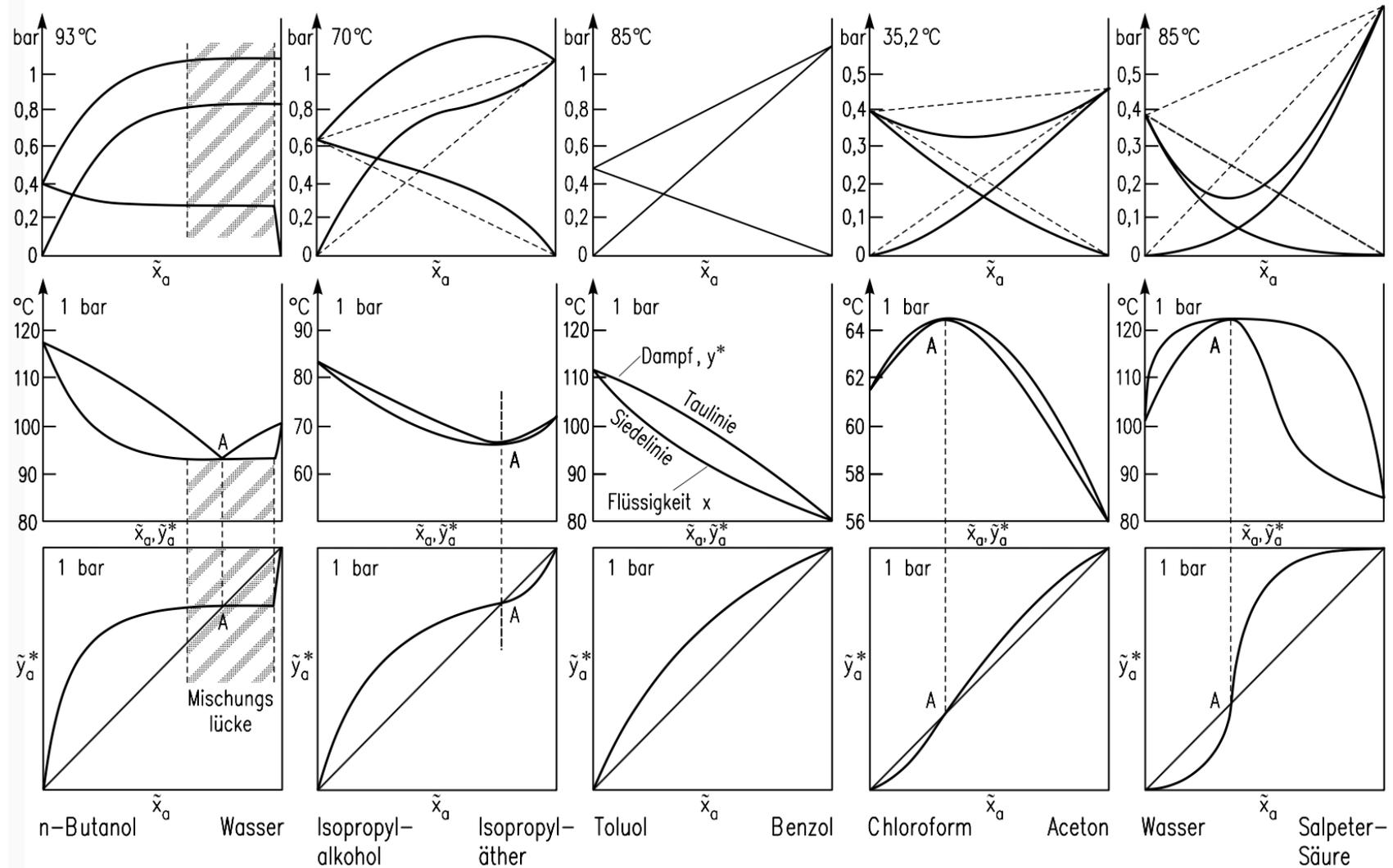


Abbildung 2-5: Phasengleichgewichte verschiedener Systeme [15]

2.5 Ternäre Systeme

Ein Phasengleichgewicht ternärer Systeme wird mit Hilfe von sogenannten Destillationslinien in Dreiecksdiagrammen dargestellt, die eine Folge von Gleichgewichtszustände bilden. Destillationslinien bzw. Rückstandskurven beschreiben die Veränderung der Konzentrationen während der Destillation. Die Eckpunkte der Dreiecksdiagramme stellen die einzelnen Reinstoffe dar und die Seitenkanten die binären Systeme. Die Fläche des Dreiecks bildet die Zusammensetzung des ternären Gemisches. Die Substanz mit dem höchsten Siedepunkt wird gewöhnlich in der linken unteren, Leichtsieder in der oberen und die Komponente mit dem mittleren Siedepunkt in der rechten unteren Ecke im Dreiecksdiagramm dargestellt. Für die Ermittlung von Destillationslinien wird ausgehend von einem flüssigen Zustand x_0 die dazugehörige Gleichgewichtskonzentration des Dampfes y_0^* bestimmt. Im nächsten Schritt wird der Dampf y_0^* vollständig kondensiert, wodurch man eine Flüssigkeit mit der gleichen Konzentration erhält ($x_1 = y_0^*$). Für die Flüssigkeit wird anschließend erneut die Gleichgewichtskonzentration des Dampfes bestimmt (siehe Gleichung 2-6) [15].

$$x_0 \rightarrow y_0^* = x_1 \rightarrow y_1^* = x_2 \rightarrow y_2^* \quad \text{Gleichung 2-6}$$

Sobald man alle Destillationslinien ermittelt hat, können aus ihnen die möglichen Produktkonzentrationen abgelesen werden. In der folgenden Abbildung 2-6, Abbildung 2-7, Abbildung 2-8, Abbildung 2-9, Abbildung 2-10, Abbildung 2-11 sind verschiedene ternäre Systeme und die dazugehörigen Siedeflächendiagramme zur Veranschaulichung der beschriebenen Theorie dargestellt [15].

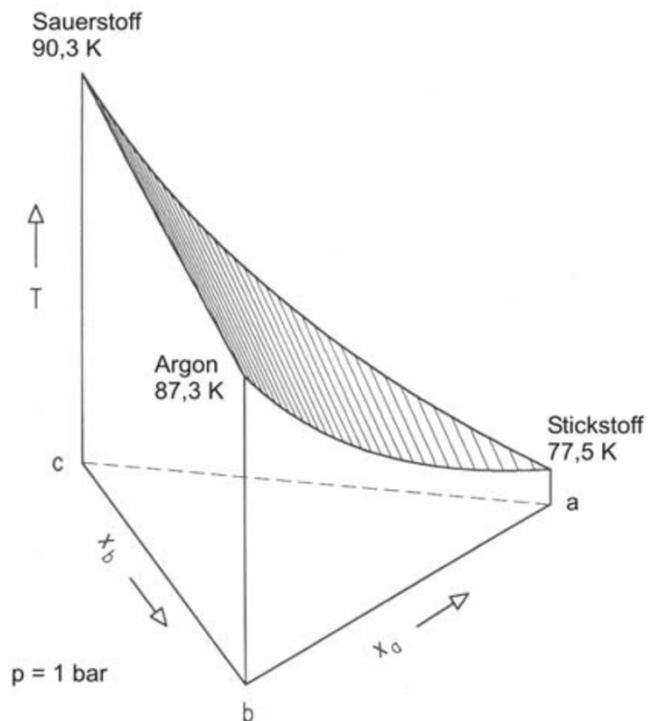


Abbildung 2-6: Siedefläche des Gemisches Stickstoff, Argon und Sauerstoff [15].

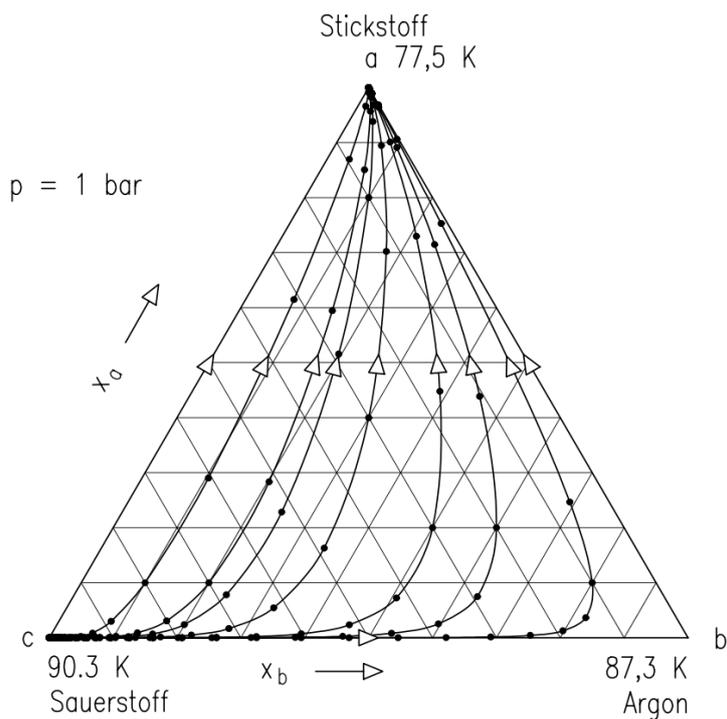


Abbildung 2-7: Verlauf der Destillationslinien des Gemisches Stickstoff, Argon und Sauerstoff [15].

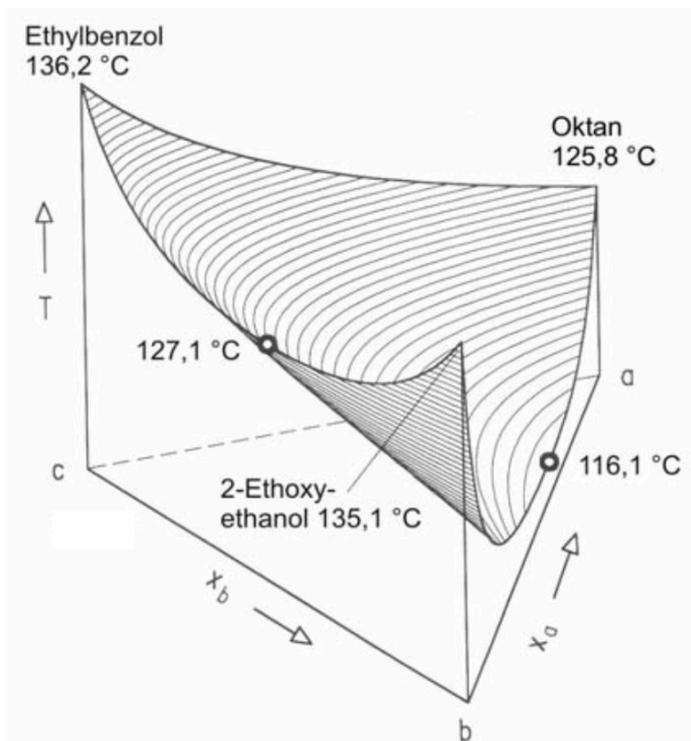


Abbildung 2-8: Siedefläche des Gemisches Oktan, Ethoxyethanol und Ethylbenzol [15].

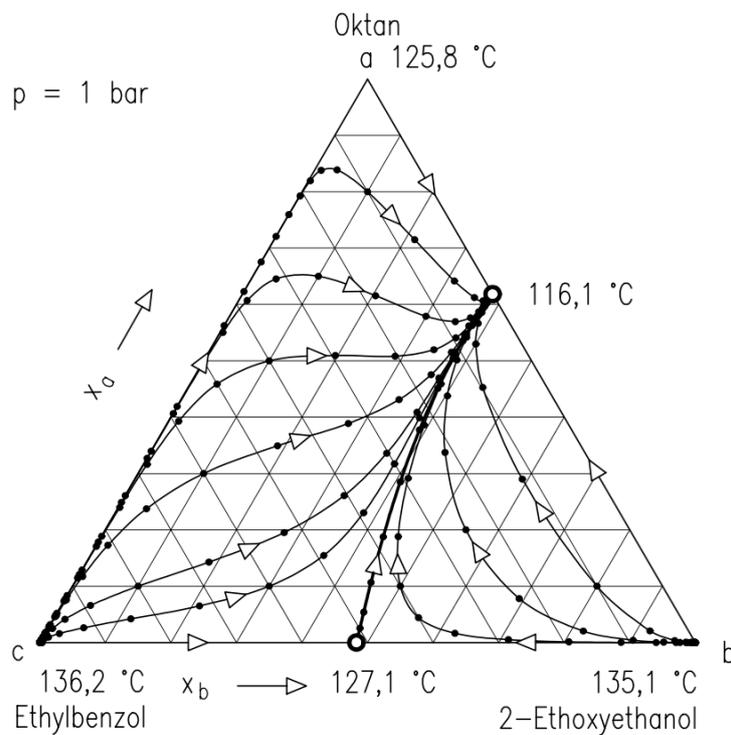


Abbildung 2-9: Verlauf der Destillationslinien des Gemisches Oktan, Ethoxyethanol und Ethylbenzol [15].

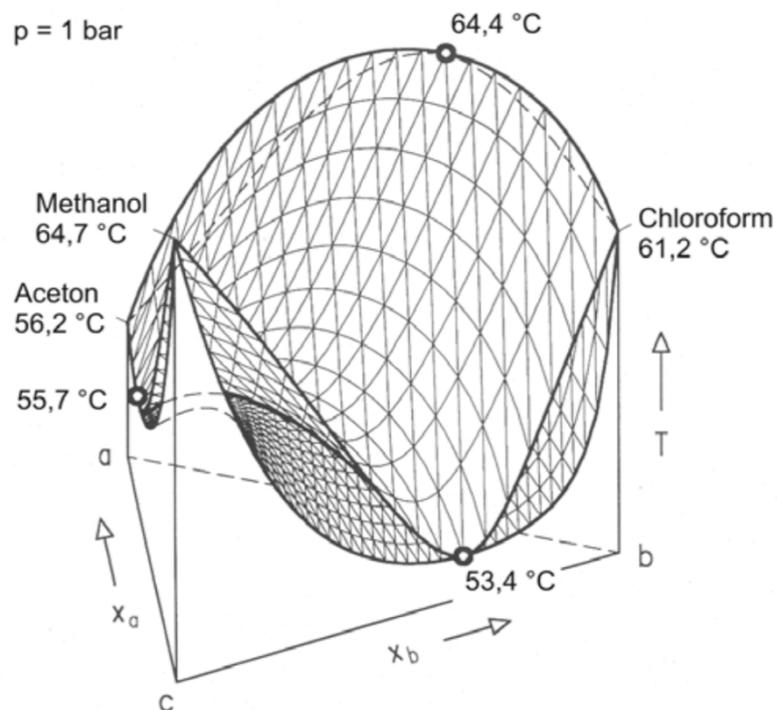


Abbildung 2-10: Siede- und Taufäche des Gemisches Aceton, Chloroform und Methanol [15].

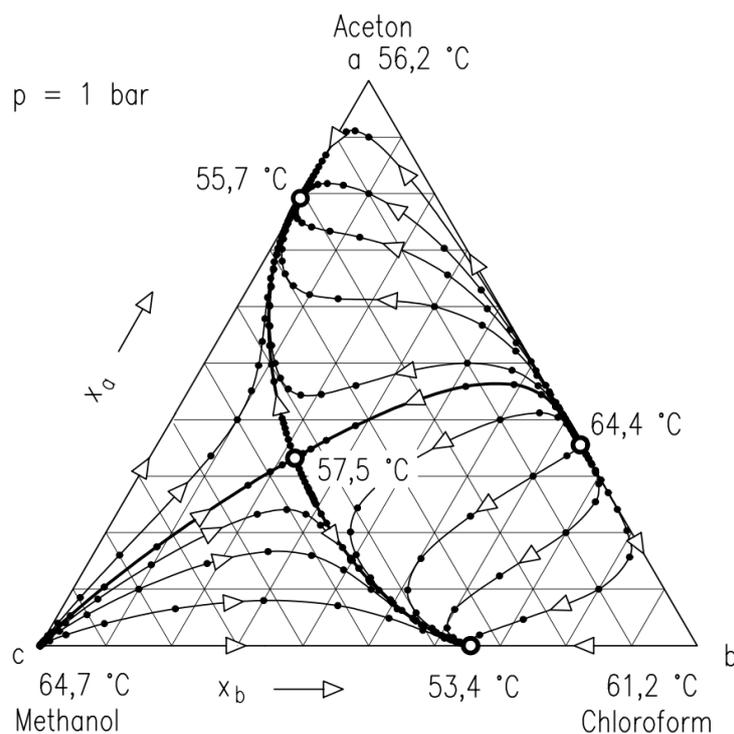


Abbildung 2-11: Verlauf der Destillationslinien des Gemisches Aceton, Chloroform und Methanol [15].

Betrachtet man die Abbildung 2-6 und Abbildung 2-7 ist zu sehen, dass die Destillationslinien den Verlauf einer rollenden Kugel auf der Siedefläche einnehmen. In anderen Worten, Destillationslinien fangen immer an einem Gipfel an und enden an einer Senke der Siedefläche. Die einzelnen Punkte auf den Linien beschreiben die Destillationsfortschritte. Befindet sich ein großer Abstand zwischen diesen Punkten spricht man von einem weitsiedenden Gemisch, liegen diese Punkte nah beieinander wird von einem engsiedenden Gemisch gesprochen. Aus diesen Kenntnissen lässt sich der Destillationsaufwand vorhersagen [15].

Treten in der Siedefläche mehrere Gipfel oder Senken auf, werden die Bereiche mit unterschiedlichen Anfangs- bzw. Endpunkten von Destillationslinien mit sogenannten Grenzdestillationslinien voneinander getrennt, die mittels Destillation nicht überschritten werden können. Das Gemisch in der Abbildung 2-8 und Abbildung 2-9 ist ein Beispiel für das Auftreten solcher Linien, die sich zwischen den beiden Minimumazeotropen bilden. Wie schon beschrieben starten die Destillationslinien im Siedediagramm an Gipfeln und folgen dem Gefälle bis zur Talsohle, welche in diesem Fall einen azeotropen Punkt darstellt [15].

In der Abbildung 2-10 und Abbildung 2-11 ist ein besonderes Gemisch dargestellt. Es besitzt neben zwei binären Minimumazeotropen und einem binären Maximumazeotrop ein ternäres Azeotrop, welches als Sattelpunktazeotrop bezeichnet wird. Das System weist zwei Grenzdestillationslinien auf. Die eine verläuft zwischen Methanol und dem binären Maximumazeotrop, die andere zwischen den beiden binären Minimumazeotropen. Das Sattelpunktazeotrop wird genau im Schnittpunkt der beiden Grenzdestillationslinien gebildet. Sie folgen dem Verlauf der Talsohle und des Bergrückens in der Siedefläche. Die Flächen der Talsohle und des Bergrückens von Siede- und Taupflache liegen nicht genau übereinander, da sie sich nur an ihren singulären Punkten berühren. Zwischen diesen Flächen verlaufen die Grenzdestillationslinien [15].

2.6 Grundlagen der Destillation und Rektifikation

Die Destillation und Rektifikation zählen zu den bedeutendsten Trennverfahren der thermischen Verfahrenstechnik. Durch die große Dichtedifferenz zwischen Dampf und Flüssigkeit sind große Geschwindigkeitsdifferenzen zwischen den Phasen möglich, die

den Stoffübergang unterstützen. Nach erfolgtem Stoffübergang können die Phasen sehr leicht voneinander getrennt werden [15].

2.6.1 Destillation

Unter Destillation versteht man die partielle Verdampfung und anschließende Kondensation von Flüssigkeitsgemischen. Die Bezeichnung stammt aus dem Lateinischen *destillare* und bedeutet herabtröpfeln. Man beschreibt damit das Tröpfeln des leichtflüchtigen Produktes nach der Kondensation. Es werden zwei flüssige Fraktionen mit unterschiedlicher Zusammensetzung erhalten [15]. In der Abbildung 2-12 ist der Aufbau einer einstufigen Destillationsanlage dargestellt. Im ersten Schritt wird das zu trennende Gemisch mit Hilfe einer Heizung auf Siedetemperatur gebracht und teilweise verdampft. Der gebildete Dampf strömt nach oben und verlässt den Destillationsraum durch einen Destillationsaufsatz. Anschließend wird dieser durch einen Kondensator wieder verflüssigt und im Destillatraum gesammelt und wenn nötig weiter gekühlt. Das an leichtflüchtigen Komponenten reiche Kondensat wird Destillat und die zurückbleibende, reich an schwerflüchtigen Komponenten Flüssigkeit wird Destillationsrückstand genannt. Die Gewinnung hochreiner Fraktionen ist mittels einfacher Destillation meist nicht möglich [15,16].

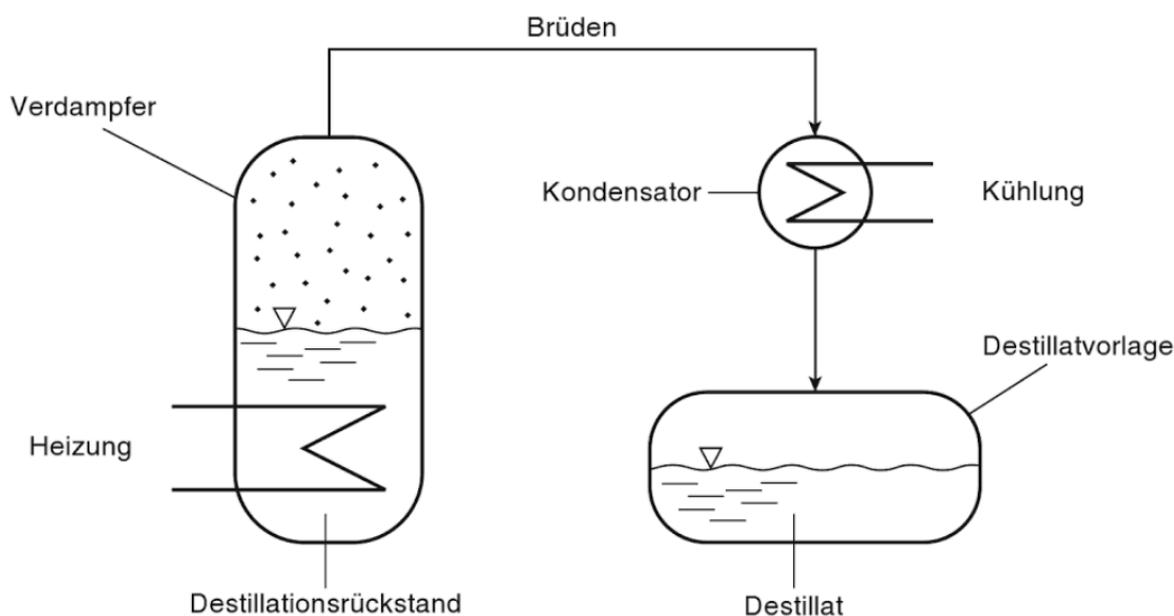


Abbildung 2-12: Funktionsprinzip einer Destillationsanlage [16].

2.6.2 Rektifikation

Die Bezeichnung Rektifizieren stammt aus dem Lateinischen *recte facere* und bedeutet verbessern. Man versteht darunter eine Verstärkung des Trenneffekts des Destillierens, da der Destillationsvorgang mehrfach wiederholt wird. Im Gegensatz zur Destillation ist es mit der Rektifikation möglich, Gemische mit ähnlichen Siedepunkten voneinander zu trennen. Das Prinzip beruht darauf, dass der aus dem Sumpf gebildete Dampf beim Aufwärtsströmen mehrmals kondensiert und wieder verdampft. Durch den ständigen Kontakt zwischen dem aufsteigenden Dampf und der kondensierten Flüssigkeit entsteht eine kombinierte Wärme- und Stoffübertragung. Die schwerflüchtige Substanz im Dampf tritt mit der herabfließenden Flüssigkeit in Kontakt, wird kondensiert und setzt dabei Kondensationswärme frei. Diese freigesetzte Energie wird von der leichtflüchtigen Komponente im Kondensat verbraucht, um einen Aggregatwechsel durchzuführen. Durch diesen Vorgang reichert sich die leichtflüchtige Komponente auf ihrem Weg zum Kopf der Kolonne stetig an. Zugleich erhöht sich die Konzentration der schwerflüchtigen Komponente auf ihrem Weg zum Boden der Kolonne. Dieses Prinzip kann solange wiederholt bzw. angewandt werden, bis die gewünschte Reinheit des Destillats erreicht wird. Zur Verstärkung des Wärme- und Stoffübergangs enthält die Kolonne Einbauten (Böden, Füllkörper, Packungen), die die Kontaktzeit zwischen Dampf und Flüssigkeit erhöhen [16].

In der Abbildung 2-13 ist das Funktionsprinzip einer kontinuierlich betriebenen Rektifikationsanlage dargestellt. Das zu trennende Gemisch, auch Feed genannt wird zwischen dem Sumpf und Kopf der Kolonne zugeführt. Der Zulaufstrom teilt die Kolonne in Abtriebs- (unterhalb des Feedzulaufs) und Verstärkersäule (oberhalb des Feedzulaufs). Am Boden der Kolonne, auch Sumpf genannt, wird das Gemisch mit einer Heizung zum Sieden gebracht. Der gebildete Dampf strömt durch die Kolonneneinbauten in Richtung Kopf der Kolonne, wobei es zu einem ständigen Wärme- und Stoffaustausch mit der herabfließenden Flüssigkeit kommt. Der mit der leichtflüchtigen Komponente angereicherte Dampf wird am Kopf der Kolonne abgezogen und kondensiert. Ein Teil des Kondensats wird über den sogenannten Rücklauf der Kolonne wieder zurückgeführt. Dieser Rücklaufstrom ist essentiell für den Stoffaustausch zwischen Dampf und Flüssigkeit und die damit verbundene Anreicherung im Sumpf und Kopf. Der andere Teil des Kondensats wird als sogenanntes Kopfprodukt abgezogen. Die

mit der schwersiedenden Komponente angereicherte Flüssigkeit wird im Sumpf der Kolonne als Sumpfprodukt abgeführt. Die Berechnung von Mengen und Konzentrationen von Sumpf- und Kopfprodukt ist über Stoffbilanzen möglich (siehe Gleichung 2-7). Wobei x den Molanteil [mol/mol] der leichtflüchtigen Komponente repräsentiert [16].

$$\dot{n}_F * x_F = \dot{n}_D * x_D + \dot{n}_S * x_S \quad \text{Gleichung 2-7}$$

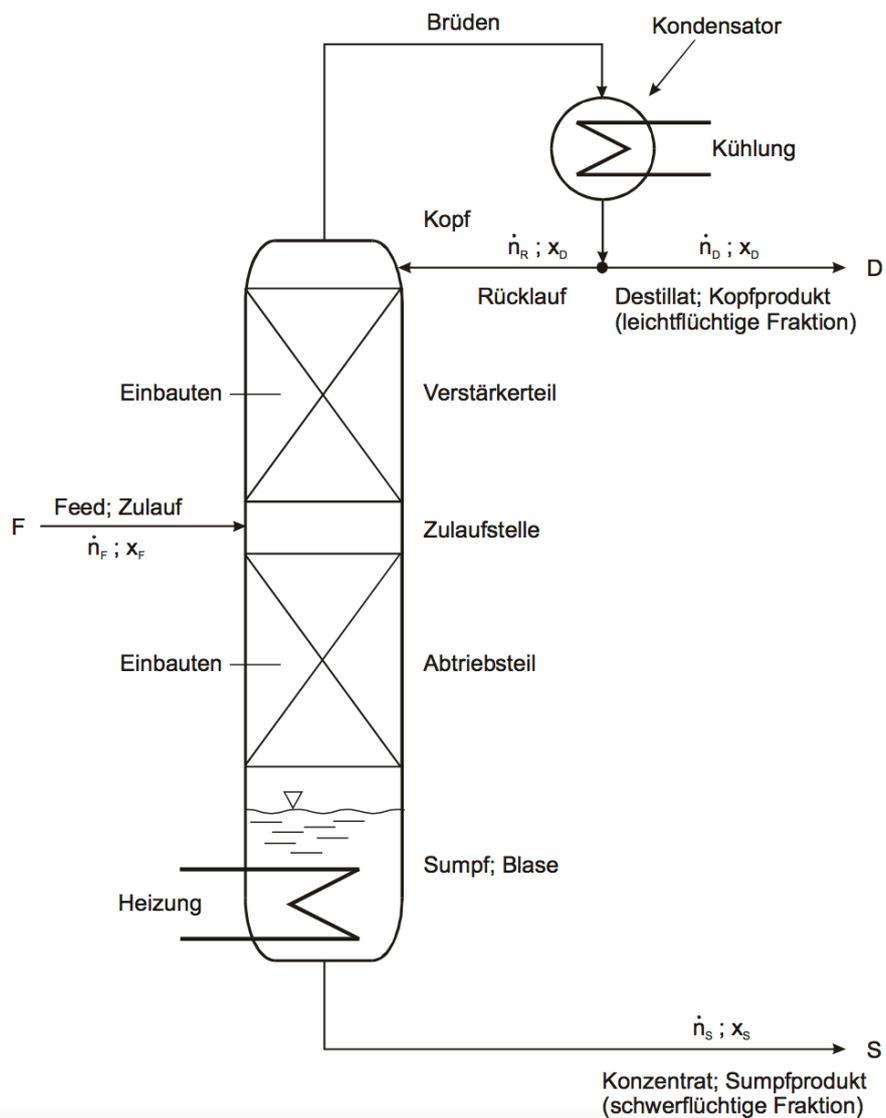


Abbildung 2-13: Schema einer kontinuierlich betriebenen Rektifikationskolonne [16].

2.7 Reaktivdestillation

Die Reaktivdestillation ist eine Kombination aus Rektifikation und einer chemischen Reaktion. Diese Prozesse laufen parallel in der Kolonne ab. Vorteil des Trennverfahrens ist das fortlaufende Abziehen der Reaktionsprodukte aus dem Gemisch im Sumpf und Kopf und der damit verbundenen Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts einer reversiblen Reaktion auf die Seite der Produkte. Auf diesem Weg wird die Reaktion beschleunigt und die Selektivität erhöht sich dementsprechend. Durch diese Prozessführung lassen sich Energieeinsparungen ermöglichen, da das Produkt zur destillativen Auftrennung nicht erneut erwärmt werden muss. Bedingung für die Anwendung einer Reaktivdestillation sind vernünftige Umsätze der Reaktion bei guter Selektivität. Das Grundprinzip der Reaktivrektifikation soll anhand einer einfachen chemischen Reaktion (Gleichung 2-8) veranschaulicht werden. Die Buchstaben a, b und c bezeichnen die eingesetzten Substanzen und v_i die stöchiometrischen Koeffizienten. Die Gleichung 2-9 zeigt das chemische Gleichgewicht dieser Reaktion [15,16].



$$K = \frac{x_c^{v_c}}{x_a^{v_a} * x_b^{v_b}} \quad \text{Gleichung 2-9}$$

In der Abbildung 2-14 ist das chemische Gleichgewicht der betrachteten Reaktion in einem Dreiecksdiagramm dargestellt. Die strichlierten Linien bezeichnet man auch als Stöchiometrielinien und haben ihren Ursprung in einem gemeinsamen Punkt (Pol π). Die Koordinaten des Punktes können aus den stöchiometrischen Koeffizienten v_i aus der Gleichung 2-10 berechnet werden. Die Koeffizienten der Edukte sind als negativ und die der Produkte als positiv einzusetzen. Die Pfeile geben die Richtung zum Gleichgewicht an. Je größer die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion, desto bauchiger ist die Gleichgewichtslinie ausgeprägt [15]

$$x_{\pi i} = \frac{v_i}{\sum v_i} \quad \text{Gleichung 2-10}$$

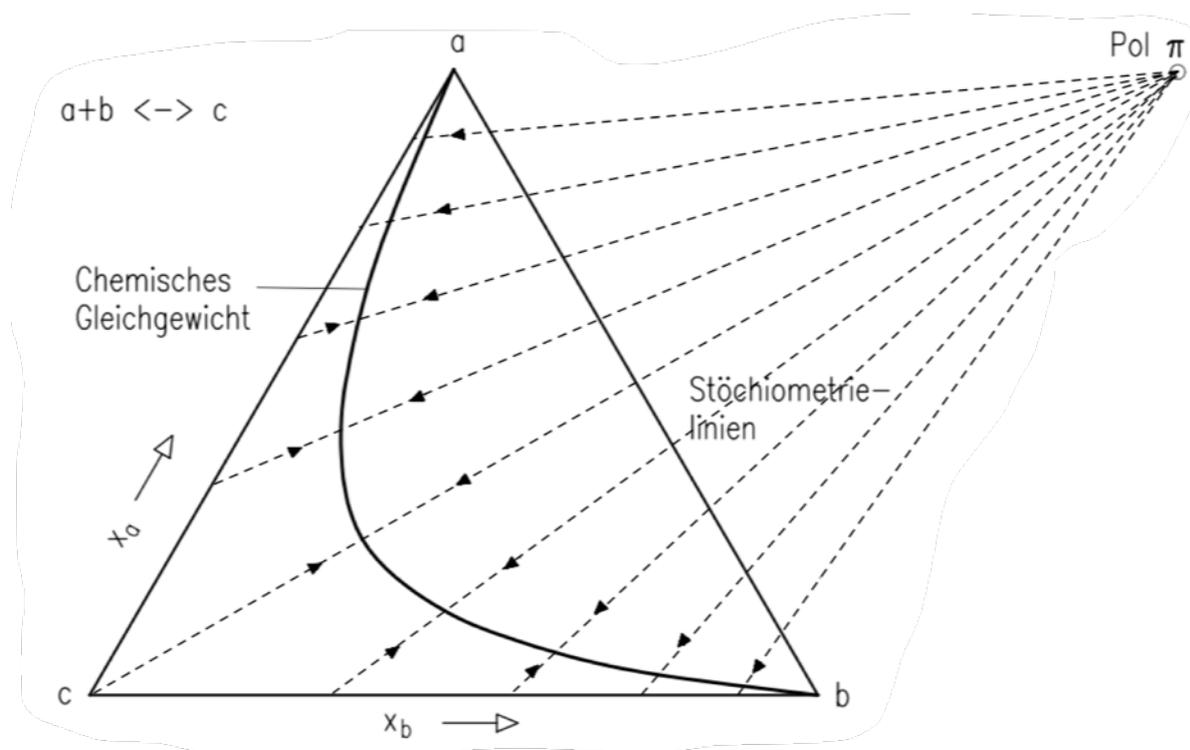


Abbildung 2-14: Chemisches Gleichgewicht der Reaktion: $a + b \leftrightarrow c$ [15].

Eine Kombination aus Rektifikation und chemischer Reaktion ist in Abbildung 2-15 in einem Dreiecksdiagramm dargestellt. Geht man von einer beliebigen Konzentration in der Kolonne aus, sei der Punkt 1 die Flüssigkeitszusammensetzung und 1^* der dazu im Gleichgewicht stehende Dampf. Kondensiert man den Dampf, erhält man eine Flüssigkeit mit derselben Zusammensetzung, die nicht mehr auf der chemischen Gleichgewichtskurve liegt. Die ablaufende Reaktion bewirkt eine Zustandsänderung der Flüssigkeit entlang der Stöchiometrielinie bis Punkt 2. In der weiteren Destillationsabfolge bestimmt man die nächsten Punkte 2^* und 3 auf gleiche Weise. Durch das Verbinden dieser Punkte erhält man die reaktive Destillationslinie, die sich in Richtung des Leicht sieders a bewegt. Geht man von einem Flüssigkeitszustand, der durch den Punkt 10 gekennzeichnet ist aus, erhält man in weiterer Folge die Punkte 11, 12 und 13. Die Gleichgewichtspunkte wandern in Richtung des Mittelsieders b . Startet man die Reaktivdestillation vom Punkt A aus, liegt ein Sonderfall vor. Bestimmt man den dazu im Gleichgewicht stehenden Dampf A^* und kondensiert ihn anschließend, bewirkt die Reaktion eine Zustandsänderung entlang der Stöchiometrielinie zum Ausgangspunkt A . In diesem Fall stößt die Reaktivdestillation an ihre Grenzen, da keine

Konzentrationsänderung mehr erreicht werden kann. Grund hierfür ist die Bildung eines reaktiven Azeotrops in Punkt A [15,17].

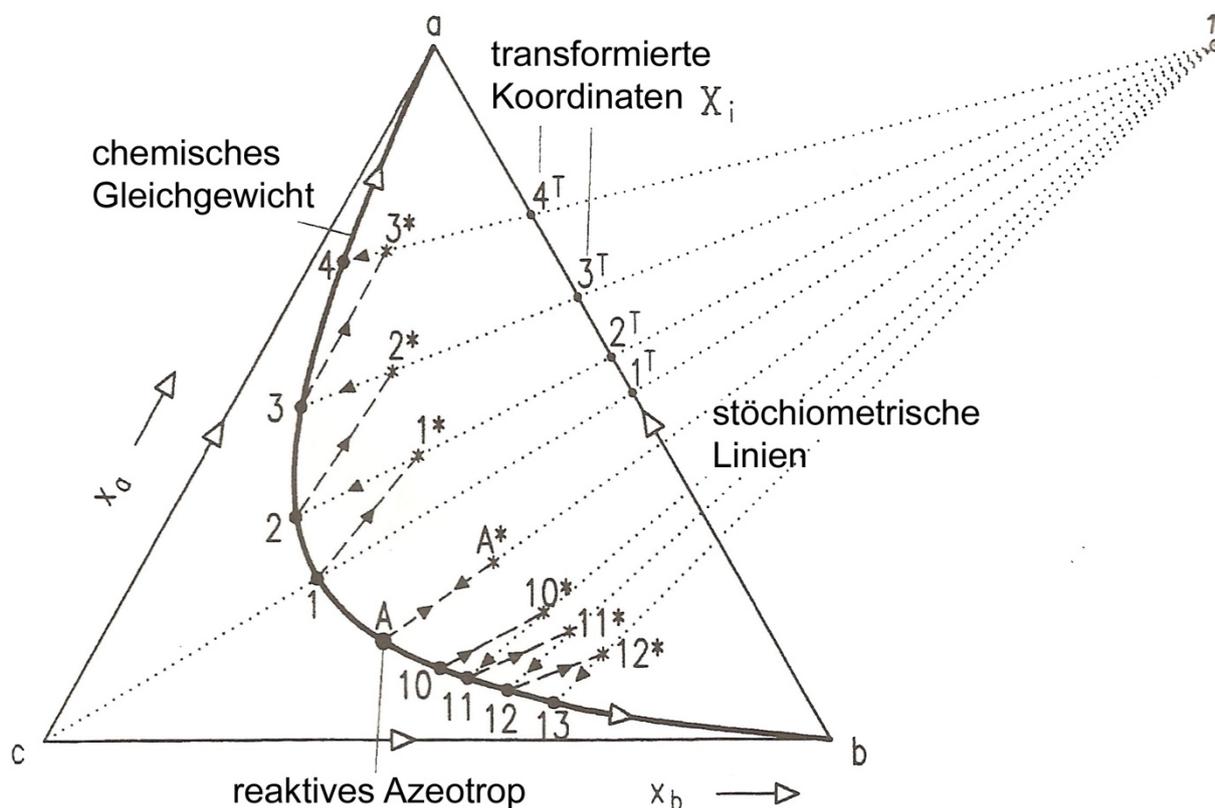


Abbildung 2-15: Konstruktion einer reaktiven Destillationslinie für ein ternäres Gemisch. - - - - Dampf-Flüssig-Gleichgewicht, Stöchiometrielinien [15].

2.7.1 Anwendungsbeispiele einer Reaktivdestillation

Ein eindrucksvolles Beispiel für die Anwendung einer Reaktivdestillation ist die Synthese von Methylacetat (Eastman-Kodak-Verfahren). Es ist aufgrund seiner Lösungsmittleigenschaften ein gefragtes Produkt für die Herstellung von Lacken und Klebstoffen. Durch die Veresterung von Essigsäure mit Methanol bildet sich unter Abspaltung von Wasser Methylacetat. Das Vierstoffgemisch weist ein Minimumazeotrop zwischen Methylacetat und Wasser und ein Minimumazeotrop zwischen Methylacetat und Methanol auf. Die ursprüngliche Gewinnung des Esters erfolgte durch einen komplizierten Prozess, der aus einem Reaktor sowie neun Kolonnen bestand. Mit der Einführung der Reaktivdestillation konnte das gesamte Verfahren durch nur eine einzige Kolonne ersetzt werden [17,18]. Die Abbildung 2-16 zeigt das Produktionsschema der Methylacetatsynthese in einer Reaktivdestillation.

Die Kolonne wird durch die Zulaufströme in insgesamt vier Abschnitte unterteilt. Der reaktive Teil befindet sich zwischen dem Katalysatorfeed (H_2SO_4) und dem eintretenden Methanol, welcher nur wenig über dem Kolonnensumpf liegt. Aufgrund der hohen Temperaturen in der Kolonne verdampft das Methanol und wandert nach oben. Auf diesem Weg tritt es unter Wirkung des Katalysators mit Essigsäure in Wechselwirkung und wird zu Methylacetat und Wasser verestert. Durch den hohen Siedepunkt von Wasser verbleibt es in der flüssigen Phase und wandert in den Sumpf der Kolonne. Das leichtsiedende Methylacetat reichert sich im Destillat an. Im extraktiven Teil der Kolonne findet eine physikalische Absorption von Methanol in Essigsäure statt. [17].

In weiterer Folge kommt es im obersten Teil der Kolonne zur destillativen Trennung von Methylacetat und Essigsäure. Auf diese Weise erhält man als Kopfprodukt reines Methylacetat und als Sumpfprodukt Wasser und Schwefelsäure, wobei die Schwefelsäure durch einen nachgeschalteten Verdampfer abgetrennt und der Kolonne wieder zurückgeführt wird [17,18].

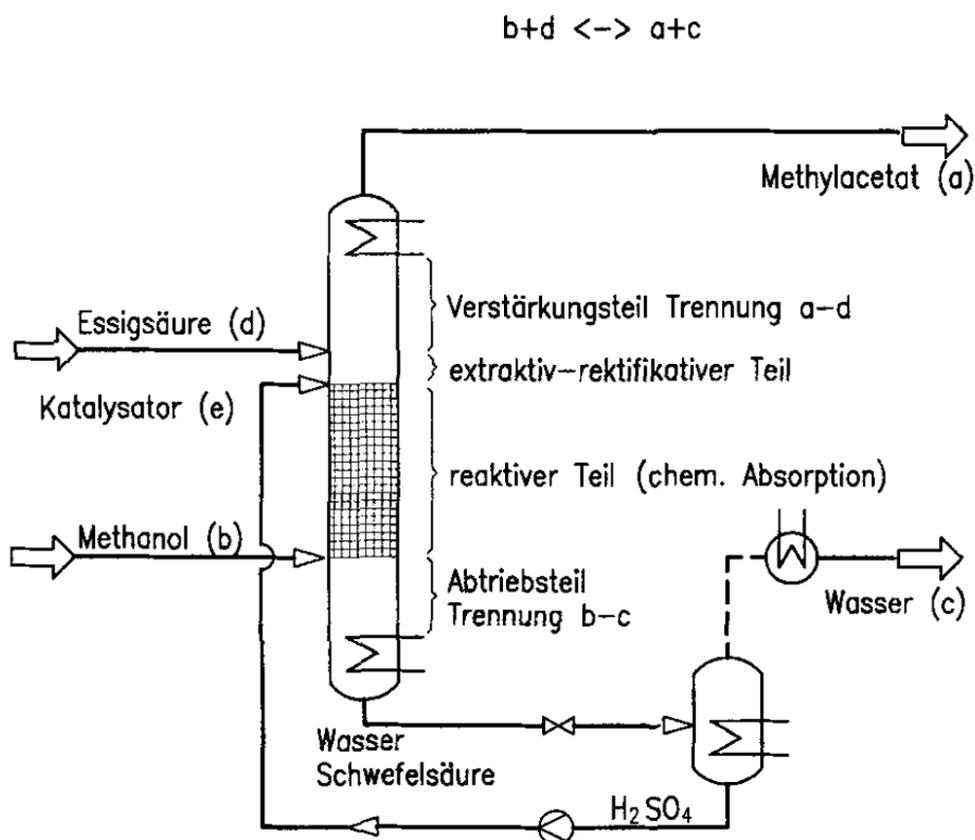


Abbildung 2-16: Methylacetatsynthese in einer Reaktivdestillationskolonne [17]

Hobbs and Bedford [19] führten Versuche zur Auftrennung eines wässrigen Essigsäure-Ameisensäure-Gemisches in einer Reaktivdestillationskolonne durch, wobei sie Zusammensetzungen, Eingangsströme und Reaktionspartner variierten. Für den Feedstrom bestehend aus 81,2 [gew%] Essigsäure, 10,3 [gew%] Ameisensäure und 10,4 [gew%] Wasser wurde ein separater Alkohol-Ester-Strom (34 [gew%] Methanol, 7 [gew%] Methylformiat und 59 [gew%] Methylacetat) der Kolonne zugeführt. Sie entnahmen Destillatproben und beobachteten eine erfolgreiche Umsetzung des Säuregemisches in ihre jeweiligen Ester.

Calcar et al. [20] diskutierten in ihrer Arbeit die Veresterung von Essigsäure mit Ethanol unter Bildung von Ethylacetat und Wasser mittels Katalysator in einer Reaktivdestillation. In der ersten Versuchsreihe führten sie Säure und Alkohol gemeinsam der Kolonne zu und variierten die Eingangshöhe. Je höher der Feed in die Kolonne eingeführt wurde, desto größer war der Umsatz an Essigsäure. Im Destillat sammelte sich Wasser aufgrund der Azeotrope Ethanol-Wasser, Ethylformiat-Wasser und Ethylacetat-Wasser. In der zweiten Versuchsreihe führten sie die Feedströme separat in die Kolonne und variierten das Rücklaufverhältnis und die Feedmenge. Mit zu kleinen Rücklaufverhältnissen nahm der Anteil an Ester im Destillat ab. Mit ihrer Arbeit zeigten sie, dass Ethanol eine relevante Alternative zur Trennung von Carbonsäure darstellt, jedoch das Azeotrop Ethanol-Wasser ein limitierender Faktor ist.

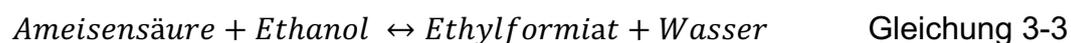
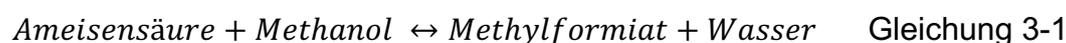
Die Arbeit von Painer et al. [21] befasst sich ebenso mit der reaktiven Trennung von Gemischen aus Essigsäure, Ameisensäure und Wasser durch Veresterung mit Methanol in einer Destillationskolonne. Als Säure-Feed wurde eine Mischung aus 62 [gew%] Essigsäure, 28 [gew%] Ameisensäure und 10 [gew%] Wasser gewählt und mit verschiedenen Methanolmengen versetzt. Die Ergebnisse zeigten, dass sich bei einem molaren Verhältnis von Methanol zu Ameisensäure von 3:1 der höchste Umsatz an Ameisensäure und Essigsäure erzielen lies. Für die weitere Trennung des Destillats bestehend aus Methanol, Methylformiat und Methylacetat wird die Pervaporation empfohlen.

3 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel werden zunächst die verwendeten Chemikalien im Labor und ihre Besonderheiten beschrieben. Im nächsten Schritt wird detailliert auf die durchgeführten Versuche, den Versuchsaufbau, die Versuchsdurchführung und die Analytik eingegangen und diese ausführlich erklärt.

3.1 Betrachtete Reaktionen

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Veresterung von Ameisensäure und Essigsäure mit verschiedenen Alkoholen. Die Art der betrachteten Reaktionen wurde im Kapitel 2.2 ausführlich besprochen. Die Veresterungsreaktionen von Ameisensäure und Essigsäure mit Methanol und Ethanol sind in den Gleichungen 3-1, 3-2 sowie 3-3 und 3-4 dargestellt.



Schinnerl [22] und Kober [23] beschäftigten sich in ihrer Arbeit ausführlich mit der Veresterung der beiden Carbonsäuren und Alkoholen. Ihre Versuche liefern wertvolle Kinetik-Daten für die Gleichgewichtsreaktionen, welche in Abbildung 3-1 und Abbildung 3-2 über die Zeit dargestellt sind.

In der Abbildung 3-1 werden die gebildeten Ester der Ameisensäure mit Methanol bzw. mit Ethanol als Alkohol verglichen. Die Abbildung 3-2 zeigt ebenso die gebildeten Ester der Essigsäure mit Methanol bzw. mit Ethanol als Alkohol. Die Säuren weisen unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten auf. Während sich bei der Ameisensäureveresterung durch die hohe Reaktionsgeschwindigkeit nach wenigen Stunden ein Gleichgewicht einstellt, schreitet die Essigsäureveresterung langsamer voran und erreicht ihren Gleichgewichtszustand erst nach mehreren Versuchstagen. Des Weiteren

werden bei äquimolarer Versuchsdurchführung bei 30 [°C] sowohl mit Methanol als auch mit Ethanol als Alkohol höhere Konzentrationen Methyl- bzw. Ethylformiat als Methyl- bzw. Ethylacetat erzielt. Vergleicht man die Veresterungsreaktionen aufgrund der verschiedenen Alkohole, ist zu sehen, dass in beiden Diagrammen die Veresterung der Säuren mit Methanol schneller voranschreitet als die mit Ethanol. [22,23].

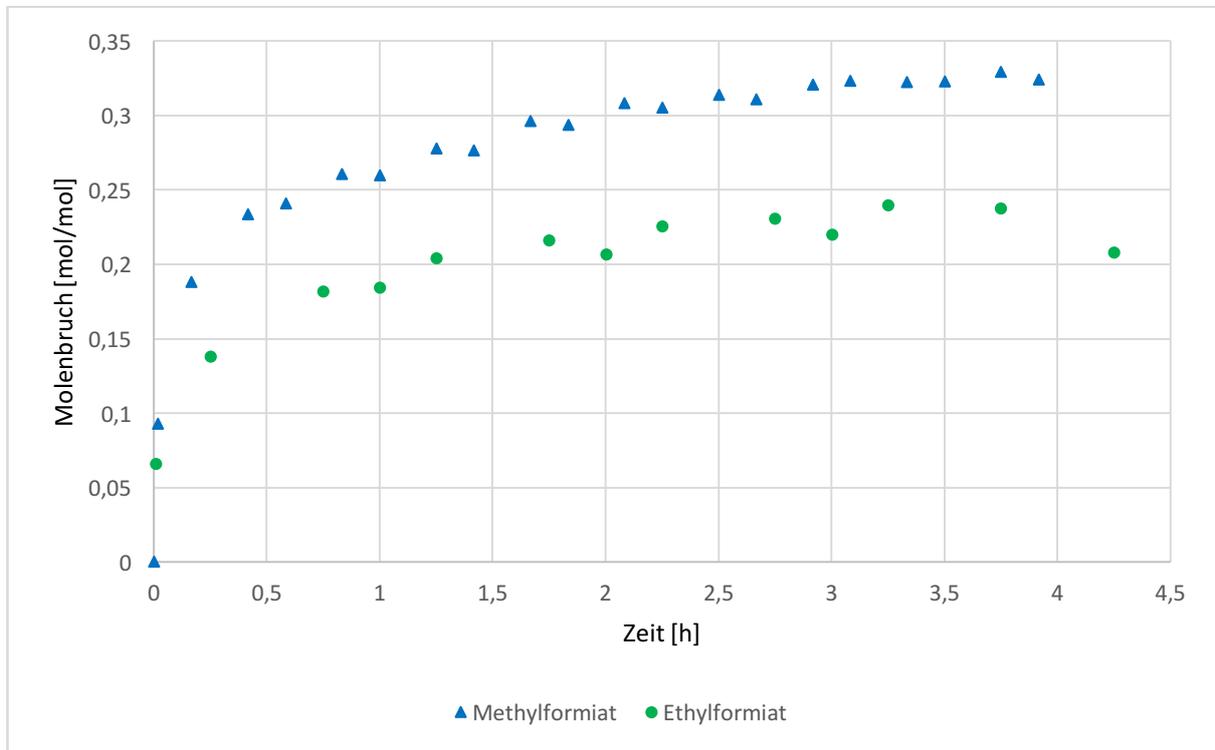


Abbildung 3-1: Esterbildung durch äquimolare Veresterung von Ameisensäure mit Methanol [22] bzw. Ethanol [23] bei 30 [°C] und Umgebungsdruck

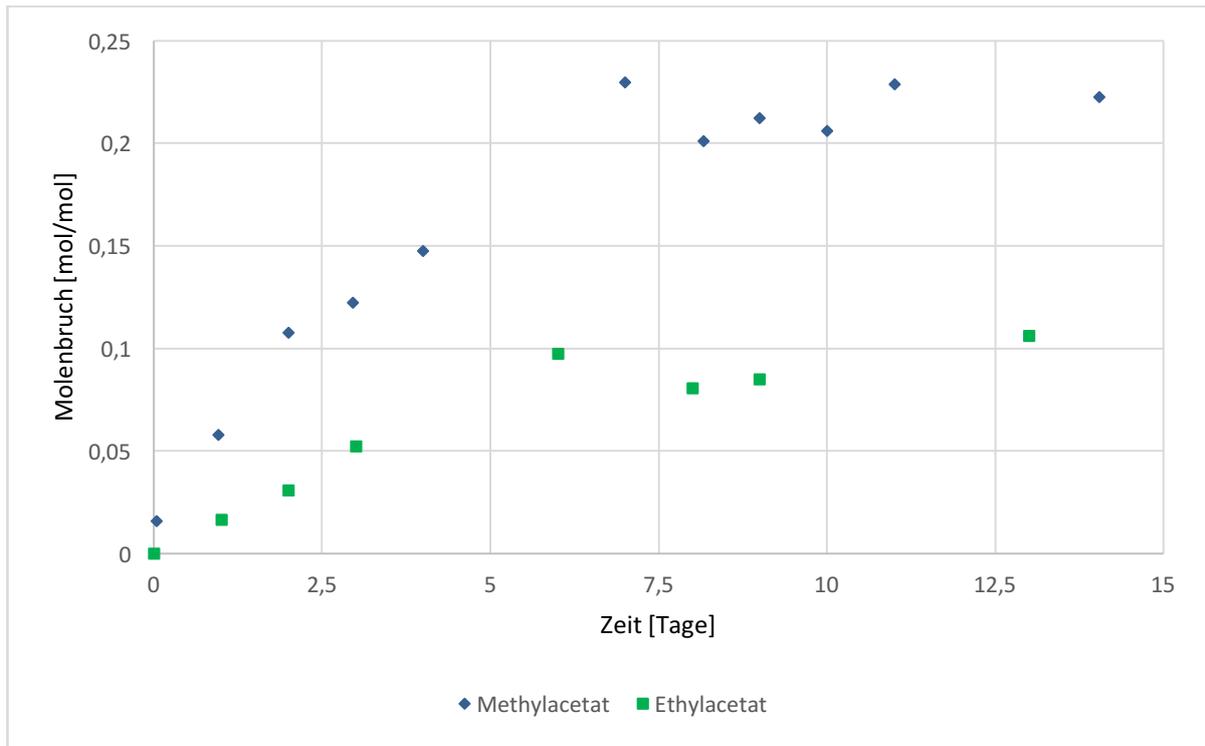


Abbildung 3-2: Esterbildung durch äquimolare Veresterung von Essigsäure mit Methanol [22] bzw. Ethanol [23] bei 30 [°C] und Umgebungsdruck

3.2 Reinstoffdaten der verwendeten Chemikalien

Tabelle 3-1: Stoffdaten von Ameisensäure [24]

Stoffdaten Ameisensäure		
ZVG-Nummer	11490	
CAS-Nummer	64-18-6	
EG-Nummer	200-579-1	
INDEX-Nummer	607-001-00-0	
Formel	CH_2O_2	
Chemische Charakterisierung	<p>Entzündbare Flüssigkeit.</p> <p>Dämpfe können mit Luft beim Erhitzen des Stoffes über seinen Flammpunkt explosive Gemische bilden.</p> <p>Mit Wasser mischbar.</p> <p>Hygroskopisch.</p> <p>Wässrige Lösung reagiert sauer.</p> <p>Leicht flüchtig.</p> <p>Von dem Stoff gehen akute oder chronische Gesundheitsgefahren aus.</p>	
Eigenschaften	Farblos, stechender Geruch	
Molare Masse	46,03 [g/mol]	
Schmelzpunkt	8 [°C]	
Siedepunkt	101 [°C]	
Dichte bei 20 [°C]	1,22 [g/cm ³]	
Dampfdruck bei 20 [°C]	44,6 [hPa]	
Flammpunkt	45 [°C]	
Zündtemperatur	520 [°C]	
Verdampfungsenthalpie	22,7 [kJ/mol]	
pKs-Wert	3,77	

Tabelle 3-2: Stoffdaten von Essigsäure [24]

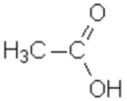
Stoffdaten Essigsäure		
ZVG-Nummer	11400	
CAS-Nummer	64-19-7	
EG-Nummer	200-580-7	
INDEX-Nummer	607-002-00-6	
Formel	$C_2H_4O_2$	
Chemische Charakterisierung	<p>Entzündbare Flüssigkeit.</p> <p>Dämpfe können mit Luft beim Erhitzen des Stoffes über seinen Flammpunkt explosive Gemische bilden.</p> <p>Mit Wasser mischbar.</p> <p>Hygroskopisch.</p> <p>Wässrige Lösung reagiert sauer.</p> <p>Leicht flüchtig.</p> <p>Von dem Stoff gehen akute oder chronische Gesundheitsgefahren aus.</p>	
Eigenschaften	<p>Farblos, stechender Geruch, beißender Essiggeruch</p>	
Molare Masse	60,05 [g/mol]	
Schmelzpunkt	17 [°C]	
Siedepunkt	118 [°C]	
Dichte bei 20 [°C]	1,05 [g/cm ³]	
Dampfdruck bei 20 [°C]	15,8 [hPa]	
Flammpunkt	38,5 [°C]	
Zündtemperatur	485 [°C]	
Verdampfungsenthalpie	39,7 [kJ/mol]	
pKs-Wert	4,75	

Tabelle 3-3: Stoffdaten von Wasser [24]

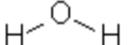
Stoffdaten Wasser		
ZVG-Nummer	1140	
CAS-Nummer	7732-18-5	
EG-Nummer	231-791-2	
INDEX-Nummer	-	
Formel	H_2O	
Chemische Charakterisierung	<p>Reines Wasser ist geschmacklos, geruchlos und farblos, in dicker Schicht schimmert es jedoch bläulich.</p> <p>Eis kommt in sieben Modifikationen vor.</p> <p>Gesundheitliche Gefahren gehen von Wasser nur unter bestimmten Bedingungen aus, z.B. bei ständigem Hautkontakt (Feuchtarbeit) oder beim Umgang mit verdichtetem Dampf durch Einatmen.</p>	
Eigenschaften	Farblos, geruchlos	
Molare Masse	18,02 [g/mol]	
Schmelzpunkt	0 [°C]	
Siedepunkt	100 [°C]	
Dichte bei 20 [°C]	1 [g/cm ³]	
Dampfdruck bei 20 [°C]	23 [hPa]	
Flammpunkt	-	
Zündtemperatur	-	
Verdampfungsenthalpie	40,7 [kJ/mol]	

Tabelle 3-4: Stoffdaten von Methanol [24]

Stoffdaten Methanol		
ZVG-Nummer	11240	
CAS-Nummer	67-56-1	
EG-Nummer	200-659-6	
INDEX-Nummer	603-001-00-X	
Formel	CH_4O	$ \begin{array}{c} H \\ \\ H-C-OH \\ \\ H \end{array} $
Chemische Charakterisierung	<p>Leicht entzündbare Flüssigkeit. Dämpfe bilden mit Luft explosive Gemische. Mit Wasser mischbar. Leicht flüchtig. Von dem Stoff gehen akute oder chronische Gesundheitsgefahren aus. Der Stoff ist gewässergefährdend. giftig</p>	
Eigenschaften	Farblos, angenehmer bis stechender Geruch	
Molare Masse	32,04 [g/mol]	
Schmelzpunkt	-98 [°C]	
Siedepunkt	65 [°C]	
Dichte bei 20 [°C]	0,79 [g/cm ³]	
Dampfdruck bei 20 [°C]	129 [hPa]	
Flammpunkt	9 [°C]	
Zündtemperatur	440 [°C]	
Verdampfungsenthalpie	37,6 [kJ/mol]	

Tabelle 3-5: Stoffdaten von Methylacetat [24]

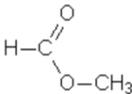
Stoffdaten Methylformiat		
ZVG-Nummer	29040	
CAS-Nummer	107-31-3	
EG-Nummer	203-481-7	
INDEX-Nummer	607-014-00-1	
Formel	$C_2H_4O_2$	
Chemische Charakterisierung	<p>Extrem leicht entzündbare Flüssigkeit. Dämpfe bilden mit Luft explosive Gemische. Löslich unter Hydrolyse in Wasser. Leicht flüchtig. Von dem Stoff gehen akute oder chronische Gesundheitsgefahren aus.</p>	
Eigenschaften	farblos, angenehmer Geruch	
Molare Masse	60,05 [g/mol]	
Schmelzpunkt	-100 [°C]	
Siedepunkt	32 [°C]	
Dichte bei 20 [°C]	0,97 [g/cm ³]	
Dampfdruck bei 20 [°C]	638 [hPa]	
Flammpunkt	-27 [°C]	
Zündtemperatur	450 [°C]	
Verdampfungsenthalpie	27,92 [kJ/mol]	

Tabelle 3-6: Stoffdaten von Methylacetat [24]

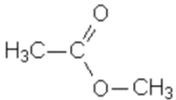
Stoffdaten Methylacetat		
ZVG-Nummer	13310	
CAS-Nummer	79-20-9	
EG-Nummer	201-185-2	
INDEX-Nummer	607-021-00-X	
Formel	$C_3H_6O_2$	
Chemische Charakterisierung	<p>Leicht entzündbare Flüssigkeit. Dämpfe bilden mit Luft explosive Gemische. Leicht löslich in Wasser. Leicht flüchtig. Von dem Stoff gehen akute oder chronische Gesundheitsgefahren aus.</p>	
Eigenschaften	farblos, fruchtiger Geruch	
Molare Masse	74,08 [g/mol]	
Schmelzpunkt	-99 [°C]	
Siedepunkt	57 [°C]	
Dichte bei 20 [°C]	0,93 [g/cm ³]	
Dampfdruck bei 20 [°C]	228 [hPa]	
Flammpunkt	-13 [°C]	
Zündtemperatur	505 [°C]	
Verdampfungsenthalpie	30,32 [kJ/mol]	

Tabelle 3-7: Stoffdaten von Ethanol [24]

Stoffdaten Ethanol		
ZVG-Nummer	10420	
CAS-Nummer	64-17-5	
EG-Nummer	200-578-6	
INDEX-Nummer	603-002-00-5	
Formel	C_2H_6O	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $
Chemische Charakterisierung	<p>Leicht entzündbare Flüssigkeit. Dämpfe bilden mit Luft explosive Gemische. Mit Wasser mischbar. Leicht flüchtig. Von dem Stoff gehen akute oder chronische Gesundheitsgefahren aus.</p>	
Eigenschaften	farblos, charakteristischer Geruch	
Molare Masse	46,07 [g/mol]	
Schmelzpunkt	-114 [°C]	
Siedepunkt	78 [°C]	
Dichte bei 20 [°C]	0,79 [g/cm ³]	
Dampfdruck bei 20 [°C]	58 [hPa]	
Flammpunkt	12 [°C]	
Zündtemperatur	400 [°C]	
Verdampfungsenthalpie	38,6 [kJ/mol]	

Tabelle 3-8: Stoffdaten von Ethylformiat [24]

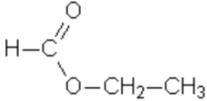
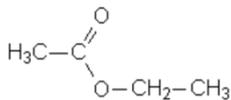
Stoffdaten Ethylformiat		
ZVG-Nummer	20040	
CAS-Nummer	109-94-4	
EG-Nummer	203-721-0	
INDEX-Nummer	607-015-00-7	
Formel	$C_3H_6O_2$	
Chemische Charakterisierung	<p>Leicht entzündbare Flüssigkeit. Dämpfe bilden mit Luft explosive Gemische. Leicht löslich in Wasser. Leicht flüchtig. Von dem Stoff gehen akute oder chronische Gesundheitsgefahren aus.</p>	
Eigenschaften	farblos, arrakartiger Geruch	
Molare Masse	74,08 [g/mol]	
Schmelzpunkt	-80 [°C]	
Siedepunkt	54 [°C]	
Dichte bei 20 [°C]	0,92 [g/cm ³]	
Dampfdruck bei 20 [°C]	266 [hPa]	
Flammpunkt	-20 [°C]	
Zündtemperatur	445 [°C]	
Verdampfungsenthalpie	32,1 [kJ/mol]	

Tabelle 3-9: Stoffdaten von Ethylacetat [24]

Stoffdaten Ethylacetat		
ZVG-Nummer	12040	
CAS-Nummer	141,78,6	
EG-Nummer	205-500-4	
INDEX-Nummer	607-022-00-5	
Formel	$C_4H_8O_2$	
Chemische Charakterisierung	<p>Leicht entzündbare Flüssigkeit. Dämpfe bilden mit Luft explosive Gemische. Löslich in Wasser. Leicht flüchtig. Die Substanz wird, besonders unter Einwirkung von Licht und Luft, bei Kontakt mit Wasser langsam in Essigsäure und Ethylalkohol gespalten. Von dem Stoff gehen akute oder chronische Gesundheitsgefahren aus.</p>	
Eigenschaften	farblos, fruchtiger Geruch	
Molare Masse	88,11 [g/mol]	
Schmelzpunkt	-83 [°C]	
Siedepunkt	77 [°C]	
Dichte bei 20 [°C]	0,9 [g/cm ³]	
Dampfdruck bei 20 [°C]	98,4 [hPa]	
Flammpunkt	-4 [°C]	
Zündtemperatur	470 [°C]	
Verdampfungsenthalpie	35 [kJ/mol]	

3.3 Besonderheiten des Gemisches

Wie schon in früheren Kapitel beschrieben bildet das ternäre System Essigsäure/Ameisensäure/Wasser neben einem binären Hochsiedeazeotrop zwischen Ameisensäure und Wasser auch ein ternäres Sattelpunktazeotrop, welches nur mit sehr hohem Aufwand getrennt werden kann. In der Abbildung 3-3 ist das Siedediagramm des ternären Systems bei Umgebungsdruck über die Molanteile dargestellt. Es ist zu sehen, dass der Bergrücken zwischen Essigsäure und dem binären Hochsiedeazeotrop verläuft. Ameisensäure und Wasser sind über eine Talsohle miteinander verbunden. Im Schnittpunkt von Bergrücken und Talsohle wird das ternäre Sattelpunktazeotrop bei 105 [°C] gebildet [21].

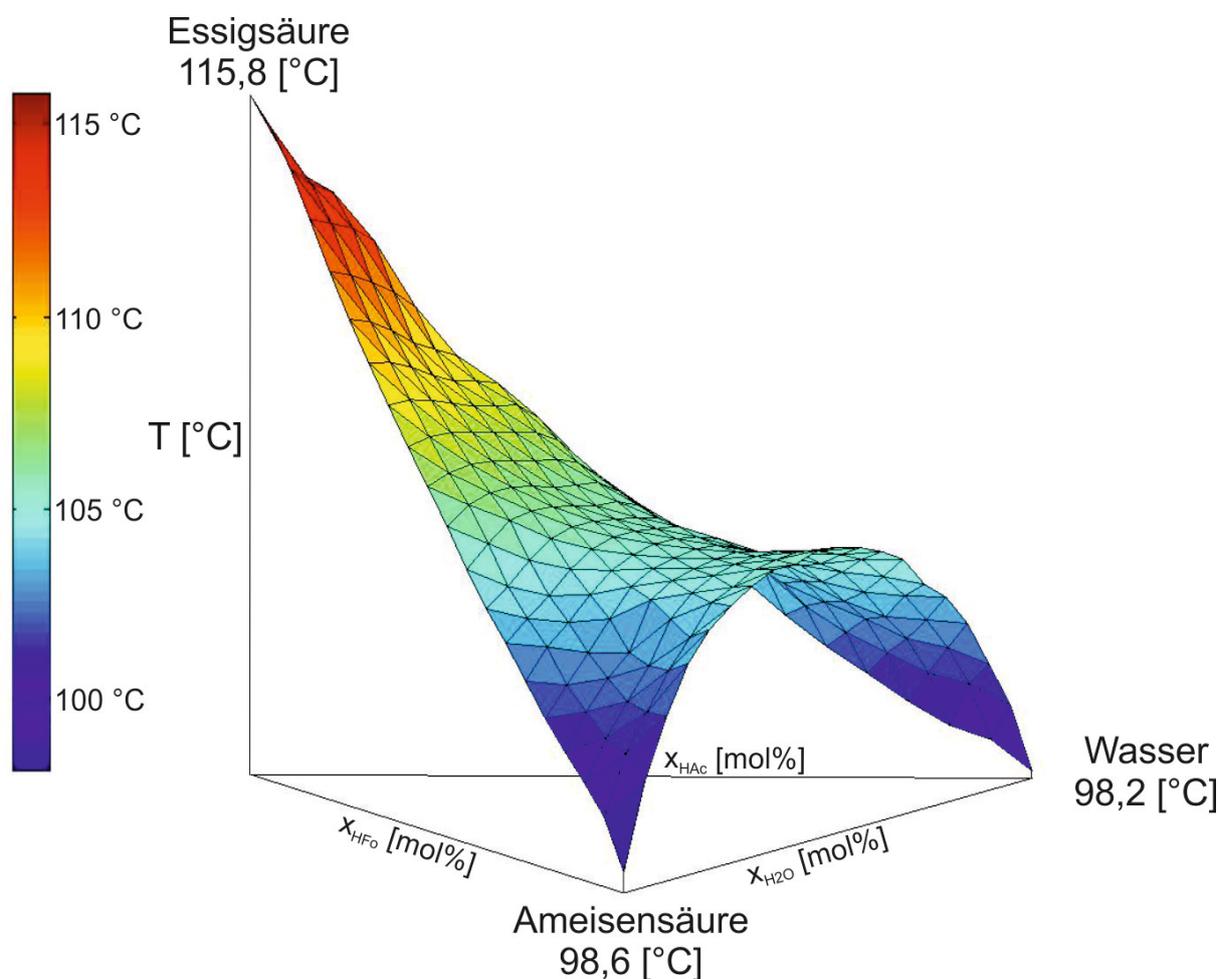


Abbildung 3-3: Siedediagramm des Systems Essigsäure/Ameisensäure/Wasser [21]

In der folgenden Abbildung 3-4 ist das Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht von Wasser und Ameisensäure bei Umgebungsdruck aufgetragen. Bei 55 [Mol%] wird das oben beschriebene binäre Hochsiedeazeotrop bei 107 [°C] gebildet.

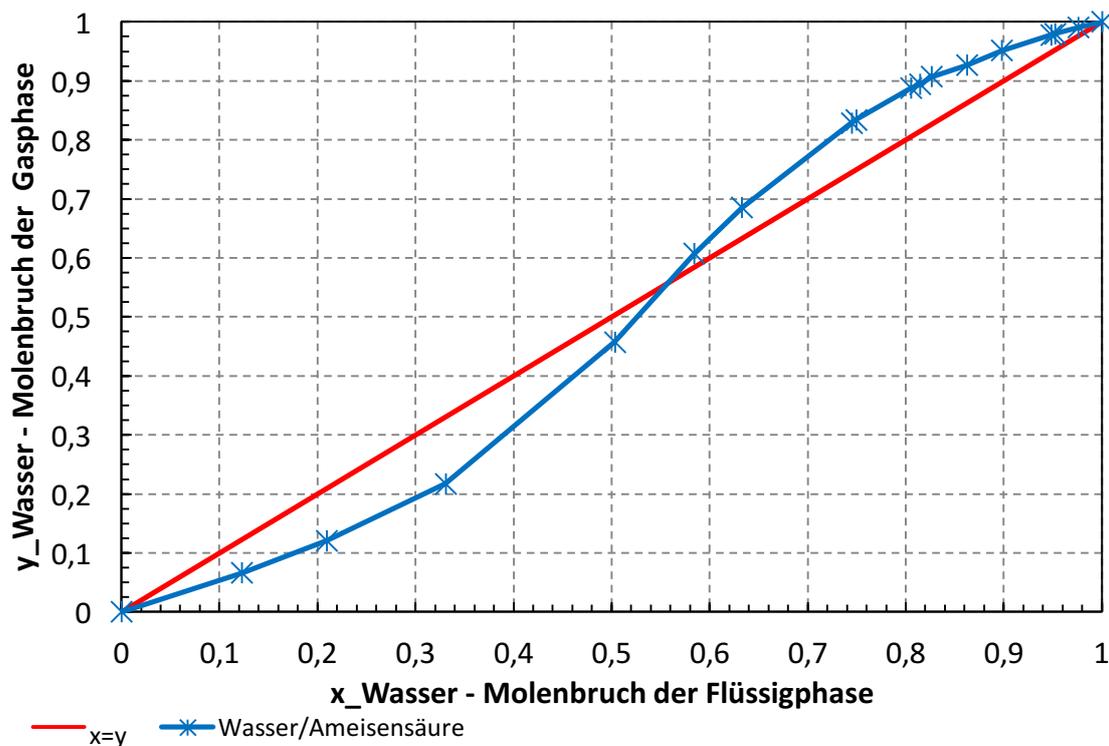


Abbildung 3-4: Binäres Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht von Wasser/Ameisensäure [25]

3.3.1 Veresterung mit Methanol

Bei der Veresterung des Carbonsäuregemisches mit Methanol bilden sich zusätzlich zu den oben genannten Azeotropen binäre Azeotrope, die in der Abbildung 3-5 und Abbildung 3-6 bei Umgebungsdruck abgebildet sind. Das Gemisch Methylacetat/Methanol bildet bei 70 [Mol%] und 53 [°C] ein Tiefsiedeazeotrop. Das System Methylacetat und Wasser weist einen azeotropen Punkt bei 90 [Mol%] und 57 [°C] auf, wodurch die Gefahr besteht, dass das Wasser nicht nur als Sumpfprodukt, sondern auch als Kopfprodukt das System verlässt.

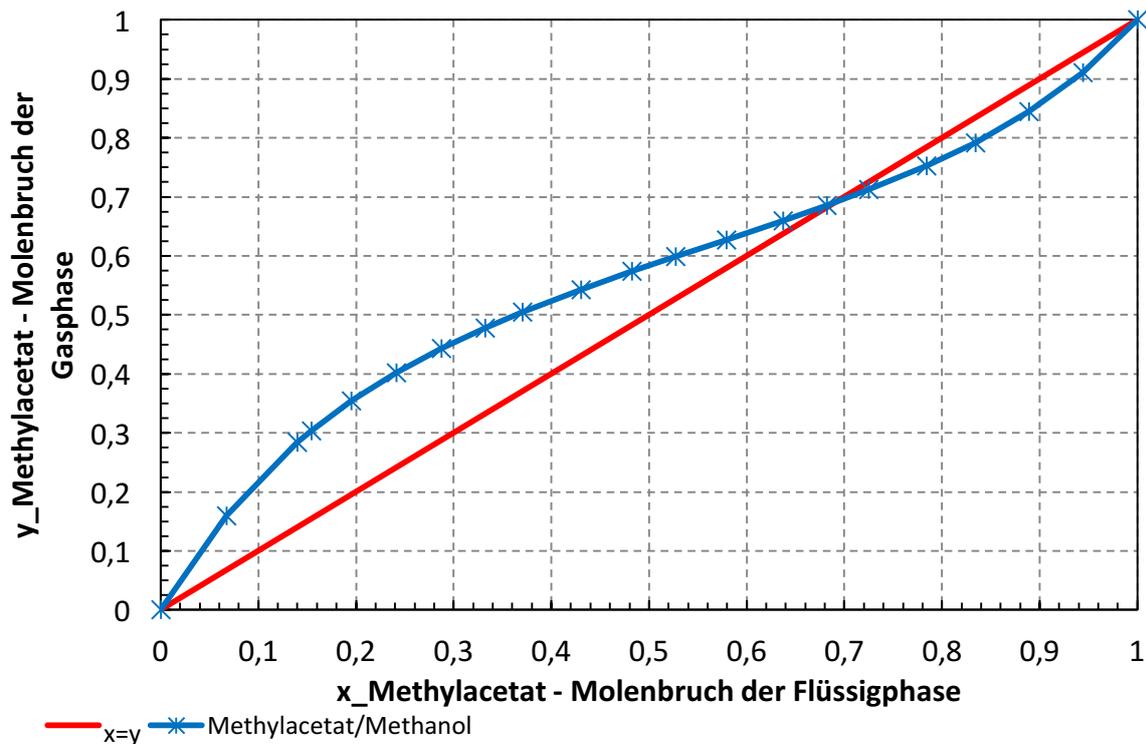


Abbildung 3-5: Binäres Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht von Methylacetat/Methanol [25]

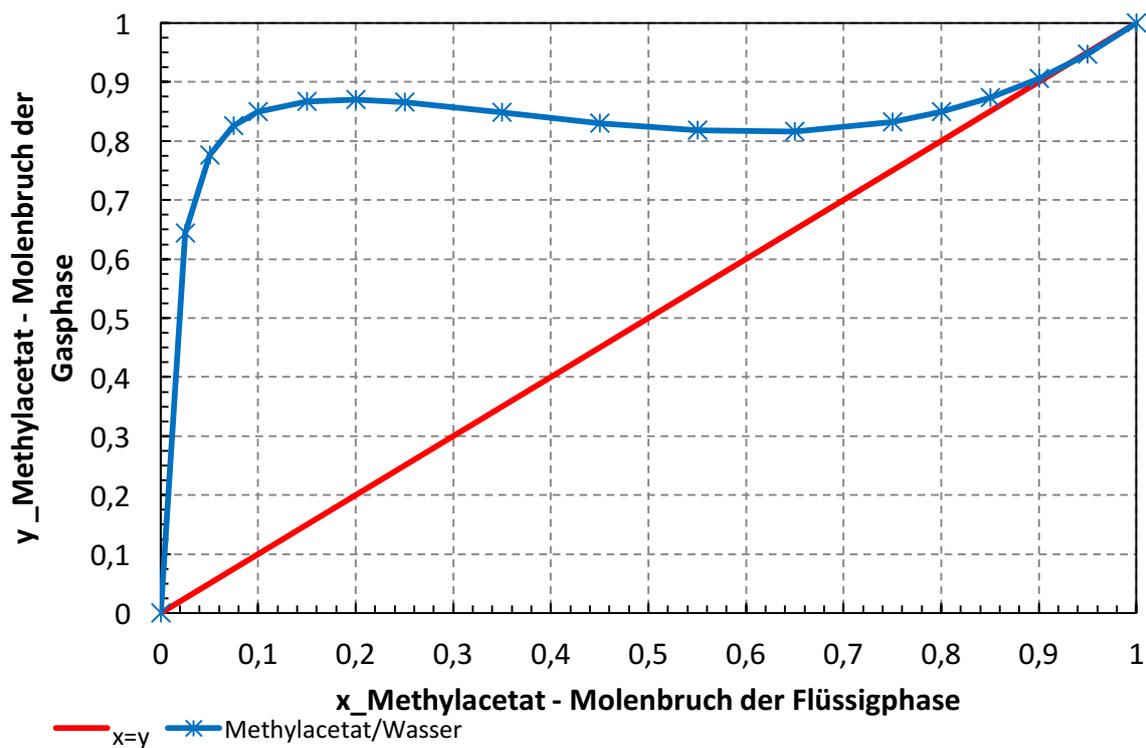


Abbildung 3-6: Binäres Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht von Methylacetat/Wasser [25]

3.3.2 Veresterung mit Ethanol

Bei der Veresterung der Carbonsäuren mit Ethanol bilden sich insgesamt fünf neue binäre Azeotrope, die in der Abbildung 3-7, Abbildung 3-8, Abbildung 3-9, Abbildung 3-10 und Abbildung 3-11 bei Umgebungsdruck dargestellt sind. Das System Ethylformiat/Ethanol bildet bei 90 [Mol%] und 54 [°C] einen azeotropen Punkt. Das binäre Gemisch Ethylacetat/Ethanol weist einen azeotropen Punkt bei 55 [Mol%] und einer Temperatur von 71 [°C] auf. Die anderen azeotropen Punkte werden von Wasser mit Ethanol bei 96 [Mol%] und 78 [°C], von Ethylacetat bei 70 [Mol%] und 71 [°C] und von Ethylformiat bei 92 [Mol%] und 48 [°C] gebildet. Des Weiteren bildet das System Ethanol/Ethylacetat/Wasser ein ternäres Azeotrop bei 70 [°C]. Nachdem insgesamt drei Leichtsieder azeotrope Punkte mit Wasser bilden, besteht die Gefahr, dass Wasser in den Kopf der Kolonne geschleppt wird, wodurch es sich im Destillat anreichern kann. Dies erschwert die weitere Auftrennung des Destillats. Grundsätzlich sollen sich nur Ester im Kopf der Kolonne, Säurereste, Alkoholreste und Wasser im Sumpf der Kolonne anreichern und das System verlassen.

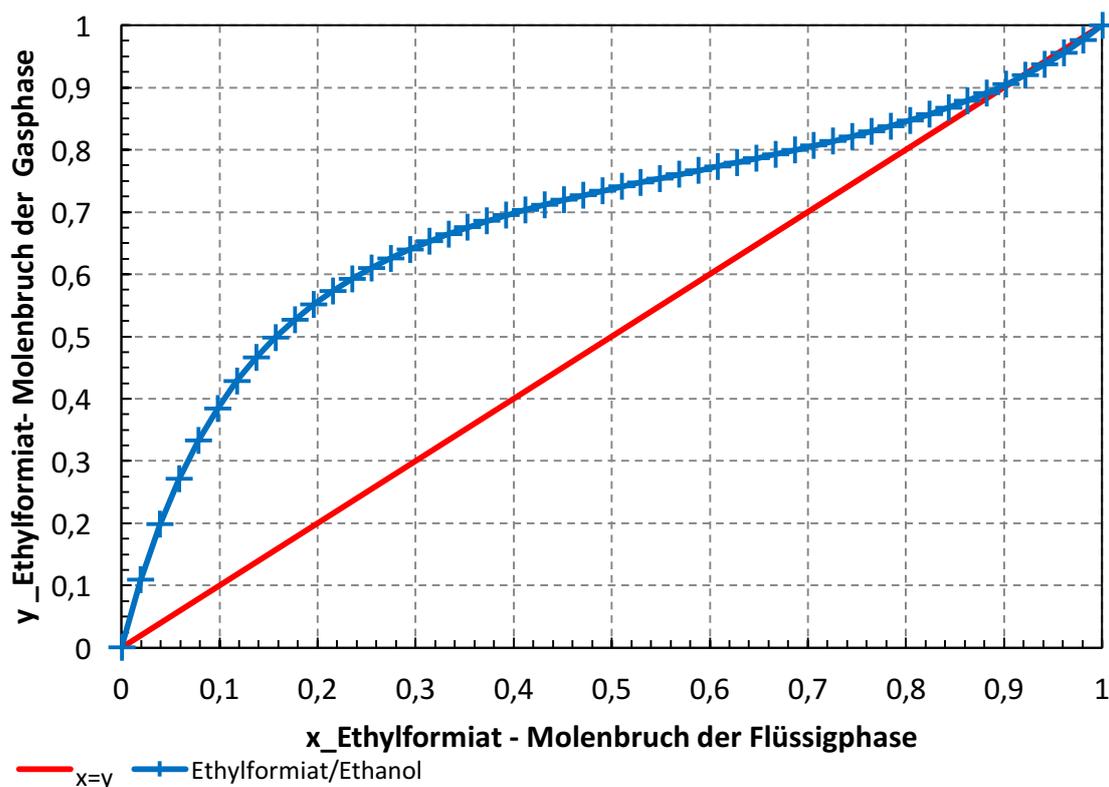


Abbildung 3-7: Binäres Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht von Ethylformiat/Ethanol [25]

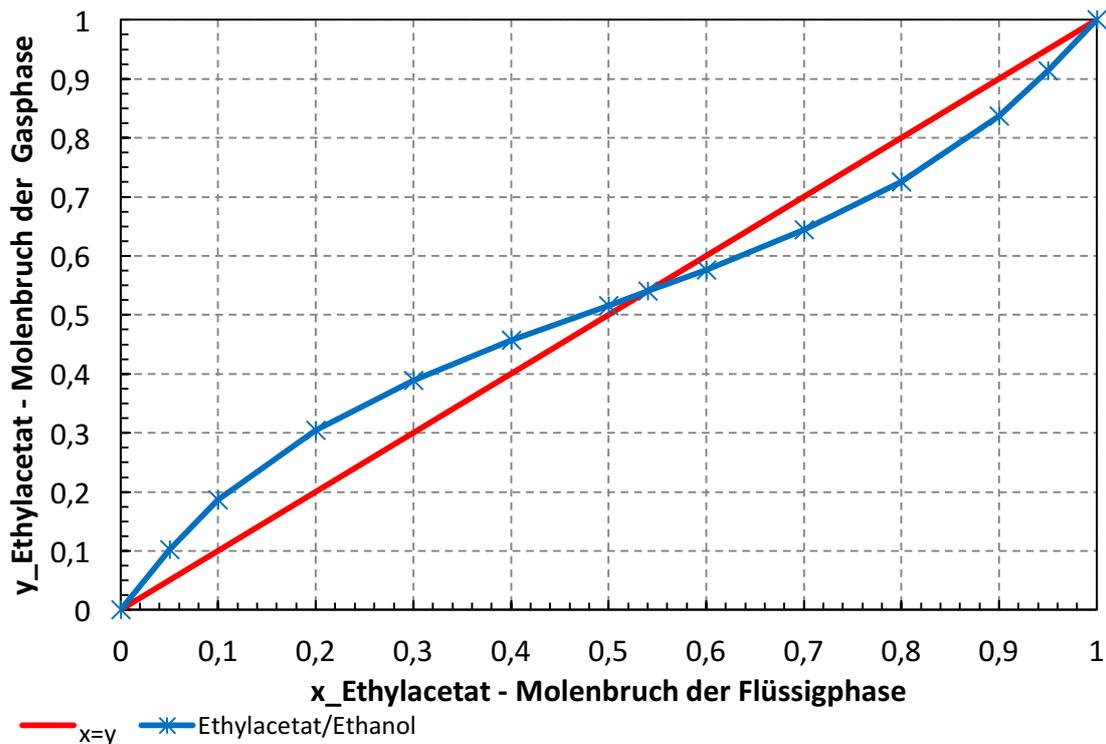


Abbildung 3-8: Binäres Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht von Ethylacetat/Ethanol [25]

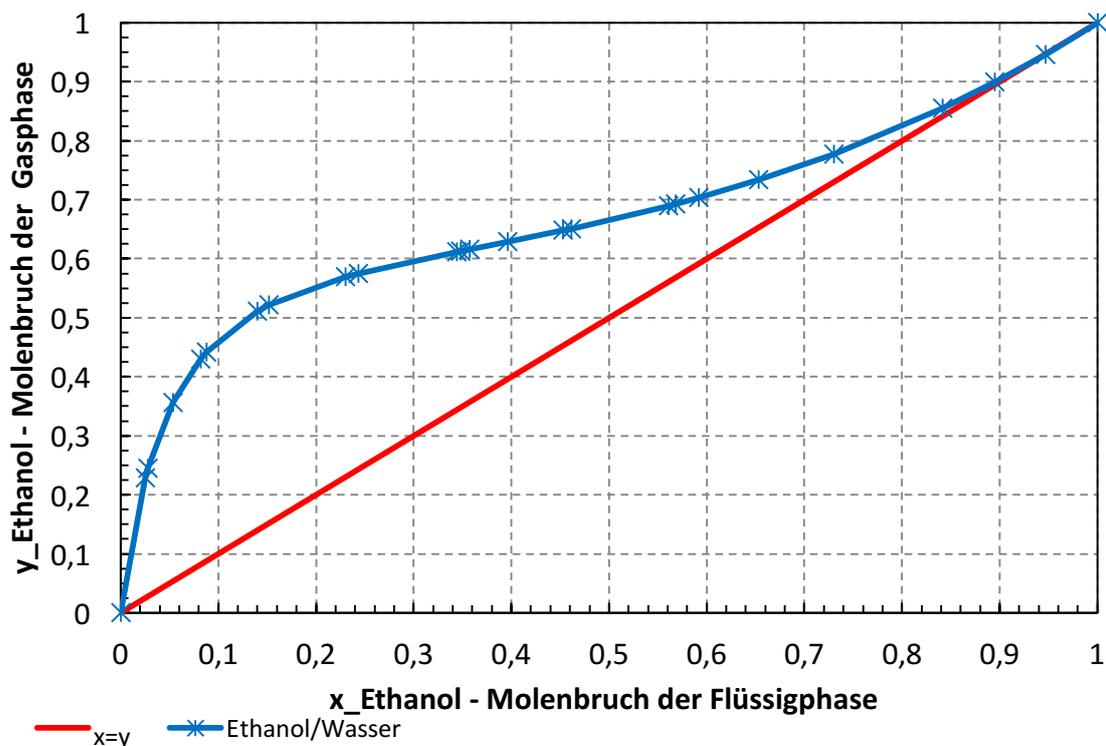


Abbildung 3-9: Binäres Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht von Ethanol/Wasser [25]

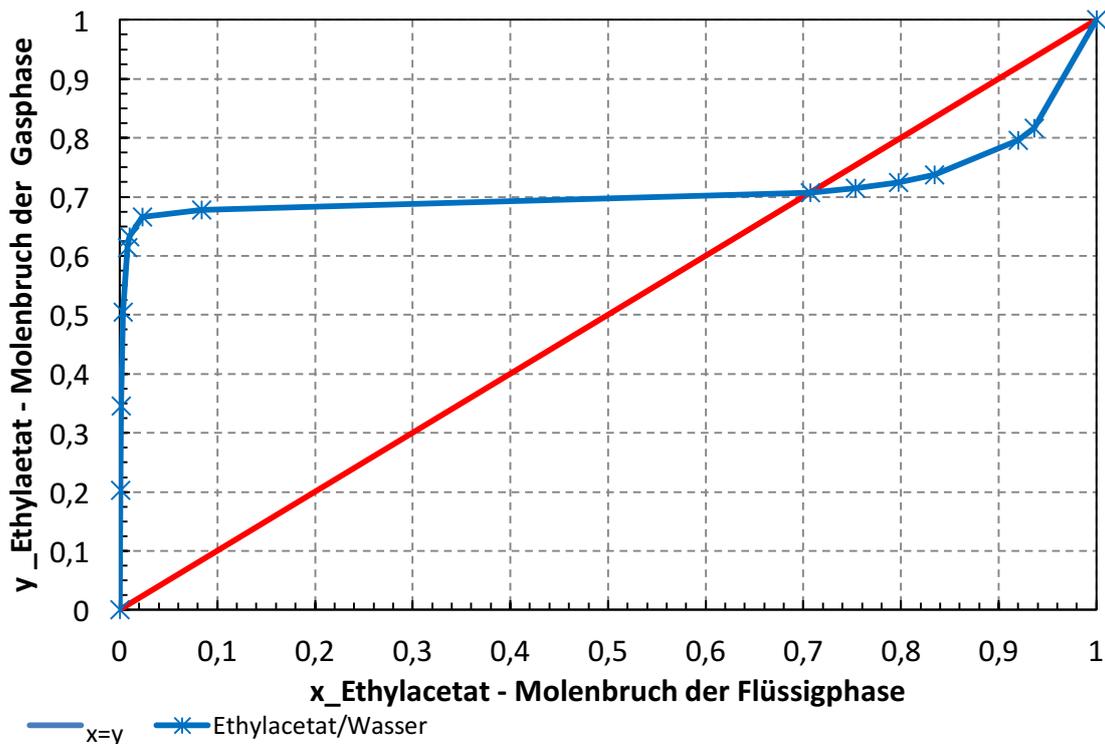


Abbildung 3-10: Binäres Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht von Ethylacetat/Wasser [25]

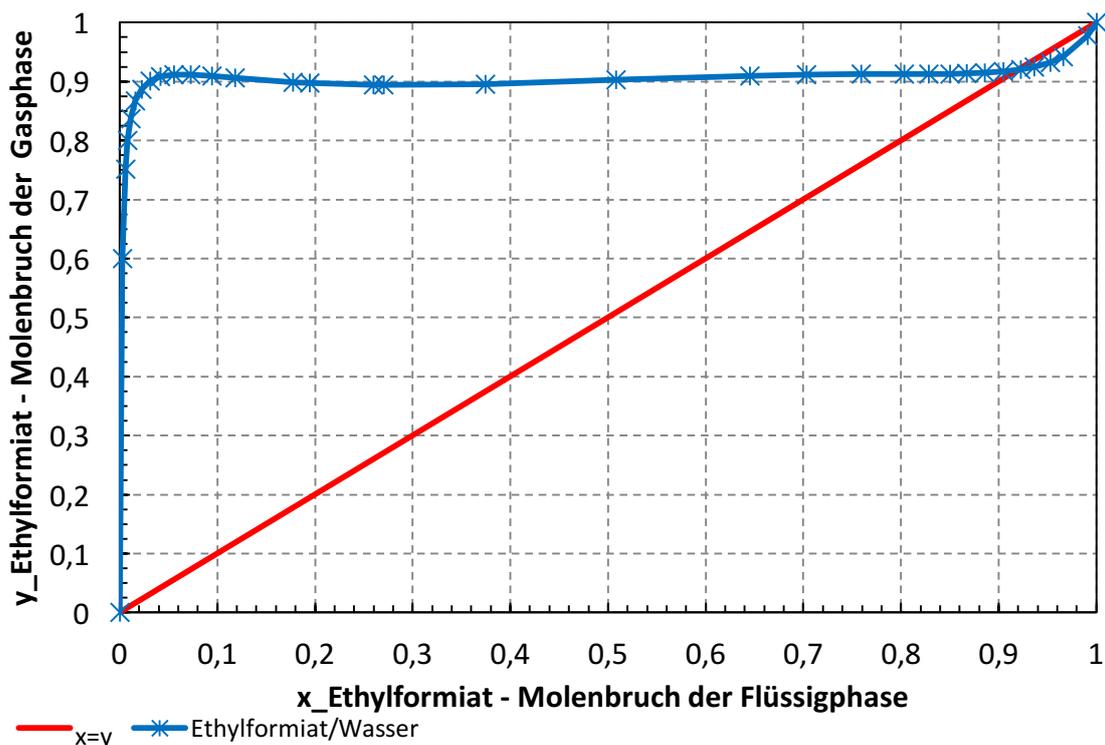


Abbildung 3-11: Binäres Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht von Ethylformiat/Wasser [25]

3.4 Durchgeführte Versuche

Ziel dieser Arbeit ist die Auftrennung eines Carbonsäuregemisches mittels Reaktivrektifikation durch Veresterung mit Alkohol. Für die gesamten Versuchsreihen ist sowohl die gleiche Zusammensetzung für das Säuregemisch als auch das gleiche molare Verhältnis, Alkohol zu Ameisensäure gewählt worden. Die Tabelle 3-10 zeigt eine detaillierte Auflistung der Zusammensetzung des Gemisches und das dazugehörige Alkohol:Ameisensäure Verhältnis.

Tabelle 3-10: Beschreibung der Zusammensetzung des Säuregemisches

Deutsche Bezeichnung	Englische Bezeichnung	Abkürzung	Zusammensetzung in [gew%]	Alkohol: FA in [mol/mol]
Essigsäure	Acetic Acid	AA	60	3:1
Ameisensäure	Formic Acid	FA	30	
Wasser	Water	H ₂ O	10	

Die im Zuge der Laborarbeit durchgeführten Versuche sind in der Tabelle 3-11 mit den jeweiligen Versuchsparametern aufgezeigt. Alle Versuche wurden bei gleichem Rücklaufverhältnis von 10:1 durchgeführt. Der erste Versuch repräsentiert einen Langzeitversuch mit Methanol als Alkohol bei einer Heizleistung von 250 [W] und einem gesamten Feedstrom von 2 [ml/min], bei der die Versuchsanlage über mehrere Tage durchgehend eingeschaltet war. Im Vergleich dazu wurde anschließend V_2 bei gleichen Parametern für ca. 8 Stunden am Tag an mehreren Tagen kontinuierlich betrieben. Ziel dieser Versuche war die Überprüfung der Übereinstimmung der Zusammensetzung der Produktströme von durchgehendem Betrieb zu täglich unterbrochenem Betrieb, damit eine repräsentative Versuchsdurchführung gewährleistet ist. Bis zum Erreichen des stationären Zustandes dauerte es im Durchschnitt vier Versuchstage, was ungefähr 32 Betriebsstunden entspricht. Alle weiteren Experimente sind durch die täglich unterbrochene Betriebsweise bis zum Erreichen des stationären Zustandes durchgeführt worden.

Im nächsten Schritt wurden Versuche bei unterschiedlicher Heizleistung durchgeführt, um die optimalen Betriebsparameter für die Veresterung mit Methanol zu finden. Die darauffolgenden Versuche unterscheiden sich in der Feedmenge und der Feedzufuhr. Bei Versuchen, die als getrennt gefördert tabelliert sind, ist das Säuregemisch in die Mitte und der Alkohol in den Sumpf der Kolonne zugeführt worden. Bei der Förderung des Feeds mittels Vorreaktor wurde die benötigte Menge an Säuregemisch und Alkohol 16 [h] vor dem Versuchsbeginn in einem Behälter gemischt und bei Raumtemperatur gerührt. Ziel des Versuchs war eine Erhöhung der Umsätze durch die vorzeitige Veresterung vor dem eigentlichen Versuch zu erzielen. Die kombinierte Förderung erfolgte während dem Versuch direkt aus dem Behälter in den Boden der Kolonne. Im Vergleich zu den Veresterungsversuchen mit Methanol wurde die Carbonsäurenveresterung mit Ethanol bei einem Feedstrom von 2 [ml/min] und unterschiedlicher Heizleistung durchgeführt.

Tabelle 3-11: Auflistung der Versuchsparameter der durchgeführten Versuche

Versuch	Alkohol	Feedstrom [ml/min]	Förderung von Feed	Säuregemisch [ml/min]	Alkoholmenge [ml/min]	Heizleistung [W]	Rücklaufver- hältnis
V_1	Methanol	2	Getrennt	1,027	0,973	250	10:1
V_2	Methanol	2	Getrennt	1,027	0,973	250	10:1
V_3	Methanol	2	Getrennt	1,027	0,973	300	10:1
V_4	Methanol	2	Getrennt	1,027	0,973	350	10:1
V_5	Methanol	2	Vorreaktor	-	-	300	10:1
V_6	Methanol	2	Getrennt in den Sumpf	1,027	0,973	300	10:1
V_7	Methanol	4	Getrennt	2,054	1,946	300	10:1
V_8	Methanol	4	Vorreaktor	-	-	300	10:1
V_9	Ethanol (96 [Gew%])	2	Getrennt	0,834	1,166	300	10:1
V_10	Ethanol (96 [Gew%])	2	Getrennt	0,834	1,166	350	10:1

3.5 Versuchsaufbau

In der folgenden Abbildung 3-12 ist das Fließbild der verwendeten Reaktivdestillationsanlage mit der verbauten Mess- und Regeltechnik dargestellt und soll Aufschluss über die einzelnen Komponenten geben.

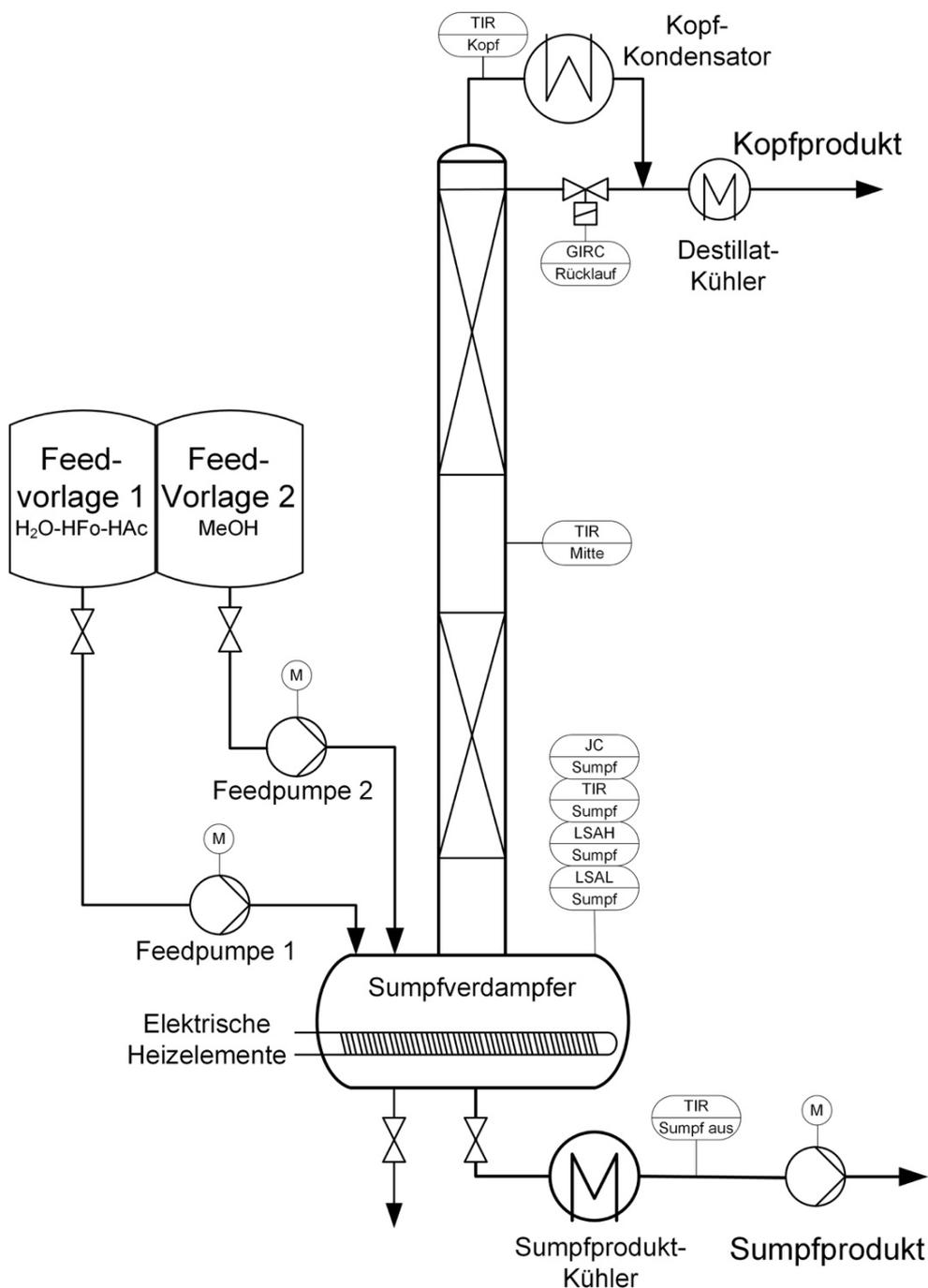


Abbildung 3-12: Fließbild der Rektifikationsanlage

Für eine kontinuierliche Betriebsweise der Anlage wird das zu trennende Carbonsäuregemisch bestehend aus Ameisensäure, Essigsäure und Wasser sowie der Alkohol in den Feedvorlagenbehälter 1 bzw. 2 vorgelegt. Mittels Schlauchquetschpumpe wird der Säurefeed und der Alkohol aus den Vorlagen separat in die Kolonne gefördert. Bei Versuchen, die in der Tabelle 3-11 als „getrennt“ gefördert gelistet sind, wird der Feedstrom der Säure in die Mitte und der Alkoholstrom in den Sumpf der Kolonne zugeführt. Bei Versuchen, die unter „Vorreaktor“ tabelliert sind, erfolgt die Förderung des Feeds aus einem gemeinsamen Behälter in die Mitte der Kolonne. Die Mischung in dem Behälter wurde 16 Stunden vor dem Versuchsbeginn mit der benötigten Menge an Säuregemisch und dem Alkoholverhältnis von 3:1 MeOH:FA befüllt und über Nacht gerührt, wodurch ein Vorreaktor simuliert wurde.

Die Anlage ist eine 2 [m] hohe Füllkörperkolonne (DN 35), die aus einem Sumpfverdampfer, Kolonnenkopf, einem Verstärker- und einer Abtriebssäule besteht. Der Sumpfverdampfer, der die Form eines Kettle-Reboilers aufweist, besitzt ein Fassungsvermögen von ca. 3 [l]. Die Beheizung erfolgt über ein elektrisches Heizelement, welches durch das Prozessleitsystem gesteuert werden kann und eine maximale Heizleistung von 2 [kW] erzielt. Des Weiteren besitzt der Sumpfverdampfer einen eigenen Einfüll- und Entleerungsstutzen, sowie eine Füllstandskontrolle, Temperatur- und Drucksensoren. Das Sumpfprodukt wird über einen Siphon und einen nachgeschalteten Sumpfproduktkühler entnommen. Den mittleren Teil der Rektifikationsanlage bilden die Verstärker- und Abtriebssäule, die aus Borosilikaglas (DN35) mit einem silberverspiegelten Vakuummantel gefertigt ist und aus zwei Teilen besteht. Der untere Teil der Säule hat eine Höhe von 750 [mm] und der obere 600 [mm]. Die Verbindungen zwischen den Abschnitten sind als Kugelschliff-Flanschverbindung ausgeführt. In der Abtriebs- und Verstärkersäule befinden sich die Füllkörper aus Glas (Rasching Ringe) mit einem Durchmesser von 6 [mm], die den Reaktions- sowie Stoffaustausch erhöhen. Die Veresterungsreaktionen finden in dem Packungsbereich der Abtriebssäule und vorwiegend im Sumpf der Kolonne statt. Der oberste Teil der Kolonne bildet der Kolonnenkopf. Er besteht aus einem Kopfkondensator, einem Rücklaufteiler und einem Destillatkühler. Ersteres ist ein aus Glas ausgeführter Rohrwendelwärmetauscher. Der Rücklaufteiler ist ein aus Glas gefertigter Pendeltrichter, dessen Position bzw. Rücklaufverhältnis über das Prozessleitsystem mittels Magnet gesteuert werden kann. Über

den Destillatkühler, welcher als Koaxialwärmetauscher ausgeführt ist, wird das Kopfprodukt weiter gekühlt und in einem gekühlten doppelwandigen Tropftrichter gesammelt. [26]. Um sicher zu stellen, dass leichtflüchtige Komponenten, wie z.B.: Methylformiat, vollständig kondensieren, wird der Kopfkondensator und der Destillatkühler auf 5 [°C] eingestellt. Mit Hilfe des Prozessleitsystems werden die Temperaturverläufe im Sumpf, Mitte und Kopf sekundlich dargestellt und aufgezeichnet.

3.6 Versuchsdurchführung

Zu Beginn einer Versuchswoche muss der Sumpfverdampfer mit der sogenannten Sumpfvorlage befüllt werden. Diese Vorlage ist ein gekühltes Gemisch aus den zu trennenden Carbonsäuren, Estern und Alkohol welches durch frühere Destillationen annähernd den Gleichgewichtszustand eingenommen hat. Ältere Versuche zeigten, dass die Verwendung einer vorreagierten Sumpfvorlage von Vorteil ist, da der Gleichgewichtszustand schneller erreicht wird. Der Sumpfbehälter wird bis zu einer gewissen Spiegelhöhe befüllt (1,2 [l]) und konstant gehalten. Das Säuregemisch und der Alkohol werden in den Vorratsbehälter vorgelegt. Anschließend erfolgen die tägliche Kalibrierung der Schlauchquetschpumpe mittels linearer Regression und das Einstellen des Volumenstromes der Feedschläuche. Parallel dazu werden die Kryostaten für den Kopfkondensator und Sumpfkühler sowie den Produktkühler eingeschalten und auf ihre Betriebstemperaturen von 5 [°C] gebracht. Der Feedvorwärmer wird auf eine Temperatur von 50 [°C] gebracht.

Anschließend wird das Prozessleitsystem gestartet, mit der die Kolonne angesteuert werden kann. Mit dem Programm lassen sich die Heizleistung und das Rücklaufverhältnis einstellen und steuern. Des Weiteren werden Informationen über die Temperaturen im Sumpf, Mitte und Kopf der Kolonne, sowie die der Kryostaten dargestellt und aufgezeichnet.

Sobald alle oben genannten Geräte hochgefahren und bereit sind, kann mit der Inbetriebnahme der Anlage gestartet werden. Hierzu wird im Prozessleitsystem die gewünschte Heizleistung und totaler Rücklauf eingestellt. Die Heizstäbe im Sumpf erwärmen das Vorlagengemisch solange, bis sich der erste Dampf bildet. Der aufwärtsströmende Dampf erwärmt auf seinem Weg sprunghaft zuerst die Mitte und anschließend den Kopf der Kolonne. Auf diesem Weg kondensiert der Dampf immer wieder aus und

verdampft in den wärmeren unteren Regionen. Die Temperaturverläufe an unterschiedlichen Höhen können im Computerprogramm mitverfolgt werden. Sobald die Temperaturen im Sumpf, in der Mitte der Kolonne und im Kopf um einen konstanten Wert schwanken, kann der Versuch gestartet werden.

Die gewünschten Feedströme werden an der Pumpe eingestellt und eingeschalten. Das Rücklaufverhältnis wird auf 10:1 eingestellt. Der in die Anlage geförderte Alkohol beginnt im Sumpf der Kolonne zu verdampfen, steigt nach oben und beginnt mit dem herabfließenden Säurestrom zu reagieren. Alkohol und Ester steigen aufgrund der geringeren Siedepunkte weiter nach oben in der Kolonne, bis sie am Kopf als Destillatprodukt aufgefangen und gekühlt werden. Das reaktive Sumpfprodukt wird mittels Schlauchquetschpumpe aus dem System gepumpt und in einer gekühlten Flasche gesammelt. Dabei soll sich der Flüssigkeitsstand des Gemisches im Sumpf der Kolonne nicht verändern. Nach dem Beginn des Versuchs sind nach jeder vollen Stunde folgende Aufgaben durchzuführen.

- Entleeren des Destillat- sowie Sumpfproduktbehälters in ein Gefäß, welches sofort verschlossen und anschließend gewogen wird.
- Von jedem Produkt werden Proben entnommen und in GC-Vials pipettiert, verschlossen und kühl gelagert. Die reaktiven Sumpfproben werden sofort im Gaschromatographen analysiert.

Sobald die Produktströme und die Zusammensetzungen von Kopf und Sumpf von zwei aufeinanderfolgenden Tagen übereinstimmen, war ein stationärer Betriebszustand erreicht.

Am Ende eines Versuchstages wird die Anlage heruntergefahren. Es werden die Heizelemente ausgeschaltet, das Rücklaufverhältnis auf totalen Rücklauf gestellt, die Kryostaten ausgeschaltet und die Temperaturlaufzeichnung gestoppt. Damit die Sumpfvorlage an Wochenenden nicht weiterreagiert, wird am Ende einer Woche die Sumpfvorlage in einen Behälter gefüllt und in einen Kühlschrank gestellt, wodurch sich die Gleichgewichtsreaktion verlangsamt. In der nächsten Versuchswoche konnte das kühlgestellte Gemisch wieder als Sumpfvorlage für die nächste Versuchsreihe verwendet werden.

3.7 Analytik

Die Analyse der Sumpf- und Kopfproben erfolgte durch einen Gaschromatographen (GC) SHIMADZU Plus 2010, welcher zwei parallel geschaltete Detektoren besitzt. Als Detektor wurde ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), der die Wärmeleitfähigkeit der zu messenden Probe mit einer Referenzgasphase vergleicht und zum anderen ein Flammenionisationsdetektor (FID), welcher die Messproben thermisch ionisiert und anschließend ihre elektrische Leitfähigkeit misst, verwendet. Aufgrund der höheren Messgenauigkeit des FIDs werden die Komponenten Essigsäure, Methanol, Methylacetat, Methylformiat, Ethanol, Ethylacetat und Ethylformiat mit diesem Detektor analysiert. Ameisensäure und Wasser werden mittels WLD ausgewertet, da die Analyse über den FID nicht möglich ist. In der Tabelle 3-12 sind die wichtigsten Daten und das Temperaturprogramm der Analysemethode aufgelistet

Tabelle 3-12: GC-Daten und Temperaturprogramm des Ofenprogrammes

Säule	CP-Wax 57CB Länge 50 [m] Innerer Durchmesser 0,32 [mm] Schichtdicke 20 [µm]		
Trägergas	Helium		
Detektoren	FID bei 250 [°C] WLD bei 250 [°C], 70 [mA]		
Probentemperatur	5 [°C]		
Injektionstemperatur	240 [°C]		
Temperaturprogramm im Ofen	Aufheizrate [°C/min]	Temperatur [°C]	Haltezeit [min]
	-	50	3
	8	200	4

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Auftrennung des ternären Systems Essigsäure/Ameisensäure/Wasser, welches neben einem binären Hochsiedeazeotrop zwischen Ameisensäure und Wasser auch ein ternäres Sattelpunktazeotrop aufweist mittels Reaktivdestillation untersucht. Das Gemisch wird in einer Rektifikationskolonne mit Alkohol versetzt, wodurch Veresterungsreaktionen stattfinden. Die gebildeten Ester, welche die Produkte der Gleichgewichtsreaktionen darstellen, besitzen niedrigere Siedepunkte als die Edukte und können am Kopf der Kolonne abgezogen werden. In weiterer Folge verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktionen auf die Seite der Produkte und die Carbonsäuren werden aus ihrer Ausgangsmischung entfernt. Bis zum Erreichen des stationären Zustandes dauert es die dreifache Verweilzeit. Für alle Versuchsreihen wird das gleiche molare Verhältnis, Methanol zur Ameisensäure von 3:1 gewählt. Um einen höchstmöglichen Umsatz zu erzielen, wird die Feedmenge, Förderweise und Heizleistung variiert. Eine detaillierte Auflistung der einzelnen Versuchsparameter sind in der Tabelle 3-11 dargestellt. Das folgende Kapitel befasst sich mit der Gegenüberstellung und ausführlichen Diskussion der einzelnen Versuche.

Die größte Schwierigkeit bei der Durchführung der Versuchsreihen bestand darin für konstante Bedingungen zu sorgen. Obwohl die Schlauchquetschpumpe täglich neu kalibriert wurde, änderte sich oftmals die Fördermenge während des Versuch. Durch die tägliche Kontrolle der Pumpeneinstellung wurde diese Fehlerquelle weitgehend minimiert.

4.1 Gegenüberstellung verschiedener Betriebsweisen

Für die Gewährleistung einer repräsentativen Versuchsdurchführung wurden zwei Versuche mit gleichen Parametern, aber mit unterschiedlicher Betriebsweise durchgeführt. Während beim Langzeitversuch (V_1) die Kolonne durchgehend bis zum Erreichen des stationären Zustandes in Betrieb war, wurde ein weiterer Versuch (V_2) unter Tags für ca. 8 Stunden über mehrere Tage lang gefahren. Dabei muss die Kolonne an jedem Tag neu gestartet werden. Der Gleichgewichtszustand wird über mehrere Tage angenähert. Am Ende des Versuchstages nimmt das Gemisch einen neuen Gleichgewichtszustand ein und reagiert über Nacht weiter. Als Folge weist die Mischung nach jeder Nacht eine leicht veränderte Zusammensetzung auf. Ziel der beiden Versuche

ist die Überprüfung der Übereinstimmung der Zusammensetzungen sowie Produktströme, um repräsentative Ergebnisse durch beide Betriebsweisen erhalten zu können.

4.1.1 Verläufe der Sumpf- und Kopfzusammensetzungen

In der folgenden Abbildung 4-1 und Abbildung 4-2 sind die Verläufe von Sumpf- bzw. Kopfzusammensetzung des Langzeitversuches über die gesamte Versuchsdauer dargestellt. Um einen stationären Betrieb gewährleisten zu können, wurde die Reaktivdestillationskolonne durchgehend 45 [h] lang gefahren.

In den ersten Stunden nach Versuchsbeginn zeigen Sumpf- und Kopfzusammensetzung die größten Konzentrationsveränderungen, da sich das Gemisch auf die festgelegten Betriebsparameter und den einströmenden Feed einstellt. Das Gleichgewicht der beiden Veresterungsreaktionen verlagert sich in der Sumpfvorlage auf die Seite der Produkte wodurch sich Ester bilden und verdampfen. Sobald die Zusammensetzung im Sumpf der Kolonne keine nennenswerten Veränderungen mehr aufweist, nähert sich das Gemisch dem stationären Betrieb. Ausgehend von der anfänglichen Vorlagenkonzentration nimmt Wasser den größten Anteil im Gemisch ein, da es sich um eine durch beide Veresterungsreaktionen gebildete Komponente handelt und zugleich einen hohen Siedepunkt aufweist. Nicht verbrauchte Säuren verbleiben aufgrund ihrer hohen Siedepunkte ebenso im Sumpf der Kolonne. Im Laufe des Versuchs verringert sich zunächst der Anteil an Wasser, wobei sich die Mengen von Methanol, Essigsäure und Methylacetat erhöhen. Nach insgesamt 20 Betriebsstunden verändert sich die Zusammensetzung nicht mehr und es kann davon ausgegangen werden, dass sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat.

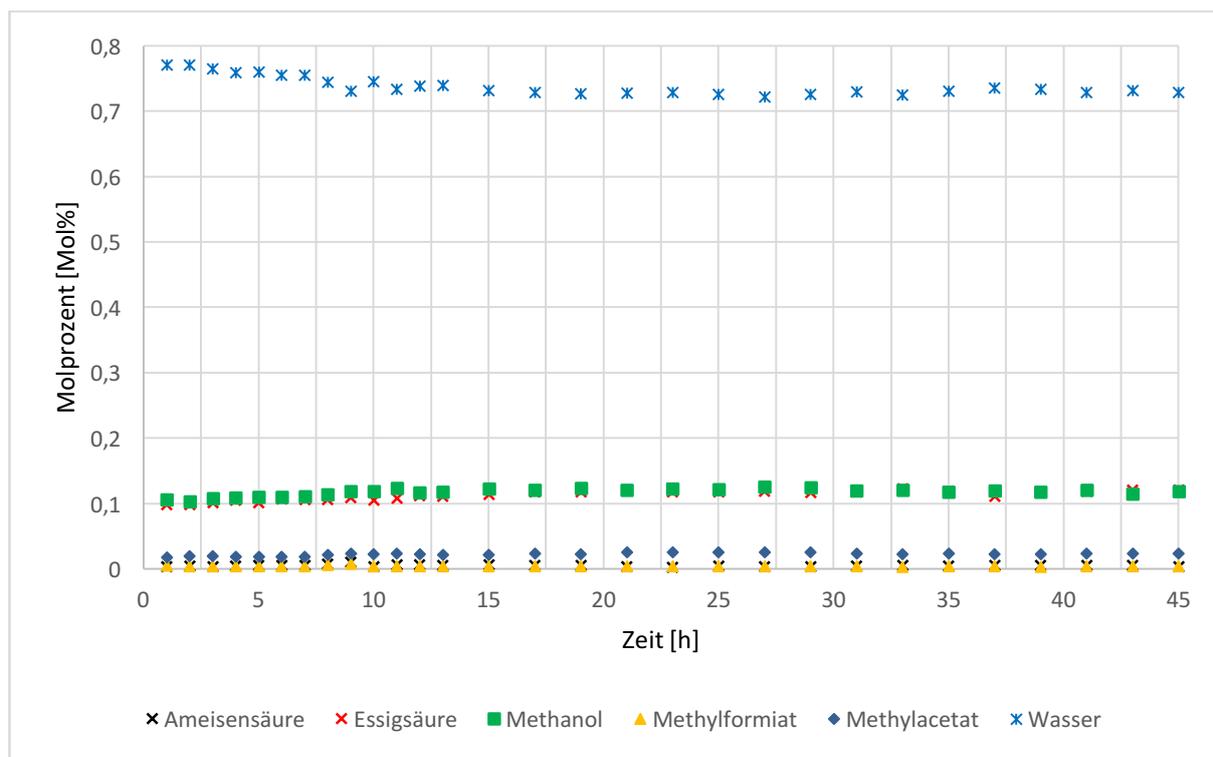


Abbildung 4-1: Langzeitversuch: Verlauf der Sumpfzusammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck; Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA von 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

Am Kopf der Kolonne zeigen sich größere Konzentrationsänderungen während dem Versuch als im Sumpf. Trotz niedrigen Temperaturen am Kopf und der bestehenden Azeotrope reichert sich Methylformiat, Methylacetat und Methanol im Kopf an. Methylformiat bricht das Azeotrop Methylacetat/Wasser und schleppt Methylacetat an den Kopf der Kolonne. Das Azeotrop Methanol/Methylacetat kann nur bei genügend vorhandenen Methylformiat getrennt werden.

Durch die Verschiebung des Gleichgewichts im Sumpf der Kolonne starten beide Veresterungsreaktionen, wodurch die Konzentrationen von Methylformiat und Methylacetat in den ersten Stunden nach Versuchsbeginn einer großen Schwankung ausgesetzt sind. In der Versuchsstunde 8 und 9 wurde die Lüftung nahe der Versuchsanlage umgestellt, wodurch sich der Sumpf um mehrere Grad Celsius abkühlte. Als Folge darauf ist im Destillat eine Verringerung von Methylacetat und gleichzeitig eine Erhöhung von Methylformiat festzustellen. Dies rührt daher, dass im abgekühlten System Methylacetat nicht mehr zur Gänze an den Kopf der Kolonne getragen wird, da es

einen höheren Siedepunkt aufweist als Methylformiat. Durch die Bildung eines Azeotrops zwischen Methylacetat und Wasser lassen sich in dieser Zeitspanne kleine Konzentrationen von Wasser im Kopf detektieren. Nachdem die Lüftung wieder richtig eingestellt wurde, normalisierte sich die Zusammensetzung und die Schwankungen legten sich. Die Zusammensetzungen im Bereich der 20sten Versuchsstunde zeigen den Einfluss der Umgebungstemperatur. Diese Proben wurden in der Nacht bzw. in den frühen Morgenstunden gezogen. Es ist zu sehen, dass durch die tieferen Außentemperaturen besonders die Konzentration von Methylacetat aufgrund der langsamer werdenden Essigsäureveresterung absinkt. In den darauffolgenden Proben steigt die Konzentration von Methylacetat wieder an. Ab der siebenundzwanzigsten Versuchsstunde gibt es keine nennenswerten Veränderungen der Zusammensetzung und es kann von einem stationären Betrieb ausgegangen werden.

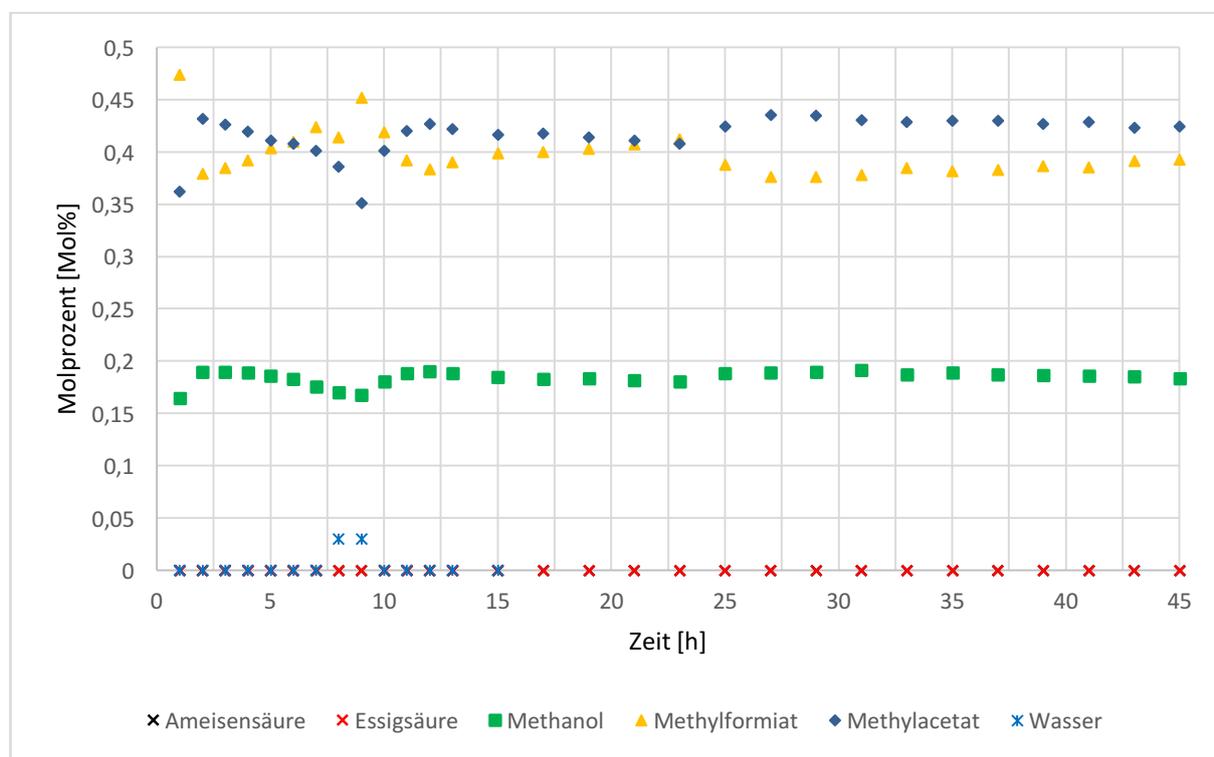


Abbildung 4-2: Langzeitversuch: Verlauf der Kopfzusammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA von 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

Im Vergleich zum Langzeitversuch wurde ein weiterer Versuch (V_2) mit gleichen Versuchsparametern für ungefähr 8 Stunden am Tag über mehrere Tage gefahren, bis sich die Konzentrationen nicht mehr verändern und sich ein Gleichgewicht einstellt.

Ziel des Versuchs ist die Überprüfung der Übereinstimmung der Zusammensetzungen und Mengen mit denen des Langzeitversuchs, damit eine repräsentative Versuchsdurchführung für alle darauffolgenden Versuche gewährleistet ist. An jedem Versuchstag werden insgesamt 7 Proben von Sumpf und Kopf gezogen und mittels Gaschromatographen ausgewertet. In der Abbildung 4-3 und Abbildung 4-4 sind die Verläufe der letzten drei Versuchstage als Molprozent dargestellt.

Es ist zu sehen, dass das Gemisch nach jeder Nacht eine leicht veränderte Konzentration aufweist. Die Anlage wird am Ende jeden Versuchstages heruntergefahren, wodurch der Sumpf abkühlt. Das Gemisch reagiert über Nacht weiter und leichtflüchtige Komponenten gehen zum Teil verloren und das Gemisch nimmt dadurch einen neuen Gleichgewichtszustand ein. Die Konditionierung der Mischung auf diese Betriebsweise nimmt mehr Zeit und Chemikalien in Anspruch als beim Langzeitversuch und dauert ungefähr vier Versuchstage, was ungefähr 32 Versuchsstunden entspricht. Die Proben des Sumpfes zeigen, dass die Wasserkonzentration, ausgehend von der anfänglichen Vorlagenzusammensetzung im Laufe der Versuchstage sinkt. Gleichzeitig erhöht sich der Anteil an Methanol und Methylacetat. Sobald die Konzentrationen der letzten zwei Proben von Sumpf und Destillat an zwei hintereinander folgenden Tagen übereinstimmen, kann davon ausgegangen werden, dass das System den stationären Betrieb erreicht hat. Es ist erkennbar, dass sich mit fortschreitender Versuchsdauer die Konzentrationsverläufe annähern.

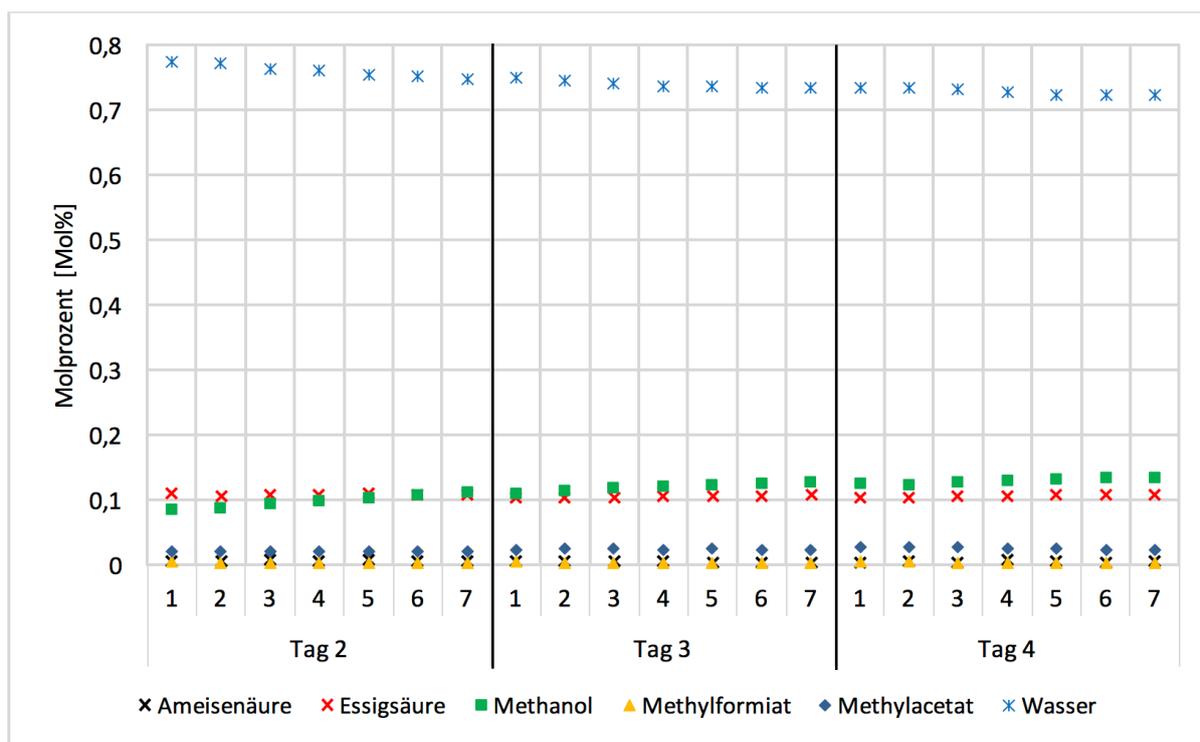


Abbildung 4-3: Tageweiser Betrieb: Verlauf der Sumpfzusammensetzung über die Versuchstage bei Umgebungsdruck, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

Der Kopf der Kolonne ist größeren Konzentrationsschwankungen ausgesetzt und reagiert sensibler auf Temperatur- oder Feedveränderungen. Da das Gemisch über Nacht ohne Produktentnahme weiterreagiert, bilden sich bis zum nächsten Versuchstag größere Mengen Methylformiat und kleinere an Methylacetat. Das überschüssige Methylformiat wird dann in den ersten Versuchsstunden im Destillat abgetrennt. In diesem Zeitraum weist der Kopf der Kolonne tiefere Temperaturen auf bis sich ein Gleichgewicht eingestellt. Wie beim Sumpf ist zu sehen, dass die Proben 6 und 7 am Tag 3 mit den gleichen Proben am Tag 4 gut übereinstimmen.

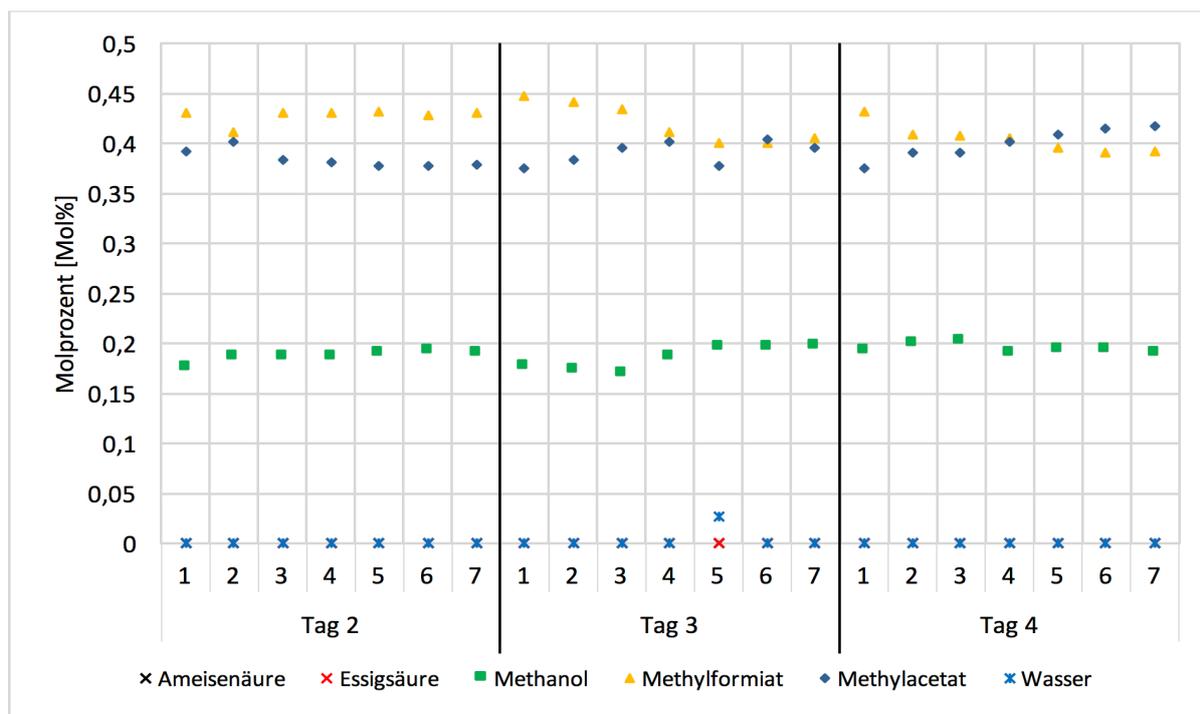


Abbildung 4-4: tageweiser Betrieb: Verlauf der Kopffzusammensetzung über die Versuchstage bei Umgebungsdruck, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

4.1.2 Vergleich der Sumpf- und Kopffzusammensetzung

In der Abbildung 4-5 und Abbildung 4-6 sind die Sumpf- und Kopffzusammensetzungen des Langzeitversuchs und des Versuchs mit der Betriebsweise am Tag gemeinsam mit der Feedzusammensetzung dargestellt. Die Molzusammensetzung besteht aus den Mittelwerten der letzten 10 Proben vom Langzeitversuch und der jeweils letzten zwei Proben der vergangenen zwei Tage bei der Betriebsweise am Tag.

Die Ergebnisse der Versuche zeigen im Sumpf nahezu identische Ergebnisse. Die Konzentrationen von Essigsäure und Methanol weichen um maximal 1 [Mol%] voneinander ab. Dies kann auf Förderfehler der Schlauchquetschpumpe, Analysenfehler des Gaschromatographen oder minimale Temperaturunterschiede zurückgeführt werden und ist vernachlässigbar. Der Wasseranteil ist mit 73 [Mol%] im Vergleich zu den anderen Komponenten am höchsten, gefolgt von Methanol mit 12 [Mol%], Essigsäure mit 12 [Mol%] und Methylacetat mit 3 [Mol%]. Im Vergleich zur Essigsäure weist die Ameisensäure im Feedstrom eine geringere Konzentration auf und besitzt eine schnel-

lere Reaktionsgeschwindigkeit. Folglich wird Ameisensäure vollständig zu Methylformiat verestert und verdampft anschließend aufgrund des niedrigen Siedepunktes. Eine Erhöhung der Heizleistung würde zur vollständigen Abtrennung der leichtsiedenden Komponenten führen.

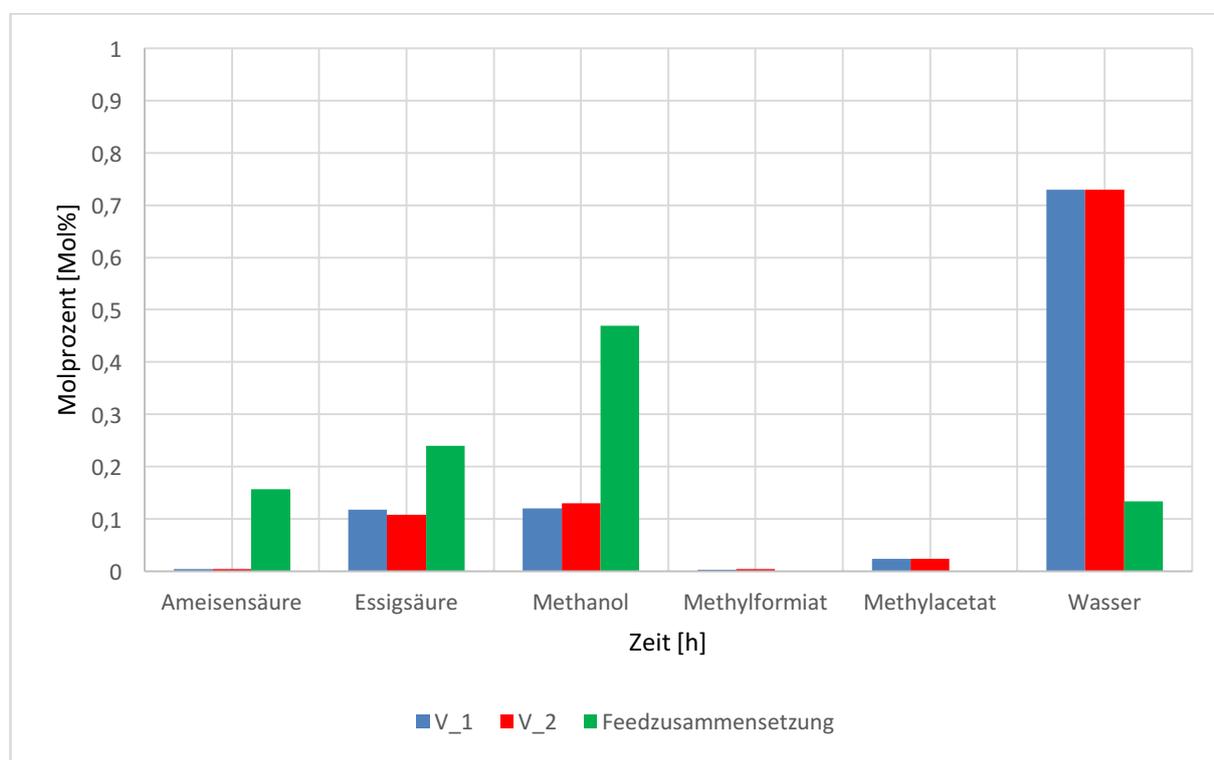


Abbildung 4-5: Vergleich der Sumpfzusammensetzung in Molprozent der letzten 10 Proben von V_1 und der jeweils letzten zwei Proben der letzten zwei Tage von V_2, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

Der Vergleich der Zusammensetzungen am Kopf der Kolonne zeigt größere Konzentrationsunterschiede, die jedoch unter 2 [Mol%] liegen und daher vernachlässigbar sind. Bei der Betriebsweise am Tag ist der Methanolanteil sowohl im Sumpf als auch im Kopf der Kolonne höher als beim Langzeitversuch. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass sich die Fördermenge der Schlauchquetschpumpe in einer der beiden Versuche verändert hat. Das Destillat besteht aus 42 [Mol%] Methylacetat, 39 [Mol%] Methylformiat und 19 [Mol%] Methanol. Eine niedrigere Heizleistung würde die Konzentration an den leichtsiedenden Estern gegenüber dem Methanol erhöhen. Essigsäure, Ameisensäure und Wasser lassen sich aufgrund ihrer hohen Siedepunkte nicht im Kopfstrom finden.

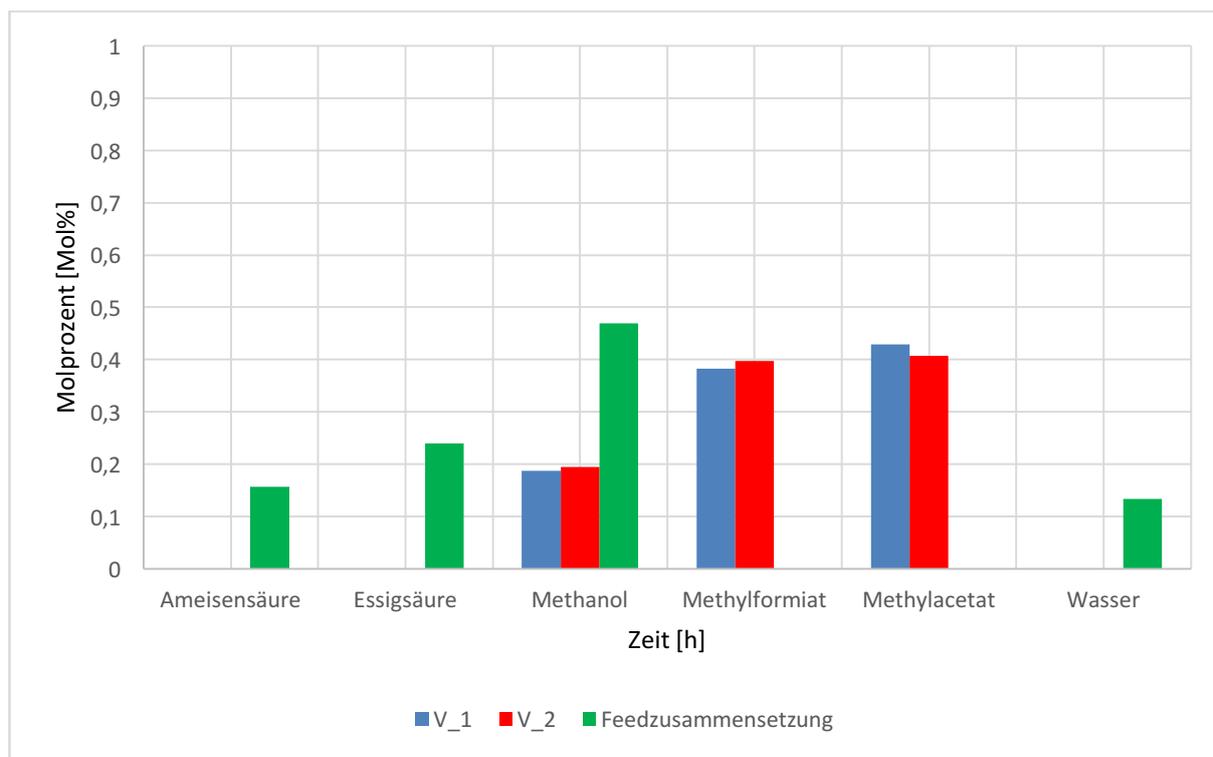


Abbildung 4-6: Vergleich der Kopfzusammensetzung in Molprozent der letzten 10 Proben von V_1 und der jeweils letzten zwei Proben der letzten zwei Tage von V_2, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

In der Tabelle 4-1 sind die Standardabweichungen der Sumpf- und Kopfkonzentrationen der beiden Versuche in Prozent dargestellt. Die Standardabweichung gibt an, wie weit die einzelnen Messwerte von ihrem Mittelwert abweichen. Es ist zu sehen, dass ein Großteil der Komponenten im Sumpf als auch im Kopf gut übereinstimmen. Im Sumpf weichen die Konzentrationen von Essigsäure und Methanol bzw. im Kopf die von Methylformiat und Methylacetat stärker voneinander ab. Dies ist auf Verluste durch Messfehler, die Probenahme oder die Flüchtigkeit der Ester und des Alkohols zurückzuführen. Die Standardabweichung zeigt eine gute Reproduzierbarkeit der beiden Betriebspunkte.

Tabelle 4-1: Standardabweichung des Langzeitversuchs und tageweisen Betriebes, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

Komponente	Standardabweichung der Sumpfkonzentrationen in [%]	Standardabweichung der Kopfkonzentrationen in [%]
Ameisensäure	0,0265	0,0000
Essigsäure	0,7621	0,0000
Methanol	0,7320	0,5494
Methylformiat	0,0173	0,9622
Methylacetat	0,0003	1,5116
Wasser	0,0129	0,0000

4.1.3 Temperaturvergleich

In der folgenden Tabelle 4-2 ist der Temperaturvergleich des Langzeitversuchs und des Versuchs mit der Betriebsweise für mehrere Stunden am Tag zu sehen. Hierzu werden die Temperaturwerte im stationären Bereich gemittelt.

Auch die Temperaturen bestätigen die Übereinstimmung der Versuchsdurchführungen. Es lassen sich in jedem Abschnitt minimale Temperaturunterschiede von knapp über 1 [°C] erkennen. Da beim Langzeitversuch die Schlauchquetschpumpe nur einmal vor dem Versuchsbeginn neu kalibriert wurde, besteht der Verdacht, dass sich während der langen Versuchszeit die Fördermengen der Pumpe verändert haben könnten. Durch den verringerten Förderstrom erhöhen sich die Temperaturen im Sumpf auf 82,35 [°C] und im Kopf auf 45,06 [°C]. Bei dem täglich neu gestarteten Versuch weist der Sumpf eine Temperatur von 81,28 [°C] und der Kopf 44,49 [°C] auf.

Tabelle 4-2: Temperaturvergleich in der Kolonne des Langzeitversuchs und tageweisen Betriebes, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

	Sumpf [°C]	Mitte [°C]	Kopf [°C]
Langzeitversuch	82,35	53,43	45,06
Betriebsweise nur am Tag	81,28	52,66	44,49

4.1.4 Stoffmengenbilanz

In diesem Abschnitt soll auf die Molbilanz eingegangen werden. Für die aufgeschlüsselten Werte in der Tabelle 4-3 werden die Ergebnisse der letzten 10 Proben des Langzeitversuchs gemittelt. Für die Tabelle 4-4 werden die Ergebnisse der letzten zwei Proben der letzten zwei Tage gemittelt. In der Molbilanz sind die Mengen der eintretenden bzw. austretenden Ströme den jeweiligen Komponenten zugeordnet. Aufgrund der Veresterungsreaktionen sollte die umgesetzte Menge Ameisensäure bzw. Essigsäure mit den gebildeten Mengen an Methylformiat bzw. Methylacetat übereinstimmen. Die Summe der verbrauchten Mengen an Säuren entspricht der umgesetzten Menge an Methanol bzw. gebildeten Menge an Wasser.

Die Fehlerberechnung erfolgt aus der Differenz des eintretenden Stromes und der beiden austretenden Ströme im Sumpf bzw. Kopf. Sie sind positiv, da mehr Masse hinein- als hinausfließt. Es ist wichtig zu erwähnen, dass in beiden Tabellen die Mengen an umgesetzter Ameisensäure bzw. Essigsäure von den gebildeten Mengen an Methylformiat bzw. Methylacetat abweichen. Beim austretenden Produktstrom am Sumpf der Kolonne lassen sich genauso größere Unterschiede erkennen. Das Sumpfprodukt wird mittels Schlauchquetschpumpe aus dem System gepumpt, wobei der Flüssigkeitsstand des Gemisches im Sumpf der Kolonne auf 1,2 [l] konstant gehalten wird. Beim Langzeitversuch wurde die Pumpenleistung zu gering eingestellt, wodurch sich auch größere Verluste bildeten. Der berechnete Fehler bei der Betriebsweise nur am Tag ist geringer, da der Produktstrom im Sumpf größer ist. Die Werte im Kopf passen bei beiden Versuchen zusammen, wobei der Methylformiatstrom beim Langzeitversuch kleiner ist. Werden die Umsätze miteinander verglichen, ist zu sehen, dass der Umsatz

der Essigsäure zwar um fast 1 [%] abweicht und bei rund 72 [%] liegt, was jedoch auf den reduzierten Sumpfproduktstrom beim Langzeitversuch zurückzuführen ist. Die Umsätze der Ameisensäure liegen bei 98 [%] und sind bei beiden Versuchen ident.

Tabelle 4-3: Stoffmengenbilanz des Langzeitversuchs, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

Komponente	Eintretender Strom [mol/h]	Austretender Strom – Sumpf [mol/h]	Austretender Strom – Kopf [mol/h]	Umsatz [%]
Ameisensäure	0,48	0,01	0,00	98,32
Essigsäure	0,74	0,20	0,00	72,48
Methanol	1,44	0,21	0,20	
Methylformiat	0,00	0,01	0,40	
Methylacetat	0,00	0,04	0,45	
Wasser	0,41	1,25	0,00	
Summe	3,07	1,71	1,05	

$$\Delta \dot{n} = \dot{n}_{ein} - (\dot{n}_{aus_{Sumpf}} + \dot{n}_{aus_{Kopf}}) = 3,07 - (1,71 + 1,05) = 0,3 \left[\frac{mol}{h} \right]$$

Berechneter Fehler: 9,93 [%]

Tabelle 4-4: Stoffmengenbilanz des tageweisen Betriebs, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

Komponente	Eintretender Strom	Austretender Strom - Sumpf	Austretender Strom - Kopf	Umsatz [%]
Ameisensäure	0,48	0,01	0,00	97,93
Essigsäure	0,74	0,21	0,00	71,57
Methanol	1,44	0,26	0,21	
Methylformiat	0,00	0,01	0,44	
Methylacetat	0,00	0,05	0,45	
Wasser	0,41	1,42	0,00	
Summe	3,07	1,95	1,10	

$$\Delta \dot{n} = \dot{n}_{ein} - (\dot{n}_{aus_{Sumpf}} + \dot{n}_{aus_{Kopf}}) = 3,07 - (1,95 + 1,1) = 0,02 \left[\frac{mol}{h} \right]$$

Berechneter Fehler: 0,57 [%]

Die Berechnung der Ergebnisse in der Abbildung 4-7 und Abbildung 4-8 basieren auf den umgesetzten Mengen an Ameisensäure und Essigsäure. Die umgesetzte Menge SOLL ist in diesem Fall gleich der Umgesetzten Menge IST. Alle Werte der anderen Komponenten wurden auf Basis dieser Annahmen berechnet. Balken mit negativen Werten im Diagramm stellen die Edukte und mit positiven die Produkte der Veresterungsreaktionen dar.

In der Abbildung 4-7 ist zu sehen, dass sowohl die flüchtigen Komponenten, als auch Wasser von Verlusten betroffen sind. Insgesamt gehen 0,3 [mol/h] verloren. Davon sind 0,03 [mol/h] Methanol, 0,06 [mol/h] Methylformiat, 0,04 [mol/h] Methylacetat und 0,17 [mol/h] Wasser. Für Methanol muss mindestens die Menge an umgesetzter Menge SOLL verbraucht werden, um in weiterer Folge die Ester bzw. Wasser bilden zu können. Im realen Fall zeigt die umgesetzte Menge IST sogar einen höheren Verbrauch. Für das entstehende Methylacetat und Methylformiat sind die entstandenen Mengen geringer als der Umsatz soll. Die Verluste aller Komponenten deuten darauf hin, dass Komponenten in kleinen Teilen direkt aus der Anlage entweichen können. Da Wasser jedoch einen hohen Siedepunkt und zusätzlich die größten Verluste aufweist, muss es eine weitere Fehlerquelle geben. Das gesamte Wasser verlässt das

System als Sumpfprodukt. Das bedeutet, dass Verluste durch die Sumpfproduktentnahme oder bei der Auswertung mittels Gaschromatographen entstanden sind, bei der die Detektion von Wasser einer größeren Messungenauigkeit unterliegen kann.

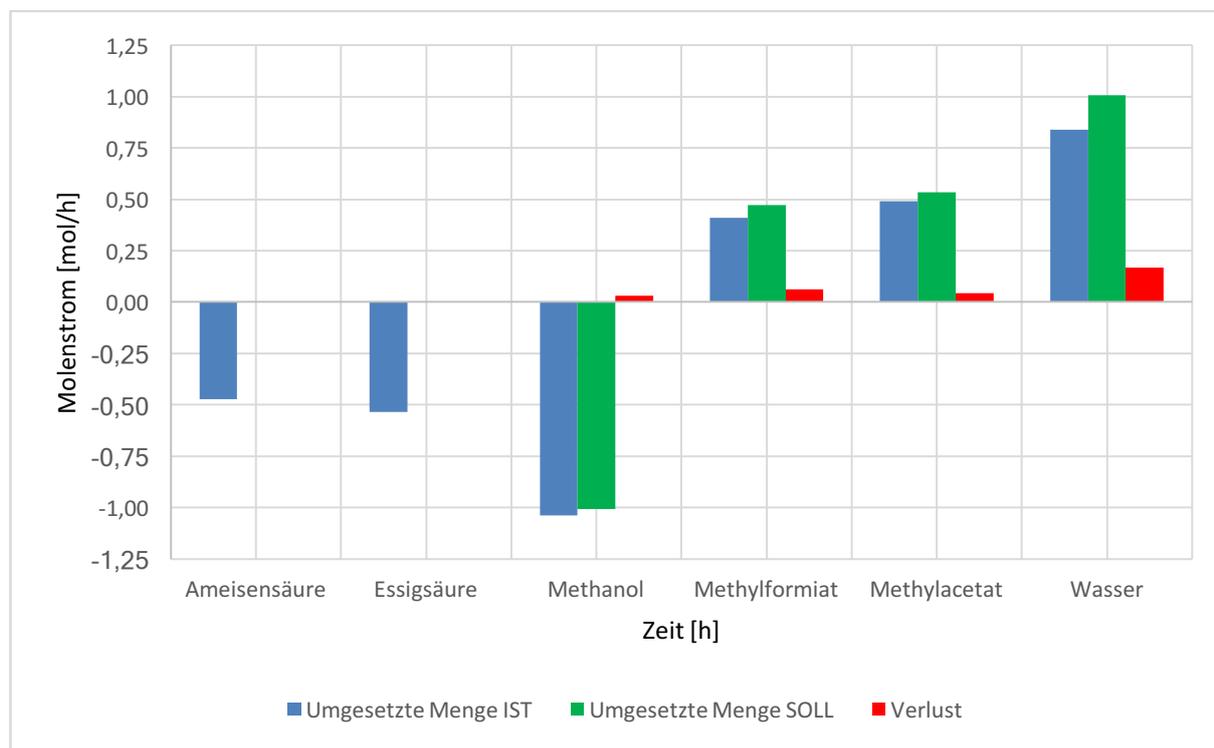


Abbildung 4-7: Molbilanz des Langzeitversuchs, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

In der dargestellten Abbildung 4-8 sind geringere Verluste als beim Langzeitversuch zu erkennen. Insgesamt gehen 0,03 [mol/h] Methylformiat und 0,03 [mol/h] Methylacetat verloren. Für diesen Versuch wurde der Sumpfproduktstrom zu hoch gewählt, da von Methanol die umgesetzte Menge IST (0,97 [mol/h]) einen geringeren Verbrauch aufweist als die umgesetzte Menge SOLL. Bei Wasser mit 1,01 [mol/h] lässt sich das gleiche Verhalten beobachten. Es handelt sich um eine durch Veresterung gebildete Komponente, bei der die umgesetzte Menge IST größer als die umgesetzte Menge SOLL ist. Das würde bedeuten, dass weniger Methanol für die Veresterung verbraucht wurde als notwendig bzw. sich mehr Wasser gebildet hätte als es möglich ist. Die Verluste von Methylformiat und Methylacetat lassen sich über die Flüchtigkeit und der zur Umgebung offenen Anlage erklären. Zum anderen könnten auch Ameisensäure und Essigsäure von Verlusten betroffen sein, die jedoch durch die Annahme vollständiger Veresterung der Säuren im Diagramm nicht berücksichtigt werden.

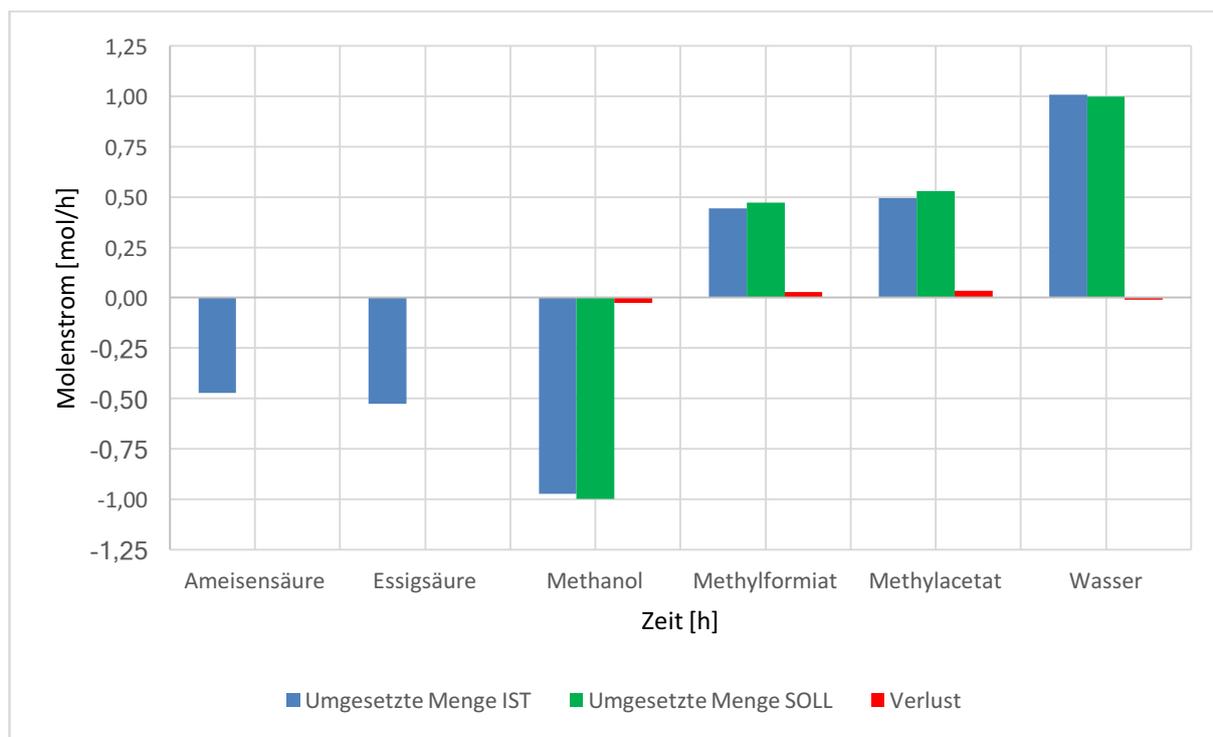


Abbildung 4-8: Molbilanz des tageweisen Betriebs, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

4.2 Gegenüberstellung verschiedener Heizleistungen

Im vorigen Unterkapitel wurde gezeigt, dass mit der Betriebsweise am Tag für eine gewisse Stundenanzahl vergleichbare Ergebnisse wie mit einem Langzeitversuch erhalten werden können. Alle weiteren Versuche werden im tageweisen Betrieb durchgeführt. Im nächsten Schritt wurden Versuche bei unterschiedlicher Heizleistung durchgeführt, um die Auswirkungen auf die Esterausbeute sichtbar zu machen. Die Versuche mit einer Heizleistung von 250 [W] (V_2), mit 300 [W] (V_3) und mit 350 [W] (V_4) werden im folgenden Abschnitt miteinander verglichen und diskutiert. Die Förderung des Säuregemischs erfolgte in die Mitte bzw. des Alkoholfeeds in den Sumpf der Kolonne.

4.2.1 Vergleich der Sumpf- und Kopfbzusammensetzung

In der Abbildung 4-9 und Abbildung 4-10 sind die Sumpf- und Kopfbzusammensetzungen der Versuche mit 250 [W], 300 [W] und 350 [W] gemeinsam mit der Feedzusammensetzung dargestellt. Hierzu werden die Molanteile der letzten zwei Proben der letzten zwei Versuchstage gemittelt.

Die Sumpfzusammensetzungen in Abbildung 4-9 zeigen untereinander große Konzentrationsunterschiede. Bei 250 [W] kann trotz der geringen Heizleistung die Ameisensäure bis auf 0,5 [Mol%] zu Methylformiat verestert werden. Durch den niedrigen Siedepunkt des Esters wird er anschließend vollständig aus dem Sumpf verdampft, wodurch keine der beiden Komponenten mehr im Sumpf nachzuweisen ist. Die Essigsäure verestert aufgrund ihrer langsamen Reaktionsgeschwindigkeit nicht vollständig zu Methylacetat und bleibt mit 11,85 [Mol%] im Gemisch zurück. Das gebildete Methylacetat sowie unverbrauchtes Methanol haben eine Konzentration von 2,37 [Mol%] bzw. 12,01 [Mol%]. Die Heizleistung reicht demnach nicht aus, um alle flüchtigen Komponenten vollständig zu verdampfen. Wasser nimmt den größten Anteil mit 72,9 [Mol%] im Gemisch ein.

Bei einer Heizleistung von 300 [W] ist weder Ameisensäure noch Methylformiat im Sumpf vorhanden. Die Säure wird zur Gänze verestert und der Ester anschließend verdampft. Im Vergleich zu 250 [W] hat sich die Konzentration an Essigsäure verringert, da sich die Veresterungsgeschwindigkeit durch die höhere Temperatur im Sumpf und die vollständige Abtrennung von Methylacetat beschleunigt und mehr Ester gebildet wird. In diesem Versuch reicht die Heizleistung aus, um einerseits Methylacetat aus dem Sumpf zu verdampfen und andererseits die Konzentration von Methanol durch erhöhte Veresterung und Verdampfung auf 4,51 [Mol%] zu reduzieren. Den größten Anteil nimmt Wasser mit 88,09 [Mol%] ein.

Bei einer Heizleistung von 350 [W] ist zu sehen, dass erstmals eine geringe Ameisensäurekonzentration von 1,31 [Mol%] im Sumpf nachzuweisen ist. Im Vergleich zu 300 [W] haben sich auch die Anteile an Essigsäure auf 11,85 [Mol%] erhöht. Des Weiteren sind weder Ester, noch Alkohol im Gemisch vorhanden. Dies deutet darauf hin, dass der Alkohol durch die hohe Heizleistung beim Eintritt in die Kolonne verdampft und als Destillat das System verlässt. Folglich hatten die Säuren zu wenig Zeit um mit dem Alkohol in Kontakt zu treten bzw. zu verestern. Wasser nimmt den größten Anteil mit 85,82 [Mol%] im Gemisch ein. Dieser Wert sinkt aufgrund der verschlechterten Veresterung der Säuren.

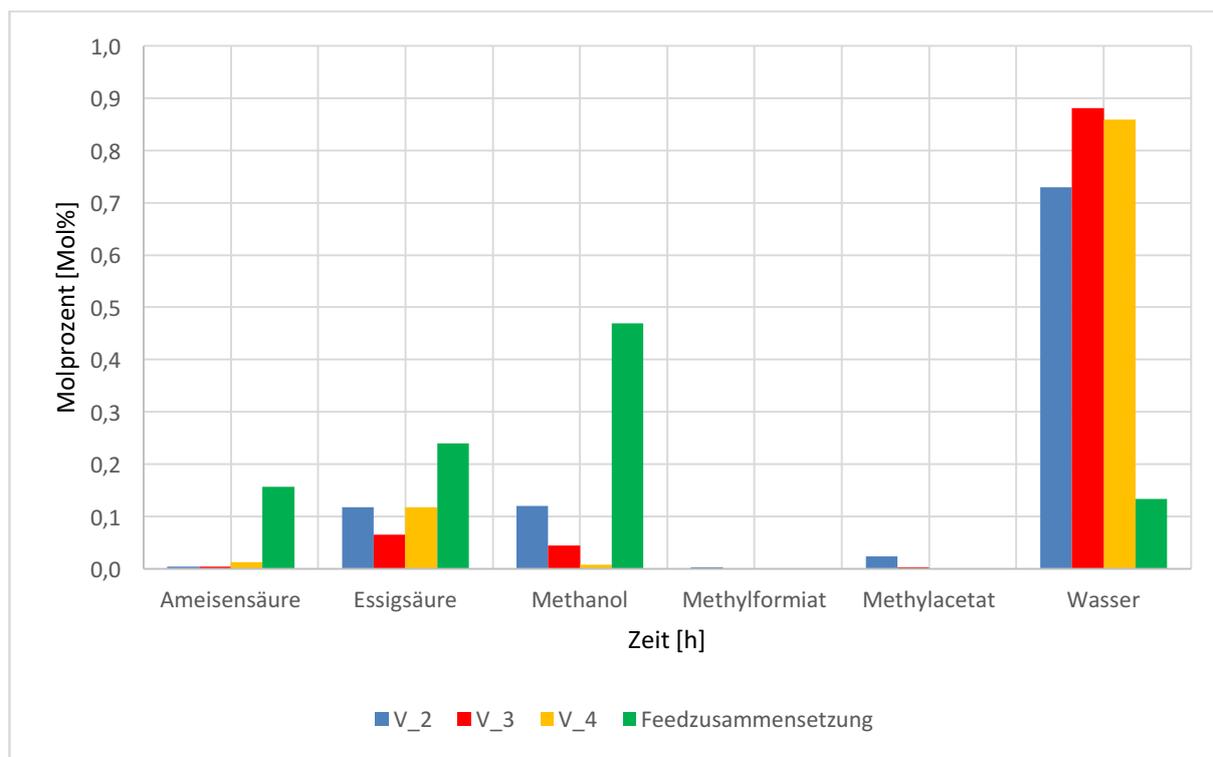


Abbildung 4-9: Vergleich der Sumpfzusammensetzung in Molprozent der jeweils letzten zwei Proben der letzten zwei Tage, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung: V_2 - 250 [W], V_3 – 300 [W], V_4 – 350 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

Der Vergleich der Kopfzusammensetzungen in Abbildung 4-10 zeigt ebenso große Konzentrationsunterschiede untereinander. Bei 250 [W] ist zu sehen, dass weder Säuren, noch Wasser im Destillat zu finden sind. Methylacetat besitzt die größte Konzentration mit 40,76 [Mol%], gefolgt von Methylformiat mit 39,70 [Mol%] und Methanol mit 19,53 [Mol%].

Die Zusammensetzung mit 300 [W] besitzt im Vergleich dazu einen höheren Anteil an Methanol mit 23,87 [Mol%] und an Methylacetat mit 43,11 [Mol%] bzw. einen geringeren Anteil an Methylformiat mit 33,01 [Mol%]. Dies rührt daher, dass durch die höhere Heizleistung einerseits die Essigsäureveresterung beschleunigt wurde, wodurch mehr Methylacetat gebildet wird. Andererseits verdampft mehr unverbrauchtes Methanol im Sumpf der Kolonne und reichert sich im Destillat an. Da schon bei 250 [W] sämtliche Ameisensäure verestert ist, kann sich mit höher werdende Heizleistung die Menge an Methylformiat nicht mehr erhöhen.

Wie schon oben diskutiert, ist die Heizleistung mit 350 [W] so hoch gewählt worden, dass das gesamte Methanol direkt nach dem Eintritt in die Kolonne zu verdampfen begann und sich im Destillat anreicherte. Diese Annahme wird durch die Kopfzusammensetzung unterstützt. Methanol nimmt mit 42,72 [Mol%] den höchsten Anteil ein, gefolgt von Methylformiat mit 31,22 [Mol%] und Methylacetat mit 26,06 [Mol%].

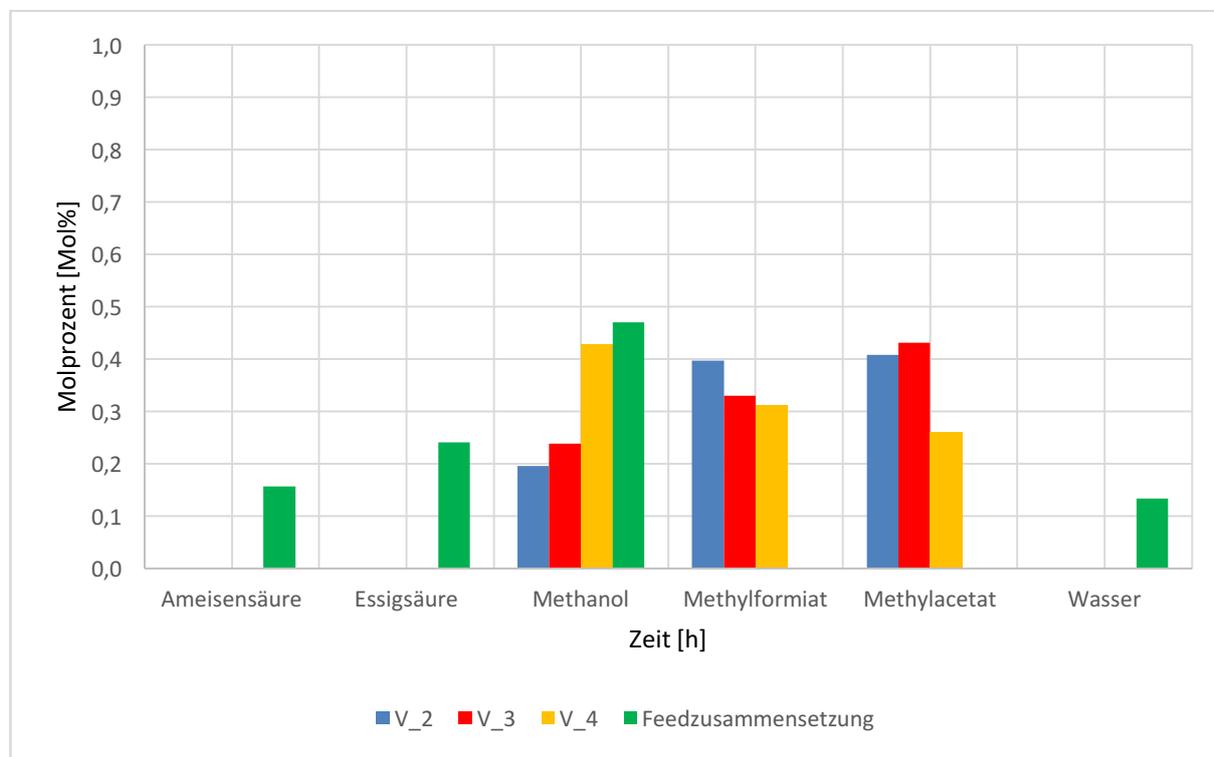


Abbildung 4-10: Vergleich der Kopfzusammensetzung in Molprozent der jeweils letzten zwei Proben der letzten zwei Tage, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung: V_2 - 250 [W], V_3 – 300 [W], V_4 – 350 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

4.2.2 Temperaturvergleich

In der Tabelle 4-5 sind die Temperaturen von Sumpf, Mitte und Kopf von 250 [W], 300 [W] und 350 [W] gegenübergestellt. Hierzu werden die Temperaturwerte des letzten Tages gemittelt. Wie zu erwarten, erhöhen sich die Temperaturen in jeder Sektion mit steigender Heizleistung. Wie in den vorigen Konzentrationsvergleichen zu sehen war, hat die eingestellte Leistung von 250 [W] zwar ausgereicht um die gesamte Ameisensäure im Sumpf zu verestern, jedoch blieb eine große Menge an Essigsäure bzw. unverbrauchtem Methanol und Methylacetat im Sumpf zurück.

Bei einer Heizleistung von 300 [W] erhöht sich die Temperatur im Sumpf auf 93,18 [°C] und im Kopf auf 46,41 [°C]. Durch den um mehrere Grad Celsius wärmeren Sumpf kann zusätzlich zur vollständigen Ameisensäureveresterung einerseits der Umsatz an der Essigsäure gesteigert und andererseits ein Großteil des unverbrauchten Methanols aus dem Sumpf verdampft werden.

Bei 350 [W] erhöhen sich die Temperaturen im Sumpf auf 99,75 [°C] und im Kopf der Kolonne auf 49,27 [°C]. Der in den Sumpf führende Alkoholfeed beginnt bei Eintritt in das System zu verdampfen und reichert sich im Destillat an, wodurch weniger Methanol für beide Veresterungsreaktionen vorhanden ist und sich kleine Reste von nicht reagierter Ameisensäure und größere Mengen Essigsäure in der Sumpfszusammensetzung nachweisen lassen. Die große Temperatursteigerung in der Mitte der Kolonne ist darauf zurückzuführen, dass sich alle flüchtigen Chemikalien nur noch im oberen Bereich, zwischen Mitte und Kopf der Kolonne befinden.

Tabelle 4-5: Temperaturvergleich in der Kolonne mit 250 [W], 300 [W] und 350 [W] Heizleistung, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

Heizleistung	Sumpf [°C]	Mitte [°C]	Kopf [°C]
250 [W]	81,28	52,66	44,49
300 [W]	93,18	53,45	46,41
350 [W]	99,75	92,15	49,27

4.2.3 Vergleich der Umsätze

In der Tabelle 4-6 sind die Umsätze von Ameisensäure und Essigsäure bei verschiedenen Heizleistungen dargestellt. Die Gegenüberstellung der Umsätze zeigt, dass bei einer Heizleistung von 300 [W] neben der Ameisensäureveresterung besonders die Essigsäureveresterung auf 85,70 [%] gesteigert werden kann. Die großen Umsatzsteigerungen rühren daher, dass die Reaktionen aufgrund höherer Temperaturen in der Kolonne und vollständigen Verdampfung der Ester aus dem Sumpf beschleunigt werden. Bei einer Heizleistung von 350 [W] sinkt der Umsatz der Ameisensäure auf

95,36 [%] und der der Essigsäure auf 72,67 [W]. Zum einen werden die Reaktionen durch die hohen Temperaturen beschleunigt, jedoch verdampfen große Mengen Methanol bei Eintritt in die Kolonne. Folglich kann der Alkohol weniger mit den Säuren in Kontakt treten.

Tabelle 4-6: Vergleich der Umsätze verschiedener Heizleistungen von 250 [W], 300 [W] und 350 [W], Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

Heizleistung	Umsatz von Ameisensäure in [%]	Umsatz von Essigsäure in [%]
250 [W]	97,93	71,57
300 [W]	98,55	85,70
350 [W]	95,36	72,67

4.3 Gegenüberstellung verschiedener Feedzufuhrmöglichkeiten

Die Gegenüberstellung der vorigen Versuche hat gezeigt, dass die Umsätze der Veresterungsreaktionen bei der richtigen Auswahl der Heizleistung enorm gesteigert werden können. Die vielversprechendsten Ergebnisse lieferte der Versuch mit einer Heizleistung von 300 [W]. Alle weiteren Versuche werden demnach mit dieser Einstellung betrieben. Im nächsten Schritt wurden unterschiedliche Aufgabenvarianten des Feeds untersucht. Beim „Vorreaktor“ wurde die benötigte Feedmenge an Säuregemisch und Methanol 16 [h] vor Versuchsbeginn in einen gemeinsamen Behälter gefüllt und bei Raumtemperatur gerührt. Der Vorreaktor soll die erzielbaren Umsätze erhöhen, da schon ein Teil der Säuren beim Eintritt in die Reaktivdestillation verestert ist. Anschließend erfolgte eine kombinierte Förderung während dem Versuch direkt aus dem Behälter in den Sumpf der Kolonne. Bei einem weiteren Versuch erfolgt die Zufuhr von Säure- und Alkoholfeed getrennt in den Sumpf der Kolonne. In Abschnitt 4.2 wurde die getrennte Feedaufgabe in die Mitte bzw. in den Sumpf der Kolonne bei 300 [W] schon ausführlich diskutiert und wird deshalb im folgenden Kapitel nur für Vergleichszwecke dargestellt.

4.3.1 Vergleich der Sumpf- und Kopfzusammensetzung

In der Abbildung 4-11 und Abbildung 4-12 sind die Sumpf- und Kopfzusammensetzungen der verschiedenen Feedzufuhrmöglichkeiten gemeinsam mit den Feedzusammensetzungen dargestellt.

Die Sumpfungensammensetzungen der unterschiedlichen drei Versuche in Abbildung 4-11 zeigen geringe aber aussagekräftige Konzentrationsunterschiede. Die Zusammensetzung des vorreagierten Feeds zeigt, dass die Konzentrationen der Ameisensäure durch Bildung von Methylformiat von 15,67 [Mol%] auf 3 [Mol%] und die der Essigsäure durch Bildung von Methylacetat von 24,03 [Mol%] auf 20,04 [Mol%] reduziert wurden. Es ist zu sehen, dass die Veresterungsgeschwindigkeit der Essigsäure wesentlich geringer ist als die der Ameisensäure.

Obwohl die Säuren im Feed zum Teil verestert werden konnten, zeigt der Vergleich mit der getrennten Förderung des Feeds in die Mitte bzw. in den Sumpf der Kolonne nicht die erwartete Umsatzerhöhung. Zum einen kann Ameisensäure zur Gänze im Sumpf verestert werden, jedoch bleibt Essigsäure trotz vorreagiertem Gemisch mit 7,99 [Mol%] im Sumpfgemisch zurück. Des Weiteren lassen sich 5,1 [Mol%] Methanol bzw. 85,94 [Mol%] Wasser im Sumpf nachweisen, was auf eine verschlechterte Veresterung zurückzuführen ist. Bei der getrennten Förderung wird der Säurefeed in die Mitte der Kolonne bzw. der Alkoholfeed in den Sumpf der Kolonne befördert. Ein Teil des eintretenden Methanols reagiert mit den Säuren im Sumpfgemisch, der andere Teil verdampft und reichert sich im Destillat an. Auf diesem Weg tritt es mit dem herabfließenden Säuregemisch von der Mitte der Kolonne in Wechselwirkung, wodurch es zur teilweisen Kondensation und Reaktion kommt. Aus diesem Grund werden höhere Umsätze durch getrennte Förderweise erzielt.

Diese Annahme wird durch die getrennte Feedaufgabe von Säuregemisch und Alkohol in den Sumpf der Kolonne bestätigt. Es ist zu sehen, dass sich die Zusammensetzung im Vergleich zum Versuch mit dem Vorreaktor nicht nennenswert verändert, wodurch die Betriebsweise mittels vorreagiertem Gemisch nicht den gewünschten Effekt bringt. Dies ist zum einen auf die hohe Verweilzeit von 10 [h] und zum anderen auf Kurzschlussströmungen im Bereich der Sumpfproduktentnahme zurückzuführen, da in bei-

den Versuchen das Säuregemisch direkt in den Sumpf geleitet wird. Solche Strömungen führen zu höheren Säurekonzentrationen im Sumpfprodukt. Es lassen sich Spuren von Methylacetat im Sumpf nachweisen.

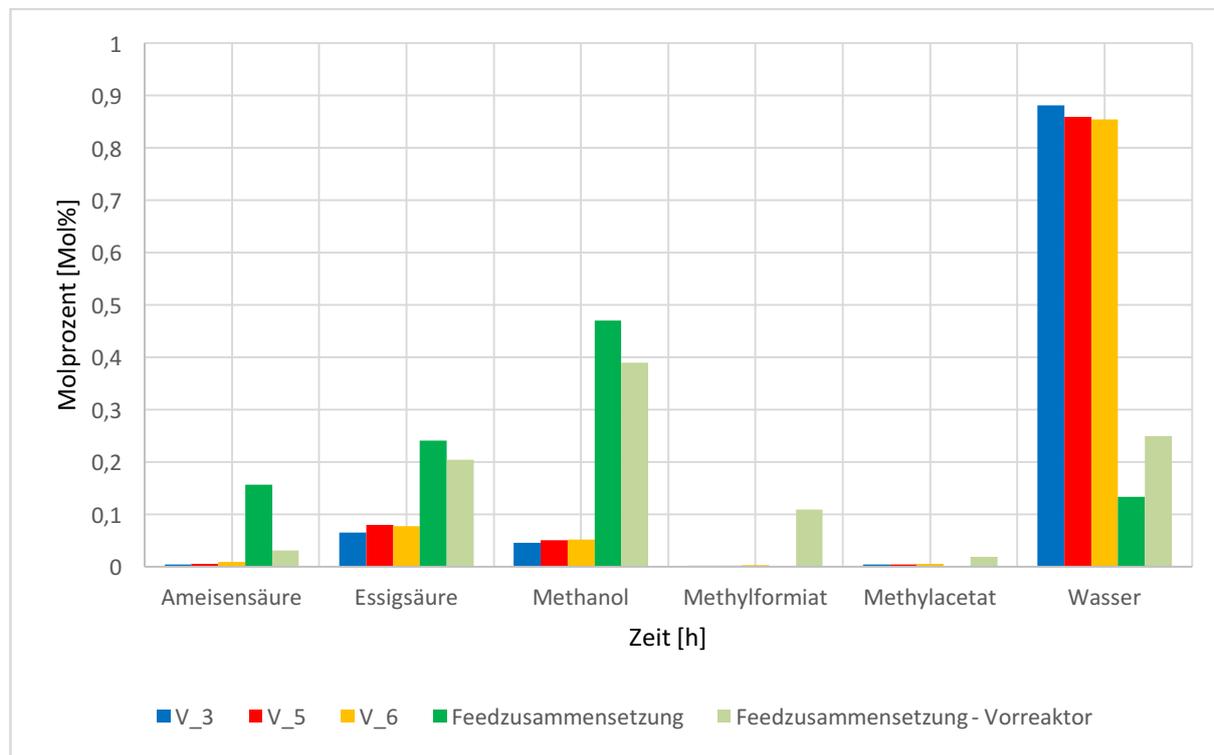


Abbildung 4-11: Vergleich der Sumpfzusammensetzung in Molprozent der jeweils letzten zwei Proben der letzten zwei Tage, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 300 [W], Förderung: V_3 – getrennt in die Mitte bzw. in den Sumpf, V_5 – Vorreaktor, V_6 – getrennt in den Sumpf

Der Vergleich der Kopfzusammensetzungen in Abbildung 4-12 zeigt, dass weder Säuren, noch Wasser im Destillat bei allen Feedaufgabevarianten zu finden sind. Beim Vorreaktor sind die Konzentrationen im Vergleich zur getrennten Feedaufgabe in die Mitte bzw. in den Sumpf der Kolonne von Methanol mit 26,42 [Mol%] höher bzw. Methylacetat mit 39,30 [Mol%] geringer. Der Anteil an Methylformiat ist mit 34,28 [Mol%] um 1 [Mol%] höher, was auf die kleiner werdenden Konzentrationen von Methylacetat und Methanol zurückzuführen ist. Diese Ergebnisse bestätigen den oben genannten Verdacht. Trotz dem vorreagierten Gemisch verschlechtert sich die Ausbeute an Ester durch die gemeinsame Förderung des Feeds in den Sumpf der Kolonne.

Bei der getrennten Feedzufuhr des Säuregemisches und des Alkohols in den Sumpf der Kolonne sind im Gegensatz zum Vorreaktor die Anteile an Methanol mit 24,55

[Mol%] und Methylacetat mit 38,52 [Mol%] geringer bzw. an Methylformiat mit 36,93 [Mol%] höher. Da schon die gesamte Ameisensäure im Sumpf verestert ist, erhöht sich dieser Wert nur aufgrund kleiner werdender Konzentrationen der anderen Komponenten. Diese geringen Änderungen weisen auf eine abnehmende Essigsäurenveresterung hin.

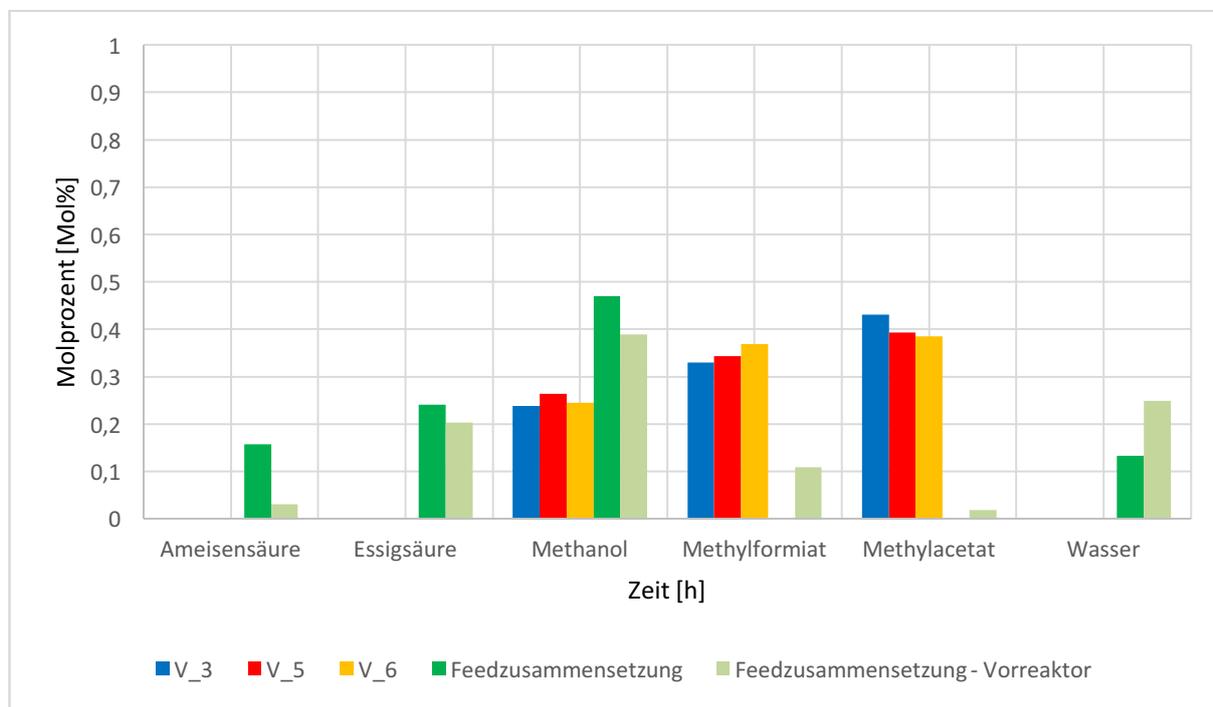


Abbildung 4-12: Vergleich der Kopfzusammensetzung in Molprozent der jeweils letzten zwei Proben der letzten zwei Tage, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 300 [W], Förderung: V_3 – getrennt in die Mitte bzw. in den Sumpf, V_5 – Vorreaktor, V_6 – getrennt in den Sumpf

4.3.2 Temperaturvergleich

In der folgenden Tabelle 4-7 ist der Temperaturvergleich der verschiedenen Feedaufgaben gegenübergestellt. Hierzu werden die Temperaturwerte im konditionierten Bereich gemittelt. Der Versuch mit dem vorreagierten Gemisch (V_5) zeigt, dass die Temperaturen in jedem Bereich tiefer sind als bei der getrennten Feedzufuhr in die Mitte bzw. in den Sumpf der Kolonne. Da in den Sumpf der Kolonne eine erhöhte Feedmenge gefördert wird, sinkt die Temperatur auf 90,6 [°C] ab. Der Kopf weist eine vergleichbare Temperatur von 46,2 [°C] auf. Eine Verschlechterung der Säurenveresterung ist unter anderem auch auf die tieferen Temperaturen im Sumpf zurückzuführen.

Im Vergleich zum Vorreaktor verringern sich die Temperaturen bei der getrennten Feedzufuhr des Säuregemisches und des Alkohols in den Sumpf der Kolonne im Sumpf nochmals auf 89,3 [°C] und im Kopf der Kolonne auf 46,3 [°C]. Grund dafür ist die getrennte Förderung des nicht vorgewärmten Säuregemisches und Alkohols in den Sumpf, wodurch es erst in der Anlage zur Bildung der ersten Ester kommt.

Tabelle 4-7: Temperaturvergleich in der Kolonne bei verschiedenen Feedaufgabevarianten, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 300 [W]

	Sumpf [°C]	Mitte [°C]	Kopf [°C]
Getrennt in die Mitte bzw. in den Sumpf	93,18	53,45	46,41
Vorreaktor	90,66	52,49	46,24
Getrennt in den Sumpf	89,33	52,27	46,30

4.3.3 Vergleich der Umsätze

In der Tabelle 4-8 sind die Umsätze von Ameisensäure und Essigsäure bei verschiedenen Feedaufgaben gegenübergestellt. Die Umsätze beim Vorreaktor zeigen im Vergleich zur getrennten Feedaufgabe in die Mitte bzw. in den Sumpf der Kolonne die aussagekräftigsten Ergebnisse. Während der Umsatz von Ameisensäure mit 98,48 [%] gleich bleibt, sinkt der von Essigsäure um 3 [%] auf 82,62 [%]. Bei der getrennten Feedaufgabe in den Sumpf der Kolonne verschlechtert sich der Umsatz durch den nicht im Vorhinein reagierte Feed von Ameisensäure auf 96,87 [%] und der von Essigsäure auf 82,53 [%]. Da die Säuren in beiden Versuchen direkt in den Sumpf geleitet werden, können Kurzschlussströmungen auftreten, die die Säurekonzentrationen in der Sumpfzusammensetzung erhöhen und die Umsätze senken. Des Weiteren war nicht die gleiche Stoffübertragung wie bei der getrennten Feedförderung in die Mitte bzw. in den Sumpf der Kolonne gegeben, bei dem das Säuregemisch beim Herabfließen von der Mitte mit dem nach oben strömenden Methanoldampf reagieren konnte.

Tabelle 4-8: Vergleich der Umsätze verschiedener Feedzufuhrmöglichkeiten, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 300 [W]

Feedzufuhr	Umsatz von Ameisensäure in [%]	Umsatz von Essigsäure in [%]
Getrennt in die Mitte bzw. in den Sumpf	98,55	85,70
Vorreaktor	98,48	82,62
Getrennt in den Sumpf	96,87	82,53

4.4 Gegenüberstellung verschiedener Verweilzeiten

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Feedzufuhr eine entscheidende Rolle für den Erfolg der Veresterungsreaktionen spielt. In den weiteren Versuchen wird die Verweilzeit untersucht, wobei sich das Säuregemisch als auch das molare Verhältnis von Alkohol zu Ameisensäure nicht verändert. Der Feedstrom wird von 2 [ml/min] auf 4 [ml/min] erhöht. Zusätzlich wird ein Versuch mit verkürzter Verweilzeit mit einem Vorreaktor durchgeführt. Die benötigte Feedmenge an Säuregemisch und Methanol wurde 16 [h] vor Versuchsbeginn in einen gemeinsamen Behälter gefüllt und bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgte eine kombinierte Förderung während des Versuchs direkt aus dem Behälter in den Sumpf der Kolonne.

4.4.1 Vergleich der Sumpf- und Kopfzusammensetzung

In der Abbildung 4-13 und Abbildung 4-14 sind die Sumpf- und Kopfzusammensetzungen der Versuche mit verschiedenen Verweilzeiten gemeinsam mit den Feedzusammensetzungen dargestellt. Hierbei sind die Ergebnisse die Mittelwerte der jeweils letzten zwei Proben der vergangenen Tage.

Die Zusammensetzung des vorreagierten Feeds in Abbildung 4-13 zeigt, dass die Konzentrationen der Ameisensäure durch Bildung von Methylformiat von 15,67 [Mol%] auf 3,01 [Mol%] und die der Essigsäure durch Bildung von Methylacetat von 24,03 [Mol%] auf 20,36 [Mol%] gesunken sind.

Wie bei der getrennten Feedaufgabe von Säuregemisch in die Mitte bzw. Alkohol in den Sumpf der Kolonne mit verkürzter Verweilzeit zu sehen ist, bleiben kleinste Ameisensäurereste von 0,9 [Mol%] und 16,05 [Mol%] Essigsäure im Sumpf zurück. Die gebildeten Ester und unverbrauchter Alkohol können nicht vollständig aus dem Sumpf verdampft werden, wodurch Methylacetat mit 3,40 [Mol%] und Methanol mit 23,49 [Mol%] im Sumpfgemisch zurückbleiben. Die Wasserkonzentration im Sumpf sinkt aufgrund höher werdender Konzentrationen anderer Komponenten und verschlechterten Veresterungsreaktionen auf 55,46 [Mol%].

Der Versuch mit dem Vorreaktor weist im Vergleich dazu eine ähnliche Zusammensetzung auf. In diesem Versuch sind ebenso Spuren an Ameisensäure mit 0,5 [Mol%], 16,63 [Mol%] Essigsäure, 21,01 [Mol%] Methanol, 3,56 [Mol%] Methylacetat und 57,70 [Mol%] Wasser im Sumpf vorhanden. Auch bei der halbierten Verweilzeit wird mittels vorreagiertem Feed nicht die erwartete Umsatzerhöhung erzielt. Des Weiteren könnten Kurzschlussströmungen die Säurekonzentration in der Sumpfungammensetzung erhöhen und somit verfälschen.

Diese beiden Sumpfungammensetzungen weisen darauf hin, dass die erhöhte Fördermenge die Esterausbeute verschlechtert. Da nun die doppelte Feedmenge in die Anlage gefördert wird, kühlt das System stärker ab, wodurch sich ein neues Gleichgewicht einstellt. Die Temperaturen reichen demnach nicht aus, um die Veresterungsreaktionen voranzutreiben, noch können große Mengen unverbrauchtes Methanol bzw. die gesamten Ester aus dem Sumpf verdampft werden. Die hohen Produktströme führen dazu, dass die Säuren weniger Zeit für die Reaktionen haben, was sich besonders auf die Essigsäureveresterung auswirkt. Dadurch bleiben größere Mengen Essigsäure im Sumpf zurück.

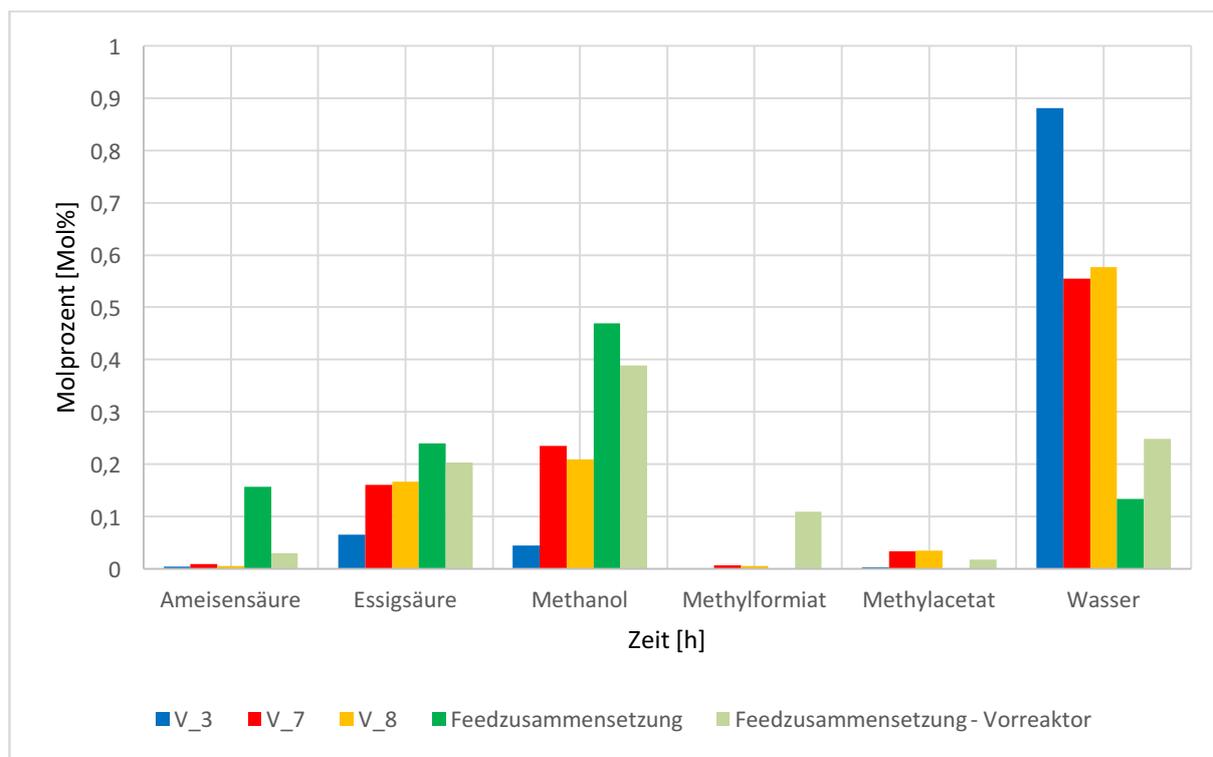


Abbildung 4-13: Vergleich der Sumpfzusammensetzung in Molprozent der jeweils letzten zwei Proben der letzten zwei Tage, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Heizleistung 300 [W], Förderung: V_3 – getrennt in die Mitte bzw. in den Sumpf mit 2 [ml/min], V_7 – getrennt in die Mitte bzw. in den Sumpf mit 4 [ml/min], V_8 – Vorreaktor 4 [ml/min]

Der Vergleich der Kopfzusammensetzung in Abbildung 4-14 zeigt, dass weder Säuren, noch Wasser im Destillat zu finden sind. Die Gegenüberstellung der verkürzten mit der längeren Verweilzeit bei gleicher Feedaufgabe von Säuregemisch in die Mitte bzw. Alkohol in den Sumpf der Kolonne sind die Konzentrationen von Methylformiat mit 51,19 [Mol%] höher bzw. von Methanol mit 17,23 [Mol%] und Methylacetat mit 31,58 [Mol%] geringer. Da nun die doppelte Feedmenge in das System gefördert wird und die Ameisensäure schnell verestert, reichert sich besonders das leicht siedende Methylformiat im Kopf an, während die Veresterung von Essigsäure sichtlich zurückgeht. Da im Sumpf der Kolonne noch große Mengen Methanol zurückbleiben, weist dieses im Destillat eine geringere Konzentration auf.

Der Versuch mit dem Vorreaktor besitzt im Vergleich dazu einen geringeren Anteil an Methylformiat mit 50 [Mol%] und Methylacetat mit 29 [Mol%] bzw. einen höheren an Methanol mit 21 [Mol%]. Diese geringen Änderungen weisen auf eine Abnahme der

Veresterungsreaktionen hin. Die Ergebnisse bestätigen den im Abschnitt 4.3.1 genannten Verdacht. Bei der getrennten Förderung des Säurefeeds in die Mitte bzw. der des Alkoholfeeds in den Sumpf der Kolonne wird der Stoffaustausch durch das herabfließende Säuregemisch in der Abtriebssäule begünstigt, wodurch sich höhere Umsätze erzielen lassen. Bei der Förderung eines vorreagierten Gemisches in den Sumpf der Kolonne können Säuren und Alkohol weniger gut miteinander wechselwirken, wodurch sich die Ausbeute an Ester verschlechtert.

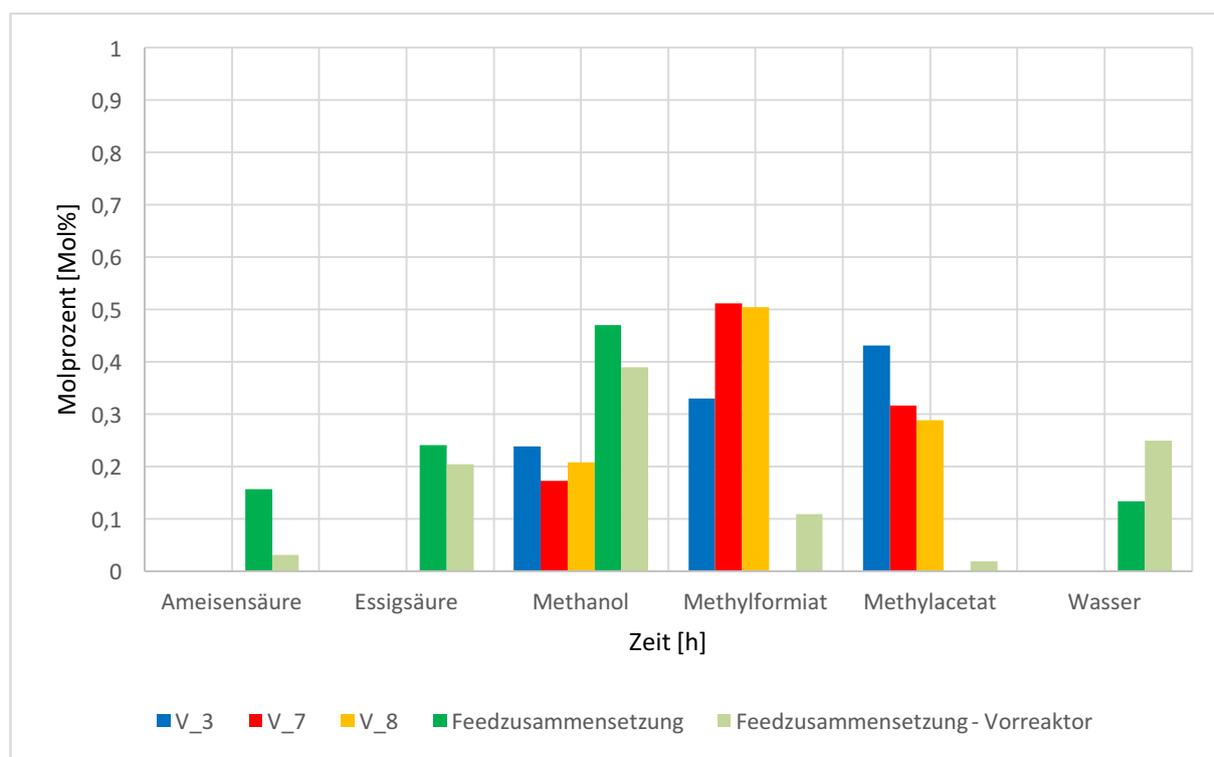


Abbildung 4-14: Vergleich der Kopfzusammensetzung in Molprozent der jeweils letzten zwei Proben der letzten zwei Tage, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Heizleistung 300 [W], Förderung: V_3 – getrennt in die Mitte bzw. in den Sumpf mit 2 [ml/min], V_7 – getrennt in die Mitte bzw. in den Sumpf mit 4 [ml/min], V_8 – Vorreaktor 4 [ml/min]

4.4.2 Temperaturvergleich

In der Tabelle 4-9 ist der Temperaturvergleich der verschiedenen Feedaufgaben und Verweilzeiten zu sehen. Bei der getrennten Feedzufuhr in die Mitte bzw. in den Sumpf der Kolonne mit verkürzter Verweilzeit sind niedrige Temperaturen im Sumpf mit 79,4 [°C] und im Kopf mit 43,4 [°C] zu verzeichnen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die doppelte Feedmenge bei Eintritt in die Kolonne aufgeheizt werden muss. Folglich wird dem System diese Energie in Form von Wärme entzogen, wodurch sich tiefere

Temperaturen in jedem Bereich und ein damit verbundenes neues Gleichgewicht einstellt. Die Heizleistung von 300 [W] reicht demnach nicht aus, um das System auf ähnlichen Temperaturen zu halten.

Bei der Förderung mittels vorreagiertem Gemisch, sinken die Temperaturen im Sumpf auf 78,5 [°C] und im Kopf auf 42,6 [°C]. In diesem Versuch erfolgt die gesamte Förderung des Feeds bei Raumtemperatur in den Sumpf der Kolonne, wodurch mehr Wärme zum Aufheizen des eintretenden vorreagierten Gemisches benötigt wird. Das System weist dadurch ein tieferes Temperaturprofil und ein damit verbundenes anderes Gleichgewicht auf als bei der getrennten Förderung des Feeds in die Mitte bzw. in den Sumpf der Kolonne.

Tabelle 4-9: Temperaturvergleich in der Kolonne mit verkürzter Verweilzeit und verschiedenen Feedaufgabevarianten, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 300 [W]

	Sumpf [°C]	Mitte [°C]	Kopf [°C]
Getrennt in die Mitte bzw. in den Sumpf – 2 [ml/min]	93,18	53,45	46,41
Getrennt in die Mitte bzw. in den Sumpf – 4 [ml/min]	79,40	52,85	43,41
Vorreaktor – 4 [ml/min]	78,57	50,22	42,70

4.4.3 Stoffmengenbilanz

In der Tabelle 4-10 und Tabelle 4-11 sind die Molbilanzen der beiden Versuche mit verkürzter Verweilzeit dargestellt. Vergleicht man die beiden Molbilanzen ist zu sehen, dass sich die Eingangsströme wesentlich voneinander unterscheiden. Während sich bei der getrennten Förderung von Alkohol- und Säuregemisch die Ester erst in der Kolonne bilden, konnten mittels Vorreaktor kleinere Mengen an Essigsäure und ein Großteil der Ameisensäure vor dem eigentlichen Versuch verestert werden. Dadurch wird der Strom der Ameisensäure auf 0,18 [mol/h] durch Bildung von 0,76 [mol/h] Methylformiat und der der Essigsäure auf 1,29 [mol/h] durch Bildung von 0,13 [mol/h]

Methylacetat reduziert. Gleichzeitig haben sich die Anteile durch die Veresterungsreaktionen von Methanol auf 2,10 [mol/h] verringert bzw. von Wasser auf 1,34 [mol/h] erhöht. Obwohl die beiden Versuche die gleiche Feedmenge aufweisen, haben sie unterschiedlich eintretende Gesamtmolenströme. Während dem System bei der getrennten Förderung 6,13 [mol/h] mit einer Dichte von 998,83 [kg/m³] aufgegeben werden, weist das vorreagierte Gemisch mit 5,8 [mol/h] einen geringen Molenstrom auf. Da sich beim vorreagierten Gemisch über Nacht Ester mit hoher molarer Masse bilden, weist das Gemisch eine Dichte von 969,5 [kg/m³] auf. Folglich verändert sich die geförderte Stoffmenge bei gleichbleibendem Volumenstrom. Beim austretenden Produktstrom im Sumpf der Kolonne lassen sich größere Unterschiede erkennen. Das Sumpfprodukt wird mittels Schlauchquetschpumpe aus dem System gepumpt, wobei der Flüssigkeitsstand des Gemisches im Sumpf der Kolonne gleich bleiben soll. Die beiden Molbilanzen zeigen, dass die erhöhte Fördermenge mit 4 [ml/min] die Esterausbeute bei gleichbleibender Heizleistung verschlechtert, da die Säuren weniger Zeit für die Veresterungsreaktionen haben. Während bei der getrennten Feedaufgabe in die Mitte bzw. in den Sumpf der Kolonne der Umsatz der Ameisensäure bei 95,84 [%] und der der Essigsäure bei 52,63 [%] liegt, erhöht sich beim Vorreaktor der Umsatz an Ameisensäure auf 97,51 [%] und der der Essigsäure sinkt auf 50,11 [%]. Die scheinbar höhere Ameisenveresterung ist auf den zu hohen Sumpfproduktstrom zurückzuführen und müsste einen niedrigeren Wert annehmen.

Tabelle 4-10: Stoffmengenbilanz der getrennten Feedaufgabe in den Sumpf der Kolonne, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 4 [ml/min], Heizleistung 300 [W]

Komponente	Eintretender Strom	Austretender Strom - Sumpf	Austretender Strom - Kopf	Umsatz [%]
Ameisensäure	0,96	0,04	0,00	95,84
Essigsäure	1,47	0,70	0,00	52,63
Methanol	2,88	1,02	0,30	
Methylformiat	0,00	0,03	0,88	
Methylacetat	0,00	0,15	0,54	
Wasser	0,82	2,41	0,00	
Summe	6,13	4,35	1,72	

$$\Delta \dot{n} = \dot{n}_{ein} - (\dot{n}_{ausSumpf} + \dot{n}_{ausKopf}) = 6,13 - (4,35 + 1,72) = 0,06 \left[\frac{mol}{h} \right]$$

Berechneter Fehler: 1 [%]

Tabelle 4-11: Stoffmengenbilanz des Vorreaktors, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 4 [ml/min], Heizleistung 300 [W]

[mol/h]	Eintretender Strom	Austretender Strom - Sumpf	Austretender Strom - Kopf	Umsatz [%]
Ameisensäure	0,18	0,02	0,00	97,51
Essigsäure	1,29	0,70	0,00	50,11
Methanol	2,10	0,88	0,36	
Methylformiat	0,76	0,02	0,87	
Methylacetat	0,13	0,15	0,50	
Wasser	1,34	2,42	0,00	
Summe	5,80	4,20	1,73	

$$\Delta \dot{n} = \dot{n}_{ein} - (\dot{n}_{ausSumpf} + \dot{n}_{ausKopf}) = 5,8 - (4,2 + 1,73) = -0,13 \left[\frac{mol}{h} \right]$$

Berechneter Fehler: -2,21 [%]

4.5 Gegenüberstellung der Veresterungsversuche mit Ethanol

In den vorigen Unterkapiteln wurden die Ergebnisse unterschiedlicher Heizleistungen, Feedaufgabeverarianten und Feedmengen anschaulich dargestellt und miteinander verglichen. Im nächsten Schritt werden Versuche mit Ethanol als Alkohol durchgeführt, wodurch sich die Ester Ethylformiat und Ethylacetat bilden. Da Ethanol eine günstige und umweltschonende Alternative zu Methanol ist, besteht großes Interesse daran, bei gleicher Versuchsdurchführung befriedigende Veresterungsumsätze erzielen zu können. Für die Versuchsdurchführung wird das gleiche molare Verhältnis, Ethanol zu Ameisensäure von 3:1, eine Feedmenge von 2 [ml/min] und das gleiche Rücklaufverhältnis von 10:1 gewählt. Die Förderung des Säuregemisches erfolgt in die Mitte bzw. des Alkohols in den Sumpf der Kolonne. Es werden zwei Versuche mit einer Heizleistung von 300 [W] und 350 [W] im folgenden Abschnitt miteinander verglichen und diskutiert. Der Feedzulauf des Säuregemischs erfolgte in die Mitte bzw. des Alkoholfeeds in den Sumpf der Kolonne.

4.5.1 Vergleich der Sumpf- und Kopfbzusammensetzung

In der Abbildung 4-15 und Abbildung 4-16 sind die Sumpf- und Kopfbzusammensetzungen der Versuche mit 300 [W] und 350 [W] gemeinsam mit der Feedzusammensetzung dargestellt. Hierzu werden die Molanteile der letzten zwei Proben der vergangenen zwei Versuchstage gemittelt und im Diagramm über die jeweiligen Komponenten aufgetragen.

Die Sumpfbzusammensetzungen der zwei Versuche in Abbildung 4-15 zeigen große Konzentrationsunterschiede. Bei einer Heizleistung von 300 [W], wird die Ameisensäure nicht vollständig zu Ethylformiat verestert und bleibt mit 0,85 [Mol%] im Sumpf zurück. Der gebildete Ester wird nach seiner Bildung aufgrund seines niedrigen Siedepunktes verdampft und reichert sich im Destillat an. Die Essigsäure ist aufgrund der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit mit 12,75 [Mol%] im Sumpf vorhanden. Das gebildete Ethylacetat sowie unverbrauchtes Ethanol haben im Gemisch eine Konzentration von 0,97 [Mol%] bzw. 10,94 [Mol%]. Die Heizleistung reicht demnach nicht aus, um alle flüchtigen Komponenten vollständig zu verdampfen. Wasser nimmt den größten Anteil mit 74,21 [Mol%] ein.

Im Vergleich dazu wurde ein weiterer Versuch bei einer Heizleistung von 350 [W] durchgeführt. Es kann beobachtet werden, dass im Vergleich zu 300 [W] größere Mengen an Ameisensäure mit 1,53 [Mol%] und geringere an Essigsäure mit 12,15 [Mol%] im Sumpf nachzuweisen sind. Da die höheren Temperaturen im System die Veresterungsgeschwindigkeit beschleunigen, müssten beide Säuren geringere oder bei zu hoher Heizleistung höhere Konzentrationen aufweisen. Dieser Fehler ist auf die Probenahme oder auf eine fehlerhafte Analyse des Gaschromatographen zurückzuführen. Die 350 [W] reichen jedoch aus, um einerseits die entstandenen Ester aus dem Sumpf zu verdampfen und andererseits die Konzentration von Ethanol auf 1,83 [Mol%] zu reduzieren. Den größten Anteil des Gemisches macht das Wasser mit 84,23 [Mol%] aus.

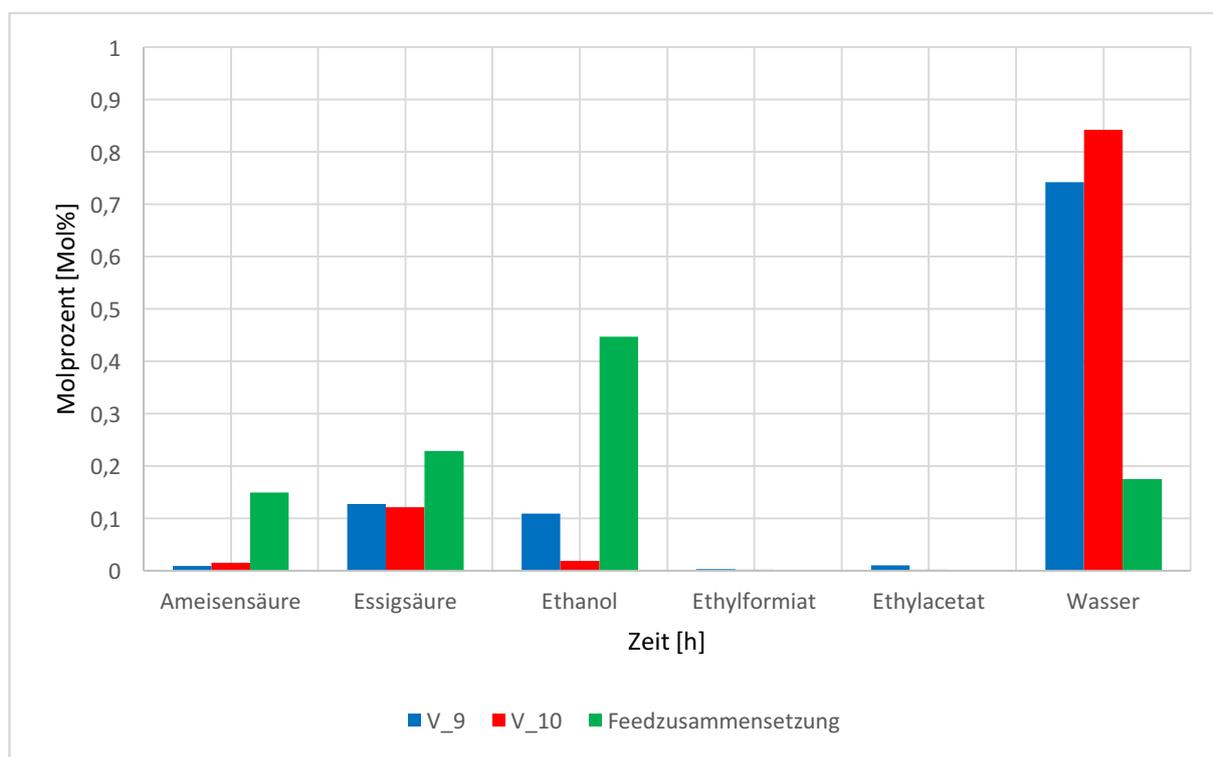


Abbildung 4-15: Vergleich der Sumpfungszusammensetzung in Molprozent der jeweils letzten zwei Proben der letzten zwei Tage, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, EtOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung: V_9 - 300 [W], V_10 – 350 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

Der Vergleich der Kopfungszusammensetzungen der beiden Versuche in Abbildung 4-16 zeigt ebenso große Konzentrationsunterschiede. Bei 300 [W] ist zu sehen, dass sich das Destillat mit 16,89 [Mol%] Ethanol, 33,26 [Mol%] Ethylformiat, 35,19 [Mol%] Ethyl-

acetat und 14,66 [Mol%] Wasser anreichert. Die hohe Wasserkonzentration rührt daher, dass sowohl der Alkohol als auch beide Ester Tiefsiedeazeotrope mit Wasser bilden, wodurch große Mengen Wasser in den Kopf der Kolonne geschleppt werden.

Der Versuch mit 350 [W] besitzt im Vergleich dazu einen höheren Anteil an Ethanol mit 41,02 [Mol%] und geringere Mengen an Ethylformiat mit 27,39 [Mol%], Ethylacetat mit 23,46 [Mol%] und Wasser mit 8,14 [Mol%]. In diesem Versuch ist die Heizleistung zu hoch gewählt worden, wodurch das gesamte Ethanol direkt nach dem Eintritt in die Kolonne zu verdampfen begann und sich im Destillat anreicherte. Beide Säuren haben folglich wenig Zeit um die gewünschten Ester zu bilden und bleiben mit höheren Konzentrationen im Gemisch zurück. Durch die verringerte Veresterung der Säuren nehmen die Anteile gebildeten Ester im Destillat ab. Gleichzeitig wird durch die verringerte Esterproduktion weniger Wasser in den Kopf der Kolonne geschleppt. Da die Essigsäurekonzentration im Sumpf einen geringeren Wert als bei 350 [W] aufweist, kann von großen Säureverlusten ausgegangen werden, welche durch die Probenahme oder fehlerhafte Analyse des Gaschromatographen zu erklären sind.

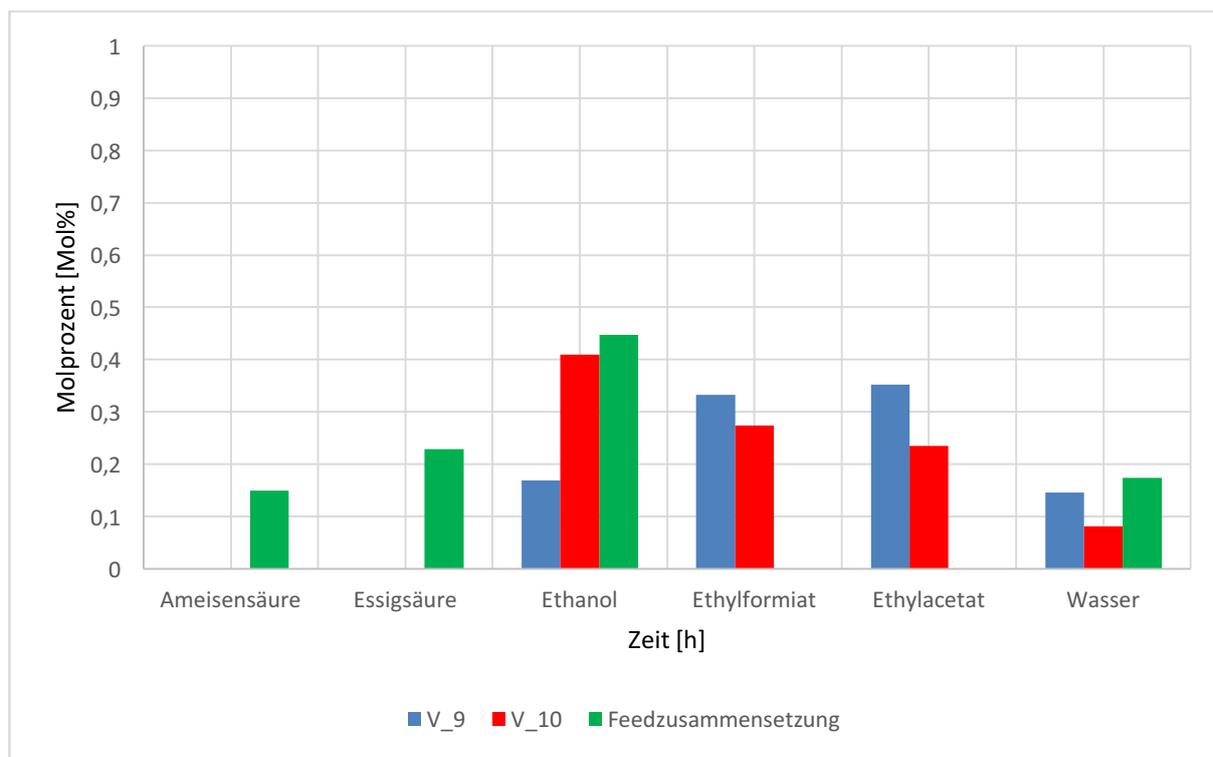


Abbildung 4-16: Vergleich der Kopfzusammensetzung in Molprozent der jeweils letzten zwei Proben der letzten zwei Tage Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, EtOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung: V_9 - 300 [W], V_10 – 350 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

4.5.2 Temperaturvergleich

In der Tabelle 4-12 sind die Temperaturen von Sumpf, Mitte und Kopf bei 300 [W] und 350 [W] dargestellt. Wie zu erwarten, erhöhen sich die Temperaturen in jeder Sektion mit steigender Heizleistung. Der Versuch mit 300 [W] weist die geringsten Temperaturen im Sumpf mit 89,82 [°C] und im Kopf mit 63,99 [°C] auf. Im Vergleich zu den Versuchen mit Methanol als Alkohol ist die Temperatur bei gleichen Betriebsparametern in der Mitte und am Kopf der Kolonne höher, was auf die höheren Siedepunkte von Ethanol und den Estern zurückzuführen ist. Wie in den vorigen Konzentrationsvergleichen zu sehen war, hat die eingestellte Leistung zwar ausgereicht um nahezu die gesamte Ameisensäure im Sumpf zu verestern, jedoch blieb eine große Menge Essigsäure bzw. unverbrauchtes Ethanol im Gemisch zurück.

Eine weitere Steigerung der Heizleistung auf 350 [W] hat keine positive Auswirkung auf die Veresterung der Säuren. Die Temperaturen erhöhen sich im Sumpf auf 98,5 [°C] und im Kopf der Kolonne auf 66 [°C]. Der in den Sumpf führende Alkoholfeed

beginnt bei Eintritt in das System rasch zu verdampfen und reichert sich im Destillat an.

Tabelle 4-12: Temperaturvergleich in der Kolonne mit 300 [W] und 350 [W], Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, EtOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

	Sumpf [°C]	Mitte [°C]	Kopf [°C]
300 [W]	89,82	70,25	63,99
350 [W]	98,53	74,72	66,09

4.5.3 Stoffmengenbilanz

In der Tabelle 4-13 und Tabelle 4-14 sind die Molbilanzen der Versuche mit den verschiedenen Heizleistungen dargestellt. Werden die beiden Molbilanzen verglichen, fallen wesentliche Unterschiede in den Produktströmen auf. Während bei 300 [W] im Sumpf ein Molenstrom von 1,51 [mol/h] bzw. im Kopf der Kolonne von 1,05 [mol/h] zu sehen ist, ändert sich dieser bei einer höheren Heizleistung von 350 [W] im Sumpf auf 1,36 [mol/h] und im Kopf der Kolonne auf 1,26 [mol/h].

Der Verdacht von Essigsäureverlusten beim Versuch mit 350 [W] wird durch diese Tabelle bestätigt, da die eintretende Menge nicht mit der auftretenden Essigsäuremenge bzw. dem gebildeten Ethylacetat übereinstimmt. Es gehen insgesamt 0,13 [mol/h] an Essigsäure verloren. Ein weiterer Hinweis für die verminderte Bildung der Ester bei zu hoher Heizleistung zeigt der Destillatstrom, bei dem die Ströme von Ethylformiat und Ethylacetat deutlich unter denen von dem mit Versuch mit 300 [W] liegen.

Die Umsätze bei 300 [W] weisen einen Wert für die Ameisensäure von 96,7 [%] und Essigsäure von 67,78 [%] auf. Bei 350 [W] ist ein niedriger Umsatz an Ameisensäure mit 94,66 [%] und ein höherer an Essigsäure durch die großen Verluste mit 72,41 [%] zu verzeichnen. Das Ausmaß der höheren Heizleistung ist demnach weniger gut zu sehen und die Umsätze der Säuren müssten deutlich geringer ausfallen.

Tabelle 4-13: Stoffmengenbilanz von V_9, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, EtOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 300 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

Komponente	Eintretender Strom	Austretender Strom - Sumpf	Austretender Strom - Kopf	Umsatz [%]
Ameisensäure	0,39	0,01	0,00	96,70
Essigsäure	0,60	0,19	0,00	67,78
Ethanol	1,17	0,17	0,18	
Ethylformiat	0,00	0,00	0,35	
Ethylacetat	0,00	0,01	0,37	
Wasser	0,46	1,12	0,15	
Summe	2,62	1,51	1,05	

$$\Delta \dot{n} = \dot{n}_{ein} - (\dot{n}_{ausSumpf} + \dot{n}_{ausKopf}) = 2,62 - (1,51 + 1,05) = 0,05 \left[\frac{mol}{h} \right]$$

Berechneter Fehler: 2,03 [%]

Tabelle 4-14: Stoffmengenbilanz von V_10, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O EtOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 350 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

Komponente	Eintretender Strom	Austretender Strom - Sumpf	Austretender Strom - Kopf	Umsatz [%]
Ameisensäure	0,39	0,02	0,00	94,66
Essigsäure	0,60	0,17	0,00	72,41
Ethanol	1,17	0,02	0,52	
Ethylformiat	0,00	0,00	0,34	
Ethylacetat	0,00	0,00	0,30	
Wasser	0,46	1,14	0,10	
Summe	2,62	1,36	1,26	

$$\Delta \dot{n} = \dot{n}_{ein} - (\dot{n}_{ausSumpf} + \dot{n}_{ausKopf}) = 2,62 - (1,36 + 1,26) = -0,001 \left[\frac{mol}{h} \right]$$

Berechneter Fehler: -0,06 [%]

4.5.4 Ethanol vs. Methanol

Vergleicht man die Ergebnisse von Methanol und Ethanol als Alkohol bei einer Heizleistung von 300 [W], Feedmenge von 2 [ml/min] und getrennter Feedaufgabe des Säuregemisches in die Mitte bzw. des Alkohols in den Sumpf der Kolonne, ist zu sehen, dass sich der Einsatz von Ethanol negativ auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt. Während der Umsatz an Ameisensäure annähernd gleich bleibt, sinkt der der Essigsäure von 85,70 [%] mit Methanol auf 67,78 [%] mit Ethanol. Des Weiteren sammeln sich im Kopfprodukt größere Mengen Wasser, da sowohl Ethanol als auch beide Ester Azeotrope mit Wasser bilden. Diese Anreicherung erschwert besonders die weitere Auftrennung des Destillats. Der direkte Vergleich der zwei Versuche soll zeigen, dass die Auftrennung des Säuregemisches mit dem günstigen und umweltschonenden Ethanol zwar funktioniert, jedoch keine befriedigenden Ergebnisse bzw. Umsätze liefert. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Veresterungsreaktionen können mit einem geeigneten Katalysator gesteigert werden, jedoch hindern die vielen Azeotrope die weitere Auftrennung. Durch die Verwendung von Methanol als Alkohol wird die weitere Auftrennung des Destillats erleichtert und es werden höhere Umsätze für beide Säuren erzielt.

5 Zusammenfassung

Die Aufgabe dieser Arbeit bestand darin, die Auftrennung eines ternären Systems bestehend aus Essigsäure, Ameisensäure und Wasser mittels kontinuierlicher Reaktivdestillation zu untersuchen. Die Essigsäure/Ameisensäure/Wasser-Mischung weist ein stark nichtideales Verhalten auf. Neben einem binären Hochsiedeazeotrop zwischen Ameisensäure und Wasser bildet es auch ein ternäres Sattelpunktazeotrop. Als Alternative zu herkömmlichen Verfahren wird die Reaktivdestillation für eine energieeffizientere Auftrennung untersucht. In der Reaktivdestillation wird das Säuregemisch mit Alkohol versetzt, wodurch Veresterungsreaktionen stattfinden. Die gebildeten Ester, welche die Produkte der Gleichgewichtsreaktionen darstellen, besitzen niedrigere Siedepunkt als die Edukte und können am Kopf der Kolonne abgezogen werden. In weiterer Folge verschiebt sich das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der Produkte und die Carbonsäuren werden aus ihrer Ausgangsmischung entfernt. Für die gesamten Versuchsreihen ist die gleiche Zusammensetzung für das Säuregemisch bestehend aus 60 [gew%] Essigsäure, 30 [gew%] Ameisensäure und 10 [gew%] Wasser, das gleiche molare Verhältnis von Alkohol zu Ameisensäure von 3:1 und das gleiche Rücklaufverhältnis von 10:1 bei Umgebungsdruck gewählt worden. Zur Erzielung höchstmöglicher Umsätze wurden Heizleistung, Zulaufstellen, Einsatz eines Vorreaktors und Feedmenge variiert und die Alkohole Methanol und Ethanol für die Veresterungsreaktionen geprüft.

Im ersten Schritt wurde eine optimale Heizleistung von 300 [W] für einen Feedstrom von 2 [ml/min] gefunden. In diesem Versuch konnten die höchsten Umsätze an Ameisensäure mit 98,55 [%] und an Essigsäure mit 85,7 [%] erzielt werden. Des Weiteren reichte die Heizleistung aus, um die gesamten Ester als auch große Mengen unverbrauchtes Methanol aus dem Sumpf zu verdampfen.

Bei der Variation der Verweilzeiten konnte gezeigt werden, dass sich durch die Erhöhung der Feedmenge bei der getrennten Feedzufuhr des Säuregemischs in die Mitte bzw. des Alkohols in den Sumpf der Kolonne der Umsatz an Ameisensäure auf 95,84 [%] und der an Essigsäure auf 52,63 [%] reduzierte. Da nun die doppelte Feedmenge bei Eintritt in die Kolonne aufgeheizt werden musste, wurde dem System diese Energie in Form von Wärme entzogen, wodurch sich tiefere Temperaturen in jedem Bereich einstellten und sich das Gleichgewicht verschob hat. Die hohen Produktströme führen

dazu, dass besonders die Essigsäure weniger Zeit zur Bildung des gewünschten Esters hat.

Bei der Verwendung eines Vorreaktors konnte nicht die gewünschte Umsatzerhöhung im Gegensatz zur getrennten Förderung des Säuregemisches in die Mitte und des Alkoholfeeds in den Boden der Kolonne erzielt werden. Bei einer Fördermenge von 2 [ml/min] wurde ein Umsatz an Ameisensäure von 98,48 [%] und an Essigsäure von 82,62 [%] erreicht. Bei der getrennten Feedaufgabe reagiert ein Teil des eintretenden Alkohols mit den Säuren im Sumpfgemisch, der andere Teil verdampft und reichert sich im Destillat an. Auf diesem Weg tritt der Alkohol mit dem herabfließenden Säuregemisch von der Mitte der Kolonne in Wechselwirkung, wodurch besonders die Essigsäureveresterung gesteigert werden kann.

Der Einsatz von Ethanol anstelle von Methanol wirkt sich negativ auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Destillatzusammensetzung aus. Bei der getrennten Feedzufuhr des Säuregemisches in die Mitte bzw. des Alkohols in den Sumpf der Kolonne bei einer Heizleistung von 300 [W] wird ein Umsatz an Ameisensäure mit 96,70 [%] und an Essigsäure mit 67,78 [%] erzielt. Darüber hinaus kommt es durch Bildung weiterer Azeotrope zur Ansammlung großen Mengen Wasser im Destillat, was die weitere Auftrennung erschwert.

Für zukünftige Versuche zur Auftrennung mittels Reaktivdestillation wäre die Untersuchung mit anderen Kolonneneinbauten mit oder ohne Katalysator besonders interessant. Unter Verwendung von Ethanol als Alkohol könnten weitere Versuche mit unterschiedlichen Betriebsparametern durchgeführt werden, um einerseits aussagekräftige Vergleiche mit Methanol als Alkohol tätigen zu können und um andererseits die Umsätze der Säuren zu erhöhen. Da das Destillatprodukt mit Methanol als Alkohol aus Ester und Alkohol besteht, diese jedoch aufgrund der Bildung eines Azeotrops nicht mit gewöhnlicher Destillation weiter aufgetrennt werden kann, können Versuchsreihen zur Auftrennung mittels Pervaporation durchgeführt werden.

6 Verzeichnisse

6.1 Literaturverzeichnis

- [1] D. Painer, S. Lux, A. Graftschalter, A. Toth, M. Siebenhofer; (2016) Isolation of Carboxylic Acids from biobased Feedstock. *Chemie Ingenieur Technik* 89 (S. 1 - 12). Wiley - VCH Verlag.
- [2] R. Alén. *Industrial Biorefineries & White Biotechnology* (Eds: A. Pandey et al.), Elsevier, Amsterdam 2015, 91 – 126.
- [3] C. J. King, S. M. Husson, Regeneration of carboxylic acid-laden basic sorbents by leaching with a volatile base in an organic solvent. U.S. Patent No. 5,965,771 A (1999).
- [4] N. Kawabata, S. Yasuda, T. Yamazaki; Process for recovering a carboxylic acid. U.S. Patent No. 4,323,702 (1982).
- [5] M. Cardoso, È. Domingosde Oliveira, M. L. Passos, *Fuel* 2009, 88, 756 – 763. DOI: 10.1016/j.fuel.2008.10.016.
- [6] E. Sjöström, *Tappi* 1977, 60, 151 – 154.
- [7] F.J. Wubben; Removal of Formic Acid from Crude Acetic Acid by heterogeneous Catalytic Decomposition, Delft University, Diss., 1980.
- [8] J. Hartl & R. Marr; Dreiphasenextraktion zur Anreicherung bei der Flüssig/Flüssig- Extraktion von Carbonsäuren. *Chem.-Ing. -Tech.* 65, 810–818 1993.
- [9] J.C. Gentry, R.G. Gualy; Verfahren und Vorrichtung zur Rückgewinnung der Carbonsäuren aus verdünnten Lösungen. Deutschland, 1999.
- [10] M. Pierzchalska, M. Wisniewski; "Recovery of caboxylic acids C1-C3 with ogranophosphpine oxide solvating extractants," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, no. 80 S1425-1430, 2005.
- [11] W. Hunsmann, K.H. Simmrock; Trennung von Wasser, Ameisensäure und Essigsäure durch Azeotrop-Destillation. *Chemie-Ing. -Techn.* S. 1053–1059, 1966.
- [12] H.P. Latscha, U. Kazmair, H. A. Klein; *Organische Chemie*; 6. Auflage Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- [13] A. Wollrab; *Organische Chemie*. ISBN: 978–3–642–45144–7, 4. Auflage Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.
- [14] M. Siebenhofer, J. Draxler: *Verfahrenstechnik an Beispielen*, 1. Auflage Springer Vieweg Verlag Fachmedien Wiesbaden 2014.
- [15] A. Mersmann, M. Kind, J. Stichlmair: *Thermische Verfahrenstechnik – Grundlagen und Methoden*, 2. Auflage Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.

- [16] D. Christen; Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [17] J. Stichlmair, Th. Frey: Prozesse der Reaktivdestillation, Chemie Ingenieur Technik. 70, 1507-1516 1998.
- [18] K. Sundmacher, M. Ivanova: Moderne Trenn- und Reaktionstechniken: Die Reaktivdestillation, Chem. Unserer Zeit, 268-278 2003.
- [19] C.C. Hobbs, J.A. Bedford; C. Christi; Separation of Formic Acid from Acetic Acid. United States, Patent 3660483 -1972.
- [20] N. Calvar, B. Gonzalez, A. Dominguez; Esterification of acetic acid with ethanol: Reaction kinetics and operation in a packed bed reactive distillation column, Chemical Engineering and Processing 46 1317–1323 2007.
- [21] D. Painer, S. Lux, M. Siebenhofer; Reaktive Trennung von Essigsäure/Ameisensäure/Wasser-Gemischen aus der Bioraffinerie. Chemie Ingenieur Technik 87 (S. 843 - 847). Wiley - VCH Verlag 2015.
- [22] Schinnerl, Technische Universität Graz 2017, Bachelorarbeit
- [23] R. Kober; Untersuchung der Reaktionskinetik von Ameisen und Essigsäure mit Ethanol. Technische Universität Graz 2017, Bachelorarbeit.
- [24] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. GETIS Stoffdatenbank. [Online] [Zitat vom: 16. April 2017]
[http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$vid=gestisdeu:sdbdeu\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$vid=gestisdeu:sdbdeu$3.0).
- [25] J. Gmehling., W. Arlt; Chemistry data series: Vapor Liquid equilibrium data collection, DECHEMA. 1982.
- [26] P. Scherübel (2012). Planung, Bau und Inbetriebnahme einer Laborrektifikationskolonne. Technische Universität Graz, Masterarbeit.

6.2 Symbolverzeichnis

Symbol	Bezeichnung	Einheit
n	Stoffmenge	[mol]
T	Temperatur	[°C]
p	Druck	[bar]
x_i	Molanteil in Flüssigphase	
y_i	Molanteil in Gasphase	
ρ	Dichte	[kg/m ³]
ν	stöchiometrischer Koeffizient	
l	Länge	[mm]
n_{ein}	Eintretender Feedstrom - Kolonne	[mol/h]
$n_{ausSumpf}$	Austretender Produktstrom - Sumpf	[mol/h]
$n_{ausKopf}$	Austretender Produktstrom - Kopf	[mol/h]

Indizes	Bezeichnung
A, B, a, b	Edukte
i, j	Komponenten
P, c	Produkte
0	Standardzustand
*	Gleichgewichtszustand
F	Feed
S	Sumpf
D	Destillat

Abkürzungen	Bezeichnung
gew%	Gewichtsprozent
Mol%	Molprozent
AA	Essigsäure
FA	Ameisensäure
MeOH	Methanol
MA	Methylacetat
MF	Methylformiat
EtOH	Ethanol

EA	Ethylacetat
EF	Ethylformiat

6.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Aufbau von Mono-, Di-, Tricarbonsäuren [13].	3
Abbildung 2-2: Trivialnamen unverzweigter-, gesättigter-, aliphatischer Monocarbonsäuren [13].	4
Abbildung 2-3: Bildung verschiedener Derivate [13].	5
Abbildung 2-4: Veresterungsreaktion von Carbonsäuren [13].	5
Abbildung 2-5: Phasengleichgewichte verschiedener Systeme [15].	10
Abbildung 2-6: Siedefläche des Gemisches Stickstoff, Argon und Sauerstoff [15].	12
Abbildung 2-7: Verlauf der Destillationslinien des Gemisches Stickstoff, Argon und Sauerstoff [15].	12
Abbildung 2-8: Siedefläche des Gemisches Oktan, Ethoxyethanol und Ethylbenzol [15].	13
Abbildung 2-9: Verlauf der Destillationslinien des Gemisches Oktan, Ethoxyethanol und Ethylbenzol [15].	13
Abbildung 2-10: Siede und Taupflächendiagramm des Gemisches Aceton, Chloroform und Methanol [15].	14
Abbildung 2-11: Verlauf der Destillationslinien des Gemisches Aceton, Chloroform und Methanol [15].	14
Abbildung 2-12: Funktionsprinzip einer Destillationsanlage [16].	16
Abbildung 2-13: Schema einer kontinuierlich betriebenen Rektifikationskolonne [16].	18
Abbildung 2-14: Chemisches Gleichgewicht der Reaktion: $a + b \leftrightarrow c$ [15].	20
Abbildung 2-15: Konstruktion einer reaktiven Destillationslinie für ein ternäres Gemisch. - - - Dampf-Flüssig-Gleichgewicht, Stöchiometrielinien [15].	21
Abbildung 2-16: Methylacetatsynthese in einer Reaktivdestillationskolonne [17].	22
Abbildung 3-1: Esterbildung durch Äquimolare Veresterung von Ameisensäure mit Methanol [22] bzw. Ethanol [23] bei 30 [°C] und Umgebungsdruck	25
Abbildung 3-2: Esterbildung durch Äquimolare Veresterung von Essigsäure mit Methanol [22] bzw. Ethanol [23] bei 30 [°C] und Umgebungsdruck	26
Abbildung 3-3: Siedediagramm des Systems Essigsäure/Ameisensäure/Wasser [21]	36
Abbildung 3-4: Binäres Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht von Wasser/Ameisensäure [25]	37
Abbildung 3-5: Binäres Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht von Methylacetat/Methanol [25]	38
Abbildung 3-6: Binäres Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht von Methylacetat/Wasser [25]	38
Abbildung 3-7: Binäres Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht von Ethylformiat/Ethanol [25]	39

Abbildung 3-8: Binäres Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht von Ethylacetat/Ethanol [25]	40
Abbildung 3-9: Binäres Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht von Ethanol/Wasser [25]	40
Abbildung 3-10: Binäres Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht von Ethylacetat/Wasser [25]	41
Abbildung 3-11: Binäres Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht von Ethylformiat/Wasser [25]	41
Abbildung 3-12: Fließbild der Rektifikationsanlage	45
Abbildung 4-1: Langzeitversuch: Verlauf der Sumpfzusammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck; Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H ₂ O, MeOH:FA von 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne	52
Abbildung 4-2: Langzeitversuch: Verlauf der Kopffzusammensetzung über die Zeit bei Umgebungsdruck, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H ₂ O, MeOH:FA von 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne	53
Abbildung 4-3: Tageweiser Betrieb: Verlauf der Sumpfzusammensetzung über die Versuchstage bei Umgebungsdruck, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H ₂ O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne	55
Abbildung 4-4: tageweiser Betrieb: Verlauf der Kopffzusammensetzung über die Versuchstage bei Umgebungsdruck, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H ₂ O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne	56
Abbildung 4-5: Vergleich der Sumpfzusammensetzung in Molprozent der letzten 10 Proben von V_1 und der jeweils letzten zwei Proben der letzten zwei Tage von V_2, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H ₂ O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne	57
Abbildung 4-6: Vergleich der Kopffzusammensetzung in Molprozent der letzten 10 Proben von V_1 und der jeweils letzten zwei Proben der letzten zwei Tage von V_2, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H ₂ O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne	58
Abbildung 4-7: Molbilanz des Langzeitversuchs, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H ₂ O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne	63
Abbildung 4-8: Molbilanz des tageweisen Betriebs, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H ₂ O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne	64
Abbildung 4-9: Vergleich der Sumpfzusammensetzung in Molprozent der jeweils letzten zwei Proben der letzten zwei Tage, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H ₂ O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung: V_2 - 250 [W], V_3 - 300 [W], V_4 - 350 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne	66

- Abbildung 4-10: Vergleich der Kopfzusammensetzung in Molprozent der jeweils letzten zwei Proben der letzten zwei Tage, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung: V_2 - 250 [W], V_3 – 300 [W], V_4 – 350 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne..... 67
- Abbildung 4-11: Vergleich der Sumpfzusammensetzung in Molprozent der jeweils letzten zwei Proben der letzten zwei Tage, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 300 [W], Förderung: V_3 – getrennt in die Mitte bzw. in den Sumpf, V_5 – Vorreaktor, V_6 – getrennt in den Sumpf 71
- Abbildung 4-12: Vergleich der Kopfzusammensetzung in Molprozent der jeweils letzten zwei Proben der letzten zwei Tage, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 300 [W], Förderung: V_3 – getrennt in die Mitte bzw. in den Sumpf, V_5 – Vorreaktor, V_6 – getrennt in den Sumpf 72
- Abbildung 4-13: Vergleich der Sumpfzusammensetzung in Molprozent der jeweils letzten zwei Proben der letzten zwei Tage, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Heizleistung 300 [W], Förderung: V_3 – getrennt in die Mitte bzw. in den Sumpf mit 2 [ml/min], V_7 – getrennt in die Mitte bzw. in den Sumpf mit 4 [ml/min], V_8 – Vorreaktor 4 [ml/min]..... 76
- Abbildung 4-14: Vergleich der Kopfzusammensetzung in Molprozent der jeweils letzten zwei Proben der letzten zwei Tage, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Heizleistung 300 [W], Förderung: V_3 – getrennt in die Mitte bzw. in den Sumpf mit 2 [ml/min], V_7 – getrennt in die Mitte bzw. in den Sumpf mit 4 [ml/min], V_8 – Vorreaktor 4 [ml/min]..... 77
- Abbildung 4-15: Vergleich der Sumpfzusammensetzung in Molprozent der jeweils letzten zwei Proben der letzten zwei Tage, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, EtOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung: V_9 - 300 [W], V_10 – 350 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne 82
- Abbildung 4-16: Vergleich der Kopfzusammensetzung in Molprozent der jeweils letzten zwei Proben der letzten zwei Tage Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, EtOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung: V_9 - 300 [W], V_10 – 350 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne 84

6.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Stoffdaten von Ameisensäure [24]	27
Tabelle 3-2: Stoffdaten von Essigsäure [24]	28
Tabelle 3-3: Stoffdaten von Wasser [24]	29
Tabelle 3-4: Stoffdaten von Methanol [24]	30
Tabelle 3-5: Stoffdaten von Methylacetat [24].....	31
Tabelle 3-6: Stoffdaten von Methylacetat [24].....	32
Tabelle 3-7: Stoffdaten von Ethanol [24]	33
Tabelle 3-8: Stoffdaten von Ethylformiat [24]	34
Tabelle 3-9: Stoffdaten von Ethylacetat [24]	35
Tabelle 3-10: Beschreibung der Zusammensetzung des Säuregemisches	42
Tabelle 3-11: Auflistung der Versuchsparameter der durchgeführten Versuche	44
Tabelle 3-12: GC-Daten und Temperaturprogramm des Ofenprogrammes	49
Tabelle 4-1: Standardabweichung des Langzeitversuchs und tageweisen Betriebes, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne.....	59
Tabelle 4-2: Temperaturvergleich in der Kolonne des Langzeitversuchs und tageweisen Betriebes, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H ₂ O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne.....	60
Tabelle 4-3: Stoffmengenbilanz des Langzeitversuchs, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H ₂ O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne	61
Tabelle 4-4: Stoffmengenbilanz des tageweisen Betriebs, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H ₂ O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 250 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne	62
Tabelle 4-5: Temperaturvergleich in der Kolonne mit 250 [W], 300 [W] und 350 [W], Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H ₂ O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne	68
Tabelle 4-6: Vergleich der Umsätze verschiedener Heizleistungen von 250 [W], 300 [W] und 350 [W], Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H ₂ O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne.....	69
Tabelle 4-7: Temperaturvergleich in der Kolonne der Feedaufgabevarianten , Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H ₂ O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 300 [W].....	73
Tabelle 4-8: Vergleich der Umsätze verschiedener Feedzufuhrmöglichkeiten, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H ₂ O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 300 [W].....	74

Tabelle 4-9: Temperaturvergleich in der Kolonne mit verkürzter Verweilzeit und verschiedenen Feedaufgabevarianten, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H ₂ O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 300 [W]	78
Tabelle 4-10: Stoffmengenbilanz der getrennten Feedaufgabe in den Sumpf der Kolonne, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H ₂ O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 4 [ml/min], Heizleistung 300 [W].....	80
Tabelle 4-11: Stoffmengenbilanz des Vorreaktors, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H ₂ O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 4 [ml/min], Heizleistung 300 [W]	80
Tabelle 4-12: Temperaturvergleich in der Kolonne mit 300 [W] und 350 [W], Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H ₂ O, EtOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne	85
Tabelle 4-13: Stoffmengenbilanz von V_9, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H ₂ O, EtOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 300 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne	86
Tabelle 4-14: Stoffmengenbilanz von V_10, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H ₂ O EtOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 350 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne	86

7 Anhang

Tabelle A. 1: Stoffmengenbilanz von V_3, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 300 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

Komponente	Eintretender Strom	Austretender Strom - Sumpf	Austretender Strom - Kopf	Umsatz [%]
Ameisensäure	0,48	0,01	0,00	98,55
Essigsäure	0,74	0,11	0,00	85,70
Methanol	1,44	0,07	0,33	
Methylformiat	0,00	0,00	0,45	
Methylacetat	0,00	0,01	0,59	
Wasser	0,41	1,43	0,00	
Summe	3,07	1,62	1,36	

$$\Delta \dot{n} = \dot{n}_{ein} - (\dot{n}_{aus_{Sumpf}} + \dot{n}_{aus_{Kopf}}) = 3,07 - (1,62 + 1,36) = 0,08 \left[\frac{mol}{h} \right]$$

Berechneter Fehler: 2,67 [%]

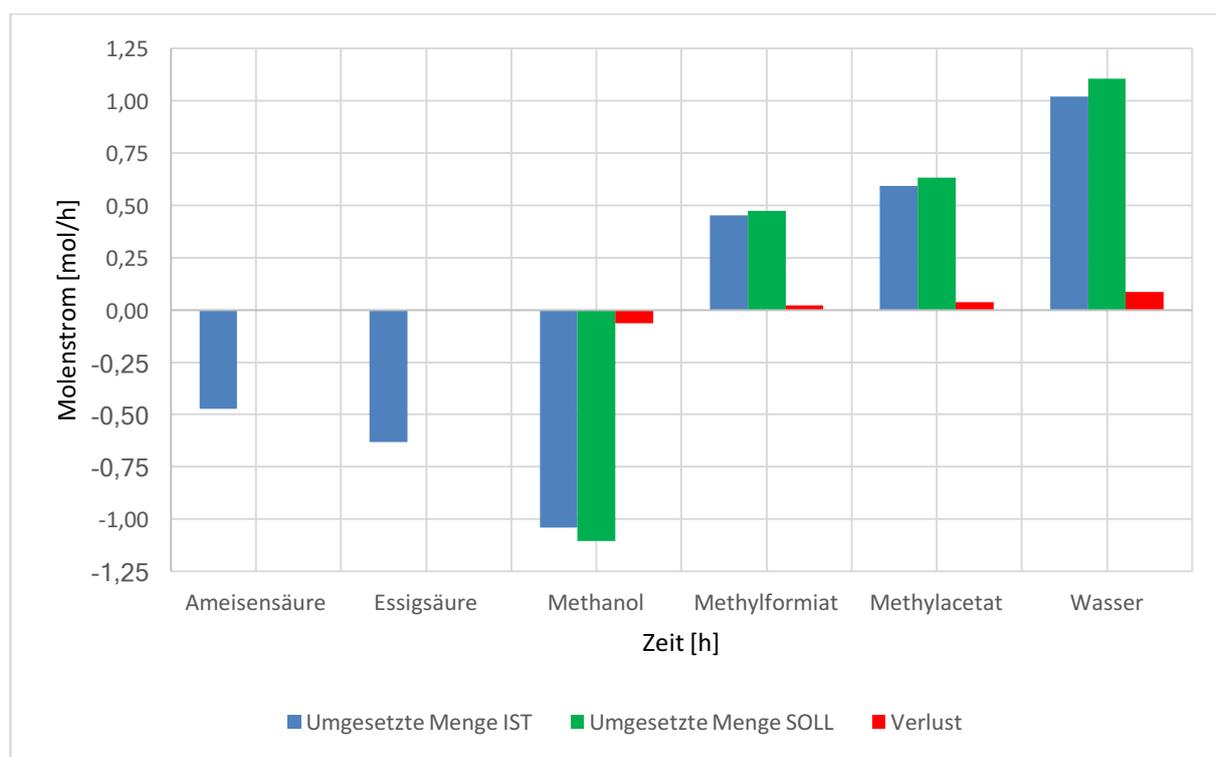


Abbildung A. 1: Molbilanz von Versuch V_3, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 300 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

Tabelle A. 2: Stoffmengenbilanz von V_4, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 350 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

Komponente	Eintretender Strom	Austretender Strom - Sumpf	Austretender Strom - Kopf	Umsatz [%]
Ameisensäure	0,48	0,02	0,00	95,36
Essigsäure	0,74	0,20	0,00	72,67
Methanol	1,44	0,01	0,63	
Methylformiat	0,00	0,00	0,46	
Methylacetat	0,00	0,00	0,38	
Wasser	0,41	1,46	0,00	
Summe	3,07	1,70	1,47	

$$\Delta \dot{n} = \dot{n}_{ein} - (\dot{n}_{aus_{Sumpf}} + \dot{n}_{aus_{Kopf}}) = 3,07 - (1,70 + 1,47) = -0,11 \left[\frac{mol}{h} \right]$$

Berechneter Fehler: -3,49 [%]

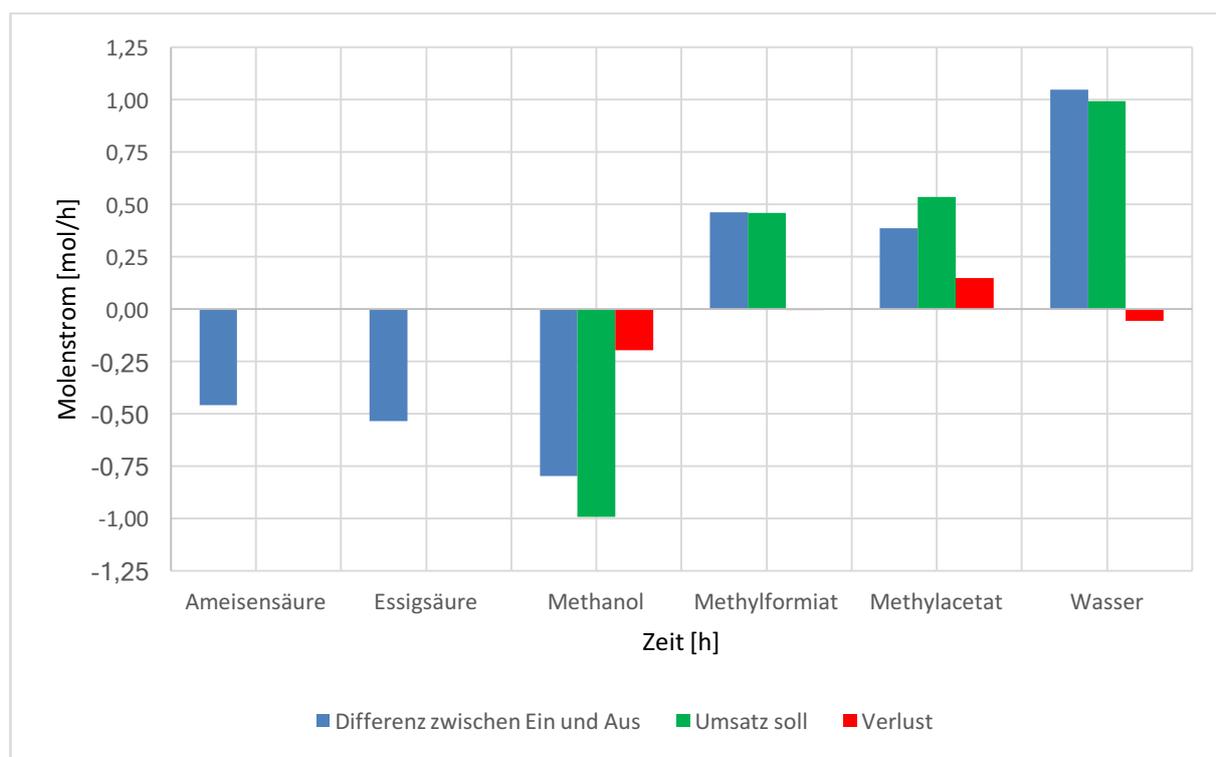


Abbildung A. 2: Molbilanz von Versuch V_4, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 350 [W], Feed: Säure in die Mitte bzw. Methanol in den Sumpf der Kolonne

Tabelle A. 3: Stoffmengenbilanz von V_5, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 300 [W], Feedzufuhr über Vorreaktor

Komponente	Eintretender Strom	Austretender Strom - Sumpf	Austretender Strom - Kopf	Umsatz [%]
Ameisensäure	0,09	0,01	0,00	98,48
Essigsäure	0,61	0,12	0,00	82,62
Methanol	1,18	0,08	0,35	
Methylformiat	0,33	0,00	0,45	
Methylacetat	0,06	0,01	0,52	
Wasser	0,75	1,30	0,00	
Summe	3,02	1,52	1,32	

$$\Delta \dot{n} = \dot{n}_{ein} - (\dot{n}_{aus_{Sumpf}} + \dot{n}_{aus_{Kopf}}) = 3,02 - (1,52 + 1,32) = 0,18 \left[\frac{mol}{h} \right]$$

Berechneter Fehler: 6,01 [%]

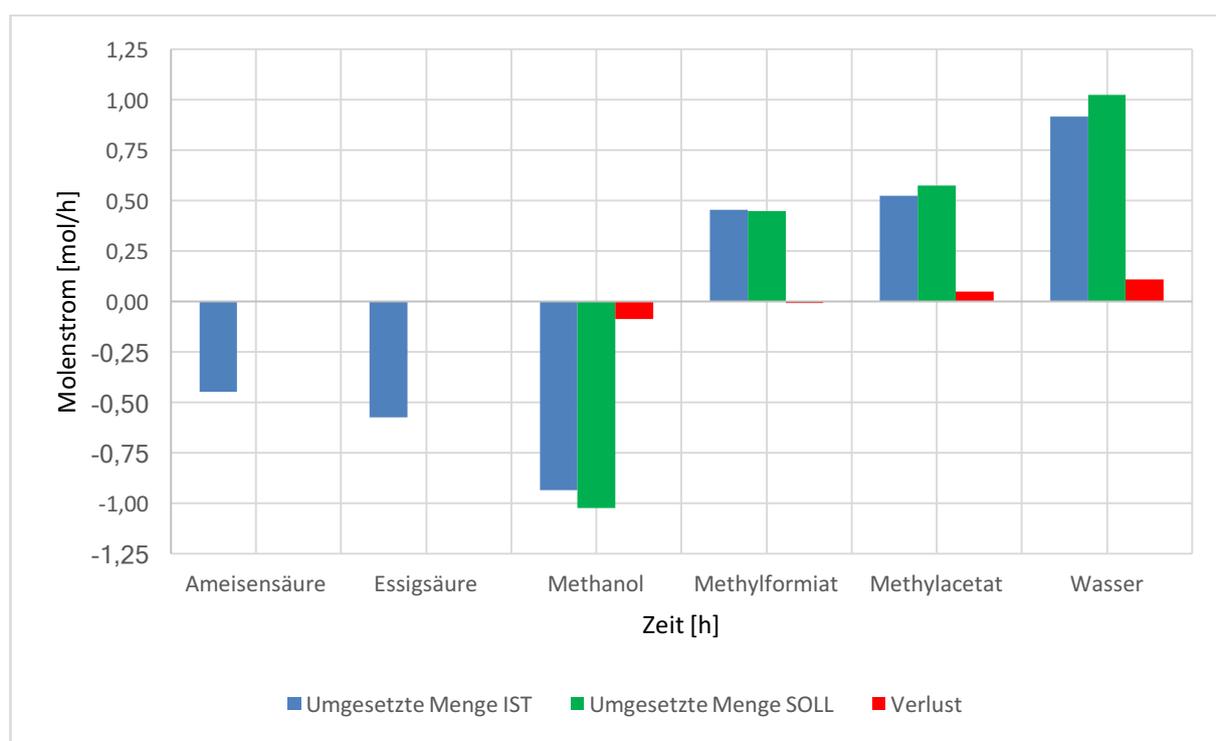


Abbildung A. 3: Molbilanz von Versuch V_5, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 300 [W], Feedzufuhr über Vorreaktor

Tabelle A. 4: Stoffmengenbilanz von V_6, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 300 [W], Feed: getrennt in den Sumpf der Kolonne

Komponente	Eintretender Strom	Austretender Strom - Sumpf	Austretender Strom - Kopf	Umsatz [%]
Ameisensäure	0,48	0,02	0,00	96,87
Essigsäure	0,74	0,13	0,00	82,53
Methanol	1,44	0,09	0,32	
Methylformiat	0,00	0,00	0,49	
Methylacetat	0,00	0,01	0,51	
Wasser	0,41	1,43	0,00	
Summe	3,07	1,67	1,32	

$$\Delta \dot{n} = \dot{n}_{ein} - (\dot{n}_{aus_{Sumpf}} + \dot{n}_{aus_{Kopf}}) = 3,07 - (1,67 + 1,32) = 0,08 \left[\frac{mol}{h} \right]$$

Berechneter Fehler: 2,51 [%]

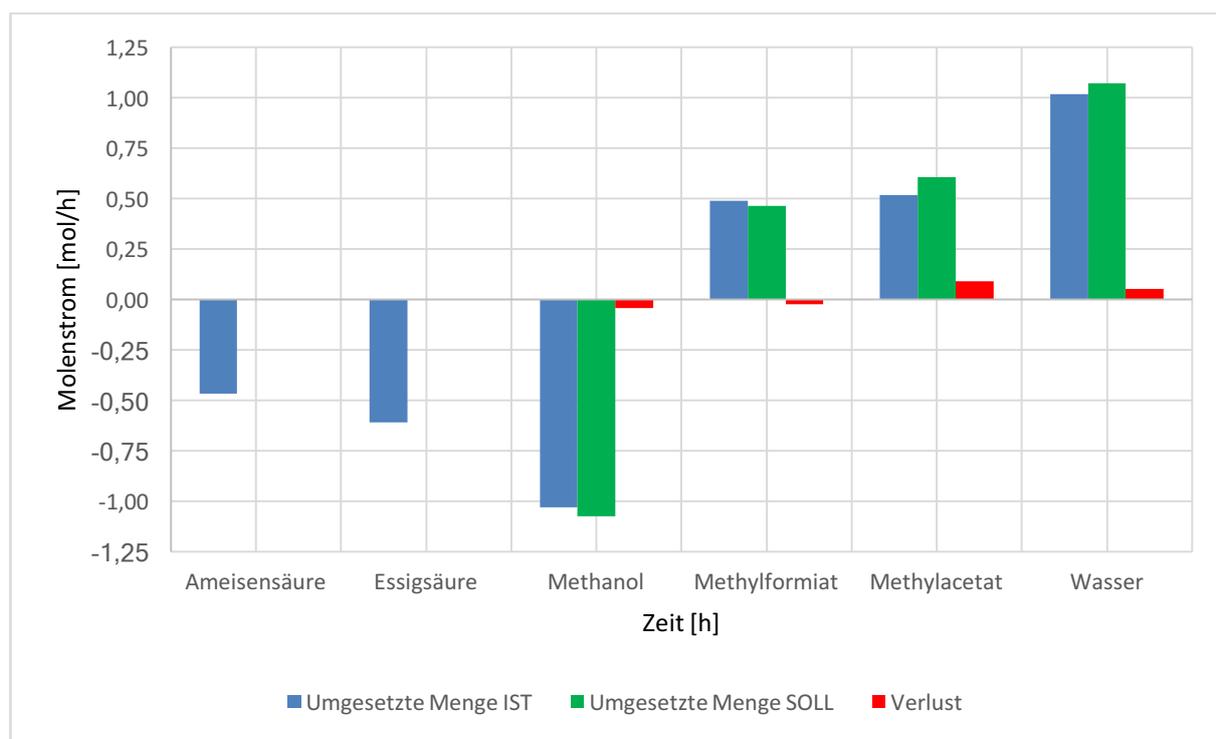


Abbildung A. 4: Molbilanz von Versuch V_6, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 300 [W], Feed: getrennt in den Sumpf der Kolonne

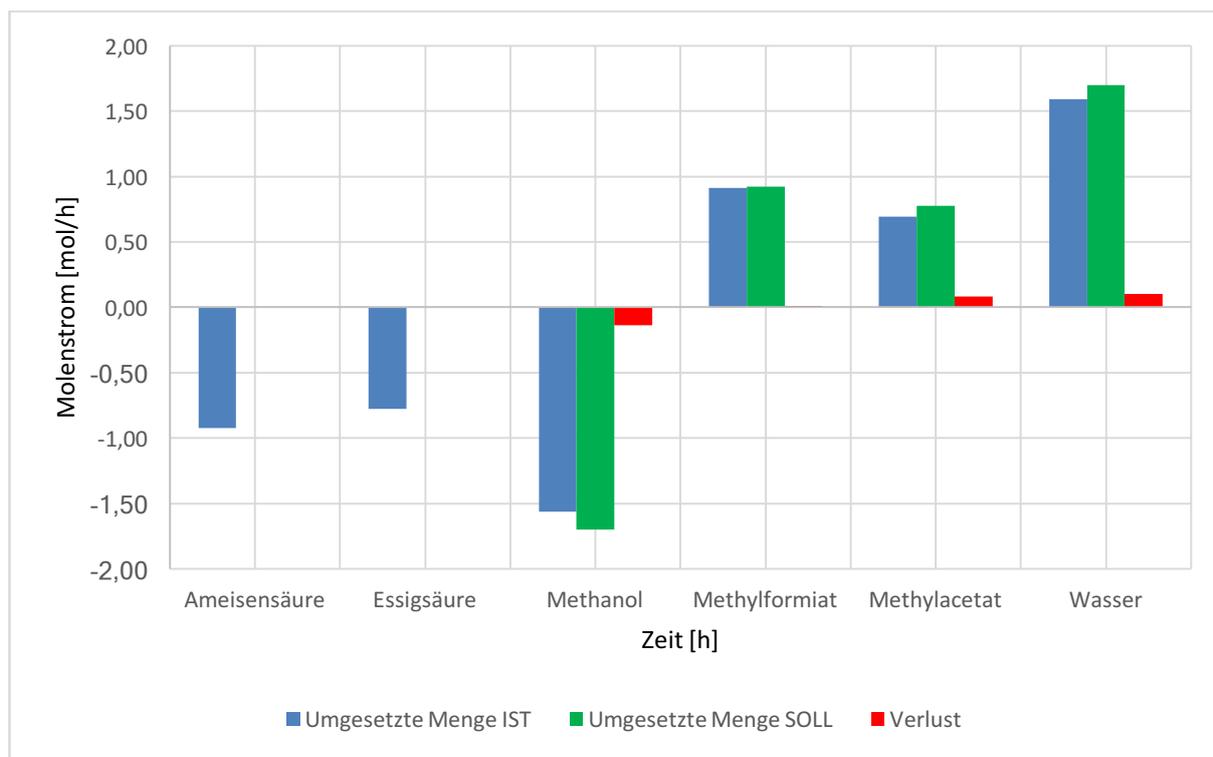


Abbildung A. 5: Molbilanz von Versuch V_7, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 4 [ml/min], Heizleistung 300 [W], Feed: getrennt in die Mitte bzw. in den Sumpf der Kolonne

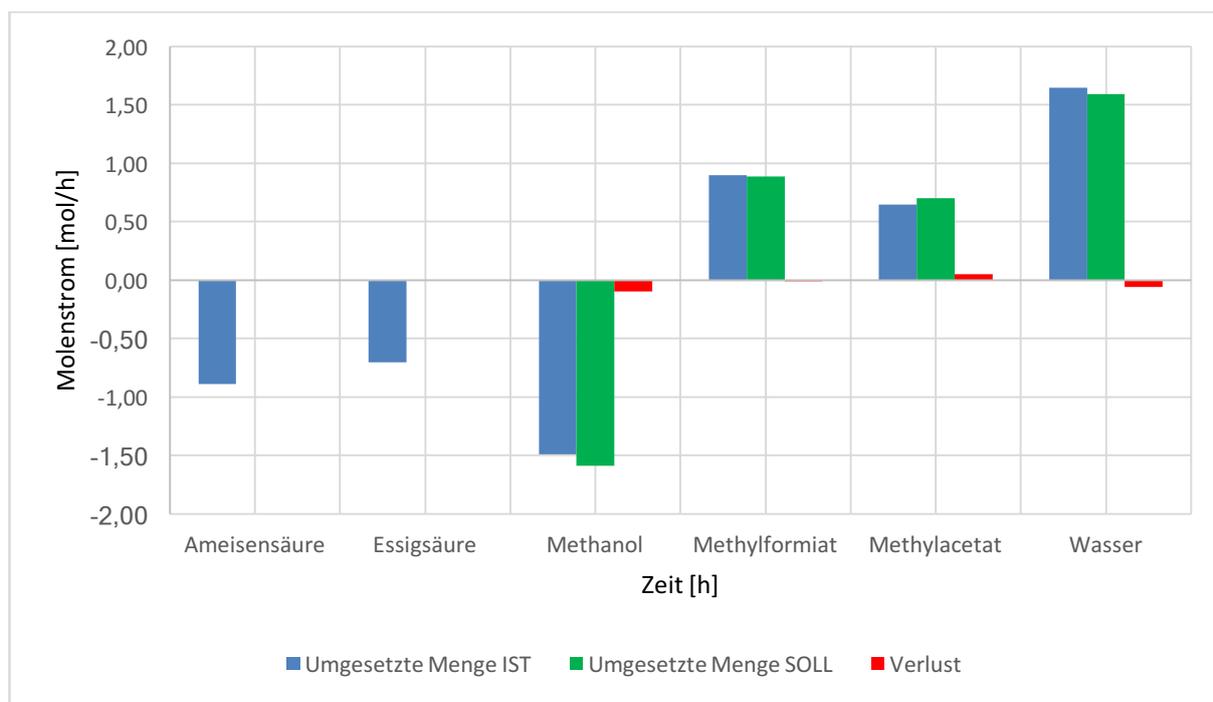


Abbildung A. 6: Molbilanz von Versuch V_8, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, MeOH:FA = 3:1, Feedstrom 4 [ml/min], Heizleistung 300 [W], Feedzufuhr über Vorreaktor

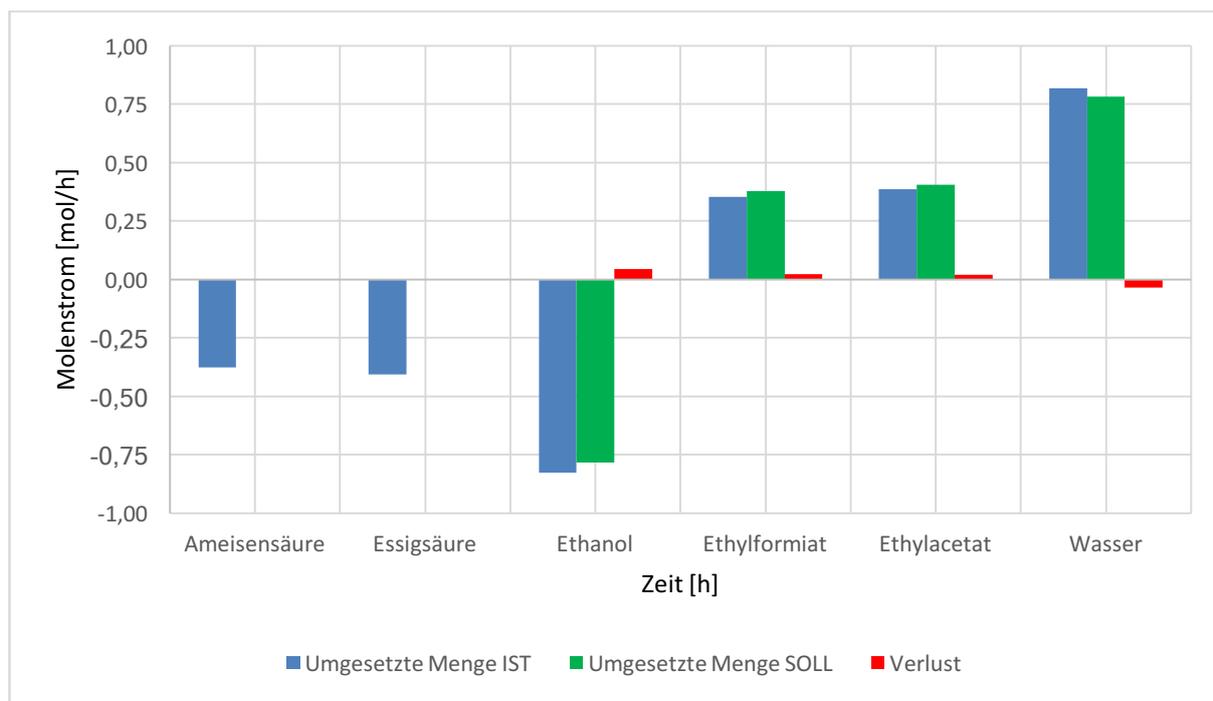


Abbildung A. 7: Molbilanz von Versuch V_9, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, EtOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 300 [W], Feed: getrennt in die Mitte bzw. in den Sumpf der Kolonne

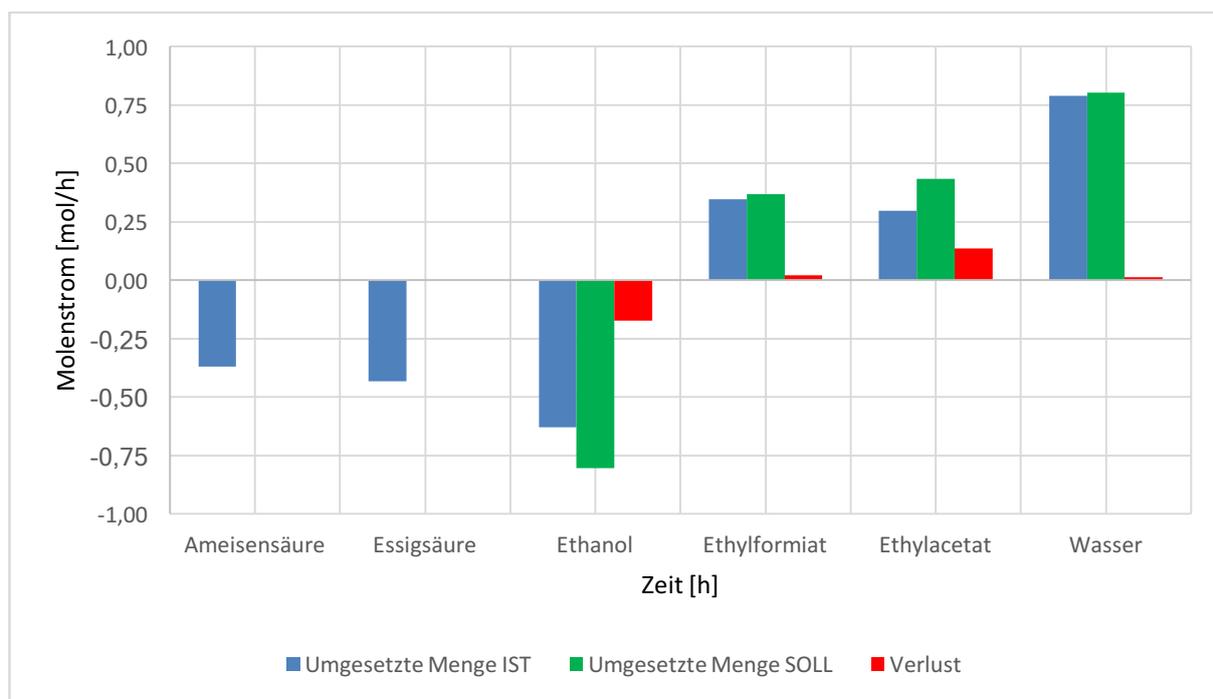


Abbildung A. 8: Molbilanz von Versuch V_10, Säurefeed: 60 [gew%] AA, 30 [gew%] FA und 10 [gew%] H₂O, EtOH:FA = 3:1, Feedstrom 2 [ml/min], Heizleistung 300 [W], Feed: getrennt in die Mitte bzw. in den Sumpf der Kolonne