

# Verfahrensentwicklung einer kontinuierlichen heterogen katalysierten Veresterung mit zeitgleicher Produktextraktion

Tobias Maier

Graz, März 2020



Tobias Maier, BSc

**Verfahrensentwicklung einer kontinuierlichen  
heterogen katalysierten Veresterung mit zeitgleicher  
Produktextraktion**

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieur

in

Verfahrenstechnik

eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuer:

Univ.-Prof.i.R. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer

Institut für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, März 2020

Masterarbeit  
für  
Herrn Tobias Maier

## **Verfahrensentwicklung einer kontinuierlichen heterogen katalysierten Veresterung mit zeitgleicher Produktextraktion**

### **Aufgabenstellung**

Eine hydraulisch stabile Dreiphasenströmung (flüssig/flüssig/fest) im Taylor-Couette-Disc-Contactor (TCDC) wurde bereits erfolgreich nachgewiesen. Nun sollte diese in einem beheizbaren TCDC bei erhöhter Temperatur am Beispiel der heterogen katalysierten Veresterung von Essigsäure mit Methanol mit simultaner Flüssig/Flüssig-Extraktion geprüft werden und es sollten geeignete Betriebspunkte gefunden werden.

Parallel waren Batch-Experimente der Veresterungsreaktion von Essigsäure mit zeitgleicher Produktextraktion durch Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels durchzuführen. Dabei sollte der Einfluss unterschiedlicher Reaktionstemperaturen, Lösungsmittel, Reaktanten und Phasenverhältnisse betrachtet werden. Die Kinetik der heterogen katalysierten Veresterungsversuche sollte mit einem bestehenden Modell verglichen werden und die Veresterung mit Produktextraktion über einen einfachen Ansatz modelliert werden.

Am Ende sollte die heterogen katalysierte Veresterung mit simultaner Produktextraktion im beheizten TCDC angewendet werden.

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)

## Kurzfassung

Aufgrund von wirtschaftlichen und ökologischen Interessen wird weltweit nach Verfahren gesucht, mit welchen die Gewinnung organischer Säuren aus verdünnten industriellen Abwässern realisiert werden kann. Einen Lösungsansatz dafür stellt ein Veresterungsschritt in Kombination mit zeitgleicher physikalischer Extraktion dar.

Diese heterogen katalysierte Veresterungsreaktion mit simultaner Produktextraktion wurde in Batchversuchen auf verschiedene Einflussgrößen wie Temperatur, Phasenverhältnis, Lösungsmittel und Reaktanten untersucht und die Kinetik ermittelt. Zur Beschreibung letzterer wurden ein bestehendes Modell, welches die heterogene Katalyse abbildet, und ein weiteres Modell, in welchem die simultane Extraktion berücksichtigt wird, mit den experimentellen Daten verglichen und diese gefittet.

Dieses Verfahren wurde schließlich in einem eigens für den Betrieb bei erhöhter Temperatur und für 4-Phasenströmung adaptierten Taylor-Couette-Disc-Contactor (TCDC) angewendet.

## Abstract

In view of economical and ecological aspects new processes for the isolation of diluted organic acids from industrial wastewaters are a matter of worldwide interest. An esterification step combined with simultaneous physical extraction is seen as one approach for solving this task.

A heterogeneously catalysed esterification reaction with simultaneous extraction of the product was analysed in batch experiments by varying different parameters like temperature, phase ratio, physical solvent and the used alcohol. Furthermore, the reaction kinetic was investigated, compared firstly to an existing model taking the heterogeneous catalysis into account and secondly to a model considering simultaneous product extraction. For both models parameters were fitted to the experimental data.

The whole process was finally implemented in a Taylor-Couette-Disc-Contactor (TCDC) specially adapted for operation at elevated temperature and 4-phase-flow.

---

## Inhalt

1	Einleitung und Motivation .....	1
1	Theoretischer Hintergrund.....	3
1.1	Die Veresterungsreaktion .....	3
1.2	Heterogene Katalyse .....	5
1.3	Stofftransport über Grenzflächen.....	7
1.3.1	Modelltheorien des Stoffdurchgangs.....	11
1.4	Der Taylor-Couette-Disc-Contactor (TCDC) .....	18
1.5	Modellierung: Heterogene Veresterung .....	21
1.6	Modellierung: Veresterung mit Produktextraktion .....	27
1.7	Modellierung: TCDC .....	28
2	Praktische Durchführungen.....	30
2.1	Batch Versuche .....	30
2.1.1	Aufbau.....	30
2.1.2	Durchführung .....	31
2.2	Kontinuierliche Versuche .....	35
2.2.1	Aufbau.....	35
2.2.2	Entwicklung.....	39
2.2.3	Versuchsdurchführung.....	41
3	Ergebnisse .....	43
3.1	Batchversuche .....	43
3.2	Kontinuierliche Versuche .....	59
3.3	Ergebnisse der Modellierungen .....	67
4	Zusammenfassung.....	74
5	Anhang.....	75
5.1	Verwendete Chemikalien.....	75

---

5.2	Verwendetes Equipment.....	75
5.3	Batchversuche – Auflistung der Versuche, deren variable Parameter und Einwaagen .....	76
5.4	Anleitung zur Arbeit am TCDC-Versuchsaufbau.....	79
5.5	Bestimmung der Durchflüsse.....	81
5.6	Feuchtes Schüttvolumen des Katalysators .....	82
5.7	Gleichgewichtsdaten des Vergleichssystems .....	83
6	Symbolverzeichnis .....	87
7	Literaturverzeichnis .....	90

## 1 Einleitung und Motivation

Die derzeitige Entwicklung der weltweiten Diskussion zum Thema Treibhausgasemissionen und den damit einhergehenden Klimaveränderungen zeigt einen deutlichen Trend.

Neue Konzepte, welche mit den Ideen des Klima- und Umweltschutzes vereinbar sind, werden nun – sowohl wegen schärferer Gesetze als auch aufgrund wirtschaftlicher und ideologischer Interessen – für Unternehmen immer attraktiver. Dabei geht es nicht nur darum, unter wirtschaftlichen Bedingungen vor allem nachwachsende Rohstoffe zu nutzen, sondern gleichzeitig auch nachhaltig zu agieren. Hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit ist die Entwicklung dieser Konzepte besonders interessant für Unternehmen, jedoch ist dies mit Blick auf verschiedene Klimaziele sowohl von nationalem als auch von internationalem Interesse.

Der Bereich der Bioraffinerien ist mit den weltweit bestehenden Papier- und Zellstoffwerken bereits gut etabliert, jedoch wurde in der Vergangenheit das Hauptaugenmerk auf die Hauptproduktlinie gelegt und Nebenproduktströme wurden höchstens zur thermischen Verwertung herangezogen. Intensiv wird daher an der Isolierung und/oder der Produktion von Wertstoffen dieser Nebenproduktströme geforscht, um bestehende Prozesse ressourcenschonend und nachhaltig zu gestalten. In diesem Fall bedeutet das den natürlichen Rohstoff Holz möglichst ganzheitlich, aber trotzdem wirtschaftlich zu verarbeiten und dabei sämtliche Abfallströme auf ein Minimum zu reduzieren.

Abgesehen von Zellstoff entsteht bei dessen Produktion eine Reihe von Nebenprodukten. Dazu zählt unter anderem Essigsäure, welche in dem wässrigen Brüdenkondensat aus der Eindampfung der Dünnlauge vorliegt. Ihre wirtschaftliche Gewinnung gestaltet sich schwierig, da die Säure nur in geringen Konzentrationen auftritt, einen verhältnismäßig hohen Siedepunkt aufweist und damit eine destillative Isolierung durch den hohen Energiebedarf nicht vertretbar ist.

Einen Lösungsansatz dafür stellt die Entwicklung einer Kombination zweier Verfahrensschritte dar. Es handelt sich dabei um eine Veresterung der Essigsäure zu Methylacetat, welches weltweit in großen Mengen als Lösungsmittel zum Einsatz kommt und möglicherweise für neue Verfahren der Biodieselproduktion [1] herangezogen



wird. Gleichzeitig wird der entstandene Wertstoff mithilfe eines organischen Lösungsmittels abgetrennt. Durch den gleichzeitigen Ablauf dieser beiden Schritte ist es möglich die reaktionstechnischen Probleme, wie das Reaktionsgleichgewicht und geringe Reaktionsgeschwindigkeit, zu umgehen.

Dieses Verfahren wurde mit einem Feststoffkatalysator zuerst in einem Rührkessel untersucht und anschließend auf ein kontinuierliches Verfahren in einem „Taylor-Couette-Disc-Contactor“ (TCDC) übertragen. Dafür wurde der bereits für drei Phasen verwendete TCDC auf beheizbaren Betrieb angepasst und durch weitere Änderungen der 4-Phasen-Betrieb ermöglicht.

# 1 Theoretischer Hintergrund

## 1.1 Die Veresterungsreaktion

Als Veresterung wird die Umsetzung von Karbonsäuren mit einem Alkohol zu einem Ester unter der Abspaltung von Wasser bezeichnet. Stets damit verbunden ist die Hydrolyse, die Umkehrreaktion der Veresterung. Die allgemeine chemische Struktur eines Esters ist in Abb. 1-1 dargestellt, wobei R1 und R2 die Reste der genannten Reaktionspartner repräsentieren und damit für die gleichen oder verschiedenen aliphatischen, aromatischen oder heterozyklischen Gruppen stehen können. [2]

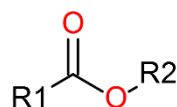


Abb. 1-1 Allgemeine Struktur eines Esters

Die Synthese von Methylacetat (MeAc) aus den Edukten Essigsäure (HAc) und Methanol (MeOH) ist in Abb. 1-2 als Bruttoreaktionsgleichung verdeutlicht. Dies ist eine typische Reaktion, welche aufgrund des vorherrschenden thermodynamischen Gleichgewichts zwischen der Veresterung und der Hydrolyse nur begrenzte Umsätze erzielt. Dieses Gleichgewicht kann durch die Gleichgewichtskonstante  $K_V$  als Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktionen ( $k_1$  bzw.  $k_2$ ) beschrieben werden. Außerdem kann diese durch das Massenwirkungsgesetz aus den Aktivitäten, welche das Produkt der Gleichgewichtsanteile und dazugehöriger Aktivitätskoeffizienten darstellen, bestimmt werden (vgl. Gl. 1-1 und 1-2). Letztere sind einem geeigneten Modell (Wilson, NRTL, UNIQUAC, etc.) zu entnehmen.

$$K_V = \frac{a_{MeAc} a_{H_2O}}{a_{HAc} a_{MeOH}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (1-1)$$

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (1-2)$$

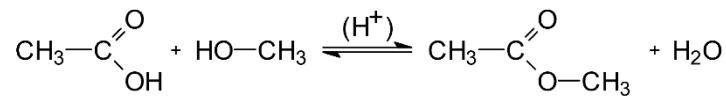


Abb. 1-2 Bruttoreaktionsgleichung der Methylacetatsynthese [4]

Für heterogen-katalytische Gleichgewichtsreaktionen wird folgendes Zeitgesetz, wie hier für die Methylacetatsynthese formuliert, verwendet.

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = m_{kat} (k_1 a_{HAc} a_{MeOH} - k_2 a_{MeAc} a_{H_2O}) \quad (1-3)$$

In praktischen Anwendungen, gerade in industriellem Maßstab, werden eine hohe Produktausbeute und ein möglichst wirtschaftliches Verfahren angestrebt. Die nötige Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Produkte nach Gl. 1-1 bzw. 1-3 ist entweder durch eine Erhöhung der Einsatzkonzentration der Edukte oder das Abziehen eines oder beider der Produkte zu erreichen. Eine vollständige Umsetzung der Edukte ist nur durch die vollständige Entfernung mindestens eines Produktes möglich. [3], [4]

Ein wirtschaftliches Verfahren verlangt außerdem eine angemessene Reaktionsgeschwindigkeit um Verweilzeiten und den damit verbundenen apparativen Aufwand gering zu halten. Die Reaktionsgeschwindigkeit von Veresterungsreaktionen hängt stark von der Molekülstruktur der Reaktionspartner ab und sinkt mit steigender Molekülgröße sowie steigender Molekülkomplexität. Die Methylacetatsynthese läuft ohne Zugabe eines Katalysators sehr langsam ab, sodass ein äquimolares Gemisch der Edukte bei 40 °C nach 49 Tagen das Reaktionsgleichgewicht noch nicht erreicht [5]. Durch den Einsatz von Katalysatoren kann die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich gesteigert werden. Diese ermöglichen in der Veresterung energetisch günstigere Zwischenstufen und senken so die benötigte Aktivierungsenergie, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit steigt. Dieser Eingriff in den Reaktionsmechanismus geschieht jedoch ohne den Verbrauch des Katalysators selbst. Abb. 1-3 zeigt schematisch diese Reduktion der Aktivierungsenergie durch die Verwendung geeigneter Katalysatoren am Beispiel eines heterogenen Katalysators, bei welchem Adsorption und Desorption als Zwischenschritte dargestellt sind. [3], [4]

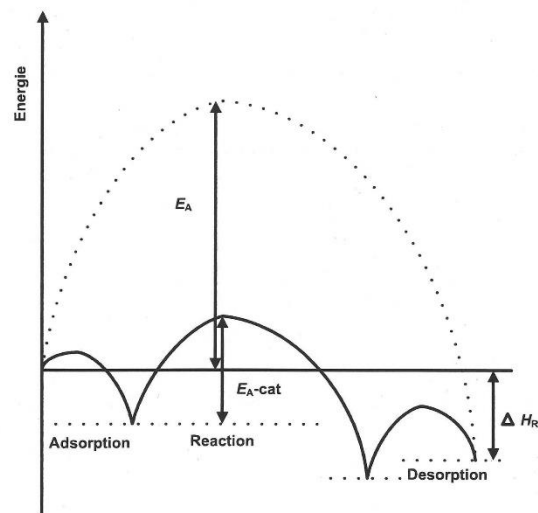


Abb. 1-3 Reduzierte Aktivierungsenergie durch günstige Zwischenstufen im Reaktionsmechanismus einer heterogenen Katalyse [3]

## 1.2 Heterogene Katalyse

Im Gegensatz zur homogenen Katalyse – bei welcher der Katalysator und die Edukte der Reaktion in derselben Phase vorliegen und so eine hohe Aktivität desselben erreicht wird, jedoch sich die Abtrennung im Anschluss schwierig gestaltet – liegen der Katalysator und die Edukte bei der heterogenen Katalyse in unterschiedlichen Phasen vor. Den größten Vorteil heterogen katalysierter Verfahren stellt die leichte Abtrennbarkeit des Katalysators im Anschluss an den Reaktionsschritt dar. Diese kann beispielsweise alleine durch Sedimentation oder Filtration realisiert werden und entfällt bei Festbettverfahren sogar gänzlich. Durch den Einsatz eines heterogenen Katalysators treten Stofftransport- und Reaktionsvorgänge stets gekoppelt auf. Diese, in der heterogenen Katalyse meist sequentiellen Abläufe werden in folgende Schritte unterteilt:

1. Konvektiver Transport der Reaktanten zur geometrischen Oberfläche
2. Diffusion zur inneren, aktiven Oberfläche des Katalysators
3. Adsorption an den aktiven Zentren
4. Chemische Reaktion

5. Desorption der gebildeten Produkte
6. Diffusion der Produkte zur geometrischen Oberfläche des Katalysators
7. Konvektiver Abtransport der Produkte

In Abb. 1-4 ist diese Abfolge von Schritten dargestellt. Der langsamste dieser Schritte wird als maßgeblich für die Geschwindigkeit der gesamten Sequenz gesehen.

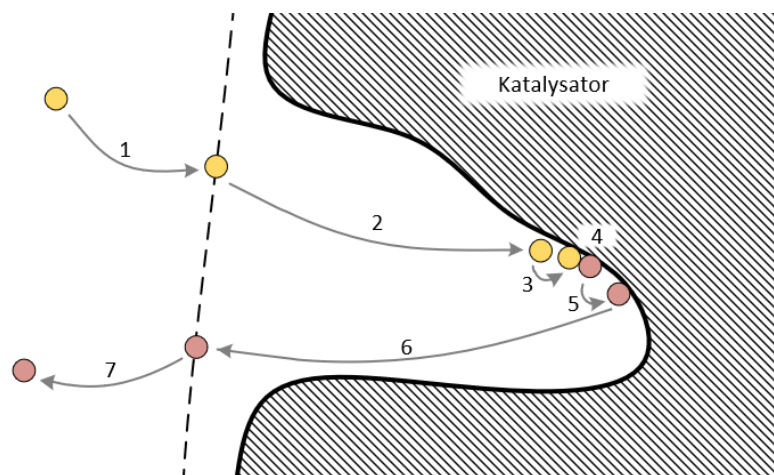


Abb. 1-4 Schritte einer heterogenen Katalyse

Ist der Reaktionsschritt bestimmend für die Geschwindigkeit der Sequenz, ist der Einfluss von Strömungsbedingungen minimal. Bestimmt jedoch der Stofftransport die Geschwindigkeit, kann durch eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit eine Limitierung des konvektiven Transports ausgeschlossen werden und der diffusive Stofftransport in den Poren wird maßgeblich. Umgekehrt bedeutet dies, dass eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Variation der Strömungsgeschwindigkeit auf eine Limitierung des Reaktionsmechanismus durch den konvektiven Transport hinweist. Wird die Partikelgröße minimiert, verringert sich der zu überwindende Diffusionsweg, wodurch Sorptions- und Reaktionsvorgänge nahe der Partikeloberfläche ablaufen und somit als geschwindigkeitsbestimmende Schritte wirksam werden. Eine Änderung der Strömungsgeschwindigkeit hat in diesem Fall keine Auswirkungen auf die gesamte Reaktionsgeschwindigkeit. [3]

### 1.3 Stofftransport über Grenzflächen

Wird eine oder mehrere Komponenten aus einer fluiden Phase in eine weitere direkt angrenzende fluide Phase übertragen, so wird dies Stoffübertragung genannt. Dieser Transport der übergehenden Komponente über Phasengrenzen hinweg kann in 3 Teilschritte gegliedert werden:

- Konvektiver Transport in der ursprünglichen Phase an die Phasengrenzfläche
- Transport durch die fluide Grenzfläche
- Konvektiver Transport von der Phasengrenze in die zweite Phase

Jeder dieser Teilschritte kann als Widerstand gesehen werden, der einem instantanen Übergang von Masse entgegenwirkt. Da die genannten Schritte aufeinanderfolgend ablaufen, wird angenommen, dass die Teilwiderstände hintereinander angeordnet sind. Dadurch wird die gesamte Stofftransportgeschwindigkeit stets durch den größten Widerstand, also den am langsamsten ablaufenden Teilschritt, bestimmt. Direkt an der Phasengrenzfläche wird vereinfachend der Transportwiderstand vernachlässigt und Gleichgewicht der betrachteten Spezies zwischen den beiden Phasen angenommen. Diese Gleichgewichtsannahme ist jedoch nur zulässig, wenn der übergehende Stoffstrom gering ist, keine chemischen Reaktionen an der Grenzfläche auftreten und keine oberflächenaktiven Substanzen das System beeinflussen. [6]–[8]

Für ein binäres zweiphasiges System bedeutet dies, dass sich der Stoffanteil an der Phasengrenzfläche in Phase *A* mit dem Stoffanteil an der Phasengrenzfläche der Phase *B* im Gleichgewicht befindet. Im Fall eines binären Gas-Flüssig-Systems zeigt sich ein Zusammenhang zwischen dem Partialdruck der betrachteten Komponente und deren Konzentration in der Flüssigphase wie in Abb. 1-5 dargestellt. Im Bereich geringer Konzentrationen kann dabei die Gleichgewichtsbeziehung durch eine Gerade, entsprechend dem sogenannten Henry-Gesetz (Gl. 1-4), angenähert werden. Darin stellt  $p_i^*$  den Partialdruck im Gleichgewicht,  $H_x$  die auf den Stoffmengenanteil bezogene Henry-Konstante und  $x_i$  den Stoffmengenanteil Komponente *i* in der Flüssigphase dar. Je nach Verwendung von Stoffmengenanteil oder Konzentrationen ist auf die Dimensionen der Henry-Konstante zu achten. [6], [8]

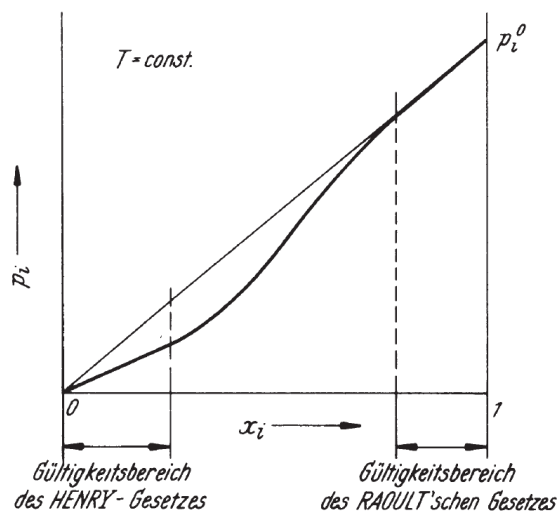


Abb. 1-5 Binäres Gas-Flüssig-System: Zusammenhang zwischen Partialdruck und Konzentration in der Flüssigphase [6]

$$p_i^* = H_x x_i \quad (1-4)$$

Für den Bereich großer Konzentrationen (wie beispielsweise bei Dampf-Flüssig-Gleichgewichten oft als Annäherung verwendet) gilt das Raoult'sche Gesetz (Gl. 1-5), welches den Verlauf des Partialdrucks  $p_i$  ebenfalls als Gerade annähert.

$$p_i = P_i^0 x_i \quad (1-5)$$

Dabei ist  $P_i^0$  der Dampfdruck der reinen Komponente  $i$ . [6], [8]

Zur Beschreibung des Gleichgewichts zweier ternärer zweiphasiger Flüssigkeitssysteme wird bei geringen Konzentrationen der Nernst'sche Verteilungssatz (Gl. 1-6) verwendet. Dieser approximiert die reale Gleichgewichtsverteilung der Konzentrationen ( $c_i^A, c_i^B$ ) der Komponente  $i$  in der jeweiligen Phase ( $A$  bzw.  $B$ ) ebenfalls durch eine Gerade. Der Koeffizient des Verteilungssatzes nach Nernst ist experimentell zu bestimmen, bzw. ist für einfache Systeme tabelliert. [6]

$$K = \frac{c_i^B}{c_i^A} \quad (1-6)$$

Das reale Verhalten eines 2-phasigen Flüssigkeitsgemisches mehrerer Komponenten ist jedoch komplex, da der Gleichgewichtszustand, abgesehen von Druck und Temperatur, von der Aktivität der einzelnen Komponenten in der jeweiligen Phase abhängig ist. [6]

$$c_i^A = f(c_j^A, c_j^B, P, T) \quad (1-7)$$

Allgemein kann für jede Komponente folgende Gleichgewichtsbedingung (Gl. 1-8) auf Basis relativer Stoffmengen formuliert werden.

$$x_i^A \gamma_i^A = x_i^B \gamma_i^B \quad (1-8)$$

Darin sind die Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  der Komponente  $i$  in der Phase  $A$  bzw.  $B$  durch geeignete Modelle zu bestimmen, wobei die Kenntnis von Wechselwirkungsparametern vorausgesetzt wird. Die Gleichgewichtskonzentration kann durch die implizite Form ( $\gamma_i = f(x_j)$ ) jedoch nur iterativ bestimmt werden.

Ungeachtet des Transports von Masse direkt durch die Grenzschicht sind die beiden Transportvorgänge aus der ersten Phase zur Grenzfläche und von dieser in die zweite Phase maßgeblich. Jeder dieser beiden Stoffübergänge kann durch die Newton'sche allgemeine Stofftransportgleichung (Gl. 1-9) beschrieben werden.

$$\dot{n}_i = \beta_i \Delta c_i \quad (1-9)$$

Darin stellt  $\dot{n}_i$  die Stofftransportstromdichte,  $\beta_i$  den Stoffübergangskoeffizienten und  $\Delta c_i$  das treibende Konzentrationsgefälle der Komponente  $i$  dar. In einer Phase  $A$  folgt für die örtliche Stoffstromdichte mit  $c_{i,l}^A$  als Konzentration der betrachteten Komponente an der Phasengrenzfläche und  $c_{i,\infty}^A$  in großem Abstand davon zu einem gewissen Zeitpunkt

$$\dot{n}_i^A = \beta_i^A (c_{i,\infty}^A - c_{i,l}^A). \quad (1-10)$$

Ein sich dabei einstellendes typisches Konzentrationsprofil an einer Gas-Flüssig-Grenzfläche ist in Abb. 1-6 dargestellt.



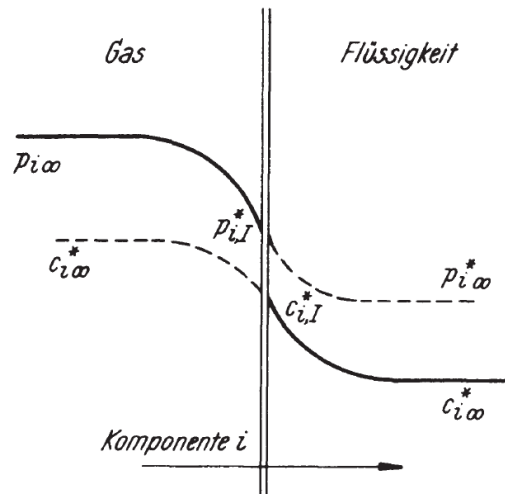


Abb. 1-6 Konzentrationsverlauf des Stoffdurchganges an einer Phasengrenzfläche [6]

Oftmals werden zur einfacheren Handhabung die Stoffübergangskoeffizienten mit dem Verteilungskoeffizienten zu einem Stoffdurchgangskoeffizienten zusammengefasst. Letzterer bezieht sich dann jedoch stets auf eine der beiden Phasen. Wird Gl. 1-10 für jede der beiden Phasen angeschrieben, die Gleichgewichtsbeziehung (Gl. 1-6) für eine Konzentration an der Grenzfläche eingesetzt, und werden beide Gleichungen addiert, sodass die verbleibende Konzentration an der Grenzfläche verschwindet, folgt

$$\dot{n}_i = \frac{1}{\frac{1}{\beta_i^A} + \frac{1}{\beta_i^B}} (c_{i,\infty}^A - K c_{i,\infty}^B) \quad (1-11)$$

bezogen auf Phase A, beziehungsweise

$$\dot{n}_i = \frac{1}{\frac{1}{K\beta_i^A} + \frac{1}{\beta_i^B}} \left( \frac{c_{i,\infty}^A}{K} - c_{i,\infty}^B \right) \quad (1-12)$$

bezogen auf Phase B.

Zur weiteren Vereinfachung wird der Faktor vor dem Klammerausdruck als Stoffdurchgangskoeffizient  $k_i^A$  bzw.  $k_i^B$  (bezogen auf die jeweilige Phase) definiert.

Die erhaltenen Gleichungen hängen nun ausschließlich von den Konzentrationen in großem Abstand zur Grenzfläche ab, welche in der Praxis deutlich leichter zugänglich sind.

Oftmals wird

$$c_{i,\infty}^{A*} = K c_{i,\infty}^B \quad (1-13)$$

als theoretische Gleichgewichtskonzentration der übergehenden Komponente in Phase *A* zu der Konzentration in Phase *B* dargestellt oder

$$c_{i,\infty}^{B*} = \frac{c_{i,\infty}^A}{K} \quad (1-14)$$

als theoretische Gleichgewichtskonzentration der übergehenden Komponente in Phase *B* zu der Konzentration in Phase *A* zusammengefasst.

Es ergeben sich folgende Beziehungen:

$$\dot{n}_i = k_i^A (c_{i,\infty}^A - c_{i,\infty}^{A*}) \quad \dots \text{bezogen auf Phase } A \quad (1-15)$$

$$\dot{n}_i = k_i^B (c_{i,\infty}^{B*} - c_{i,\infty}^B) \quad \dots \text{bezogen auf Phase } B \quad (1-16)$$

Die enthaltene Konzentrationsdifferenz kann somit als auf die jeweilige Phase bezogenes treibendes Gefälle betrachtet werden.

Bei besonders guter bzw. schlechter Löslichkeit der übergehenden Komponente in einer der beiden Phasen können folgende Vereinfachungen getroffen werden.

- Gute Löslichkeit in Phase *A*                       $K \ll 1$                        $\rightarrow k_i^A = \beta_i^A$
- Gute Löslichkeit in Phase *B*                       $K \gg 1$                        $\rightarrow k_i^B = \beta_i^B$

[6], [8]

### 1.3.1 Modelltheorien des Stoffdurchgangs

Die Vorgänge des Stoffdurchgangs und die Vorstellungen über den Ablauf der genannten Schritte werden durch die Formulierung von Modelltheorien verdeutlicht. Im Folgenden sollen zwei einfache Modelltheorien beispielhaft erklärt werden. Lewis und Whitmann veröffentlichten 1924 eines der ersten Modelle, welches heute als Zweifilmtheorie bekannt ist [9].

## Zweifilmtheorie

Grundlegende Idee hinter dieser Theorie ist, die Beschreibung des gesamten Stoffaustausches auf zwei getrennte Transportwiderstände zu reduzieren. Entwickelt wurde das Modell für den Stoffübergang aus einer Gasphase in eine Flüssigkeit. Abb. 1-7 zeigt die Konzentrationsverläufe an der Grenzschicht.

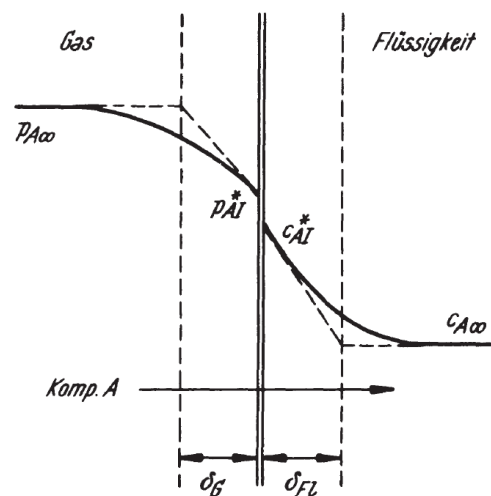


Abb. 1-7 Die Zweifilmtheorie [6]

An beiden Seiten der Grenzfläche wird die Existenz einer dünnen stagnierenden bzw. laminaren Unterschicht angenommen, innerhalb dieser der Stofftransport normal zur Grenzfläche ausschließlich durch Diffusion erfolgt. Direkt an der Grenzfläche ist die Relativgeschwindigkeit der beiden Phasen gleich Null und durch eine ausreichende Verweilzeit der Fluidteilchen stehen die Phasen an der Grenze miteinander im Gleichgewicht.

Außerhalb der Grenzschicht herrscht ein turbulentes Strömungsregime, wodurch eine ausreichende Durchmischung, schneller Stofftransport und eine konstante Konzentration in der Hauptmasse der beiden Phasen gegeben sei. Des Weiteren wird, stationäres Verhalten vorausgesetzt, ein Konzentrationsgefälle normal zur Grenzfläche und Temperaturgradienten ausgeschlossen.

Aus dem 2. Fick'schen Gesetz (Gl. 1-17) folgt nach zweimaliger Integration unter Berücksichtigung der Konzentrationen in der Phase  $c_{i,\infty}$  und an der Grenzfläche  $c_{i,l}$  der

jeweiligen Phase als Randbedingungen ein linearer Konzentrationsverlauf (1-18) in der Grenzschicht.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad (1-17)$$

$$c_i^{fl} = c_{i,I}^{fl} - \frac{x}{\delta_{fl}} (c_{i,I}^{fl} - c_{i,\infty}^{fl}) \quad (1-18)$$

Gl. 1-18 zeigt dies am Beispiel der Flüssigphase, wobei  $x$  an der Grenzfläche gleich Null ist und  $\delta_{fl}$  die Grenzschichtdicke in der Flüssigphase darstellt.

Wird nun zur Berechnung der übergehenden Stoffstromdichte das erste Fick'sche Gesetz

$$\dot{n}_i = -D \frac{dc_i}{dx} \quad (1-19)$$

verwendet und die Konzentration nach Gl. 1-18 eingesetzt, folgt

$$\dot{n}_i = \frac{D_{fl}}{\delta_{fl}} (c_{i,I}^{fl} - c_{i,\infty}^{fl}). \quad (1-20)$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit Gl. 1-9, so ergibt sich folgender Zusammenhang für den Stoffübergangskoeffizienten, welcher sowohl für die Flüssig- als auch für die Gasphase gilt.

$$\beta_{fl} = \frac{D_{fl}}{\delta_{fl}} \quad (1-21)$$

Die Schichtdicke der Grenzschicht wird dabei maßgeblich von der Strömungsgeschwindigkeit des betreffenden Mediums bestimmt. Experimentelle Untersuchungen zeigten, dass im Allgemeinen die genannte Abhängigkeit nicht gegeben ist. Bedeutung gewinnt die Zweifilmtheorie hauptsächlich durch ihre Einfachheit und Anschaulichkeit. [6], [8]

### Penetrationstheorie

Grundlage der von Higbie [10] angestellten Überlegungen war, dass sich Fluidelemente an der Grenzfläche während des Kontakts mit der anderen Phase wie starre Einzelkörper verhalten. Dieser Kontakt sei jedoch sehr kurz, wodurch ein ständiger Austausch der Fluidelemente gegeben ist. Während der Kontaktzeit wird der überge-

hende Stoff durch instationäre Diffusion von der Grenzfläche an das betreffende Fluidelement übertragen. Dabei wird angenommen, dass die Ausdehnung der Fluidelemente normal zur Grenzfläche im Vergleich zur Eindringtiefe der übergehenden Komponente sehr groß ist. Ein an der Grenzfläche eintreffendes Fluidelement hat stets die Konzentration des Phaseninneren  $c_{i,\infty}^{fl}$  und die Verweilzeit  $\tau$  ist für jedes Element gleich groß. Abb. 1-8 zeigt schematisch ein Fluidelement zu verschiedenen Zeitpunkten, der Kontakt mit der Grenzfläche ist zusätzlich durch die Schraffur des Elements gekennzeichnet.

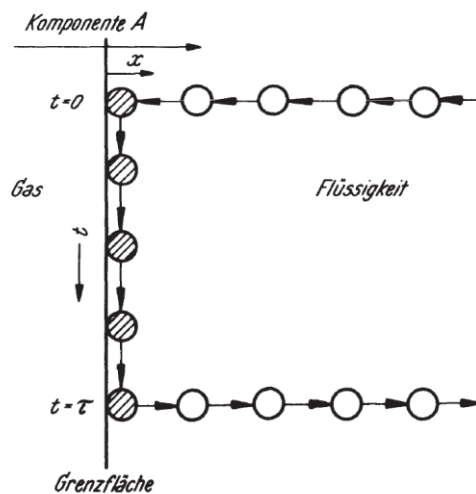


Abb. 1-8 Die Penetrationstheorie [6]

Die instationäre Diffusion wird mittels 2. Fick'schem Gesetz

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad (1-22)$$

beschrieben und die Differentialgleichung mit den Randbedingungen

$$c_i(t \leq t_0, x) = c_{i,\infty} \quad (1-23)$$

$$c_i(t > t_0, x = 0) = c_{i,\infty}, \quad (1-24)$$

welche die zuvor genannten Einschränkungen beinhalten, gelöst.

$$c_i = c_{i,\infty} + (c_{i,l} - c_{i,\infty}) \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_u e^{-u^2} du \right) \quad (1-25)$$

Wobei

$$u = \frac{x}{2\sqrt{tD}} \quad (1-26)$$

den Substituenten darstellt. Unter Berücksichtigung der Gauß'schen Fehlerfunktion bzw. derer Komplementärfunktion folgt

$$c_i = c_{i,\infty} + (c_{i,I} - c_{i,\infty}) \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{4Dt} \right)^{1/2}. \quad (1-27)$$

Abb. 1-9 zeigt den Verlauf der dimensionslosen Konzentration  $(c_i - c_{i,\infty}) / (c_{i,I} - c_{i,\infty})$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  und dem Abstand  $x$  von der Grenzfläche.

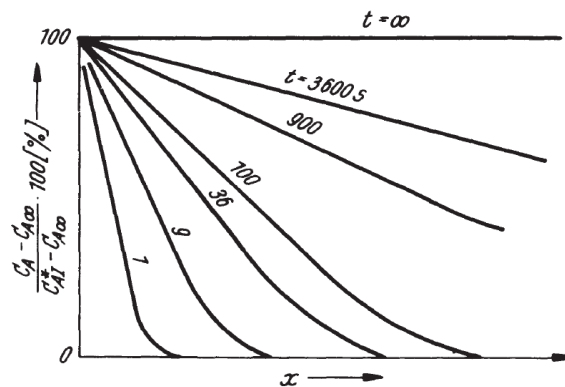


Abb. 1-9 Konzentrationsprofil an einer Grenzfläche [6]

Die übergangende Stoffstromdichte kann nun mit dem 1. Fick'schen Gesetz

$$\dot{n}_i = -D \left( \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} \quad (1-28)$$

berechnet werden, wobei die partielle Ableitung von Gl. 1-27 bei  $x = 0$  sich zu

$$\left( \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} = -(c_{i,I} - c_{i,\infty}) \sqrt{\frac{x}{\pi Dt}} \quad (1-29)$$

ergibt. Damit erhält man einen von der Zeit abhängigen Ausdruck für die übergangende Stoffstromdichte.

$$\dot{n}_i = (c_{i,I} - c_{i,\infty}) \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \quad (1-30)$$

Die mittlere Stoffstromdichte aufgrund der Diffusion erhält man durch Integration über die Verweilzeit.

Für den Stoffübergangskoeffizienten ergibt sich durch Vergleich mit Gl. 1-9 folgender Zusammenhang:

$$\beta_i = 2 \sqrt{\frac{D}{\pi \tau}} \quad (1-31)$$

Im Gegensatz zum Ergebnis der Zweifilmtheorie, in der eine direkte Proportionalität zwischen dem Diffusionskoeffizienten und dem Stoffübergangskoeffizienten besteht, ist der Stoffübergangskoeffizient hier proportional zur Wurzel des Diffusionskoeffizienten. Dies entspricht besser den allgemeinen experimentellen Ergebnissen. [6]

Wird nun eine Vorhersage für die Kontaktzeit eines Fluidelements getroffen, kann so mittels der Penetrationstheorie der Stoffübergangskoeffizient bestimmt werden. Nun kann entweder von starren Elementen ausgegangen werden, in welchen eine betrachtete Stelle stets am selben Ort bleibt, oder von einem mobilen Element, wie z.B. einer Blase, deren Oberfläche sich innerhalb der Distanz von einem Blasendurchmesser erneuert. Abb. 1-10 zeigt diese Überlegung von starren und mobilen Fluidelementen. Für die Kontaktzeiten ergibt sich dann

$$\tau_{starr} = \frac{l}{u_p} \quad (1-32)$$

$$\tau_{mobil} = \frac{d_p}{u_p} \quad (1-33)$$

wobei  $l$  die Lauflänge des Partikels,  $d_p$  der Partikeldurchmesser und  $u_p$  die Geschwindigkeit des Partikels darstellt.

Wird eine dieser Beziehungen (Gl. 1-32, 1-33) in Gl. 1-31 eingesetzt, folgt für den Stoffübergangskoeffizienten

$$\beta_i = 2 \sqrt{\frac{D u_p}{\pi L}}, \quad (1-34)$$

mit  $L$  als charakteristische Länge. Führt man außerdem die dimensionslosen Kenngrößen

$$Sh = \frac{\beta_i L}{D}, \quad Re = \frac{L u_p}{\nu}, \quad Sc = \frac{\nu}{D} \quad (1-35)$$

ein, ergibt sich für den Stoffaustausch an starren ( $L = l$ ) oder mobilen ( $L = d_p$ ) Partikeln

$$Sh = 1,13 Re^{0,5} Sc^{0,5} \quad (1-36)$$

Allgemein kann jedoch die Kontaktzeit weder experimentell bestimmt werden, noch als bekannt vorausgesetzt werden. Auch die Annahme einer konstanten Kontaktzeit entspricht nicht den realen Gegebenheiten. [6]

Deshalb wurde die Penetrationstheorie beispielsweise durch die von Danckwerts 1951 veröffentlichte Oberflächenerneuerungstheorie [11] abgelöst, welche eine Alterungsfunktion für die Verweilzeit und turbulente Strömung in Grenzflächennähe berücksichtigt. Weiter Modelle wurden entwickelt und teilweise auch kombiniert um eine immer genauere Vorhersage von Stoffübergangskoeffizienten zu ermöglichen. [6]

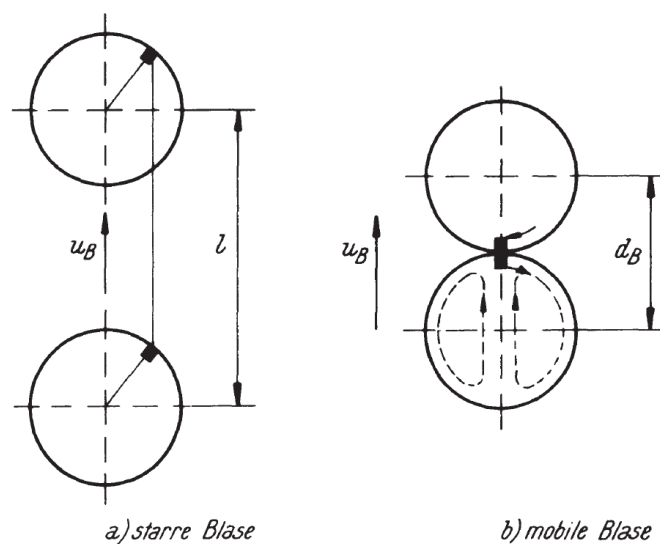


Abb. 1-10 Kontaktzeiten eines Fluidelements in Abhängigkeit der Strömung im inneren einer Blase [6]



## 1.4 Der Taylor-Couette-Disc-Contactor (TCDC)

Der Taylor-Couette-Disc-Contactor (TCDC) ist eine für die Flüssig-Flüssig-Extraktion entwickelte Apparatur und zählt zu den gerührten Extraktionskolonnen. Entstanden ist diese Bauform aus einer Optimierung des in der Industrie weit verbreiteten „Rotating-Disc-Contactors“ (RDC). Dessen Design bringt jedoch je nach Betriebspunkt hydrodynamische Probleme wie Ansammlungen von koaleszierter Dispersphase in Achsennähe mit sich. Außerdem zählen Ablagerungen von Verunreinigungen sowie Fouling an den Statorringen durch strömungsbedingte Staupunkte zu den großen Herausforderungen des RDC. [12]

Der Taylor-Couette-Reactor (TCR), welcher ausschließlich einen rotierenden Zylinder besitzt und somit keinerlei Raum für Ablagerungen von Verunreinigungen bietet, ist jedoch betreffend eines stabilen Betriebspunkts deutlich sensibler. Neben der laminaren Taylor-Couette-Strömung mit ihren typischen toroidalen Wirbeln (Abb. 1-11) ist eine Vielzahl von Strömungsregimen bekannt. In der Literatur [13] werden bis zu 74 stabile Strömungszustände genannt. [12]

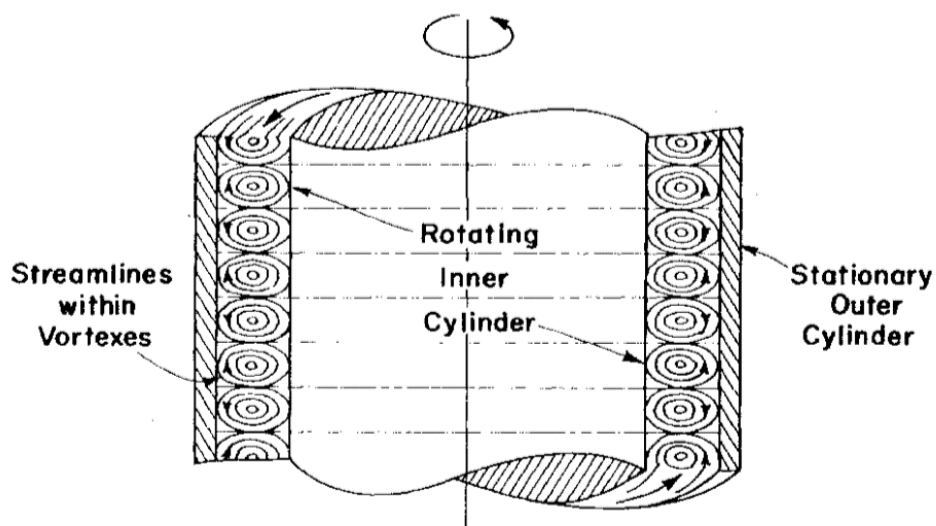


Abb. 1-11 Taylor-Couette Reactor mit charakteristischen toroidalen Wirbeln [33]

Durch den Entfall der Statorringe und der Änderung des Wellendurchmessers konnten die Vorteile beider Apparate vereint werden. Der Wegfall der statischen Einbauten reduziert das Entstehen von hydrodynamischen Totzonen auf ein Minimum. Der vergröß-

ßerte Wellendurchmesser (im Vergleich zum RDC) wirkt durch eine höhere Relativgeschwindigkeit und damit verbundenen Scherkräften der Ansammlungen leichter Dispersphase in Wellennähe entgegen. Die verbleibenden und ebenfalls vergrößerten Rotorscheiben teilen die Kolonne in so genannte „Compartments“ und stabilisieren die sich ausbildenden toroidalen Wirbel, welche im Betrieb den gewünschten intensiven Phasenkontakt sicherstellen. Abb. 1-12 zeigt schematisch die Ableitung des TCDC aus den bekannten Bauformen des TCR und des RDC.

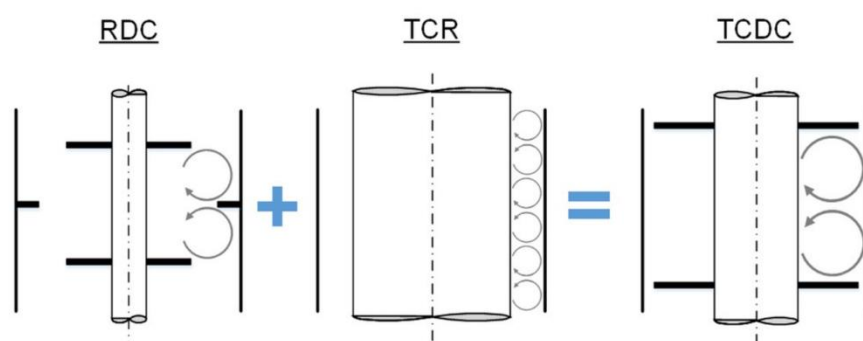


Abb. 1-12 Ableitung des Taylor-Couette-Disc-Contactors [32]

Das Ergebnis ist eine vereinfachte gerührte Extraktionskolonne ohne statische Einbauten, welche eine stabile Betriebscharakteristik besitzt und eine geringe Anfälligkeit bezüglich Ablagerungen und Fouling aufweist – der Taylor-Couette-Disc-Contactor.

Aksamija [12] empfiehlt folgende geometrische Verhältnisse basierend auf experimentell validierten CFD Simulationen für die Konstruktion eines TCDC.

$$D_R = (0,85 \dots 0,9)D \quad (1-37)$$

$$D_W = \sim 0,5D \quad (1-38)$$

Um symmetrische toroidale Wirbel zu erzeugen wird eine Compartmenthöhe von

$$H_C = 2B_c \quad (1-39)$$

angestrebt, wobei das untere Limit bei

$$H_C = 1,3B_c \quad (1-40)$$

liegt.

In den vorangestellten Gleichungen entspricht  $D$  dem inneren Kolonnendurchmesser,  $D_R$  dem Durchmesser der Rotorscheiben,  $D_W$  dem Wellendurchmesser,  $H_C$  der Höhe des Compartments und  $B_C$  der Breite der Compartments.

Das hydrodynamische Verhalten des TCDC wurde von Grafschafter et al. [14]–[16] eingehend bei einem Durchmesser Verhältnis von Rotorscheiben zu Innendurchmesser von 0,86 untersucht. Durch eine Variation dieses Verhältnisses kann die Charakteristik des Apparates bezüglich des Dispersphasen-Holdup, der axialen Vermischung sowie des mittleren Tropfendurchmessers verändert werden [17]. Dies zeigt die hohe Flexibilität des Apparates und die Anpassungsfähigkeit an die Betriebsbedingungen bei der Verwendung unterschiedlicher Medien.

Diese Anpassungsfähigkeit in Kombination mit dem einfachen und robusten Design, welches anspruchsvollen Betriebsbedingungen standhält und Ablagerungen größtmöglich vermeidet, spricht für einen breiten Anwendungsbereich des TCDC. Einsatzmöglichkeiten werden sowohl im Bereich der Bioraffinerie als auch der Nuklearindustrie und der Metallurgie gesehen. [17]

In Extraktionsversuchen wurde bereits gezeigt, dass das Verhalten eines TCDC sehr gut durch das Modell einer Kaskade aus kontinuierlichen Rührkesseln beschrieben werden kann. Dabei wird jeder der toroidalen Wirbel einem Rührkessel angenähert. Demnach entspricht ein Compartment zwei kontinuierlichen Rührkesseln. Dieses Modell liefert bessere Ergebnisse im Vergleich zu verbreiteten HTU-NTU Ansätzen, welche von einer Pfropfenströmung ausgehen und axiale Rückvermischung mit einem axialen Dispersionskoeffizienten einbeziehen. [14]

Painer et al. [18] schlägt für die Isolierung von Karbonsäuren aus Seitenströmen biobasierter Prozesse, wie beispielsweise der Zellstoffherstellung, unter anderem eine Veresterungsreaktion mit zeitgleicher physikalischer Produktextraktion in einem TCDC vor. Hydrodynamische Versuche zeigten, dass sowohl der Katalysator als auch die disperse Flüssigphase in jedem Compartment durch die entstehenden toroidalen Wirbel eine geeignete Verweilzeit aufweisen. Der 3-phasige Betrieb eines TCDC als Basis für eine heterogen katalysierte Veresterung mit Produktextraktion ist im Labormaßstab

möglich und wird aufgrund günstiger Strömungseigenschaften für das genannte Verfahren empfohlen. [18]

## 1.5 Modellierung: Heterogene Veresterung

Mit der Modellierung der heterogenen Veresterungsreaktion von Essigsäure und Methanol zu Methylacetat und Wasser unter Zuhilfenahme des Ionentauscherharzes Amberlyst 15 als Katalysator beschäftigten sich Pöpken et al. [19]. Es wurden sowohl Experimente zur Ermittlung des chemischen Gleichgewichts als auch zur Beschreibung der Reaktionskinetik durchgeführt. Dabei wurde ein Temperaturbereich von 303 bis 343 K abgedeckt und ebenso wurden verdünnte Systeme (bis 9 mol% der jeweiligen Edukte) berücksichtigt.

Um in der Modellierung das reale Verhalten der flüssigen Phase zu berücksichtigen, werden die notwendigen Aktivitätskoeffizienten der jeweiligen Komponente unter Zuhilfenahme der der UNIQUAC-Gleichung [20], [21] wie folgt berechnet.

Der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i$  der jeweiligen Komponente  $i$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (1-41)$$

setzt sich zusammen aus dem kombinatorischen Anteil

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i + \ln V_i - \frac{z}{2} q_i \left( 1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \quad (1-42)$$

mit dem molaren Volumenanteil der Komponente  $i$

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (1-43)$$

und dem molaren Oberflächenanteil der Komponente  $i$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (1-44)$$

sowie dem residualen Anteil

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left( 1 - \ln \frac{\sum_j q_j x_j \tau_{ji}}{\sum_j q_j x_j} - \sum_j \frac{q_j x_j \tau_{ij}}{\sum_k q_k x_k \tau_k} \right) \quad (1-45)$$

mit

$$\tau_{ij} = e^{-\Delta u_{ij}/T} \quad (1-46)$$

und dem temperaturabhängigen Polynomansatz der Wechselwirkungsparameter

$$\Delta u_{ij} = a_{ij} + b_{ij}T + c_{ij}T^2. \quad (1-47)$$

Die UNIQUAC Parameter  $r_i$  und  $q_i$  sowie die Parameter des Polynomansatzes sind in Tab. 1-1 bzw. Tab. 1-2 dargestellt.

Komponente	Kurzform	$r_i$	$q_i$
Essigsäure	HAc	2,2024	2,0720
Methanol	MeOH	1,4311	1,4320
Methylacetat	MeAc	2,8042	2,5760
Wasser	H2O	0,9200	1,4000

Tab. 1-1 UNIQUAC Parameter  $r_i$  und  $q_i$  [22]

<i>i</i>	<i>j</i>	$a_{ij}$ [K]	$b_{ij}$ [-]	$q_{ij}$ [1/K]
Essigsäure	Methanol	390,26	0,97039	$-3,0613 \cdot 10^{-3}$
Methanol	Essigsäure	65,245	-2,0346	$3,1570 \cdot 10^{-3}$
Essigsäure	Methylacetat	-62,186	-0,43637	$2,7235 \cdot 10^{-4}$
Methylacetat	Essigsäure	81,848	1,1162	$-1,3309 \cdot 10^{-3}$
Essigsäure	Wasser	422,38	-0,051007	$-2,4019 \cdot 10^{-4}$
Wasser	Essigsäure	-98,120	-0,29355	$-7,6741 \cdot 10^{-5}$
Methanol	Methylacetat	62,972	-0,71011	$1,1670 \cdot 10^{-3}$
Methylacetat	Methanol	326,20	0,72476	$-2,3547 \cdot 10^{-3}$
Methanol	Wasser	-575,68	3,1453	$-6,0713 \cdot 10^{-3}$
Wasser	Methanol	219,04	-2,0585	$7,0149 \cdot 10^{-3}$
Methylacetat	Wasser	593,70	0,010143	$-2,1609 \cdot 10^{-3}$
Wasser	Methylacetat	-265,83	0,96295	$2,0113 \cdot 10^{-4}$

Tab. 1-2 UNIQUAC Parameter der temperaturabhängigen Wechselwirkungsparameter  $\Delta u_{ij}$  [19]

Das pseudohomogene Modell berücksichtigt den Einfluss des Katalysators nur durch den Bezug auf dessen Masse und entspricht ansonsten der Beschreibung einer homogenen Reaktion.

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = m_{kat} (k_1 a_{HAc} a_{MeOH} - k_2 a_{MeAc} a_{H2O}) \quad (1-48)$$

Die Anwendung dieses Modells wird durch das starke Quellen von bis zu 50 % des trockenen Volumens des Katalysators bei Kontakt mit polaren Lösungsmitteln untermauert. Dies soll eine äußerst freie Diffusion innerhalb der Polymermatrix ermöglichen wodurch eine gute Erreichbarkeit der aktiven Sulfonsäuregruppen im Katalysator möglich ist. [19]

Jedoch verhält sich der Katalysator sehr selektiv und zeigt unterschiedliche Quelleigenschaften bei dem Kontakt mit unterschiedlichen Komponenten [19], [23], [24]. Dies

spricht für die Verwendung eines Modells, welches die Adsorption der Reaktionspartner am Katalysator berücksichtigt. [19]

Unter der Annahme, dass sich das Volumen einer Katalysatorschüttung im selben Ausmaß ändert, wie das Volumen der einzelnen Mikrokugeln, aus welchen sich die Körner des Granulats zusammensetzen [25], kann das adsorbierte Volumen berechnet werden. Wird weiters von einer idealen Mischung ohne Exzessvolumina ausgegangen können die adsorbierten Massen und Molmengen berechnet werden. Dabei wurde aufgrund der guten Übereinstimmung mit Quellexperimenten die Annahme der konstanten Massenbeladung des Katalysators als geeignet angesehen. [19]

Aus der allgemeinen Massenbilanz des Adsorptionsvorgangs mit 2 Komponenten

$$m^0 = m_1^L + m_2^L + m_1^S + m_2^S, \quad (1-49)$$

worin  $m^0$  die gesamte Masse der Flüssigphase,  $m_i^L$  die verbleibende Masse der jeweiligen Komponente in der Flüssigphase und  $m_i^S$  die am Feststoff adsorbierte Masse darstellen, folgt mit dem anfänglichen Massenanteil

$$w_1^0 = \frac{m_1^L + m_1^S}{m^0} \quad (1-50)$$

und dem finalen Massenanteil der jeweiligen Komponente in der Flüssigphase

$$w_1^L = \frac{m_1^L}{m_1^L + m_2^L} \quad (1-51)$$

$$m^0(w_1^0 - w_1^L) = m_1^S w_2^L - m_2^S w_1^L \quad (1-52)$$

analog zu Kipling [26].

Kombiniert man das massenbasierte Adsorptionsmodell nach Langmuir, in welchem  $m^S$  die gesamte adsorbierte Masse,  $K_i$  die Adsorptionsgleichgewichtskonstante der jeweiligen Komponente und  $a_i$  die Aktivität der jeweiligen Komponente in der Flüssigphase darstellen,

$$\frac{m_i^S}{m^S} = \frac{K_i a_i}{1 + \sum_j K_j a_j} \quad (1-53)$$

mit Gl. 1-52 und erweitert diese um die Katalysatormasse  $m_{kat}$  folgt

$$\frac{m^0(w_1^0 - w_1^L)}{m_{kat}} = \frac{m^S}{m_{kat}} \frac{K_1 a_1 w_2^L - K_2 a_2 w_1^L}{1 + K_1 a_1 + K_2 a_2}. \quad (1-54)$$

Diese Gleichung ist Grundlage für den Fit der Absorptionsgleichgewichtskonstanten und der gesamten absorbierten Masse auf Basis der Gesamtkatalysatormasse  $m^S/m_{kat}$  an experimentelle Adsorptionsdaten von 2 Komponenten Mischungen. [19]

Die Ergebnisse der Datenfits aus den Quellversuchen von Pöpken et al. sind in Tab. 1-3 aufgelistet.

Gleichgewichtsabsorptionsmasse	
$m^S/m_{kat}$	0,95
Adsorptionsgleichgewichtskonstanten	
$K_{HAc}$	3,15
$K_{MeOH}$	5,64
$K_{MeAc}$	4,15
$K_{H2O}$	5,24

Tab. 1-3 Gleichgewichtsdaten der Quellversuche von Amberlyst 15 bei 298 K [19]

Wird das Absorptionsmodell von Langmuir (Gl. 1-53) mit einem kinetischen Modell der Form

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = m_{kat} (k_1 x_{HAc}^S x_{MeOH}^S - k_2 x_{MeAc}^S x_{H2O}^S) \quad (1-55)$$

kombiniert, in welchem

$$x_i^S = \frac{m_i^S/M_i}{\sum_j (m_j^S/K_j)} \quad (1-56)$$

den Molanteil an der Katalysatoroberfläche und  $M_i$  die molare Masse darstellt, ergibt sich mit

$$a'_i = \frac{K_i a_i}{M_i} \quad (1-57)$$

das folgende kinetische Modell zur Beschreibung der heterogen katalysierten Veresterungsreaktion. [19]



$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = m_{kat} \left( \frac{k_1 a'_{HAc} a'_{MeOH} - k_2 a'_{MeAc} a'_{H_2O}}{(a'_{HAc} + a'_{MeOH} + a'_{MeAc} + a'_{H_2O})^2} \right) \quad (1-58)$$

Durch einen Parameterfit an experimentelle Ergebnisse kann aus den beiden Modellen (Gl. 1-48 bzw. 1-58), unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten nach Arrhenius

$$k_i = k_i^0 \exp\left(\frac{-E_{A,i}}{RT}\right), \quad (1-59)$$

der präexponentielle Faktor  $k_0$  sowie die Aktivierungsenergie  $E_a$  der Veresterungs- bzw. der Hydrolysereaktion bestimmt werden. Die von Pöpken et al. zu beiden Modellen gefitteten Parameter und die mittleren relativen Fehler zu den experimentellen Daten sind in Tab. 1-4 aufgelistet. [19]

Modell	Mittlerer	$k_1^0$	$E_{A,1}$	$k_1^0$	$E_{A,2}$
	relativer Fehler				
	[%]	[mol*g <sup>-1</sup> *s <sup>-1</sup> ]	[kJ*mol <sup>-1</sup> ]	[mol*g <sup>-1</sup> *s <sup>-1</sup> ]	[kJ*mol <sup>-1</sup> ]
pseudohomogen	13,9	2,961 *10 <sup>4</sup>	49,19	1,348 *10 <sup>6</sup>	69,23
adsorptionsbasiert	5,4	8,497 *10 <sup>6</sup>	60,47	6,127 *10 <sup>5</sup>	63,73

Tab. 1-4 Parameter und relative Fehler der an experimentelle Daten gefitteten Modelle [19]

Das adsorptionsbasierte Modell kann die experimentellen Daten gut wiedergeben und erreicht deutlich bessere Ergebnisse bezüglich des relativen Fehlers als das pseudohomogene Modell. Nennenswert ist dabei die gleiche Anzahl an zu fittenden Parametern der beiden Modelle. Sowohl durch die geringe Anzahl an Parametern als auch durch die geringere Abweichung zu experimentellen Daten, wurden damit andere Versuche ein genaueres Modell zu entwickeln (vgl. [24]) übertroffen. [19]

Lux et al. [27] sehen das Modell basierend auf gleichen adsorbierten Massen kritisch und schlagen ein ähnliches Modell basierend auf gleichen adsorbierten Molmengen vor.

## 1.6 Modellierung: Veresterung mit Produktextraktion

Ausgehend von einer allgemeinen Gleichgewichtsreaktion der Form



welche der Veresterungsreaktion in Abb. 1-2 entspricht, kann folgendes Zeitgesetz formuliert werden. Darin werden der Einfachheit wegen Konzentrationen anstatt Aktivitäten verwendet.

$$-r_{HAc} = \frac{dc_{HAc}}{dt} = k_1 c_{HAc} c_{MeOH} - k_2 c_{MeAc} c_{H_2O} \quad (1-61)$$

Bei verdünnten Systemen, in welchen die Reaktion in einer wässrigen Umgebung abläuft, kann die Konzentration von Wasser als Reaktionsumgebung als konstant angesehen werden. Diese konstante Konzentration kann dann mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Rückreaktion  $k_2$  zu  $k'_2$  formal zusammengefasst werden.

$$-r_{HAc} = \frac{dc_{HAc}}{dt} = k_1 c_{HAc} c_{MeOH} - k'_2 c_{MeAc} \quad (1-62)$$

Die Verteilung des Veresterungsprodukts zwischen der wässrigen und der organischen Phase wird nach dem Nernst'schen Verteilungssatz (vgl. Gl. 1-6) über eine Gerade angenähert. Dadurch folgt für das Zeitgesetz

$$-r_{HAc} = \frac{dc_{HAc}}{dt} = k_1 c_{HAc}^w c_{MeOH}^w - k'_2 \frac{c_{MeAc}^o}{K}, \quad (1-63)$$

wobei der hochgestellte Index  $w$  für die wässrige Phase und  $o$  für die organische Phase verwendet wird. Mit Einführung des Umsatzes

$$X = \frac{c_{HAc,0}^w - c_{HAc}^w}{c_{HAc,0}^w} \quad (1-64)$$

und der Voraussetzung eines äquimolaren Einsatzes der Edukte ergibt sich folgender Zusammenhang für die einzelnen Konzentrationen.

$$c_{HAc}^w = c_{HAc,0}^w (1 - X) \quad (1-65)$$

$$c_{MeOH}^w = c_{HAc,0}^w (1 - X) \quad (1-66)$$

$$c_{MeAc}^w = c_{HAc,0}^w X - c_{MeAc}^o \quad (1-67)$$

Und weiters mit Berücksichtigung des Verteilungsverhältnisses des Produkts zwischen den beiden Phasen

$$c_{MeAc}^w = \frac{c_{HAc,0}^w X}{(1+K)} \quad (1-68)$$

Es folgt ein einfaches Zeitgesetz, welches die Verteilung in den beiden Phasen berücksichtigt.

$$-r_{HAc} = \frac{dc_{HAc}}{dt} = k_1 c_{HAc,0}^w (1-X)^2 - k'_2 \frac{c_{HAc,0}^w X}{1+K} \quad (1-69)$$

[28]

## 1.7 Modellierung: TCDC

Damit es möglich ist die Stoffübertragung in einer Extraktionskolonne, wie dem TCDC, zu beschreiben, ist die Kenntnis über die Stoffaustauschfläche bzw. der volumenbezogenen Stoffaustauschfläche essentiell. Dies ist sowohl für eine ganzheitliche Betrachtung des Apparats nach Gl. 1-70, als auch für eine Annäherung durch eine Rührkesselkaskade der Fall. [15], [29]

$$\dot{N}_i = k_i A \overline{\Delta c_{log}} \quad (1-70)$$

Zur Bestimmung der Stoffaustauschfläche ist eine Tropfengrößenverteilung innerhalb der Kolonne, zumindest aber eine mittlere Tropfengröße wie beispielsweise der Sauterdurchmesser nötig. Dieser ist der Durchmesser eines kugelförmigen Tropfens in einem hypothetischen monodispersen Tropfenschwarm mit derselben Oberfläche und demselben Volumen wie das real betrachtete System. [30]

Zuzüglich ist der Anteil an dispers verteilter organischer Phase notwendig. Dieser Dispersphasen-Holdup  $\varphi$  genannte Volumenanteil wird wie folgt definiert

$$\varphi = \frac{V_d}{V_d + V_c}, \quad (1-71)$$

wobei  $V_d$  dem Volumen der dispersen Phase und  $V_c$  dem Volumen der kontinuierlichen Phase in der Apparatur entspricht.

Bestimmt wird der Holdup in der Praxis über das Prinzip der korrelierenden Höhen aufgrund des hydrostatischen Drucks, was durch die Ermittlung der relativen Lage der

Phasengrenzfläche am Kopf der Kolonne zu den freien Flüssigkeitsspiegeln der beiden Phasen erfolgt. [14], [15]

Grafschafter et al. [14], [15], [17] beschäftigte sich intensiv mit der experimentellen Bestimmung sowie der Modellierung der Tropfengröße und des Dispersphasen-Holdups, weswegen hier auf jene Arbeiten verwiesen sei.

## 2 Praktische Durchführungen

Der experimentelle Teil gliedert sich einerseits in diskontinuierliche Veresterungsversuche in einem Rührkessel und andererseits in die Arbeit an der kontinuierlichen TCDC Kolonne, wobei letztere sowohl die Inbetriebnahme, das Troubleshooting und die Durchführung von Veresterungsexperimenten beinhalten.

### 2.1 Batch Versuche

#### 2.1.1 Aufbau

Zentrales Element des Aufbaus stellt ein doppelwandiger Rührkessel mit einem Bodenventil sowie einem seitlichen Auslass dar, dessen Gesamtvolumen 2 l und dessen Nennvolumen 1 l beträgt. Für die Probenahme wird eine Kanüle an der seitlichen Auslassöffnung fix montiert, sodass diese in den Versuchen die wässrige Phase erreicht. Der Deckel des Behälters ist mit einer Klemmverbindung dicht verschließbar und besitzt 4 Öffnungen. Durch die zentrale Öffnung wird ein KPG-Rührer eingeführt. Dieser hat den Vorteil, dass Reibungskräfte am Behälterboden im Gegensatz zu einem Magnetrührer größtmöglich vermieden werden. Dies ist von besonderer Bedeutung, da ein heterogener Feststoffkatalysator verwendet wird, dessen Beständigkeit bei mechanischer Belastung deutlich eingeschränkt ist. Außerdem wird durch die Dichtheit der (mit Glycerin) geschmierten Wellendurchführung ein Medienaustritt verhindert. Die weiteren Öffnungen werden für die Installation eines Thermometers und eines Rückflusskühlers verwendet. Letzterer sorgt für den Druckausgleich mit der Umgebung und dies ohne den Verlust von flüchtigen Komponenten. Eine Öffnung wird für die Zugabe von Chemikalien frei gelassen. Der Rückflusskühler wird an das vorhandene Kühlwassernetz angeschlossen und der Doppelmantel des Behälters mit einem Thermostaten verbunden und dessen Temperatur im Bereich von  $\pm 0,5$  °C konstant gehalten. Als Wärmeträgermedium wird Wasser verwendet.

Um das Befüllen sowie das Reinigen des Behälters und des Rührers zu ermöglichen wird der Behälterdeckel inklusive des Kühlers und des Rührerantriebes auf ein vertikal verstellbares Stativ montiert. Auf diese Weise ist es möglich, die gesamte Einheit abzuheben und den Behälter vollständig zu öffnen, ohne die Notwendigkeit der erneuten

Einstellung der relativen Position der Einzelteile zueinander. Abb. 2-1 zeigt den schematischen Aufbau sowie die verwendete Apparatur. Eine Tabelle der verwendeten Geräte befindet sich im Anhang (5.2).

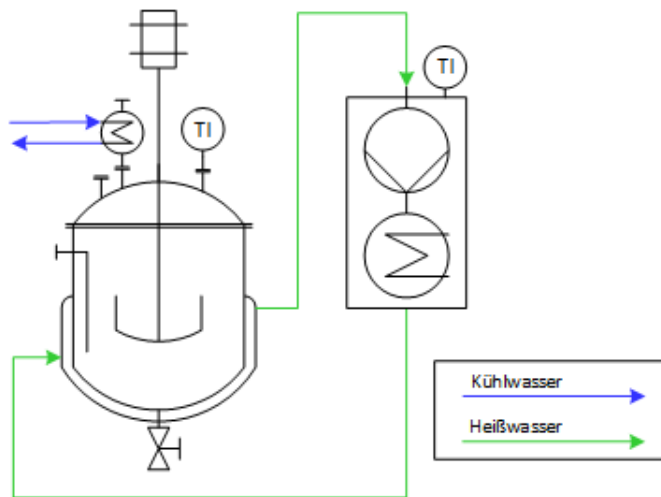


Abb. 2-1 Batchversuche; rechts: schematischer Aufbau; links: verwendete Apparatur

### 2.1.2 Durchführung

Zu Beginn des Versuchsablaufs wurden die Heizung und die Umlaufpumpe des Thermostats aktiviert.

Für sämtliche Batchversuche wurde eine Katalysatormenge von 160 ml feuchtem Amberlyst 15 pro Liter wässriger Phase festgelegt, das entspricht 56 g/l in der wässrigen Phase (siehe Bestimmung des feuchten Schüttgutvolumens im Anhang 5.6). Dieser wurde gereinigt und mit etwas Wasser in dem Behälter vorgelegt.

Es folgte die Einwaage der Essigsäure und des Methanols (bzw. Ethanol), wobei nur erstere in den Rührkessel gefüllt wurde. Die Konzentration an Essigsäure wurde für alle Versuche auf 120 g/l festgelegt. Es folgte die Zugabe von deionisiertem Wasser

auf die geforderte Menge der wässrigen Phase. Danach wurde je nach Versuch die organische Phase zugegeben.

Bis die festgelegte Versuchstemperatur erreicht war, wurde eine Drehzahl von 150 UPM am Rührerantrieb eingestellt. Sobald die geforderte Temperatur im Reaktionsgefäß erreicht war, wurde die Reaktion durch Zugabe des Reaktanten (Methanol bzw. Ethanol) gestartet. Nach kurzem Rühren auf der für die Versuche festgelegten Drehzahl von 250 UPM und anschließender Koaleszenz der organischen Phase wurde erst die Kanüle gespült und danach die ersten Proben (Zeitpunkt  $t = 0$ ) mit einer 1 ml Spritze gezogen. Anschließend wurde der Rührer wieder mit der festgelegten Drehzahl gestartet.

Für jede weitere Probenahme wurde der Rührer gestoppt, die Koaleszenz der dispersen Phase abgewartet und die Proben entnommen. Vor jeder Entnahme wurde die Kanüle mindestens 2-mal gespült. Sobald alle benötigten Proben gezogen waren wurde der Rührer wieder gestartet. Die Probenahme fand in 30 min bzw. 60 min Abständen statt.

Die Proben wurden sofort nach der Probenahme verdünnt, die Einwaage notiert und der Säuregehalt über eine Titration mit 0,1 M KOH bestimmt. Zu jedem Zeitpunkt wurden 2 Proben gezogen und anschließend sofort analysiert.

Bei einzelnen Versuchen wurde außerdem nach 3 und nach 6 Stunden eine Probe der organischen Phase gezogen und gaschromatographisch analysiert.

## **Versuche**

Bei einer Versuchstemperatur von 80 °C wurde der Einfluss des Phasenverhältnisses auf den Umsatz untersucht. Dabei wurde ein Verhältnis von wässriger zu organischer Phase von 0,5, 1, 2 und unendlich (kein Lösungsmittel) eingestellt. Das Gesamtvolumen der beiden Phasen wurde mit 1000 ml konstant gehalten.

Als Lösungsmittel wurde standardmäßig ShellSol-T (SST) verwendet. In Vergleichsversuchen wurde als alternatives Lösungsmittel Fettsäuremethylester (FAME) – also Biodiesel – bei einer Versuchstemperatur von 80 °C verwendet. Der FAME wurde von der Firma „BDI – Bioenergy GmbH“ freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Bei einer Versuchstemperatur von 80 °C und einem Phasenverhältnis (w/o) von 1 wurden zudem die Auswirkungen eines alternativen Reaktanten untersucht. Hierzu wurde das Methanol durch Ethanol ersetzt.

Außerdem wurde zum Vergleich das Verhalten des Systems (Essigsäure, Methanol, ShelSol-T) bei einer reduzierten Temperatur von 65 °C und einem Phasenverhältnis (wässrige/organische Phase) von 1 sowie ohne Lösungsmittel untersucht.

Die Versuchsparameter und die dazu durchgeführten Versuche sind in Tab. 2-1 dargestellt. Im Anhang (5.3) befindet sich eine Liste mit den genauen Versuchsbezeichnungen mit den jeweils verwendeten Parametern und den genauen Einwaagen.



Lösungsmittel: <b>ShellSol-T</b>		Reaktant: <b>Methanol</b>
Phasenverhältnis		Versuchstemperatur
wässrig/organisch	65 °C	80 °C
$\infty$	X	X
2		X
1	X	X
0,5		X

Lösungsmittel: <b>ShellSol-T</b>		Reaktant: <b>Ethanol</b>
Phasenverhältnis		Versuchstemperatur
wässrig/organisch		80 °C
1		X

Lösungsmittel: <b>FAME</b>		Reaktant: <b>Methanol</b>
Phasenverhältnis		Versuchstemperatur
wässrig/organisch		80 °C
1		X

Tab. 2-1 Parameter durchgeführter Batchversuche, X kennzeichnet untersuchte Parameterkombinationen

## 2.2 Kontinuierliche Versuche

Ziel war die Implementierung des bereits in Batchversuchen untersuchten Reaktionsmechanismus in eine kontinuierlich betriebene Kolonne. Ein für den 3-phasigen (flüssig-flüssig-fest) Betrieb bei erhöhter Temperatur adaptierter TCDC wurde auf die Eignung als simultane Reaktions- und Extraktionsapparatur geprüft und für einen 4-phasigen Betrieb erweitert.

Der zeitliche Konzentrationsverlauf von 4 Versuchen mit den ermittelten Versuchsparametern für einen stabilen Betrieb der Kolonne wurde durch eine gaschromatographische Untersuchung von Proben der ein- und austretenden Ströme im Abstand von 30 min dargestellt. Die Versuchsdauer wurde hierbei mit 4 Stunden festgelegt. Bei 2 dieser Versuche wurde die Säurekonzentration der Proben außerdem mittels Basentitration, wie bei den vorangegangenen Batchversuchen bestimmt.

### 2.2.1 Aufbau

Die Basis des Aufbaus bildet die doppelwandige TCDC Kolonne, an deren Kopf sich der Zulauf der wässrigen Phase und der Ablauf der organischen Phase befinden. Die Geometrien der aktiven Kolonnenhöhe können Tab. 2-2 entnommen werden. Direkt unter der Lagerung der Rührerwelle befindet sich der Zulauf der organischen Phase. Darunter befindet sich der Absetzbehälter, in dessen freiem Bereich sich der Ablauf der wässrigen Phase befindet. Der Katalysator selbst wird dicht gepackt am untersten Ende der Kolonne abgezogen und über eine Peristaltikpumpe (P 31) mit geringer Förderleistung direkt in den Auslass des Vorlagebehälters der wässrigen Phase befördert. Von dort erfolgt die Förderung der Suspension mit einer weiteren Peristaltikpumpe (P 11) zum Kopf der Kolonne. Nach der Abtrennung des Katalysators verlässt die wässrige Phase die Kolonne und gelangt über ein verstellbares Überlaufrohr zurück in den Vorlagebehälter (B 10). Die organische Phase wird mit einer Zahnradpumpe (P 21) aus dem Vorlagebehälter unten in die Kolonne gespeist und gelangt durch einen einfachen Überlauf am Kopf der Kolonne zurück in den Vorlagebehälter (B 20).

Zur Temperierung der Vorlagebehälter sowie der Kolonne wurden zwei getrennte Heizkreisläufe verwendet, um Sauberkeit und somit die Einsicht in die Kolonne gewährleisten zu können. Sowohl oberhalb als auch unterhalb des aktiven Kolonnenbereichs ist ein Temperaturfühler angebracht.

Direkt vor dem Kolonneneintritt und direkt nach dem Kolonnenaustritt wurden spezielle Ports installiert, welche dort die Probenahme mit einfachen Injektionsspritzen ermöglicht. Diese sind in Abb. 2-3 dargestellt.

Abb. 2-2 zeigt die aufgebaute Apparatur und in Abb. 2-4 ist das Fließschema der Anlage dargestellt.

Aktive Kolonnenhöhe	$H_a$	0,600	[m]
Innendurchmesser	$D$	0,050	[m]
Wellendurchmesser	$D_W$	0,025	[m]
Rotorscheibendurchmesser	$D_R$	0,043	[m]
Compartmenthöhe	$H_C$	0,025	[m]

Tab. 2-2 Abmessungen der verwendeten TCDC-Kolonne



Abb. 2-2 Kontinuierliche Versuche: verwendete Apparatur

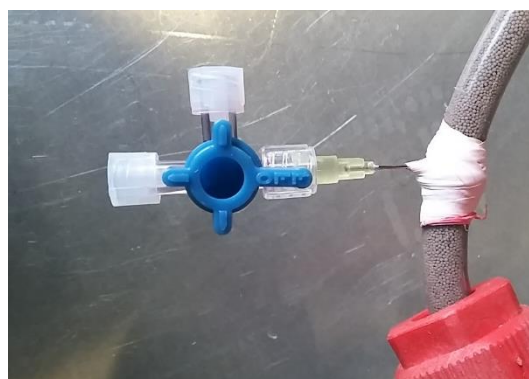


Abb. 2-3 Port zur Probenahme mit Injektionspritzen

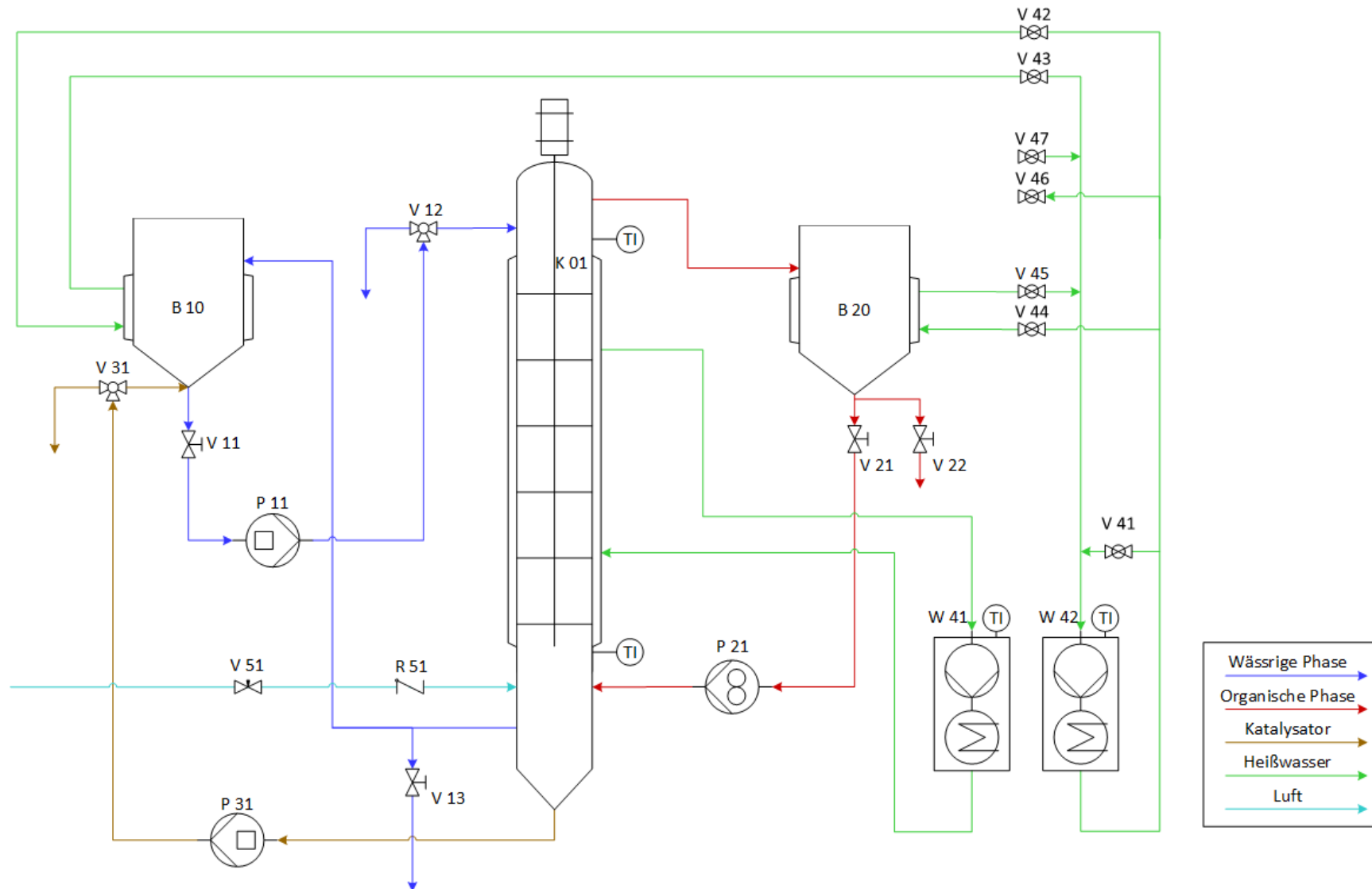


Abb. 2-4 Kontinuierliche Versuche: Fließschema des Versuchsaufbaus

## 2.2.2 Entwicklung

Der Betrieb der Kolonne bei erhöhter Temperatur in Verbindung mit wässrigen Medien und dem Energieeintrag infolge der Wellenbewegung führte zu einem Ausgasen der Flüssigkeit im unteren Drittel der Kolonne (Hydrozykloneffekt). Es wurden wachsende Gasansammlungen unter den Rotorscheiben beobachtet, welche aufgrund der Wellengeometrie und der Rotationsbewegung am Aufsteigen gehindert wurden. Die Folge war eine Blockade der betroffenen Compartments welche einen Katalysatorstau in den darüberliegenden bzw. einen Stau der organischen Phase in den darunterliegenden Compartments und schließlich ein Fluten der Kolonne auslöste. Dieser Zustand ist in Abb. 2-5 gezeigt. Gut sichtbar sind die dunklen Ansammlungen des Katalysators und darunterliegende Gasansammlungen.

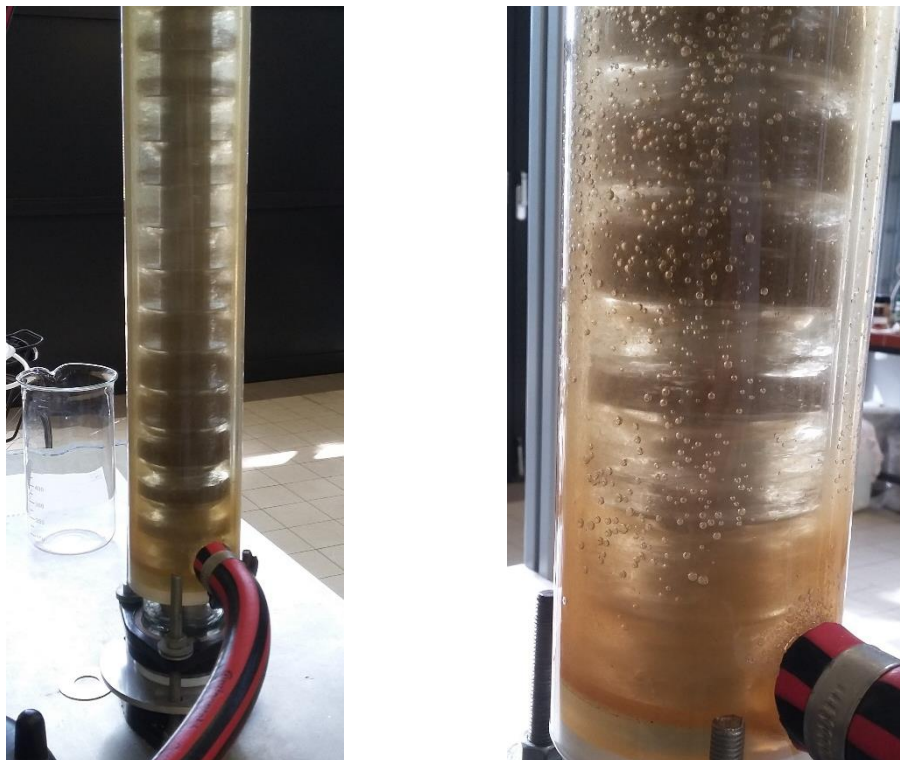


Abb. 2-5 Blockade der unteren Compartments aufgrund von Gasansammlungen

Um diesem Problem entgegenzutreten wurde die Geometrie der Rotorscheiben überarbeitet und diese mit wellennahen Bohrungen versehen, welche ein Aufsteigen entstehender Gase ermöglichen, trotzdem jedoch durch ihren geringen Querschnitt den Einfluss auf die Fluidodynamik gering halten. Abb. 2-6 zeigt eine Rotorscheibe des neuen Typs.



Abb. 2-6 Neu entwickelte Geometrie der Rotorscheiben für das Handling von Gasströmen

Rudelstorfer [31] entwickelte parallel eine alternative Geometrie mit größeren Öffnungen, welche schließlich am oberen Ende der Kolonne verwendet wurde, um einen die Strömung betreffenden Übergangsbereich zu schaffen. Dieser Übergangsbereich hat sich durch die Vermeidung von Koaleszenzzonen in der Praxis bewährt.

Weitere Versuche zeigten, dass mit dieser neuen Rotorscheibengeometrie nicht nur das Ausgasen kontrollierbar wird, sondern auch Gasströme durch die Kolonne geleitet werden können. Das neue Design ermöglicht nun eine kontinuierliche 4-Phasenströmung in einem TCDC. Ablichtungen einer 3- und 4-Phasenströmung sind in Abb. 2-7 gezeigt. Es wurde festgestellt, dass das zusätzliche Begasen der Kolonne deutlich höhere Kolonnenbelastungen bezüglich der organischen Phase zulässt.

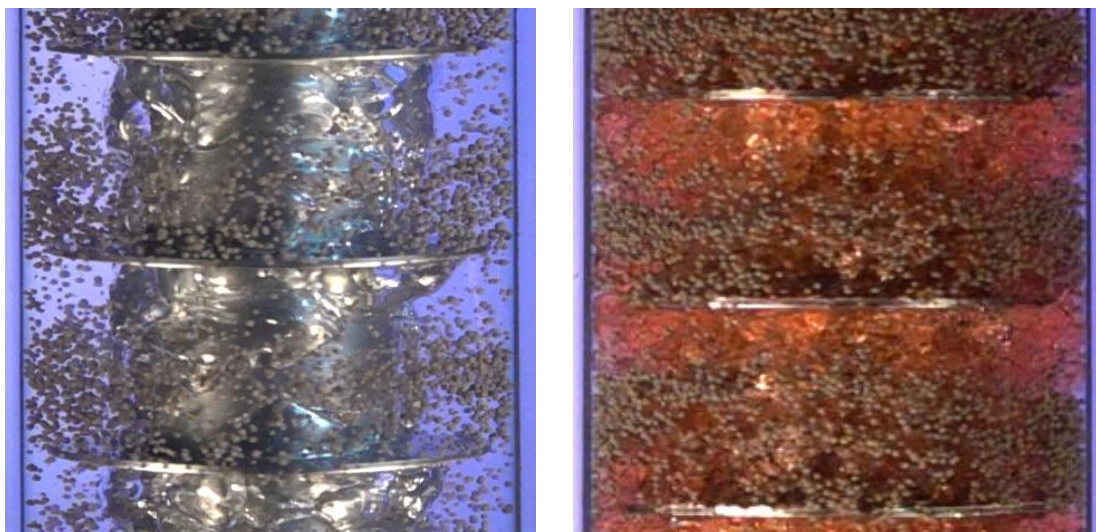


Abb. 2-7 Ablichtungen von Mehrphasenströmungen im TCDC, links: Gas-Flüssig-Fest, rechts: Gas-Flüssig-Flüssig-Fest

### 2.2.3 Versuchsdurchführung

Zu Beginn wurde der Katalysator am oberen Ende der leeren Kolonne zugeführt und mit Wasser und variabler Drehzahl der Welle in das Reservoir am unteren Ende der Kolonne vorgelegt. Danach musste das überschüssige Wasser über Ventil V 13 entleert werden. Anschließend wurden beide Thermostate (W 41, W 42) eingeschalten, auf 85 °C eingestellt und die Vorlaufarmaturen (V 42, V 44) der beiden Vorlagebehälter androsselt um einen gleichmäßigen Durchfluss zu erzielen. Die Wahl der Vorlauftemperatur war damit begründet, dass sich am unteren Ende der Kolonne eine Temperatur von  $66 \pm 2$  °C einstellte und somit die Reaktionsbedingungen den Batchversuchen bei 65 °C möglichst ähnlich sein sollten. Während des Aufheizens wurde die wässrige Phase vorbereitet und in die Vorlagebehälter (B 10, B 20) gefüllt.

Für die Anmischung der wässrigen Phase wurden  $480 \pm 0,5$  g Essigsäure auf  $4000 \pm 50$  ml mit deionisiertem Wasser verdünnt und anschließend die äquimolare Menge ( $256 \pm 0,5$  g) an Methanol zugegeben.

Nach 30 min, sofern die geforderte Temperatur erreicht war, wurde die Feed-Pumpe gestartet und die Kolonne so gefüllt (P 11, V 11, V 12). Bei vollständig gefüllter Kolonne wurde der Rührer gestartet, die festgelegte Drehzahl eingestellt und die Zufuhr der organischen Phase (P 21, V 21) sowie der Luft gestartet. Die geeignete Einstellung am Nadelventil (V 51) musste experimentell ermittelt werden. Sobald die beiden Thermometer am oberen und unteren Ende der aktiven Kolonnenhöhe konstante Werte zeigten, wurde die Zirkulation des Katalysators und somit die Reaktion gestartet (P 31, V 31). In der Zeit bis der Katalysator den Kopf der Kolonne erreichte, wurden die ersten Proben als Startreferenz gezogen. Die anschließenden Probenahmen fanden im Abstand von 30 min statt. Sämtliche Proben wurden sofort gekühlt und anschließend gaschromatografisch analysiert bzw. verdünnt und titriert. Für die gaschromatografische Untersuchung wurde pro Zeiteinheit und Probenahmestelle eine Probe gezogen, für die Titration jeweils 2.

Nach Ablauf der Versuchszeit von 4 Stunden wurde die Anlage gemäß der Schritt-für-Schritt-Anleitung zur Versuchsdurchführung, welche im Anhang (5.4) zu finden ist, heruntergefahren, entleert und gereinigt.



Die eingestellten Parameter der Versuche und die Pumpeneinstellungen sowie die gemessenen Durchflüsse sind in Tab. 2-3 angeführt.

Die Messung des tatsächlichen Durchflusses wurde für P 11 und P 21 über die gefüllte Kolonne durchgeführt, um den festgestellten Einfluss des Gegendrucks auf die Förderleistung auszuschließen. Gemessen wurde je 4 Mal die Zeit um einen 100 ml Messzylinder zu füllen. Die Fördermenge des Katalysators wurde an der Armatur V 31 durchgeführt. Gemessen wurden das Volumen der Katalysatorschüttung und die dafür benötigte Zeit. Die Daten der Messungen sind im Anhang (5.5) tabelliert.

Versuchparameter	Equipment Nr.	Wert	Einheit
Rührerdrehzahl		650	[1/min]
Vorlauftemperatur Kolonne	W 41	85	[°C]
Vorlauftemperatur Vorlage	W 42	85	[°C]

Pumpe		Einstellung		Durchfluss
Wässrige Phase	P 11	15 [%]	≅	10,4 [l/h]
Organische Phase	P 21	14 [%]	≅	11,8 [l/h]
Katalysator	P 31	2 [%]	≅	3,0 [l/h]

Tab. 2-3 Kontinuierliche Versuche: Verwendete Einstellungen

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Batchversuche

#### Ergebnisse der Titration

Die folgenden Abbildungen zeigen die Titrationsergebnisse der Batch-Versuche. Rechts sind jeweils die ermittelten Konzentrationen an Essigsäure über der Versuchszeit aufgetragen. Links ist der errechnete Umsatz an Essigsäure über der Versuchszeit dargestellt. Jede Abbildung fasst die Versuche gleicher Versuchsparameter zusammen. Eine Liste der genauen Zuordnung von Versuchsbezeichnung und Versuchsparameter sowie der genauen Einwaagen der einzelnen Versuche befindet sich im Anhang (5.3).

Zur Berechnung des Umsatzes wurden jeweils die Mittelwerte des ersten Probenpaares zum Zeitpunkt des Versuchsstarts als Basiskonzentration herangezogen. Die Berechnung erfolgte nach Gl. 3-1. Darin stellt die Konzentrationsdifferenz die umgesetzte Menge an Essigsäure dar, welche auf die eingesetzte Menge derselben bezogen wird. Der finale Umsatz wurde aus den Werten ab 4 Stunden Versuchszeit gemittelt, da ab dieser Zeit bei Versuchen mit 80 °C eingestellter Temperatur kein Trend der Konzentrationsveränderung feststellbar war. Bei Versuchen mit einer Temperatur von 65 °C ist dies nach 6 Stunden Versuchszeit nicht eindeutig feststellbar, jedoch wurde diese Methode der Auswertung zum Vergleich der betrachteten Versuchsdauer einheitlich angewendet.

$$X = \frac{c_{HAc,0} - c_{HAc,t}}{c_{HAc,0}} \quad (3-1)$$

Abb. 3-1 zeigt die Ergebnisse der Referenzversuche bei einer Temperatur von 65 °C ohne Zugabe eines Lösungsmittels. Das Gesamtvolumen der wässrigen Phase betrug 1000 ml. Der Umsatz von Essigsäure stieg auf 16 %.

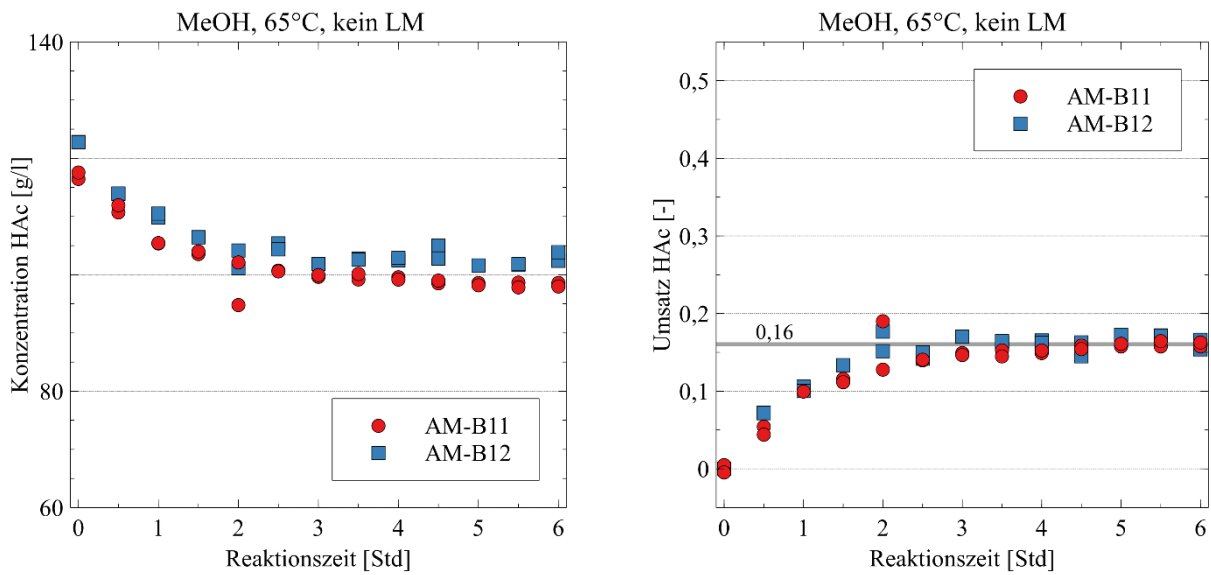


Abb. 3-1 Ergebnisse der Batchversuche bei 65 °C ohne Lösungsmittel und Methanol als Reaktant

In Abb. 3-2 sind die Ergebnisse der Versuche bei 65 °C und der Verwendung von ShellSol-T als Lösungsmittel dargestellt. Bei einem Phasenverhältnis (w/o) von 1 betrug das Volumen der beiden Phasen jeweils 500 ml. Der finale Umsatz an Essigsäure wurde durch die simultan ablaufende Extraktion auf 22 % gesteigert.

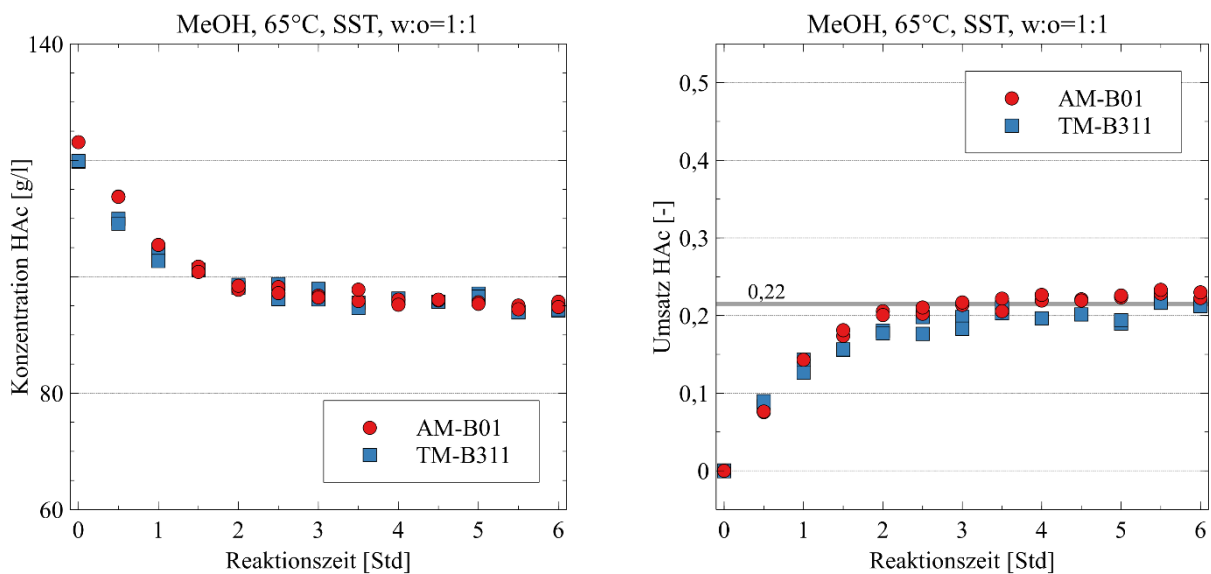


Abb. 3-2 Ergebnisse der Batchversuche bei 65 °C mit ShellSol-T als Lösungsmittel mit einem Phasenverhältnis von w:o=1:1 und Methanol als Reaktant

Abb. 3-3 stellt die Ergebnisse der Referenzversuche bei einer Temperatur von 80 °C ohne Zugabe eines Lösungsmittels dar. Es wurde ein Umsatz von 16 % erreicht.

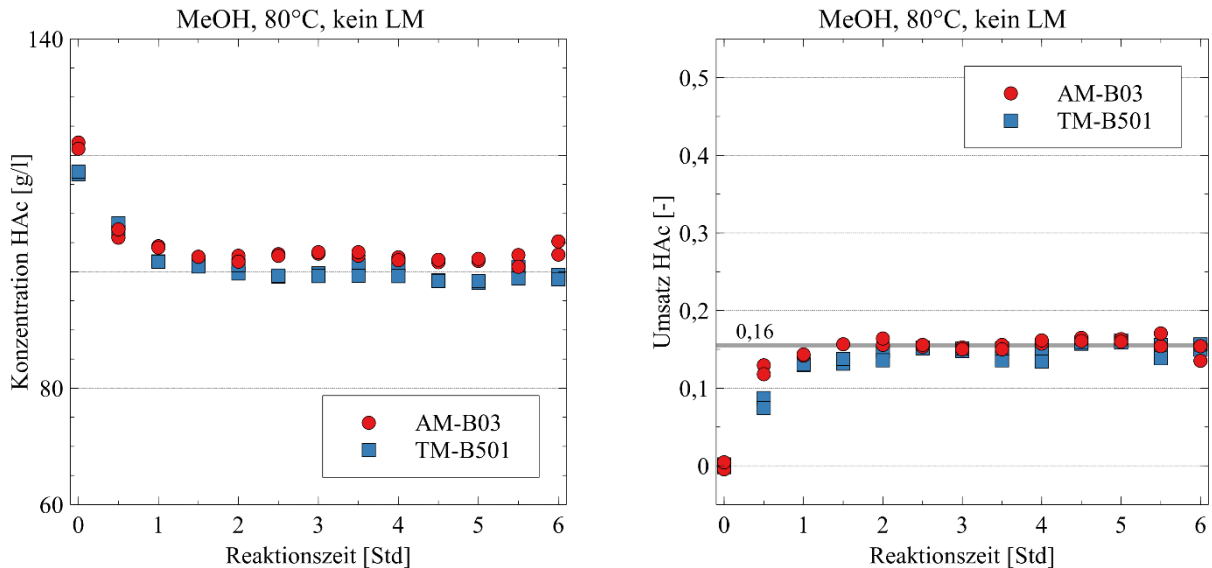


Abb. 3-3 Ergebnisse der Batchversuche bei 80 °C ohne Lösungsmittel und Methanol als Reaktant

Abb. 3-4 zeigt die Ergebnisse der Versuche bei 80 °C bei einem erhöhten Phasenverhältnis (w/o) von 2 mit ShellSol-T als verwendetem Lösungsmittel. Der Umsatz an Essigsäure war mit 18 % begrenzt.

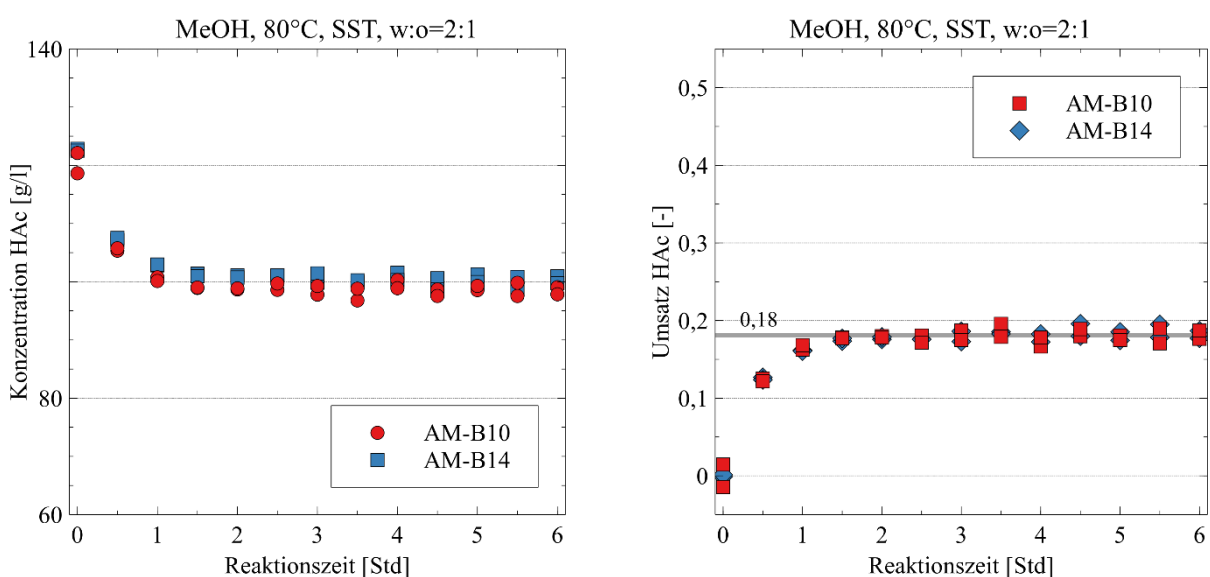


Abb. 3-4 Ergebnisse der Batchversuche bei 80 °C mit ShellSol-T als Lösungsmittel mit einem Phasenverhältnis von w:o=2:1 und Methanol als Reaktant

In Abb. 3-5 sind die Ergebnisse der Versuche bei 80 °C und der Verwendung von ShellSol-T als Lösungsmittel dargestellt. Bei einem Phasenverhältnis (w/o) von 1 betrug das Volumen der beiden Phasen jeweils 500 ml. Zum Ende des Versuchs wurden 25 % der eingesetzten Essigsäure umgesetzt.

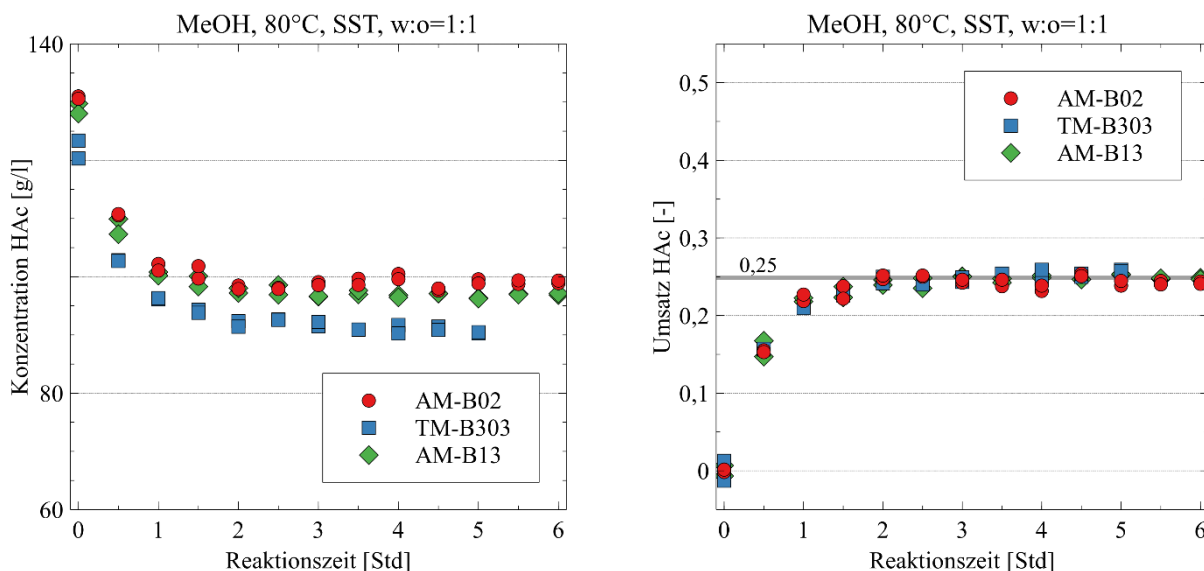


Abb. 3-5 Ergebnisse der Batchversuche bei 80 °C mit ShellSol-T als Lösungsmittel mit einem Phasenverhältnis von w:o=1:1 und Methanol als Reaktant

Abb. 3-6 stellt die Ergebnisse der Versuche bei 80 °C mit einem reduzierten Phasenverhältnis (w/o) von 0,5 dar. Als Lösungsmittel diente ShellSol-T. 28 % der eingesetzten Essigsäure konnten so umgesetzt werden.

Abb. 3-7 zeigt die Ergebnisse der Vergleichsversuche bei einer Temperatur von 80 °C mit der Verwendung von Fettsäuremethylester (FAME, Biodiesel) als alternatives Lösungsmittel. Das Phasenverhältnis wurde mit 1 festgelegt und der finale Umsatz erreichte einen Wert von 25 %.

In Abb. 3-8 sind die Ergebnisse der Versuche bei 80 °C mit Ethanol als Reaktanten dargestellt. Als Lösungsmittel wurde ShellSol-T bei einem Phasenverhältnis (w/o) von 1 verwendet. Die Reaktion erreichte einen Umsatz von 22 %.

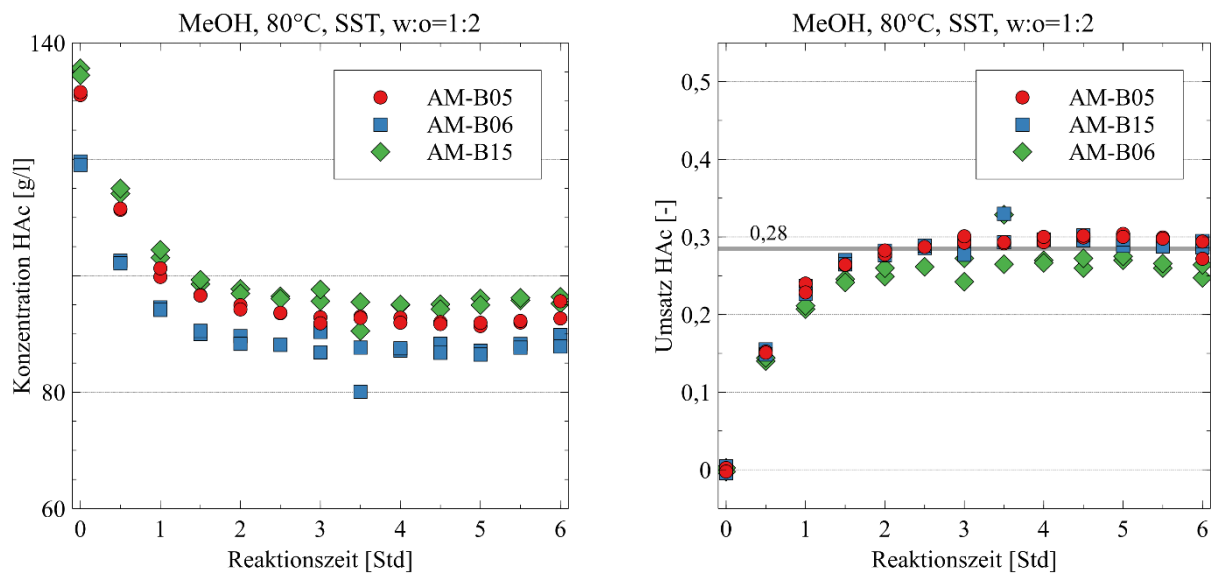


Abb. 3-6 Ergebnisse der Batchversuche bei 80 °C mit ShellSol-T als Lösungsmittel mit einem Phasenverhältnis von w:o=1:2 und Methanol als Reaktant

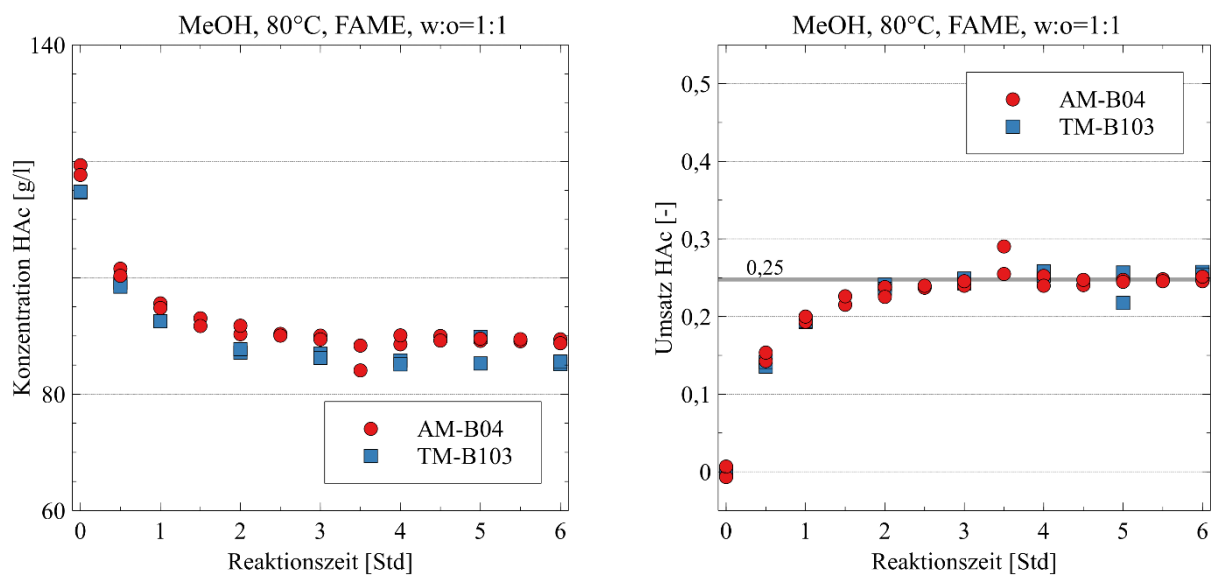


Abb. 3-7 Ergebnisse der Batchversuche bei 80 °C mit Fettsäuremethylester als Lösungsmittel mit einem Phasenverhältnis von w:o=1:1 und Methanol als Reaktant

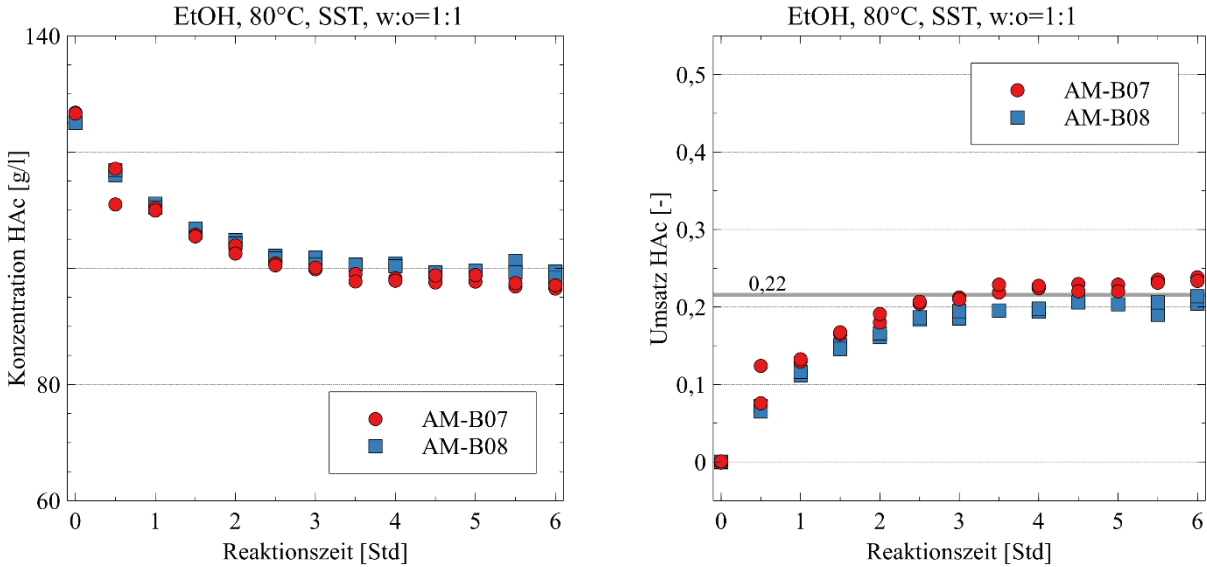


Abb. 3-8 Ergebnisse der Batchversuche bei 80 °C mit ShellSol-T als Lösungsmittel mit einem Phasenverhältnis von w:o=1:1 und Ethanol als Reaktant

### Variation der Temperatur

Vergleicht man die Ergebnisse der Versuche ohne Lösungsmittel bei unterschiedlichen Temperaturen, so ist festzustellen, dass sich lediglich die Geschwindigkeit der Reaktion ändert, der finale Umsatz sich jedoch mit höherer Temperatur nicht ändert. Im untersuchten Temperaturbereich zwischen 65 und 80 °C bewirkt eine Steigerung der Temperatur ausschließlich eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit, wie in Abb. 3-9 zu erkennen ist. Diese Beobachtung deckt sich mit Ergebnissen vorangegangener Untersuchungen zum verwendeten Stoffsystem [27].

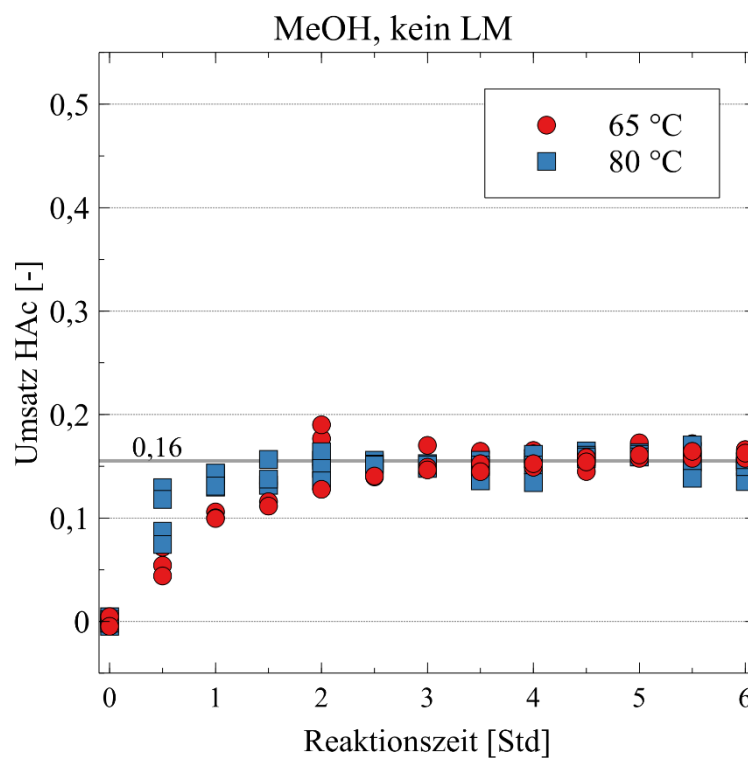


Abb. 3-9 Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Reaktionstemperaturen ohne Lösungsmittel und Methanol als Reaktant

Mit einer Variation der Versuchstemperatur bei überlagerter Extraktion mit einem Phasenverhältnis (w/o) von 1 geht jedoch sehr wohl eine Änderung des finalen Umsatzes einher, was auf eine Änderung der Löslichkeit des Produktes in den beiden Phasen hinweist. Entgegen den Beobachtungen von Grafschaffer [32] wurde jedoch im betrachteten Versuchszeitraum ein gesteigener Umsatz mit erhöhter Versuchstemperatur beobachtet. Festzuhalten ist an dieser Stelle, dass eine zeitliche Änderung der Konzentrationen bei weiterer Versuchsführung, gerade bei einer Versuchstemperatur



von 65 °C, nicht ausgeschlossen werden kann. Der Vergleich der bei unterschiedlicher Temperatur durchgeführten Versuche mit zugesetztem Lösungsmittel ist in Abb. 3-10 dargestellt.

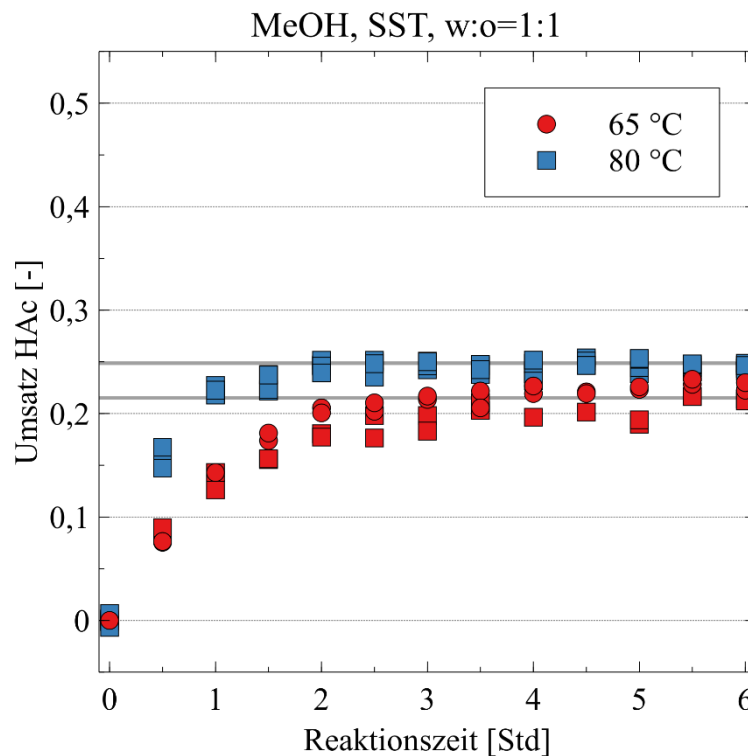


Abb. 3-10 Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Reaktionstemperaturen mit ShellSol-T als Lösungsmittel mit einem Phasenverhältnis von w:o=1:1 und Methanol als Reaktant

### Variation des Phasenverhältnisses

Der Vergleich der Ergebnisse der Versuche mit unterschiedlichen Phasenverhältnissen bei einer konstanten Versuchstemperatur von 80 °C und der Verwendung von ShellSol-T als Lösungsmittel ist in Abb. 3-11 dargestellt. Das Verhältnis von wässriger zu organischer Phase wurde bei Werten von 0,5, 1 sowie 2 untersucht und den Ergebnissen ohne Lösungsmittel gegenübergestellt. Wird das Phasenverhältnis zu Gunsten des Lösungsmittels verändert, steigt der maximal erreichbare Umsatz deutlich. Schon bei einem Phasenverhältnis (w/o) von 2 ist eine Umsatzsteigerung gegenüber den Ver-

suchen ohne Extraktionsmittel von rund 17 % möglich. Ein gesteigerter Lösungsmittelanteil auf ein Phasenverhältnis (w/o) von 1 steigert den Umsatz um 60 %. Bei einem Phasenverhältnis (w/o) von 0,5 dominiert das Extraktionsmittel und es wird eine Umsatzsteigerung von 90 % erreicht.

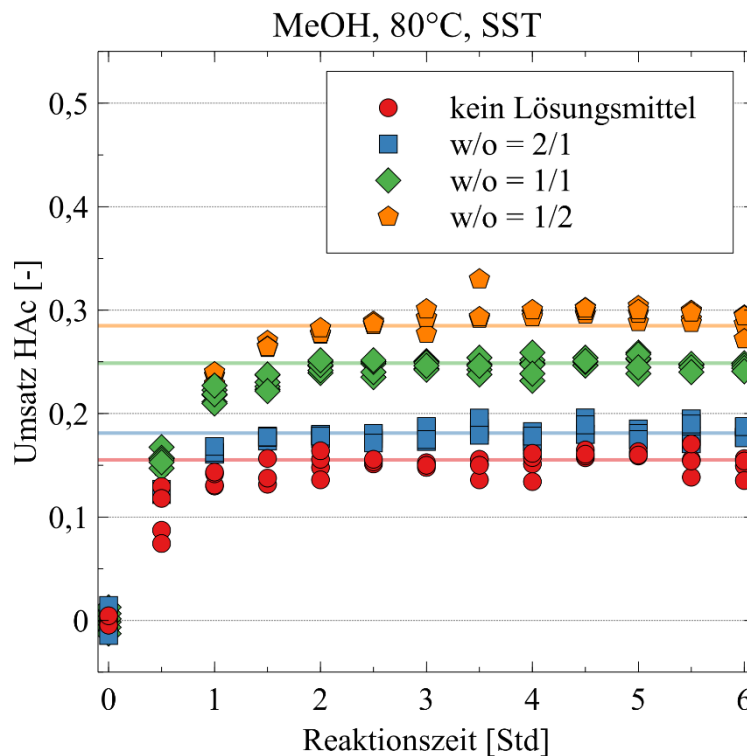


Abb. 3-11 Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Phasenverhältnisse bei einer Versuchstemperatur von 80 °C mit Shell-Sol-T als Lösungsmittel und Methanol als Reaktant

### Variation des Reaktanten

Als Vergleich sollte Ethanol als alternativer Reaktant getestet werden. Die Ergebnisse zu dieser Untersuchung sind in Abb. 3-12 dargestellt. Dabei wurde ShellSol-T als Lösungsmittel verwendet und eine Reaktionstemperatur von 80 °C eingestellt. Der erreichbare Umsatz am Ende des Versuchs zeigt zwar nur einen gering niedrigeren Wert, jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit unter den gewählten Rahmenbedingungen deutlich geringer. Es wurde die Reaktionszeit zur Einstellung des Gleichgewichts verdoppelt im Vergleich zur Verwendung von Methanol als Reaktionspartner.

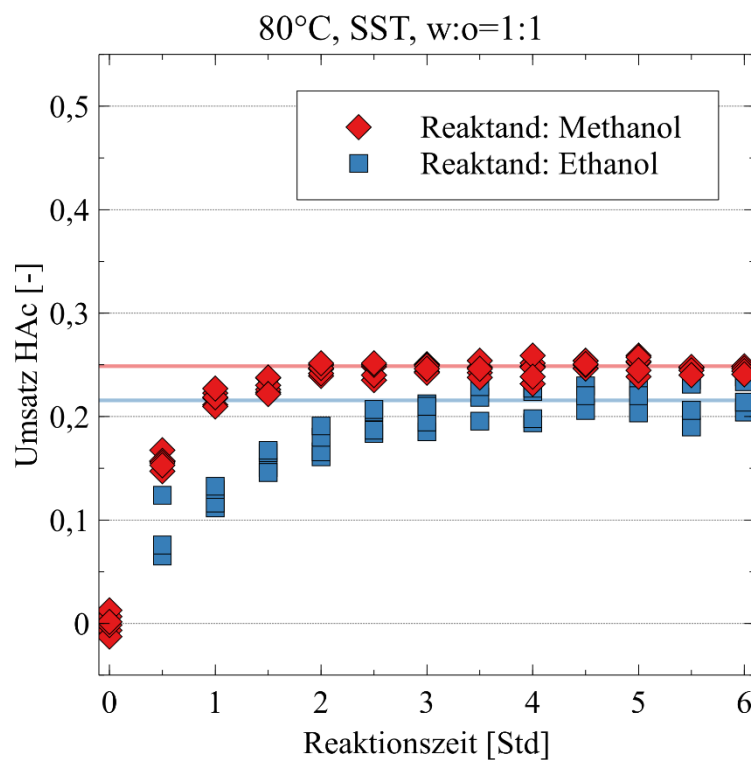


Abb. 3-12 Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Reaktanten bei einer Versuchstemperatur von 80 °C ShellSol-T als Lösungsmittel und Phasenverhältnis von w:o=1:1

### Variation des Lösungsmittels

Abb. 3-13 zeigt den Vergleich von Versuchen mit unterschiedlichen Extraktionsmitteln. Verwendet wurde einerseits ShellSol-T und andererseits Biodiesel (Fettsäuremethylester, FAME) als biologisch abbaubare und nachhaltig vertretbare Alternative. Als Reaktant wurde Methanol eingesetzt und die Versuchstemperatur wurde bei 80 °C eingestellt. In den ersten beiden Stunden liegen die Werte der Versuche mit Biodiesel leicht unter jenen der Versuche mit ShellSol-T. Der finale Umsatz ist jedoch bei beiden verwendeten Extraktionsmitteln ident. Biodiesel eignet sich auf Basis dieser Untersuchung als zukünftiges „grünes“ Lösungsmittel für das angestrebte Verfahren und kann als Ersatz für fossile Extraktionsmittel verwendet werden.

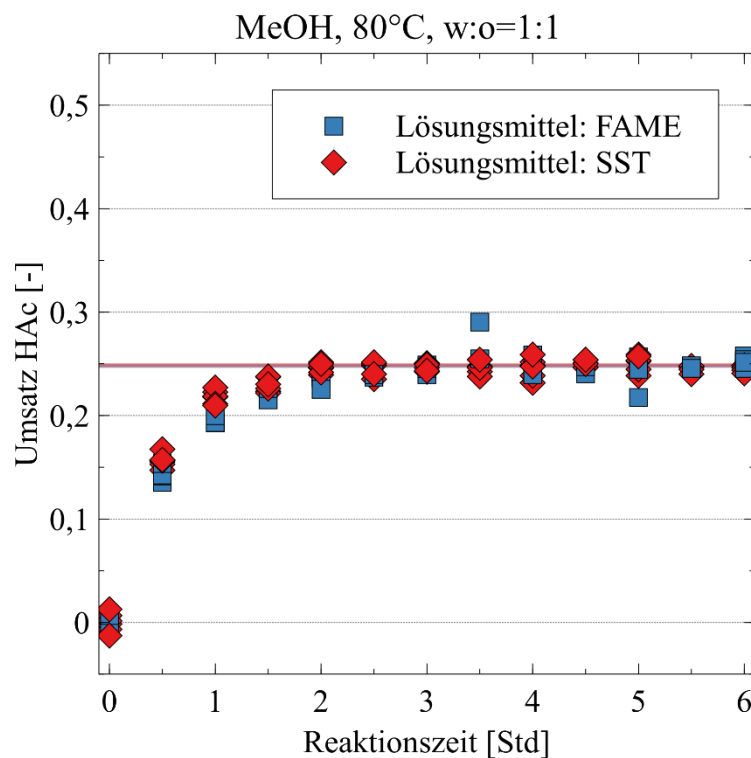


Abb. 3-13 Vergleich der Ergebnisse unterschiedlicher Lösungsmittel mit einem Phasenverhältnis von w:o=1:1 bei einer Versuchstemperatur von 80 °C und Methanol als Reaktant

### Abschätzung extrahierter Menge

Aus dem Konzentrationsverlauf der Essigsäure kann mit dem Wissen der äquimolaren Reaktion der theoretische Konzentrationsverlauf von Methylacetat berechnet werden. Dies ist jedenfalls unter der Voraussetzung eines konstanten Volumens für einphasige Versuche möglich. Wird die Endkonzentration dieser Versuche als Gleichgewichtskonzentration aufgefasst (zeitliche Änderung nicht signifikant) kann diese auf zweiphasige Systeme übertragen werden. Damit ist eine Abschätzung der extrahierten Menge an Methylacetat als Differenz der theoretischen Endkonzentration und der Gleichgewichtskonzentration möglich. Vernachlässigt werden in dieser Abschätzung eine Volumenänderung der beiden Phasen und die Bildung von Wasser im Laufe der Reaktion, welche sich geringfügig auf das Gleichgewicht auswirkt.

Abb. 3-14 zeigt die Konzentrationsverläufe bei einer Versuchstemperatur von 65 °C ohne Lösungsmittel und mit SST im Verhältnis w:o = 1:1, wobei jene von Methylacetat aus dem Verbrauch der Essigsäure berechnet wurden. Bezogen auf die gebildete Masse des Produkts ergibt sich aus dem Vergleich mit Versuchen ohne Lösungsmittel ein extrahierter Anteil von 29%.

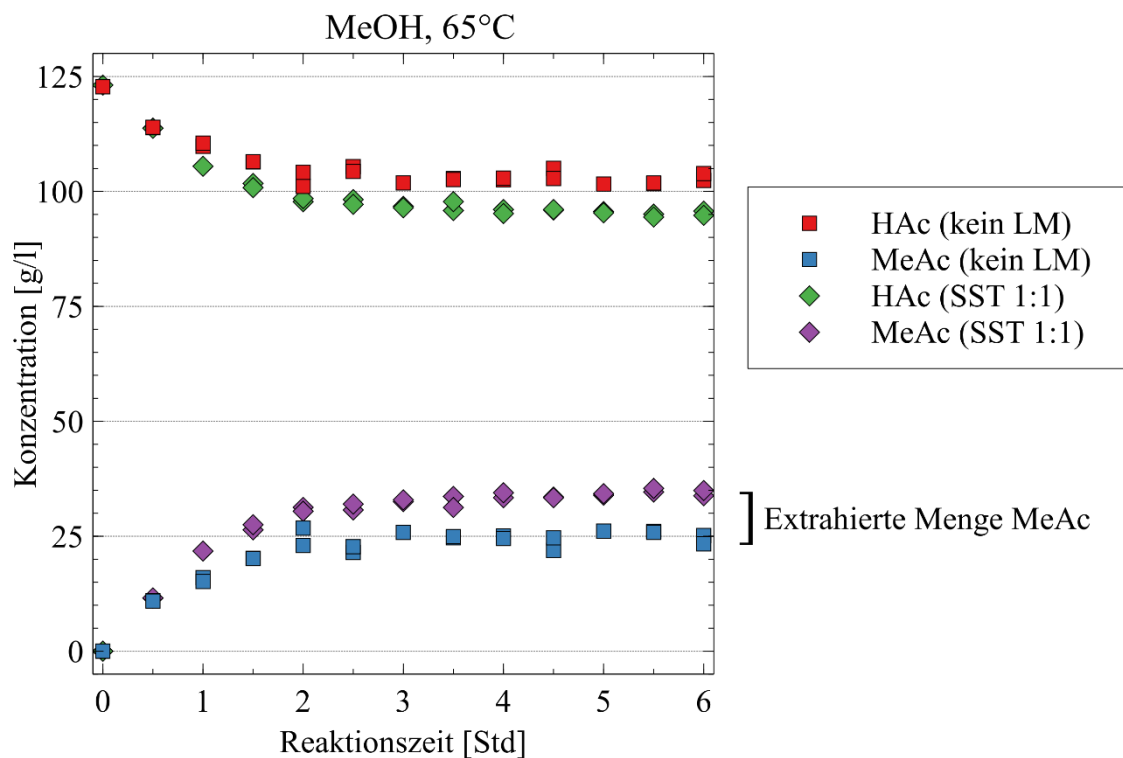


Abb. 3-14 Vergleich der Ergebnisse mit und ohne Lösungsmittel, theoretischer Methylacetatmengen und daraus abgeschätzte extrahierte Menge bei einer Versuchstemperatur von 65 °C

Dieselbe Abschätzung wurde für Versuche bei einer Versuchstemperatur von 80 °C durchgeführt. Abb. 3-15 zeigt den Verlauf der Essigsäurekonzentrationen und die daraus berechneten Konzentrationen des Produkts. Der extrahierte Anteil ergab sich daraus zu 41 %.

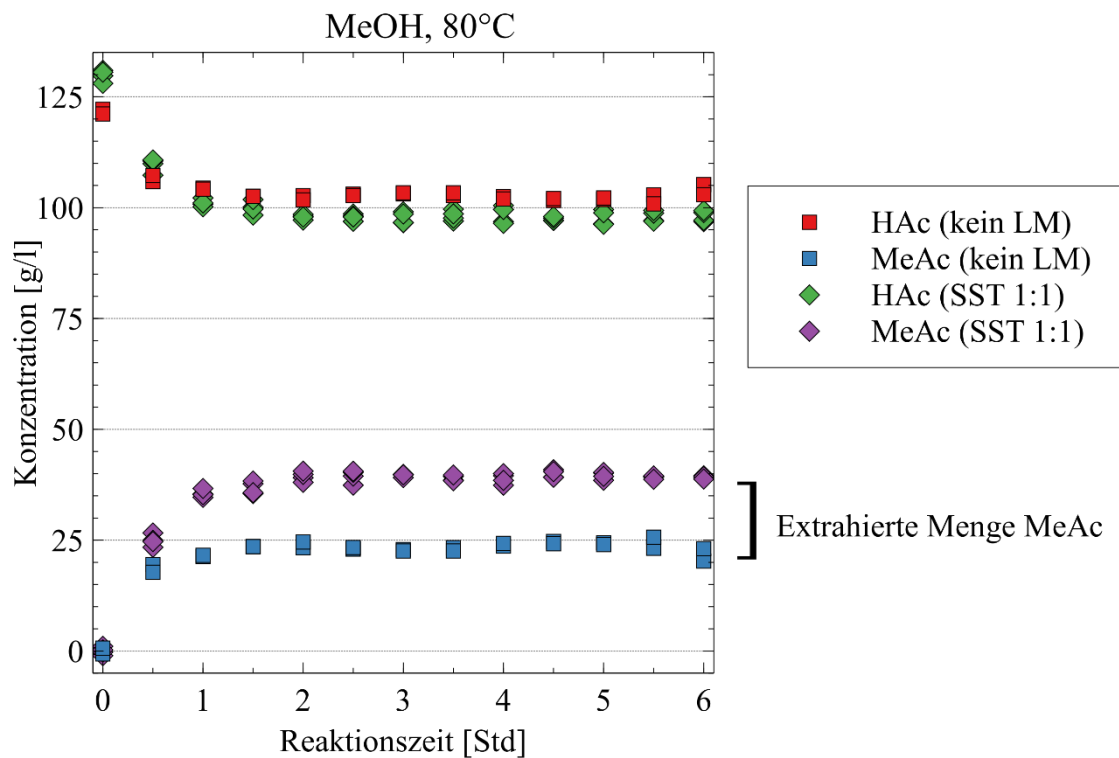


Abb. 3-15 Vergleich der Ergebnisse mit und ohne Lösungsmittel, theoretischer Methylacetatmengen und daraus abgeschätzte extrahierte Menge bei einer Versuchstemperatur von 80 °C

### Tatsächlicher Extraktionsanteil

Aus dem Konzentrationsverlauf der Essigsäure ist die entstandene Menge an Methylacetat bekannt, sofern eine Verflüchtigung ersterer ausgeschlossen werden kann. Die organische Phase der Versuche bei einer Versuchstemperatur von 80 °C mit SST als Lösungsmittel und Methanol als Reaktanten wurde nach 3 Stunden und Ablauf der Versuchszeit gaschromatografisch auf deren tatsächlichen Gehalt an Methylacetat untersucht. Der Unterschied in den beiden Proben ist gering und zeigt, dass sich das System schon nach 3 Stunden nahe am Gleichgewichtszustand befindet. Für die weitere Berechnung wurden jedoch die Ergebnisse der Analysen nach Ablauf der Versuchszeit verwendet. Das Verhältnis von tatsächlich in der organischen Phase vorliegendem Produkt zu gesamt gebildetem Methylacetat wird hier als tatsächlicher Extraktionsanteil angeführt. Tab. 3-1 und Tab. 3-2 zeigen die gemessenen Konzentrationen an Methylacetat nach 6 Stunden Versuchszeit und die Ergebnisse der Berechnung des tatsächlichen Extraktionsanteils, wobei in Tab. 3-1 eine Volumenänderung der Phasen

und das Feststoffvolumen des Katalysators vernachlässigt wurde und in Tab. 3-2 die Volumenänderung der Phasen mit der Annahme einer idealen Mischung und das Feststoffvolumen des Katalysators als dichteste Kugelpackung berücksichtigt wurde. Die Abweichung der beiden Berechnungen liegt im Bereich von 1,5 %, was die Annahme von konstanten Phasenvolumina durchaus rechtfertigt.

	Einheit	AM-B02	AM-B13
Wässrige Phase			
Volumen (t = 0 Std)	[ml]	500	500
Konzentration HAc (t = 0 Std)	[g/l]	130,78	128,89
Volumen (t = 6 Std)	[ml]	500	500
Konzentration HAc (t = 6 Std)	[g/l]	99,12	96,99
Gebildetes MeAc (t = 6 Std)	[g]	19,53	19,68
Organische Phase			
Volumen (t = 0 Std)	[ml]	500	500
Konzentration MeAc (t = 0 Std)	[g/l]	0	0
Volumen (t = 6 Std)	[ml]	500	500
Konzentration MeAc (t = 6 Std)	[g/l]	15,17	15,67
Extrahiertes MeAc (t = 6 Std)	[g]	7,71	7,97
Extrahierter Anteil	[%]	39,5	40,5

Tab. 3-1 Berechnung des Anteils an extrahiertem Produkt mit der Annahme von konstanten Phasenvolumina von 500 ml

	Einheit	AM-B02	AM-B13
Wässrige Phase			
Volumen (t = 0 Std)	[ml]	481	482
Konzentration HAc (t = 0 Std)	[g/l]	130,78	128,89
Volumen (t = 6 Std)	[ml]	473	473
Konzentration HAc (t = 6 Std)	[g/l]	99,12	96,99
Gebildetes MeAc (t = 6 Std)	[g]	19,81	19,98
Organische Phase			
Volumen (t = 0 Std)	[ml]	500	500
Konzentration MeAc (t = 0 Std)	[g/l]	0	0
Volumen (t = 6 Std)	[ml]	508	509
Konzentration MeAc (t = 6 Std)	[g/l]	15,17	15,67
Extrahiertes MeAc (t = 6 Std)	[g]	7,71	7,97
Extrahierter Anteil	[%]	38,9	39,9

Tab. 3-2 Berechnung des Anteils an extrahiertem Produkt unter Berücksichtigung des Katalysatorvolumens und der Änderung der Phasenvolumina unter der Voraussetzung einer idealen Mischung.



### Massenbilanz

Für die Versuche bei 80 °C und einem Phasenverhältnis von w:o = 1:1 mit SST als Lösungsmittel wurde anhand des erhobenen Reaktionsumsatzes von 25 % und des Extraktionsanteils von 40 % eine Massenbilanz auf Basis von 100 g Essigsäure erstellt. Diese ist auf ganze Gramm gerundet in Abb. 3-16 veranschaulicht. Reaktion und Extraktion sind zur besseren Darstellung der Bilanz als serielle Schritte dargestellt, jedoch laufen diese im Versuch parallel ab. Abb. 3-16 verdeutlicht den geringen Anteil an Essigsäure der tatsächlich umgesetzt wird. Jedoch wäre die umgesetzte Masse an Essigsäure aufgrund des niedrigeren Gleichgewichtsumsatzes ohne die zeitgleiche Extraktion um 36 % reduziert.

Ziel ist es, sowohl den bereits um über 55% gesteigerten Umsatz als auch den extrahierten Anteil des Produkts mit dem Einsatz eines kontinuierlichen Verfahrens, in welchem das Lösungsmittel im Gegenstrom geführt wird, weiter zu erhöhen.

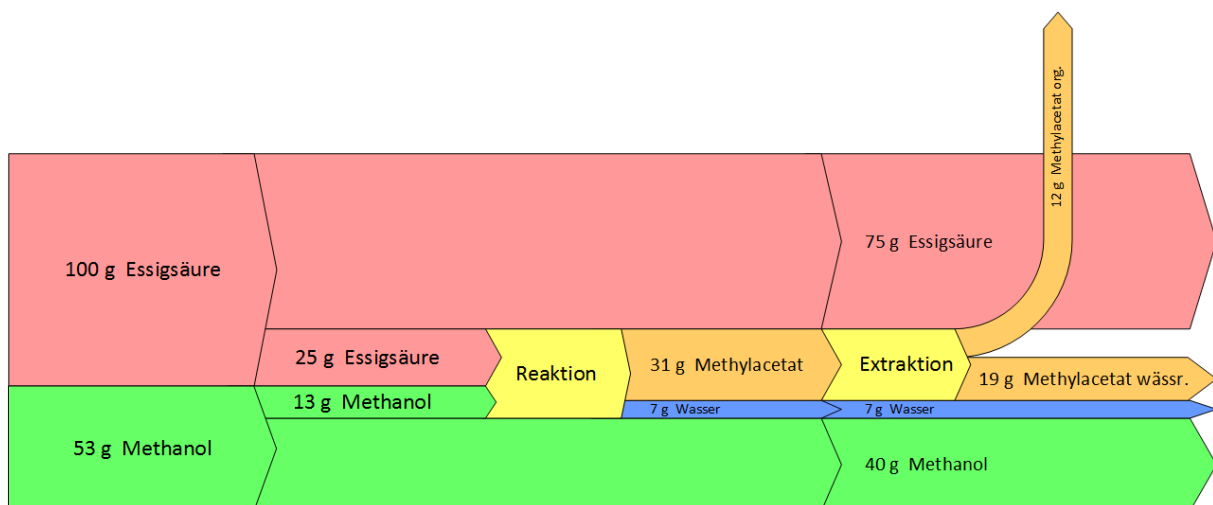


Abb. 3-16 Graphische Darstellung einer Bilanz der Batchversuche auf Basis der Massen

## 3.2 Kontinuierliche Versuche

### Lösungsmittel

Aufgrund des höheren Dichteunterschieds zur wässrigen Phase und des geeigneteren hydrodynamischen Verhaltens bei erhöhter Temperatur wurde ShellSol-T als organische Phase dem FAME vorgezogen. Hydrodynamische Versuche mit FAME zeigten bei erhöhter Temperatur eine äußerst geringe Flutgrenze, sodass kaum ein stabiler Betrieb möglich war. Hauptgrund dafür ist der höhere Dichteunterschied des Systems Wasser-Shellsol-T im Gegensatz zu dem System Wasser-FAME.

### Temperaturabhängigkeit

Der stationäre hydrodynamische Betrieb der Kolonne wurde mit einem System von ShellSol-T und Wasser bei Umgebungstemperatur bereits gut untersucht [14]–[17], [32]. Bei erhöhter Temperatur wurden jedoch maßgebliche Veränderungen des Systems bezüglich des hydrodynamischen Verhaltens festgestellt. Durch temperaturabhängige Änderungen der Grenzflächenspannungen, der Dichte sowie der Viskosität verändern sich die Flutgrenzen der Kolonne. Diese sind für ein besseres Verständnis des Systems in Zukunft in Abhängigkeit von der Temperatur zu ermitteln.

### Färbemittel

Erste Versuche wurden mit eingefärbtem Shellsol-T (0,1 % Sudanrot) durchgeführt, um die optische Unterscheidung der beiden Phasen zu erleichtern und damit das Fluten der Kolonne frühzeitig zu erkennen. Es wurde festgestellt, dass das Färbemittel einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf das fluiddynamische System hat. Dieser zeigte sich durch deutlich geringere Flutgrenzen bezogen auf den Kolonnendurchsatz sowie die Rührerdrehzahl. Aufgrund dieser Erkenntnis wurden sämtliche weiteren Versuche gänzlich ohne Färbemittel durchgeführt.

### Luft

Das Einblasen zusätzlicher Luft in die Kolonne erhöht die hydraulische Belastung bezüglich der organischen Phase und verhindert entstehende Blockaden in der Kolonne. Genauer bedeutet das, dass der Durchsatz an organischer Phase mehr als verdoppelt werden kann, ohne Gefahr zu laufen die Flutgrenze zu überschreiten. Erklärt werden kann diese Beobachtung einerseits durch die mitreißende Wirkung der aufsteigenden

Gasblasen und andererseits durch die entstehende Pulsation der Fluidsäule aufgrund der periodisch ansteigenden Gas-/Dampf-/Luftblasen in der Kolonne.

### Gaschromatographische Ergebnisse

Abb. 3-17 zeigt den Verlauf der Konzentrationen in der wässrigen Phase als Ergebnis eines exemplarischen Versuchs. Der Unterschied der Konzentrationen zwischen Ein- und Austritt aus der Kolonne ist jedoch in einer separaten Darstellung der Komponenten, wie in Abb. 3-18, deutlich besser zu erkennen.

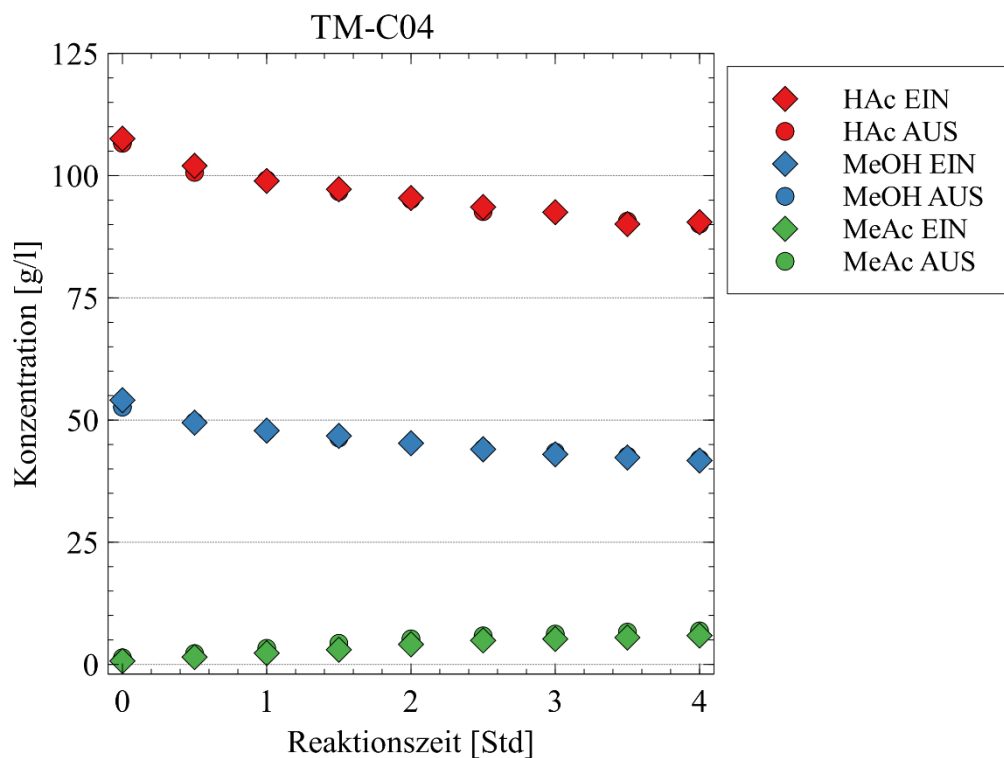


Abb. 3-17 Gaschromatographische Ergebnisse eines kontinuierlichen Versuchs

Die Anreicherung des Produkts in der organischen Phase über die Kolonne ist gut ersichtlich, ebenso wie die Abnahme dieses in der wässrigen Phase. Ebenso ist, vor allem in der ersten Hälfte der Reaktionszeit, die Abnahme der Reaktanten in der wässrigen Phase gut zu erkennen.

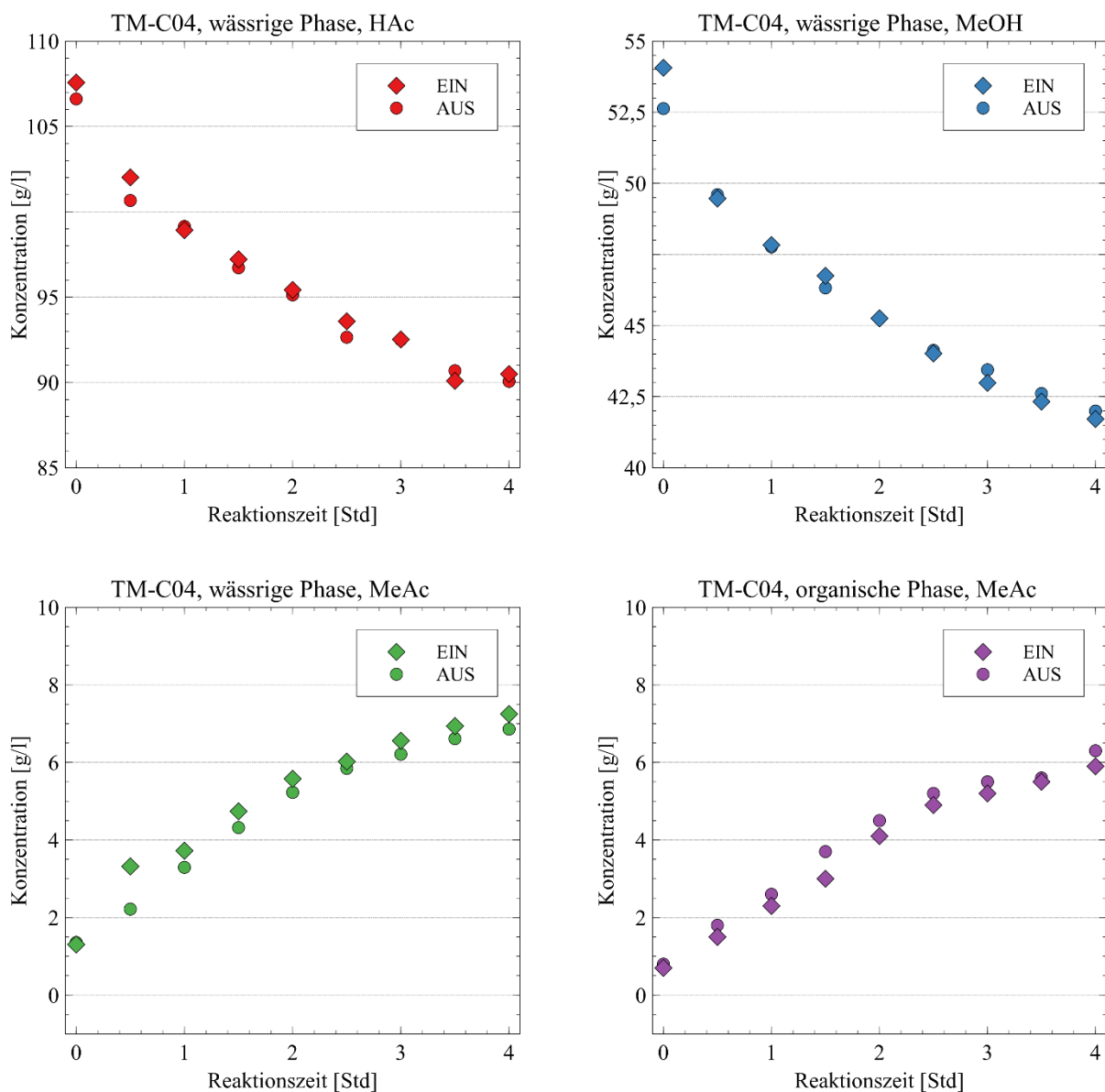


Abb. 3-18 Einzeldarstellung der gaschromatographischen Ergebnisse eines kontinuierlichen Versuchs; links oben: Essigsäure, rechts oben: Methanol, links unten: Methylacetat in der wässrigen Phase, rechts unten: Methylacetat in der organischen Phase

Die Konzentration an Methanol in der organischen Phase stellte sich bei allen Versuchen auf einen konstanten Wert von  $0,2 \pm 0,1$  g/l ein. Diese Konstanz ist auf die Durchmischung in der Zeit des Anfahrens der Anlage zurückzuführen, weshalb zu Versuchstart die organische Phase bereits mit Methanol gesättigt war. Essigsäure und Wasser wurden in der organischen Phase mit den verfügbaren Messmethoden nicht nachgewiesen.

## Vergleich

Ein Vergleich der 4 durchgeführten Versuche (Abb. 3-19) zeigt Abweichungen in den Startkonzentrationen der Reaktanten. Dies ist auf die nicht zu vernachlässigenden Totvolumina im unteren Bereich der Kolonne zurückzuführen. Durch verbleibendes Wasser aus der Reinigung der Kolonne wird die Startkonzentration herabgesetzt. Die Menge des produzierten Esters steigt gemäß dem Massenwirkungsgesetz mit steigender Initialkonzentration der Edukte, was sowohl anhand der Konzentrationen in der wässrigen Phase als auch der extrahierten Menge in der organischen Phase zu erkennen ist.

Deutlich erkennbar ist, dass weder in der organischen, noch in der wässrigen Phase die Konzentration an Methylacetat zum Startzeitpunkt gleich 0 ist. Das deutet auf eine nicht zu vernachlässigende Reaktion bei der angewendeten Versuchstemperatur auch ohne Katalysator hin, wodurch sich während des Aufheizens und Anfahrens der Anlage bereits geringe Mengen des Produkts bilden und in die organische Phase übergehen.

Zur besseren Vergleichbarkeit wurde der Umsatz auf Basis der Essigsäure nach Gl. 3-1 berechnet, wobei als Referenz zum Startzeitpunkt der Mittelwert der Konzentrationen am Ein- und Austritt der Kolonne diente. Der Verlauf der Umsätze ist in Abb. 3-20 dargestellt.

Um eine bessere Übereinstimmung zukünftiger Versuche zu erreichen, ist ein standardisiertes Reinigungsverfahren sowie durch bauliche Veränderungen eine vereinfachte Vorlage des Katalysators notwendig. Letztere sollen eine vollständige Entleerung erleichtern und eine Vorlage des Katalysators ermöglichen, welche das in das System eingetragene Wasser minimiert. Vorgeschlagen wird hierfür ein offener Vorlagebehälter für die Katalysatorspeisung, eingebunden über einen 3-Wegehahn unter dem Absatzbehälter, wodurch nach Entleerung des Vorlagebehälters auf den Kreisbetrieb des Katalysators umgestellt werden kann (siehe Abb. 3-21). Weiters ist die Luftzufuhr durch geeignetes Equipment (z.B. Rotameter, Massflow-Controller) messbar und standardisierbar zu gestalten.

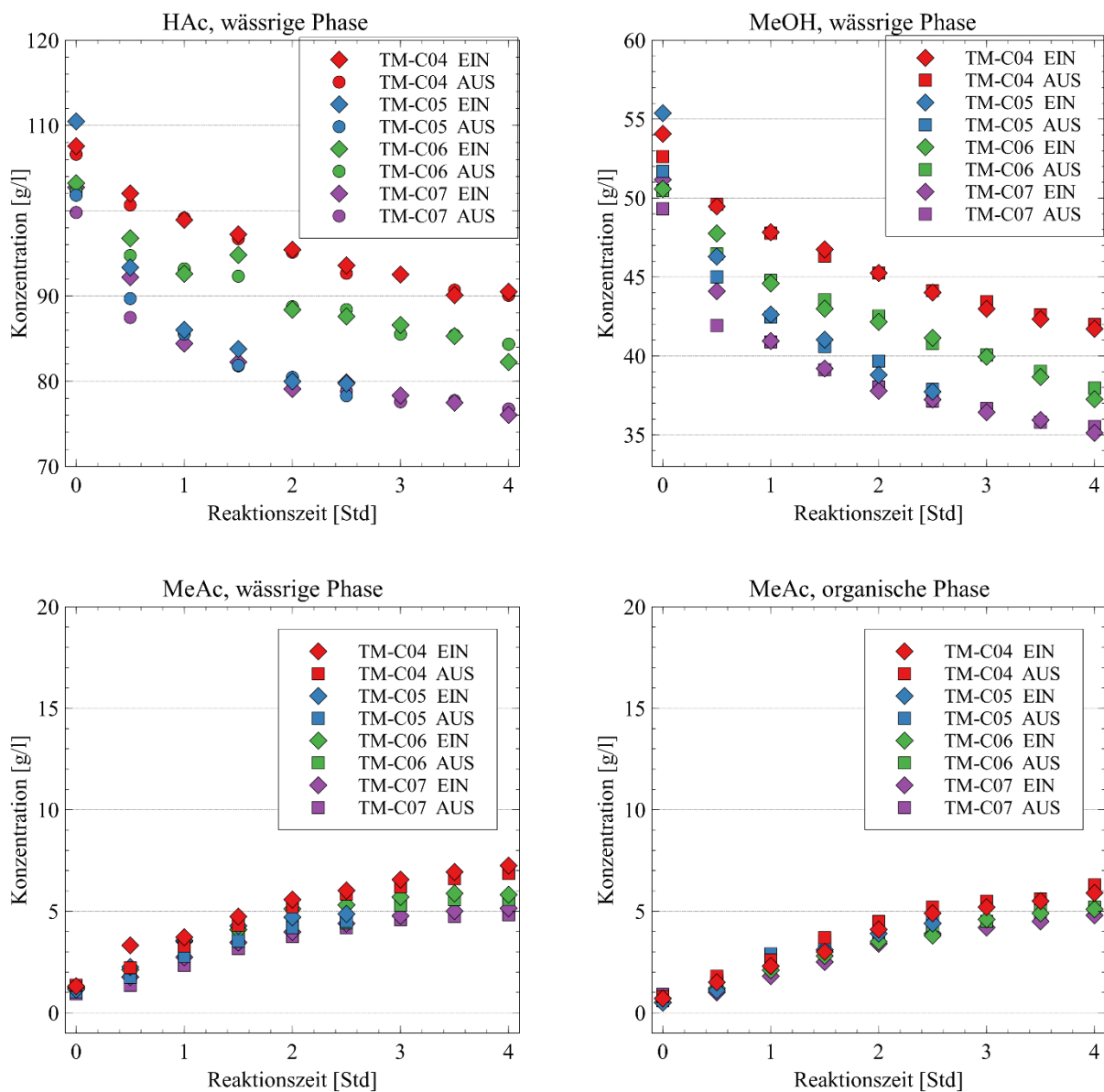


Abb. 3-19 Vergleich der gaschromatographischen Ergebnisse aller kontinuierlichen Versuche; links oben: Essigsäure, rechts oben: Methanol, links unten: Methylacetat in der wässrigen Phase, rechts unten: Methylacetat in der organischen Phase

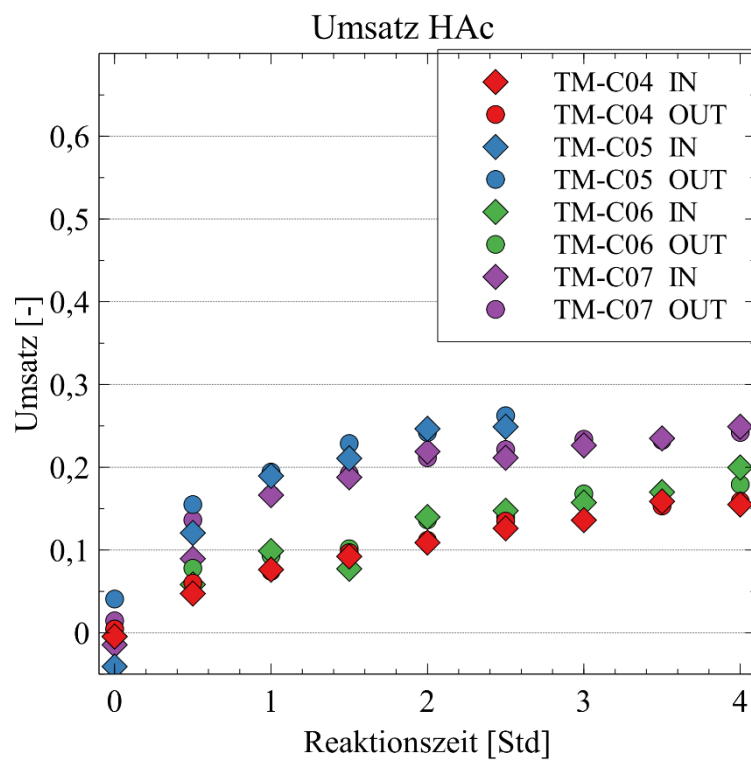


Abb. 3-20 Vergleich der erreichten Umsätze der kontinuierlichen Versuche

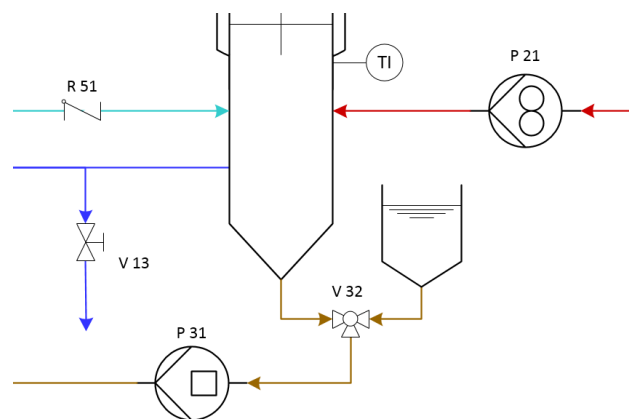


Abb. 3-21 Vorgeschlagene Änderung des Aufbaus

### Vergleich mit Batchversuchen

Durch die Zirkulation der beiden Phasen, welche in erster Linie für den Nachweis der Realisierbarkeit des Verfahrens in der gewählten Apparatur verwendet wurde, wird sich das System bei genügend langer Versuchszeit ähnlich dem Batchversuch verhalten und einem Gleichgewichtszustand entgegenstreben. Aus Abb. 3-22 ist ersichtlich, dass dieser Zustand nach 4 Stunden Versuchszeit nicht gegeben ist. Jedoch zeigt der Vergleich von kontinuierlichen Versuchen und Batchversuchen bei 65 °C mit einem Phasenverhältnis (w/o) von 1 eine besonders gute Übereinstimmung. Das Gesamtsystem des Versuchsaufbaues mit kontinuierlicher Zirkulation verhält sich also im betrachteten Versuch wie ein in den Batchversuchen betrachteter Rührkessel. Da das Volumen, in welchem der Phasenkontakt zwischen Reaktionsmedien, Katalysator und Extraktionsmedium stattfindet, nur einen Bruchteil des Gesamtvolumens in Anspruch nimmt, muss dieser von deutlich höherer Intensität sein, um selbe Ergebnisse zu liefern. Diese Intensität und die Möglichkeit des gegenläufigen Mehrphasenkontaktes sowie die geringe Anfälligkeit auf Verschmutzungen und Ablagerungen sprechen für den TCDC als richtige Wahl des Equipments für diesen Prozess.

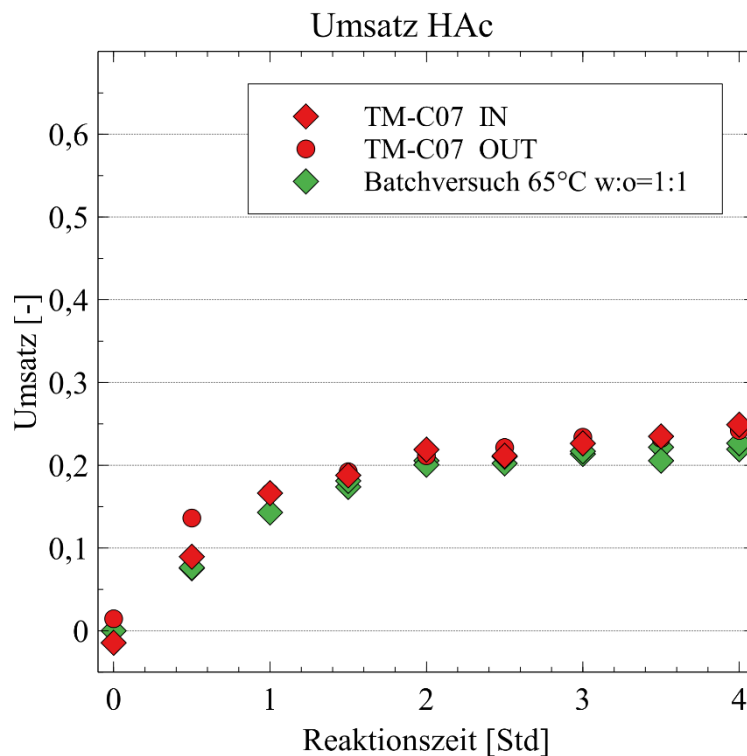


Abb. 3-22 Vergleich des Umsatzes von Batch- und kontinuierlichen Versuchen



### Ergebnisse der Titration und Vergleich der Messmethoden

Bei zwei der Versuche wurde die wässrige Phase zusätzlich mittels Titration untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 3-23 dargestellt. Der Vergleich mit den gaschromatographischen Ergebnissen zeigt eine nicht zu vernachlässigende Abweichung. Diese kann auf eine Rückreaktion nach der Verdünnung, verbunden mit der Wartezeit für die Analyse der verdünnten Proben zurückzuführen sein.

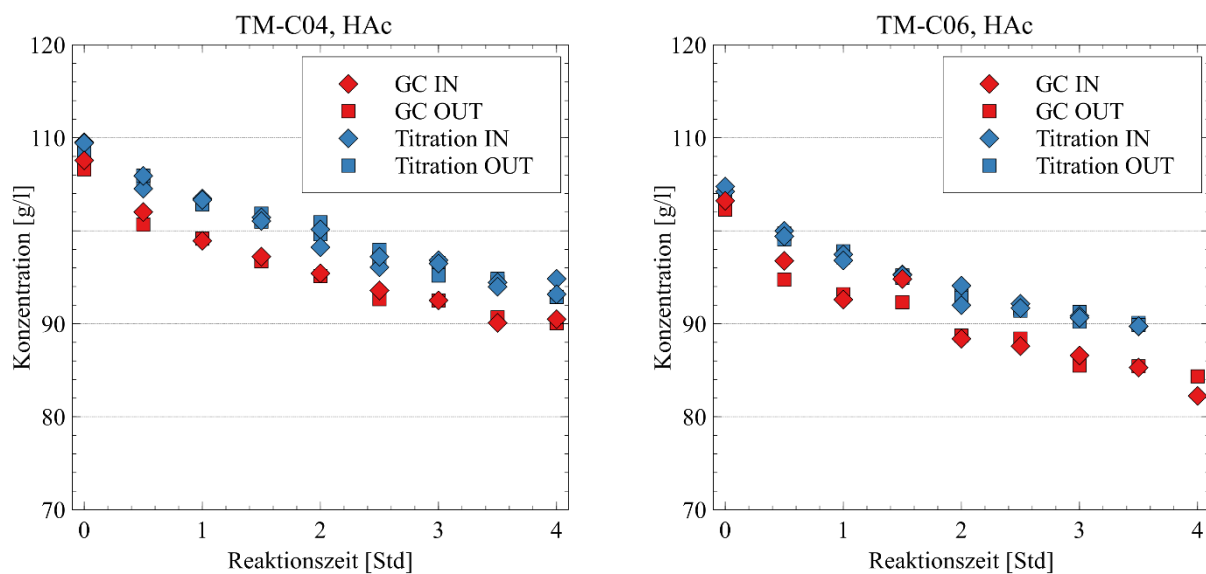


Abb. 3-23 Vergleich der Ergebnisse aus gaschromatographischen Messungen und Titrationsergebnissen eines kontinuierlichen Versuchs

### 3.3 Ergebnisse der Modellierungen

#### Heterogene Veresterung

Die heterogene Veresterung ohne Extraktionsmittel kann nach dem in Kapitel 1.5 angeführten Prinzip beschrieben werden.

Die Verwendung der von Pöpken et al. [19] angeführten Parametern scheint zwar in Anbetracht des mittleren relativen Fehlers von 2,7 % angemessene Ergebnisse zu liefern, jedoch ist die Abweichung von den Versuchsdaten gerade im Bereich des ersten Drittels der Versuchszeit beträchtlich und kann den Verlauf dieser nicht abbilden. Diese in Abb. 3-24 ersichtliche Abweichung ist auf die geringere Startkonzentration an Essigsäure (2 mol/l), also die große Verdünnung des Systems, zurückzuführen. Damit liegt diese außerhalb des Konzentrationsbereiches, welchen Pöpken et al. [19] zur Entwicklung des Modells abdeckten. Die minimale Startkonzentration betrug dabei rund 3,6 mol/l.

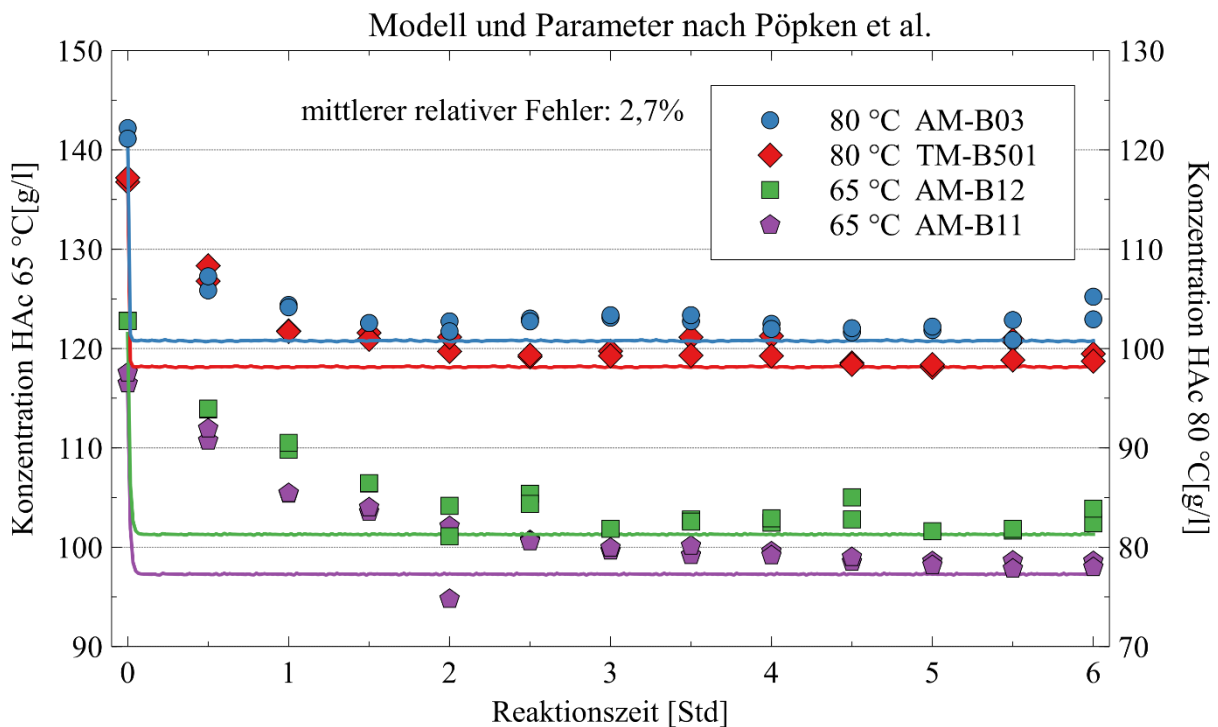


Abb. 3-24 Versuchsdaten und Modell nach Pöpken et al. [19] mit dessen vorgeschlagenen Parametern, die durchgehende Linie kennzeichnet jeweils die Ergebnisse des Modells

Um den betrachteten Konzentrationsbereich besser abbilden zu können, wurde ein Fit der Parameter durchgeführt. Verändert wurde dabei im Arrhenius-Term nur der präexponentielle Faktor, nicht jedoch die Aktivierungsenergie, da diese als von der Verdünnung unabhängig angenommen wurde. Verwendet wurde für den Fit die Minimierung der Fehlerquadratsumme über einen Trust-Region-Algorithmus sowie ein explizites Runge-Kutta Verfahren 4. bzw. 5. Ordnung zur Lösung der Differentialgleichung. Abb. 3-26 zeigt den Verlauf des neu gefitteten Modells, welches die experimentellen Daten mit guter Genauigkeit – auch im ersten Drittel der Versuchszeit – wiedergibt. Der mittlere relative Fehler konnte um über 64 % auf unter 1 % gesenkt werden.

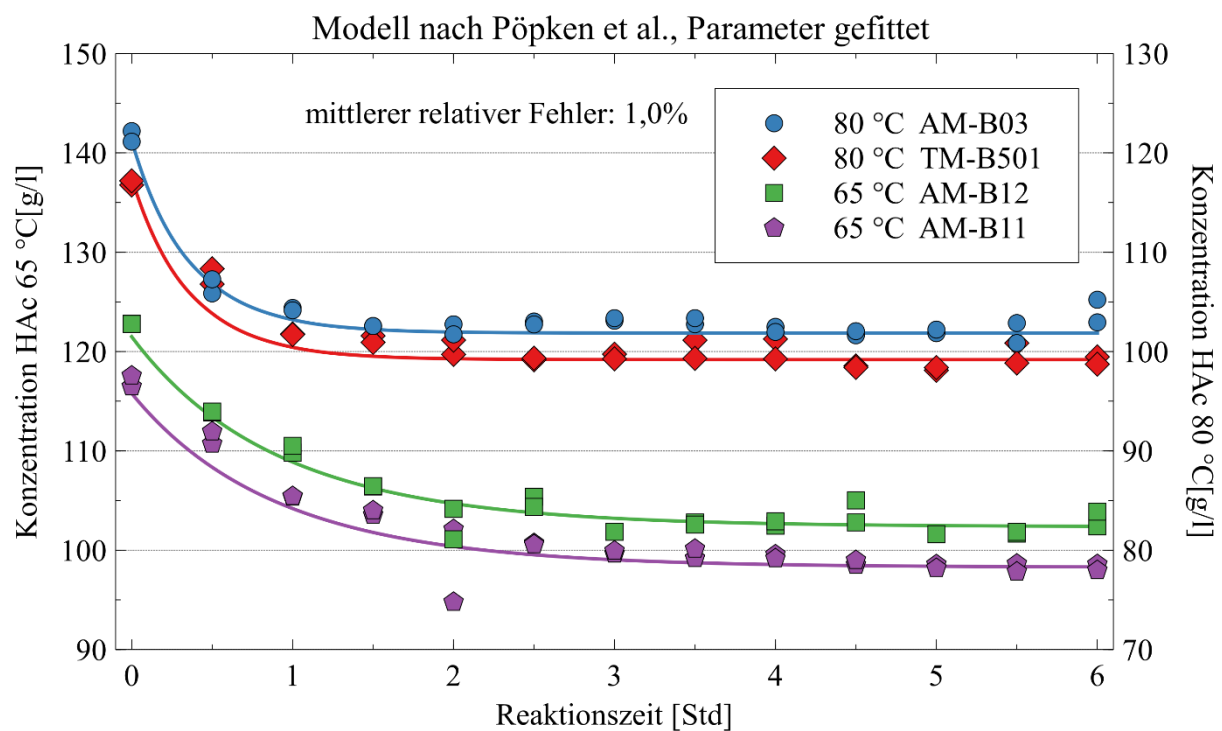


Abb. 3-25 Versuchsdaten und Modell nach Pöpken et al. [19] mit neu gefitteten Parametern, die durchgehende Linie kennzeichnet jeweils die Ergebnisse des Modells

In Tab. 3-3 sind die verwendeten Parameter und der resultierende mittlere relative Abweichung des von Pöpken et al. [19] formulierten Modells zu den Versuchsdaten angegeben.

Modell	Mittlerer	$k_1^0$	$E_{A,1}$	$k_1^0$	$E_{A,2}$
	relativer Fehler				
	[%]	[mol*g <sup>-1</sup> *s <sup>-1</sup> ]	[kJ*mol <sup>-1</sup> ]	[mol*g <sup>-1</sup> *s <sup>-1</sup> ]	[kJ*mol <sup>-1</sup> ]
Pöpken et al. [19]	2,7	8,497 *10 <sup>6</sup>	60,47	6,127 *10 <sup>5</sup>	63,73
Zu Versuchsdaten gefittet	1,0	1,007 *10 <sup>5</sup>	60,47	7,858 *10 <sup>3</sup>	63,73

Tab. 3-3 Modell nach Pöpken et al. [19], verwendete und gefittete Parameter

### Veresterung mit Produktextraktion

Zur Modellierung der Veresterung eingeschlossen der zeitgleichen Produktextraktion wurde das in Kapitel 1.6 beschriebene Konzept verwendet. Zur Bestimmung der Fitparameter wurde die Fehlerquadratsumme mithilfe eines Trust-Region-Algorithmus minimiert. Gleichzeitig wurde zur Lösung der Differentialgleichung ein explizites Runge-Kutta Verfahren 4. bzw. 5. Ordnung verwendet. Die Temperaturabhängigkeit wurde mittels Arrhenius-Term (Gl. 1-59) berücksichtigt. Der temperaturabhängige Verteilungskoeffizient des Esters wurde aus den Gleichgewichtsdaten des 3-Stoffsystems Wasser-Methylacetat-Undecan für geringe Konzentrationen von Methylacetat angenähert. Die Gleichgewichtsdaten wurden dem Simulationsprogramm AspenPlus entnommen und sind im Anhang (5.7) aufgelistet. Sämtliche gefittete Versuchsparameter sowie die mittleren relativen Abweichungen der Modellierungen sind in Tab. 3-4 dargestellt.

Der Fit der Parameter zu Versuchen mit gleichem Phasenverhältnis ( $w:o = 1:1$ ) ist in Abb. 3-26 dargestellt und bildet die experimentellen Ergebnisse mit einem mittleren relativen Fehler von 9,8 % gut ab.

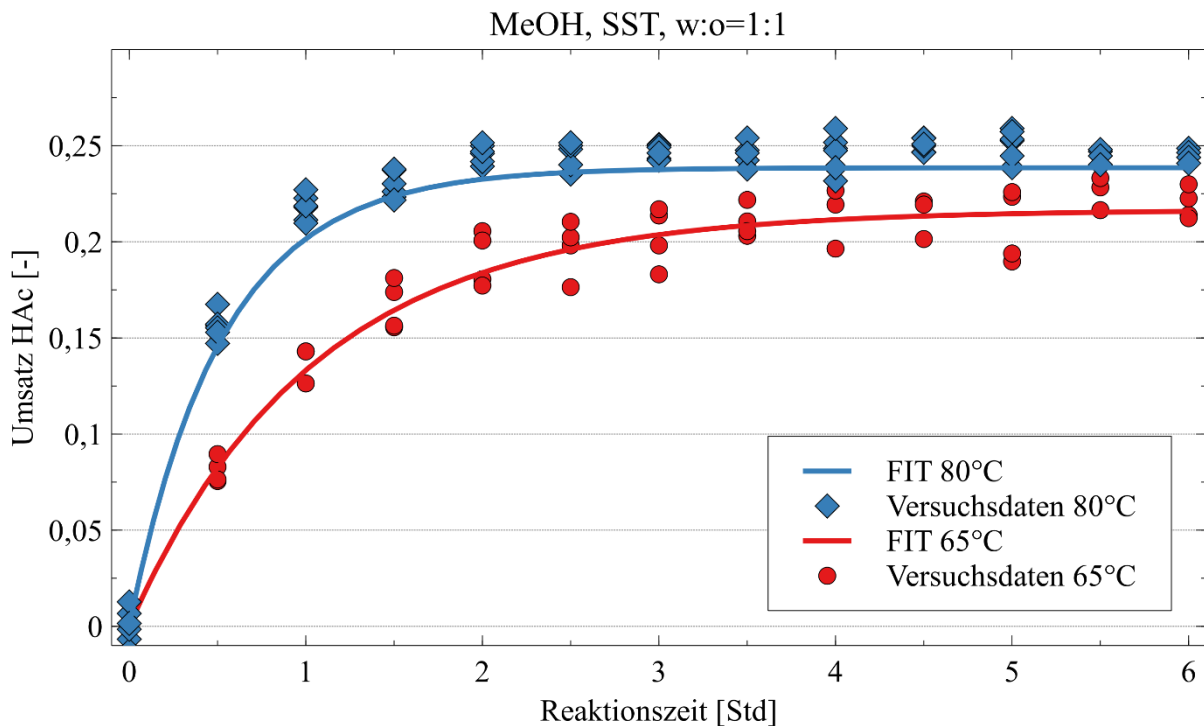


Abb. 3-26 Modell mit Produktextraktion, Versuchsdaten und Ergebnis des Parameterfits bei einem Phasenverhältnis von w:o=1:1

Ein simultaner Fit der Parameter zu Versuchen bei unterschiedlicher Temperatur und unterschiedlichem Phasenverhältnis ergibt einen relativen Fehler von 14,4 %. In Abb. 3-27 ist ersichtlich, dass die Variation des Phasenverhältnisses offensichtlich Probleme bei der Darstellung der Versuchsdaten bereitet. Deshalb wurde in einem weiteren Fit der Verteilungskoeffizient als 5. variabler, aber temperaturunabhängiger Parameter miteinbezogen. Diese Methode lieferte Ergebnisse, welche die experimentellen Daten deutlich besser wiedergeben können und eine relative Abweichung von 11,7 % aufweisen. In Abb. 3-28 sind diese Ergebnisse dargestellt. Der Verteilungskoeffizient ergab sich aus dieser Auswertung zu 0,83, was einem Extraktionsanteil des Produktes im Gleichgewicht von 45 % entspricht. Damit bewegt sich dieser Wert, im Gegensatz zu dem aus dem Vergleichssystem entnommenen Verteilungskoeffizienten, in der Nähe des in den Batchversuchen festgestellten Extraktionsanteils von rund 40 %. Es zeigt sich jedoch, dass das Verhältnis der Abstände der Fitkurven bei unterschiedlichem Phasenverhältnis nicht den Verhältnissen der Versuchsdaten entspricht. Dem zu Grunde liegt die Tatsache, dass eine Verdoppelung der organischen Phase nicht mit einer Verdoppelung der aufgenommenen Produktmenge einhergeht.

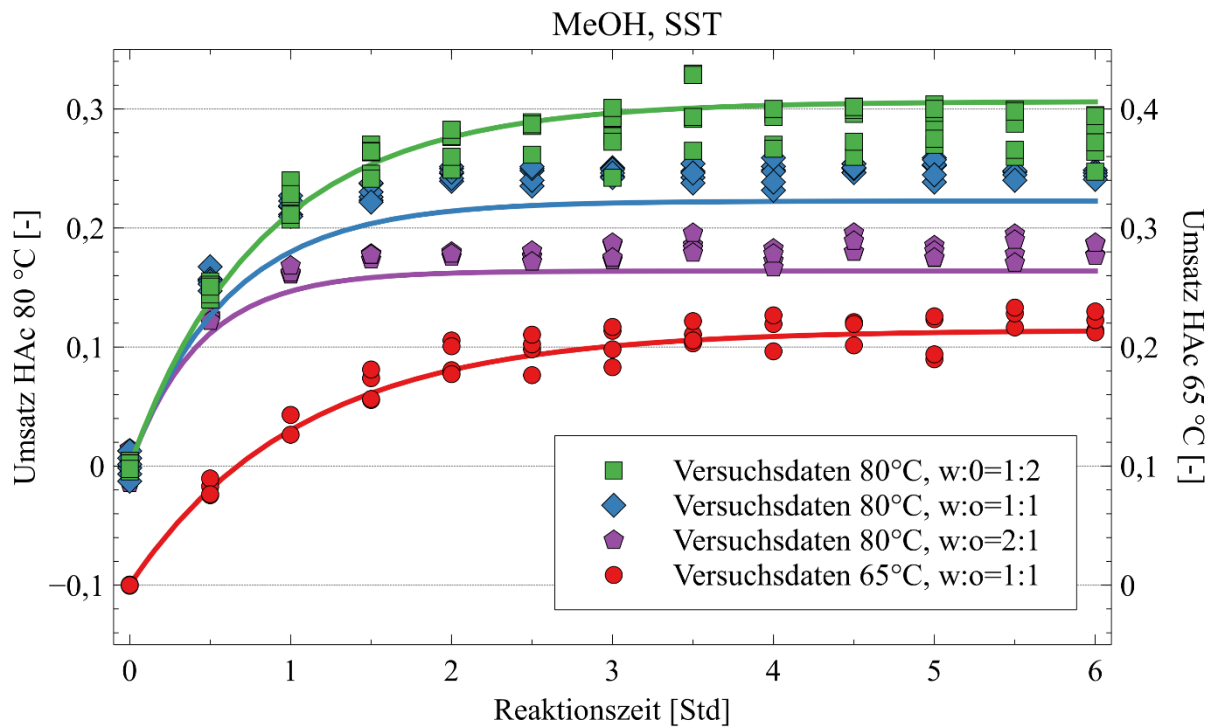


Abb. 3-27 Modell mit Produktextraktion, Versuchsdaten und Ergebnis des Parameterfits bei variablem Phasenverhältnis und dem Verteilungskoeffizienten des Vergleichssystems: Wasser-Methylacetat-Undecan, die durchgehende Linie kennzeichnet jeweils die Ergebnisse des Modells

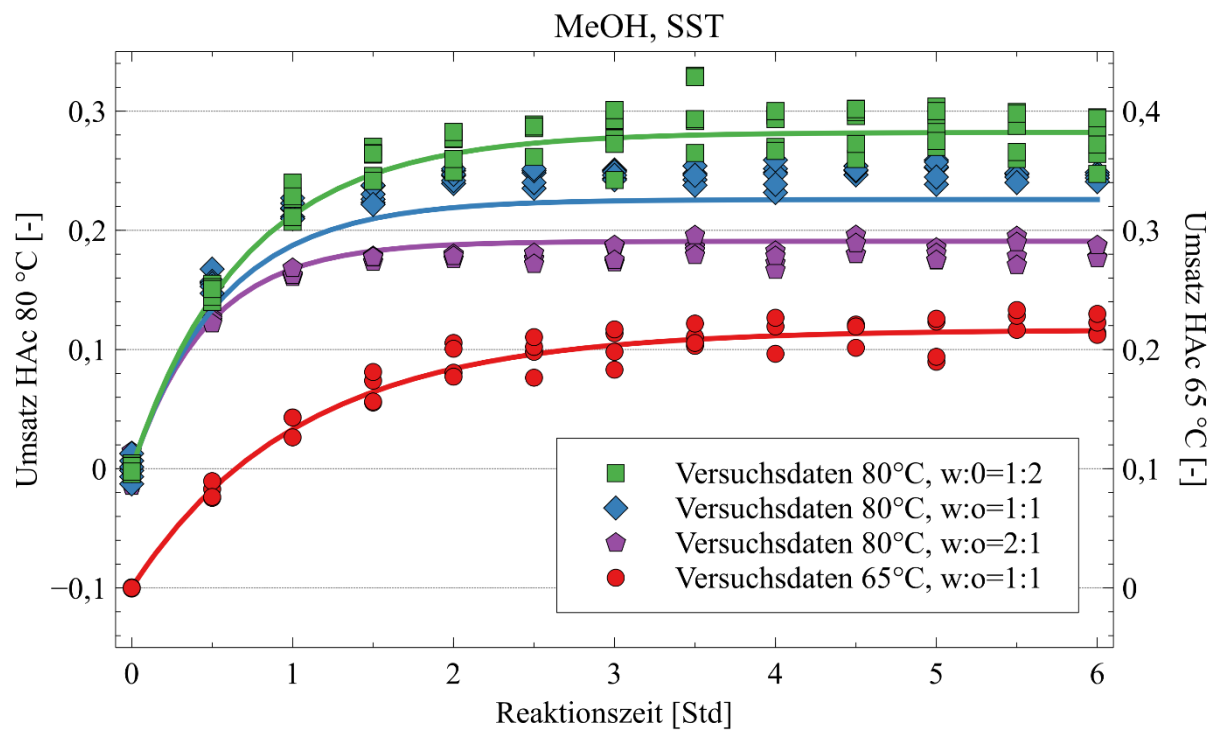


Abb. 3-28 Modell mit Produktextraktion, Versuchsdaten und Ergebnis des 5-Parameterfits inklusive einem konstanten Verteilungskoeffizienten bei variablem Phasenverhältnis, die durchgehende Linie kennzeichnet jeweils die Ergebnisse des Modells

Modell	Mittlerer	$k_1^0$	$E_{A,1}$	$k_1^0$	$E_{A,2}$	$K = \frac{c_o}{c_w}$
	relativer Fehler					
	[%]	[mol*s <sup>-1</sup> ]	[kJ*mol <sup>-1</sup> ]	[mol*s <sup>-1</sup> ]	[kJ*mol <sup>-1</sup> ]	[-]
4 Parameter Fit w/o = 1	9,8	1,416 *10 <sup>3</sup>	51,68	4,536 *10 <sup>0</sup>	37,80	-
4 Parameter Fit w/o = 0,5; 1; 2	14,4	2,914 *10 <sup>1</sup>	40,86	9,283 *10 <sup>-1</sup>	33,38	Aus Ver- gleichs- system
5 Parameter Fit w/o = 0,5; 1; 2	11,7	1,045 *10 <sup>2</sup>	44,36	4,732 *10 <sup>0</sup>	40,02	0,83

Tab. 3-4 Modell mit Produktextraktion, Zusammenfassung der gefitteten Parameter



## 4 Zusammenfassung

Es wurde die heterogen katalysierte Veresterungsreaktion von Essigsäure zu Methylacetat in Batchversuchen auf die Auswirkungen der Variation verschiedener Versuchsparameter untersucht. Dafür wurde ein verdünntes System mit 2 mol/l Essigsäure verwendet und das Veresterungsprodukt zeitgleich mithilfe eines organischen Lösungsmittels extrahiert. Eine Erhöhung der Versuchstemperatur führte erwartungsgemäß zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Auswirkungen auf den Reaktionsumsatz waren gering. Die Variation des Phasenverhältnisses zeigt steigende Umsätze mit steigender Menge an verwendetem Lösungsmittel, jedoch steigen die extrahierten Mengen nicht proportional zur relativen Lösungsmittelmenge. Als alternatives Lösungsmittel zum verwendeten ShellSol-T wurde handelsüblicher Biodiesel (FAME) getestet. Dessen Extraktionseigenschaften unterscheiden sich kaum von jenen von ShellSol-T. Ethanol wurde als alternativer Reaktionspartner in Betracht gezogen. Die deutlich langsamere Reaktionskinetik spricht jedoch gegen dessen Einsatz.

Mit den Ergebnissen der Batchversuche wurden die Parameter zweier Modelle gefittet, welche einerseits die heterogene Katalyse und andererseits die Produktextraktion berücksichtigen. Der Versuchsdaten konnten damit gut wiedergegeben werden.

Um das untersuchte Verfahren in großtechnische Anwendungen einsetzen zu können, ist ein kontinuierlicher Betrieb unabdingbar. Die Reaktion inklusive der zeitgleichen Produktextraktion wurde in einen Taylor-Couette-Disc-Contactor (TCDC) untersucht und letzterer auf dessen Eignung für Mehrphasenströmung mit überlagerter Reaktion und Extraktion bei erhöhter Temperatur geprüft. Nach Anpassungen im Design der gerührten Kolonne konnte die Veresterung in einer 4-Phasenströmung im genannten Apparat durchgeführt werden.

Weitere Untersuchungen werden notwendig sein, um den komplexen Prozess ausreichend beschreiben zu können. Trotz dieser Einschränkungen konnte erfolgreich demonstriert werden, dass der TCDC ein geeigneter Reaktionsapparat für eine Veresterung mit gleichzeitiger Abtrennung von stark verdünnter Essigsäure ist.

## 5 Anhang

### 5.1 Verwendete Chemikalien

Essigsäure 99-100%	Carl Roth	CAS: 64-19-7
Methanol ≥99%	Carl Roth	CAS: 67-56-1
Ethanol 99,9%	AustrAlco	CAS: 64-17-5
ShellSol-T	Donau Chemie	CAS: 64741-65-7
Biodiesel	BDI-Bioenergy International	CAS: 67762-38-3
Amberlyst 15	Aldrich Chemistry	CAS: 39389-20-3
KOH 0.1 M	Carl Roth	CAS: 1310-58-3

Tab. 5-1 Verwendete Chemikalien

### 5.2 Verwendetes Equipment

Thermostat BatchVersuche	Lauda ecoline RE 206
Thermostat W 41	Lauda K 20
Thermostat W 42	Lauda LTH 303
Thermometer	mgw Lauda R40/2 Digitalthermometer
Autotitrator	SI Analytics Titroline
Gaschromatograph	Shimadzu GC-2010 Plus
Säule	Zebron WAXplus 60mx0,32mmx0,5µm
Detektor	Shimadzu FID 2010
Pumpen P 11, P 31	Ismatec ecoline
Pumpe P 21	Ismatec REGLO-Z

Tab. 5-2 verwendetes Equipment

### 5.3 Batchversuche – Auflistung der Versuche, deren variable Parameter und Einwaagen

Bezeichnung		AM-B01	TM-B311	AM-B02	TM-B303	AM-B13	AM-B03	TM-B501
Temperatur	[°C]	65	65	80	80	80	80	80
Reaktant		MeOH	MeOH	MeOH	MeOH	MeOH	MeOH	MeOH
Extraktionsmittel		SST	SST	SST	SST	SST	-	-
Phasenverhältnis	[w/o]	1	1	1	1	1	∞	∞
Einwaage Essigsäure	[g]	60,06	60,14	60,99	60,14	60,64	120,11	120,10
Einwaage Methanol	[g]	32,92	32,18	32,15	31,68	32,37	64,53	64,23

Tab. 5-3 Auflistung der Batchversuche 1/3

Bezeichnung		AM-B04	TM-B103	AM-B05	AM-B06	AM-B15	AM-B07	AM-B08
Temperatur	[°C]	80	80	80	80	80	80	80
Reaktant		MeOH	MeOH	MeOH	MeOH	MeOH	EtOH	EtOH
Extraktionsmittel		FAME	FAME	SST	SST	SST	SST	SST
Phasenverhältnis	[w/o]	1	1	0,5	0,5	0,5	1	1
Einwaage Essigsäure	[g]	60,29	60,65	40,48	40,53	41,30	60,70	60,53
Einwaage Methanol	[g]	32,86	32,23	21,69	21,03	21,06	46,07	46,03

Tab. 5-4 Auflistung der Batchversuche 2/3

---

Bezeichnung		AM-B09	AM-B10	AM-B14	AM-B11	AM-B12
Temperatur	[°C]	80	80	80	65	65
Reaktant		MeOH	MeOH	MeOH	MeOH	MeOH
Extraktionsmittel		SST	SST	SST	-	-
Phasenverhältnis	[w/o]	2	2	2	∞	∞
Einwaage Essigsäure	[g]	81,11	80,95	81,17	119,95	120,07
Einwaage Methanol	[g]	43,11	42,02	42,14	63,89	64,54

Tab. 5-5 Auflistung der Batchversuche 3/3

## 5.4 Anleitung zur Arbeit am TCDC-Versuchsaufbau

Die Kolonne ist auf ihre vollständige Entleerung und alle Armaturen auf deren geschlossenen Zustand zu kontrollieren.

### Versuchsstart

1. Der in Wasser vorliegende Katalysator ist am Kopf der Kolonne einzufüllen und mit weiterem Wasser nachzuspülen.
2. Rührer starten (100 RPM)
3. Weiter spülen, Drehzahl variieren (0-250 RPM) um sämtlichen Katalysator in das Reservoir zu befördern.
4. Rührer stoppen, sobald sämtlicher Katalysator im Reservoir ist.
5. Ablassen des überschüssigen Wassers über V 13. Danach ist das Ventil wieder zu schließen.
6. Öffnen des Bypasses V 41
7. Starten der Thermostate W 41 und W 42 und Einstellen der gewünschten Temperatur
8. Rücklaufarmaturen V 43 und V 45 öffnen
9. Vorlaufarmaturen V 42 und V 44 öffnen und androsseln um einen gleichmäßigen Durchfluss zu erreichen. Gegebenenfalls V 41 androsseln (jedoch nicht schließen!).
10. Füllen der Vorlagebehälter B 10 und B 20
11. Es ist abzuwarten, bis beide Thermostate die eingestellte Temperatur erreicht haben
12. Öffnen des Ventils V 11 und einstellen von V 12 auf Durchfluss von Pumpe P 11 in Richtung Kolonne
13. Start der Feed-Pumpe P 11 (50 % über der festgelegten Einstellung zum schnelleren Füllen)
14. Sobald die Kolonne gefüllt ist, ist der Rührer zu starten und Pumpe P 11 auf die festgelegte Förderleistung einzustellen.
15. Die Luftzufuhr ist zu starten. ½ Umdrehung am Nadelventil V 51 hat sich bewährt.
16. Öffnen des Ventils V 21
17. Start der Organik-Pumpe P 21 bei festgelegter Pumpenleistung.
18. Es ist nun auf ein stationäres Strömungsbild und konstante Temperaturen am Kopf sowie am unteren Ende der Kolonne zu warten.
19. Zum Start des Versuchs ist V 31 von der vorangestellten Pumpe (P 31) in Richtung Kolonne zu öffnen und die Katalysatorpumpe P 31 mit der festgelegten Einstellung zu starten.

Es folgt die Durchführung des Versuchs mit regelmäßiger Probenahme an den dafür vorgesehenen Ports.

## Herunterfahren der Anlage

1. Abschalten der Thermostate W 41 und W 42
2. Schließen der Vor- und Rücklaufarmaturen (V 42-45) sowie des Bypasses V 41
3. Schließen des Ventils V 21 und stoppen der Organik-Pumpe P 21
4. Umschalten des 3-Wegehahns V 31 und entleeren des Katalysators in einen bereitgestellten Behälter.
5. Warten bis die organische Phase die Compartments zur Gänze verlassen hat.
6. Reste organischer Phase kann durch die Variation der Drehzahl am Aufsteigen geholfen werden.
7. Schließen des Nadelventils V 51
8. Abklemmen der Steigleitung der wässrigen Phase zwischen Kolonne und Überlauf um die organische Phase abzutreiben.
9. Vorsichtiges Entfernen der Klemme
10. Nach vollständiger Entleerung des Katalysator-Reservoirs V 31 in Richtung Vorlagebehälter öffnen und verbliebenen Katalysator aus der Leitung spülen. Dazu kann die Leistung der Katalysatorpumpe P 31 kurzzeitig auf über 4 % erhöht werden.
11. V 31 in Richtung des Entleerungsbehälters öffnen
12. Durch Variation der Drehzahl den verbleibenden Katalysator vollständig abdrehen.
13. Nach vollständigem Austrag des Katalysators kann die wässrige Phase über das Ventil V 13 entleert werden.
14. Ausschalten des Rührers. Es ist ein Trockenlaufen der Gleitlager zu vermeiden.
15. Feed-Pumpe P 11 ausschalten und V 12 schließen
16. Es folgt das Spülen der Kolonne mit Wasser und etwaigen Reinigungsmitteln. Dabei erfolgt die Entleerung stets über V 13.
17. Die Restentleerung des Reservoirs erfolgt schließlich über die Katalysator-Pumpe P 31 und V 31
18. Die organische Phase kann über das Ventil V 22 entleert werden.
19. Katalysator-Pumpe P 31 ist auszuschalten.
20. Alle Ventile sind abschließend zu schließen.

## 5.5 Bestimmung der Durchflüsse

Pumpe:	P11		
Medium:	Wässrige Phase		
Einstellung:	15	[%]	
	Volumen	Zeit	
	[ml]	[s]	
	100	34	
	100	35	
	100	34	
	100	35	
Durchfluss	10,43	[l/h]	

Tab. 5-6 Bestimmung des Durchflusses: wässrige Phase

Pumpe:	P21		
Medium:	Organische Phase		
Einstellung:	14	[%]	
	Volumen	Zeit	
	[ml]	[s]	
	100	30	
	100	30	
	100	31	
	100	31	
Durchfluss	11,80	[l/h]	

Tab. 5-7 Bestimmung des Durchflusses, organische Phase



Pumpe:	P31		
Medium:	Katalysator		
Einstellung:	2	[%]	
	Volumen	Zeit	
	[ml]	[s]	
	100	123	
	100	120	
	160	195	
Durchfluss	2,96	[l/h]	

Tab. 5-8 Bestimmung des Durchflusses, Katalysator

## 5.6 Feuchtes Schüttvolumen des Katalysators

Das Schüttvolumen des Katalysators wurde dreifach durch das Einwiegen von trockenem Katalysator (unbehandelt direkt vom Hersteller) in einen mit Wasser gefüllten Messzylinder bestimmt. Die Zugabe des Katalysators erfolgte sehr langsam und schrittweise, aufgrund des Quellens des Katalysators.

Medium	Amberlyst 15 in Wasser		
	Volumen	Masse	
	[ml]	[g]	
	42,5	15,0	
	43	15,1	
	43	15,0	
Schüttvolumen feucht	2,85	[ml/g]	

Tab. 5-9 Bestimmung des feuchten Schüttgutvolumens von Amberlyst 15

## 5.7 Gleichgewichtsdaten des Vergleichssystems

Gleichgewichtsdaten des Systems **Wasser, Methylacetat, N-Undecan** bei 65°C aus AspenPlus, Methode: UNIQUAC

Phase 1			Phase 2		
Molanteil	Molanteil	Molanteil	Molanteil	Molanteil	Molanteil
H2O	MeAc	Undecan	H2O	MeAc	Undecan
0,0028759	0	0,9971241	1	0	3,44E-08
0,00369256	0,0257969	0,9705105	0,999233	0,000766974	3,53E-08
0,0045944	0,0516208	0,9437848	0,9984366	0,00156336	3,63E-08
0,00558344	0,0774656	0,9169509	0,9976088	0,00239118	3,73E-08
0,00666274	0,1033252	0,890012	0,9967474	0,00325253	3,84E-08
0,00783631	0,1291931	0,8629706	0,9958503	0,00414966	3,96E-08
0,00910914	0,1550622	0,8358286	0,994915	0,00508496	4,08E-08
0,0104872	0,1809251	0,8085877	0,9939389	0,00606102	4,21E-08
0,0119775	0,2067732	0,7812493	0,9929194	0,0070806	4,36E-08
0,0135882	0,2325974	0,7538143	0,9918532	0,00814671	4,51E-08
0,015329	0,2583873	0,7262837	0,9907374	0,00926259	4,67E-08
0,0172107	0,2841312	0,6986581	0,9895682	0,0104317	4,84E-08
0,0192462	0,3098159	0,6709378	0,9883419	0,011658	5,03E-08
0,0214502	0,3354263	0,6431234	0,9870543	0,0129456	5,23E-08
0,02384	0,3609451	0,6152148	0,985701	0,0142989	5,45E-08
0,0264355	0,3863521	0,5872123	0,984277	0,0157229	5,69E-08
0,0292604	0,4116237	0,5591158	0,9827771	0,0172228	5,94E-08
0,0323423	0,4367325	0,5309252	0,9811955	0,0188044	6,22E-08
0,0357141	0,4616455	0,5026404	0,9795261	0,0204738	6,52E-08
0,0394148	0,4863236	0,4742615	0,9777623	0,0222376	6,84E-08
0,0434917	0,5107196	0,4457887	0,9758972	0,0241027	7,19E-08
0,0480017	0,5347759	0,4172224	0,9739235	0,0260764	7,58E-08

---

0,0530148	0,5584215	0,3885637	0,9718337	0,0281662	7,99E-08
0,0586174	0,5815681	0,3598144	0,9696205	0,0303794	8,43E-08
0,0649177	0,6041042	0,330978	0,9672771	0,0327228	8,91E-08

Gleichgewichtsdaten des Systems **Wasser, Methylacetat, N-Undecan** bei 80°C aus AspenPlus, Methode: UNIQUAC

Phase 1			Phase 2		
Molanteil	Molanteil	Molanteil	Molanteil	Molanteil	Molanteil
H2O	MeAc	Undecan	H2O	MeAc	Undecan
0,00474527	0	0,9952547	1	0	2,63E-08
0,00523146	0,0118688	0,9828997	0,999625	0,000374938	2,67E-08
0,00573801	0,023735	0,970527	0,9992436	0,00075636	2,71E-08
0,0062651	0,0355978	0,9581371	0,9988555	0,00114447	2,75E-08
0,00681301	0,0474564	0,9457305	0,9984605	0,00153947	2,80E-08
0,00738202	0,0593104	0,9333076	0,9980584	0,00194158	2,84E-08
0,00797249	0,0711588	0,9208687	0,997649	0,00235101	2,89E-08
0,00858479	0,083001	0,9084142	0,997232	0,00276798	2,94E-08
0,00921935	0,0948363	0,8959443	0,9968072	0,00319273	2,99E-08
0,00987665	0,1066639	0,8834595	0,9963745	0,0036255	3,04E-08
0,0105572	0,1184829	0,8709599	0,9959334	0,00406653	3,09E-08
0,0112615	0,1302926	0,8584458	0,9954839	0,00451607	3,15E-08
0,0119902	0,1420922	0,8459175	0,9950256	0,00497438	3,20E-08
0,012744	0,1538807	0,8333752	0,9945582	0,00544174	3,26E-08
0,0135236	0,1656573	0,8208191	0,9940815	0,00591842	3,32E-08
0,0143296	0,177421	0,8082494	0,9935952	0,00640473	3,39E-08
0,0151629	0,1891708	0,7956663	0,993099	0,00690095	3,45E-08
0,0160243	0,2009057	0,78307	0,9925926	0,00740741	3,52E-08
0,0169147	0,2126246	0,7704607	0,9920755	0,00792442	3,59E-08
0,0178351	0,2243263	0,7578385	0,9915476	0,00845233	3,66E-08
0,0187866	0,2360098	0,7452036	0,9910085	0,00899149	3,74E-08
0,0197702	0,2476737	0,7325561	0,9904577	0,00954226	3,82E-08

---

0,0207871	0,2593166	0,7198962	0,9898949	0,010105	3,90E-08
0,0218386	0,2709373	0,707224	0,9893198	0,0106801	3,98E-08
0,0229259	0,2825343	0,6945397	0,9887318	0,0112681	4,07E-08

## 6 Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$a$	-	Aktivität
	-	Koeffizient des Polynomansatzes
$A$	$\text{m}^2$	Fläche. Stoffaustauschfläche
$b$	$\text{K}^{-1}$	Koeffizient des Polynomansatzes
$B$	$\text{m}$	Breite
$c$	$\text{K}^{-2}$	Koeffizient des Polynomansatzes
	$\text{kmolm}^{-3}$	Konzentration
$d$	$\text{m}$	Partikeldurchmesser
$D$	$\text{m}^2\text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
	$\text{m}$	Durchmesser
$E_A$		Aktivierungsenergie
$F$	-	molarer Oberflächenanteil
$H$	$\text{Pa}$	Henry-Konstante
	$\text{m}$	Höhe
$k$	$\text{mols}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
	$\text{molg}^{-1}\text{s}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
	$\text{ms}^{-1}$	Stoffdurchgangskoeffizient
$k^0$	$\text{mols}^{-1}$	präexponentieller Faktor
	$\text{molg}^{-1}\text{s}^{-1}$	präexponentieller Faktor
$K$	-	Gleichgewichtskonstante, Nernst'scher Verteilungskoeffizient
$L$	$\text{m}$	Charakteristische Länge
$m$	$\text{g}$	Masse
$M$	$\text{kgkmol}^{-1}$	molare Masse
$n$	$\text{mol}$	Stoffmenge
$\dot{n}$	$\text{kmols}^{-1}\text{m}^{-2}$	Stoffstromdichte
$p$	$\text{Pa}$	Druck, Partialdruck
$P$	$\text{Pa}$	Druck, Dampfdruck
$r$	$\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit
$R$	$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	ideale Gaskonstante

$t$	s	Zeit
$T$	K	absolute Temperatur
$u$	-	Substituent
	$\text{ms}^{-1}$	Geschwindigkeit
	-	Wechselwirkungsparameter
$V$	-	molarer Volumenanteil
	$\text{m}^3$	Volumen
$w$	-	Massenanteil
$x$	-	Stoffmengenanteil
$z$	m	Raumkoordinate
	-	UNIQUAC Faktor

### Griechische Symbole

$\beta$	$\text{ms}^{-1}$	Stoffübergangskoeffizient
$\gamma$	-	Aktivitätskoeffizient
$\delta$	m	Grenzschichtdicke
$\nu$	-	Stöchiometrischer Koeffizient
	$\text{m}^2\text{s}^{-1}$	kinematische Viskosität

### Hochgestellte Indizes

$A$	betrachtete Phase
$B$	betrachtete Phase
$C$	kombinatorischer Anteil
$fl$	Flüssigkeit, flüssige Phase
$L$	in der Flüssigphase
$o$	in organischer Phase
$R$	residualer Anteil
$S$	am Feststoff adsorbiert
$w$	in wässriger Phase
0	initial, gesamt

**Tiefgestellte Indizes**

<i>c</i>	kontinuierliche Phase
<i>C</i>	Compartment
<i>d</i>	disperse Phase
<i>HAc</i>	Essigsäure
<i>H<sub>2</sub>O</i>	Wasser
<i>i</i>	Komponente im System
<i>I</i>	an der Grenzfläche
<i>j</i>	Komponente im System
<i>kat</i>	Katalysator
<i>MeOH</i>	Methanol
<i>MeAc</i>	Methylacetat
<i>p</i>	Partikel
<i>R</i>	Rotor
<i>V</i>	Veresterung
<i>W</i>	Welle
<i>x</i>	bezogen auf den Molanteil
$\infty$	in Entfernung von der Grenzfläche
*	theoretische Gleichgewichtskonzentration



## 7 Literaturverzeichnis

- [1] G. Doná, L. Cardozo-Filho, C. Silva, and F. Castilhos, "Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor," *Fuel Process. Technol.*, vol. 106, pp. 605–610, 2013.
- [2] W. Riemenschneider and H. M. Bolt, "Esters, Organic," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag, pp. 245–266, 2012.
- [3] S. Lux, M. Siebenhofer, and D. Painer, "Reaktionstechnik II," Vorlesungsskriptum, Technische Universität Graz, 2015.
- [4] G. Berger, "Untersuchung der heterogen katalysierten Veresterung am Beispiel der Methylacetatsynthese," Technische Universität Graz, 2012.
- [5] R. Rönneck *et al.*, "Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogeneous acid catalyst," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 52, no. 19, pp. 3369–3381, 1997.
- [6] B. Kögl and F. Moser, *Grundlagen der Verfahrenstechnik*. Wien: Springer, 1981.
- [7] H. D. Baehr and K. Stephan, *Wärme- und Stoffübertragung*. Berlin: Springer, 2008.
- [8] J. Khinast, "Stoffübertragung," Vorlesungsskriptum, Technische Universität Graz, 2014.
- [9] W. K. Lewis and W. G. Whitman, "Principles of Gas Absorption," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 16, no. 12, pp. 1215–1220, 1924.
- [10] R. Higbie, "The Rate of Absorption of a Pure Gas into a Still Liquid during Short Periods of Exposure," *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.*, vol. 31, pp. 365–369, 1935.
- [11] P. V. Danckwerts, "Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 43, no. 6, pp. 1460–1467, 1951.
- [12] E. Aksamija, "Der Taylor-Couette Disc Contactor (TCDC); ein vereinfachtes und optimiertes Design von Drehscheibenextraktoren," Technische Universität Graz, 2014.
- [13] D. Coles, "Transition in circular Couette flow," *J. Fluid Mech.*, vol. 21, no. 3, pp. 385–425, 1965.
- [14] A. Graftschafter, E. Aksamija, and M. Siebenhofer, "The Taylor-Couette Disc Contactor," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 39, no. 11, pp. 2087–2095, 2016.
- [15] A. Graftschafter and M. Siebenhofer, "Design Rules for the Taylor-Couette Disc Contactor," *Chemie Ing. Tech.*, vol. 89, no. 4, pp. 409–415, 2017.
- [16] A. Graftschafter, G. Rudelstorfer, and M. Siebenhofer, "Hydraulics and Operation Performance of TCDC-Extractors," *Chemie Ing. Tech.*, vol. 90, no. 6, pp. 864–871, 2018.
- [17] A. Graftschafter and M. Siebenhofer, "Effect of Rotor Disc Diameter on Holdup, Axial Dispersion and Droplet Size in a Taylor-Couette Disc Contactor," *Chemie*

- Ing. Tech.*, vol. 91, no. 11, pp. 1589–1596, 2019.
- [18] D. Painer, S. Lux, A. Graftschafter, A. Toth, and M. Siebenhofer, "Isolation of Carboxylic Acids from Biobased Feedstock," *Chemie Ing. Tech.*, vol. 89, no. 1–2, pp. 161–171, 2017.
- [19] T. Pöpken, L. Götze, and J. Gmehling, "Reaction kinetics and chemical equilibrium of homogeneously and heterogeneously catalyzed acetic acid esterification with methanol and methyl acetate hydrolysis," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 7, pp. 2601–2611, 2000.
- [20] D. S. Abrams and J. M. Prausnitz, "Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems," *AIChE J.*, vol. 21, no. 1, pp. 116–128, 1975.
- [21] S. Kabelac, M. Kind, H. Martin, D. Mewes, K. Schaber, and P. Stephan, *VDI-Wärmeatlas, 11. Auflage*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2013.
- [22] J. Gmehling and U. Onken, "Vapor Liquid Equilibrium Data Collection," *DECHEMA*, vol. 1, no. 1, 1977.
- [23] M. Mazzotti, B. Neri, D. Gelosa, A. Kruglov, and M. Morbidelli, "Kinetics of Liquid-Phase Esterification Catalyzed by Acidic Resins," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 1, pp. 3–10, 1997.
- [24] W. Song, G. Venimadhavan, J. M. Manning, M. F. Malone, and M. F. Doherty, "Measurement of Residue Curve Maps and Heterogeneous Kinetics in Methyl Acetate Synthesis," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, no. 5, pp. 1917–1928, 1998.
- [25] A. R. Pitochelli, *Ion Exchange Catalysis and Matrix Effects*. Philadelphia, PA: Rohm and Haas Co., 1980.
- [26] J. J. Kipling, *Adsorption from Soluting of Non-Electrolytes*. London: Academic Press, 1965.
- [27] S. Lux, T. Winkler, G. Berger, and M. Siebenhofer, "Kinetic study of the heterogeneous catalytic esterification of acetic acid with methanol using Amberlyst®15," *Chem. Biochem. Eng. Q.*, vol. 29, no. 4, pp. 549–557, 2015.
- [28] M. Siebenhofer, *Persönliche Mitteilung*. Institut für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Technische Universität Graz, 2020.
- [29] D. S. Christen, *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.
- [30] J. Draxler and M. Siebenhofer, *Verfahrenstechnik in Beispielen*. Wiesbaden: Springer, 2014.
- [31] G. Rudelstorfer, *Persönliche Mitteilung*. Institut für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Technische Universität Graz, 2019.
- [32] A. Graftschafter, "Simple and Effective: The Taylor-Couette Disc Contactor for liquid-liquid extraction (Design and Performance)," Graz University of Technology, Dissertation, 2019.
- [33] M. W. Davis and E. J. Weber, "Liquid-Liquid Extraction between Rotating Concentric Cylinders," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 52, no. 11, pp. 929–934, 1960.