

# Heterogen katalysierte Reaktivdestillation: Stoffdaten, Experimente, Simulation und Scale-up am Beispiel der Synthese von Hexylacetat

Von der Fakultät Maschinenbau  
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde  
eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

**Markus Schmitt**

aus Neustadt an der Weinstraße

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse

Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Andrzej Górak

Tag der mündlichen Prüfung: 24.02.2006

Institut für Technische Thermodynamik und  
Thermische Verfahrenstechnik  
der Universität Stuttgart

2006

# Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner fünfjährigen Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik (ITT) der Universität Stuttgart unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse. An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich während dieser Zeit fachlich und freundschaftlich begleitet und so diese Arbeit ermöglicht haben.

Ein besonderes Dankeschön gilt Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse, meinem Doktorvater, für die Anregung und engagierte Betreuung dieser Arbeit. Herr Hasse war zu jeder Zeit und ohne lange Planung für Diskussionen ansprechbar, in denen er mit vielen Ideen maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beitrug. Genauso sehr wie er hohe Anforderungen stellte, so ließ er viel Freiraum, förderte und unterstützte jeden Schritt. Während der Jahre am ITT habe ich viel von ihm gelernt und viel Freude gehabt.

Bei Herr Prof. Dr.-Ing. Andrzej Górak möchte ich mich für die Übernahme des Ko-referats, die zügige und kritische Betrachtung meiner Ergebnisse, herzlich bedanken. Weiterhin bleiben mir seine teamgeistfördernden Maßnahmen als Koordinator des nachfolgend angesprochenen EU-Projekts in schöner Erinnerung.

Ein großer Teil dieser Arbeit wurde durch das EU-Projekt „Intelligent Column Internals for Reactive Separations (INTINT)“ ermöglicht. Dazu gehören die Reaktivdestillationsmessungen im Labor- und Pilotmassstab bei der BASF AG in Ludwigshafen und bei Sulzer Chemtech Ltd. in Winterthur in der Schweiz sowie die Nutzung des „PROFILER“, einem an der Universität Dortmund entwickelten Werkzeug zur Simulation von reaktiven Trennprozessen. Bei Dr.-Ing. Klaus Althaus, Dr.-Ing. Hartmut Schoenmakers (beide BASF), Dr.-Ing. Peter Moritz und Dr.-Ing. Claudia von Scala (beide Sulzer) will ich mich für die Möglichkeit der Durchführung der Messungen sowie der Nutzung und Veröffentlichung der experimentellen Daten im Rahmen dieser Arbeit aufrichtig bedanken. Nicht vergessen möchte ich Herr Udo Juchem und Herr Jürgen Brauch, die die Arbeit im Destillationslabor der BASF tatkräftig unterstützt haben. Ein herzliches Dankeschön richtet sich an Dr.-Ing. Markus Klöker, Dr.-Ing. Eugeny Kenig und Prof. Dr.-Ing. Andrzej Górak von der Universität Dortmund für die intensive Kooperation. Markus Klöker führte Simulationen mit dem PROFILER durch, die ich in dieser Arbeit verwenden konnte, und wurde darüber hinaus zu einem guten Freund. Ich freue mich

Teil des INTINT-Teams gewesen zu sein.

Für die gute Zeit am ITT danke ich allen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen, denn ich habe diese fünf Jahre sehr genossen. Der enge Zusammenhalt, die gegenseitige Unterstützung und die vielen gemeinschaftlichen Unternehmungen werden mir immer in tiefer Erinnerung bleiben. Fachlich haben vor allem Dr. Sergei Blagov, Dr. rer. nat Michael Maiwald, Dr.-Ing. Sascha Grob und Sandra Parada meine Arbeit mit Anregungen und Diskussionen mitgeprägt, wofür ich ihnen herzlich danke. Herr Kay Braun danke ich für seine wertvolle Mitarbeit beim Aufbau der experimentellen Apparaturen und seine große Hilfsbereitschaft. Darüber hinaus bin ich den Systemadministratoren Martin Bidner, Markus Ottenbacher, Dr.-Ing. Michael Hackner, Dr.-Ing Armin Beier für ihren hohen Einsatz und schnelle Hilfe sehr, sehr dankbar.

Florian Penner, Sandra Parada, Joachim Bucher, Christian Löw, Peter Wörn, Martin Tenzer, Inna Gryaznova, Rameshwar Hiwale und Michael Petri haben mit hohem Engagement während ihrer Studien- und Diplomarbeiten zu den Ergebnissen dieser Arbeit beigetragen. Darüber hinaus hatte ich Unterstützung von Michael Müller, Jingcheng Li und Alexander Matheis als langjährige Hiwis.

Nicht zuletzt danke ich von ganzem Herzen meinen Eltern und meiner Schwester, die mir mit großer Hilfsbereitschaft und Verständnis den Rücken frei gehalten haben. Sie haben mich in jeder Hinsicht unterstützt und entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Stuttgart, im Februar 2006

Markus Schmitt

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>III</b>
<b>Nomenklatur</b>	<b>X</b>
<b>Abstract</b>	<b>XVI</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1 Einführung Reaktivdestillation . . . . .	4
2.2 Reaktionssystem der Hexylacetat-Synthese . . . . .	7
2.2.1 Hauptreaktion . . . . .	8
2.2.2 Nebenreaktionen . . . . .	9
2.2.3 Katalysator . . . . .	11
2.2.4 Graphische Darstellung der Zusammensetzung des reaktiven Vierstoffgemischs . . . . .	13
2.3 Reaktivdestillationspackungen . . . . .	15
2.3.1 Allgemein . . . . .	15
2.3.2 Fluiddynamik . . . . .	17
2.3.2.1 Grundlegende Zusammenhänge . . . . .	18
2.3.2.2 Strömungsregime und Grenzbelastung . . . . .	20
2.4 Modellierung der Stoffeigenschaften . . . . .	22
2.4.1 Phasengleichgewicht . . . . .	23
2.4.1.1 Dampf-Flüssigkeit- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht . . . . .	23
2.4.1.2 Adsorption . . . . .	25
2.4.2 Chemisches Gleichgewicht . . . . .	26
2.4.3 Reaktionskinetik . . . . .	27
2.4.3.1 Autokatalytische Reaktion . . . . .	28
2.4.3.2 Heterogen katalysierte Reaktion . . . . .	29
2.5 Modellierung der Prozesse . . . . .	31
2.5.1 Einführung . . . . .	31
2.5.1.1 Reaktorkonzept für Reaktionskinetikmessung . . . . .	31

2.5.1.2	Rieselbettreaktor . . . . .	32
2.5.1.3	Transferfaktorkonzept . . . . .	33
2.5.2	Rohrreaktor . . . . .	34
2.5.3	Rieselbettreaktor . . . . .	35
2.5.4	Reaktivdestillation . . . . .	36
2.5.4.1	Gleichgewichtsstufenmodell . . . . .	36
2.5.4.2	Rate-based Modell . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Stoffdaten – Experimente und Parametrierung der Modelle</b>	<b>40</b>
3.1	Chemikalien und Analyse . . . . .	40
3.1.1	Chemikalien . . . . .	40
3.1.2	Analyse . . . . .	41
3.2	Versuchsplanung . . . . .	42
3.2.1	Phasengleichgewichte . . . . .	42
3.2.1.1	Dampf-Flüssigkeit- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht . .	42
3.2.1.2	Adsorptionsgleichgewicht . . . . .	45
3.2.2	Reaktion . . . . .	45
3.3	Phasengleichgewichte . . . . .	46
3.3.1	Versuchsaufbau und -durchführung . . . . .	46
3.3.1.1	Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht . . . . .	46
3.3.1.2	Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht . . . . .	49
3.3.2	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	49
3.3.2.1	Reinstoffdampfdrücke . . . . .	49
3.3.2.2	Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht . . . . .	50
3.3.2.3	Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht . . . . .	51
3.3.3	Bestimmung der NRTL-Parameter . . . . .	52
3.3.4	Simulation der Phasengleichgewichte und Vergleich mit Messreihen	54
3.3.4.1	Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht . . . . .	54
3.3.4.2	Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht . . . . .	57
3.4	Adsorptionsgleichgewicht . . . . .	60
3.4.1	Versuchsaufbau und -durchführung . . . . .	60
3.4.2	Ergebnisse . . . . .	61
3.5	Reaktionsgleichgewicht . . . . .	64
3.5.1	Versuchsaufbau und -durchführung . . . . .	64
3.5.2	Ergebnisse . . . . .	65
3.6	Autokatalysierte Reaktionskinetik . . . . .	67
3.6.1	Versuchsaufbau und -durchführung . . . . .	67
3.6.2	Ergebnisse . . . . .	68
3.7	Heterogen katalysierte Reaktionskinetik . . . . .	69

---

3.7.1	Versuchsaufbau und -durchführung . . . . .	69
3.7.2	Ergebnisse Hauptreaktion . . . . .	72
3.7.3	Ergebnisse Nebenreaktionen . . . . .	79
<b>4</b>	<b>Rieselbettreaktor – Experimente und Simulation</b>	<b>82</b>
4.1	Fluiddynamische Untersuchungen . . . . .	82
4.1.1	Versuchsaufbau und -durchführung . . . . .	82
4.1.2	Ergebnisse . . . . .	83
4.2	Reaktionsuntersuchungen . . . . .	85
4.2.1	Versuchsaufbau und -durchführung . . . . .	85
4.2.2	Versuchsplanung . . . . .	87
4.2.3	Ergebnisse . . . . .	87
4.3	Simulation mit Segmentmodell . . . . .	92
<b>5</b>	<b>Reaktivdestillation</b>	<b>99</b>
5.1	Experimente . . . . .	99
5.1.1	Verfahrensdesign . . . . .	99
5.1.2	Experimente im Labormaßstab . . . . .	104
5.1.2.1	Versuchsaufbau und -durchführung . . . . .	104
5.1.2.2	Ergebnisübersicht . . . . .	106
5.1.2.3	Parameterstudien . . . . .	108
5.1.3	Experimente im Pilotmaßstab . . . . .	112
5.1.3.1	Versuchsaufbau und -durchführung . . . . .	112
5.1.3.2	Ergebnisübersicht . . . . .	113
5.1.3.3	Parameterstudien . . . . .	114
5.2	Simulation . . . . .	117
5.2.1	Labormaßstab . . . . .	119
5.2.2	Pilotmaßstab . . . . .	121
5.2.3	Vergleich rate-based und Gleichgewichtsstufenmodell . . . . .	128
5.2.4	Simulationsstudien . . . . .	130
5.2.4.1	Parametersensitivität . . . . .	130
5.2.4.2	Nebenreaktionen und unbekannte Komponenten . . . . .	131
5.3	Diskussion . . . . .	135
5.3.1	Transferfaktor . . . . .	135
5.3.1.1	Fluiddynamik . . . . .	135
5.3.1.2	Dampf-Flüssigkeit-Stofftransport . . . . .	137
5.3.1.3	Reaktion unter Siedebedingungen . . . . .	137
5.3.1.4	Flüssigkeitsverteilung . . . . .	138
5.3.1.5	Stoffdaten . . . . .	138

5.3.2	Vergleich mit der Literatur . . . . .	138
5.3.2.1	Dimensionslose Kennzahl zur Klassifizierung von heterogen katalysierten Reaktivdestillationsprozessen . . . . .	139
5.3.2.2	Ergebnis . . . . .	143
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>146</b>
<b>A</b>	<b>Analyse</b>	<b>149</b>
A.1	Gaschromatographische Analyse . . . . .	149
A.1.1	Analysebedingungen . . . . .	149
A.1.2	Kalibrierung mit internem Standard . . . . .	150
A.2	Komponentenidentifizierung mittels GC-MS . . . . .	151
<b>B</b>	<b>Experimentelle Stoffdaten</b>	<b>153</b>
B.1	Reinstoffdampfdruck . . . . .	153
B.2	Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht . . . . .	155
B.3	Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht . . . . .	160
B.4	Adsorptionsgleichgewicht . . . . .	164
B.5	Reaktionsgleichgewicht . . . . .	167
B.6	Autokatalysierte Reaktionskinetik . . . . .	170
B.7	Heterogen katalysierte Reaktionskinetik im Rohrreaktor . . . . .	175
<b>C</b>	<b>Ergänzungen zur Modellierung und Modellparameter</b>	<b>186</b>
C.1	NRTL-Modell . . . . .	186
C.2	Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht assoziierender Stoffe . . . . .	188
C.3	Reaktionsgleichgewicht . . . . .	190
C.4	Berechnung des adsorbiertes Volumens . . . . .	191
C.5	Grenzbelastung . . . . .	192
C.6	Vergleich zwischen heterogen und autokatalysierter Reaktionsgeschwindigkeit . . . . .	194
<b>D</b>	<b>Ergänzungen zu den Rieselbettreaktorexperimenten</b>	<b>196</b>
D.1	Eingesetzte Reaktivdestillationspackung . . . . .	196
D.2	Daten der Rieselbettreaktorexperimente . . . . .	196
<b>E</b>	<b>Ergänzungen zu den Reaktivdestillationsexperimenten</b>	<b>201</b>
E.1	Eingesetzte Reaktivdestillationspackungen . . . . .	201
E.1.1	Labormaßstab . . . . .	201
E.1.2	Pilotmaßstab . . . . .	202
E.2	Probenahme- und Temperaturmessstellen . . . . .	203
E.2.1	Labormaßstab . . . . .	203

---

E.2.2	Pilotmaßstab . . . . .	203
E.3	Daten der Reaktivdestillationsexperimente . . . . .	204
E.3.1	Labormaßstab . . . . .	204
E.3.2	Pilotmaßstab . . . . .	212
<b>F</b>	<b>Ergänzungen zum Vergleich Simulation-Experiment</b>	<b>216</b>
F.1	Phasengleichgewichte . . . . .	216
F.2	Reaktivdestillation . . . . .	219
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>222</b>

# Nomenklatur

## Lateinische Buchstaben

$a$	Parameter der Reaktionsgleichgewichtskonstanten
$a_i$	Parameter der Dimerisierungs-Gleichgewichtskonstanten
$a_i$	Parameter der Antoine-Gleichung
$a_i$	Aktivität der Komponente $i$
$a'_i$	kombinierte Größe im adsorptionsbasierten Modell (Pseudo-Aktivität der Komponente $i$ )
$a_{ij}$	binärer NRTL-Parameter
$a_{i,IS}$	Parameter der Kalibrierungsfunktion (GC)
$A_i$	Fläche der Komponente $i$ im Chromatogramm (GC)
$A_{\text{Kat,eff}}$	Querschnittsfläche der Katalysatorschüttung (senkrecht zu Kanalachse)
$A_{\text{Kat}}$	Querschnittsfläche der Katalysatorschüttung (senkrecht zur Kolonnenachse)
$A_{\text{Rohr}}$	Querschnittsfläche des Leerrohrs
$A_{\text{spez,Kat,tr}}$	spezifische innere Oberfläche des trockenen Katalysators
$b$	Parameter der Reaktionsgleichgewichtskonstante
$b_i$	Parameter der Dimerisierungs-Gleichgewichtskonstanten
$b_i$	Parameter der Antoine-Gleichung
$b_{ij}$	binärer NRTL-Parameter
$b_{i,IS}$	Parameter der Kalibrierungsfunktion (GC)
$c_i$	Parameter der Antoine-Gleichung
$c_i^{\text{liq}}$	Wärmekapazität der Komponente $i$ (Flüssigphase)
$c_{\text{Kat,tr}}^{\text{H}^+}$	Kapazität des Katalysators (Bezug auf Trockenmasse)
$d_i$	Innendurchmesser
$d_{\text{Kat,W}}$	Durchmesser der Katalysatorkugeln (wassergequollen)
$d_P$	mittlerer Durchmesser der Katalysatorporen
$E_m$	molare Aktivierungsenergie der Reaktion $m$
$F_G$	Gewichtskraft
$F_\sigma$	Kapillar- und Oberflächenkräfte
$F_W$	Widerstandskraft der Kugelschüttung

---

$g$	Erdbeschleunigung (9,81 m <sup>2</sup> /s)
$G_{ij}$	binärer NRTL-Parameter
$G^E$	Gibbssche Exzessenthalpie
$h$	molare Enthalpie
$\Delta_R h$	molare Reaktionsenthalpie
$j$	Stoffstromdichte
$k_m$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion $m$
$k_m^0$	Präexponentieller Faktor der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion $m$
$K_a$	Reaktionsgleichgewichtskonstante (basierend auf Aktivitäten)
$K_D$	Dissoziationsgleichgewichtskonstante
$K_i^{\text{ads}}$	Adsorptionsgleichgewichtskonstante der Komponente $i$
$K_x$	Pseudo-Reaktionsgleichgewichtskonstante (basierend auf Molanteilen)
$K_\gamma$	Term der Reaktionsgleichgewichtskonstante $K_a$ (basierend auf Aktivitätskoeffizienten)
$L$	Länge
$m$	Masse
$\dot{m}$	Massenstrom
$M$	Gesamtzahl Reaktionen
$M_i$	Molmasse der Komponente $i$
$n$	Molmenge
$\dot{n}$	Molenstrom
$n_{\text{th}}$	Anzahl theoretische Trennstufen
$N$	Gesamtzahl Komponenten
$p$	Druck
$p_i^S$	Dampfdruck der reinen Komponente $i$
$\tilde{p}_i^S$	Dampfdruck der pauschalen Komponente $i$
$q$	Wärmestromdichte
$Q$	Quervermischungsintensität
$r_m$	Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion $m$
$R$	allgemeine Gaskonstante (8,3142 J/(mol K))
$R$	Rücklaufverhältnis
$R_i$	Responsefaktor (GC) der Komponente $i$
$Re'$	modifizierte Reynoldszahl
$s$	molare Entropie
$S_i^j$	Selektivität des Edukts $i$ zum Produkt $j$
$t$	Zeit
$t$	Temperatur (Celsius)
$T$	Temperatur (Kelvin)

$T_{i,IS}$	Kalibrierfaktor der Komponente $i$ in Bezug auf den internen Standard
$v$	molares Volumen
$V$	Volumen
$\dot{V}_L$	Volumenstrom der Flüssigkeit
$w_L$	Flüssigkeitsbelastung (Bezug Leerrohrquerschnittsfläche)
$w_{L,Kat,eff}$	Flüssigkeitsbelastung (Bezug Katalysatorquerschnittsfläche senkrecht der Katalysatorkanäle)
$w_{L,Kat}$	Flüssigkeitsbelastung (Bezug Katalysatorquerschnittsfläche senkrecht der Kolonnenachse)
$\underline{x}$	Vektor der Komponentenmolanteile in der Flüssigphase
$\tilde{x}$	Vektor der pauschalen Komponentenmolanteile in der Flüssigphase
$x_i$	Molanteil der Komponente $i$ in der Flüssigphase
$\tilde{x}_i$	Molanteil der pauschalen Komponente $i$ in der Flüssigphase
$x_i^{(m)}$	Massenanteil der Komponente $i$ in der Flüssigphase
$X_i$	relativer Umsatz der Komponente $i$
$X_i$	transformierter Molanteil der Komponente $i$ (Gleichung (1))
$\underline{X}^*$	Vektor der transformierten Komponentenmolanteile (Gleichung (2))
$X_i^*$	transformierter Molanteil der Komponente $i$ (Gleichung (2))
$\bar{X}_i^*$	transformierter Molanteil der Komponente $i$ (Mittelwert)
$\underline{y}$	Vektor der Komponentenmolanteile in der Gasphase
$\tilde{y}$	Vektor der pauschalen Komponentenmolanteile in der Gasphase
$y_i$	Molanteil der Komponente $i$ in der Gasphase
$\tilde{y}_i$	Molanteil der pauschalen Komponente $i$ in der Gasphase
$z$	Längenkoordinate

## Griechische Buchstaben

$\alpha$	Winkel der Katalysatorkanäle gegenüber der Kolonnenachse
$\alpha_{ij}$	binärer NRTL-Parameter
$\gamma_i$	Aktivitätskoeffizient der Komponente $i$
$\gamma_i^\infty$	Aktivitätskoeffizient der Komponente $i$ in unendlicher Verdünnung
$\Gamma_i^{(m)}$	massenbezogener Adsorptionsexzess der Komponente $i$
$\tilde{\gamma}_i$	Aktivitätskoeffizient der pauschalen Komponente $i$
$\delta$	Grenzschichtdicke
$\Delta$	Differenz
$\overline{\Delta}^{abs}$	mittlere absolute Abweichung
$\overline{\Delta}^{rel}$	mittlere relative Abweichung
$\varepsilon_{BP}$	Bypassanteil

$\varepsilon_{\text{Kat,Nutz}}$	Katalysatorausnutzungsanteil
$\varepsilon_{\text{Kat,Vol}}$	Volumenanteil der Katalysatorschüttung
$\varepsilon_{\text{Quell,Kat},i}$	Quellungsverhältnis des Katalysators für Komponente $i$
$\varepsilon_{\text{P,Kat}}^{\text{S}}$	Leerraum-Volumenanteil der Katalysatorkugelschüttung (Porosität)
$\varepsilon_{\text{P,Kat,tr}}$	Porosität des trockenen Katalysatormaterials
$\eta_{\text{L}}$	dynamische Viskosität der Flüssigkeit
$\mu_i$	chemisches Potenzial der Komponente $i$
$\tilde{\mu}_i$	chemisches Potenzial der pauschalen Komponente $i$
$\Delta_{\text{R}}\mu$	Gibbssche Reaktionsenthalpie
$\nu_{i,m}$	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente $i$ in Reaktion $m$
$\nu_{\text{L}}$	kinematische Viskosität der Flüssigkeit
$\xi_m$	Reaktionslaufzahl der Reaktion $m$
$\rho^{\text{Polymer}}$	Polymerdichte
$\rho_{\text{Kat,tr}}^{\text{S}}$	Trockenschüttdichte
$\rho_{\text{L}}$	Flüssigkeitsdichte
$\sigma$	Standardabweichung
$\tau_{ij}$	binärer NRTL-Parameter
$\varphi_i$	Fugazitätskoeffizient der Komponente $i$
$\tilde{\varphi}_i$	Fugazitätskoeffizient der pauschalen Komponente $i$
$\psi$	Reibungsbeiwert

### Indizes (hochgestellt)

' , " , I , II	Phasenbezeichnungen
$\ominus$	Standardzustand
*	Bezug / Referenz
0	Start, anfänglich
abs	absolut
ads	adsorbiert
auto	autokatalytisch
B	Bulkphase
c	kritische Daten
F	Feed
GG	Gleichgewicht
H <sup>+</sup>	Proton
Lab	Labormaßstab
liq	flüssig
LHHW	adsorptionsbasiertes Modell (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson)

---

max	maximal
min	minimal
(m)	massenbezogen
PH	pseudohomogenes Modell
rel	relativ
R	Reaktor
S	Schüttung
S	Siedezustand

### Indizes (tiefgestellt)

	parallel zur Achse
⊥	senkrecht zur Achse
a	Indizierung Reaktionskinetikparameter
b	Indizierung Reaktionskinetikparameter
b	Rückreaktion (backward reaction)
BP	Bypass
f	Hinreaktion (forward reaction)
D	Dimer, Dimerisierung
G	Gas, Dampf
<i>i</i>	Laufindex für Komponenten
i	innen
id	ideal
<i>j</i>	Laufindex für Komponenten
<i>k</i>	Laufindex für Komponenten
Kat	Katalysator
L	Flüssigkeit
liq	flüssig
M	Monomer
Nutz	Ausnutzung
org	organisch
P	Poren, Porosität
R	Reaktion
Rohr	Leerrohr
Schütt	Schüttung
t	total
th	theoretisch
tr	trocken

W Wasserform

## Abkürzungen

AC	Essigsäure
AZE	Azeotrop
CFD	Computational Fluid Dynamics
Dest	Destillat
DHE	Dihexylether
DIO	1,4-Dioxan
EQ	Gleichgewichtsstufenmodell (Equilibrium model)
GC	Gaschromatographie
HEN	1-Hexen
HETS	Height Equivalent of a Theoretical Stage
HexAc	<i>n</i> -Hexylacetat
HexOH	1-Hexanol
IS	interner Standard
LLE	Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht (Liquid-Liquid Equilibrium)
MS	Massenspektroskopie
NEQ	rate-based Modell (Non Equilibrium model)
NTSM	Number of Theoretical Stages per Meter of Packing
RD	Reaktivdestillation
RDL	Reaktive Destillationslinie
RL	Rücklauf
RR	Rohrreaktor
TBR	Rieselbettreaktor (Trickle-Bed Reactor)
W	Wasser
VLE	Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht (Vapor-Liquid Equilibrium)
VT	Verstärkungsteil

# Abstract

Reactive distillation, the integration of reaction and distillation within one shell, is a fascinating and promising process as has been demonstrated in a variety of successful applications. Compared with the conventional process of carrying out reaction and separation sequentially, the in-situ removal of products formed in the reaction zone of a reactive distillation column can favorably influence conversion and selectivity, especially of equilibrium reactions. Together with a significantly reduced effort in the separation train, this can result in major energy as well as capital cost savings. However, there are feasibility constraints resulting both from thermodynamics and chemistry. In addition, the process intensification leads to higher complexity and thus the need for research in terms of model predictiveness and scale-up procedure. This holds especially true for the case of heterogeneously catalyzed reactive distillation with its complex interaction between vapor, liquid and immobilized solid catalyst phase.

Within the European Union project „*Intelligent Column Internals (INTINT)*“ research was carried out to study reactive separation processes, with a special focus on fluid dynamics and internals design. Five systems were examined with experiments from laboratory to industrial scale in combination with modeling, simulation and validation of the simulation tools. The esterification of 1-hexanol with acetic acid to form *n*-hexyl acetate and water, catalyzed by the ion exchange resin Amberlyte CSP2, with potential formation of by-products hexene and dihexyl ether, was chosen in the INTINT project to represent heterogeneously catalyzed reactive distillation and is the basis of this work.

This work comprehensively reports on both experiments and simulation. The experimental part includes reactive distillation experiments in two scales as well as the set-up of a large, carefully evaluated data-base for describing chemical reaction and phase equilibria. The simulations are based on the equilibrium-stage approach and, for comparison, a rate-based model is also used. The bridge between experiments and simulation is a detailed analysis of transferability of reaction kinetics from its determination in a laboratory reactor to its application in a reactive distillation column. In this context, experiments in a trickle-bed reactor serve to analyze the influence of fluid dynamics. Finally, this

work summarizes the state-of-the-art of design and scale-up of heterogeneously catalyzed reactive distillation.

The reactive distillation experiments in laboratory scale (column diameter 55 mm; carried out at BASF AG, Ludwigshafen) and pilot scale (column diameter 162 mm; carried out at Sulzer Chemtech Ltd., Winterthur, Switzerland) form one of the biggest data-bases on reactive distillation. In total the data-base consists of 32 laboratory-scale and 12 pilot-scale experiments. Catalytic internals examined are Katapak-S and Multipak-II in laboratory scale and Katapak-S 250.Y and 500.Y in pilot scale. Besides different process configurations (feed location, operation with and without pre-reactor, rectifying section and aqueous reflux), all relevant process parameters (heat duty, aqueous and organic reflux ratio, fluid dynamic load, molar ratio of reactants and pressure) were studied. Conversion was typically about 80 to 90 %, exceeding the equilibrium conversion of 66 % (reactor with stoichiometric feed, no recycle) significantly. Formation of hexene and dihexyl ether virtually did not occur in laboratory scale whereas in pilot scale selectivities of up to 13 % were observed. The evaluation of reproductions, mass balances and component formation rates shows the quality of the experiments, making them a suitable standard of comparison for the simulation.

Meaningful simulation requires a high-quality data-base. A comprehensive literature research revealed large gaps concerning reaction information as well as vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium in the hexyl acetate system. These gaps were closed in this work. Vapor-liquid equilibria were studied in isobaric and isothermal experiments for the binary systems acetic acid + 1-hexanol, acetic acid + *n*-hexyl acetate and 1-hexanol + *n*-hexyl acetate at pressures between 30 and 90 kPa, corresponding to temperatures between 355 and 440 K. Liquid-liquid equilibria were studied in the systems water + 1-hexanol, water + *n*-hexyl acetate, water + acetic acid + 1-hexanol and water + acetic acid + *n*-hexyl acetate at temperatures between 280 and 355 K. Based on that data plus literature data, two parameter sets for the NRTL-model were determined, one for the description of vapor-liquid and one for liquid-liquid equilibria. Vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium experiments in the quaternary system water + acetic acid + 1-hexanol + *n*-hexyl acetate were carried out and used for testing the models, confirming their reliability. Concerning the chemical reaction data, 40 heterogeneously catalyzed reaction kinetic experiments (main and side reactions) in a plug flow reactor covered the temperature range from 60 to 130 °C and the composition space relevant for reactive distillation. Chemical equilibrium was examined in the same concentration range with 90 experiments between 80 and 120 °C. Auto-catalyzed reaction kinetics was shown to be negligible with experiments between 25 and 120 °C. Based on the experimental results, a thermodynamically consistent, activity-based reaction model was developed. Two model types were tested: a pseudo-homogeneous and an adsorption-

based model, for which the adsorption constants were determined from independent immersion-type adsorption experiments carried out in the present work. Despite its simplicity, the pseudo-homogeneous model gives better results and is recommended for further use. The unsatisfactory results of the adsorption-based model are presumably due to the incapability of the immersion-type adsorption experiments to describe the local composition in the catalysts macropores, where reaction takes place mainly.

Simulation of the laboratory-scale reactive distillation experiments with the equilibrium-stage model shows that the additional assumption of chemical equilibrium on each stage is not valid. Taking the reaction kinetics into account yields better but still not satisfactory results. By using a transfer factor in the reaction kinetic equation, good description of the experimental data is achieved. The transfer factor determined individually for each laboratory-scale experiment is about 0,29 with a standard deviation over all experiments of only 6%. This means, that with a simple, virtually constant factor, the transfer of the reaction kinetic from its determination to its application in reactive distillation can be achieved.

The physico-chemical interpretation of the transfer factor reveals influence from two effects. Firstly, there is the impact of fluid dynamics on the reaction behavior of a reaction apparatus equipped with catalytic internals. This was examined with fluid dynamic and reaction experiments in a trickle-bed reactor. This type of reactor is characterized by its fluid dynamic similarity concerning the liquid flow through the catalyst-filled internals compared with reactive distillation. Evaluation of these experiments with the loadpoint concept in combination with a segment-model shows that about half of the transfer factor can be assigned to the influence of bypass-flow and non-ideal catalyst utilization. Besides fluid dynamics, the reaction conditions have an influence. The reaction in the reactive distillation column takes place under boiling conditions, which is in contrast to the conditions present in the laboratory reactor for determination of the reaction kinetics. Partial evaporation of the lightest boiling water in the catalyst pores could lead to a significant drop of the reaction rate.

In order to assess the modeling depth required for heterogeneously catalyzed reactive distillation, both the equilibrium-stage and the rate-based model were employed. Simulations with the latter model were carried out at the University of Dortmund, where the rate-based simulator PROFILER was developed. The simulation results of both models agree quantitatively, independently yielding virtually identical transfer factors. This indicates that the modeling depth of the simpler equilibrium-stage model is sufficient. In addition, in terms of interpretation of the transfer factor, it can be concluded that the way of modeling vapor-liquid mass transport does not cause the transfer factor, supporting the statement that the transfer of the reaction kinetics is the crucial step instead.

Mastering the scale-up is an important issue concerning the successful application of the investigated process. The fully predictive simulation of the pilot-scale experiments, using only the transfer factor information solely determined from the laboratory-scale experiments, gives very good results. The concentration and temperature profiles along the column are in excellent match, the conversion is underestimated by only 2% (relative) and even the change of the catalytic internal is described correctly. However, the size of the reactive column section together with the parameter operation range examined, lead to limited sensitivity of the simulation towards reaction kinetics in this work. Therefore, a final evaluation of the scale-up procedure – that is, determination of reaction-kinetic transfer factor in laboratory-scale experiments, safe and successful application in pilot-scale – is not possible at this stage. What can be said is that ample dimensioned reactive distillation processes can safely be simulated predictively. This result is supported by a literature study on the basis of a dimensionless number developed in this work, which can be interpreted as the ratio of real installed catalyst mass to that of an idealized process giving the same conversion.

Large reaction zones can facilitate unwanted by-product formation – as in the case of this work, the formation of hexene. Simulations with preliminary side-reaction kinetics give promising results. They allow the conclusion that this problem can be handled at process development stage with reasonable effort for determination of the side-reaction kinetics. More detailed investigations concerning this subject are currently going on at the Institute of Thermodynamics and Thermal Process Engineering, University of Stuttgart, using the butyl acetate esterification as a test system.

This work comprehensively analyses the factors influencing heterogeneously catalyzed reactive distillation. The comparison between simulations of different modeling depths and reactive distillation experiments, in combination with insight from special trickle-bed reactor experiments, indicates clearly that the transfer of reaction kinetics is the key to successful reactive distillation process design and scale-up. This work provides the methods and experience needed for this.



# 1 Einleitung

Der klassische Produktionsprozess in der chemischen Industrie besteht aus einer Verschaltung von Unit-Operations zur Durchführung von Reaktion und Stofftrennung. Ausgangspunkt ist der Reaktor, in dem die Einsatzstoffe zu den Produkten umgesetzt werden. Nachfolgend wird der Reaktorausstrag aufgrund meist unvollständiger Umsetzung der Edukte und auftretender Nebenreaktionen aufgearbeitet, um die Produkte zu gewinnen, Edukte zurückzuführen und Nebenkomponenten auszuschleusen. Der Vorteil dieser sequenziellen Prozessführung liegt in der guten Beherrschbarkeit der einzelnen, klar definierten Unit-Operations und der großen Freiheit bei der Wahl der Prozessparameter. Andererseits kann der Aufwand für die Reaktion und Stofftrennung, abhängig von den chemischen und thermodynamischen Eigenschaften des Stoffsystems, sehr hoch sein. Der geschickte Einsatz hybrider Prozesse, die Reaktion und Stofftrennung in einem Apparat vereinen, kann diese Probleme reduzieren oder gar eliminieren.

Beispiele reaktiver Trennprozesse sind vielfältig [70, 95]. Zu ihnen gehören große, technisch etablierte Prozesse wie die Reaktivdestillation [34, 164], die Reaktivabsorption [119], Reaktivextraktion [27, 140] oder die Reaktivkristallisation [12, 150]. Weiterhin werden auch die Reaktivadsorption [29, 106] und die Reaktivpervaporation [184] in der Literatur diskutiert. Allen diesen Prozessen ist es gemein, dass durch die in-situ Abtrennung von Produkten die Reaktion vorteilhaft beeinflusst wird. Zusammen mit weiteren stoffsystemspezifischen Vorteilen kann dies zu großen Einsparungen bei den Investitions- und Energiekosten führen. Andererseits werden diese Vorteile durch eine erheblich gestiegene Komplexität erkauft.

Die Reaktivdestillation ist ein seit den zwanziger Jahren bekanntes Verfahren [83], welches seit etwa 1970 in der Literatur breiter diskutiert wird. Eine häufig zitierte Erfolgsgeschichte für die Anwendung der Reaktivdestillation ist die Produktion von Methylacetat, bei der im Vergleich zum konventionellen Verfahren durch den Einsatz der Reaktivdestillation sechs Trennkolonnen eingespart werden konnten [9]. Ein weiteres wichtiges Beispiel ist die Produktion von Benzinzusatzstoffen wie MTBE und TAME in Reaktivdestillationskolonnen [155, 164]. Speziell die homogen katalysierte Variante der Reaktivdestillation, also unter Einsatz eines flüssigen Katalysators, hat sich mittlererweile in der Industrie als Verfahrensoption etabliert. Dagegen hat die heterogen mittels eines festen Katalysators durchgeführte Reaktivdestillation noch keine all zu breite Nutzung

erfahren, obwohl diese Verfahrensvariante zusätzliche Vorteile, wie die Eliminierung von Korrosionsproblemen und die Vermeidung einer extra Katalysatorabtrennung bietet. Als Hemmnisse sind hier insbesondere die fehlende Erfahrung und die damit verbundene Unsicherheit genauso wie die Schwierigkeiten beim Scale-up infolge komplexer Fluid-dynamik zu nennen [10, 104].

Das EU-Projekt INTINT<sup>1</sup> (Akronym für *Intelligent Column Internals for Reactive Separations*) widmete sich von 2000 bis 2003 der Untersuchung reaktiver Trennprozesse anhand von fünf Testsystemen. Ein Schwerpunkt lag dabei auf dem Verständnis der Fluid-dynamik und damit der Gestaltung der reaktiven Packungen. Darüber hinaus wurden weitreichende Arbeiten zur Stoffdatenbasis und zahlreiche Reaktivdestillationsexperimente vom Labor- bis zum industriellen Maßstab durchgeführt. Abgerundet wurde das Projekt durch die Modellierung der verschiedenen Prozesse, deren Umsetzung in einem Simulationswerkzeug und schließlich die Prozessvalidierung. Eines der fünf gewählten Testsysteme war die Veresterung von 1-Hexanol mit Essigsäure zu *n*-Hexylacetat und Wasser mittels heterogen katalytischer Reaktivdestillation. Dieses System ist der Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

In dieser Arbeit erfolgt eine umfassende Betrachtung der heterogen katalysierten Reaktivdestillation am Beispiel der Hexylacetat-Synthese. Diese reicht von der Bereitstellung einer vollständigen und validierten thermodynamisch-chemischen Stoffdatenbasis über die Modellierung der Reaktivdestillation mit dem Gleichgewichtsstufen- und dem so genannten rate-based Modell bis hin zur Prozesssimulation. Zur Validierung der Simulation und um grundlegendes Prozessverständnis zu sammeln wurde eine der größten Datenbasen an Reaktivdestillationsexperimenten, die es in der offenen Literatur gibt, aufgebaut und zur Verfügung gestellt. Die durchgeführten Experimente im Labor- und Pilotmaßstab erlauben die Diskussion des Scale-ups sowie die Untersuchung der Beherrschbarkeit von Nebenreaktionen. Damit deckt diese Arbeit viele offene Fragen ab, die zum Beispiel in den Übersichtsbeiträgen von Malone und Doherty [104] und Taylor und Krishna [173] gestellt werden.

Zum Aufbau der thermodynamisch-chemischen Stoffdatenbasis wurden Literaturdaten sorgfältig geprüft und umfangreiche eigene experimentelle Untersuchungen von Dampf-Flüssigkeit- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten, der Reaktionskinetik und des Reaktionsgleichgewichts durchgeführt. Dabei wurde besondere Aufmerksamkeit darauf gelegt, dass der abgedeckte Parameterbereich dem entspricht, der für die Reaktivdestillation wichtig ist. Darüber hinaus wurden Sensitivitätsstudien eingesetzt, um den Einfluss der einzelnen Stoffdaten zeigen.

---

<sup>1</sup>Das INTINT-Projekt (Projekt No. GRD1-CT1999-10596) war Teil des fünften Rahmenprogramms der Europäischen Gemeinschaft im Bereich der Forschung, technologischen Entwicklung und Demonstration (1998–2002).

In Zusammenhang mit der Scale-up-Thematik ist die Fluidodynamik der zentrale Aspekt, denn sie bestimmt, wie gut der in den reaktiven Packungen immobilisierte Katalysator ausgenutzt wird und welcher Anteil der Flüssigkeit im Bypass am Katalysator vorbei fließt. Um diesen Einfluss auf das Reaktionsverhalten zu quantifizieren, wurden in dieser Arbeit spezielle Messungen an einem Rieselbettreaktor durchgeführt, der mit Reaktivdestillationspackungen bestückt war. Darüber hinaus wurden fluiddynamische Experimente durchgeführt und ein fluiddynamisches Modell entwickelt, mit dem Ziel des tieferen Verständnisses der Fluidodynamik in heterogen katalysierten Reaktivdestillationsprozessen.

Der Vergleich zwischen Simulation und Reaktivdestillationsexperimenten, in Kombination mit den Erkenntnissen aus den Rieselbettreaktorexperimenten und der Beurteilung der verschiedenen Modellierungstiefen der Reaktivdestillations, erlaubt eine eingehende und offene Diskussion des aktuellen Stands der prädiktiven Prozessbeherrschung. In der Konsequenz zeigt die vorliegende Arbeit einen Weg zur verlässlichen Simulation und zur Beherrschung der Reaktivdestillation vom Labor- bis zum industriellen Maßstab auf.

## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel wird zunächst auf die Grundlagen der heterogen katalysierten Reaktivdestillation eingegangen und das gewählte Testsystem, die Hexylacetat-Synthese, vorgestellt. Darüber hinaus werden die grundlegenden Ansätze skizziert, die für eine erfolgreiche Simulation des untersuchten Prozesses und die Identifikation der wichtigsten Einflussfaktoren wichtig sind. Zwei Ansatzpunkte stehen im Vordergrund, nämlich die Stoffdatenbasis und die Übertragung der Reaktionskinetik von Laborexperimenten auf den Reaktivdestillationsprozess. Die hierzu für die Beschreibung der Stoffdaten und Prozesse benötigten Modelle werden bereitgestellt.

### 2.1 Einführung Reaktivdestillation

Reaktivdestillation bedeutet die simultane Durchführung von Reaktion und destillativer Stofftrennung in einem Apparat. Unter Ausnutzung der Volatilität der einzelnen Komponenten können so die entstehenden Produkte kontinuierlich aus der Reaktionszone abgezogen werden, während andererseits die Edukte gezielt dort angereichert werden können. Dies führt zu hohen Reaktionsraten, einer vorteilhaften Beeinflussung des Reaktionsgleichgewichts gemäß des Prinzips von Le Chatelier und somit zur Erhöhung des Umsatzes. Das gleiche Prinzip ermöglicht es in vielen Fällen, in einem Stoffsystem mit Folge- und Parallelreaktion, diese Nebenreaktionen gezielt zu unterbinden und damit eine hohe Selektivität zu erzielen [36, 72, 74, 164]. Ein weiterer Vorteil liegt in der Möglichkeit Destillationsgrenzen zu überwinden, indem azeotropbildende Komponenten abreagiert oder in-situ extrahiert werden [14]. All diese Effekte reduzieren den nach dem Reaktionsapparat notwendigen Aufwand für die Stofftrennung und damit sowohl die Investitions- als auch die Betriebskosten [9]. Ein weiterer Aspekt, der nicht nur zur Kosteneinsparung, sondern auch zu erhöhter Prozesssicherheit durch die Vermeidung von Hot-Spots führt, ist die unmittelbare Integration der bei exothermen Reaktionen freiwerdenden Reaktionswärme, welche durch Verdampfung abgeführt und damit direkt für die Stofftrennung genutzt wird [34].

Die erfolgreiche Anwendung der Reaktivdestillation ist strengen Randbedingungen unterworfen. Wesentlich für die sinnvolle Anwendung der Reaktivdestillation sind glei-

chermaßen eine geeignete relative Flüchtigkeit der Systemkomponenten und die wirtschaftliche Durchführbarkeit von Reaktion und Stofftrennung unter gleichen Bedingungen. Dadurch, dass beide Operationen in einem Apparat simultan stattfinden, müssen zum Beispiel die Prozesstemperatur, der Druck, die installierbare Katalysatormenge beziehungsweise der Holdup und die realisierbare Stoffaustauschfläche für beide Aufgaben akzeptabel sein. Neben diesen Randbedingungen, die über die wirtschaftliche Anwendbarkeit der Reaktivdestillation für ein gegebenes Stoffsystem entscheiden, ist es offensichtlich, dass eine Erhöhung der Integrationsdichte zu einem deutlich komplexeren Prozess führt [173]. Daraus können Probleme bei der Prozessbeherrschung – die Prozessregelung im Allgemeinen und das Auftreten von multiplen stationären Zuständen im Besonderen seien hier als Beispiele angeführt [108, 168] –, bei der Simulation und beim Scale-up resultieren [10, 104]. Zudem können Nebenreaktionen, genauso wie sie geschickt vermieden werden können, auch in unerwünschtem Ausmaß auftreten [145].

Die dokumentierten Anfänge der Reaktivdestillation reichen über 80 Jahre zurück ins Jahr 1921, als Backhaus das erste Patent für die homogen katalysierte Veresterung anmeldete [13]. Das schon 1932 folgende erste Review von Keyes zeigt das schnell steigende Interesse an dieser Technologie [83]. In den folgenden Jahrzehnten fand die homogen katalysierte Variante der Reaktivdestillation immer breitere Anwendung in der Industrie [19, 23, 61, 102, 142] und feierte 1990 mit der Anwendung in der Methylacetatproduktion ihren bis heute immer noch spektakulärsten Erfolg [9]. Über die heterogen, also unter Einbringung eines festen Katalysators durchgeführte Reaktivdestillation wurde erst 1960 zum ersten Mal in einem Patent von Keller et al. berichtet [79]. Die Attraktivität der heterogen im Vergleich zur homogen katalysierten Verfahrensvariante liegt darin, dass durch die Mineralsäure verursachte Korrosionsprobleme eliminiert werden, der Katalysatorabtrennungsschritt entfällt und das Problem der Produktzersetzung reduziert wird [146]. Außerdem erlaubt ein fester Katalysator die exakte Definition der Reaktionszone. Dass die heterogen katalysierte Reaktivdestillation erst vierzig Jahre nach dem homogen katalysierten Prozess angewendet wurde, lag sowohl an der zuvor notwendigen Katalysatorentwicklung (Sussman berichtet 1946 zum ersten Mal über den Einsatz von Ionenaustauscherharzen als Katalysator [170]) als auch an der Notwendigkeit, technische Lösungen zur Katalysatorimmobilisierung zu finden. Einen großen Schritt stellten in diesem Zusammenhang die 1980 von Smith patentierten spiralmäßig gewickelten Katalysator-Gewebetaschen dar [154]. Mit dem Einsatz dieser Packungen kam es zur ersten großindustriellen Anwendung der heterogen katalysierten Reaktivdestillation bei der Produktion von Methyl-*tert*-Butylether (MTBE) [155], der dann weitere Anwendungen vor allem bei Veretherungen, Alkylierungen und Veresterungen folgten [26, 91, 151]. Im Gegensatz zum homogen katalysierten Prozess hat die heterogen katalysierte Variante jedoch trotz der genannten Vorteile noch nicht die wirklich breite

Anwendung gefunden. Dies ist unter anderem zurückzuführen auf Gründe wie eingeschränkte Katalysatorlebensdauer, auf Unsicherheiten beim Scale-up, welche durch die komplexe Fluidodynamik in Kolonnen mit katalysatorenhaltenden Packungen bedingt sind, und letztendlich auf fehlende Erfahrung [10, 114].

Das Interesse von Industrie und akademischer Forschung an der Reaktivdestillation ist groß, wie an der ständig wachsenden Zahl an Patenten und Veröffentlichungen im Zeitraum von 1970 bis 1999 gesehen werden kann (vgl. Übersichtsbeitrag von Malone und Doherty [104]). Beeindruckend ist, dass sich die Gesamtzahl an Veröffentlichungen in den fünf Jahren nach 1999 nochmals mehr als verdoppelt hat, mit immer noch ansteigender Tendenz. Dementsprechend vielfältig sind mittlererweile die Anwendungsbeispiele der Reaktivdestillation, wie Tabelle 1 zeigt. Außerdem ist es bemerkenswert, dass der weit überwiegende Teil der neueren Literatur sich nicht mehr mit der homogen, sondern mit der heterogen katalysierten Reaktivdestillation beschäftigt. Dies ist offensichtlich darauf zurückzuführen, dass bei letzterer Variante zum einen ein hohes wirtschaftliches Potenzial gegeben ist und zum anderen hier noch Forschungsbedarf besteht. Konsequenterweise muss dieser Forschungsbedarf durch die Einbringung des festen Katalysators in den Prozess verursacht sein. Dem wird in dieser Arbeit nachgegangen.

Die Forschungstätigkeiten im Bereich der Reaktivdestillation sind vielfältig, wie in den Übersichtsbeiträgen von Malone und Doherty sowie von Taylor und Krishna beschrieben [104, 173]. Wie schon in der Einleitung skizziert, sind viele der in diesen Reviews angesprochenen offenen Fragen Gegenstand dieser Arbeit. Natürlich gibt es zahlreiche wichtige Forschungsthemen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt oder nur gestreift werden. Dazu zählen unter anderem die allein auf grundlegenden thermodynamischen und chemischen Stoffdateninformationen basierende Machbarkeitsanalyse und der darauf folgende Schritt des konzeptuellen Designs. Weiterhin ist die rate-based Modellierung zwar Teil dieser Arbeit, doch liegt der Fokus auf der Anwendung in der Simulation und der Interpretation der Ergebnisse – die komplexen Aufgaben in Verbindung mit ihrer Modellierung und Realisierung in einem Simulationswerkzeug werden nicht betrachtet. Dies gilt genauso für die Bestimmung von Modellparametern der Reaktivdestillationspackungen: die Ergebnisse von HETS-, Stofftransport-, Hold-up-, Verweilzeit- und Druckverlustmessungen werden – dort wo benötigt – aus der Literatur übernommen, sind aber nicht im Detail Gegenstand dieser Arbeit. Auch grenzt sich diese Arbeit von Ansätzen einer detaillierten Fluidynamiksimulation ab und beschränkt sich auf die Beschreibung von deren makroskopischem Einfluss. Da in dieser Arbeit eine detaillierte Literatureinordnung nur für die behandelten Arbeitsgebiete und auch nur mit dem Ziel der direkten Anwendung beziehungsweise Abgrenzung erfolgt, wird für einen allgemeinen, ausführlicheren Literaturüberblick zum Thema Reaktivdestillation zum Beispiel auf die Arbeiten von Noeres oder Steinigeweg verwiesen [117, 158].

**Tabelle 1:** Übersicht über in der Literatur beschriebene Anwendungen der Reaktivdestillation.

Reaktionsklasse	Beispiele
Veretherung und Etherspaltung	MTBE, heterogen [155, 167] TAME, heterogen [26, 90, 157] ETBE, heterogen [175]
Veresterung und Esterhydrolyse	Methylacetat, heterogen [43, 69, 91, 134], homogen [9] Ethylacetat, heterogen [86], homogen [81] Propylacetat, heterogen [16] Butylacetat, heterogen [60, 159], homogen [61] Hexylacetat, heterogen [144] Dibutylphthalat, homogen [19] Methyldecanoat, heterogen [160]
Umesterung	Methyl-/Butylacetat, heterogen [161] Methyl-/Isopropylmyristat, homogen [76]
Alkylierung von Olefinen und Aromaten	Isooktan, heterogen [74] Cumen, heterogen [151] Ethylbenzol, heterogen [174]
Hydratisierung von Olefinen, Epoxiden / Dehydratisierung von Alkoholen	Ethylenglykol [30] <i>tert</i> -Amylalkohol, heterogen [50] <i>tert</i> -Butylalkohol, heterogen [8]
Polykondensation	Nylon6,6 [55]
Aldol-Reaktion	Diacetonalkohol, heterogen [73]
Dimerisierung	Diisobuten, heterogen [157]
Isomerisierung	Methylvinylcarbinylbromid/Crotylbromid [102]
Isomertrennung mit reaktivem Entrainer	m-/p-Xylen, homogen [31, 138]

## 2.2 Reaktionssystem der Hexylacetat-Synthese

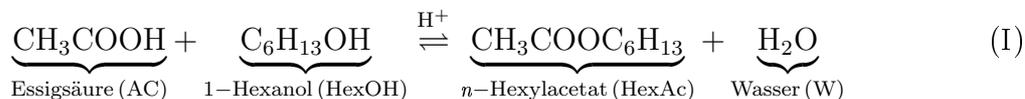
Organische Ester sind mit weltweiten Produktionsraten im multimillionen Tonnen Maßstab pro Jahr von hoher ökonomischer Bedeutung und werden in weiten Bereichen, zum Beispiel als Lösungsmittel, Weichmacher, bei der Tensid- und Polyesterproduktion sowie als Geschmacks- und Riechstoffe eingesetzt [2]. Dabei spielen die aus Karbonsäuren und Alkoholen gebildeten Ester, hier sind vor allem Ethyl- und Butylacetat zu nennen, als Lösungsmittel zum Beispiel für Zellulosenitrat oder als Verdünnungsmittel in Farben, Lacken und Beschichtungen eine große Rolle.

Im Rahmen des EU-Projekts INTINT [5] wurde die Hexylacetatbildung als Testsystem für die heterogen katalysierte Reaktivdestillation gewählt. Dieses System bietet mit seinen komplexen thermodynamischen Stoffeigenschaften und auftretenden Nebenreaktionen vieles, was in industriellen Reaktivdestillationsprozessen an Herausforderungen gegeben ist. Hexylacetat ist ein naturidentischer Aromastoff mit süß-fruchtigem, bir-

nenähnlichem Geruch und Geschmack und wird in Geschmackstoffkompositionen und Parfums eingesetzt [78]. Mit einer Weltjahresproduktion von weniger als 1000 Tonnen<sup>1</sup> ist seine ökonomische Bedeutung zwar gering, doch ist es auch gerade deswegen als Testsystem für die Untersuchung der Reaktivdestillation innerhalb einer Kooperation von zahlreichen Forschungseinrichtungen und Industrieunternehmen sehr gut geeignet.

### 2.2.1 Hauptreaktion

*n*-Hexylacetat (HexAc) wird in einer typischen gleichgewichtslimitierten Veresterungsreaktion aus 1-Hexanol (HexOH) und Essigsäure (AC) mit dem zusätzlichen Produkt Wasser (W) gebildet<sup>2</sup>:



Der vollständig reversible Additions-Eliminierungs-Mechanismus ist säurekatalysiert, wobei die nukleophile Addition des Alkohols an die protonierte Karbonsäure der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Details zum Mechanismus sind zum Beispiel bei Grob oder Vollhardt zu finden [53, 183]. Da die Autokatalyse durch die im System vorhandene Essigsäure sehr langsam ist, wird die Reaktion typischerweise mittels starker Mineralsäuren (homogen) oder stark saurer Ionenaustauscherharze (heterogen) katalysiert. Im Fall der heterogenen Katalyse ist zu beachten, dass zusätzlich zu den eigentlichen Reaktionsschritten noch Adsorptions-, Desorptions- und Stofftransportschritte kommen (siehe Abschnitt 2.4.3.2).

Tabelle 2 gibt einen Überblick über Molmasse und Siedetemperatur der Reinstoffe des Testsystems, an denen unter anderem die starke Verschiedenheit der Komponenten zu erkennen ist. Weiterhin ist an den Siedetemperaturen zu sehen, dass das Stoffsystem gut für einen Einsatz in der Reaktivdestillation geeignet ist, da die Reaktanden Essigsäure und Hexanol Mittelsieder sind und daher die Produkte Hexylacetat und Wasser als Schwerst- und Leichtestsieder destillativ gut aus einer Reaktionszone abgeführt werden können. Die große Siedetemperaturspanne zwischen den beiden Reaktanden ist aber vom reaktionstechnischen Standpunkt für die Reaktivdestillation ein Nachteil.

Die thermodynamischen Eigenschaften dieses Stoffsystems sind durch starke Nichtidealitäten in der Flüssig- und Gasphase geprägt. Wie Tabelle 3 zeigt, bilden Hexanol und Hexylacetat bei niedrigem Druck ein homogenes Azeotrop und sowohl in den binären

<sup>1</sup>Persönliche Kommunikation mit Dr. Hillers, Haarmann & Reimer GmbH, Holzminden, Deutschland.

<sup>2</sup>Im folgenden werden *n*-Hexylacetat und 1-Hexanol der Einfachheit halber als Hexylacetat und Hexanol bezeichnet.

Systemen Wasser + Hexanol und Wasser + Hexylacetat als auch im ternären System Wasser + Hexanol + Hexylacetat treten Heteroazeotrope auf. Darüber hinaus führt die Dimerisierung der Essigsäure in der Gasphase zu nichtidealem Verhalten.

**Tabelle 2:** Reinstoffeigenschaften der Komponenten im Veresterungssystem Wasser + Essigsäure + Hexanol + Hexylacetat [127].

	$M_i$ / (g/mol)	$t_i^S$ / °C (101,3 kPa)
Wasser	18,02	100,0
Essigsäure	60,05	118,1
Hexanol	102,18	157,2
Hexylacetat	144,22	171,3

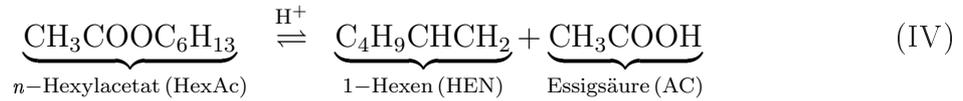
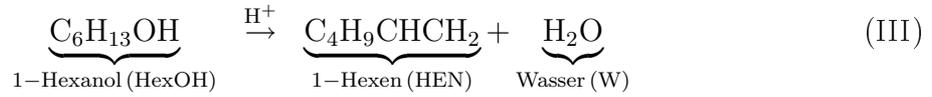
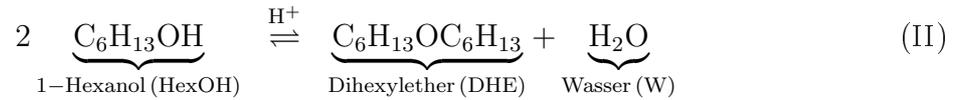
**Tabelle 3:** Azeotropdaten im Stoffsystem Wasser + Essigsäure + Hexanol + Hexylacetat (Ergebnis der Berechnung mit NRTL-Parametern dieser Arbeit, siehe Abschnitt C.1).

Art des Azeotrops	$p$ / kPa	$t$ / °C	$x_i$ / (mol/mol)		
			W	HexOH	HexAc
Homogen, binär*	30,0	122,4	–	0,901	0,099
Heterogen, binär	101,3	97,6	0,916	–	0,084
	101,3	98,0	0,928	0,072	–
Heterogen, ternär	101,3	97,4	0,909	0,035	0,056

\* Das Binärsystem Hexanol + Hexylacetat ist bei 101,3 kPa zeotrop.

### 2.2.2 Nebenreaktionen

Bei Veresterungsprozessen treten die Olefin- und die Etherbildung als typische Nebenreaktionen auf [75, 144]; im Fall von Hexylacetat sind dies die Bildung von Hexen und Dihexylether. Gemäß der Literatur [105, 183] wird Dihexylether durch Kondensationsreaktion von zwei Hexanolmolekülen gebildet (Reaktion (II)) und Hexen kann sowohl durch Wasserabspaltung aus Hexanol (Reaktion (III)) als auch durch Spaltung von Hexylacetat (Reaktion (IV)) gebildet werden. Experimente im Rahmen dieser Arbeit zeigen, dass diese Nebenreaktionen bei typischen Reaktivdestillationsbedingungen, das heißt bei Temperaturen bis 130 °C, nur unter saurer Katalyse ablaufen.



Eine wichtige Frage für die spätere Modellierung ist die nach der Reversibilität der Nebenreaktionen. Da Literaturangaben hierzu fehlen, wurde dies mittels Langzeitexperimenten in Batch-Reaktoren im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht. Dazu wurden verschiedene Startgemische – bestehend entweder aus den Reinstoffen der linken Seite oder Mischungen aus den Komponenten der rechten Seite der einzelnen Reaktionsgleichungen (II) bis (IV) – als Einwaage vorgelegt und zusammen mit Katalysator Amberlyst CSP2 (siehe Abschnitt 2.2.3) bei 120 °C über Wochen untersucht. Dabei zeigte sich zunächst, dass das Nebenreaktionssystem viel komplexer ist, als durch die Reaktionsgleichungen (II)–(IV) beschrieben, wie auch Blagov et al. [21] am Beispiel der Butylacetat-Veresterung detailliert diskutieren. So reagiert zum Beispiel 1-Hexen unter Bildung zahlreicher Isomere (unter anderem 2-Hexen, 3-Hexen, 3-Methylen-Pentan; siehe Anhang A.2) praktisch vollständig ab. Zudem bilden sich bei den langen Versuchszeiten, der hohen Temperatur und Katalysatorkonzentration sehr viele unbekanntete Komponenten – zum Beispiel wurden ausgehend von reinem Hexylacetat nach 700 Stunden bei 120 °C mehr als 50 Komponenten mit Flächenanteilen von jeweils über 0,01 gaschromatographisch registriert. Diese Komplexität des Nebenreaktionssystems macht eine präzise Aussage bezüglich der Reversibilität der Nebenreaktionen schwierig und eine quantitative Aussage zu Gleichgewichtskonstanten unmöglich. Verhältnismäßig sicher scheint aufgrund der Versuchsergebnisse, dass die Nebenreaktion (III) irreversibel ist. Dagegen gibt es starke Hinweise darauf, dass die Reaktionen (II) und (IV) reversibel sind, jedoch mit Gleichgewichtslagen weit auf der Seite der Nebenreaktionsprodukte. Im Fall der Hexen-Bildung aus Reaktion (IV) deckt sich dies mit den Ergebnissen von Sashihara und Syverson, die für den Fall der unkatalysierten Hexylacetatspaltung die molanteilbasierte Gleichgewichtskonstante in der Größenordnung von  $10^2$  bis  $10^4$  schätzen [141].

Die auftretende Nebenreaktionsproblematik ist nicht Kernthema dieser Arbeit. Daher ist die vereinfachte Betrachtung des Reaktionssystems mit den Nebenreaktionen (II)–(IV) ausreichend. Dabei werden die vier wichtigsten Hexen-Isomere (vgl. Anhang A.2) gemeinsam als Hexen betrachtet und ausgewertet. Weiterhin folgt aus den qualitati-

ven Aussagen zur Reversibilität der Reaktionen und zur Gleichgewichtslage, dass diese Nebenreaktionen praktisch als irreversibel betrachtet werden können, solange nur geringe Nebenproduktkonzentrationen vorliegen und die Reaktionen somit weit von der Gleichgewichtslage entfernt sind.

### 2.2.3 Katalysator

Die Hexylacetat-Veresterungsreaktion kann entweder homogen mittels starker anorganischer Säuren oder heterogen unter Verwendung stark saurer Ionenaustauscherharze katalysiert werden. Der Einsatz dieser Ionenaustauscherharze als fester Katalysator wurde erstmals 1946 von Sussman [170] berichtet. Seitdem wird diese Art von Katalysator in der industriellen Produktion sehr breit eingesetzt, vor allem bei Veresterungen und Veretherungen [4].

Gängige als Katalysator eingesetzte stark saure Ionenaustauscherharze sind zum Beispiel Amberlyst<sup>®1</sup> und Lewatit<sup>®2</sup>. Die Katalysatorgrundstruktur bilden Polystyrolketten, die mittels Divinylbenzolmolekülen quervernetzt sind. Der Quervernetzungsgrad entscheidet sowohl über die mechanische Stabilität der sich bildenden Polymerkügelchen als auch über die Größe der Mikroporen. Erfolgt die Polymerisation in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels, so entstehen makroporöse Harzkügelchen mit schwammähnlicher Struktur. Diese bestehen aus Konglomeraten von gelartigen, mikroporösen Mikrokügelchen, zwischen denen Makroporen vorhanden sind. Nach der Polymerisation folgt die Funktionalisierung des Harzes, d.h. die funktionellen Säuregruppen werden in der Polymermatrix verankert. Die katalytische Funktion des Ionenaustauscherharzes ergibt sich aus der Kombination von Makroporengröße für den Zu- und Abtransport von Reaktanden und der inneren Oberfläche in Verbindung mit der Anzahl der katalytisch aktiven Zentren [4]. Dabei sind vor allem die funktionellen Gruppen an den Oberflächen der Makroporen und in makroporennahen Mikroporen für die Reaktion relevant [4, 21].

In dieser Arbeit wird das hochgradig quervernetzte, makroporöse Ionenaustauscherharz Amberlyst CSP2 eingesetzt, welches über stark saure Sulfonsäuregruppen und Protonen als Gegenionen verfügt. Bei der Katalysatorauswahl wurde sichergestellt, dass dieses Ionenaustauscherharz die gewünschte katalytische Wirkung hat, jedoch war ein umfangreiches Katalysator-Screening nicht Gegenstand dieser Arbeit. Die wichtigsten Katalysatorkennzahlen sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Neben der eigentlichen Katalysatorfunktion war die Größe der Katalysatorkügelchen von etwa 1 mm ein Auswahlkriterium, denn die Maschenweite der zur Katalysatorimmobilisierung eingesetzten Packungen beträgt etwa 0,5 mm (siehe Abschnitt 2.3.1). Die Bestimmung der Konzentration der katalytischen Zentren ist Gegenstand dieser Arbeit.

<sup>1</sup>Rohm and Haas Company, Paris Cedex, Frankreich.

<sup>2</sup>Bayer AG, Leverkusen, Deutschland.

lytisch aktiven Zentren, der so genannten Kapazität  $c_{\text{Kat,tr}}^{\text{H}^+}$ , wurde gemäß DIN 54403 [6] durchgeführt und ergibt für verschiedene neue Katalysatorchargen den in Tabelle 4 angegebenen Bereich. Es ist anzumerken, dass die Kapazität zwar eine wichtige Größe zur Charakterisierung der Katalysatorfunktion ist, sie ist jedoch kein absolutes Maß dafür. Zum Beispiel bewirkt ein Verlust von 10 % aktiver Zentren einen überproportionalen Rückgang der Reaktionsleistung, wenn dieser Verlust nur die Zentren in makroporennahen Bereichen betrifft, die aber für die Reaktion besonders relevant sind [4].

**Tabelle 4:** Kenndaten des stark sauren Ionenaustauscherharzes Amberlyst CSP2 (aus Produktdatenblatt (<sup>†</sup>), von Mazotti et al. (<sup>‡</sup>) [107], von Moritz (<sup>\*</sup>) [109] oder Messungen dieser Arbeit (<sup>\*</sup>)).

$c_{\text{Kat,tr}}^{\text{H}^+} / (\text{mmol}_{\text{H}^+} / \text{g}_{\text{Kat,tr}})$	4,4 - 4,7 <sup>*</sup>
$d_{\text{Kat,W}} / \text{mm}$	0,8 - 1,0 <sup>†</sup>
$d_{\text{p}} / \text{nm}$	24 <sup>†</sup>
$A_{\text{spez,Kat,tr}} / (\text{m}^2 / \text{g}_{\text{Kat,tr}})$	50 <sup>†</sup>
$\rho_{\text{Kat,tr}}^{\text{S}} / (\text{g}_{\text{Kat,tr}} / \text{ml}_{\text{Kat-Schüttung,tr}})$	0,60 <sup>*,†</sup>
$\rho_{\text{Polymer}} / (\text{g}_{\text{Kat,tr}} / \text{ml}_{\text{Polymer}})$	1,41 <sup>‡</sup>
$\varepsilon_{\text{P,Kat,tr}} / (\text{ml}_{\text{Porenvolumen}} / \text{g}_{\text{Kat,tr}})$	0,4 <sup>†</sup>
$\varepsilon_{\text{P,Kat}}^{\text{S}} / (\text{ml}_{\text{Zwischenraum}} / \text{ml}_{\text{Kat-Schüttung}})$	0,36 <sup>*</sup>

Wie anhand der Quellungsdaten in Tabelle 5 zu sehen, quillt das Polymer in Flüssigkeiten sehr stark im Vergleich zum Trockenvolumen, und das Ausmaß der Quellung ist komponentenspezifisch. Die Quellung ist sehr wichtig, da sie die Porengröße beeinflusst und damit den diffusiven Stofftransport der Reaktanden zu den katalytisch aktiven Stellen und den Abtransport der Reaktionsprodukte erleichtert. Die Selektivität der Quellung ist durch die starken elektrischen Felder der funktionellen Gruppen bedingt. Der Katalysator hat eine hohe Affinität zum kleinen, hochpolaren, Wasserstoffbrücken bildenden Wasser und eine geringe bezüglich des großen, relativ unpolaren Hexylacetats. Die Quellung ist folglich abhängig von der den Katalysator umgebenden Bulkphasenzusammensetzung und führt zu Konzentrationen in der Nähe der katalytisch aktiven Zentren, die sich deutlich von denen im Bulk unterscheiden können. In letzter Konsequenz machen diese Eigenschaften den Katalysator zu einem komplexen System, dessen Eigenschaften sich dynamisch mit der umgebenden Bulkphasenzusammensetzung und Temperatur ändern.

In Bezug auf die Katalysatorhandhabung sind mehrere Aspekte wichtig. So ist der Einsatzbereich des Katalysators auf Temperaturen bis etwa 120 °C beschränkt, da es bei höheren Temperaturen zu zunehmender Abspaltung funktioneller Gruppen und damit irreversibler Deaktivierung kommt. Weiterhin ist es wichtig, den Eintrag von Metallionen zu vermeiden, da sonst die katalytisch aktiven Protonen (reversibel) ausgetauscht

**Tabelle 5:** Quellungseigenschaften von Amberlyst CSP2 in verschiedenen Reinstoffen (Messungen dieser Arbeit (\*); Berechnung gemäß Anhang C.4 (†)).

	W	AC	HexOH	HexAc
$\varepsilon_{\text{Quell,Kat},i} / (\text{ml}_{\text{Kat,gequollen},i} / \text{ml}_{\text{Kat-Schüttung,tr}})^*$	1,62	1,40	1,58	1,33
$m_i^{\text{ads}} / m_{\text{Kat,tr}} / (\text{g}_{\text{adsorbierte Spezies}} / \text{g}_{\text{Kat,tr}})^{\dagger}$	1,08	0,88	0,85	0,66

werden und damit der Katalysator deaktiviert wird. In diesem Zusammenhang ist das Thema Korrosion von großer Wichtigkeit. Da der Katalysator über Sulfonsäuregruppen verfügt, die eine den Mineralsäuren ähnliche Säurestärke haben, kann es an den Kontaktstellen zwischen Katalysatorkugeln und zum Beispiel einer Reaktorwand zu Spaltkorrosion und damit infolge der freiwerdenden Metallionen zu Katalysatordeaktivierung kommen.

Die akkurate Bestimmung der in den Experimenten eingesetzten Katalysatormenge ist sehr wichtig. Der typische Anlieferungszustand des Katalysators ist die wasserfeuchte Form. Die entsprechende feuchte Masse ist wegen des stark variierenden Feuchtegrades ein ungeeignetes Maß. Damit bleibt entweder der Bezug auf die trockene Katalysatormasse oder auf eine definierte Quellungsform, zum Beispiel das wassergequollene Volumen. Der Bezug auf das Volumen der dichtesten Schüttung des in Wasser gequollenen und vollständig von Wasser überdeckten Katalysators hat den Nachteil, dass dieses Volumen relativ aufwändig zu bestimmen ist (speziell wenn der Katalysator zuvor noch in die wassergequollene Form überführt werden muss). Außerdem hat sich bei den Experimenten dieser Arbeit gezeigt, dass der Katalysator unter Temperatur und Reaktionseinfluss irreversibel in der Größenordnung von 10 % quillt, so dass sich das Volumen vor und nach Katalysatornutzung unterscheidet. Im Fall des Bezugs auf die trockene Katalysatormasse ist nur das Verhältnis zwischen feuchter und trockener Masse repräsentativ für die Katalysatorcharge zum aktuellen Zeitpunkt zu bestimmen. Daher ist der Bezug auf die trockene Katalysatormasse dem Volumenbezug vorzuziehen.

### 2.2.4 Graphische Darstellung der Zusammensetzung des reaktiven Vierstoffgemischs

Für die Versuchsplanung und -auswertung oder die Prozessbeurteilung ist die graphische Darstellung der Gemischzusammensetzung sehr wichtig. Im gegebenen Fall der Veresterungs-Hauptreaktion (Reaktion <I>) liegt – wenn Nebenreaktionen vernachlässigt werden können – ein 4-Komponenten-Stoffsystem mit drei unabhängigen Konzentrationen vor, welches demnach dreidimensional in Form eines Tetraeders visualisierbar ist. Nachteilig ist dabei sowohl, dass zweidimensionale Projektionen des dreidimensio-

nalen Raumes unübersichtlich sein können, als auch, dass die Darstellung einer weiteren physikalischen oder chemischen Größe im Konzentrationsgebiet nicht möglich ist, da dies eine vierte Dimension erfordern würde.

Der Schlüssel zur Dimensionsreduktion liegt in der Ausnutzung stöchiometrischer Zusammenhänge, was pro Reaktion die Zahl der Freiheitsgrade um einen reduziert. Barbosa und Doherty präsentieren ausgehend von dieser Grundidee eine Koordinatentransformation, die zur angesprochenen Dimensionsreduktion führt [14]. Ung und Doherty entwickeln diese Transformation weiter [179]. Als Resultat ergibt sich für eine einzelne Reaktion in Abwesenheit von inerten Komponenten der transformierte Molanteil  $X_i$  zu

$$X_i = \frac{\nu_k x_i - \nu_i x_k}{\nu_k - \nu_t x_k} \quad \text{für } i = 1 \dots N; \quad i \neq k \quad (1)$$

$k$  ist im betrachteten Fall eine frei wählbare Bezugskomponente und  $\nu_t$  die Summe der stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$  ( $\nu_i < 0$ : Edukte;  $\nu_i > 0$ : Produkte). Die transformierten neuen Variablen entsprechen einer Projektion des realen Molanteils entlang der Stöchiometrielinie unter der Bedingung, dass der Molanteil der Komponente  $k$  Null wird [42]. Sie zeichnen sich durch zahlreiche positive Eigenschaften aus, wie zum Beispiel die Invarianz gegenüber dem Reaktionsfortschritt, die Erfüllung der Summationsbedingung oder die im Vergleich zu nichtreagierenden Mischungen identische Formulierung der Azeotropbedingungen. Mit diesen Variablen ist es zum Beispiel beim Prozessdesign möglich, die Reaktivdestillation wie die gewöhnliche Destillation zu beschreiben [20]. Nachteilig ist nur, dass die Zahlenwerte der transformierten Molanteile auch negative Werte annehmen können und somit einen Teil ihrer direkten physikalischen Interpretierbarkeit verlieren.

Die physikalische Interpretierbarkeit der transformierten Koordinaten kann aber durch zusätzliche Bedingungen bei der Wahl der Referenzkomponente  $k$  erreicht werden:

- Festlegung der Reaktionsrichtung, das heißt, unter Beachtung der Reaktionsgleichgewichtslage, die Bestimmung welches die Edukte und welches die Produkte der Reaktion sind.
- Wahl der Referenzkomponente  $k$  aus der Menge der Produktkomponenten und zwar so, dass bei Durchführung der Koordinatentransformation keine negativen transformierten Molanteile resultieren.

Diese Bedingungen werden nun auf die molzahlerhaltende Hexylacetatreaktion ( $\nu_t = 0$ ) angewendet. Die betrachtete (für diese Arbeit relevante) Reaktionsrichtung ist die der Veresterung (nicht die Hydrolyse), das heißt, dass die zu transformierende Zusammensetzung aus der Reaktion der Edukte Essigsäure und Hexanol zu den Produkten Hexylacetat und Wasser gebildet werden kann. Als Referenzkomponente  $k$  wird das Produkt

Hexylacetat oder Wasser ausgewählt ( $\nu_k = +1$ ), je nachdem welches mit kleinerem Molanteil vorliegt. Damit ergibt sich aus Gleichung (1) die Transformationsvorschrift:

$$X_i^* = x_i - \nu_i \cdot x_k \quad \text{für } i = 1 \dots N, \quad i \neq k, \quad k = \text{W, HexAc} \quad \text{mit } x_k \stackrel{!}{=} \min \quad (2)$$

Der so transformierte Molanteil wird zur eindeutigen Unterscheidung von der Definition nach Ung und Doherty (Gleichung (1)) mit  $X_i^*$  bezeichnet, um auf die Unterschiede bei der Wahl der Referenzkomponente  $k$  hinzuweisen. Wird die Transformation gemäß Gleichung (2) durchgeführt, so ergibt sich je nach zu transformierender Zusammensetzung  $\underline{x}$  ein Vektor der transformierten Molanteile  $\underline{X}^*$  entweder im Ternärgemisch Essigsäure + Hexanol + Hexylacetat (Produkt Wasser als Referenzkomponente  $k$ ) oder im Ternärgemisch Wasser + Essigsäure + Hexanol (Produkt Hexylacetat als Referenzkomponente  $k$ ). Die resultierenden ternären Gemische können in Dreiecksdiagrammen dargestellt werden, denen die Binärseite Essigsäure + Hexanol gemein ist, so dass die beiden Dreiecksdiagramme an dieser Seite zusammengefügt werden können (siehe zum Beispiel Kapitel 3.2.2).

Der Vorteil der Darstellung mit  $X_i^*$  gemäß Gleichung (2) liegt in der Interpretierbarkeit der resultierenden transformierten Molanteile. Zum einen nehmen diese nun nur Werte zwischen 0 und 1 an, und zum anderen entspricht die transformierte Zusammensetzung  $\underline{X}^*$  genau dem binären oder ternären Startgemisch, von dem aus nach einem bestimmten Reaktionsfortschritt die ursprüngliche Zusammensetzung  $\underline{x}$  durchlaufen werden würde. Dieser Vorteil kann zum Beispiel sehr gut bei der Darstellung der Planung von Reaktionskinetik- oder -gleichgewichtsexperimenten ausgenutzt werden.

## 2.3 Reaktivdestillationspackungen

### 2.3.1 Allgemein

Die Anforderungen an das Design von Packungen für die heterogen katalysierte Reaktivdestillation sind hoch, denn sowohl die für die Reaktion als auch die für die Stofftrennung notwendigen Bedingungen sind zu gewährleisten. Zum einen muss der Katalysator immobilisiert werden und gleichzeitig muss sichergestellt sein, dass die Flüssigphase den Katalysator möglichst vollständig benetzt und überströmt. Außerdem muss genügend Raum für die Dampfphase vorhanden sein, um ein Fluten der Kolonne zu verhindern. Darüber hinaus ist es notwendig, einen guten Kontakt mit großer Phasengrenzfläche zwischen Gas- und Flüssigphase herzustellen, um die Stofftransportanforderungen zu erfüllen. Weiterhin ist eine intensive Quervermischung zwischen den verschiedenen die Packung durchlaufenden Flüssigkeitsteilströmen erstrebenswert.

Bezüglich der Einbringung des Katalysators gibt es zwei grundsätzliche Varianten, einerseits die Immobilisierung der Katalysatorpartikel innerhalb von Drahtgewebestrukturen und andererseits das Coating des Katalysators direkt auf die Packungsstruktur. Hoffmann et al. [71] verwenden zylindrische Füllkörper, die entweder direkt aus katalytisch aktivem Material gefertigt oder mit Katalysator beschichtet (so genannte CVT-Ringe) werden. Im Fall von Bodenkolonnen werden katalysatorgefüllte Drahtgewebekörper entweder direkt im Ablaufschacht [28] (was aber zu einer weitgehenden Trennung von Reaktions- und Stofftrennfunktion führt) oder entlang des Flüssigkeitsströmungswegs auf den Böden [77] platziert. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von katalytischen Packungen, die aus zweckmäßig angeordneten, katalysatorgefüllten Drahtgewebestrukturen und offenen Kanälen bestehen. Zwei wichtige Vertreter dieser Art von Packungen sind die von Smith entwickelten so genannten Bales [154] und strukturierte, sandwichartige Drahtgewebepackungen, die von Stringaro sowie von Gelbein und Buchholz patentiert wurden [45, 165].

In dieser Arbeit werden zwei Varianten der strukturierten Sandwich-Drahtgewebepackungen verwendet, nämlich Katapak<sup>®</sup>-S<sup>1</sup> und Multipak<sup>®</sup>-II<sup>2</sup> [51, 58]. Aufnahmen beider Packungstypen sind in Abbildung 1 zu sehen. Beide Packungen zeichnen sich durch klar definierte Katalysatorstrukturen in Verbindung mit offenen Dampf-Strömungskanälen und guten Dampf-Flüssigkeit-Stofftransportbedingungen aus, unterscheiden sich aber trotzdem grundsätzlich in ihrer Struktur.

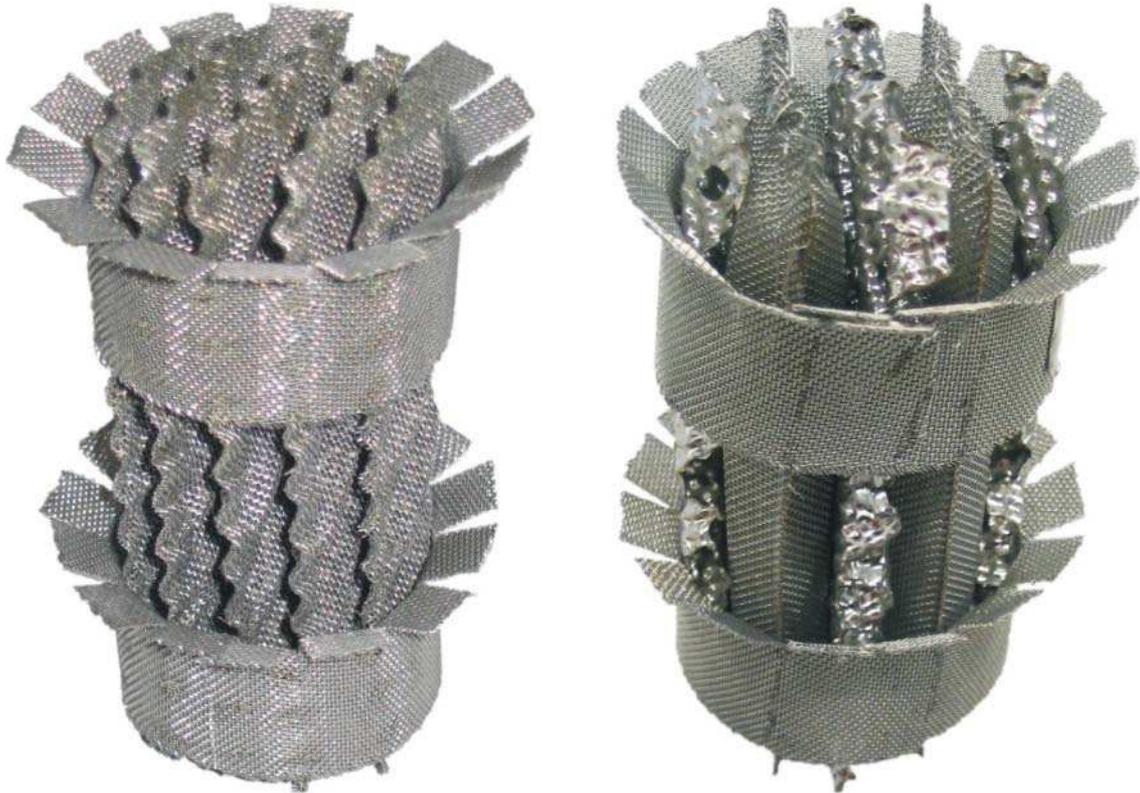
Die Packung vom Typ Sulzer Katapak-S besteht aus parallel angeordneten Gewebetaschen mit katalysatorgefüllter Kreuzkanalstruktur. Diese Packungsstrukturierung bietet ähnlich einer gewöhnlichen strukturierten Packung eine große Oberfläche für den Stofftransport zwischen dem Dampf, der in den freien Kanälen strömt, und der Flüssigkeit, die in den Katalysator-Kreuzkanälen reagiert. Die Kreuzkanalstruktur führt insbesondere auch zu sehr guter Radialverteilung und Quervermischung der Flüssigkeit [56, 66]. Nachteilig sind der relativ kleine installierbare Katalysatorvolumenanteil von typischerweise 10 – 30 % und die vergleichsweise aufwändige Herstellung der Packungen.

Bei der Packung vom Typ Montz Multipak-II werden Reaktions- und Stofftrennbereich im Vergleich zur Katapak-S klarer getrennt. Dies führt zu einem Aufbau aus alternierenden Schichten vollständig katalysatorgefüllter, quaderförmiger, unstrukturierter Gewebetaschen für die Reaktion und klassischer strukturierter Bleche für die Unterstützung des Dampf-Flüssigkeit-Stofftransports. Vorteilhaft in diesem Fall sind die hohe Flexibilität bezüglich der installierbaren Katalysatormenge und Stoffaustauschfläche. Andererseits läuft bei dieser Packung immer ein Teilstrom auf den Stofftrennblechen ab, der –

---

<sup>1</sup>Produkt von Sulzer Chemtech Ltd, Winterthur, Schweiz.

<sup>2</sup>Produkt von Julius Montz GmbH, Hilden, Deutschland. Heutzutage vertrieben von Sulzer Chemtech, Winterthur, Schweiz unter dem Namen Katapak-SP.



**Abbildung 1:** Reaktivdestillationspackungen Sulzer Katapak-S, Labor (links) und Montz Multipak-II, Labor (rechts).

je nach Güte der Quervermischung an den Kontaktstellen zu den Katalysatortaschen – den Katalysator gering nutzt.

Diese beiden Packungstypen wurden im Rahmen dieser Arbeit in verschiedenen Maßstäben und Varianten eingesetzt; Details dazu sind in Abschnitt 5.1 zu finden. Über die geometrische Charakterisierung hinaus ist die Kenntnis der Packungseigenschaften für die Parametrierung der Modelle zur Prozesssimulation nötig. Dazu gehören insbesondere Angaben zum NTSM-Wert, Druckverlust, Hold-up, Stofftransportkorrelationen für die Gas- und Flüssigkeitsseite und zur Verweilzeitverteilung. All diese Größen wurden von Partner innerhalb des EU-Projekts INTINT [5] gemessen und stehen zur Verfügung. Wo notwendig, wird auf diese Datenbasis detaillierter eingegangen; Details zu den Messungen sind jedoch nicht Bestandteil dieser Arbeit.

### 2.3.2 Fluiddynamik

Wie die geschilderten allgemeinen Anforderungen an Reaktivdestillationspackungen und die Details zu den beiden eingesetzten Packungstypen zeigen, ist die Fluiddynamik ein wichtiger Baustein für ein tieferes Verständnis der in den Packungen ablaufenden Vor-

gänge und damit für deren optimalen Einsatz. Daher werden in diesem Abschnitt die Grundlagen für die makroskopische Beschreibung der Fluidodynamik bereitgestellt. Die Betrachtung der Fluidodynamik konzentriert sich auf die Flüssigphase, da die katalytische Reaktion nur dort maßgeblich stattfindet und da die Strömung der Gasphase in den offenen Kanälen die Strömung der Flüssigphase nur gering beeinflusst [114]. Weiterhin ist vor dem Hintergrund der Ziele dieser Arbeit eine detaillierte Modellierung der Fluidodynamik mit axialen Dispersionsmodellen [33, 171], die zum Beispiel bei der Beschreibung von Rieselbettreaktoren [116] und auch schon bei der rigorosen Simulation der Reaktivdestillation [118] eingesetzt werden, nicht notwendig. Dies gilt insbesondere auch für die rigorose CFD-Simulation der Strömung in Reaktivdestillationspackungen, für die zwar erste Ansätze unternommen werden [88], die aber aufgrund der extremen Komplexität bisher kaum praktisch nutzbar ist.

### 2.3.2.1 Grundlegende Zusammenhänge

Startpunkt der Überlegungen zur Fluidodynamik in Reaktivdestillationspackungen ist die Identifikation der wichtigsten Einflussfaktoren. Aufgrund der Ausführungen in Abschnitt 2.3.1, aus Anschauung der verwendeten Reaktivdestillationspackungen (siehe Abbildung 1) und aus Erfahrungen dieser Arbeit sind dies:

- **Bypass:** Nur ein Teil der Flüssigkeit fließt – begünstigt durch Kapillarkräfte – durch die katalysatorgefüllten Taschen oder Kanäle. Aufgrund des Ablaufens von Flüssigkeit auf der Drahtgewebestruktur, die den Katalysator umschließt, oder auf Stofftrennblechen wie bei der Multipak-II wird aber ein nennenswerter Anteil des Gesamtflüssigkeitsstroms als Bypass am Katalysator vorbeifließen.
- **Katalysatorausnutzung:** Die Flüssigkeit, die schwerkraftgetrieben von oben nach unten über die Packungen rieselt, wird – abhängig von Flüssigkeitsbelastung und -verteilung – nicht den gesamten zur Verfügung stehenden Katalysator aktiv durchströmen. Das heißt, dass es Katalysatorvolumina (so genannte stagnante Zonen) gibt, in denen sich zwar Flüssigkeit aufgrund der Kapillarwirkung der Katalysatorkügelchen befindet, diese jedoch ausschließlich in diffusivem Stoffaustausch mit der strömenden Bulkphase ist. Somit ist ein Anteil des Katalysators praktisch ungenutzt.
- **Quervermischung:** Zwischen dem Bypassstrom und der Flüssigkeit, die durch den Katalysator fließt, gibt es eine gewisse Vermischung, zum Beispiel an Umlenkungsstellen, Stossstellen von Packungen oder an Kontaktstellen zwischen parallelen Packungslagen.

- **Volumenstrom:** Allgemein betrachtet sind Bypass, Katalysatorausnutzung und Quervermischung abhängig vom Volumenstrom der Flüssigkeit, die durch die Packung strömt.

Getrieben von diesen grundsätzlichen Überlegungen ergibt sich ein reaktionstechnisches Ersatzmodell der Flüssigkeitsströmung in einer Katalysatorpackung, wie es in Abbildung 2 dargestellt ist. Demnach lässt sich eine Reaktivdestillationspackung vereinfacht als Kombination hintereinander geschalteter, identischer Einzelbausteine verstehen, die durch den Bypassanteil  $\varepsilon_{BP}$  (am Katalysator vorbeifließender Volumenstrom bezogen auf den Gesamtvolumenstrom der Flüssigkeit) und den Katalysatorausnutzungsanteil  $\varepsilon_{Kat,Nutz}$  (von der Bulkströmung aktiv durchströmte Katalysatorschüttung bezogen auf das Gesamtvolumen der Katalysatorschüttung) charakterisiert werden. Der dritte wichtige Parameter ist die Anzahl der Einzelbausteine pro Meter Packungslänge. Da die mehr oder weniger kontinuierliche Quervermischung hier nur diskret über Stellen vollständiger Vermischung erfasst wird, entspricht die Quervermischungsintensität  $Q$

$$Q = \frac{\text{Anzahl der Quervermischungen}}{\text{Packungslänge}} \quad (3)$$

genau der Zahl der Einzelbausteine pro Packungslänge. Der Volumenstrom  $\dot{V}_L$  ist der vierte und wichtigste Parameter, da alle anderen Parameter von ihm abhängig sein können. Anstelle des Volumenstroms wird die durch die Packung und damit die Kolonne strömende Flüssigkeitsmenge besser über die Flüssigkeitsbelastung  $w_L$  charakterisiert, die dem auf die Leerrohrquerschnittsfläche  $A_{Rohr}$  bezogenen Volumenstrom entspricht:

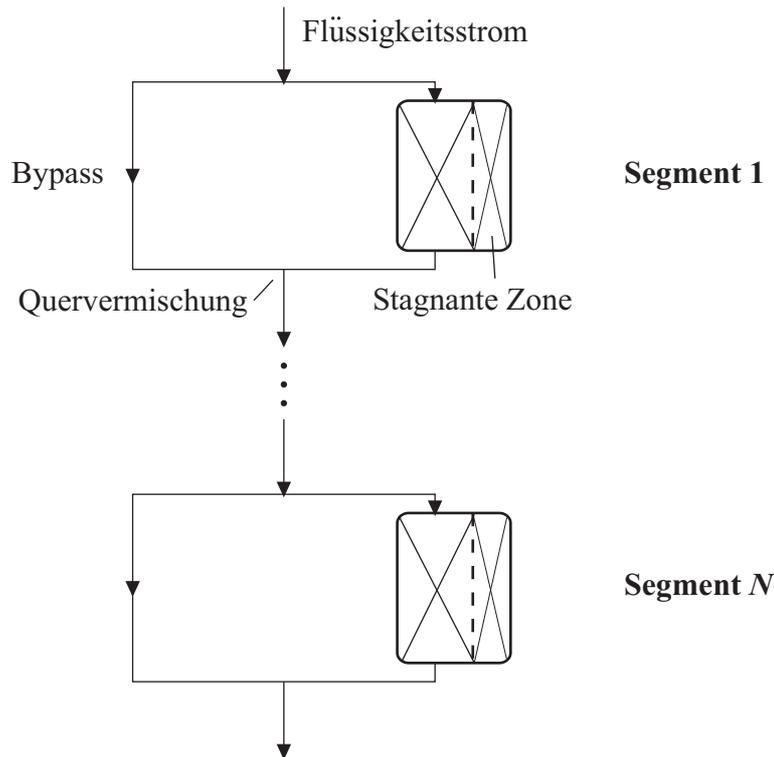
$$w_L = \frac{\dot{V}_L}{A_{Rohr}} \quad (4)$$

Mit dem Ziel einer direkten graphischen Vergleichbarkeit von Ergebnissen unterschiedlicher Reaktoren, die sich insbesondere durch verschiedene Katalysatorvolumenanteile unterscheiden, ist es häufig sinnvoll, den Flüssigkeitsvolumenstrom  $\dot{V}_L$  auf die von der Katalysatorschüttung bedeckte Querschnittsfläche  $A_{Kat}$  zu beziehen:

$$w_{L,Kat,id} = \frac{\dot{V}_L}{A_{Kat}} \quad (5)$$

Die katalysatorbezogene Flüssigkeitsbelastung  $w_{L,Kat,id}$  geht von dem idealen Fall aus, dass die gesamte Flüssigkeit  $\dot{V}_L$  durch die Katalysatorschüttung fließt ( $\varepsilon_{BP} = 0$ ).

Unter der Annahme, dass der Katalysator gleichmäßig über der Packungshöhe verteilt ist, entspricht der Katalysatorquerschnittsflächenanteil  $A_{Kat}/A_{Rohr}$  dem Katalysatorschüttungsvolumenanteil  $\varepsilon_{Kat,Vol} = V_{Kat}/V_{Rohr}$ . Damit ergibt sich folgender Zusammen-



**Abbildung 2:** Ersatzmodell zur reaktionstechnischen Beschreibung der Fluidynamik in Reaktivdestillationspackungen.

hang zwischen den beiden Flüssigkeitsbelastungen  $w_L$  und  $w_{L,Kat,id}$ :

$$w_{L,Kat,id} = \frac{w_L}{\varepsilon_{Kat,Vol}} \quad (6)$$

Da in der Realität ein Bypassstrom auftritt, muss dieser bei der Berechnung der tatsächlichen Katalysatorbelastung berücksichtigt werden. Dies geschieht, indem in Gleichung (5) anstelle des gesamten Volumenstrom  $\dot{V}_L$  der um den Bypassanteil  $\varepsilon_{BP}$  korrigierte Volumenstrom eingesetzt wird. Entsprechend den Überlegungen von Gleichung (6) ergibt sich damit der folgende Zusammenhang zwischen der realen Katalysatorbelastung  $w_{L,Kat}$  und der Kolonnenflüssigkeitsbelastung  $w_L$ :

$$w_{L,Kat} = w_L \cdot \frac{1 - \varepsilon_{BP}}{\varepsilon_{Kat,Vol}} \quad (7)$$

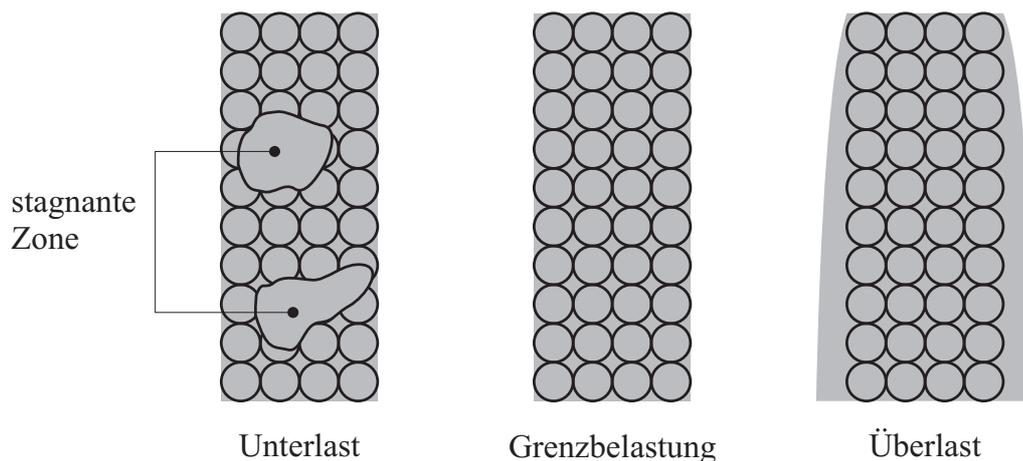
### 2.3.2.2 Strömungsregime und Grenzbelastung

Wird bei der Reaktivdestillation die Fluidynamik einer strukturierten katalytischen Packung von der Gasseite her betrachtet, so entsprechen die Verhältnisse denen einer gewöhnlichen Destillation – der Dampf strömt von der Flüssigkeit weitgehend unbe-

einflusst durch die offenen Kanäle und an der Oberfläche der Packungsstruktur findet der destillative Stoffaustausch mit der Flüssigphase statt. Auf der Flüssigkeitsseite rieselt Flüssigkeit aufgrund von Kapillarkräften des Katalysators und der Gewebestruktur innerhalb der katalysatorgefüllten Kanäle (ähnlich einer Strömung in einem katalysatorgefüllten Rohr), oder im Bypass. In Abhängigkeit von der katalysatorbezogenen Flüssigkeitsbelastung  $w_{L,Kat}$  können nach Moritz und Hasse [114] drei unterschiedliche Strömungsregime in einem solchen katalysatorgefüllten Kanal beobachtet werden, siehe Abbildung 3:

- Unterlast,  $w_{L,Kat} < w_{L,Kat}^*$ : Ist die reale katalysatorbezogene Flüssigkeitsbelastung  $w_{L,Kat}$  kleiner als die Grenzbelastung  $w_{L,Kat}^*$ , so strömt dieser Flüssigkeitsstrom vollständig durch die katalysatorgefüllten Kanäle und wird durch Kapillarkräfte innerhalb der Kanäle gehalten. Solange jedoch der Flüssigkeitsstrom so vergleichsweise klein ist, wird nicht die gesamte Katalysatorschüttung gleichmäßig von Flüssigkeit durchströmt. Es treten daher so genannte stagnante Zonen auf, die zwar aufgrund der Kapillarkräfte mit Flüssigkeit gefüllt sind, jedoch nur über Diffusion mit der Hauptströmung verbunden sind. Diese Zonen hoher Verweilzeit führen zu schlechter Katalysatorausnutzung im Sinne der Hauptreaktion und können insbesondere für Nebenreaktionen verantwortlich sein.
- Grenzbelastung,  $w_{L,Kat} = w_{L,Kat}^*$ : Wird ausgehend vom Unterlast-Bereich die reale katalysatorbezogene Flüssigkeitsbelastung  $w_{L,Kat}$  erhöht, so wird bei der so genannten Grenzbelastung  $w_{L,Kat}^*$  der Punkt erreicht, an dem der gesamte Katalysator kanal flüssigkeitsdurchströmt ist, während die Kapillarkräfte immer noch die Flüssigkeit an seitlichem Austreten hindern. Stagnante Zonen sind keine mehr vorhanden, der Katalysator wird vollständig ausgenutzt. ( $\varepsilon_{Kat,Nutz} = 1$ ).
- Überlast,  $w_{L,Kat} > w_{L,Kat}^*$ : Bei Erhöhung der realen katalysatorbezogenen Flüssigkeitsbelastung  $w_{L,Kat}$  über die Grenzbelastung  $w_{L,Kat}^*$  hinaus, kann das Katalysatorbett aufgrund des Druckverlusts nicht mehr die gesamte Flüssigkeitsmenge aufnehmen. Die überschüssige Flüssigkeit läuft dann außen am Katalysator kanal als Bypass ab. Durch die Katalysatorschüttung fließt der der Grenzbelastung entsprechende Flüssigkeitsstrom, unabhängig von der aktuellen Flüssigkeitsbelastung.

Die Grenzbelastung  $w_{L,Kat}^*$  eines um den Winkel  $\alpha$  gegen die Vertikale geneigten Katalysator kanals kann anhand eines Kräftegleichgewichts zwischen der Gewichtskraft der Flüssigkeit als treibender Kraft der Durchströmung und der Widerstandskraft der Katalysator kugelschüttung gegen die Durchströmung berechnet werden. Die vollständige Herleitung, ähnlich der von Moritz und Hasse [114], ist in Anhang C.5 gegeben. Die Umrechnung zwischen der katalysatorbezogenen Grenzbelastung  $w_{L,Kat}^*$  und der Kolonnengrenzbelastung  $w_L^*$  erfolgt gemäß Gleichung (7), in Abhängigkeit vom Bypassanteil.



**Abbildung 3:** Strömungsregime bei der Durchströmung eines katalysatorgefüllten Kanals einer Reaktivdestillationspackung in Abhängigkeit von der realen katalysatorbezogenen Flüssigkeitsbelastung [114].

Dabei ist anzumerken, dass Bypass unbekanntes Ausmaßes – zum Beispiel durch nicht-ideale Flüssigkeitsverteilung – auch unterhalb der Grenzbelastung auftreten kann.

## 2.4 Modellierung der Stoffeigenschaften

Die Güte der Stoffdaten ist essenziell für jegliche Simulation, wie zum Beispiel auch Taylor und Krishna in ihrer Review herausstellen [173]. Dies beginnt bei den Reinstoffeigenschaften, geht über die thermodynamischen Gemischeigenschaften, wie die Beschreibung von Dampf-Flüssigkeit- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten (VLE und LLE), und endet bei den charakteristischen Eigenschaften chemischer Reaktionen. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein hoher Aufwand zur Bereitstellung einer umfassend geprüften, hochwertigen Datenbasis getrieben, um bei der Beurteilung der späteren Simulationsergebnisse Fehler von dieser Seite her auszuschließen.

Wie schon in Kapitel 2.2 eingeführt, weist das Veresterungssystem Wasser + Essigsäure + Hexanol + Hexylacetat starke Nichtidealitäten sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase auf. Bezüglich der Gasphase ist die Dimerisierung der Essigsäure zu nennen. In der Flüssigphase kommt es in einem weiten Konzentrationsbereich zu einem Flüssig-Flüssig-Phasenzerrfall. Ferner liegen homogene und heterogene Azeotrope vor (vgl. Tabelle 3). Die (heterogen katalysierte) chemische Reaktion findet in relevantem Ausmaß nur in der Flüssigphase statt und ist in der Gasphase vernachlässigbar.

Die Beschreibung der Phasengleichgewichte ist ein zentrales Thema in diesem Abschnitt. In der Reaktivdestillationskolonne ist mit Dampf-, Flüssig- und fester Katalysator-

phase ein Dreiphasensystem gegeben. Dementsprechend muss das Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht und je nach Modellierungstiefe auch die Fest-Flüssig-Phasengrenze beschrieben werden. Zusätzliche simultane Flüssig-Flüssig-Phasentrennung tritt unter normalen Betriebsbedingungen in den hier betrachteten Reaktivdestillationskolonnen nicht auf, da Wasser als Leichtestsieder typischerweise nur in sehr geringen Konzentrationen in der Flüssigphase vorhanden ist und sich stattdessen überwiegend in der Gasphase aufhält. Die Modellierung des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts ist nur wichtig für die Beschreibung des Phasenzерfalls nach Kondensation des Brüdenstroms, der in einem extra Dekanter ausgenutzt wird (siehe Abschnitt 5.1).

Die chemische Reaktion von Hexanol und Essigsäure zu Hexylacetat und Wasser ist in der Literatur bisher nicht untersucht worden. Dementsprechend müssen für die Flüssigphasenreaktion das chemische Gleichgewicht sowie die durch Essigsäure autokatalysierte und die heterogen katalysierte Reaktionskinetik untersucht und modelliert werden.

Reinstoffeigenschaften (Molmasse, kritische Daten, Normalsiedepunktswerten, Dampfdruck, Verdampfungsenthalpie, Wärmekapazität, Dichte, Viskosität, Wärmeleitfähigkeit) und Diffusionskoeffizienten vervollständigen die physikalisch-chemische Stoffdatenbasis. Bis auf den Dampfdruck, der für einzelne Komponenten in dieser Arbeit extra vermessen wurde, entstammen alle verwendeten Daten, Korrelationen und Parameter einer Stoffdatenrecherche verschiedener Partner im Rahmen des EU-Projekts INTINT [63]. Diese Daten wurden kritisch anhand der Literatur [7, 24, 52, 101, 130, 152, 180] überprüft und können diesen Quellen vollständig entnommen werden.

## 2.4.1 Phasengleichgewicht

### 2.4.1.1 Dampf-Flüssigkeit- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht

Thermodynamisches Gleichgewicht zwischen zwei Phasen (') und (") herrscht, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

$$\text{Mechanisches Gleichgewicht: } p' = p'' \quad (8)$$

$$\text{Thermisches Gleichgewicht: } T' = T'' \quad (9)$$

$$\text{Stoffliches Gleichgewicht: } \mu'_i = \mu''_i \quad \text{für } i = 1 \dots N \quad (10)$$

Für das betrachtete Stoffsystem ist es im relevanten Zustandsbereich zweckmäßig, das chemische Potenzial einer Komponente in der Flüssigphase  $\mu'_i$  nach Raoult auf die reine Flüssigkeit bei Druck  $p$  und Temperatur  $T$  der Mischung zu normieren:

$$\mu'_i(T, p, \underline{x}) = \mu_i^{\text{rein,liq}}(T, p) + RT \cdot \ln(x_i \gamma_i(T, p, \underline{x})) \quad \text{mit} \quad \lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad (11)$$

Darin ist  $\gamma_i(T, p, \underline{x})$  der Aktivitätskoeffizient normiert nach Raoult, der die Abweichung von einer idealen flüssigen Mischung beschreibt. Der Aktivitätskoeffizient ist allgemein eine Funktion von Temperatur  $T$ , Druck  $p$  und Zusammensetzung der Flüssigphase  $\underline{x}$ . Im Rahmen dieser Arbeit wird die Druckabhängigkeit von Zustandsgrößen der flüssigen Phase im Allgemeinen und damit des chemischen Potentials und des Aktivitätskoeffizienten im Speziellen vernachlässigt. Dies ist aufgrund des verfahrenstechnisch relevanten Druckbereichs gerechtfertigt. Aktivitätskoeffizienten werden mit Hilfe von Modellen der Gibbsschen Exzessenthalpie  $G^E$  berechnet, wozu in dieser Arbeit das NRTL-Modell verwendet wird [137]. Details dazu sind in Anhang C.1 zu finden.

Die Normierung der Gasphase erfolgt über den Zustand des reinen idealen Gases bei Systemtemperatur  $T$  und Referenzdruck  $p^\ominus$

$$\mu_i''(T, p, \underline{y}) = \mu_i^{\text{rein, id. gas}}(T, p^\ominus) + RT \cdot \ln(y_i \varphi_i(T, p, \underline{y})) \quad \text{mit} \quad \lim_{p \rightarrow 0} \varphi_i = 1 \quad (12)$$

Der Fugazitätskoeffizient  $\varphi_i(T, p, \underline{y})$ , welcher die Abweichung der Realgasmischung vom Zustand des idealen Gases beschreibt, ist allgemein eine Funktion von Temperatur  $T$ , Druck  $p$  und Zusammensetzung der Gasphase  $\underline{y}$  und wird aus der thermischen Zustandsgleichung berechnet.

Im Fall des Gleichgewichts zwischen zwei flüssigen Phasen I und II folgt aus den Gleichungen (10) und (11) unmittelbar die so genannte Isoaktivitätsbeziehung:

$$(x_i \cdot \gamma_i)^I = (x_i \cdot \gamma_i)^{II} \quad (13)$$

Zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichts ergibt sich aus den Gleichungen (10) bis (12), unter obiger Annahme der Vernachlässigbarkeit der Druckabhängigkeit des chemischen Potentials in der Flüssigphase, das erweiterte Raoult'sche Gesetz:

$$p_i^S(T) \cdot \varphi_i^{S, \text{rein}}(T) \cdot x_i \cdot \gamma_i(T, \underline{x}) = p \cdot y_i \cdot \varphi_i(T, p, \underline{y}) \quad (14)$$

In dieser Gleichung bedeuten  $p_i^S(T)$  den Reinstoffdampfdruck der Komponente  $i$  bei der Temperatur  $T$  und  $\varphi_i^{S, \text{rein}}(T)$  ist der Fugazitätskoeffizient der reinen Komponente  $i$  auf der Taulinie bei der Temperatur  $T$ .

Bei der Berechnung von Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichten essigsäurehaltiger Mischungen, muss die durch die Assoziation der Essigsäuremoleküle in der Gasphase verursachte Nichtidealität berücksichtigt werden. Dies geschieht mittels der Chemischen Theorie, wie sie in Anhang C.2 kurz erklärt wird. Grundlage dieser Modellierung ist die Erfassung der Assoziation als chemische Reaktion – in diesem Fall der Bildung von Essigsäuredimeren aus monomerer Essigsäure. Dabei wird in

dieser Arbeit angenommen, dass sich die wahren Komponenten in der Gasphase ideal verhalten, was aufgrund der Betriebsdrücke von weniger als 1 bar gerechtfertigt ist.

### 2.4.1.2 Adsorption

Die rigorose Modellierung der selektiven Quellung des Katalysators in Abhängigkeit von der umgebenden Flüssigphase bedarf der Modellierung der Aktivitäten der Polymerphase, die aus den fluiden Spezies und dem festen Polymer besteht. Über die Auswertung der Isoaktivitätsbedingungen (Gleichung (13)) kann die Gleichgewichtszusammensetzung ermittelt werden. Mazzotti et al. [107] haben dazu ein modifiziertes Flory-Huggins Modell verwendet, um so das Veresterungssystem Amberlyst 15 + Ethanol + Essigsäure + Ethylacetat + Wasser zu beschreiben. Die hohe Zahl von zehn experimentell zu bestimmenden binären Wechselwirkungsparametern zusammen mit der geringen physikalischen Interpretierbarkeit der gefitteten Zahlenwerte sowie eine nur befriedigende Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment zeigen die Schwierigkeit der Modellierung des Ionentauscherharzes, mit seiner hochgradigen, elastischen Quervernetzung und einer hohen Dichte funktioneller ionischer Gruppen.

Alternativ zur Modellierung der Polymerphase kann die selektive Quellung auch als eine Multikomponenten-Adsorption aus der Flüssigphase auf dem Ionentauscherharz mit deutlich geringerem Detaillierungsgrad modelliert werden. Dies führt zu einem einfacheren und damit in der Prozesssimulation handhabbaren Modell und wird daher in dieser Arbeit, wie zum Beispiel auch von Song et al., Pöpken et al. und Noeres et al. [118, 133, 156], verfolgt.

Zur Beschreibung der Multikomponenten-Adsorption wird die Langmuir-Adsorptionsisotherme verwendet, welche aus der Annahme einer Gleichgewichtsreaktion zwischen den Sorptivmolekülen im Bulk (Aktivität  $a_i^B$ ) und den freien Adsorptionszentren hergeleitet werden kann [35].

$$\frac{m_i^{\text{ads}}}{m_{\text{Kat,tr}}} = \frac{m^{\text{ads}}}{m_{\text{Kat,tr}}} \cdot \frac{K_i^{\text{ads}} \cdot a_i^B}{1 + \sum_{i=1}^N K_i^{\text{ads}} \cdot a_i^B} \quad (15)$$

Hier wird in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Pöpken et al. und Noeres et al. [118, 133] die Formulierung der Langmuir-Adsorptionsisotherme auf Massenbasis gewählt, da die Annahme einer konstanten adsorbierten Masse pro Einheitsmasse trockenen Katalysators  $m^{\text{ads}}/m_{\text{Kat,tr}}$  deutlich besser erfüllt ist, als die einer konstanten adsorbierten Molmenge (ursprüngliche Modellannahme: lokalisierte Adsorption von einem Molekül pro Adsorptionszentrum), siehe Tabelle 5.

Zur Bestimmung der Adsorptionskonstanten  $K_i^{\text{ads}}$  auf der Basis von Adsorptionsgleichgewichtsexperimenten bedarf es einer Verknüpfung der individuell pro Trockenmasse Katalysator adsorbierten Massen  $m_i^{\text{ads}}/m_{\text{Kat,tr}}$  mit der experimentellen Information. Dies geschieht über den so genannten massenbezogenen Adsorptionsexzess  $\Gamma_i^{(m)}$

$$\Gamma_i^{(m)} = \frac{m^{\text{B},0}}{m_{\text{Kat,tr}}} \cdot \left( x_i^{(m),\text{B,GG}} - x_i^{(m),\text{B},0} \right) \quad (16)$$

der sich aus Adsorptionsexperimenten über die Masse an trockenem Katalysator  $m_{\text{Kat,tr}}$ , der mit einer Bulkphase der anfänglichen Masse  $m^{\text{B},0}$  und Zusammensetzung  $x_i^{(m),\text{B},0}$  in Kontakt gebracht wird, und den Gleichgewichtsmassenanteilen der Bulkphase  $x_i^{(m),\text{B,GG}}$  nach Beladung des Adsorbens ermitteln lässt [32, 122]. Analog zu Kipling [84] lässt sich Gleichung (16) mittels der Massenbilanz der Adsorption einer binären Mischung bestehend aus den Komponenten 1 und 2 mit den individuell adsorbierten Massen  $m_i^{\text{ads}}/m_{\text{Kat,tr}}$  verknüpfen

$$\Gamma_1^{(m)} = x_1^{(m),\text{B,GG}} \cdot \frac{m_2^{\text{ads}}}{m_{\text{Kat,tr}}} - x_2^{(m),\text{B,GG}} \cdot \frac{m_1^{\text{ads}}}{m_{\text{Kat,tr}}} \quad (17)$$

Damit ergibt sich aus den Gleichungen (15) (angewendet auf binären Fall) und (17) der gesuchte Zusammenhang, um die Adsorptionskonstanten  $K_i^{\text{ads}}$  und die (als konstant angenommene) adsorbierte Masse pro Einheitsmasse trockenen Katalysators  $m^{\text{ads}}/m_{\text{Kat,tr}}$  auf der Basis von binären Adsorptionsexperimenten zu ermitteln.

Bei aller Einfachheit der Langmuir-Adsorptionsisothermen und der nicht strengen Erfüllung der zugrunde liegenden Annahmen, wie zum Beispiel der monomolekularen Beladung, besticht diese Modellierung durch ihre einfache Implementierbarkeit und durch die geringe Zahl von – im Falle der vier Hauptreaktionskomponenten – fünf anpassbaren Parametern, die allein aus Adsorptionsexperimenten bestimmt werden können.

## 2.4.2 Chemisches Gleichgewicht

Die chemische Gleichgewichtskonstante  $K_a(T)$  einer Flüssigphasenreaktion bei der Temperatur  $T$  ergibt sich – auf der Basis von nach Raoult normierten chemischen Potenzialen (siehe Gleichung (11)) und unter Vernachlässigung der Druckabhängigkeit – als Produkt der mit den stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$  potenzierten Aktivitäten  $a_i$ :

$$K_a(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_R\mu(T)}{RT}\right) = \prod_{i=1}^N (a_i)^{\nu_i} = \underbrace{\prod_{i=1}^N (x_i)^{\nu_i}}_{K_x} \cdot \underbrace{\prod_{i=1}^N (\gamma_i)^{\nu_i}}_{K_\gamma} \quad (18)$$

Die Gibbsche Reaktionsenthalpie  $\Delta_R\mu(T)$  ist über die chemischen Potentiale der Reinstoffe  $\mu_i^{\text{rein,liq}}(T)$  definiert

$$\Delta_R\mu(T) = \sum_{i=1}^N \nu_i \cdot \mu_i^{\text{rein,liq}}(T) \quad (19)$$

und kann gemäß den in Anhang C.3 gegebenen Gleichungen aus Standardbildungsenthalpie-, Standardentropie- und Wärmekapazitätsdaten berechnet werden. Damit besteht die Möglichkeit, die chemische Gleichgewichtskonstante  $K_a$  allein auf Grundlage thermodynamischer Daten zu berechnen. Weiterhin folgt aus den Gleichungen (18) und (19), dass  $K_a$  eine reine Temperaturfunktion ist.

Alternativ zur Vorhersage basierend auf thermodynamischen Daten kann die chemische Gleichgewichtskonstante gemäß einer Korrelation unter Anpassung von Parametern an experimentelle Daten bestimmt werden. Hier wird zu diesem Zweck die integrierte Form der van't Hoff Gleichung verwendet

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

Darin sind die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R h$  (Annahme: konstant im relevanten Temperaturbereich) und die Gleichgewichtskonstante  $K_a(T^*)$  bei wählbarer Bezugstemperatur  $T^*$  – beziehungsweise in vereinfachter Schreibweise die Parameter  $a$  und  $b$  – die anpassbaren Parameter.

### 2.4.3 Reaktionskinetik

Die Reaktionsgeschwindigkeit  $r_m$  einer Reaktion  $m$  in einem abgeschlossenen Volumen der Größe  $V$  (je nach Problemstellung können auch andere Bezugsgrößen gewählt werden bzw. zweckmäßig sein) ist über die zeitliche Änderung der Reaktionslaufzahl  $\xi_m$  definiert:

$$r_m = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi_m}{dt} \quad (21)$$

Zusammen mit dem differentiellen Zusammenhang zwischen dem molaren Umsatz der Komponente  $i$  in einem Reaktionssystem aus  $M$  Reaktionen und den entsprechenden Reaktionslaufzahlen der einzelnen Reaktionen

$$dn_i = \sum_{m=1}^M \nu_{i,m} d\xi_m \quad (22)$$

folgt für die Molzahländerung durch Reaktion im abgeschlossenen Volumen  $V$

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \sum_{m=1}^M \nu_{i,m} r_m \quad (23)$$

Gleichung (23) ist der Ausgangspunkt für die Beschreibung des auto- und heterogen katalysierten Reaktionssystems und wird in den folgenden Abschnitten fallspezifisch angepasst. Insbesondere werden anstelle des Volumens  $V$  zweckmäßigere Bezugsgrößen eingeführt und Ansätze für die Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_m$  der einzelnen Reaktionen gegeben.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_m(T)$ , die in jedem Reaktionsgeschwindigkeitsansatz auftritt, wird mit dem Arrhenius-Ansatz beschrieben:

$$k_m(T) = k_m^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right) \quad (24)$$

Der präexponentielle Faktor  $k_m^0$  und die Aktivierungsenergie  $E_m$  sind die pro Elementarreaktion an experimentelle Reaktionskinetikdaten anpassbaren Parameter.

#### 2.4.3.1 Autokatalytische Reaktion

Die Untersuchung der autokatalytischen Reaktionsgeschwindigkeit ist insofern von Interesse, als ihre Vernachlässigbarkeit gegenüber der heterogenen Katalyse zu prüfen ist. Dementsprechende autokatalytische Kinetikexperimente werden daher nur für die Hauptreaktion <I> durchgeführt. Da die Hauptreaktion wiederum molzahlerhaltend ist, eignet sich anstelle des Volumens  $V$  als Bezugsgröße besser die konstante Gesamtanzahl  $n$  im abgeschlossenen Reaktionsvolumen. Unter Verwendung des von Pöppken et al. [133] für den Fall der autokatalytischen Methylacetatsynthese vorgeschlagenen, thermodynamisch konsistenten Reaktionsgeschwindigkeitsansatzes, welcher Katalyse durch die molekulare Essigsäure annimmt, folgt aus Gleichung (23) für die Beschreibung der autokatalytischen Reaktion <I>:

$$\frac{1}{\nu_{i,I}} \cdot \frac{dx_i}{dt} = r_I^{\text{auto}} = a_{\text{AC}} \cdot (k_{f,I}^{\text{auto}}(T) \cdot a_{\text{HexOH}} \cdot a_{\text{AC}} - k_{b,I}^{\text{auto}}(T) \cdot a_{\text{HexAc}} \cdot a_{\text{W}}) \quad (25)$$

Da im Reaktionsgleichgewicht die Reaktionsrate zu Null wird ( $r_I^{\text{auto}} = 0$ ), folgt aus den Gleichungen (25) und (18) der thermodynamisch konsistente Zusammenhang zwischen den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{f/b,I}^{\text{auto}}(T)$  von Hin- und Rückreaktion und der chemischen Gleichgewichtskonstanten  $K_a(T)$

$$\frac{k_{f,I}^{\text{auto}}(T)}{k_{b,I}^{\text{auto}}(T)} = \frac{a_{\text{HexAc}} \cdot a_{\text{W}}}{a_{\text{HexOH}} \cdot a_{\text{AC}}} = K_a(T) \quad (26)$$

Mit Hilfe dieses Zusammenhanges kann in Gleichung (25)  $k_{b,I}^{\text{auto}}(T)$  ersetzt werden

$$r_1^{\text{auto}} = a_{\text{AC}} \cdot k_{f,I}^{\text{auto}}(T) \left( a_{\text{HexOH}} \cdot a_{\text{AC}} - \frac{1}{K_a(T)} \cdot a_{\text{HexAc}} \cdot a_{\text{W}} \right) \quad (27)$$

so dass unter Nutzung unabhängiger Information zum chemischen Gleichgewicht die Anzahl der anpassbaren Reaktionskinetikparameter reduziert wird.

### 2.4.3.2 Heterogen katalysierte Reaktion

Im Rahmen dieser Arbeit werden sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit der Hauptreaktion <I> als auch der Nebenreaktionen <II> bis <IV> bei heterogener Katalyse untersucht. Auch wenn die Nebenreaktionen deutlich langsamer sind als die Hauptreaktion, so treten sie im Reaktivdestillationsprozess simultan mit der Hauptreaktion auf und können oft nicht vernachlässigt werden. Unter der Annahme, dass die durch Essigsäure autokatalysierte Reaktion gegenüber der heterogenen Katalyse vernachlässigbar ist und unter Bezug – anstelle auf das Volumen  $V$  – auf die im Fall der heterogenen Katalyse zweckmäßige Anzahl an katalytisch aktiven Zentren  $n_{\text{Kat}}^{\text{H}^+}$  im abgeschlossenen Kontrollvolumen

$$n_{\text{Kat}}^{\text{H}^+} = m_{\text{Kat,tr}} \cdot c_{\text{Kat,tr}}^{\text{H}^+} \quad (28)$$

folgt für den Reaktionsquellterm (Gleichung (23))

$$\frac{dn_i}{dt} = m_{\text{Kat,tr}} \cdot c_{\text{Kat,tr}}^{\text{H}^+} \cdot \sum_{m=\text{I}}^{\text{IV}} \nu_{i,m} r_m \quad (29)$$

Die Ansätze für die Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_m$  der einzelnen Reaktionen werden nachfolgend für das so genannte pseudohomogene und das adsorptionsbasierte Modell hergeleitet.

#### Pseudohomogenes Modell

Im Fall des pseudohomogenen Modells wird der an sich feste Katalysator als homogen in der Flüssigphase verteilt angenommen, und die Reaktion findet entsprechend den Bulkphasenaktivitäten  $a_i$  statt [64]. Für die Hauptreaktion <I> wird der folgende Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit gewählt:

$$r_1^{\text{PH}} = k_{f,I}^{\text{PH}}(T) \left( a_{\text{HexOH}} \cdot a_{\text{AC}} - \frac{1}{K_a(T)} \cdot a_{\text{HexAc}} \cdot a_{\text{W}} \right) \quad (30)$$

Dabei wurde wie schon bei der Modellierung der autokatalytischen Reaktionsrate (siehe Abschnitt 2.4.3.1) die unabhängige Reaktionsgleichgewichtsinformation ausgenutzt, um die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion zu eliminieren und so die Anzahl der anzupassenden Reaktionskinetikparameter zu reduzieren.

Wie in Abschnitt 2.2.2 diskutiert, sind die Nebenreaktionen <II> bis <IV> entweder irreversibel oder besitzen große Reaktionsgleichgewichtskonstanten und werden daher in dieser Arbeit so einfach wie möglich, das heißt als irreversibel modelliert. Die gewählten Reaktionsgeschwindigkeitsansätze lauten:

$$r_{\text{II}}^{\text{PH}} = k_{\text{f,II}}^{\text{PH}}(T) \cdot a_{\text{HexOH}} \cdot a_{\text{HexOH}} \quad (31)$$

$$r_{\text{III}}^{\text{PH}} = k_{\text{f,III}}^{\text{PH}}(T) \cdot a_{\text{HexOH}} \quad (32)$$

$$r_{\text{IV}}^{\text{PH}} = k_{\text{f,IV}}^{\text{PH}}(T) \cdot a_{\text{HexAc}} \quad (33)$$

### Adsorptionsbasiertes Modell

Das adsorptionsbasierte Modell, wie es in der Literatur häufig verwendet wird [44, 118, 133, 136], betrachtet die Vorgänge am Reaktionsort detaillierter als dies beim pseudo-homogenen Modell der Fall ist. Beim hier verwendeten Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Modell wird angenommen, dass die Reaktion entsprechend der Konzentrationen abläuft, die innerhalb des Katalysators vorliegen, also entsprechend der Molanteile  $x_i^{\text{ads}}$  in der adsorbierten Phase. Für die Reaktionsrate der Hauptreaktion <I> folgt

$$r_{\text{I}}^{\text{LHHW}} = k_{\text{f,I}}^{\text{LHHW}}(T) \cdot x_{\text{HexOH}}^{\text{ads}} \cdot x_{\text{AC}}^{\text{ads}} - k_{\text{b,I}}^{\text{LHHW}}(T) \cdot x_{\text{HexAc}}^{\text{ads}} \cdot x_{\text{W}}^{\text{ads}} \quad (34)$$

Mit der weiteren Annahme, dass die Oberflächenreaktion in der adsorbierten Phase der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, also dass die Transportprozesse zu den aktiven Zentren hin und von der adsorbierten Phase weg vergleichsweise schnell sind, können die Molanteile in der adsorbierten Phase über das Adsorptionsgleichgewicht mit den Konzentrationen in der Bulkphase verknüpft werden. Hierzu wird die Langmuir-Isotherme für Multikomponentenadsorption gemäß Gleichung (15) verwendet, welche nach Umrechnung der Massenanteile  $m_i^{\text{ads}}/m^{\text{ads}}$  in Molanteile  $x_i^{\text{ads}}$  direkt in Gleichung (34) eingesetzt werden kann. Nach wenigen Umformungen und unter Zusammenfassung der Bulkaktivitäten  $a_i^{\text{B}}$ , Adsorptionskonstanten  $K_i^{\text{ads}}$  und Molmassen  $M_i$  zur Größe  $a'_i$

$$a'_i = \frac{K_i^{\text{ads}} \cdot a_i^{\text{B}}}{M_i} \quad (35)$$

erhält man

$$r_{\text{I}}^{\text{LHHW}} = \frac{k_{\text{f,I}}^{\text{LHHW}}(T) \cdot a'_{\text{HexOH}} \cdot a'_{\text{AC}} - k_{\text{b,I}}^{\text{LHHW}}(T) \cdot a'_{\text{HexAc}} \cdot a'_{\text{W}}}{(a'_{\text{HexOH}} + a'_{\text{AC}} + a'_{\text{HexAc}} + a'_{\text{W}})^2} \quad (36)$$

Auch hier gibt es für eine verschwindende Reaktionsrate wieder (siehe oben) einen thermodynamisch konsistenten Zusammenhang zwischen den Reaktionsgeschwindigkeits-

konstanten  $k_{f/b,I}^{\text{LHHW}}(T)$  und der chemischen Gleichgewichtskonstanten  $K_a(T)$

$$\frac{k_{f,I}^{\text{LHHW}}(T)}{k_{b,I}^{\text{LHHW}}(T)} \cdot \frac{M_{\text{HexAc}} \cdot M_{\text{W}}}{M_{\text{HexOH}} \cdot M_{\text{AC}}} \cdot \frac{K_{\text{HexOH}} \cdot K_{\text{AC}}}{K_{\text{HexAc}} \cdot K_{\text{W}}} = \frac{a_{\text{HexAc}} \cdot a_{\text{W}}}{a_{\text{HexOH}} \cdot a_{\text{AC}}} = K_a(T) \quad (37)$$

Somit kann auch im Fall des adsorptionsbasierten Modells die Reaktionsgleichgewichtsinformation über die Eliminierung von  $k_{b,I}^{\text{LHHW}}(T)$  zur Reaktionskinetikparameterreduktion genutzt werden. Die Adsorptionskonstanten werden aus unabhängigen Adsorptionsexperimenten ermittelt (Modellierung siehe Kapitel 2.4.1.2).

Die adsorptionsbasierte Modellierung kann prinzipiell völlig analog auf die Nebenreaktionen angewendet werden. Da der Fokus dieser Arbeit aber nicht auf der Untersuchung der Nebenreaktionsproblematik liegt, wird an dieser Stelle darauf verzichtet.

## 2.5 Modellierung der Prozesse

Nachfolgend werden die Modelle aller relevanter (Teil-)Prozesse bereitgestellt, die zur Untersuchung und Simulation der heterogen katalysierten Reaktivdestillation benötigt werden. Mit Blick auf den Reaktivdestillationsprozess werden die Grundlagen des Gleichgewichtsstufenmodells und des so genannten rate-based Modells diskutiert, welche sich vor allem in Bezug auf die Beschreibung des Dampf-Flüssigkeit-Stofftransports unterscheiden. Ein weiterer Fokus ist die Reaktionskinetik von ihrer Messung in einem Laborreaktor bis zur Anwendung in der Reaktivdestillationskolonne. Zur Untersuchung der Einflussfaktoren auf diesen Transfer – hier ist unmittelbar die Fluidodynamik zu nennen – wird der Rieselbettreaktor eingeführt.

### 2.5.1 Einführung

#### 2.5.1.1 Reaktorkonzept für Reaktionskinetikkmessung

Zur Messung der (möglichst intrinsischen) Kinetik stehen verschiedene Laborreaktor-konzepte zur Auswahl. Reaktortypen wie der diskontinuierliche Rührkessel-Reaktor (Batch-Reaktor) oder die entsprechende kontinuierliche Variante (Continuous Stirred Tank Reaktor) erlauben eine relativ einfache Gewährleistung isothermer und konzentrationsgradientenfreier Messungen. Diese Bedingungen sind beim Rohrreaktor schwieriger einzustellen, weswegen der Einsatz eines Rohrreaktors (Plug Flow Reaktor) nur für Reaktionen mit schwacher Wärmetönung ( $|\Delta_R h| \leq 60 \text{ kJ/mol}$ ) empfohlen wird [94]. Die Reaktionsenthalpie für die in dieser Arbeit untersuchte Veresterung zu Hexylacetat beträgt  $2,8 \text{ kJ/mol}$  (vgl. Abschnitt 3.5.2).

Vor dem Hintergrund der späteren Anwendung der Reaktionskinetik in der Simulation einer Reaktivdestillationskolonne, die mit den in Abschnitt 2.3 beschriebenen Katalysatorpackungen bestückt ist, und der dynamischen Quellungseigenschaften des Katalysators (siehe Abschnitt 2.2.3) zeichnet sich ein Rohrreaktor durch zahlreiche Vorteile aus. Kernpunkt ist die fluiddynamische Ähnlichkeit der Strömung durch eine Reaktivdestillationspackung mit der durch einen Rohrreaktor, wie Moritz und Hasse feststellen [114]. Demnach fließt in der Reaktivdestillation die flüssige Phase durch die katalysatorgefüllten Kanäle oder Taschen der Packungen ähnlich wie in einem katalysatorgefüllten Strömungsrohr. Darüber hinaus ist – wie auch Kreul [92] diskutiert – die Katalysatorkonzentration in den Katalysatorkanälen der Packungen gleich der in einem Rohrreaktor, und die Umströmungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit um die Katalysatorpartikel kann im Rohrreaktor entsprechend den Bedingungen in der Reaktivdestillation eingestellt werden. Letzteres erlaubt die direkte Untersuchung, ob eine externe Stofftransportlimitierung durch Strömungsgrenzschichten besteht. Genauso vorteilhaft ist die stationäre Betriebsweise des Rohrreaktors, denn damit werden dynamische Änderungen der Katalysatoreigenschaften als Folge der konzentrationsabhängigen Adsorption und Quellung des Katalysators ausgeschlossen und die selektive Speicherung von Reaktionskomponenten bleibt ohne Folgen. Aus den genannten Gründen wurden die Reaktionskinetikmessungen dieser Arbeit in einem Rohrreaktor durchgeführt.

### 2.5.1.2 Rieselbettreaktor

Unter einem Rieselbettreaktor (Trickle-Bed Reactor) versteht man allgemein ein vertikales Strömungsrohr, welches mit Katalysatorpartikeln bepackt ist und von einer Gas-Flüssigkeit-Strömung im Gleichstrom von oben nach unten durchströmt wird [116]. Diese Art von Reaktoren werden zur Durchführung von Dreiphasenreaktionen in der Industrie breit eingesetzt [38].

In dieser Arbeit wird der Rieselbettreaktor mit dem Ziel eingesetzt, die Übertragbarkeit der im Laborreaktor ermittelten Reaktionskinetik auf deren Anwendung in der Reaktivdestillation zu untersuchen. Kann die Fluiddynamik im Laborreaktor noch als ideal angesehen werden, so ist dagegen die Fluiddynamik der Flüssigkeitsströmung durch die katalytischen Reaktivdestillationspackungen sehr komplex, wie die Ausführungen in Abschnitt 2.3.2 zeigen. Denkt man sich nun bei einem Reaktivdestillationsprozess die Gasphase weg und betrachtet nur die von oben nach unten über die Packungen und damit den Katalysator rieselnde Flüssigkeit, so entspricht dies einem Rieselbettreaktor, der anstatt mit einer Katalysatorschüttung mit katalytischen Reaktivdestillationspackungen bestückt ist und anstatt mit einer Dreiphasenreaktion mit einer heterogen katalysierten Flüssigphasenreaktion betrieben wird. Aufgrund des identischen physikalischen Aufbaus und damit einer weitgehend ähnlichen Fluiddynamik wie in der Reaktivdestillationsko-

lonne, erlaubt der Rieselbettreaktor die isolierte Betrachtung des Fluiddynamikeinflusses auf das Reaktionsverhalten. Damit wird das Übertragungsproblem der Laborreaktor-Reaktionskinetik auf den fluiddynamischen Einfluss herunter gebrochen. Diesen Ansatz mit extra Reaktionsexperimenten im Rieselbettreaktor verfolgen auch Götze [57], Kreul [92] und DeGarmo [34].

### 2.5.1.3 Transferfaktorkonzept

Die detaillierte Modellierung der komplexen Bedingungen in der Reaktivdestillation (z.B. Fluiddynamik, Reaktion unter Siedebedingungen) und der damit verbundenen Einflüsse auf das Reaktionsverhalten ist schwierig. Daraus resultierende Modellschwächen verhindern den direkten Transfer der Reaktionskinetik von ihrer Ermittlung im Rohrreaktor auf die Bedingungen in der Reaktivdestillation. Ein einfacher Ansatz zur Lösung dieses Transferproblems ist die Einführung eines Transferfaktors  $\Phi$  in die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (30):

$$r_I^{\text{PH}} = \Phi \cdot k_{f,I}^{\text{PH}}(T) \left( a_{\text{HexOH}} \cdot a_{\text{AC}} - \frac{1}{K_a(T)} \cdot a_{\text{HexAc}} \cdot a_{\text{W}} \right) \quad (38)$$

Der Referenzpunkt für den Reaktionskinetiktransfer ist in dieser Arbeit immer der (ideale) Rohrreaktor, in dem die Reaktionskinetik ermittelt wird. Daher ist für diesen Reaktortyp der Transferfaktor gleich Eins. Zahlenwerte des Transferfaktors, die sich für andere Reaktortypen ergeben, können als Abweichung vom Verhalten eines (idealen) Rohrreaktors interpretiert werden.

Die Ermittlung des Transferfaktors zur Übertragung der Reaktionskinetik vom Rohrreaktor zur Reaktivdestillation beziehungsweise für den Zwischenschritt vom Rohrreaktor auf den Rieselbettreaktor erfolgt durch Anpassung an die jeweiligen experimentellen Daten. Da der Transferfaktor auf Überlegungen zur Übertragbarkeit der Reaktionskinetik beruht, wird der Reaktionsumsatz als Zielgröße der Optimierung gewählt.

Das Transferfaktorkonzept ermöglicht es, auf einfache Art und Weise die Einflussfaktoren auf die Übertragung der Reaktionskinetik zu quantifizieren. Eine wichtige, später zu validierende Voraussetzung dieses Konzepts ist, dass mit dem auf den Umsatz angepassten Transferfaktor eine gute Beschreibung des gesamten Prozesses gelingt. Ist dies nicht der Fall, so degeneriert der Transferfaktor zu einem Anpassungsparameter ohne Aussagekraft.

## 2.5.2 Rohrreaktor

Die Reaktionskinetikuntersuchungen wurden in einem Rohrreaktor durchgeführt (siehe Abschnitte 2.5.1.1 und 3.7). Die Herleitung der entsprechenden Modellgleichungen des Rohrreaktors erfolgt unter den Annahmen:

- Stationärer Betrieb.
- Isotherme Bedingungen – gewährleistet durch die geringe Wärmetönung von Veresterungsreaktionen und die Reaktorkonstruktion.
- In Achsrichtung  $z$  konstante Rohrquerschnittsfläche.
- Quasihomogene Oberflächenreaktion am festen Katalysator – der Reaktandenzu- und -abtransport aus der Bulkphase zu den aktiven Zentren, an denen die Reaktion stattfindet, wird nicht detailliert modelliert.
- Vernachlässigbarkeit der Dispersion, das heißt, die Verweilzeitverteilung entspricht der einer idealen Pfropfenströmung:
  - ideale radiale Quervermischung
  - keine Totzonen
  - keine Rückvermischung (durch Rezirkulation oder molekulare Diffusion)

Die ersten beiden Annahmen werden in Abschnitt 3.7.2 experimentell bestätigt. Ebenso wird dort auf den Einfluss der Reaktandentransportvorgänge eingegangen. Die Vernachlässigbarkeit der axialen Dispersion ist aufgrund von Bodenstein-Zahlen, die das Verhältnis von Konvektions- zu Dispersionstransport darstellen, in der Größenordnung von  $10^2$  bis  $10^3$  (Abschätzung unter typischen experimentellen Bedingungen mit Korrelationen aus der Literatur [57, 99]) gerechtfertigt.

Kontinuitätsgleichung, Energiebilanz und Impulsbilanz ergeben aufgrund obiger Annahmen keine relevante Information und werden daher nicht weiter betrachtet. Wichtig für diese Arbeit ist nur die Komponentenmengenbilanz. Sie folgt aus der Bilanz an einem infinitesimalen Volumenelement des Rohrreaktors der Länge  $dz$ , unter Verwendung des Reaktionsquellterms gemäß Gleichung (29), nach einfachen Umformungen zu:

$$\frac{dn_i}{dm_{\text{Kat,tr}}} = c_{\text{Kat,tr}}^{\text{H}^+} \cdot \sum_{m=1}^{\text{IV}} \nu_{i,m} r_m \quad \text{für } i = 1 \dots N \quad (39)$$

Dabei wurde die Lauflänge  $z$  durch die direkt proportionale kummulierte Katalysatormasse  $m_{\text{Kat,tr}}$  an der Stelle  $z$  ersetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_m$  werden gemäß den Ansätzen (30) beziehungsweise (36) für die Hauptreaktion sowie den Gleichungen

(31) bis (33) für die Nebenreaktionen modelliert, unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit gemäß Gleichung (24).

### 2.5.3 Rieselbettreaktor

Der Rieselbettreaktor ist, wie in Abschnitt 2.5.1.2 eingeführt, ein vertikales Rohr, welches mit katalytischen Reaktivdestillationspackungen gefüllt ist, über die die Flüssigkeit Schwerkraft getrieben von oben nach unten rieselt (siehe auch Abbildung 34). Eine detaillierte Modellierung des Rieselbettreaktors ist aufgrund der komplexen Fluidynamik (Bypass, Quervermischung, stagnante Zonen) anspruchsvoll. Zwei Wege werden besprochen, nämlich die einfache Modellierung mit Hilfe des Transferfaktorkonzepts und die detailliertere Modellierung mit Hilfe eines Segmentmodells.

#### Transferfaktorkonzept

Die Anwendung des Transferfaktorkonzepts gemäß Abschnitt 2.5.1.3 zur Modellierung des Rieselbettreaktors bedeutet, dass der Rieselbettreaktor als „Black-Box“-Rohrreaktor modelliert wird, wobei alle durch die Fluidynamik bedingten Abweichungen vom idealen Rohrreaktorverhalten im Transferfaktor  $\Phi_{RR \rightarrow TBR}$  aufgefangen werden. Die entsprechenden Modellgleichungen sind die Rohrreaktor-Komponentenmaterialbilanz (39) zusammen mit dem den Transferfaktor enthaltenden Reaktionsgeschwindigkeitsansatz (38). Der Transferfaktor wird an den Umsatz der Reaktionsexperimente im Rieselbettreaktor, beziehungsweise das Konzentrationsprofil angepasst. Dies entspricht dem Vorgehen, das auch Kreul [92] und DeGarmo et al. [34] angewendet haben.

#### Segmentmodell

Segmentmodelle bestehen aus der Verschaltung von Einzelsegmenten, die wiederum Kombinationen idealer Reaktoren (Rührkessel-, Rohrreaktoren) mit Bypassströmen und Vermischungsstellen sind. Wichtige Informationen zur Bestimmung der Modellparameter liefert die Verweilzeitverteilung des realen Reaktors [99]. Dieses Vorgehen hat Götze zur Beschreibung seiner Rieselbettreaktorexperimente angewendet, indem er den Rieselbettreaktor als Rührkesselkaskade mit Seitenkesseln modellierte und Verweilzeitverteilungsinformation ausnutzte [57].

Im Rahmen dieser Arbeit wird das in Abschnitt 2.3.2 vorgestellte Segmentmodell verwendet (siehe Abbildung 2), welches direkt aus den Vorstellungen über die wichtigsten fluidodynamischen Einflussfaktoren abgeleitet wurde. Der Diffusionsbeitrag aus den stagnanten Zonen wird dabei vernachlässigt, und die durchströmten Katalysatorschüttungsabschnitte werden als ideale Rohrreaktoren modelliert. Dieses Modell dient der Evaluierung des Einflusses der Modellparameter Bypassanteil  $\varepsilon_{BP}$ , Katalysatorausnutzungsanteil  $\varepsilon_{Kat,Nutz}$  sowie Quervermischungsintensität  $Q$  (Anzahl der Segmente pro Meter) in Abhängigkeit von der Flüssigkeitsbelastung  $w_L$ . Eine Quantifizierung der Mo-

dellparameter wird nicht anhand von Verweilzeitmessungen durchgeführt, sondern durch Vergleich von simulierten Sensitivitätsstudien mit Rieselbettreaktorexperimenten. Dabei wird insbesondere obiges Transferfaktorkonzept zur Auswertung sehr wertvoll sein.

## 2.5.4 Reaktivdestillation

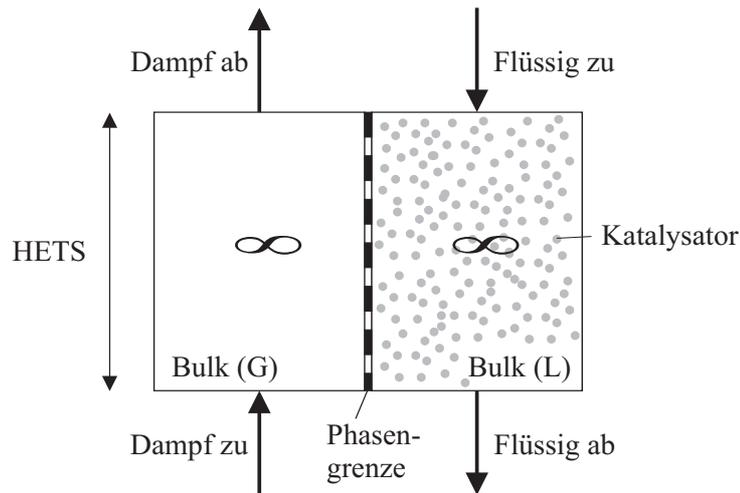
Die beiden wichtigsten Ansätze zur Modellierung von Reaktivdestillationsprozessen sind das Gleichgewichtsstufenmodell (EQ-Modell) und das rate-based Modell (NEQ-Modell). Da die Modellierung und mathematische Implementierung nicht Bestandteil dieser Arbeit sind, werden die Modelle hier nur skizziert und charakterisiert. Auf eine detaillierte Darstellung wird verzichtet und stattdessen auf entsprechende Literatur verwiesen. Einen Überblick über die Literatur zur Modellierung von Reaktivdestillationsprozessen geben unter anderem Noeres et al. [119] sowie Taylor und Krishna [173].

### 2.5.4.1 Gleichgewichtsstufenmodell

Das Gleichgewichtsstufenmodell für nichtreaktive Destillationsprozesse ist schon lange etablierter Stand der Technik (siehe z.B. Review von Seader [147]) und ist in der Literatur ausführlich beschrieben (z.B. Seader und Henley [149]). Die Erweiterung auf die Reaktivdestillation ist geradlinig über Reaktionsquellterme in den Mengenbilanzen einer jeden theoretischen Stufe. Die entsprechenden Gleichungen sind zum Beispiel bei Taylor und Krishna zu finden [173]. Die Simulationen mit dem Gleichgewichtsstufenmodell werden in dieser Arbeit mit dem in den Prozesssimulator Aspen Plus<sup>1</sup> implementierten Modul Radfrac [181] durchgeführt.

Abbildung 4 zeigt die Prinzipskizze einer reaktiven Gleichgewichtsstufe der Reaktivdestillation. Charakteristisch für dieses Modell ist, dass die beiden Bulkphasen innerhalb einer Stufe als ideal durchmischt und die austretenden Dampf- und Flüssigkeitsströme als im Gleichgewicht befindlich angenommen werden. Die Höhe einer solchen Stufe gibt der HETS-Wert (Kehrwert des NTSM-Werts) an, welcher packungsspezifisch in speziellen Experimenten vermessen wird. Die Reaktion am festen Katalysator wird nur in der Flüssigphase berücksichtigt, wobei die Reaktion entweder nur über das chemische Gleichgewicht (siehe Abschnitt 2.4.2) oder detaillierter, entsprechend ihrer Reaktionskinetik (siehe Abschnitt 2.4.3.2) beschrieben wird. Die Reaktionszone einer so modellierten Reaktivdestillationskolonne entspricht einer VLE-CSTR-Kaskade, bei der die Anzahl der mit Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht überlagerten kontinuierlichen Rührkessel (CSTR) gleich der Anzahl an theoretischen Stufen ist.

<sup>1</sup>Aspen Plus<sup>®</sup> 11.1, Produkt von Aspen Technology, Inc., Cambridge, Massachusetts, USA.



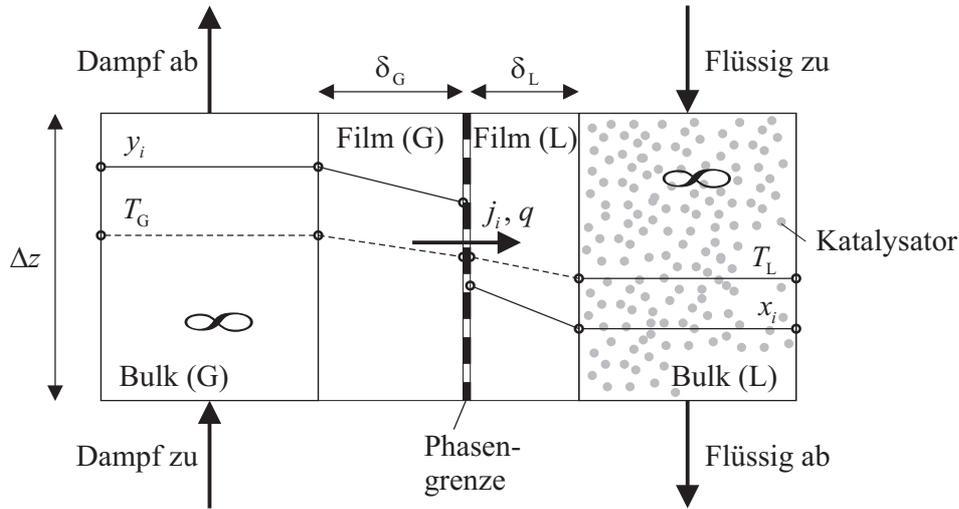
**Abbildung 4:** Prinzipskizze des Gleichgewichtsstufenmodells mit Flüssigphasenreaktion.

Vorteile des Gleichgewichtsstufenmodells liegen in der relativ einfachen Modellstruktur verbunden mit vergleichsweise geringen Anforderungen bezüglich der benötigten Stoffdateninformation. Der Schwachpunkt des Modells liegt in der Ermittlung des NTSM-Werts, welcher meist nur komponentenunspezifisch anhand von Testsystemen ermittelt und als konstant angenommen wird (Details dazu, siehe Onken und Arlt [121]).

#### 2.5.4.2 Rate-based Modell

Detaillierter als das Gleichgewichtsstufenmodell ist das so genannte rate-based Modell, das zum Beispiel Seader oder Taylor und Krishna beschreiben [148, 172] und an dessen Umsetzung in die Simulation seit den 90er Jahren intensiv gearbeitet wird [173]. Wie in Abbildung 5 zu sehen, wird bei diesem Ansatz das Konzept der theoretischen Stufe fallen gelassen und stattdessen für jedes Höheninkrement  $\Delta z$  der Wärme- und Stofftransport über die Phasengrenze unter simultaner Berücksichtigung der chemischen Reaktion rigoros modelliert. Thermodynamisches Gleichgewicht besteht demnach nur noch unmittelbar an der Phasengrenze. Zur Beschreibung des Stofftransports über die Dampf-Flüssigkeit-Phasengrenze wird das Zwei-Film-Modell [100] verwendet, bei welchem angenommen wird, dass der gesamte Stofftransportwiderstand sich auf dünne Filme beiderseits der Phasengrenze beschränkt, wohingegen in den angrenzenden ideal durchmischten Bulkphasen keine Konzentrationsgradienten auftreten. Die resultierende eindimensionale molekulare Diffusion senkrecht der Phasengrenze wird mit den verallgemeinerten Stefan-Maxwell Gleichungen [172] modelliert, welche die Stoffstromdichten der Komponenten mit deren Gradienten des chemischen Potentials verbinden. Die Phasengrenze zwischen Katalysator und Flüssigphase wird nicht rigoros modelliert. Die chemische Reaktion wird stattdessen über das pseudohomogene beziehungsweise das

adsorptionsbasierte Modell eingebunden (siehe Abschnitt 2.4.3.2). Die Hydrodynamik der Bulkphasen wird über Hold-up und Druckverlustkorrelationen berücksichtigt, jedoch unter Vernachlässigung axialer Dispersion.



**Abbildung 5:** Prinzipskizze des rate-based Modells mit Flüssigphasenreaktion.

Das beschriebene Modell wurde im Rahmen des EU-Projekts INTINT [5] – aufbauend auf den Arbeiten von Kenig und Górak [80] und den Ergebnissen des BRITE-EURAM Projekts „Reactive Distillation“ [82] – von der Universität Dortmund in die Programmierungsumgebung Aspen Custom Modeler<sup>1</sup> implementiert und steht unter dem Namen PROFILER zur Simulation von reaktiven Trennprozessen zur Verfügung. In der Arbeit von Klöcker [85] sind alle Modellgleichungen, deren Umsetzung und die Anwendung des PROFILER detailliert beschrieben. Eine kompakte Darstellung gibt der Artikel von Klöcker et al. [87]. Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Rechnungen mit dem rate-based Modell wurde dieses Programm der Universität Dortmund verwendet<sup>2</sup>.

Der Hauptvorteil des rate-based Modells im Vergleich zum Gleichgewichtsstufenmodell liegt in der realitätsnäheren Erfassung der in der Reaktivdestillation ablaufenden physikalischen Vorgänge. Multikomponenten-Diffusionseffekte wie Rückwärtsdiffusion, osmotische Diffusion oder Stofftransportbarrieren [96, 177], die beim rate-based Modell erfasst werden, können im Fall des Gleichgewichtsstufenmodells im Prinzip zu schwankenden, konzentrations- und komponentenabhängigen HETS-Werten und damit einem Scheitern des HETS-Konzepts führen [67, 98, 172]. Andererseits resultieren aus dem hohen Detaillierungsgrad des Modells eine aufwändige Modellimplementierung sowie hohe Anforderungen bezüglich der Stoffdaten- und Fluiddynamikkorrelationen. So werden

<sup>1</sup>Produkt von Aspen Technology, Inc., Cambridge, Massachusetts, USA.

<sup>2</sup>An dieser Stelle sei den Mitarbeitern der Universität Dortmund nochmals für die hervorragende Kooperation gedankt.

binäre Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten, Stofftransportkorrelationen für die Gas- und Flüssigseite, Aussagen zur Größe der Phasengrenzfläche, Hold-up und Druckverlustkorrelationen benötigt, mit deren Güte die Sinnhaftigkeit des rate-based Modells steht und fällt [68, 93, 173]. Die in dieser Arbeit verwendeten Korrelationen und Parameter sind im Rahmen des EU-Projekts INTINT [5] ermittelt worden und in der Arbeit von Klöker [85] zusammengefasst. Über die hohe Parameteranzahl hinaus leidet auch das rate-based Modell an Schwächen. Hier ist insbesondere die Thematik der Ermittlung der Filmdicken zu nennen, wie Kreul et al. hervorheben [93].

## 3 Stoffdaten – Experimente und Parametrierung der Modelle

Eine zuverlässige physikalisch-chemische Stoffdatenbasis ist eine Grundvoraussetzung für die Modellentwicklung und Simulation der Reaktivdestillation. In diesem Zusammenhang sind insbesondere die Beschreibung der chemischen Reaktion und des Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichts zu nennen. Zusätzlich ist auch das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht von Bedeutung, da das betrachtete Stoffsystem Wasser + Essigsäure + Hexanol + Hexylacetat eine große Mischungslücke aufweist (siehe Abschnitte 2.2.1 und 2.4). Die entsprechenden Informationen werden in diesem Kapitel, basierend auf einer Literaturrecherche und umfangreichen eigenen experimentellen Messungen, bereitgestellt.

### 3.1 Chemikalien und Analyse

#### 3.1.1 Chemikalien

Alle Chemikalien für die experimentellen Untersuchungen zum Dampf-Flüssigkeit- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht stammten von Merck, Darmstadt. Die Essigsäure (pro analysi) wurde ohne weitere Behandlung verwendet, dagegen wurden Hexanol (zur Synthese) und Hexylacetat (zur Synthese) mittels Batch-Destillation weiter aufgereinigt, um leichtsiedende Verunreinigungen zu entfernen. Die erreichten Reinheiten von Essigsäure, Hexanol und Hexylacetat ergaben sich mittels Gaschromatographie zu 0,998 g/g, 0,988 g/g und 0,992 g/g. Weiterhin wurde bidestilliertes Wasser verwendet.

Aufgrund des relativ großen Chemikalienbedarfs für die Reaktionsexperimente wurden hierfür Essigsäure und Hexanol von der BASF AG, Ludwigshafen geliefert. Das Hexylacetat wurde bei Sulzer Chemtech, Winterthur, Schweiz während der Reaktivdestillationsexperimente dieser Arbeit produziert. Die Reinheiten von Essigsäure, Hexanol und Hexylacetat ergaben sich mittels Gaschromatographie zu 0,998 g/g, 0,988 g/g und  $>0,985$  g/g. Genauso wie bei den Phasengleichgewichtsexperimenten wurde auch bei den Reaktionsexperimenten bidestilliertes Wasser eingesetzt.

### 3.1.2 Analyse

Die gaschromatographische Analyse der Proben der Phasengleichgewichts- und Reaktionsexperimente<sup>1</sup> wurde mit einem Gerät der Firma Hewlett Packard (HP6890) durchgeführt, welches mit einem Autosampler ausgestattet war (Reproduktionsgenauigkeit bestimmt als Standardabweichung der Massenanteile kleiner 0,0002 g/g). Dabei wurde eine Kapillarsäule des Typs HP-INNOWax zusammen mit einem Split-Injektor und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor eingesetzt. Die rechnergestützte Aufnahme und Auswertung der Analysedaten erfolgte mit der Software HP-GC-ChemStation [3]. Details zu den Analysebedingungen und ein typisches Chromatogramm sind im Anhang A.1.1 zu finden.

Die gaschromatographische Analyse wurde mit der Methode des internen Standard durchgeführt, welche in Anhang A.1.2 beschrieben ist. Zur Überprüfung der Analysengüte wurden insgesamt 45 Testgemische analysiert, wovon 33 den Konzentrationsbereich der VLE- und LLE-Experimente und 12 den der Reaktionsexperimente dieser Arbeit abdecken. Für alle Testgemische und jede einzelne Komponente wurden die absoluten und relativen Abweichungen der einzelnen Analysenergebnisse von den jeweiligen Einwaagen bestimmt ( $\Delta^{\text{abs}}$  und  $\Delta^{\text{rel}}$ ). Die Tabellen 6 und 7 geben eine kompakte Übersicht über die Analyseunsicherheit bezüglich der einzelnen Komponenten. Angegeben sind (für jede einzelne Komponente) die über alle Testgemische gemittelte absolute Abweichung  $\overline{\Delta}^{\text{abs}}$  genauso wie die entsprechende mittlere relative Abweichung  $\overline{\Delta}^{\text{rel}}$ . Außerdem sind die jeweiligen Standardabweichungen  $\sigma(\Delta^{\text{abs}})$  und  $\sigma(\Delta^{\text{rel}})$  angegeben. Die Ergebnisse belegen die Zuverlässigkeit der Kalibrierung. Es ist anzumerken, dass die vergleichsweise hohen mittleren relativen Abweichungen von Essigsäure und Wasser bei der Analyse der Reaktionstestgemische durch deren dort typischerweise relativ kleine Massenanteile von weniger als 0,1 g/g und 0,02 g/g respektive – in Zusammenhang mit der massenbasierten Analysemethode – bedingt sind. Aus diesem Grund wurden Wasserkonzentrationen von weniger als 0,005 g/g üblicherweise mittels Karl-Fischer-Titration (Methrom 701 KF Titrino) analysiert. Die mit dieser Methode ermittelten Wasser-Massenanteile weisen eine mittlere relative Abweichung von 1,0 Prozent auf. Als weiteres Gütekriterium der Analyse ergibt der so genannte Hundert-Prozent-Test, das heißt die Summierung aller Massenanteile einer Probe, welche aufgrund der Methode des internen Standard unabhängig voneinander bestimmt werden können, Ergebnisse zwischen 1,00 und 1,02 g/g.

---

<sup>1</sup>Details zur Analyse im Zuge der Reaktivdestillationsexperimente sind in Kapitel 5.1 gegeben.

**Tabelle 6:** Komponentenspezifische absolute und relative Abweichung der gaschromatographischen Analyse (Mittelwert und Standardabweichung) im Konzentrationsbereich der VLE- und LLE-Experimente dieser Arbeit.

	W	AC	HexOH	HexAc
$\overline{\Delta}^{\text{abs}} / \text{mol/mol}$	0,006	0,005	0,004	0,004
$\sigma(\Delta^{\text{abs}}) / \text{mol/mol}$	0,002	0,003	0,003	0,005
$\overline{\Delta}^{\text{rel}} / \%$	2,1	2,9	0,7	1,1
$\sigma(\Delta^{\text{rel}}) / \%$	1,4	4,0	0,7	1,3

**Tabelle 7:** Komponentenspezifische absolute und relative Abweichung der gaschromatographischen Analyse (Mittelwert und Standardabweichung) im Konzentrationsbereich der Reaktionsexperimente dieser Arbeit.

	W	AC	HexOH	HexAc
$\overline{\Delta}^{\text{abs}} / \text{mol/mol}$	0,003	0,003	0,002	0,001
$\sigma(\Delta^{\text{abs}}) / \text{mol/mol}$	0,002	0,002	0,001	0,001
$\overline{\Delta}^{\text{rel}} / \%$	4,1	3,8	0,4	0,3
$\sigma(\Delta^{\text{rel}}) / \%$	4,4	1,5	0,2	0,3

## 3.2 Versuchsplanung

### 3.2.1 Phasengleichgewichte

#### 3.2.1.1 Dampf-Flüssigkeit- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht

Das Stoffsystem der Hexylacetat-Veresterung, Reaktionen <I> bis <IV>, besteht aus insgesamt sechs Komponenten. In Bezug auf die Beschreibung der Phasengleichgewichte im Rahmen des Reaktivdestillationsprozesses sind vor allem die Hauptreaktionskomponenten Wasser, Essigsäure, Hexanol und Hexylacetat relevant und werden entsprechend detailliert diskutiert. Das Realverhalten der Nebenreaktionskomponenten Hexen und Dihexylether in Wechselwirkung mit allen Systemkomponenten muss auch beschrieben werden. Hier sind jedoch die Anforderungen nicht so hoch, aufgrund der geringen Konzentrationen, mit der diese Komponenten auftreten. Außerdem sind Hexen und Dihexylether die mit Abstand tiefst- beziehungsweise höchst siedenden Komponenten, was die Beschreibung ihres physikalischen Verhalten vereinfacht.

Tabelle 8 gibt für alle Binärsysteme des quaternären Systems Wasser + Essigsäure + Hexanol + Hexylacetat einen Überblick über die Datenlage in der Literatur [7] bezüglich Dampf-Flüssigkeit- (VLE) und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten (LLE), Aktivi-

tätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung  $\gamma_i^\infty$  und Azeotropinformation (AZE). Wie man sieht, ist für das System Wasser + Essigsäure eine Fülle von VLE-Daten vorhanden, so dass in diesem System keine eigenen Messungen vorgenommen werden. In den Systemen Wasser + Hexanol und Wasser + Hexylacetat ist vor allem eine gute Beschreibung des LLE von Bedeutung (siehe auch Abschnitt 5.2.4.1) und muss entsprechend gut experimentell abgesichert sein. Da im Fall von Wasser + Hexanol zwar eine Vielzahl von LLE-Daten in der Literatur zu finden sind, diese aber große Abweichungen untereinander aufweisen, ist es notwendig eigene LLE-Messungen in diesem System durchzuführen. Die wenigen Literaturdaten im Binärsystem Wasser + Hexylacetat sind durch wenige LLE-Experimente dieser Arbeit zu überprüfen. Bezüglich des Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichts in diesen beiden Binärsystemen kann die kleine Basis an VLE- und Azeotrop-Daten als ausreichend angesehen werden. Die Literaturdaten [11] zum VLE im System Essigsäure + Hexanol reichen nicht aus, da diese Messungen bei Temperaturen weit unterhalb derer der Reaktivdestillation durchgeführt wurden. Darüber hinaus sind in den Systemen Essigsäure + Hexylacetat und Hexanol + Hexylacetat keinerlei VLE-Daten in der Literatur verfügbar. Folglich werden VLE-Messungen in den drei letztgenannten Binärsystemen durchgeführt. Komplettiert werden die Phasengleichgewichtsmessungen dieser Arbeit durch zusätzliche LLE-Messungen in den beiden Mischungslücken aufweisenden Ternärsystemen Wasser + Essigsäure + Hexanol und Wasser + Essigsäure + Hexylacetat, da LLE-Information ansonsten nur in den binären Systemen Wasser + Hexanol und Wasser + Hexylacetat erhalten werden kann.

**Tabelle 8:** Übersicht über die Anzahl an Literaturquellen zu Phasengleichgewichten der binären Teilsysteme des Hauptreaktionssystems Wasser + Essigsäure + Hexanol + Hexylacetat (Quelle: Dortmunder Datenbank [7]) und über die Messungen in dieser Arbeit.

	W	W	W	AC	AC	HexOH
	AC	HexOH	HexAc	HexOH	HexAc	HexAc
VLE	129	7	—	3	—	—
LLE	—	19	2	—	—	—
$\gamma_i^\infty$	9	5	—	—	—	—
AZE	—	15	1	—	—	—
diese Arbeit	—	LLE	LLE	VLE	VLE	VLE

Bezüglich des Phasenverhaltens der Nebenreaktionskomponenten Hexen und Dihexylether sind in der Literatur nur Daten zu den Binärsystemen Hexen + Wasser (LLE + Azeotropinformation) und Wasser + Dihexylether (LLE) zu finden. Diese Daten werden zur Bestimmung der entsprechenden NRTL-Parameter verwendet. Für alle anderen Hexen bzw. Dihexylether enthaltenden Binärsysteme werden die Wechselwirkungsparameter mittels UNIFAC (Dortmund) abgeschätzt [47].

Der Druckbereich der Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichtsexperimente wird so gewählt, dass sich Temperaturen wie in den Reaktivdestillationsversuchen (d.h. 80 bis 150 °C, vgl. Abschnitt 5.1) einstellen. In Bezug auf die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsuntersuchungen ist der Temperaturbereich zwischen 10 und 40 °C abzudecken, da ein im Reaktivdestillationsprozess auftretender Dekanter bei Umgebungsbedingungen betrieben wird.

Über die Dampf-Flüssigkeit- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsmessungen hinaus werden auch die Reinstoffdampfdrücke von Wasser, Essigsäure, Hexanol und Hexylacetat vermessen. Im Fall von Wasser und Essigsäure dient dies der Überprüfung der verwendeten Phasengleichgewichtsapparatur (siehe Abschnitt 3.3.1.1). Dagegen sind die Dampfdruckmessungen für Hexanol und Hexylacetat wegen der Literaturdatenlage unerlässlich. Bei Hexanol weichen die auf experimentellen Werten basierenden Korrelationen und Dampfdruckangaben im relevanten Temperaturbereich um mehr als 1 % voneinander ab [7, 24, 101, 130]. Für Hexylacetat wurden nur von Verevkin [182] Primärdaten in der Literatur gefunden, die jedoch nur den Bereich von 5 bis 35 °C (0,05 bis 0,4 kPa) abdecken. Dabei bestehen große Abweichungen zwischen der in der Dortmunder Datenbank [7] angegebenen Korrelation, den Dampfdruckangaben des CRC Handbook [101] und den Daten von Verevkin [182]. Details dazu sind in Abbildungen in Anhang B.1 zu sehen.

Damit sind die für eine vollständige Parametrierung der Phasengleichgewichtsberechnung (NRTL-Modell, Dampfdruckkorrelation) durchzuführenden Messungen (Art der Messung, Stoffsystem, Parameterbereich) festgelegt. Mit dem Ziel einer späteren Modellvalidierung werden weiterhin VLE- und LLE-Messungen im Quaternärsystem Wasser + Essigsäure + Hexanol + Hexylacetat und im 5-Stoffsystem mit zusätzlichem Hexen durchgeführt, die nicht in die Modellparameterbestimmung eingehen. Druck, Temperatur und Konzentrationsbereich dieser Phasengleichgewichtsexperimente werden direkt anhand der in dieser Arbeit durchgeführten Reaktivdestillationsexperimente (siehe Abschnitt 5.1) ausgewählt. Im Fall der Multikomponenten-VLE-Messungen werden elf verschiedene Vorlagenzusammensetzungen anhand der Simulationsinformation von repräsentativen Reaktivdestillationsversuchen bestimmt. Die einzelnen Startgemische sind in Anhang B.2, Tabelle 30 angegeben. Die Vorlagenzusammensetzungen von sieben Multikomponenten-LLE Messungen werden direkt aus Informationen zur Zusammensetzung des Dekanter-Zulaufstroms von repräsentativen Reaktivdestillationsexperimenten bestimmt und sind in Anhang B.3, Tabelle 36 angegeben.

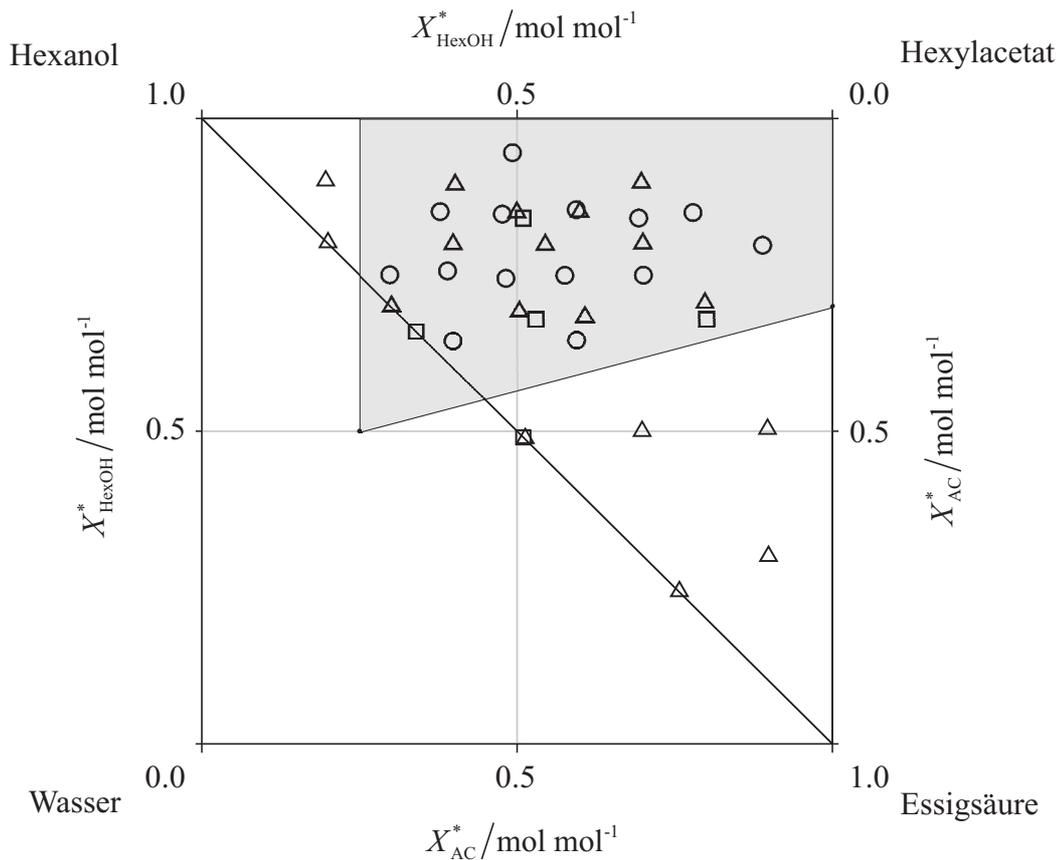
### 3.2.1.2 Adsorptionsgleichgewicht

In der Literatur sind keine Adsorptionsgleichgewichtsinformationen für das gegebene Stoffsystem mit Amberlyst CSP2 zu finden. Die Experimente zur Bestimmung der Adsorptionsexzessisothermen werden auf die Komponenten der Hauptreaktion beschränkt, da für die Untersuchung der Nebenreaktionsproblematik in Anbetracht der Ziele dieser Arbeit ein einfaches Kinetikmodell ausreichend ist. Wie in Abschnitt 2.4.1.2 dargelegt, werden die Adsorptionskonstanten anhand einer Anpassung an experimentelle Werte des massenbezogenen Adsorptionsexzesses ermittelt. Die dazu notwendigen binären Adsorptionsgleichgewichtsexperimente können aufgrund ihrer langen Equilibrierungszeit und hohen Katalysatorkonzentrationen (siehe Abschnitt 3.4.1) nur in nichtreaktiven Binärsystemen durchgeführt werden. Außerdem besitzt das Stoffsystem Wasser + Hexanol eine große Mischungslücke, so dass demnach nur Messungen in den Binärsystemen Wasser + Essigsäure, Essigsäure + Hexylacetat und Hexanol + Hexylacetat durchgeführt werden können. Der mit den Experimenten abzudeckende Temperaturbereich reicht entsprechend der Einsetzbarkeit des Katalysators bis 120 °C (siehe Abschnitt 2.2.3).

### 3.2.2 Reaktion

In der Literatur sind keine experimentellen Informationen zur Hexylacetat-Veresterung zu finden. Daher müssen eigene Untersuchungen zum Reaktionsgleichgewicht, zur auto- und heterogen katalysierten Reaktionskinetik der Hauptreaktion durchgeführt werden. Die katalysierte Reaktionskinetik der Nebenreaktionen ist ebenfalls zu bestimmen, wenn auch die Nebenreaktionsproblematik von geringerem Gewicht ist.

Der durch die Experimente abzudeckende Parameterbereich wird anhand der Bedingungen in der Reaktivdestillation gewählt. Der relevante Temperaturbereich ergibt sich vor dem Hintergrund einer möglichst hohen Reaktionsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung der Temperaturstabilität des Katalysators (siehe Abschnitt 2.2.3) und reicht von 80 °C bis 120 °C. Die Startzusammensetzungen der Reaktionsexperimente decken den gesamten reaktivdestillationsrelevanten Bereich ab, wie Abbildung 6 zeigt (Zahlenwerte im Anhang B). In dieser Abbildung sind die in der reaktiven Zone der Reaktivdestillationsexperimente real auftretenden Konzentrationen (siehe Abschnitt 5.1) als schraffierter Bereich eingezeichnet. Die Darstellung erfolgt gemäß den in Abschnitt 2.2.4 eingeführten transformierten Variablen. Zur Abschätzung des relevanten Konzentrationsbereichs können auch erste Simulationen mit einem Gleichgewichtsstufenmodell unter Zuhilfenahme von Reaktionsgleichgewichtsinformation dienen.



**Abbildung 6:** Doppeldreiecksdiagramm des Systems Wasser + Essigsäure + Hexanol + Hexylacetat in transformierten Molanteilen (cf. Gleichung (2)). Schraffierte Fläche: Konzentrationsbereich der Reaktivdestillationsexperimente (Abschnitt 5.1). Symbole: Startgemische der Experimente dieser Arbeit zum Reaktionsgleichgewicht ( $\Delta$ ), der auto- ( $\square$ ) und heterogen ( $\circ$ ) katalysierten Reaktionskinetik.

## 3.3 Phasengleichgewichte

### 3.3.1 Versuchsaufbau und -durchführung

#### 3.3.1.1 Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht

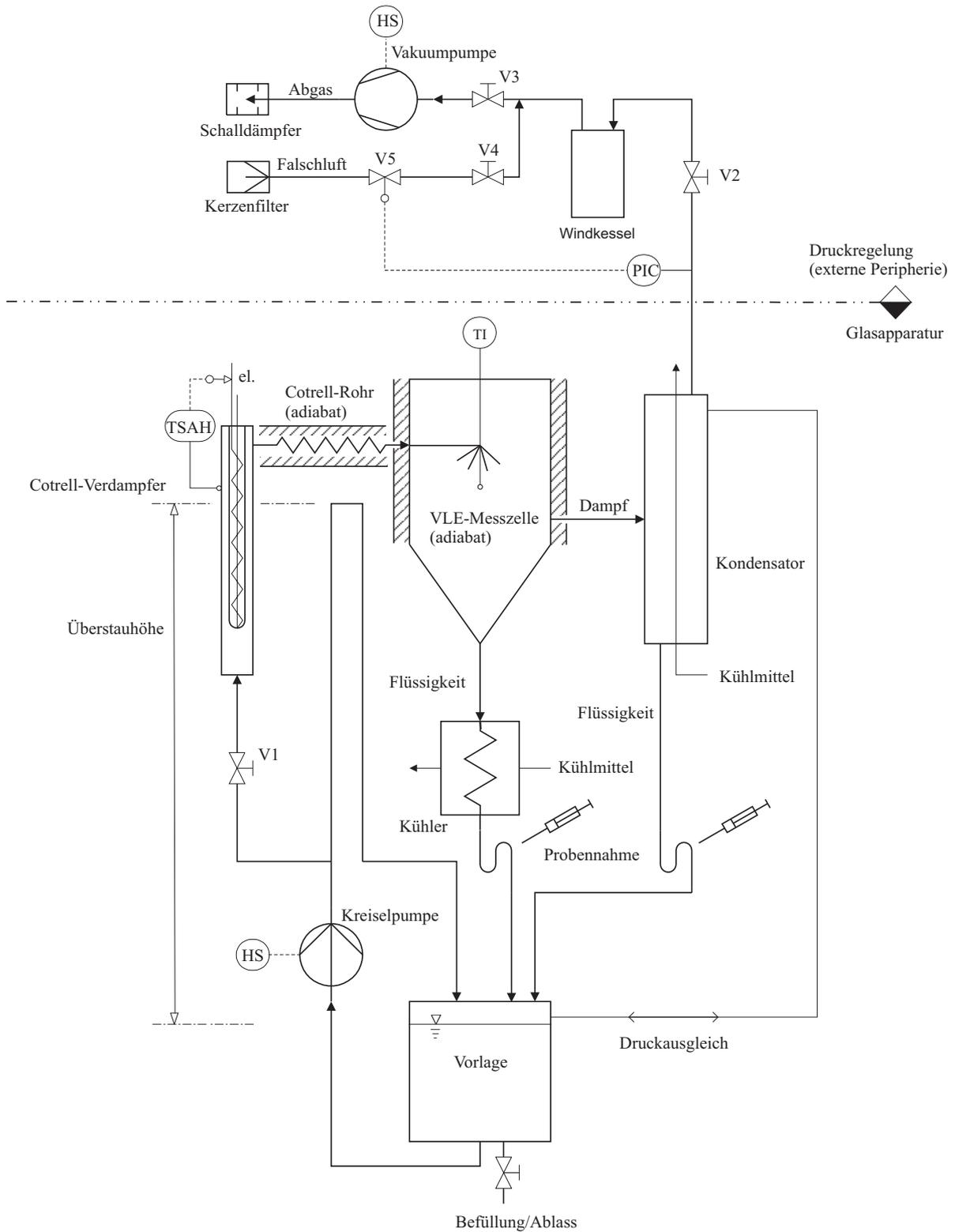
Die Untersuchung des Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichts erfolgt mit einer Weiterentwicklung einer von Rafflenbeul und Hartmann [135] beschriebenen Umlaufapparatur des Gillespie-Typs. Eine ausführliche Übersicht über die verschiedenen statischen und dynamischen Methoden der experimentellen Bestimmung von Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichten kann Håla et al. [59] entnommen werden.

Die aus Glas gefertigte Apparatur, deren Fließbild in Abbildung 7 zu sehen ist, wird in der Vorlage mit dem zu untersuchenden Gemisch befüllt. Mittels einer Kreiselpumpe wird die Flüssigkeit sowohl in den Cottrell-Verdampfer als auch in ein Steigrohr mit

Überlauf gefördert. Durch diese Konstruktion wird zum einen eine konstante Förderhöhe im Cottrell-Verdampfer gewährleistet und zum anderen sorgt die Rezirkulation für eine gute Rückvermischung des Vorlageninhalts. Vor dem Eintritt in den Cottrell-Verdampfer wird die Durchflussmenge durch das Kegelventil V1 reguliert. Die Flüssigkeit wird an einer oberflächenstrukturierten, vergoldeten Edelhüllhülle, die über eine Heizpatrone beheizt wird, partiell verdampft. Der im Ringspalt zwischen Glas und Hülle aufsteigende Dampf reißt Flüssigkeit mit sich, worauf die Förderwirkung des Cottrell-Verdampfers beruht. An den Kopf des Verdampfers schließt sich das Cottrell-Rohr ( $L = 20 \text{ cm}$ ,  $d_i = 4 \text{ mm}$ ) an, in dem sich das Phasengleichgewicht einstellt. Am Ende des Cottrell-Rohrs spritzt das Dampf-Flüssigkeit-Gemisch in die zylindrische Messkammer. Sowohl Cottrell-Rohr als auch Messkammer sind von einem Vakuumdoppelmantel mit Zusatzisolierung und Schutzheizung umgeben, um adiabate Bedingungen sicherzustellen. Ein Teil der Flüssigkeit tropft in der Messkammer an einem Pt100-Widerstandsthermometer (Kalibrierungsunsicherheit  $\pm 0,005 \text{ K}$ ) ab, welches mit einem Digitalmultimeter (Keithley, Typ 195A) verbunden ist. Die Flüssigkeit läuft im unteren Bereich der Messzelle über einen Trichter ab und gelangt nach Unterkühlung über eine Probennahmeschleife wieder zurück in die Vorlage. Der Dampf strömt radial aus der Messzelle in den Kondensator, wird vollständig kondensiert und fließt ebenfalls über eine Probennahmeschleife zurück in die Vorlage. Die Probenentnahme aus den mit Silikon-Septa verschlossenen Schleifen erfolgt mittels Spritzen.

Am Kopf des Kondensators ist eine Falschluft-Druckregelung (Regler: MKS, Typ 250; elektrisches Stellventil V5: MKS, Typ 248A) angeschlossen. Die Druckmessung erfolgt mit einem kapazitiven Druckaufnehmer (MKS, Typ Baratron 627B, Kalibrierungsgenauigkeit  $\pm 0,12 \%$ ).

Zur Durchführung einer Phasengleichgewichtsmessung wurden etwa 200 ml Gemisch vorgelegt. Heizleistung und die Stellung des Kegelventils V1 wurden so gewählt, dass Gesamtvolumenstrom (typisch 11–19 ml/min) und Dampf-Flüssigkeit-Verhältnis (typisch  $L/G = 1,5\text{--}3,5 \text{ ml/ml}$ ) einen stationären, das heißt möglichst schwankungsfreien Betrieb des Cottrell-Verdampfers ermöglichten. Vor Aufnahme eines Messpunkts wurden mindestens 30 min Equilibrierungszeit abgewartet und dabei die Probennahmeschleifen mehrfach mit einer Spritze in die Vorlage entleert, um das Rückvermischungsproblem zu minimieren. Die während dieser Zeit unter anderem infolge des Verdampfungsprozesses aufgetretenen Druck- und Temperaturschwankungen ergeben eine Gesamtunsicherheit der Druck- und Temperaturmessung von weniger als 0,2 % und 0,1 K respektive. Nach der Equilibrierungszeit wurden Druck und Temperatur protokolliert und je 1 ml Probe aus der Flüssigphase und der kondensierten Dampfphase gezogen. Die meisten Messungen wurden als isobare Messreihen durchgeführt. Bei einer isothermen Serie wurde der Druck jeder einzelnen Messung entsprechend der gewünschten Temperatur angepasst.



**Abbildung 7:** Fließbild der Umlaufapparatur zur Messung von Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichten.

### 3.3.1.2 Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht

Zur Untersuchung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten wird ein geschlossener, gerührter 300 ml Batch-Behälter aus Glas verwendet, welcher zur Thermostatisierung mit einem durchgängigen Doppelmantel versehen ist. Am Kopf des Behälters befinden sich drei mit Silikonsepten verschlossene Anschlüsse. In einem dieser Anschlüsse ist ein Pt100-Widerstandsthermometer (Kalibrierungsunsicherheit  $\pm 0,005$  K) installiert, das in Verbindung mit einem Digitalmultimeter (Keithley, Typ 195A) zur Bestimmung der Gleichgewichtstemperatur dient. Die anderen beiden Anschlüsse erlauben die Probenahme mittels Spritzen. Die Messungen erfolgen bei Umgebungsdruck.

Nach dem Einwiegen von etwa 200 g Bruttogemisch begann das experimentelle Prozedere mit einer intensiven 15-minütigen Rührperiode zur Dispergierung der Phasen und Gleichgewichtseinstellung. Daran schloss sich eine Absetzungsperiode an. Die Probenahme (je 1 ml pro Phase) erfolgte etwa zehn Minuten nach vollständiger Phasentrennung. Da zur Entnahme einer Probe aus der schweren Phase infolge der Behälterkonstruktion die obere Phase durchstoßen werden musste, wurde in diesem Fall nach dem Durchstich auf eine intensive Spritzenspülung geachtet. Die Temperatur war während des gesamten Prozesses auf  $\pm 0,05$  K konstant, was der Unsicherheit der Temperaturmessung dieser Experimente entspricht.

## 3.3.2 Experimentelle Ergebnisse

### 3.3.2.1 Reinstoffdampfdrücke

Reinstoffdampfdruckmessungen wurden mit der oben beschriebenen Apparatur für die vier Hauptkomponenten bei Drücken zwischen 25 und 90 kPa durchgeführt. Die Messwerte sind im Anhang B.1 gegeben. Die Ergebnisse von Wasser und Essigsäure bestätigen die Güte der Druck-Temperatur Messungen innerhalb der oben angegebenen Grenzen. Bei gegebener Temperatur weichen die gemessenen Dampfdrücke im Mittel um 0,1 % und 0,15 %, respektive, von den Korrelationen der Dortmunder Datenbank [7] ab. Die Messungen für Hexanol fügen sich sehr gut in die aus der Literatur verfügbaren Informationen ein, wie in Anhang B.1 zu sehen ist. Die Hexylacetat-Dampfdruckmessungen lassen sich nicht mit den wenigen in der Literatur vorhandenen Daten, die in einem anderen Temperaturbereich gemessen wurden, vergleichen (siehe Anhang B.1).

Die Dampfdruckdaten dieser Arbeit von Hexanol und Hexylacetat wurden verwendet, um die Parameter der Antoine-Gleichung

$$\ln(p_i^S/\text{Pa}) = a_i + \frac{b_i}{c_i + T/\text{K}} \quad (40)$$

anzupassen. Dies gelingt mit einer mittleren relativen Abweichung zwischen Messwerten und Korrelation von deutlich unter 0,1 % (siehe Anhang B.1). Für Wasser und Essigsäure werden die in der Dortmunder Datenbank [7] gegebenen Parameter verwendet. Eine Übersicht über die verwendeten Antoine-Parameter ist in Tabelle 9 zu sehen.

**Tabelle 9:** Antoine-Parameter zur Berechnung des Reinstoffdampfdrucks gemäß Gleichung (40). Quellen: (\*) Anpassung an Messungen dieser Arbeit, (†) Dortmunder Datenbank [7].

	$a_i$	$b_i$	$c_i$
Wasser <sup>†</sup>	23,221	-3833,0	-45,373
Essigsäure <sup>†</sup>	22,135	-3684,4	-43,814
Hexanol*	21,207	-3015,9	-118,917
Hexylacetat*	20,999	-3421,8	-83,250

### 3.3.2.2 Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht

Isobare Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichtsmessungen wurden in den drei Binärsystemen Essigsäure + Hexanol, Essigsäure + Hexylacetat und Hexanol + Hexylacetat bei 30, 60 und 90 kPa durchgeführt. Außerdem wurde für das Binärsystem Hexanol + Hexylacetat ein isothermer Datensatz bei 413,15 K aufgenommen. Alle Primärdaten sind in Anhang B.2 gegeben. Es ist anzumerken, dass die im Laufe der Essigsäure + Hexanol Experimente durch autokatalytische Reaktion gebildeten Mengen von Hexylacetat und Wasser zu entsprechenden Konzentrationen von weniger als 0,001 mol/mol Hexylacetat in der Flüssig- und 0,015 mol/mol Wasser in der Dampfphase führten. Diese Anteile wurden vernachlässigt.

Zur Beurteilung der Qualität der Phasengleichgewichtsmessungen in den drei genannten Binärsystemen sind die Verläufe der experimentellen Daten (zusammen mit deren Korrelation durch das NRTL-Modell) in  $T, x, y$ - und  $p, x, y$ -Diagrammen im nachfolgenden Abschnitt 3.3.4.1 und in  $\gamma, x$ -Diagrammen im Anhang F.1 zu sehen. Die Verläufe der experimentellen Daten sind glatt, ohne Ausreißer. Im Bereich hoher Hexylacetatkonzentrationen des Systems Hexanol + Hexylacetat zeigen die Verläufe der Aktivitätskoeffizienten von Hexanol aber ein ungewöhnliches Abflachen, welches bei Nachmessungen bestätigt werden konnte. Dieses Abflachen ist entweder auf Stoffsystemeigenschaften zurückzuführen, könnte aber auch dadurch bedingt sein, dass bei den hohen Temperaturen die Grenzen der Apparatur erreicht werden. Jeder Datensatz wurde mittels des Integraltests nach Herington [65] sowie des Punkttests [41, 115] auf thermodynamische Konsistenz überprüft. Die Kriterien beider Konsistenztests sind in der Dechema Chemistry Data Series [48] kompakt beschrieben. Alle Datensätze erfüllen den Punkttest, den Flächentest jedoch nur die Messungen im Binärsystem Essigsäure + Hexylacetat.

Zusätzlich zu den binären Messungen wurden mit dem Ziel der späteren Modellvalidierung elf VLE-Experimente im Stoffsystem Wasser + Essigsäure + Hexanol + Hexylacetat (+ Hexen) durchgeführt. Die Vorlagezusammensetzungen und die experimentellen VLE-Daten sind in Anhang B.2 zu finden. Die Änderungen der Vorlagezusammensetzungen infolge autokatalytischer Reaktion lagen innerhalb der experimentellen Ungenauigkeit und wurden nicht berücksichtigt.

Im Fall der Multikomponenten-Phasengleichgewichte wurden die Mengenbilanzen anhand der in Anhang B.2 gegebenen Vorlagen- und Phasengleichgewichtszusammensetzungen geprüft. Über das Hebelgesetz

$$\frac{\dot{n}'}{\dot{n}''} = \frac{x_i^0 - y_i}{x_i - x_i^0} \quad (41)$$

kann das Phasenverhältnis  $\dot{n}'/\dot{n}''$  unabhängig für jede einzelne Komponente bestimmt werden. Die Abweichung dieser Ergebnisse von ihrem Mittelwert beträgt durchschnittlich für alle Experimente 10,3%. Dieser relativ große Fehler ist vor allem dadurch bedingt, dass bei den untersuchten Multikomponentengleichgewichten der Verteilungskoeffizient vieler Komponenten nahe Eins ist und somit bei der Berechnung des Splitverhältnisses über das Hebelgesetz kleine Differenzen großer Zahlen auftreten. Untersuchungen zeigen, dass die Größenordnung des Mengenbilanzfehlers vornehmlich durch den in Abschnitt 3.1.2 angegebenen Analysefehler bedingt ist.

### 3.3.2.3 Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht

Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsexperimente wurden in den Binärsystemen Wasser + Hexanol und Wasser + Hexylacetat sowie in den Ternärsystemen Wasser + Essigsäure + Hexanol und Wasser + Essigsäure + Hexylacetat durchgeführt. Dabei wurde der Temperaturbereich zwischen 10 und 45 °C abgedeckt; im Fall von Wasser + Hexanol bis 80 °C. Die experimentellen Daten sind in Anhang B.3 angegeben. Auch hier ist anzumerken, dass in den untersuchten Stoffsystemen, in denen Reaktion durch Autokatalyse möglich ist, der Molanteil von neu gebildeten Komponenten stets kleiner als 0,003 mol/mol und somit vernachlässigbar war.

Genauso wie beim Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht wurden auch beim Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht Multikomponenten-Phasengleichgewichtsexperimente mit dem Ziel der Modellvalidierung durchgeführt. Die Informationen dieser Experimente (Vorlagezusammensetzungen und Gleichgewichtsdaten) sind in Anhang B.3 gegeben.

Eine Auswertung der Mengenbilanzen (vergleiche Abschnitt 3.3.2.2) der Multikomponenten-Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte auf der Basis der gegebenen Vorlagen- und Phasengleichgewichtszusammensetzungen wurde durchgeführt. Dabei ergibt sich eine Abwei-

chung des komponentenweise individuell bestimmten Splitverhältnisses vom Mittelwert des jeweiligen Experiments von im Mittel 2,8 %. Dies ist ein exzellente Ergebnis. Die Abweichungen sind durch den Analysenfehler (siehe Abschnitt 3.1.2) zu erklären.

### 3.3.3 Bestimmung der NRTL-Parameter

Wie in Abschnitt 2.4 diskutiert und in Abschnitt 5.1 zu sehen, tritt unter normalen Betriebsbedingungen kein Flüssig-Flüssig-Phasenzersfall in der Reaktivdestillationskolonne auf. Dieser kann jedoch vorteilhaft über einen Dekanter im Prozess genutzt werden, welcher über Rückführungen starken Einfluss auf die Reaktivdestillation hat und dementsprechend wichtig ist (siehe Abschnitt 5.1). Versuche einer einheitlichen Beschreibung von sowohl Dampf-Flüssigkeit- als auch Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht mit nur einem NRTL-Parametersatz wurden unternommen. Diese zeigten jedoch keine für die Simulation des Reaktivdestillationsprozesses befriedigende Qualität, wie anhand der Vorhersage der Multikomponenten-Phasengleichgewichte festgestellt wurde. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit der Arbeit von Grob, der für das Butylacetat-Veresterungssystem die simultane Beschreibung von Dampf-Flüssigkeit-, Flüssig-Flüssig- und Reaktionsgleichgewichten mit gängigen Modellen der Gibbsschen Exzessenthalpie detailliert analysiert [53]. Folglich werden in der vorliegenden Arbeit zwei verschiedene NRTL-Parametersätze bestimmt – einer für die Beschreibung des Dampf-Flüssigkeit- und ein anderer für die des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts. Bezüglich der Simulation des Reaktivdestillationsprozesses verursacht dies keine Probleme, da – wie geschildert – kein simultanes Dampf-Flüssigkeit-Flüssig-Gleichgewicht auftritt (siehe auch Kapitel 5).

Tabelle 10 gibt eine Übersicht über die Quellen, die der Bestimmung der NRTL-Parameter der einzelnen Binärsysteme im Hauptreaktionssystem Wasser + Essigsäure + Hexanol + Hexylacetat zugrunde liegen. Für VLE-Gleichgewichtsberechnungen des Systems Wasser + Essigsäure werden die empfohlenen Parameter von Gmehling und Onken [48] übernommen, für Essigsäure + Hexanol und Essigsäure + Hexylacetat werden die Parameter an die binären VLE-Messungen dieser Arbeit angepasst. Dagegen werden für LLE-Berechnungen die NRTL-Parameter der drei genannten Binärsysteme, die selbst keine Mischungslücke aufweisen, an LLE-Messungen dieser Arbeit in den Ternärsystemen Wasser + Essigsäure + Hexanol und Wasser + Essigsäure + Hexylacetat anpasst. Für die verbleibenden drei Binärsysteme Wasser + Hexanol, Wasser + Hexylacetat und Hexanol + Hexylacetat zeigte sich, dass keine Unterscheidung zwischen Parametern für VLE- und LLE-Berechnungen notwendig ist und stattdessen einheitliche Binärparametersätze für diese Systeme verwendet werden können. Die Auswahl der experimentellen Phasengleichgewichtsdaten, an die die NRTL-Parameter an-

gepasst werden, ist verbunden mit dem Einfluss des jeweiligen Binärsystems auf die Berechnung von Multikomponenten-Dampf-Flüssigkeit- beziehungsweise Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten (cf. Abschnitt 5.2.4.1). Daher liegt den Binärparametern von Wasser + Hexanol und Wasser + Hexylacetat eine Anpassung nur an entsprechende binäre LLE-Experimente zugrunde, da die Binärparameter beider Systeme aufgrund der großen Siedetemperaturunterschiede der Reinstoffe relativ geringen Einfluss auf eine VLE-Berechnung haben. Dagegen stammen die NRTL-Parameter von Hexanol + Hexylacetat von einem Fit an VLE-Daten dieser Arbeit. Sie haben wiederum einen verhältnismäßig geringen Einfluss auf eine Multikomponenten-LLE Berechnung, da beide Komponenten sehr hydrophob sind.

**Tabelle 10:** Übersicht über die Quellen, die der Bestimmung der beiden NRTL-Parametersätze zugrunde liegen (\* bedeutet Messungen dieser Arbeit).

	W AC	W HexOH	W HexAc	AC HexOH	AC HexAc	HexOH HexAc
VLE-Parametersatz	empfohlene Parameter aus Literatur [48]	Verwendung LLE-Parameter	Verwendung LLE-Parameter	Fit an VLE-Binärdaten (*)	Fit an VLE-Binärdaten (*)	Fit an VLE-Binärdaten (*)
LLE-Parametersatz	Fit an LLE-Ternärdaten (*)	Fit an LLE-Binärdaten (* und [163])	Fit an LLE-Binärdaten (* und [162])	Fit an LLE-Ternärdaten (*)	Fit an LLE-Ternärdaten (*)	Verwendung VLE-Parameter

Die beiden resultierenden Parametersätze für die Beschreibung von Dampf-Flüssigkeit- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten sind im Anhang C.1 in den Tabellen 54 (VLE) und 55 (LLE) gegeben. Diese Parametersätze sind das Ergebnis intensiver Studien verschiedener Fitstrategien, die hier nicht detailliert diskutiert werden können, jedoch alle dem Ziel einer guten Beschreibung der reaktivdestillationsrelevanten Phasengleichgewichte folgten. Die zu minimierende Zielfunktion ist die Summe der quadratischen Abweichungen aller Messgrößen ( $p$ ,  $T$ ,  $\underline{x}$ ,  $\underline{y}$ ), gewichtet entsprechend zweckmäßig gewählter Standardabweichungen („Maximum Likelihood Methode“). Die Anpassung der binären Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte war relativ unproblematisch, während die Bestimmung geeigneter Parameter zur Beschreibung der binären und ternären Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte aufwändig war.

Wie schon bei der Beschreibung der Versuchsplanung in Abschnitt 3.2.1.1 erläutert, wurden die Wechselwirkungen von Hexen und Dihexylether mit allen anderen Systemkomponenten (wenn keine Literaturdaten vorlagen) mittels UNIFAC (Dortmund) [47] abgeschätzt und dann NRTL-Parameter an Pseudogleichgewichtsdaten angepasst. Nur für die Binärsysteme Hexen + Wasser und Wasser + Dihexylether konnte eine

Anpassung an experimentelle Daten aus der Literatur erfolgen. Die gesamten NRTL-Parametersätze der Hexen und Dihexylether enthaltenden Binärsysteme sind in Tabelle 56 in Anhang C.1 gegeben. Bei diesen Parametern wird nicht zwischen einer Anwendung auf VLE- oder LLE-Berechnungen unterschieden.

### 3.3.4 Simulation der Phasengleichgewichte und Vergleich mit Messreihen

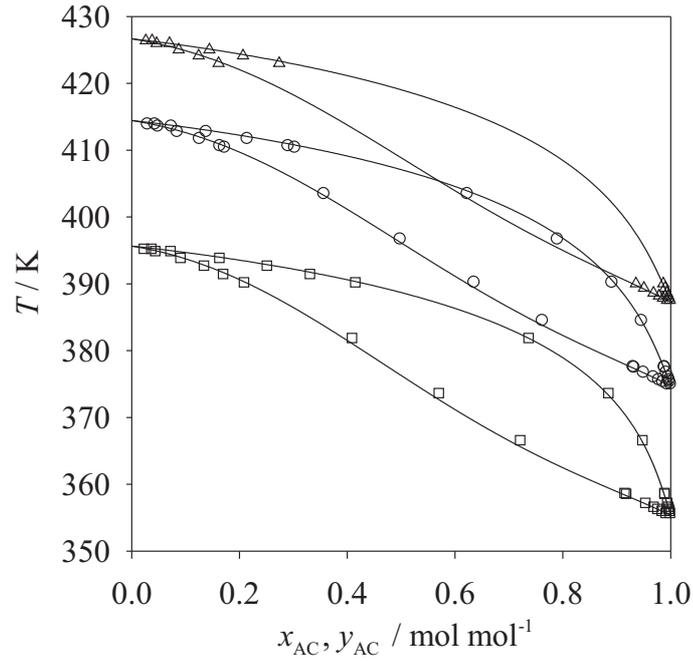
#### 3.3.4.1 Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht

Die Abbildungen 8 bis 10 zeigen den Vergleich zwischen in dieser Arbeit gemessenen isobaren VLE-Daten von Essigsäure + Hexanol, Essigsäure + Hexylacetat und Hexanol + Hexylacetat und der Simulation mit den VLE-NRTL-Parametern (cf. Tabelle 54). Abbildung 11 zeigt entsprechend den isothermen Datensatz von Hexanol + Hexylacetat. Weitere Informationen sind in Anhang F.1 anhand von Aktivitätskoeffizientenverläufen gegeben. Die Übereinstimmung zwischen simulierten Verläufen und experimentellen Daten ist gut, bis auf einen Ausreißer bei der isothermen Messreihe im System Hexanol + Hexylacetat (Abbildung 11) und den Abweichungen bei den Verläufen des Aktivitätskoeffizienten von Hexanol im System Hexanol + Hexylacetat (Abbildung 63). Die Ursachen für Abweichungen wurden schon in Abschnitt 3.3.2.2 diskutiert. Ein Vergleich mit der Literatur ist nicht möglich, da nur für Essigsäure + Hexanol Daten [11] verfügbar sind, allerdings bei deutlich niedrigeren Temperaturen (bis maximal 318,15 K).

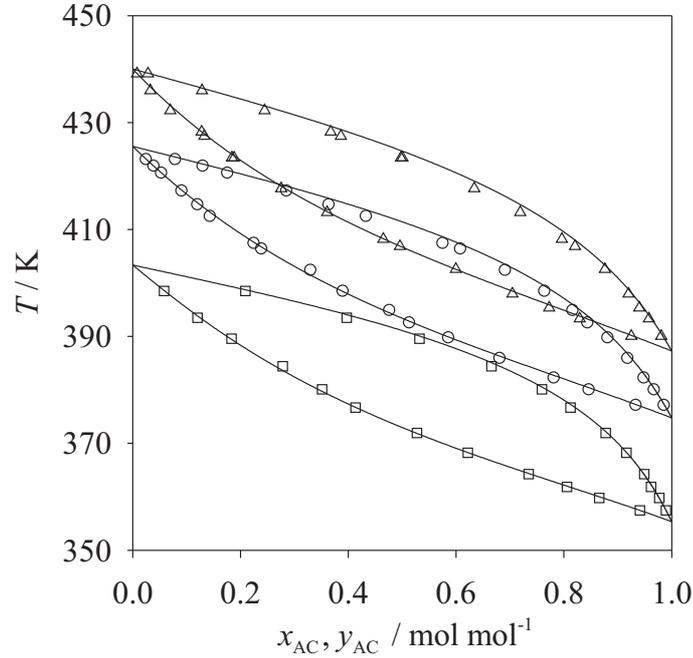
Im Fall der Binärsysteme Wasser + Hexanol und Wasser + Hexylacetat wurden keine VLE-Messungen in dieser Arbeit vorgenommen. Stattdessen werden die anhand von LLE-Experimenten dieser Arbeit bestimmten NRTL-Parameter auch für VLE-Berechnungen verwendet (siehe Abschnitt 3.3.3). Die gute Übereinstimmung zwischen Modellvorhersage und  $T, x, y$ -Daten aus der Literatur in Abbildung 12 sowie der Vergleich mit Literatur-Azeotropdaten in Tabelle 11 rechtfertigen dieses Vorgehen.

**Tabelle 11:** Azeotropdaten der Systeme Wasser + Hexanol und Wasser + Hexylacetat bei 101,3 kPa: Vergleich zwischen Experimentaldaten aus der Literatur und Vorhersage mit dem NRTL-Modell (Parameter von Tabelle 54).

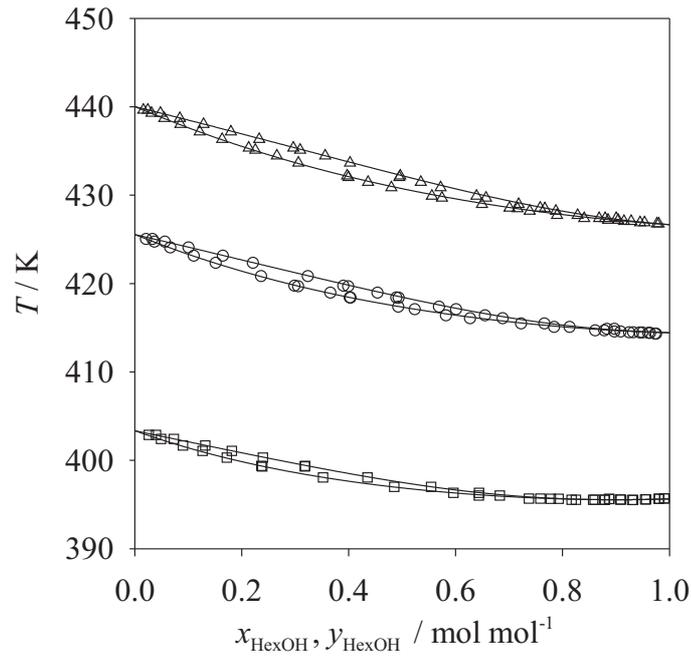
	Wasser + Hexanol		Wasser + Hexylacetat	
	$T / \text{K}$	$x_{\text{W}} = y_{\text{W}} / \text{mol/mol}$	$T / \text{K}$	$x_{\text{W}} = y_{\text{W}} / \text{mol/mol}$
Exp. [18, 97, 178]	97,7 – 97,8	0,921 – 0,939	97,4	0,926
Vorhersage	98,0	0,928	97,6	0,916



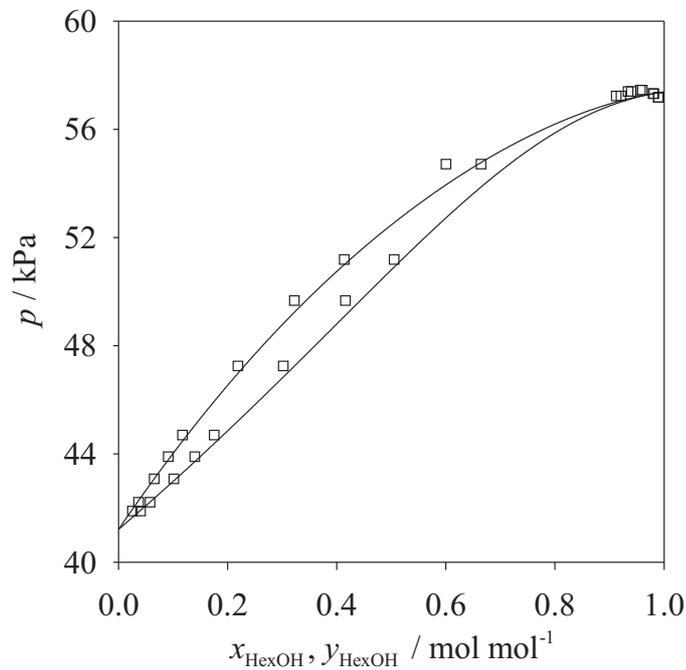
**Abbildung 8:** Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht im System Essigsäure + Hexanol: Experimentelle Daten dieser Arbeit ( $\square$ , 30 kPa;  $\circ$ , 60 kPa;  $\triangle$ , 90 kPa) und Korrelation mit NRTL-Modell (—; Parameter cf. Tabelle 54).



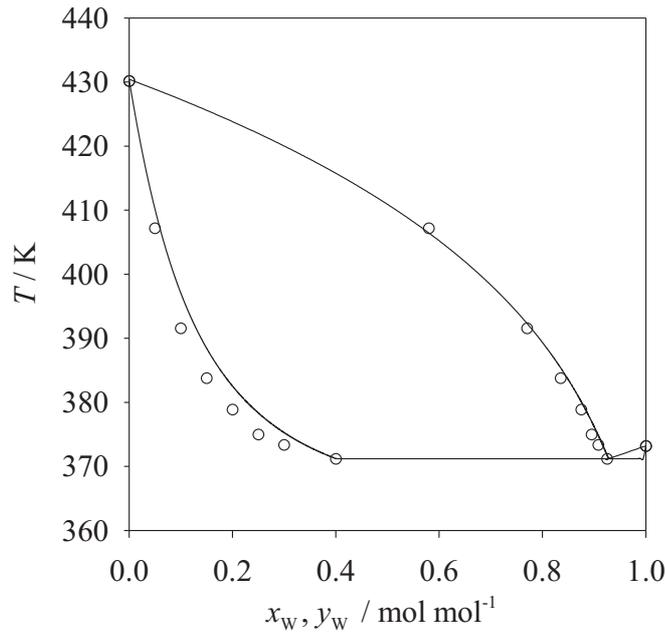
**Abbildung 9:** Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht im System Essigsäure + Hexylacetat: Experimentelle Daten dieser Arbeit ( $\square$ , 30 kPa;  $\circ$ , 60 kPa;  $\triangle$ , 90 kPa) und Korrelation mit NRTL-Modell (—; Parameter cf. Tabelle 54).



**Abbildung 10:** Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht im System Hexanol + Hexylacetat: Experimentelle Daten dieser Arbeit ( $\square$ , 30 kPa;  $\circ$ , 60 kPa;  $\triangle$ , 90 kPa) und Korrelation mit NRTL-Modell (—; Parameter cf. Tabelle 54).



**Abbildung 11:** Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht im System Hexanol + Hexylacetat bei 413,15 K: Experimentelle Daten dieser Arbeit ( $\circ$ ) und Korrelation mit NRTL-Modell (—; Parameter cf. Tabelle 54).

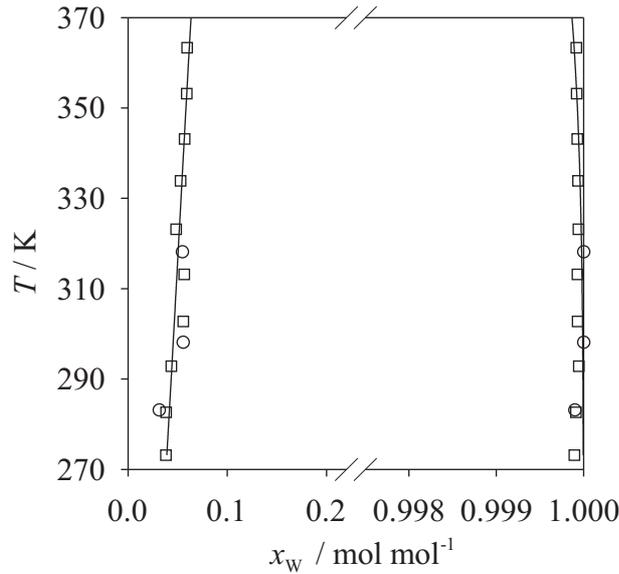


**Abbildung 12:** Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht im System Wasser + Hexanol bei 101,3 kPa: Experimentelle Daten von Tunik et al. (o) [178] und Vorhersage mit NRTL-Modell (—; Parameter cf. Tabelle 54).

Ein wichtiges Qualitätskriterium der Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichtssimulation mit dem NRTL-Modell und den Parametern gemäß der Tabellen 54 und 56 ist der Vergleich mit den unabhängig durchgeführten Multikomponenten-VLE-Experimenten im reaktivdestillationsrelevanten Konzentrationsbereich (siehe Abschnitt 3.2.1.1). Dazu werden für jedes einzelne Gemisch Flash-Rechnungen unter Vorgabe der Einwaagezusammensetzung (siehe Tabelle 30) sowie des eingestellten Drucks und der experimentell gemessenen Temperatur (siehe Tabelle 31) durchgeführt. Die absoluten Abweichungen zwischen den in Tabelle 31 gegebenen experimentellen Phasenzusammensetzungen und der Simulation sind stets kleiner als 0,025 mol/mol für die Molanteile in der Flüssigphase und 0,05 mol/mol für die der Gasphase. Der mittlere Fehler über alle Experimente und Komponenten hinweg beträgt nur 0,009 mol/mol für die Flüssigphase beziehungsweise 0,016 mol/mol für die Gasphase. Dieses gute Ergebnis zeigt, dass dieses Modell für die Simulation des untersuchten Reaktivdestillationsprozesses geeignet ist.

### 3.3.4.2 Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht

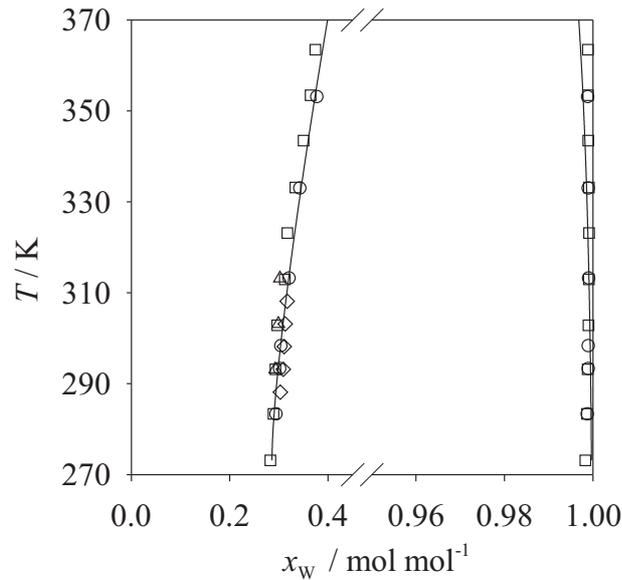
Abbildung 13 zeigt das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im Binärsystem Wasser + Hexylacetat. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen LLE-Daten dieser Arbeit und der Literatur [162] ist gut, genauso wie deren Korrelation mit dem NRTL-Modell (LLE-Parametersatz siehe Tabelle 55, Anhang C.1).



**Abbildung 13:** Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + Hexylacetat: Experimentelle Daten dieser Arbeit ( $\circ$ ) und von Stephenson und Stuart ( $\square$ ) [162] sowie Korrelation mit NRTL-Modell ( $—$ ; Parameter cf. Tabelle 55).

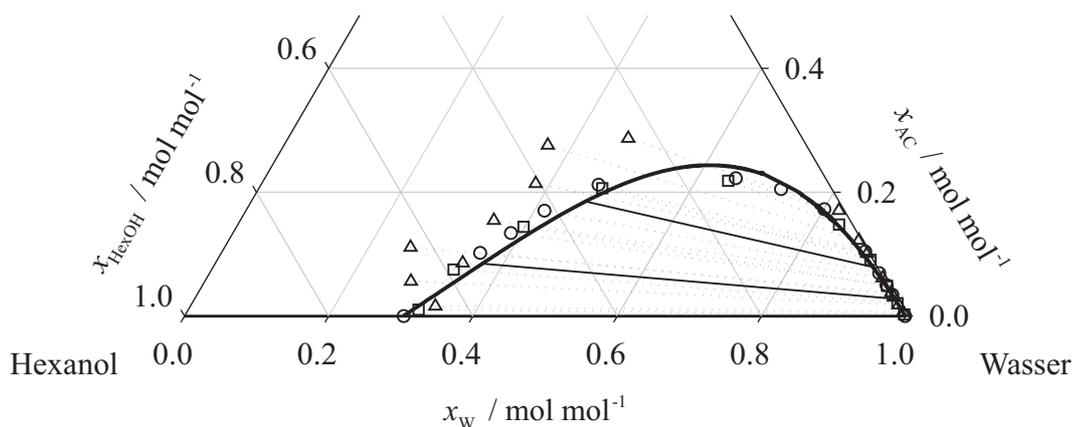
Im System Wasser + Hexanol waren eigene LLE-Experimente wegen der inkonsistenten Literaturdatenlage notwendig. In Abbildung 14 sind die Ergebnisse dieser Arbeit zusammen mit den als vertrauenswürdig eingestuften Daten aus der Literatur [143, 163, 176] zu sehen. Weiterhin ist die Berechnung des Phasengleichgewichts mit dem NRTL-Modell eingetragen, dessen Parameter an die experimentellen Daten dieser Arbeit und von Stephenson et al. [163] angepasst wurden (LLE-Parametersatz siehe Tabelle 55). Die Übereinstimmung zwischen den Experimenten untereinander und der Korrelation ist wiederum gut.

Die Abbildungen 15 und 16 zeigen experimentelle Ergebnisse dieser Arbeit und aus der Literatur zu Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten in den Ternärsystemen Wasser + Essigsäure + Hexanol und Wasser + Essigsäure + Hexylacetat bei 25 °C. Gleichzeitig sind die entsprechenden Simulationsergebnisse des NRTL-Modells eingetragen, wobei die Wechselwirkungsparameter der drei essigsäureenthaltenden Binärsysteme an die Ternärdaten dieser Arbeit angepasst wurden (siehe auch Abschnitt 3.3.3). Wie für das Stoffsystem Wasser + Essigsäure + Hexanol in Abbildung 15 zu sehen, sind die Ergebnisse von Saito et al. [139] in guter Übereinstimmung mit den Messungen dieser Arbeit und wurden daher bei der Bestimmung der NRTL-Parameter berücksichtigt. Dagegen wurden die stark streuenden Daten von Fahim et al. [40] nicht verwendet. Das NRTL-Modell beschreibt die experimentellen Daten gut – die Konodenlage wird sehr gut getroffen, nur bei der Zusammensetzung der organischen Phase sind leichte systematische Abweichungen vorhanden. Betrachtet man das Ternärsystem Wasser + Essigsäure + Hexylacetat

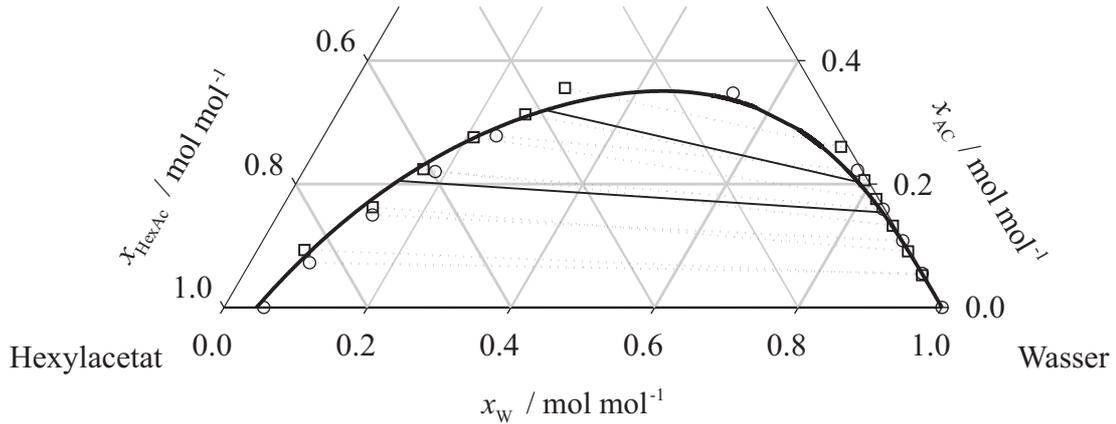


**Abbildung 14:** Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + Hexanol: Experimentelle Daten ( $\circ$ , diese Arbeit;  $\square$ , Stephenson et al. [163];  $\triangle$ , Sazonov et al. [143];  $\diamond$ , Tokunaga et al. [176]) sowie Korrelation mit NRTL-Modell (—; Parameter cf. Tabelle 55).

in Abbildung 16, so zeigen die Daten von Blanco et al. [22] leichte aber systematische Abweichungen im Vergleich mit den Daten dieser Arbeit und wurden daher nicht in die Anpassung der NRTL-Parameter miteinbezogen. Die Korrelation der Gleichgewichtsdaten mit dem NRTL-Modell ist gut – die Binodalkurve wird gut getroffen und auch die Wiedergabe der Konodenlage ist akzeptabel.



**Abbildung 15:** Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + Essigsäure + Hexanol bei 25 °C: Experimentelle Daten ( $\circ$ , diese Arbeit;  $\square$ , Saito et al. [139];  $\triangle$ , Fahim et al. [40]) sowie Korrelation mit NRTL-Modell (—; Parameter cf. Tabelle 55).



**Abbildung 16:** Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + Essigsäure + Hexylacetat bei 25 °C: Experimentelle Daten ( $\circ$ , diese Arbeit;  $\square$ , Blanco et al. [22]) sowie Korrelation mit NRTL-Modell (—; Parameter cf. Tabelle 55).

So wie im Fall der Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte wird auch für die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte die Vorhersagequalität des NRTL-Modells (Parameter cf. Tabellen 55 und 56) anhand der unabhängig durchgeführten Multikomponenten-LLE-Experimente (Details zur Experimentalplanung, siehe Abschnitt 3.2.1.1) überprüft. Dazu werden Phasengleichgewichtsberechnungen basierend auf den jeweiligen Einwaagezusammensetzungen (siehe Tabelle 36) und der experimentell gemessenen Temperatur durchgeführt. Die absoluten Abweichungen zwischen den in Tabelle 37 gegebenen experimentellen Phasenzusammensetzungen und der Simulation sind kleiner als 0,03 mol/mol für die Molanteile in der organischen Phase und 0,015 mol/mol für die der wässrigen Phase. Der mittlere Fehler über alle Experimente und Komponenten hinweg beträgt nur 0,012 mol/mol für die organische beziehungsweise 0,006 mol/mol für die wässrige Phase. Dieses gute Ergebnis zeigt, dass dieses Modell für die Simulation des im Reaktivdestillationsprozess eingesetzten Dekanters geeignet ist.

## 3.4 Adsorptionsgleichgewicht

### 3.4.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Die binären Adsorptionsexperimente zur Bestimmung des gemäß Gleichung (16) definierten massenbezogenen Adsorptionsexzesses  $\Gamma_i^{(m)}$  wurden nach der Immersionsmethode durchgeführt, wie sie zum Beispiel von Dabrowski und Jaroniek [32] im Detail beschrieben ist. Als Behälter wurden 20 ml-Probefläschchen aus Glas von Perkin-Elmer, Rodgau, verwendet, die nach Herstellerangaben einem Druck von bis zu 6 bar standhalten. Ein solches Vial wurde mit einer binären Mischung (Masse  $m^0$ , typisch etwa 13 g) bekannter

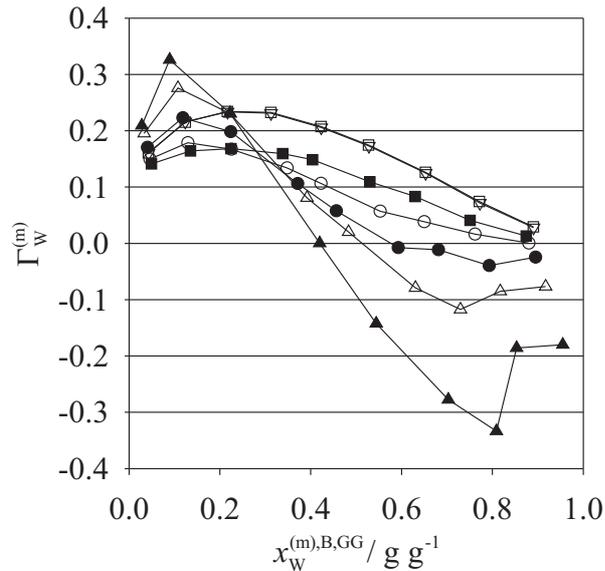
Zusammensetzung  $x_i^{(m),B,0}$  befüllt. Zusätzlich wurde Katalysator (Masse  $m_{\text{Kat,tr}}$ , typisch etwa 5 g) hinzugefügt, der zuvor einen Tag lang bei 90 °C und Umgebungsdruck entfeuchtet und dann zwei Tage lang bei 110 °C und 5 kPa vollständig getrocknet worden war. Danach wurde das Vial mit einem stahlringverstärkten Silikoseptum verschlossen und zur Thermostatisierung in einen Chemikalienofen (Güte der Temperaturmessung  $\pm 0,2$  K) gestellt. Nach entsprechender Equilibrierungszeit wurde eine Probe durch das Septum gezogen und mittels Gaschromatographie die Massenanteile der Bulkphase  $x_i^{(m),B,GG}$  bestimmt.

Die Equilibrierungszeit ist von höchster Bedeutung für die Durchführung der Adsorptionsgleichgewichtsexperimente. Dabrowski und Jaroniek [32] berichten genauso wie Ościk und Cooper [122] von typischen Equilibrierungszeiten zwischen einer und mehreren zehn Stunden, ohne Aussagen zum Sorbens und zur Temperatur zu machen. Song et al. [156] halten eine Zeit von 10 min für ausreichend während Pöpken [133] in seiner Dissertation eine Zeit von 24 h für Experimente im System Wasser + Essigsäure + Methanol + Methylacetat + Amberlyst 15 bei Umgebungstemperatur angibt. Aufgrund der unklaren Lage wurden im Rahmen dieser Arbeit Langzeitexperimente in allen untersuchten Binärsystemen und bei allen Temperaturen durchgeführt, um die Equilibrierungszeit zu bestimmen. Abbildung 17 zeigt ein typisches Ergebnis dieser Studie am Beispiel von Wasser + Essigsäure bei 20 °C. Demnach ist die Adsorption, nach einem schnellen Aufnahmeprozess während der ersten Stunden (nicht in Abbildung 17 aufgelöst), ein sehr langsamer Prozess, der in der Größenordnung von 5 Wochen bis zur Gleichgewichtseinstellung benötigt. Aufgrund entsprechend beschleunigter Transportvorgänge reduziert sich diese Zeit auf etwa 2 Wochen bei 70 °C und wenige Tage bei 120 °C. Die Ursache für diese Langzeiteffekte ist sehr wahrscheinlich die Diffusion in die mikroporösen Mikrokugeln, aus denen der Katalysator aufgebaut ist (siehe Abschnitt 2.2.3).

Die Adsorptionsexperimente dieser Arbeit wurden entsprechend dieser Erkenntnisse mit Equilibrierungszeiten je nach Temperatur zwischen 3 Tagen und 8 Wochen durchgeführt. Die Erreichung des Gleichgewichtszustands wurde mittels wiederholten Probenahmen in Abständen von mehreren Tagen festgestellt.

### 3.4.2 Ergebnisse

Wie bei der Beschreibung der Versuchsplanung in Abschnitt 3.2.1.2 erläutert, wurden Adsorptionsexperimente zur Ermittlung der Adsorptionskonstanten der Hauptreaktionskomponenten Wasser, Essigsäure, Hexanol und Hexylacetat in allen nichtreaktiven Binärsystemen bis auf Wasser + Hexanol durchgeführt. Im Fall von Essigsäure + Wasser wurde mit Experimenten bei 20, 70 und 120 °C der gesamte relevante Temperaturbereich abgedeckt. Dagegen konnten in den Binärsystemen Essigsäure + Hexylacetat und Hexa-



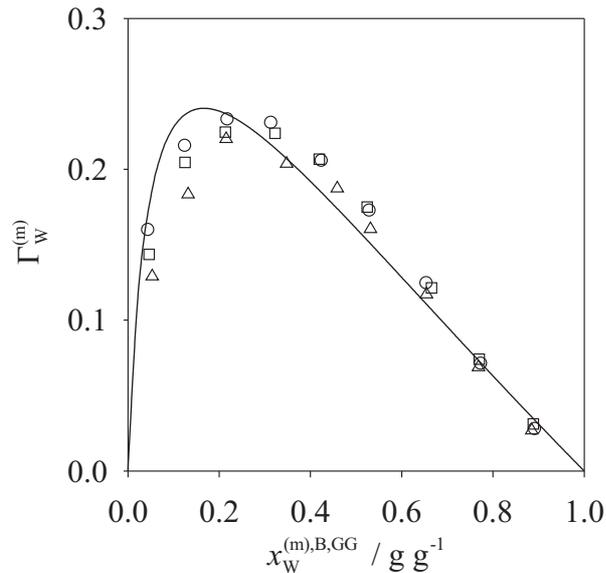
**Abbildung 17:** Zeitstudie zu Adsorptionsexperimenten im System Wasser + Essigsäure mit Amberlyst CSP2 bei 20 °C. Messungen nach 4 (▲), 9 (△), 14 (●), 22 (○), 37 (■), 46 (□) und 53 Tagen (∇; kaum unterscheidbar von □).

nol + Hexylacetat nur bei 20 °C sinnvolle Messungen gemacht werden, da bei höheren Temperaturen Nebenproduktbildung aus Hexanol und Hexylacetat (Reaktionen <II> bis <IV>) auftrat. Die gesamten experimentellen Daten sind in Anhang B.4 angegeben.

Der massenbezogene Adsorptionsexzess berechnet sich aus teilweise relativ kleinen Differenzen zwischen der anfänglichen und der Gleichgewichtszusammensetzung (vgl. Gleichung (16)). Daher ist die Dichtigkeit der Vials wichtig, um sicherzustellen, dass die Konzentrationsänderung der Bulkphase im Laufe des Equilibrierungsprozesses nur auf Adsorptionsvorgängen beruht. Unter extremsten Bedingungen, das heißt im Fall von Adsorptionsexperimenten bei 120 °C im Leichtsiedersystem Wasser + Essigsäure und bei maximaler Versuchsdauer von zehn Tagen (was weit über die Equilibrierungszeit von etwa zwei Tagen bei dieser Temperatur hinausreicht), ergab sich ein mittlerer Verlust an Bulkflüssigkeit von 0,75 % bezogen auf die eingefüllte Flüssigkeitsmasse. Für Wasser + Essigsäure bei 70 °C betrug der Verlust nach maximaler Versuchsdauer von 17 Tagen nur noch 0,23 % und unterschritt für alle Versuche bei 20 °C deutlich die 0,1 %-Grenze. Der durch den Massenverlust verursachte Fehler in  $\Gamma_i^{(m)}$  ist bei 20 °C und 70 °C sicher vernachlässigbar, bei 120 °C kann er im Einzelfall zu beachten sein. Insgesamt wird der durch Massenverluste, vor allem aber durch die Analysegenauigkeit bedingte Fehler bei der Bestimmung von  $\Gamma_i^{(m)}$  (Problem: Differenzen ähnlich großer Zahlen) auf unter 10 % geschätzt. Dies bestätigen Reproduktionen der neun Datenpunkte für das System Wasser + Essigsäure bei 120 °C (vgl. Tabelle 40 in Anhang B.4).

Eine wichtige Frage in Bezug auf die Modellierung ist die der Temperaturabhängigkeit der Adsorption. Dies ist insbesondere wichtig vor dem Hintergrund, dass reaktivdesti-

llationstypische Temperaturen bei etwa 110 °C liegen, jedoch Adsorptionsexperimente in Hexanol und Hexylacetat enthaltenden Systemen aufgrund der Nebenreaktionsproblematik nur bei 20 °C durchgeführt werden konnten. Nur für das nicht-reaktive Binärsystem Wasser + Essigsäure konnte mit den Adsorptionsexperimenten der gesamte Temperaturbereich abgedeckt werden. Wie in Abbildung 18 zu sehen, ist der Temperatureinfluss auf die Adsorption gering. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde entschieden, den Temperatureinfluss bei der Modellierung der Adsorptionskonstanten nicht nur von Wasser und Essigsäure sondern auch von Hexanol und Hexylacetat zu vernachlässigen.



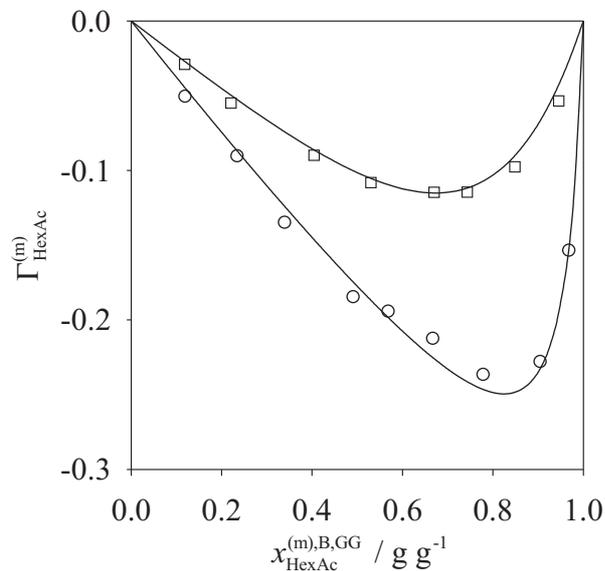
**Abbildung 18:** Adsorptionsexzessisothermen im System Wasser + Essigsäure mit Amberlyst CSP2. Experimentelle Daten bei 20 °C (○), 70 °C (□) und 120 °C (Δ) zusammen mit temperaturunabhängiger Korrelation (—).

Die Bestimmung der Parameter des Adsorptionsgleichgewichtsmodells (vgl. Abschnitt 2.4.1.2) erfolgte anhand einer simultanen Anpassung an alle binären Adsorptionsexperimente bei 20 °C. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 angegeben. Erwartungsgemäß hat Wasser eine große und Hexylacetat eine sehr kleine Adsorptionsgleichgewichtskonstante – entsprechend deren Affinität zum Katalysator. Die auf den ersten Blick überraschende Größe der Adsorptionskonstante von Hexanol lässt sich dadurch erklären, dass es sich hier um die massenbezogene Adsorptionsisotherme handelt. Weiterhin kann das Verhältnis  $m^{\text{ads}}/m_{\text{Kat, tr}}$ , welches aus der Anpassung über alle Binärsysteme hinweg ermittelt wurde, mit den Daten in Tabelle 5 verglichen werden, die aus Quellungsexperimenten der Reinstoffe stammen. Offensichtlich liegt das gefittete Verhältnis etwa Faktor 2 unter den experimentellen Werten. Dies ist einerseits durch die Einfachkeit des verwendeten Adsorptionsmodells bedingt. Andererseits ist zu beachten, dass in die Berechnung der adsorbierten Reinstoffmassen aus experimentellen Quellungsdaten einige Größen eingehen, die mit großen Unsicherheiten behaftet sind (z.B. die Porosität).

**Tabelle 12:** Parameter zur Beschreibung der Adsorption von Wasser + Essigsäure + Hexanol + Hexylacetat auf Amberlyst CSP2.

$K_W^{\text{ads}}$	$K_{\text{AC}}^{\text{ads}}$	$K_{\text{HexOH}}^{\text{ads}}$	$K_{\text{HexAc}}^{\text{ads}}$	$m^{\text{ads}}/m_{\text{Kat,tr}} / \text{g/g}$
8,1	1,7	10,4	0,5	0,44

Die Abbildungen 18 (Wasser + Essigsäure) und 19 (Essigsäure + Hexylacetat und Hexanol + Hexylacetat) zeigen die Korrelationsergebnisse im Vergleich mit den experimentellen Adsorptionsdaten. In Anbetracht der Einfachheit des Langmuir-Modells für die Beschreibung der Fest-Flüssig Adsorption sowie der Messunsicherheiten, ist die Übereinstimmung zwischen simuliertem und experimentellem  $\Gamma_i^{(m)}$  mit einer mittleren relativen Abweichung von 7% als gut zu beurteilen.



**Abbildung 19:** Exzessisothermen für die Adsorption auf Amberlyst CSP2 bei 20 °C. Experimentelle Daten der Binärsysteme Essigsäure + Hexylacetat (□) und Hexanol + Hexylacetat (○) zusammen mit deren temperaturunabhängiger Korrelation (—).

## 3.5 Reaktionsgleichgewicht

### 3.5.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Die Untersuchungen zum Reaktionsgleichgewicht wurden in 20 ml Glasvials von Perkin-Elmer, Rodgau durchgeführt. Dazu wurden etwa 15 ml Reaktionsgemisch zusammen mit etwa 3 ml Amberlyst CSP2 vorgelegt und dann das Vial mit einem stahlingver-

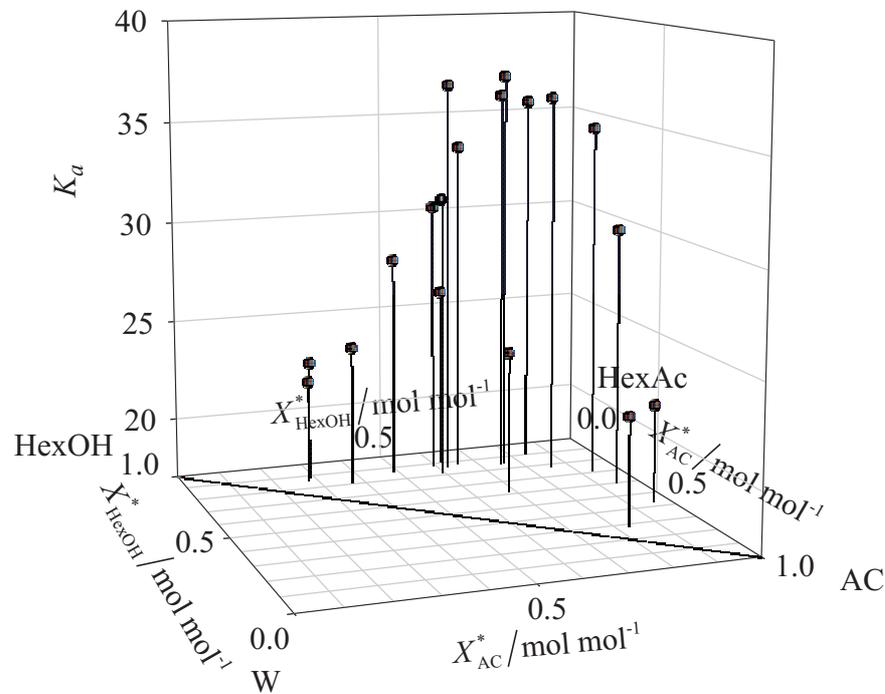
stärkten Silikonseptum verschlossen. Der verwendete Katalysator war zuvor in mehreren Spülvorgängen in den dem Reaktionsgemisch entsprechenden Quellungszustand gebracht worden. Alle so vorbereiteten Batch-Reaktoren wurden in eine Tragevorrichtung eingesetzt und in einem mit Triethylenglykol beheizten Thermostatenbad versenkt, welches eine Temperierung bis 135 °C erlaubte. Die Temperatur wurde mit Pt100-Widerstandsthermometern in zwei Referenzvials gemessen. Kalibrierung und Temperaturkonstanz während der Messungen ergaben eine Temperaturmessgüte von besser als  $\pm 0,1$  K. Zur Durchmischung der Reaktoren und damit zur Beschleunigung der Stofftransportvorgänge wurde die Tragevorrichtung in kreisförmige Schwingungen versetzt. Die Probennahme aus den septenverschlossenen Vials erfolgte mittels Spritzen durch die gelochte Deckelplatte der Tragevorrichtung. Die Einstellung des chemischen Gleichgewichts wurde anhand einer Referenzprobe überprüft, die eine reduzierte Katalysatormenge und das Reaktionsgemisch mit der geringsten Eduktkonzentration enthielt. Das Gleichgewicht galt als erreicht, wenn in Abständen von mindestens einer Stunde folgende Analysen Massenanteilsänderungen im Bereich der Reproduktionsgenauigkeit der gaschromatographischen Analyse (0,0002 g/g) ergaben. Die längste notwendige Equilibrierungszeit ergab sich bei der niedrigsten untersuchten Temperatur von 80 °C in der Größenordnung von 10 Stunden. Die minimale Versuchsdauer jeglicher Reaktionsgleichgewichtsexperimente bei dieser und höheren Temperaturen betrug 1 Tag.

### 3.5.2 Ergebnisse

Die Untersuchungen des Reaktionsgleichgewichts der Hauptreaktion <I> wurden ausgehend von 18 verschiedenen Vorlagenzusammensetzungen durchgeführt. Wie in Abbildung 6 zu sehen, wurde damit der gesamte Konzentrationsbereich des Ternärsystems Essigsäure + Hexanol + Hexylacetat abgedeckt, wobei der Schwerpunkt auf dem reaktivdestillationsrelevanten Bereich lag. Dabei ist zu beachten, dass Wasser, das sich im Verlauf des Reaktionsfortschritts bildet, überproportional im Vergleich zu allen anderen Komponenten vom Katalysator aufgenommen wird. Dadurch ergibt sich eine Verschiebung der aus den gemessenen Bulk-Zusammensetzungen im Reaktionsgleichgewicht zurückgerechneten Startgemische von der eingewogenen Vorlage.

Für jedes der 18 verschiedenen Vorlagengemische wurde die Zusammensetzung im Reaktionsgleichgewicht bei 80, 90, 100, 110 und 120 °C gemessen. Die vollständigen Primärdaten sind zusammen mit den daraus gemäß Gleichung (18) berechneten Reaktionsgleichgewichtskonstanten  $K_a(T)$  in Anhang B.5 tabelliert. Die für die Aktivitätskoeffizientenberechnung verwendeten VLE-NRTL-Parameter sind in den Tabellen 54 und 56 (Anhang C.1) zu finden. Die bei höheren Temperaturen festgestellte leichte Nebenproduktbildung stellt kein Problem dar, da die Reaktionsgeschwindigkeit der Hauptreaktion

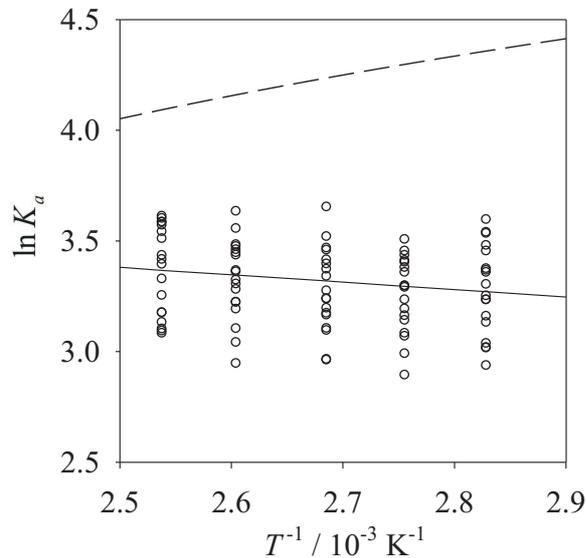
viel größer als die der Nebenreaktionen ist (siehe Abschnitte 3.7.2 und 3.7.3) und sie sich somit im quasistationären Zustand befindet. Die experimentell bestimmten Werte von  $K_a(T)$  streuen bei gegebener Temperatur stark, mit einer Standardabweichung von 18,5%. Dies ist zum einen auf den Analysefehler zurückzuführen, der sich insbesondere bei kleinen Gleichgewichtskonzentrationen von Essigsäure und/oder Wasser bemerkbar macht. Zum anderen zeigt sich ein systematischer Einfluss der Zusammensetzung auf die experimentellen  $K_a$ -Werte (umso höher die anfängliche Hexylacetatkonzentration, um so höher  $K_a$ ), wie in Abbildung 20 zu sehen ist. Da gemäß der Theorie eine solche Abhängigkeit nicht auftreten dürfte, zeigt dies, dass das mit VLE-Daten parametrisierte NRTL-Modell den Einfluss der Aktivitätskoeffizienten auf die Lage des chemischen Gleichgewichts nicht voll erfassen kann. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit der Arbeit von Grob [53], der anhand der Butylacetatsynthese dieses Thema detailliert diskutiert.



**Abbildung 20:** Konzentrationsabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten  $K_a$  bei 120 °C (●, experimentelle Werte) aufgetragen über der entsprechenden transformierten Zusammensetzung im Reaktionsgleichgewicht (Transformation siehe Abschnitt 2.2.4).

Abbildung 21 zeigt aufgetragen über der reziproken Temperatur alle experimentell bestimmten Werte der Gleichgewichtskonstanten  $K_a(T)$  zusammen mit deren Korrelation gemäß Gleichung (20). Zum Vergleich ist auch das Ergebnis der Vorsage auf Basis von thermodynamischen Daten angegeben (Details in Anhang C.3). Die beiden Korrelationsparameter  $a$  und  $b$  wurden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die für jede Temperatur ermittelten Mittelwerte von  $K_a(T)$  angepasst. Das Ergebnis dieser

Anpassung ist zusammen mit den daraus berechnete Größen  $K_a(T^* = 393,15 \text{ K})$  und  $\Delta_{\text{R}}h$  in Tabelle 13 gegeben. Demnach besitzt die Hauptreaktion nur eine sehr geringe endotherme Wärmetönung. Die reine Vorhersage offenbart eine große Abweichung von den experimentellen Daten und unterstreicht damit die Notwendigkeit experimenteller Untersuchungen.



**Abbildung 21:** Chemische Gleichgewichtskonstante  $K_a$  der Hauptreaktion <I>: experimentelle Daten dieser Arbeit ( $\circ$ ), Korrelation dieser Daten (—; Gleichung (20), Parameter in Tabelle 13) und Vorhersage auf Basis von thermodynamischen Daten (---; vgl. Anhang C.3).

**Tabelle 13:** Parameter der Korrelation zur Berechnung der chemischen Gleichgewichtskonstante  $K_a(T)$  (cf. Gleichung (20); Berechnung der Aktivitäten mit den VLE-NRTL-Parametern aus den Tabellen 54 und 56 in Anhang C.1).

$a$	$b / \text{K}$	$K_a(T^* = 393,15 \text{ K})$	$\Delta_{\text{R}}h / \text{kJ/mol}$
4,218	-335,0	29,0	2,8

## 3.6 Autokatalysierte Reaktionskinetik

### 3.6.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Die Experimente zur Bestimmung der durch Essigsäure autokatalysierten Reaktionskinetik der Hauptreaktion <I> wurden mit dem gleichen Versuchsaufbau durchgeführt, wie er in Abschnitt 3.5.1 für die Reaktionsgleichgewichtsuntersuchungen beschrieben ist. Der einzige Unterschied im Prozedere ist, dass im Fall der autokatalytischen Experi-

mente kein Katalysator zugegeben wurde. Über einen Zeitraum von 50 Stunden (Experimente bei Raumtemperatur: 500 Stunden) hinweg, wurden sechs Proben gezogen und analysiert.

### 3.6.2 Ergebnisse

Aufgrund ihrer relativ geringen Bedeutung für den weiteren Verlauf der Arbeit, wurde die autokatalytische Reaktion nur für fünf verschiedene Startgemischen untersucht (siehe auch Abbildung 6). Die Experimente wurden im reaktivdestillationsrelevanten Bereich bei Temperaturen von 80, 100 und 120 °C durchgeführt. Außerdem wurde die Kinetik auch bei 25 °C vermessen, um Informationen für den Umgang mit Proben zu erhalten. Die gesamten experimentellen Ergebnisse sind in Anhang B.6 aufgeführt.

Die Qualität der autokatalytischen Kinetikexperimente ist nur befriedigend, wie an den für jede einzelne Komponente berechenbaren Reaktionslaufzahlen gesehen werden kann. Die Abweichungen der einzelnen Reaktionslaufzahlen vom entsprechenden Mittelwert betragen bei 25 und 80 °C weniger als 10 %, jedoch erreichen sie bei 120 °C teilweise 20 %. Diese mit steigender Temperatur steigenden Abweichungen sind durch den „Verlust“ von Leichtsiedern – insbesondere Wasser – in die Gasphase bedingt. Von Probennahme zu Probennahme vergrößert sich dieser Effekt, da durch die Entnahme von Flüssigkeit (ca. 1,5 ml pro Probennahme) der Gasraum ansteigt. Auf die Durchführung aufwändigerer Versuche wurde aus dem oben genannten Grund verzichtet.

Die beiden Parameter, der nach den Gleichungen (24) und (27) definierten autokatalytischen Reaktionsgeschwindigkeit der Hauptreaktion  $\langle I \rangle$ , wurden unter Verwendung der Reaktionsgleichgewichtsinformation (siehe Abschnitt 3.5.2) an die experimentellen Daten angepasst. Die sich ergebenden Zahlenwerte sind in Tabelle 14 gegeben. Der mittlere relative Fehler zwischen Simulation und Experiment beträgt 5,3 % – akzeptabel für die Bedeutung der autokatalytischen Reaktionskinetik in dieser Arbeit.

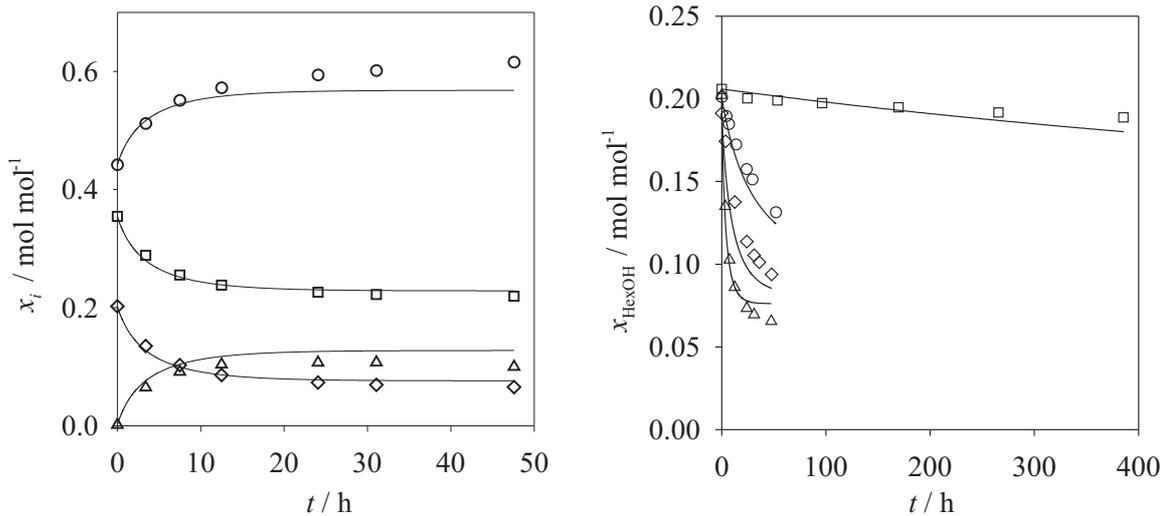
**Tabelle 14:** Parameter zur Beschreibung der autokatalytischen Reaktionskinetik der Hauptreaktion  $\langle I \rangle$  (Gleichungen (24) und (27); Berechnung der Aktivitäten mit den VLE-NRTL-Parametern aus Tabelle 54 in Anhang C.1).

$k_{f,I}^{\text{auto},0} / 1/\text{s}$	$E_{f,I}^{\text{auto}} / \text{kJ/mol}$
$5,40 \cdot 10^4$	61,6

Die über weite Strecken gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment<sup>1</sup> ist in Abbildung 22 genauso zu sehen, wie die angesprochenen Abweichungen zwischen

<sup>1</sup>Die Primärdaten, die den im Text oder in Abbildungen genannten Versuchsnummern zugeordnet sind, sind in den entsprechenden Abschnitten des Anhangs zu finden.

den Reaktionsumsätzen der einzelnen Komponenten. Weiterhin ist festzustellen, dass die Reaktion bei Umgebungstemperatur sehr langsam ist und selbst bei 120 °C etwa 30 Stunden zum Erreichen des Gleichgewichts benötigt. Dies bedeutet zum einen, dass der autokatalytische Reaktionsfortschritt zwischen dem Zeitpunkt der Probenahme und der eigentlichen Analyse kein Problem darstellt und zum anderen, dass die autokatalysierte Reaktion im Vergleich zur heterogen katalysierten vernachlässigbar ist (Details zum Vergleich in Abschnitt 3.7.2).



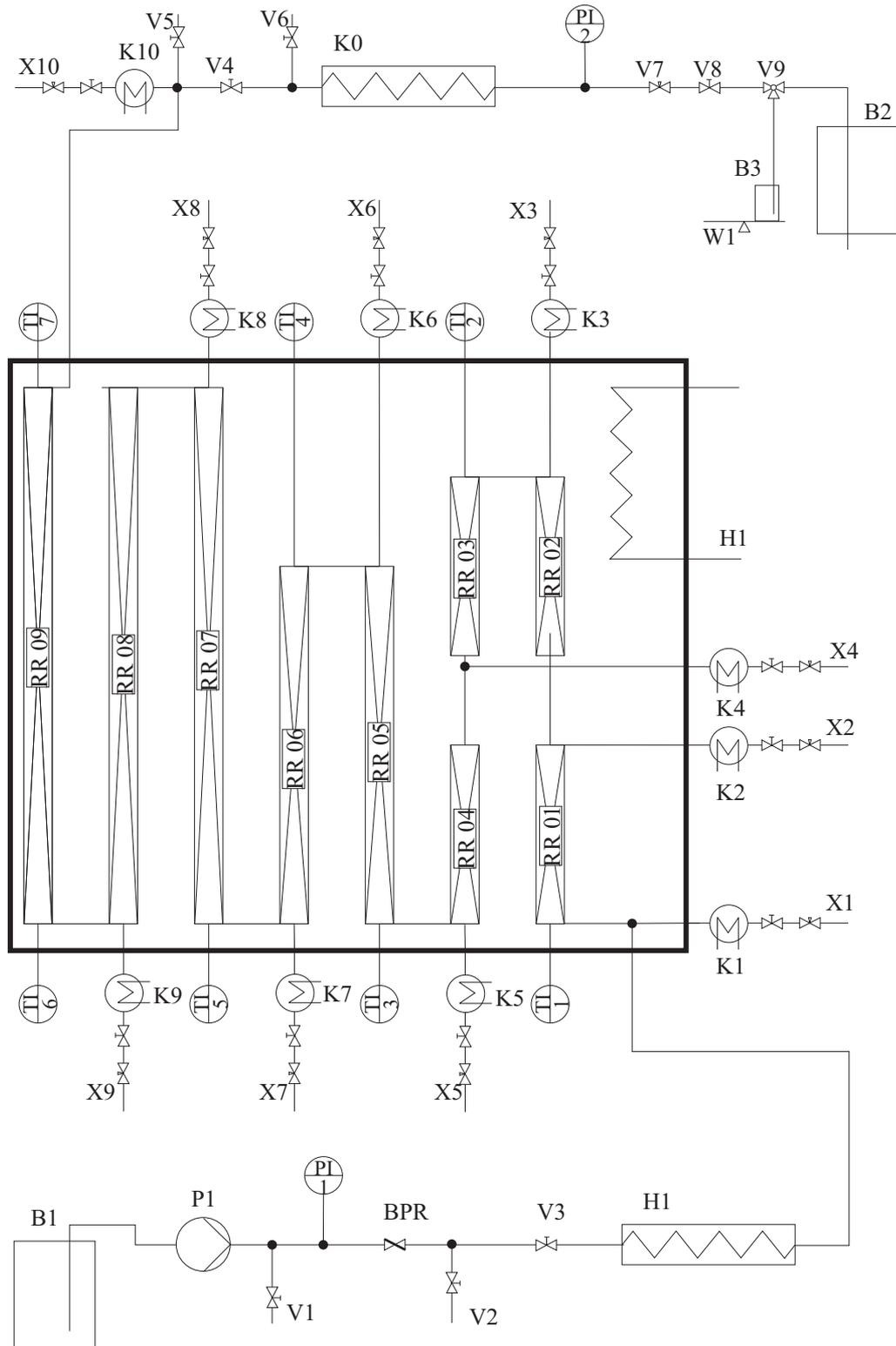
**Abbildung 22:** Autokatalytische Veresterung von Hexanol mit Essigsäure. Linkes Bild: Experiment 19 bei 394,13 K (◇, Hexanol; □, Essigsäure; ○, Hexylacetat; △, Wasser). Rechtes Bild: Hexanol-Konzentrationsverläufe der Experimente 4 (□, 298,33 K), 9 (○, 353,81 K), 14 (◇, 373,88 K) und 19 (△, 394,13 K). Simulation dieser Experimente (—, Gleichungen (24) und (27), Parameter in Tabelle 14).

## 3.7 Heterogen katalysierte Reaktionskinetik

### 3.7.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Die Untersuchung der heterogen katalysierten Reaktionskinetik der Haupt- und Nebenreaktion erfolgte in einem Rohrreaktor. Abbildung 23 zeigt das Fließbild, und zur besseren Vorstellung ist in Abbildung 24 ein Foto der Anlage zu sehen.

Der Rohrreaktor besteht aus 9 hintereinander geschalteten Einzelrohren mit einem Innendurchmesser  $d_i$  von 10,3 mm. Die mit Katalysator Amberlyst CSP2 befüllbare Länge der Einzelrohre variiert von 128 mm (Rohre 1 bis 4) über 257 mm (Rohre 5 bis 6) bis 385 mm (Rohre 7 bis 9). Zwischen jedem Rohr, sowie an Ein- und Austritt, befinden sich Probenahmestellen (X1-X10), so dass ein Konzentrationsprofil mit 10 Datenpunkten



**Abbildung 23:** Fließbild des Rohrreaktors zur Durchführung der heterogen katalysierten Reaktionskinetikexperimente (B - Behälter, BPR - Rückdruckventil, H - Heizung, K - Kühlung, P - Pumpe, V - Ventil, W - Waage, X - Probennahmestelle).



**Abbildung 24:** Foto des Rohrreaktors zur Durchführung der heterogen katalysierten Reaktionskinetikexperimente.

über die Reaktorlänge gewonnen werden kann. Die Längenstaffelung der Reaktorrohre ermöglicht dabei eine hohe Auflösung des Konzentrationsverlaufs im Anfangsbereich des Reaktors. Um Korrosionsprobleme zu vermeiden, wurde der Nickelbasiswerkstoff 2.4605 (Handelsname: NiChroFer) als Rohrmaterial verwendet, der von F. W. Hempel & Co, Special Metals Group, Oberhausen geliefert wurde. Der zuvor eingesetzte austenitische Chrom-Nickel Stahl 1.4571 zeigte nach wenigen Experimenten deutliche Korrosion an den Kontaktstellen zwischen Katalysatorkugeln und Reaktorwand, welche aufgrund der Beladung des Katalysators mit Metallionen zu dessen Deaktivierung führte (siehe auch Abschnitt 2.2.3). Das Ausmaß der Deaktivierung ist insbesondere im Labormaßstab problematisch, wegen des gegebenen großen Verhältnisses von Katalysator-Reaktorwand-Kontaktfläche zum Reaktorvolumen. Die Korrosion war optisch als „Perforierung“ der Werkstoffoberfläche zu sehen. Außerdem wurden bei der nahezu vollständig reversiblen Regenerierung des Katalysators mit Salzsäure Eisen-Ionen nasschemisch nachgewiesen. Der gesamte Reaktor, inklusive der Zulaufschleife zur Feedvorheizung, befindet sich in einem bis 135 °C thermostatisierbaren Bad (H1), mit dem Ziel einen isothermen Betrieb zu ermöglichen. Die Temperatur im Reaktor wird mit Pt100-Widerstandsthermometern (Kalibrierungsgenauigkeit  $\pm 0,005$  K) an 7 Stellen gemessen (TI1-TI7). Die einzelnen Probenahmestellen sind mit einer Doppelmantelkühlung ausgestattet (K1-K10), um eine schnelle Abkühlung von Reaktor- auf Raumtemperatur zu gewährleisten, bevor die Proben in Vials abgefüllt werden. Für den Reaktorfeed wird eine Doppelkolbenpumpe (P1; HPD pump multitherm 200, Fa. Bischoff, Leonberg) verwendet, die Reaktorflüssigkeitsbelastungen bis  $35 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  (Bezugsfläche  $\pi d_1^2/4$ ) erlaubt. Die Einstellung des

Reaktordrucks (Betriebsbereich des Reaktors bis 1 MPa) erfolgt durch Einstellung des Druckverlusts über das feinregulierbare Ventil V7. Der Massenstrom wird durch Zeit-Differenzwägung des Reaktoreffluents bestimmt.

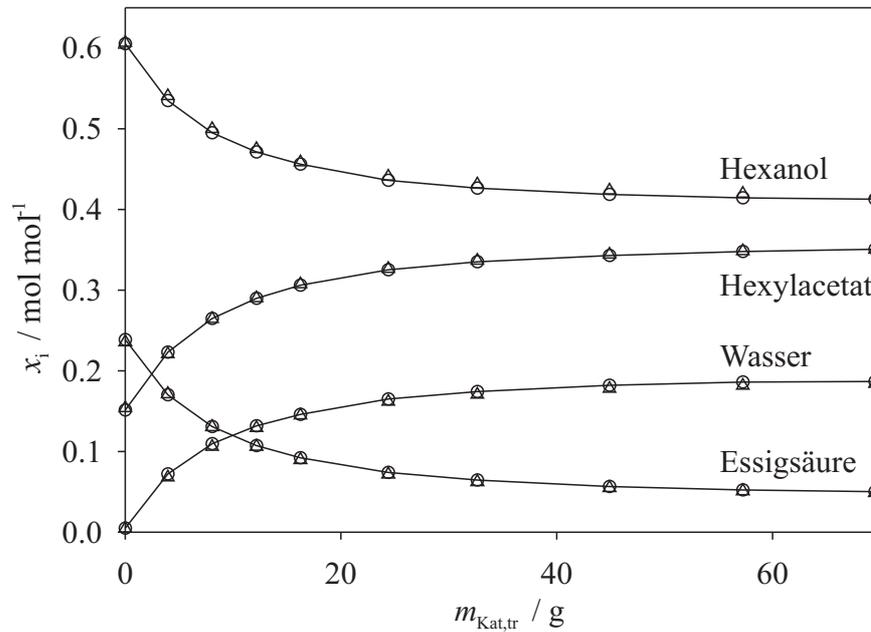
Das experimentelle Prozedere begann mit der Aufheizung des Reaktors auf die gewünschte Temperatur. Während dieser Zeit wurde nur ein kleiner Feedstrom durch den Reaktor gepumpt, um die Einstellung des Reaktordrucks mit dem Feinventil V7 zu ermöglichen. Der Reaktordruck wurde stets auf etwa 0,5 MPa gestellt, um eine partielle Verdampfung im Reaktor sicher zu vermeiden. Darüber hinaus hat der Reaktordruck keine Bedeutung (vernachlässigbarer Druckeinfluss auf die Flüssigphasenreaktion). Nachdem die Versuchstemperatur erreicht war, wurde der Feedstrom auf den Zielwert gesetzt, was durch Massenstrommessungen am Reaktoraustritt überprüft und alle 30 min über den Versuch hinweg kontrolliert wurde (Genauigkeit der Massenstrommessung besser als 1,0 %). Bei jedem Experiment wurde mindestens 150 min ohne Veränderung von Versuchsparametern gewartet, um einen stationären Betriebszustand sicher zu erreichen. Diese Zeit ist ausreichend, wie anhand von Reproduktionen mit Zeitdauern zwischen 120 und 240 min sowie bei jedem einzelnen Experiment durch halbstündige Analyse von Reaktoraustrittsproben überprüft wurde. Die Temperaturkonstanz über die Versuchsdauer und die Reaktorlänge hinweg war stets besser als 0,1 K, so dass isotherme Bedingungen sichergestellt waren. Nach Abwarten der Stationarität wurden die zehn Reaktorprofilproben von hinten nach vorne (von X10 nach X1) gezogen und mit Gaschromatographie sowie – bei kleinen Wassergehalten – mit Karl-Fischer-Titration analysiert.

### 3.7.2 Ergebnisse Hauptreaktion

Insgesamt wurden 36 Experimente zur Untersuchung der mit Amberlyst CSP2 katalysierten Reaktionskinetik der Hauptreaktion durchgeführt. Dazu gehören mehrere Reproduktionen, sowie – ausgehend von drei Basisversuchen verschiedener Feedzusammensetzung (Experimente 1, 2 und 3) – je drei Massenstrom- und Temperaturstudien und eine umfangreiche Konzentrationsstudie. In Anhang B.7 sind die Primärdaten aller Rohrreaktorexperimente und die Versuchsbezeichnungen zu finden. Gleichzeitig sind dort auch die für jeden einzelnen Versuch individuell bei der jeweiligen Versuchstemperatur mittels Least-Square-Fit ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T)$  des pseudohomogenen Modells (Gleichung (30)) angegeben, auf welche bei der folgenden Versuchsauswertung immer wieder zurückgegriffen wird.

Die Qualität der Rohrreaktorexperimente wurde mit insgesamt 8 Versuchen in 3 Reproduktionsserien bei verschiedenen Temperatur- und Konzentrationsbedingungen überprüft. In Abbildung 25 sind beispielhaft die Ergebnisse der Versuche 2A und 2B dargestellt (Auftragung über der kummulierten Masse an trockenem Katalysator anstelle

der dazu proportionalen Reaktorlänge). Die Konzentrationsverläufe beider Experimente stimmen sehr gut überein. Zur Quantifizierung der Reproduktionsgüte zeigt Tabelle 15 die individuell für jeden Versuch ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T)$ . Die maximale Abweichung eines Einzelfit-Ergebnisses vom Mittelwert der jeweiligen Reproduktionsstudie liegt unter 5 %, was die Reproduktionsgüte bestätigt. Ein weiteres Qualitätskriterium sind die aus den experimentellen Konzentrationsverläufen für jede Komponente individuell berechenbaren Reaktionslaufzahlen. Diese weichen bei keinem Experiment um mehr als 6 % vom entsprechenden Mittelwert ab.



**Abbildung 25:** Heterogen katalysierte Hauptreaktion <I>: Experimentelle Konzentrationsverläufe der Reproduktionsexperimente 2A (○) und 2B (△).

**Tabelle 15:** Vergleich der individuell für alle Reproduktionsversuche ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der heterogen katalysierten Hauptreaktion <I>.

Experimente	$k_{f,I}^{\text{PH}}(T) / \text{mol}/(\text{s mol}_{\text{H}^+})$		
2A, 2B, 2C	0,1478	0,1446	0,1477
5A, 5B, 5C	0,1808	0,1890	0,1881
31A, 31B	0,0747	0,0710	—

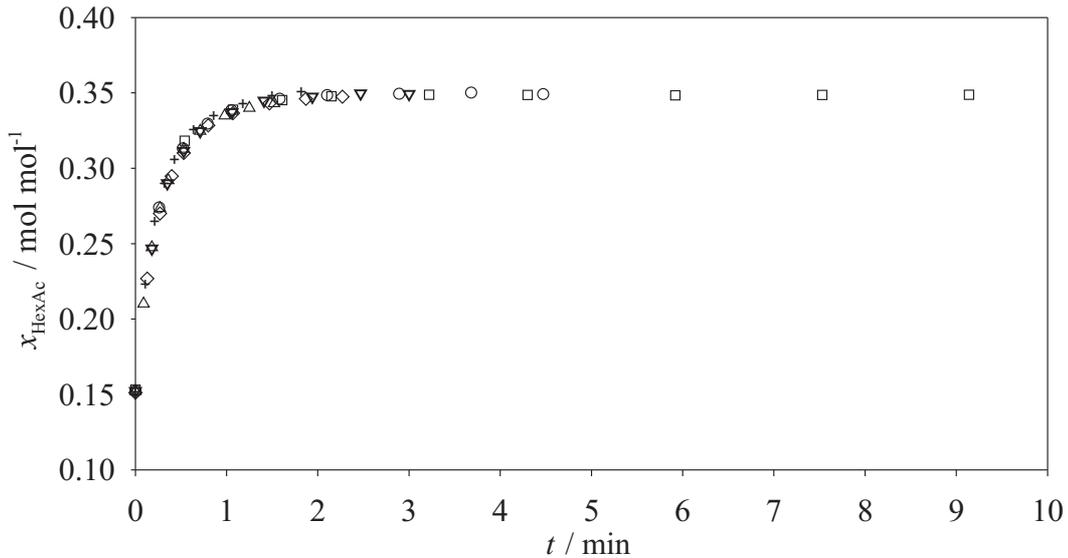
Eine wichtige Frage in Bezug auf Beurteilung und Verwendung der reaktionskinetischen Experimente ist, ob eine externe Stofftransportlimitierung vorliegt, die den Zu- und Abtransport der Komponenten vom und zum Katalysatorkorn behindert. Der zur Beantwortung dieser Frage zu untersuchende Flüssigkeitsbelastungsbereich wurde anhand

der in den Reaktivdestillationsexperimenten (siehe Abschnitt 5.1) typischen Flüssigkeitsbelastungen von 3 bis  $7 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  (Bezug: Kolonnendurchmesser) festgelegt. Werden diese Kolonnenflüssigkeitsbelastungen mit dem Katalysatorvolumenanteil der Reaktivdestillationspackung gemäß Gleichung (6) umgerechnet (Annahme: alle Flüssigkeit fließt vollständig innerhalb der katalysatorgefüllten Kanäle ab), so folgen daraus Flüssigkeitsbelastungen von 15 bis  $40 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  (Bezug: Querschnittsfläche der Katalysatorschüttung). Berücksichtigt man nun noch einen gewissen Bypassanteil, so ergibt sich der mit den Rohrreaktor-Massenstromstudien abzudeckende Flüssigkeitsbelastungsbereich von etwa 5 bis  $30 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  (Bezug Querschnittsfläche der Katalysatorschüttung  $\equiv$  Bezug Querschnittsfläche des Rohrreaktors). Insgesamt wurden drei Massenstromstudien bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt, die sich in der Reaktorfeedzusammensetzung unterscheiden. Abbildung 26 zeigt ein typisches Ergebnis am Beispiel der mit sechs Versuchen umfangreichsten Massenstromstudie. Zur besseren Übersichtlichkeit werden nur die Verläufe von Hexylacetat gezeigt. Diese werden über der Verweilzeit im Rohrreaktor dargestellt, die sich aus Massenstrom  $\dot{m}$ , Flüssigkeitsdichte  $\rho_L$ , Reaktorvolumen  $(\pi/4)d_i^2 z$  und Leerraumvolumenanteil der Katalysatorkugelschüttung  $\varepsilon_{\text{P,Kat}}^{\text{S}}$  (alle Daten in Anhang B.7 und in Tabelle 4) wie folgt berechnet:

$$t = \frac{\varepsilon_{\text{P,Kat}}^{\text{S}} \cdot \pi \cdot d_i^2 \cdot z \cdot \rho_L}{4 \cdot \dot{m}} \quad (42)$$

Es ist zu sehen, dass die experimentellen Konzentrationsverläufe aller Experimente im Rahmen der Reproduktionsgenauigkeit deckungsgleich sind. Damit kann eine externe Stofftransportlimitierung sowohl bei den Reaktionskinetikexperimenten im Rohrreaktor als auch bei den Reaktivdestillationsexperimenten ausgeschlossen werden. Außerdem können die Massenstromstudien als Reproduktionen bewertet werden. Unter Einbeziehung der Ergebnisse von zum Beispiel Pöpken et al. [133], González und Fair [49] und Bart et al. [15], die für ähnliche Stoffsysteme (Produktion von Methylacetat beziehungsweise *tert*-Amylalkohol unter Verwendung von Amberlyst 15; Propylacetat mit Dowex 650C) von einer Vernachlässigbarkeit des Intra-Partikel Stofftransportwiderstands berichten, kann weiterhin gefolgert werden, dass es sich bei den Kinetikmessungen dieser Arbeit um intrinsische Reaktionsdaten handelt.

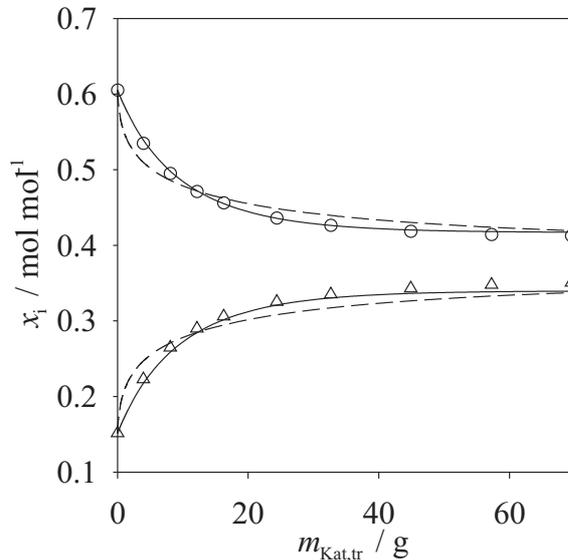
Nach der Feststellung der experimentellen Güte und des Ausschlusses von Stofftransportlimitierungen ist der nächste Aspekt die Frage der Modellierung. Zwei Modelle, das pseudohomogene Modell (Gleichung (30)) und das adsorptionsbasierte Modell (Gleichung (36) mit Gleichung (37); Adsorptionskonstanten aus Tabelle 12) stehen dazu zur Verfügung. Abbildung 27 zeigt repräsentativ das Ergebnis der individuellen Anpassung beider Modelle an ein einzelnes Experiment. Offensichtlich ist der Verlauf des adsorptionsbasierten Modells qualitativ falsch – im Anfangsbereich ist er zu steil und nähert sich dann zu langsam dem Gleichgewichtszustand an – wohingegen das pseudohomogene



**Abbildung 26:** Massenstromstudie zur Untersuchung der heterogen katalysierten Reaktion <I> bezüglich der externen Stofftransportlimitierung. Experimentelle Konzentrationsverläufe von Hexylacetat bei  $5,2 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  ( $\square$ , Exp. 7),  $10,5 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  ( $\circ$ , Exp. 8),  $15,7 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  ( $\nabla$ , Exp. 9),  $20,8 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  ( $\diamond$ , Exp. 10),  $25,8 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  ( $+$ , Exp. 2) und  $31,1 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  ( $\triangle$ , Exp. 11).

Modell die experimentellen Verläufe sehr gut wiedergibt. Diese Beobachtung gilt umfassend über alle Einzelexperimente dieser Arbeit hinweg. Genauso ergibt ein Simultanfit der beiden Modelle an die Experimente der Konzentrations- und Temperaturstudien eine deutlich höhere mittlere relative Abweichung (Bezug: experimentelle Molanteile) des adsorptionsbasierten Modells von 6,6 % im Vergleich zu 4,2 % des pseudohomogenen Modells. Diese unbefriedigenden Ergebnisse des adsorptionsbasierten Modells sind sehr wahrscheinlich durch die fragliche Aussagekraft der Adsorptionsgleichgewichtsexperimente für die Modellierung der Zusammensetzung an den aktiven Zentren des Katalysators bedingt. Wie in Abschnitt 3.4.1 gezeigt, ist die Equilibrierung bei den Adsorptionsexperimenten ein Langzeitvorgang, wofür sehr wahrscheinlich die Diffusion der Reaktanten in die Katalysatormikroporen verantwortlich ist. Wie aber von Blagov et al. [21] gezeigt und auch in einem technischen Prospekt von Bayer [4] explizit diskutiert, sind nicht die Mikroporen für die Katalysatorperformance ausschlaggebend sondern die einfach zugänglichen aktiven Stellen an der Oberfläche der Mikrokugeln, also die Makroporen. Demnach wären die gemessenen Adsorptionsgleichgewichtskonstanten nicht für die Beschreibung der Zusammensetzung am Reaktionsort geeignet, da sie die Brutto-Absorption über die Mikro- und Makroporen hinweg beschreiben. Stattdessen müssten Adsorptionskonstanten aus Nichtgleichgewichtsexperimenten bestimmt werden, die nur die anfängliche Aufnahme in den Makroporen beschreiben. Die dazu ins Spiel kommende Notwendigkeit der Zeitfestlegung bereitet aber neue Probleme. Als Konsequenz aus den

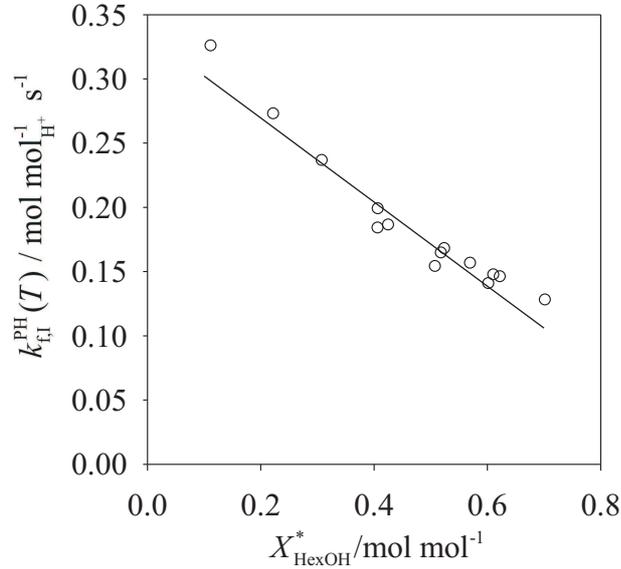
beschriebenen Ergebnissen wird das adsorptionsbasierte Modell im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr verwendet und stattdessen ausschließlich das pseudohomogene Modell benutzt.



**Abbildung 27:** Vergleich der Korrelation der Reaktionskinetik mit dem adsorptionsbasierten Modell (---) und dem pseudohomogenen Modell (—) anhand der Gegenüberstellung mit experimentellen Daten von Versuch 2A (o, Hexanol;  $\Delta$ , Hexylacetat).

Ein weiterer Gesichtspunkt der Reaktionskinetikmodellierung ist die Beurteilung der Wiedergabe der Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionskinetik durch das pseudohomogene Modell. Wie in Abbildung 27 gesehen, beschreibt das Modell bei individueller Anpassung an die experimentellen Daten eines *einzelnen* Experiments den Konzentrationsverlauf sehr gut. Dies ist für jedes einzelne Experiment der Fall. Genauso wichtig aber ist es, dass die auf diesem Weg für *alle* Einzelexperimente der Konzentrationsstudie individuell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{f,i}^{\text{PH}}(T)$  Zahlenwerte ähnlicher Größenordnung sind. Abbildung 28 zeigt die aus den Individualfits der Konzentrationsstudienexperimente resultierenden Ergebnisse für  $k_{f,i}^{\text{PH}}(T)$ . Anstatt einer dreidimensionalen Auftragung über der von den transformierten Molanteilen (diese entsprechen den Startkonzentrationen der Reaktionskinetikexperimente) aufgespannten Konzentrationsfläche (vgl. Abbildung 20), wird hier nur die zweidimensionale Auftragung über dem transformierten Hexanol-Molanteil gewählt. Der transformierte Essigsäure-Molanteil ist nur von geringem Einfluss, wie an der Streuung der Datenpunkte bei konstantem transformiertem Hexanol-Molanteil zu sehen ist. Jedoch wird in dieser Auftragung der große Einfluss des transformierten Hexanol-Molanteils auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der individuellen Fits deutlich. So führt eine Vergrößerung des transformierten Hexanol-Molanteils von 0,1 auf 0,7 mol/mol zu einem Rückgang der Reaktionsrate etwa

um den Faktor 2,5. Das bedeutet, dass obwohl das durch die Gleichung (30) gegebene pseudohomogene Modell bei der Widergabe eines einzelnen Experiments gut ist, bei der Erfassung des gesamten Konzentrationsbereichs klare Schwächen auftreten. Ähnliche Beobachtungen wurden auch schon von Grob für den Fall der homogen katalysierten Butylacetat-Veresterung gemacht [53].



**Abbildung 28:** Auftragung der individuell für jedes Experiment der Konzentrationsstudie (Exp. 1 – 3 und 20 – 30) ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ( $\circ$ ) über dem transformierten Hexanol-Molanteil. Dazu Ergebnis des neuen reaktionskinetischen Modells (—, Gleichungen (24), (30) und (43)).

Mit dem Ziel, ein im gesamten Konzentrationsbereich der Reaktivdestillation möglichst gutes reaktionskinetisches Modell bereitzustellen, muss die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten adäquat erfasst werden. Aufbauend auf der anhand von Abbildung 28 erlangten Einsicht, wird eine einfache lineare Abhängigkeit des präexponentiellen Faktors  $k_{f,I}^{PH,0}$  vom transformierten Hexanol-Molanteil  $X_{HexOH}^*$  eingeführt:

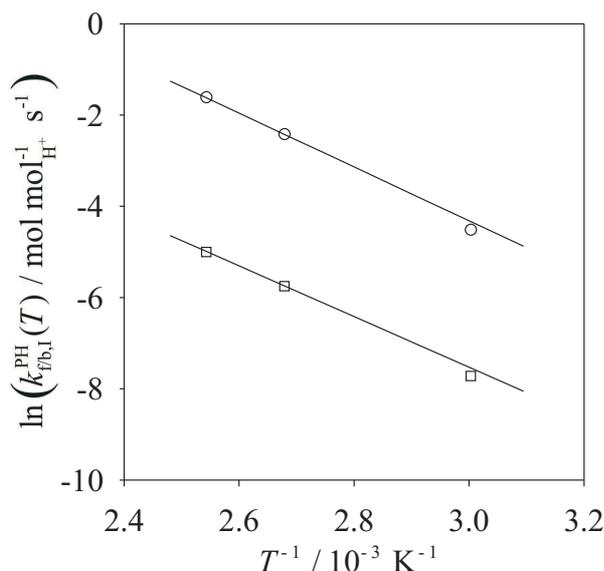
$$k_{f,I}^{PH,0} = k_{f,I,a}^{PH,0} - k_{f,I,b}^{PH,0} \cdot X_{HexOH}^* \quad (43)$$

Das neue reaktionskinetische Modell der Hauptreaktion wird somit durch die Gleichungen (24), (30) und (43) beschrieben. Eine Anpassung der drei reaktionskinetischen Parameter  $k_{f,I,a}^{PH,0}$ ,  $k_{f,I,b}^{PH,0}$  und  $E_{f,I}^{PH}$  an alle Experimente der Konzentrations- und Temperaturstudien ergibt die in Tabelle 16 angegebenen Parameter. Die mittlere relative Abweichung der Simulation von der Gesamtheit der experimentellen Daten beträgt nur noch 2,8 % im Vergleich zu 4,2 % ohne die empirische Erweiterung (43). Der Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ist zur Veranschaulichung in Abbildung 28 gemeinsam mit den Individualfits der Konzentrations-

studienexperimente zu sehen. Analog zeigt Abbildung 29 die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im Vergleich mit den Individualfits von Experimenten einer Temperaturstudie. Wie man an sieht, wird die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Arrhenius-Ansatz (Gleichung (24)) gut erfasst. Abbildung 30 demonstriert die gute Übereinstimmung der simulierten Konzentrationsverläufe mit den Daten von acht Experimenten der Konzentrationsstudie.

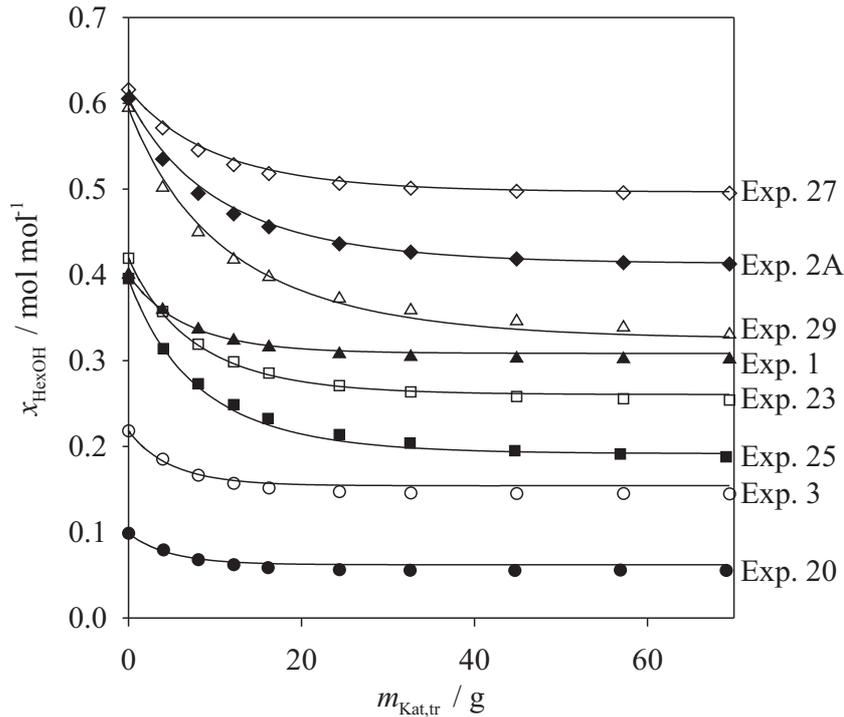
**Tabelle 16:** Parameter zur Beschreibung der heterogen katalysierten Reaktionskinetik der Hauptreaktion <I> (Gleichungen (24), (30) und (43); Berechnung der Aktivitäten mit den VLE-NRTL-Parametern aus Tabelle 54 in Anhang C.1).

$k_{f,I,a}^{\text{PH},0}$ / mol / (s mol <sub>H+</sub> )	$k_{f,I,b}^{\text{PH},0}$ / mol / (s mol <sub>H+</sub> )	$E_{f,I}^{\text{PH}}$ / kJ/mol
$1,070 \cdot 10^6$	$1,045 \cdot 10^6$	49,0



**Abbildung 29:** Temperaturabhängigkeit der Reaktionskinetik der Hauptreaktion <I> am Beispiel der Experimente 1, 14 und 15 ( $\bar{X}_{\text{HexOH}}^* = 0,415$  mol/mol). Ergebnisse der individuellen Anpassung von  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T)$  (o) und daraus berechnetes  $k_{b,I}^{\text{PH}}(T)$  (□). Ergebnisse der Simulation mit Parametern aus Tabelle 16 (—).

Der Vergleich zwischen heterogen katalysierter und autokatalytischer Reaktionsgeschwindigkeit der Hauptreaktion <I> kann zum Beispiel durch Vergleich der Moländerungsraten in einem gleich großen Bezugsvolumen erfolgen. Dabei füllt im Fall der heterogenen Katalyse die gequollene Katalysatorschüttung das gesamte Bezugsvolumen aus. Wie in Anhang C.6 hergeleitet, ergibt sich das entsprechende Verhältnis zum Start-



**Abbildung 30:** Reaktionskinetik der heterogen katalysierten Hauptreaktion <I>. Hexanol-Konzentrationsverläufe von Experimenten der Konzentrationsstudie (Symbole) und zugehörige Simulationsergebnisse (—).

zeitpunkt, d.h. einer Vorlage ohne anfängliches Wasser bzw. Hexylacetat zu:

$$\frac{\left(\frac{dn_i}{dt}\right)_{\text{het kat}}}{\left(\frac{dn_i}{dt}\right)_{\text{autokat}}} = \frac{\frac{\rho_{\text{Kat,tr}}^{\text{S}}}{\varepsilon_{\text{Quell,Kat,HexOH}}} \cdot c_{\text{Kat,tr}}^{\text{H}^+} \cdot k_{\text{f,I}}^{\text{PH}}(T, X_{\text{HexOH}}^*)}{\frac{1}{v} \cdot a_{\text{AC}} \cdot k_{\text{f,I}}^{\text{auto}}(T)} \quad (44)$$

Eine Auswertung von Gleichung (44) im relevanten Konzentrationsbereich ergibt, dass die Produktionsrate der heterogen katalysierten Reaktion im Vergleich mit der Autokatalyse mehrere hundert mal schneller ist. Zum Beispiel ergibt sich bei 393,15 K und einer typischen Zusammensetzung von 0,4 mol/mol Hexanol, 0,15 mol/mol Essigsäure und 0,45 mol/mol Hexylacetat (vgl. Exp. 1) ein Faktor von 900. Damit ist sichergestellt, dass die autokatalytische Reaktion im Vergleich zur heterogen katalysierten Reaktion stets vernachlässigt werden darf.

### 3.7.3 Ergebnisse Nebenreaktionen

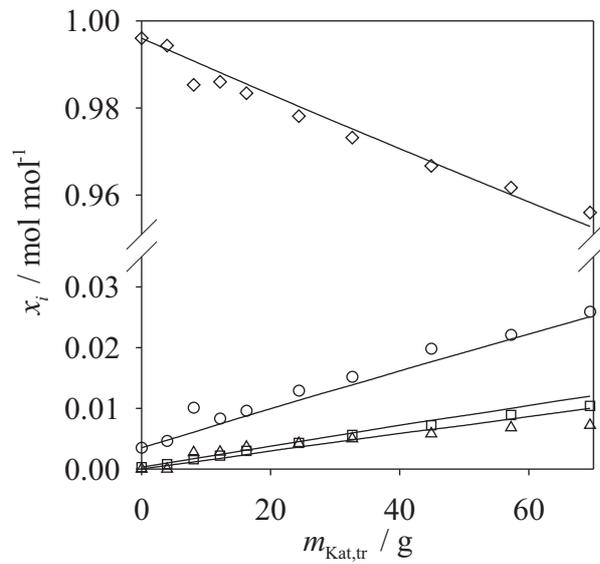
Die heterogen katalysierte Reaktionskinetik der Nebenreaktionen <II> bis <IV> wurde ebenfalls im Rohrreaktor untersucht. Dazu wurden insgesamt vier Experimente durch-

geführt und zwar ausgehend von reinem Hexanol beziehungsweise reinem Hexylacetat bei jeweils 120 und 130 °C. Die Primärdaten sind in Anhang B.7 aufgeführt. Diese kleine Datenbasis erlaubt nur die Bestimmung einer orientierenden Nebenreaktionskinetik, was aber mit den Zielen dieser Arbeit konform geht.

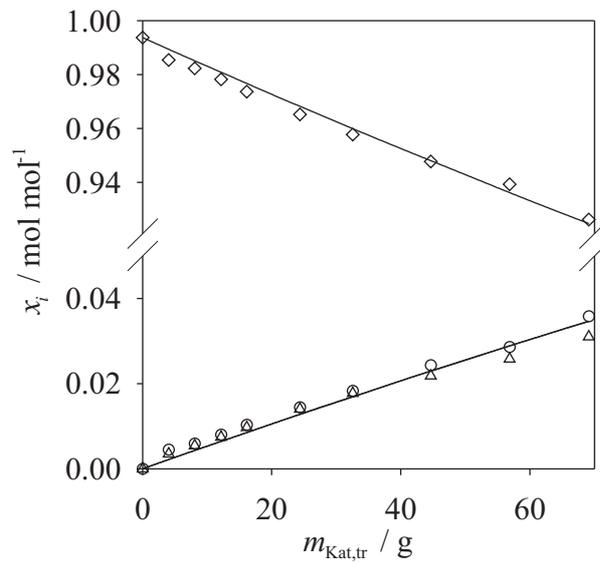
Die insgesamt sechs reaktionskinetischen Parameter der drei Nebenreaktionen wurden gemäß den Gleichungen (31) bis (33) und der Arrhenius-Gleichung (24) an die experimentellen Daten angepasst und sind in Tabelle 17 gegeben. Die mittlere relative Abweichung zwischen den experimentellen Daten und der Simulation mit diesen Parametern beträgt 9 %. In Anbetracht der kleinen Molanteile der Nebenreaktionsprodukte, die meist deutlich kleiner als 0,04 mol/mol sind, ist dies ein gutes Ergebnis. Die Abbildungen 31 und 32 zeigen die experimentellen und simulierten Verläufe der Nebenproduktbildung für Hexanol und Hexylacetat bei 130 °C jeweils in guter Übereinstimmung. Ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Nebenreaktionen im untersuchten Temperaturbereich – jeweils von reinem Hexanol beziehungsweise Hexylacetat ausgehend – ergibt, dass die von Hexanol ausgehenden Nebenreaktionen <II> und <III> etwa gleich schnell sind, die Hexen-Bildung aus Hexylacetat (Reaktion <IV>) dagegen aber um mehr als Faktor 2 schneller ist. Dies ist auch in den Abbildungen 31 und 32 zu sehen.

**Tabelle 17:** Parameter zur Beschreibung der heterogen katalysierten Reaktionskinetik der Nebenreaktionen <II> bis <IV> (Gleichungen (24), (31) – (33); Berechnung der Aktivitäten mit den VLE-NRTL-Parametern aus den Tabellen 54 und 56 in Anhang C.1).

Reaktion < $m$ >	$k_{f,m}^{\text{PH},0}$ / mol / (s mol <sub>H+</sub> )	$E_{f,m}^{\text{PH}}$ / kJ/mol
Reaktion <II>	$1,71 \cdot 10^7$	85,0
Reaktion <III>	$2,71 \cdot 10^4$	64,0
Reaktion <IV>	$2,82 \cdot 10^7$	84,0



**Abbildung 31:** Reaktionskinetik der Nebenreaktionen <II> und <III> ausgehend von reinem Hexanol bei 130 °C. Daten von Experiment 35 ( $\diamond$ , Hexanol;  $\circ$ , Wasser;  $\triangle$ , Hexen;  $\square$ , Dihexylether) und Simulationsergebnisse (—).



**Abbildung 32:** Reaktionskinetik der Nebenreaktion <IV> ausgehend von reinem Hexylacetat bei 130 °C. Daten von Experiment 33 ( $\diamond$ , Hexylacetat;  $\circ$ , Essigsäure;  $\triangle$ , Hexen) und Simulationsergebnisse (—).

## 4 Rieselbettreaktor – Experimente und Simulation

Der mit Reaktivdestillationspackungen bestückte Rieselbettreaktor wird hier als Instrument zur Untersuchung des Fluiddynamikeinflusses auf die Übertragung der Reaktionskinetik vom Labor-Rohrreaktor auf die Bedingungen in der Reaktivdestillation eingesetzt (siehe auch Abschnitt 2.5.1.2). Zuerst werden „kalte“, das heißt nichtreaktive Experimente durchgeführt, die rein der qualitativen Beschreibung der Fluiddynamik dienen. Anschließend „heiße“ Reaktionsuntersuchungen erlauben die Quantifizierung des Einflusses der Fluiddynamik auf das Umsatzverhalten des Reaktors. Hier kommt das in Abschnitt 2.5.1.3 vorgestellte und in Abschnitt 2.5.3 auf die Modellierung des Rieselbettreaktors angewandte Transferfaktorkonzept zum Einsatz. Weiterhin werden die experimentellen Ergebnisse mit Simulationen mit dem Segmentmodell (Abschnitte 2.3.2 bzw. 2.5.3) verglichen und so das Verständnis der Fluiddynamik in katalytischen Packungen vertieft.

### 4.1 Fluiddynamische Untersuchungen

#### 4.1.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Das fluiddynamische Verhalten von Reaktivdestillationspackungen unter Flüssigkeitsberieselung wurde mittels visueller Experimente qualitativ untersucht. Dazu wurden fünf Reaktivdestillationspackungen von jeweils 10 cm Länge in ein vertikales 50 mm-Glasrohr eingebaut und zentral von oben berieselt. Die verwendete Dosierpumpe (Zahnradpumpe BVP-Z, Ismatec, Wertheim-Mondfeld) ermöglichte Flüssigkeitsbelastungen bis zu  $20 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$  (Bezug: Glasrohrquerschnitt). Untersucht wurde die Reaktivdestillationspackung Katapak-S, da mit dieser Packung die überwiegende Zahl der Reaktivdestillationsexperimente durchgeführt wurde (siehe Abschnitt 5.1). Die fünf Packungen wurden im Sinne einer möglichst guten Flüssigkeitsverteilung um  $90^\circ$  gegeneinander versetzt eingebaut. Die beiden oberen Packungen dienen nur zur Flüssigkeitsverteilung, um den Einfluss von nur einer Tropfstelle zu reduzieren, und sind daher auch nur mit Glaskugeln befüllt. Die unteren drei Packungen sind dagegen mit Katalysator gefüllt, genau so wie

sie auch in der Reaktivdestillation eingesetzt werden. Die Packungsparameter sind in Anhang D.1 nachzulesen.

Für die Experimente zur Beobachtung der Fluiddynamik wurde ein reaktionstypisches Gemisch aus 0,3 mol/mol Hexanol, 0,05 mol/mol Essigsäure, 0,55 mol/mol Hexylacetat und 0,1 mol/mol Wasser verwendet. Die Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, da keine Isolation verwendet werden konnte und Kondensation an der Glasinnenfläche vermieden werden musste, um die Fluiddynamik beobachten zu können.

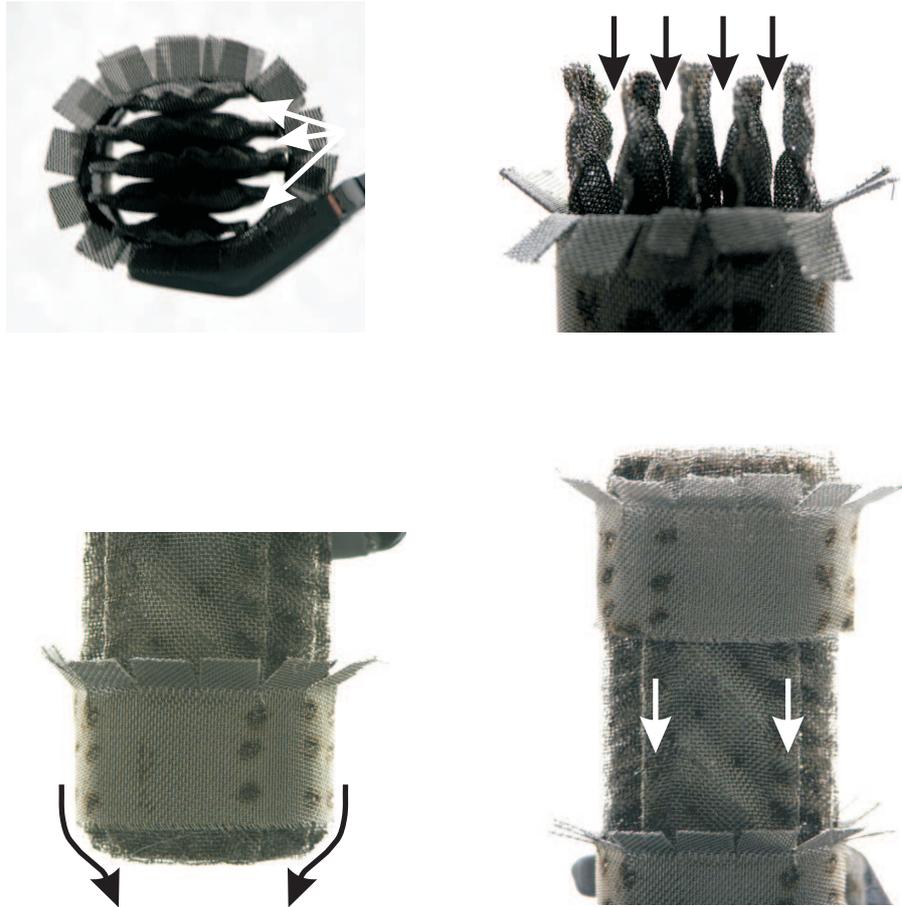
### 4.1.2 Ergebnisse

Die Reaktivdestillationspackungen zeigen optisch ein sehr gutes Verteilverhalten der Flüssigkeit. Das heißt, dass die zentral aufgegebene Flüssigkeit nach den ersten beiden Packungen gleichmäßig über der Breite einer einzelnen Tasche und über die verschiedenen Taschen hinweg abläuft. Dies deckt sich mit den Ergebnissen verschiedener Autoren, die bei der Katapak-S von guter radialer Quervermischung berichten [39, 56, 66].

Beobachtet man die Stosstelle zwischen zwei aneinander grenzenden Packungen, so werden zwei Effekte festgestellt, die zu einer schlechten Katalysatorausnutzung im oberen Bereich der unteren Packung führen können. Der Fall des „Durchregens“ ist in den oberen zwei Bildern von Abbildung 33 illustriert. Hierbei tropft ein Teil der Flüssigkeit von der oberen Packung ab, wird aber nicht direkt vom Gewebe der darunter liegenden Packung aufgenommen und zum Katalysator weitergeleitet, sondern fällt im Spalt zwischen benachbarten Taschen hindurch, bis die beiden Taschen sich berühren und den Spalt schließen. Der Spalt zwischen zwei Taschen im Eingangs- und Randbereich einer Packung ist konstruktiv bedingt, da die Gewebelagen sich zur Abschlussfalz hin verjüngen. Ein weiterer Effekt, der die Katalysatorausnutzung in der unteren Packung betrifft, ist in Abbildung 33 unten links zu sehen. Konstruktiv durch die im Randbereich gerundete Abschlussform der Packung bedingt, wird die im Außenbereich der oberen Packung abfließende Flüssigkeit einschnürend nach innen gelenkt. Dies kann dazu führen, dass die äußerste Tasche der nach unten folgenden Packung, die um 90° gedreht ist, keine direkte Flüssigkeitsaufgabe erhält und dementsprechend schlecht ausgenutzt wird.

Innerhalb einer Packung ist auch unterhalb der Grenzbelastung des Katalysatorkanals ein signifikanter Bypassstrom von Flüssigkeit im Drahtgewebe zu beobachten. Dies betrifft vor allem die Randfalz einer Kreuzkanaltasche, wie im Bild unten rechts von Abbildung 33 mit Pfeilen angedeutet.

Die Flüssigkeitsverteilungsprobleme im Übergangsbereich aneinander grenzender Packungen und die Bypassströme innerhalb einer Packung sind insbesondere im Labormaßstab problematisch, da der Packungsrandbereich im Vergleich zum Gesamtquer-



**Abbildung 33:** Beobachtete fluiddynamische Effekte: „Durchregnen“ zwischen aneinander grenzenden Gewebetaschen (Bilder oben links und rechts), Einschnürung der Flüssigkeit am Packungsende (Bild unten links) und Bypass auf Gewebefalz (Bild unten rechts).

schnitt relativ groß ist. Bei größeren Maßstäben verringert sich dieses Problem deutlich, aufgrund der gleichmäßigeren Taschenkonstruktion und des relativ gesehen kleineren Randbereichs.

Der Bypassanteil bei Grenzbelastung, also der Belastung, bei der die katalysatorgefüllten Kanäle maximal mit Flüssigkeit durchströmt werden, kann abgeschätzt werden. Experimentell bestimmbar ist nur die Grenzbelastung  $w_L^*$ , die sich aus dem Gesamtvolumenstrom (Bypass + Katalysatorkanäle) bezogen auf die Kolonnenquerschnittsfläche berechnet. Das Erreichen dieser Grenzbelastung ist dadurch definiert, dass die Flüssigkeit seitlich aus den Gewebekanälen auszutreten beginnt und somit das Gewebe vollständig benetzt ist. Für das eingesetzte Gemisch bei Raumtemperatur ergab sich  $w_L^*$  zu  $3 \pm 0,5 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$  (Bezug: gesamte Querschnittsfläche der Kolonne). Der relativ große Unsicherheitsbereich ist durch die rein visuelle Bestimmung bedingt. Andererseits kann die Katalysatorgrenzbelastung  $w_{L,\text{Kat}}^*$  gemäß der in Anhang C.5 gegebenen Herleitung unter den vorliegenden Bedingungen theoretisch berechnet werden und ergibt sich zu

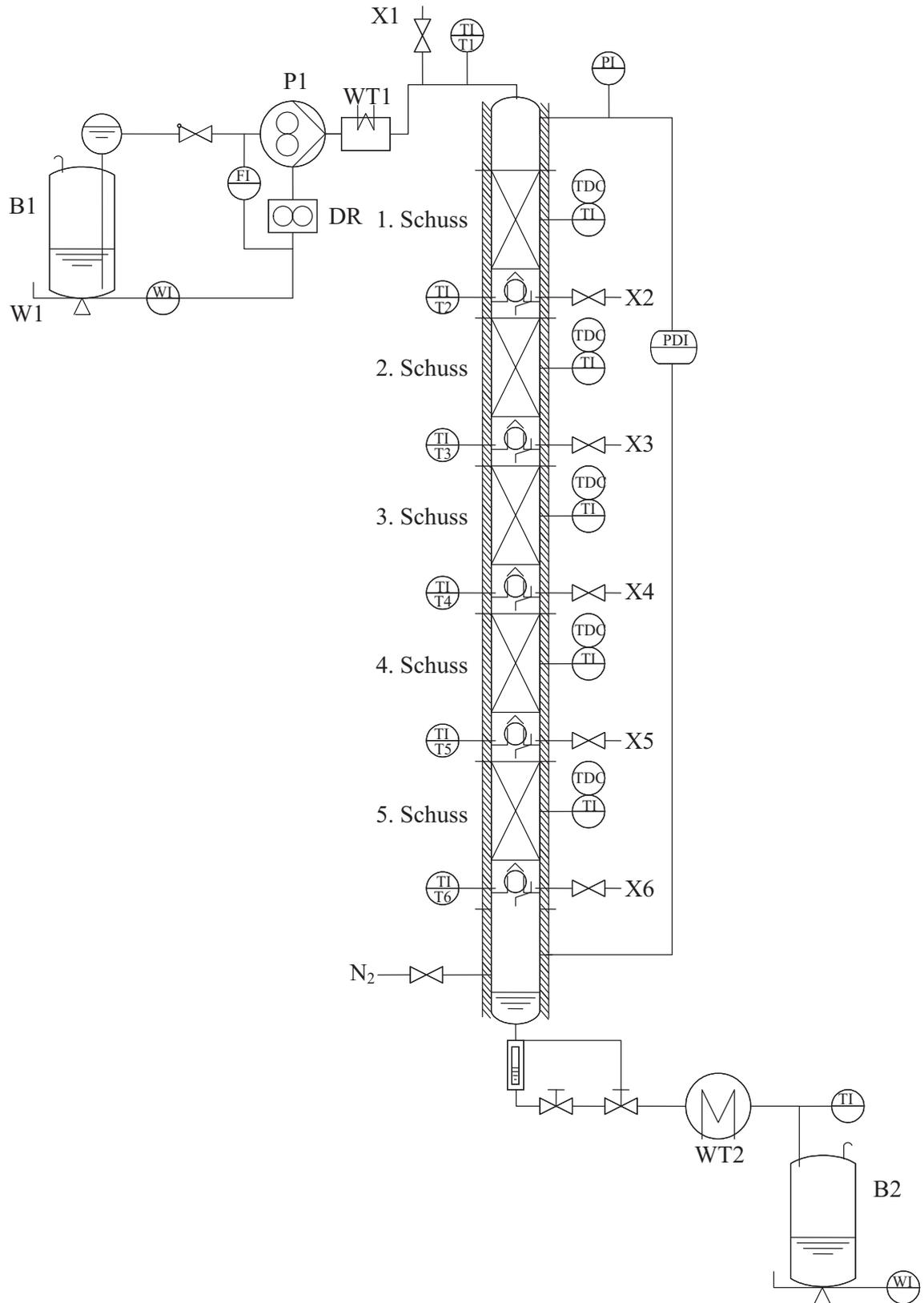
$4,8 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$  (Bezug: Querschnittsfläche der Katalysatorschüttung). Damit ergibt sich der Bypassanteil  $\varepsilon_{\text{BP}}$  aus Gleichung (7) zu etwa 80 %. Dieser Wert beinhaltet zwar große Unsicherheiten (optische Bestimmung von  $w_{\text{L}}^*$ ; Unsicherheiten im Modell zur Berechnung von  $w_{\text{L,Kat}}^*$ ) und wurde bei Umgebungstemperatur bestimmt, ist aber zumindest ein Anhaltswert für die Größenordnung des Bypassanteils.

## 4.2 Reaktionsuntersuchungen

### 4.2.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Der verwendete Rieselbettreaktor wurde von Parada aufgebaut und ist in der Arbeit von Kolesnikova und Parada ausführlich beschrieben [89]. Abbildung 34 zeigt das Fließbild des Reaktors samt Peripherie. Der aus Edelstahl 1.4571 gefertigte Reaktor hat einen Innendurchmesser von 50 mm und besteht aus fünf aneinander geflanschten Schüssen von jeweils 500 mm Höhe. Die einzelnen Schüsse sind isoliert und mit Heizungen ausgestattet, so dass isotherme Betriebsbedingungen gewährleistet werden können. Der oberste Schuss ist mit zwei Sulzer CGY Laborpackungen (Höhe pro Packung 100 mm) zur Flüssigkeitsverteilung und zwei Sulzer Katapak-S Reaktivdestillationspackungen (Katalysator Amberlyst CSP2; Packungsdetails in Anhang D.1) bestückt. Die Packungen sind um  $90^\circ$  versetzt angeordnet. Die weiteren Schüsse enthalten nur eine Verteilerpackung und dafür drei Katapak-S Packungen. Zwischen den Schüssen wird die ablaufende Flüssigkeit in einer Dach-Ringkanal-Konstruktion gesammelt und zentral auf die Verteilerpackung des nachfolgenden Schusses gegeben. Zur Bestimmung des Temperaturprofils im Reaktor sind Widerstandsthermometer Pt100 (Kalibrierungsgenauigkeit  $\pm 0,005 \text{ K}$ ) in die Ringkanäle eingesteckt. Weiterhin können aus jedem Ringkanal Proben entnommen werden, die über Wärmetauscher auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Zusammen mit der Feedeintrittstemperatur und -zusammensetzung stehen somit je sechs Temperatur- (T1-T6) und Konzentrationsmessungen (X1-X6) über die Reaktorlänge zur Verfügung.

Der Feed wird aus dem Vorlagenbehälter B1 mit der Zahnradpumpe P1 (BVP-Z, Ismatec, Wertheim-Mondfeld; maximale Flüssigkeitsbelastung  $20 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$  bezogen auf Rieselbettreaktorquerschnitt) in den Reaktor gefördert und zentral auf die oberste Packung aufgegeben. Die Massenstromregelung erfolgt über den mit der Feedwaage W1 gekoppelten Dosierregler DR, der die Pumpendrehzahl steuert. Vor dem Eintritt in den Reaktor wird das Reaktionsgemisch auf die gewünschte Temperatur gebracht (WT1). Der Reaktordruck kann mittels Stickstoff auf bis zu 0,7 MPa eingestellt werden. Der Sumpfaustrag erfolgt per Füllstandsregelung in den Auffangbehälter B2. Die Regelung aller Reaktorgrößen und die Erfassung aller Daten erfolgt zentral über einen Computer.



**Abbildung 34:** Fließbild des Rieselbettreaktors (B - Behälter, DR - Dosierregelung, P - Pumpe, W - Waage, WT - Wärmetauscher).

Das experimentelle Prozedere begann mit der Einstellung des Reaktorbetriebsdrucks auf etwa 0,5 MPa, um partielle Verdampfung während eines Versuchs sicher auszuschließen. Mittels der Wandheizungen wurde der Reaktor vorgeheizt. Wenn die Reaktorwandtemperaturen in etwa die vorgesehene Versuchstemperatur erreicht hatten, wurde der Feedstrom mit dem Zielwert zugeschaltet und die Feedvorheizung auf Zieltemperatur gesetzt. Die Reaktorwandheizungen wurden anhand der Reaktortemperaturen T2 bis T6 so geregelt, dass isotherme Bedingungen im Reaktor herrschten. Nach erreichter Temperaturstationarität wurden viertelstündlich Reaktoraustrittsproben X6 gezogen. Die Stationarität des Versuches galt als erreicht, wenn die relative Änderung der Molanteile in drei aufeinander folgenden Austrittsproben unter 1 % lag. Die Ziehung der Konzentrationsprofilproben erfolgte dann von X6 nach X1. Anschließend wurden gegebenenfalls neue Versuchsparameter eingestellt und das Prozedere wiederholt. Typische Versuchsdauern nach erreichter Temperaturstationarität betragen 45 min. Während dieser Zeit auftretende Massenstromschwankungen waren kleiner als  $\pm 0,5\%$  und die Temperaturkonstanz über die Reaktorhöhe und -zeit war besser als  $\pm 0,5\text{ K}$ .

### 4.2.2 Versuchsplanung

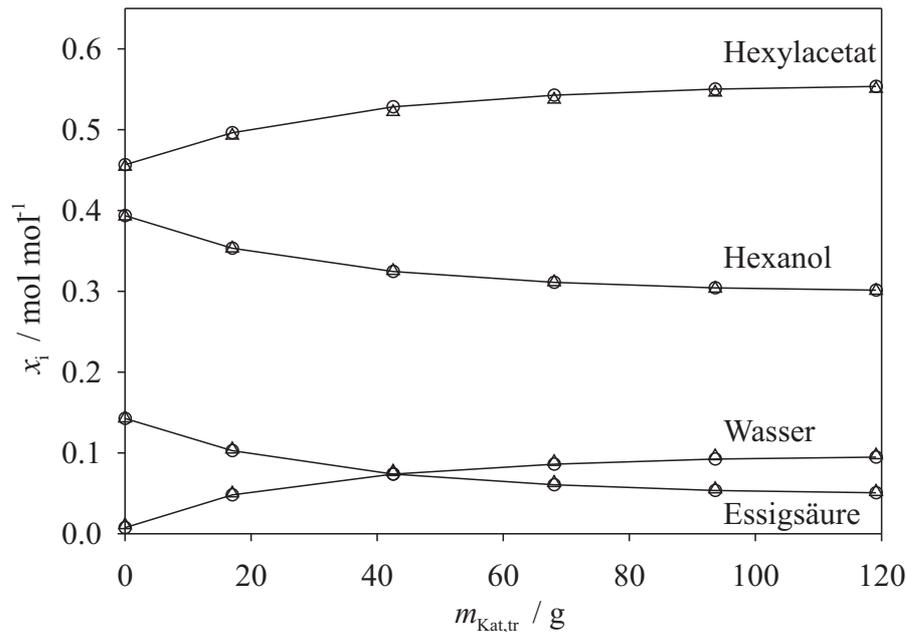
Die Versuchsparameter der Rieselbettreaktorexperimente entsprechen denen des Rohrreaktors. Demzufolge sind auch hier die Einflüsse von Flüssigkeitsbelastung, Temperatur und Konzentration zu untersuchen. Wie schon bei der Planung der Reaktionskinetikexperimente im Rohrreaktor, besteht die Anforderung diese Parameter entsprechend der Bedingungen in der Reaktivdestillation zu wählen. Der Kernbereich der Flüssigkeitsbelastungen liegt demnach zwischen 3 und  $7\text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  (Bezug: Kolonnendurchmesser), der Temperaturbereich reicht von  $80\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $120\text{ }^\circ\text{C}$  und der Konzentrationsbereich ist in Abbildung 6 skizziert (siehe auch Abschnitte 3.2.2 und 5.1). Mit dem Ziel der späteren direkten Vergleichbarkeit werden Temperaturen und Feedkonzentrationen entsprechend direkt zugeordneter Rohrreaktorexperimente gewählt. Insbesondere stellen auch bei den Rieselbettreaktorexperimenten drei Versuche sogenannte Basisfälle dar (vgl. Tabelle 59 in Anhang D.2, Experimente 1, 2 und 3), die in Bezug auf die Versuchsparameter Temperatur und Konzentration mit den drei Basisfällen der Rohrreaktorexperimente (vgl. Tabelle 52 in Anhang B.7, Experimente 1, 2 und 3) übereinstimmen.

### 4.2.3 Ergebnisse

Im Rieselbettreaktor wurden insgesamt 14 Experimente zur Untersuchung der Hauptreaktion  $\langle I \rangle$  durchgeführt, wovon eines eine Reproduktion darstellt. Die Experimente lassen sich in drei Massenstromstudien, drei Konzentrationsstudien und eine Tempera-

turstudie einteilen, die sich um die drei Basisfälle herum gruppieren. In Anhang D.2 sind die experimentellen Primärdaten aller Versuche angegeben.

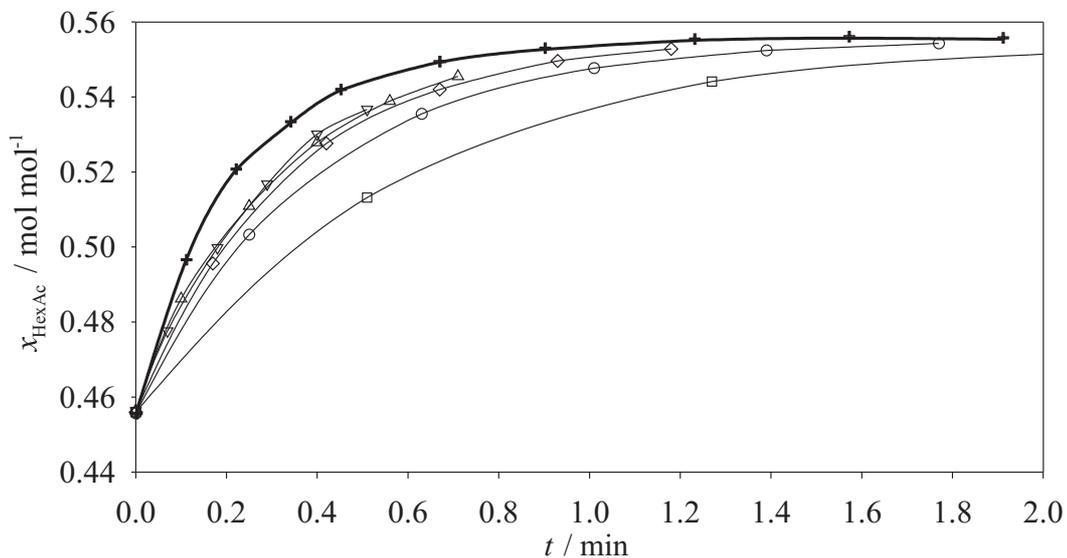
Einen Eindruck von der Güte der Experimente im Rieselbettreaktor gibt Abbildung 35 anhand der Reproduktionen 1A und 1B. Die Übereinstimmung der gemessenen Konzentrationsverläufe ist sehr gut. Ein weiteres experimentelles Gütekriterium stellen die individuell für jede Komponente berechenbaren Reaktionslaufzahlen dar. Hier erreichen die relativen Abweichungen vom Mittelwert im Durchschnitt über alle Experimente 6 %.



**Abbildung 35:** Experimentelle Konzentrationsverläufe der Reproduktionenexperimente 1A (○) und 1B (△) im Rieselbettreaktor.

Abbildung 36 zeigt die Abhängigkeit des Reaktionsumsatzes im Rieselbettreaktor von der Flüssigkeitsbelastung. Als Beispiel wurde eine Massenstromstudie (Versuche 1 und 4–7 aus Tabelle 59, Anhang D.2) gewählt, für die bei konstanter Temperatur und konstanter Zulaufzusammensetzung nur die Flüssigkeitsbelastung von 1 bis  $7 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  (Bezug: Reaktorquerschnitt) variiert wurde. Zur Übersichtlichkeit sind nur die Hexylacetat-Konzentrationsverläufe der einzelnen Experimente eingetragen. Im Sinne der Vergleichbarkeit der Experimente bei verschiedenen Flüssigkeitsbelastungen sind die Konzentrationsverläufe über der Verweilzeit aufgetragen. Als Verweilzeit wird dabei die Zeit bezeichnet, die der Volumenstrom des Rieselbettreaktorexperiments bräuchte, um unter ansonsten gleichen Bedingungen einen Rohrreaktor zu durchströmen, der vollständig mit der Katalysatormenge des Rieselbettreaktorexperiments gefüllt ist. Diese Auftragung erlaubt den direkten Vergleich der gezeigten Rieselbettreaktorexperimente mit einem als fluiddynamisch ideal angenommenen Rohrreaktorexperiment, welches bei gleicher Temperatur und Feedzusammensetzung durchgeführt wurde. Als

Beispiel wird hier das Rohrreaktorexperiment Nr. 1 betrachtet (Daten in Anhang B.7, Tabelle 52; da die Flüssigkeitsbelastung bei den Rohrreaktorexperimenten ohne Einfluss ist, hätte auch jedes andere der in Tabelle 60, Anhang D.2 zugeordneten Rohrreaktorexperimente gewählt werden können). Man erkennt in Abbildung 36 eine eindeutige Abhängigkeit der Verläufe im Rieselbettreaktor von der Flüssigkeitsbelastung. Dabei nähern sich die Kurven der Rieselbettreaktorexperimente bei einer von 1 auf  $5 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  steigenden Flüssigkeitsbelastung der Umsatzkurve des idealen Rohrreaktors an. Da externe Stofftransportlimitierung als Ursache ausgeschlossen werden kann (siehe Abschnitt 3.7.2), spricht dies unter anderem für eine sich stetig verbessernde Katalysatorausnutzung und damit dafür, dass die Grenzbelastung (Katalysator wird vollständig durchströmt und ausgenutzt) noch nicht erreicht ist. Erst die Erhöhung der Flüssigkeitsbelastung von 5 auf  $7 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  bringt praktisch keine weitere Annäherung mehr und ist damit ein Indiz, dass in diesem Bereich die Grenzbelastung der Katalysatorkanäle erreicht wird. Bei einer weiteren Erhöhung der Flüssigkeitsbelastung nähme daher nur noch der Bypassanteil zu, was bei konstant bleibendem Strom durch die Katalysatorschüttung in einer Verschlechterung des Umsatzverhaltens und damit einer beginnenden Entfernung von der idealen Rohrreaktorcurve resultieren würde. Die Tatsache, dass der Umsatzverlauf des Rohrreaktors deutlich nicht erreicht wird, zeugt von signifikantem Bypassanteil im Rieselbettreaktor.

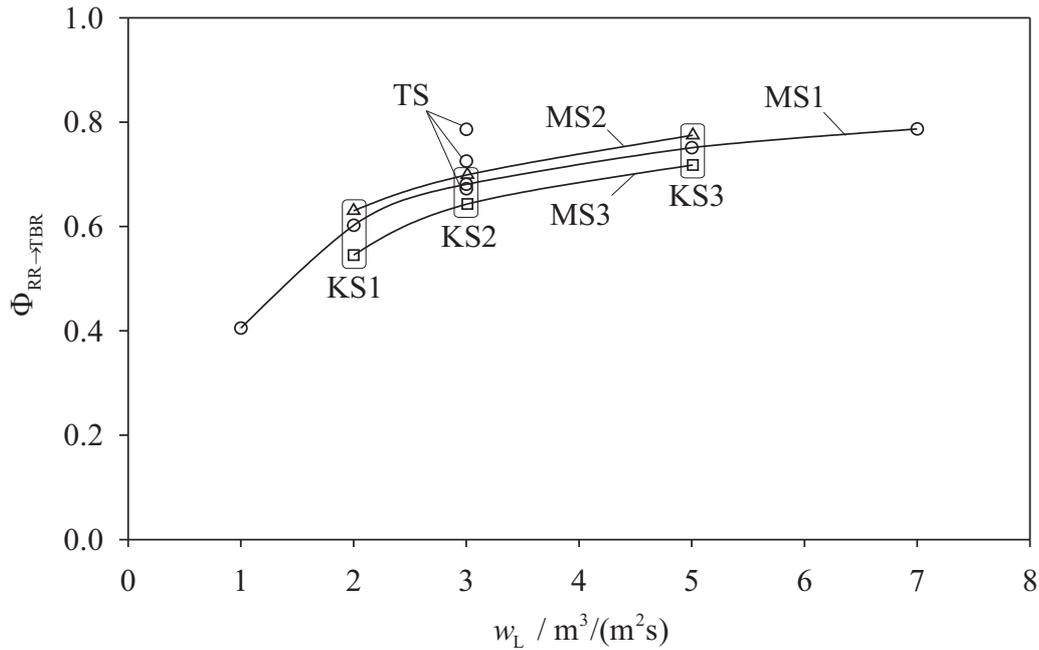


**Abbildung 36:** Experimentelle Konzentrationsverläufe von Hexylacetat im Rieselbettreaktor bei Variation der Flüssigkeitsbelastung ( $\square$ ,  $1,0 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$ ;  $\circ$ ,  $2,0 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$ ;  $\diamond$ ,  $3,0 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$ ;  $\triangle$ ,  $5,0 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$ ;  $\nabla$ ,  $7,0 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$ ; zugeordnete Versuchsbezeichnungen im Text) aufgetragen über der rohrreaktorbezogenen Verweilzeit. +, korrespondierendes Rohrreaktorexperiment Nr. 1.

Die diskutierten Ergebnisse der Massenstromstudie (vgl. Abbildung 36) zeigen klar den Einfluss der Fluidodynamik (u.a. Bypass, Katalysatorausnutzung, Quervermischung) auf das Umsatzverhalten des Rieselbettreaktors. Es ist offensichtlich, dass eine direkte Übertragung der im Rohrreaktor ermittelten Reaktionskinetik auf den Rieselbettreaktor nicht möglich ist. Anstelle einer detaillierten Modellierung der Fluidodynamik wird das in den Abschnitten 2.5.1.3 und 2.5.3 vorgestellte Transferfaktorkonzept verwendet. Demzufolge wird der Rieselbettreaktor als „Black-Box“-Rohrreaktor modelliert, und die Abweichungen vom idealen Rohrreaktorverhalten werden durch den Transferfaktor  $\Phi_{RR \rightarrow TBR}$  erfasst. Der Transferfaktor wird für jedes einzelne Rieselbettreaktorexperimente gemäß den Gleichungen (38) und (39) durch Anpassung an den jeweiligen Konzentrationsverlauf bestimmt. Die sich ergebenden Zahlenwerte sind in Anhang D.2, Tabelle 59 gemeinsam mit den experimentellen Primärdaten aufgeführt.

Abbildung 37 gibt einen Überblick über die Transferfaktoren  $\Phi_{RR \rightarrow TBR}$  der einzelnen Rieselbettreaktorexperimente. Die Auftragung erfolgt über der Flüssigkeitsbelastung als wichtigem fluiddynamischem Parameter. Betrachtet man die Massenstromstudie mit der Bezeichnung MS1, deren Versuche auch schon in Abbildung 36 anhand der Konzentrationsverläufe diskutiert wurden, so ergibt sich der gleiche Befund: mit steigender Flüssigkeitsbelastung steigt der Transferfaktor an, erreicht jedoch nicht den Idealwert von Eins (entspricht dem idealen Rohrreaktor). Das Kurvenmaximum und damit das Erreichen der Grenzbelastung (= vollständige Katalysatorausnutzung) liegt bei einem Transferfaktor von etwa 0,8 und einer Kolonnenflüssigkeitsbelastung in der Größenordnung von  $9 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$ . Aus Gleichung (7) folgt zusammen mit der unter den gegebenen Bedingungen berechenbaren katalysatorbezogenen Grenzbelastung von  $15,8 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  (siehe Anhang C.5) unmittelbar ein Bypassanteil in der Größenordnung von 80 %. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der „kalten“, rein fluiddynamischen Experimente (vgl. Abschnitt 4.1.2). Die anderen beiden Massenstromstudien bei unterschiedlichen Feedzusammensetzungen (Bezeichnungen MS2 und MS3) ergeben ähnliche Ergebnisse. Betrachtet man die Rieselbettreaktorexperimente, die sich in drei Konzentrationsstudien bei konstanter Flüssigkeitsbelastung (2, 3 und  $5 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$ ) gliedern lassen (Bezeichnungen KS1, KS2 und KS3), so erkennt man, dass der Konzentrationseinfluss auf den Transferfaktor gering ist. Ebenfalls in Abbildung 37 zu sehen ist der Temperatureinfluss anhand der Experimente der Temperaturstudie (Bezeichnung TS). Hier wurden bei  $3 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  und einer Feedzusammensetzung, die der der Massenstromstudie MS1 entspricht, Versuche bei 100, 110 und  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Es ist eine signifikante Abnahme des Korrekturfaktors mit steigender Temperatur gegeben.

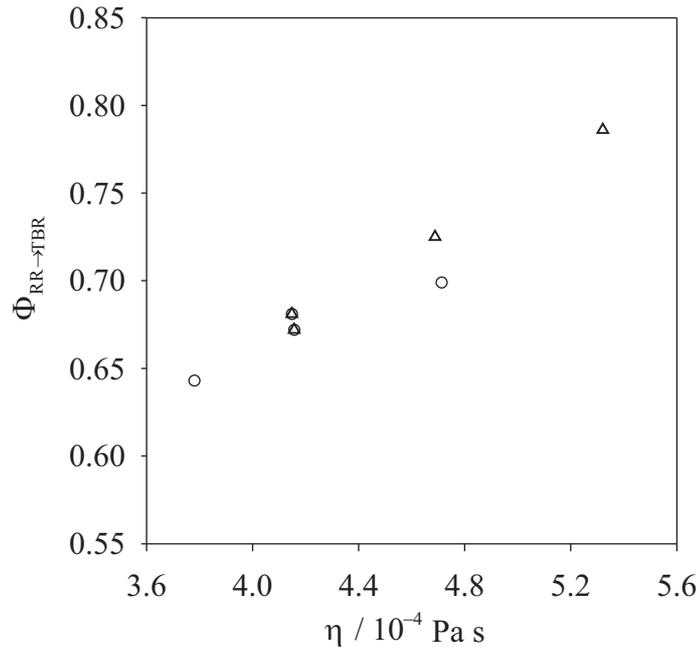
Gemäß den bisherigen Ergebnissen ist der Transferfaktor  $\Phi_{RR \rightarrow TBR}$  eine Funktion der Flüssigkeitsbelastung, genauso wie der Temperatur und der Zusammensetzung. Sowohl Temperatur als auch Zusammensetzung beeinflussen beide die Viskosität der Flüssig-



**Abbildung 37:** Transferfaktoren  $\Phi_{\text{RR} \rightarrow \text{TBR}}$  aller Rieselbettreaktorexperimente. Gruppierung in Massenstromstudien (MS1, MS2 und MS3 bei 120 °C und  $X_{\text{HexOH}}^* = 0,402/0,609/0,224 \text{ mol/mol}$ ), Konzentrationsstudien (KS1, KS2 und KS3 bei 120 °C und  $2,0/3,0/5,0 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$ ) und eine Temperaturstudie (TS bei  $3 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  und  $X_{\text{HexOH}}^* = 0,402 \text{ mol/mol}$ ).

keit und damit deren fluiddynamische Eigenschaften. Aus diesem Grund sind in Abbildung 38 die Korrekturfaktoren aller Experimente der Konzentrationsstudie KS2 und der Temperaturstudie TS (beide Studien wurden bei einer einheitlichen Flüssigkeitsbelastung von  $3 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  durchgeführt) über der dynamischen Viskosität (berechnet bei Reaktoreintrittsbedingungen) aufgetragen. Offensichtlich führen Temperatur- und Konzentrationsänderungen – wenn sie auf Änderungen in der Viskosität heruntergebrochen werden – zu ähnlichen Änderungen des Transferfaktors. Dies sind Anzeichen dafür, dass sich die Einflüsse auf den Transferfaktor in der Hauptsache durch die fluiddynamischen Größen Flüssigkeitsbelastung und dynamische Viskosität beschreiben lassen und somit, dass der Transferfaktor nur eine Funktion der Fluidodynamik ist.

Für den typischen Parameterbereich der Reaktivdestillation (Flüssigkeitsbelastung von 3 bis  $7 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$ , Reaktionszonentemperatur etwa 120 °C) bleibt aus den bisherigen Erkenntnissen abschließend festzuhalten, dass alleine fluiddynamische Effekte einen Transferfaktor  $\Phi_{\text{RR} \rightarrow \text{TBR}}$  von etwa  $0,7 \pm 10\%$  bedingen. Dieser Faktor muss bei der Übertragung der im Rohrreaktor ermittelten Reaktionskinetik auf die fluiddynamischen Bedingungen des Rieselbettreaktors und damit der fluiddynamisch ähnlichen Reaktivdestillation berücksichtigt werden.



**Abbildung 38:** Viskositätsabhängigkeit des Transferfaktors  $\Phi_{RR \rightarrow TBR}$  anhand der Konzentrationsstudie KS2 (○; bei 120 °C und  $3 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$ ) und der Temperaturstudie TS (△; bei  $3 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  und  $X_{\text{HexOH}}^* = 0,402 \text{ mol/mol}$ ) im Rieselbettreaktor.

### 4.3 Simulation mit Segmentmodell

In Abschnitt 2.3.2.1 wurde ein Segmentmodell der eingesetzten Reaktivdestillationspackung entwickelt. Wie in Abbildung 2 zu sehen, setzt sich das Ersatzmodell aus einer sequenziellen Verschaltung identischer Bausteine, bestehend aus Rohrreaktorsegmenten mit Bypass, zusammen. Es wird durch die vier Parameter Flüssigkeitsbelastung  $w_L$  (Definitionsgleichung (4)), Anteil der am Katalysator als Bypass vorbeiströmenden Flüssigkeit  $\varepsilon_{BP}$ , Katalysatorausnutzung  $\varepsilon_{\text{Kat,Nutz}}$  und Quervermischungsintensität  $Q$  (Definitionsgleichung (3)) gekennzeichnet. Dieses Modell erlaubt es, anhand prädiktiver Einzelparameterstudien, ein vertieftes Verständnis des Einflusses der Packungsfluidodynamik auf das Umsatzverhalten zu gewinnen.

Die Segmentmodell-Simulationen werden mit dem Prozesssimulator Aspen Plus<sup>1</sup> durchgeführt. Es wird der erste Schuss des Rieselbettreaktors simuliert. Dieser enthält zwei Reaktivdestillationspackungen vom Typ Katapak-S (Packungsdaten siehe Anhang D.1). Aus Quervermischungsintensität (= Anzahl der Reaktorbausteine pro Meter Packung) und Packungshöhe folgt die Anzahl der Reaktorbausteine, auf die die Gesamtkatalysatormenge der beiden Packungen gleichmäßig verteilt wird. Die Temperatur der isothermen Reaktorbausteine und die Feedzusammensetzung werden gemäß der Rieselbettreak-

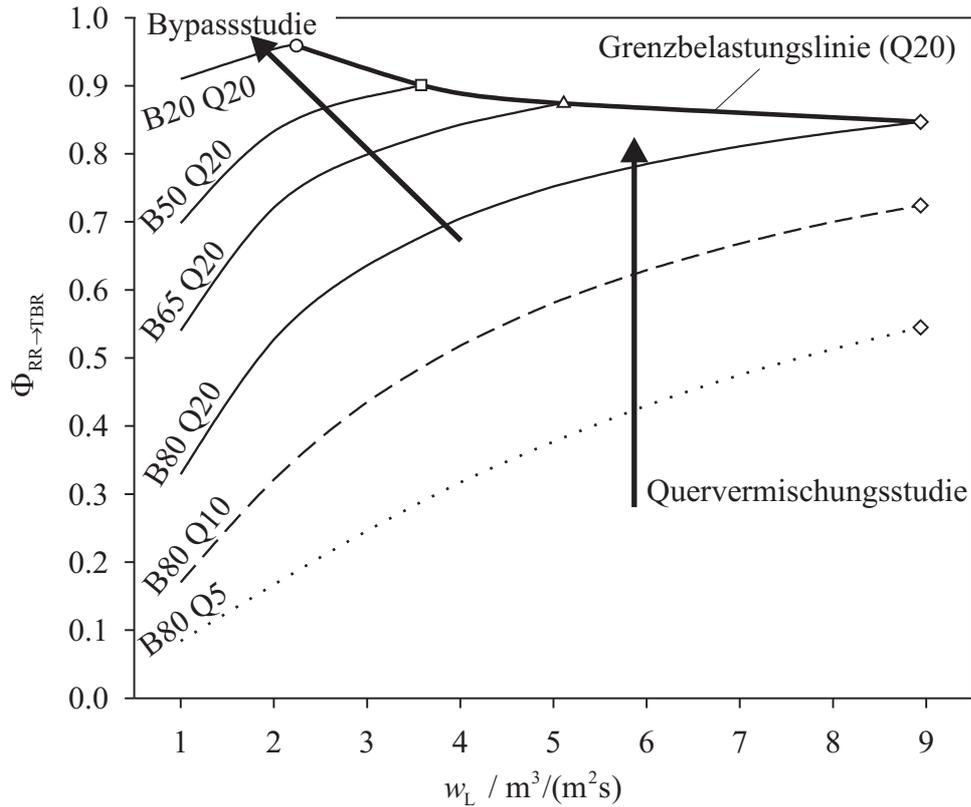
<sup>1</sup>Aspen Plus® 11.1, Produkt von Aspen Technology, Inc., Cambridge, Massachusetts, USA.

torexperimente 1 und 4–7 gewählt (Temperatur: 393,15 K; Feed: 0,40 mol/mol Hexanol, 0,45 mol/mol Hexylacetat, 0,15 mol/mol Essigsäure), die eine Massenstromstudie darstellen. Die festgelegten Randbedingungen erlauben eine direkte Vergleichbarkeit der Simulation mit den experimentellen Ergebnissen und damit deren Verknüpfung und Interpretation.

Die Simulationen des Rieselbettreaktors mit dem Segmentmodell werden in Einzelparameterstudien durchgeführt. Die Untersuchung der Quervermischungsintensität  $Q$  wird für Werte von 5, 10 und 20 vollständigen Quervermischungen pro Meter durchgeführt. Der Wert von  $10 \text{ m}^{-1}$  entspricht dabei, aufgrund der Länge einer Einzelpackung von 0,1 m, einer vollständigen Quervermischung nach jeder einzelnen Packung. Der Bypassanteil  $\varepsilon_{\text{BP}}$  wird mit Werten von 20, 50, 65 und 80 % über den gesamten Bereich variiert. Die Reaktorflüssigkeitsbelastung  $w_L$  (Bezug: Gesamtquerschnittsfläche) wird ausgehend von  $1 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$ , dem kleinsten Wert der experimentellen Massenstromstudie, erhöht bis zum Erreichen der Katalysator-Grenzbelastung  $w_{L,\text{Kat}}^*$  (Bezug: Querschnittsfläche der Katalysatorschüttung). Der Zusammenhang zwischen kolonnenbezogener Flüssigkeitsbelastung  $w_L$  und katalysatorbezogener Flüssigkeitsbelastung  $w_{L,\text{Kat}}$  ist abhängig vom Bypassanteil  $\varepsilon_{\text{BP}}$  und berechnet sich gemäß Gleichung (7). Die katalysatorbezogene Grenzbelastung  $w_{L,\text{Kat}}^*$  ergibt sich unter den gegebenen Bedingungen zu  $15,8 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  (siehe Anhang C.5). Der Einfluss des vierten Parameters, der Katalysatorausnutzung  $\varepsilon_{\text{Kat,Nutz}}$ , wird nicht explizit untersucht. Stattdessen wird von konstanter, vollständiger Katalysatorausnutzung ausgegangen ( $\varepsilon_{\text{Kat,Nutz}} = 1$ ). Der Einfluss der Katalysatorausnutzung wird bei der Auswertung qualitativ diskutiert.

Zur kompakten Darstellung der Simulationsergebnisse wird – wie bei der Auswertung der Rieselbettreaktor-Reaktionsexperimente im vorangegangenen Abschnitt – das Transferfaktorkonzept angewendet. Mit Hilfe dieses Konzepts wird der Einfluss der drei untersuchten fluiddynamischen Parameter auf eine Größe, den Transferfaktor, projiziert. Dies ermöglicht die kompakte Quantifizierung des Einflusses der Fluidynamik auf die Übertragung der Reaktionskinetik vom Rohrreaktor auf den mit Reaktivdestillationspackungen bestückten Rieselbettreaktor. Die Bestimmung des Transferfaktors erfolgt für jede einzelne Segmentmodell-Simulation des Rieselbettreaktors. Dazu wird der Umsatz eines „Black-Box“-Rohrreaktors (gleicher Massenstrom, Feedzusammensetzung, Temperatur, Katalysatormenge, kein Bypass) mittels des Transferfaktors an den mit dem Segmentmodell ermittelten Umsatz angepasst.

Zunächst ist der Einfluss der fluiddynamischen Parameter Flüssigkeitsbelastung  $w_L$ , Bypassanteil  $\varepsilon_{\text{BP}}$  und Quervermischungsintensität  $Q$  auf den Transferfaktor  $\Phi_{\text{RR} \rightarrow \text{TBR}}$  zu verstehen. Dazu sind in Abbildung 39 ausgewählte Ergebnisse der Simulationen mit dem Segmentmodell zu sehen. Der Transferfaktor ist über der Flüssigkeitsbelastung dargestellt, Bypassanteil und Quervermischungsintensität stellen Kurvenparameter dar.



**Abbildung 39:** Ergebnisse der prädiktiven Simulation des Rieselbettreaktors mit dem Segmentmodell (Kurvenparameter: B = Bypassanteil in %, Q = Quervermischungsintensität in  $\text{m}^{-1}$ ).

Folgende Erklärungen und Interpretationen sind wichtig:

- **Flüssigkeitsbelastung:**

Erhöht man unterhalb der Grenzbelastung, bei konstantem Bypassanteil und konstanter Quervermischungsintensität, die Flüssigkeitsbelastung, so steigt der Transferfaktor. Das heißt, das Umsatzverhalten des simulierten Rieselbettreaktors nähert sich dem eines idealen Rohrreaktors an ( $\Phi = 1$ ). Diese Abhängigkeit von der Flüssigkeitsbelastung lässt sich beispielhaft anhand der Kurve mit  $\varepsilon_{\text{BP}} = 65\%$ ,  $Q = 20 \text{ m}^{-1}$  (Bezeichnung „B65 Q20“ in Abbildung 39) erklären. Bei einem sehr großen Massenstrom erlaubt eine gegebene Katalysatormenge im Fall eines idealen Rohrreaktors einen bestimmten, aber relativ geringen Reaktionsumsatz, so dass die Reaktionsrate noch weitestgehend von der Gleichgewichtslimitierung unbeeinflusst ist. Im simulierten Rieselbettreaktor fließen im gewählten Beispiel auf Grund des Bypassstroms zwar nur 35% der Flüssigkeit durch die gleiche Katalysatormenge, jedoch wird ein entsprechend höherer Reaktionsumsatz für diesen Teilstrom erzielt, da die Reaktionskinetik (wie angesprochen) noch weitestgehend im linearen Bereich ist. Nach Vermischung von Bypass- und Reaktorstrom ist im

simulierten Rieselbettreaktor ein fast so hoher Gesamtumsatz wie im Rohrreaktor möglich, mit einem dementsprechend nahe bei Eins liegenden Transferfaktor. Betrachtet man dagegen einen sehr kleinen Massenstrom, so wird in der gegebenen Katalysatormenge des idealen Rohrreaktors das Reaktionsgleichgewicht erreicht. Diese Limitierung kann im Rieselbettreaktor, wo aufgrund des Bypasses ein deutlich kleinerer Flüssigkeitsstrom durch die gleiche Katalysatormenge fließt, nicht übertroffen werden. Nach Vermischung mit dem Bypassstrom kann somit nur ein viel kleinerer Gesamtumsatz als im Rohrreaktor erreicht werden, was einen relativ weit von Eins entfernt liegenden Transferfaktor zur Folge hat.

- **Bypass-Anteil:**

Mit geringer werdendem Bypassanteil, bei konstanter Quervermischungsintensität und Flüssigkeitsbelastung, nähert sich das Umsatzverhalten des Rieselbettreaktors – trivialer Weise – dem idealen Rohrreaktor an. Der Transferfaktor strebt daher gegen Eins. In Abbildung 39 ist dieser Sachverhalt anhand der Kurven bei einer Quervermischungsintensität von  $20 \text{ m}^{-1}$  und einem von 80 % auf 20 % abnehmenden Bypassanteil dargestellt.

- **Quervermischungsintensität:**

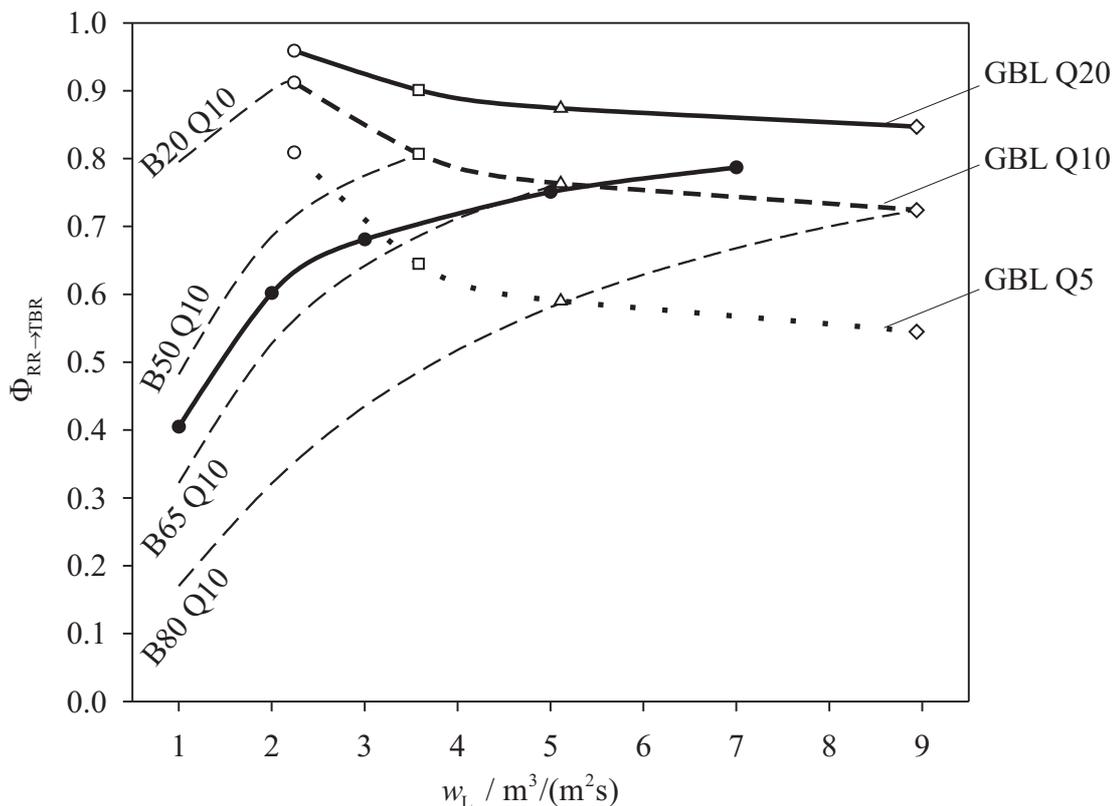
Das Umsatzverhalten der Reaktivdestillationspackung nähert sich mit steigender Zahl an Quervermischungen pro Meter, bei konstantem Bypassanteil und konstanter Flüssigkeitsbelastung, ebenfalls dem des idealen Rohrreaktors an. Dies ist in Abbildung 39 beispielhaft anhand der Kurven bei konstantem Bypassanteil von 80 % und einer von  $5 \text{ m}^{-1}$  auf  $20 \text{ m}^{-1}$  steigenden Quervermischungsintensität zu sehen. Ursache für den Anstieg des Transferfaktors ist, dass durch den intensivierten Flüssigkeitsaustausch zwischen Bypass- und Reaktorstrom dem Reaktionsbereich ständig Edukte aus dem Bypassstrom zu- und Produkte aus dem Reaktorstrom abgeführt werden. Im Grenzfall einer unendlich guten Quervermischung von Bypass- und Reaktorstrom verhält sich ein Rieselbettreaktor wie ein idealer Rohrreaktor – der Transferfaktor strebt dann unabhängig vom Bypassanteil gegen Eins.

- **Erreichung der Grenzbelastung des Katalysators:**

Betrachtet wird in Abbildung 39 eine Linie konstanten Bypassanteils und konstanter Quervermischungsintensität (z.B. 65 % und  $20 \text{ m}^{-1}$ ). Wird im Unterlastbereich (Begriff siehe Abschnitt 2.3.2.2) die Flüssigkeitsbelastung erhöht, so steigt der Transferfaktor, wie oben erklärt. Bei einer Kolonnenbelastung  $w_L^*$  von  $5,1 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  (Bezug: Kolonnenquerschnitt) wird jedoch für den gegebenen Bypassanteil von 65 % die Katalysatorgrenzbelastung  $w_{L,\text{Kat}}^*$  von  $15,8 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  (Bezug: Querschnittsfläche der Katalysatorschüttung; Berechnung  $w_{L,\text{Kat}}^*$  siehe oben; Zusammenhang  $w_L^*$ ,  $w_{L,\text{Kat}}^*$  und  $\varepsilon_{\text{BP}}$  nach Gleichung (7)) erreicht. Mehr Flüssigkeit

kann nicht durch den Katalysator abfließen, so dass bei einer weiteren Erhöhung der Flüssigkeitsbelastung  $w_L$  der Bypassstrom und damit der Bypassanteil zunehmen und der Korrekturfaktor sinkt. Oberhalb der Grenzbelastung wird also bei steigender Flüssigkeitsbelastung die Linie konstanten Bypassanteils verlassen, Bypassanteil und Flüssigkeitsbelastung sind nun direkt über Gleichung (7) gekoppelt, ein Freiheitsgrad entfällt. Der Transferfaktor bewegt sich auf einer Linie konstanter Quervermischungsintensität weiter, mit dem Bypassanteil als Kurvenparameter. Diese Linie ist die sogenannte Grenzbelastungslinie. Sie gilt für jeweils konstante Quervermischungsintensität und verbindet die Endpunkte der Linien konstanten Bypassanteils.

Nach der Interpretation der rein simulativen Ergebnisse kann nun die Verknüpfung mit den Rieselbettreaktorexperimenten erfolgen. Dazu sind in Abbildung 40 die für die Massenstromstudienexperimente Nr. 1 und 4–7 ermittelten Transferfaktoren gemeinsam mit Simulationsergebnissen des Segmentmodells zu sehen.



**Abbildung 40:** Ergebnisse der prädiktiven Simulation des Rieselbettreaktors mit dem Segmentmodell (B = Bypassanteil in %; Q = Quervermischungsintensität in  $m^{-1}$ ; GBL = Grenzbelastungslinie). Vergleich mit Ergebnissen von Rieselbettreaktorexperimenten ( $\bullet$ , Massenstromstudie, Experimente Nr. 1 und 4–7).

Für den direkten Vergleich der experimentell bestimmten Transferfaktoren mit den simulierten Verläufen muss einschränkend angemerkt werden, dass bei den Experimenten im Rieselbettreaktor die Katalysatorausnutzung im Unterlastbereich sicher nicht ideal und vollständig ist (siehe Erkenntnisse aus Abschnitt 4.1.2). Dieser Einfluss der Katalysatorausnutzung ist in den Transferfaktoren der Rieselbettreaktorexperimente enthalten, wurde aber bei der Simulation mit dem Segmentmodell nicht berücksichtigt. Stattdessen wurde bei der Simulation von konstanter und vollständiger Katalysatorausnutzung ( $\varepsilon_{\text{Kat,Nutz}} = 1$ ) ausgegangen. Der Einfluss der realen Katalysatorausnutzung auf die simulierten Verläufe kann aber zumindest qualitativ diskutiert werden. So bedingt eine Reduktion der Katalysatorausnutzung einen geringeren Reaktionsumsatz bei der Simulation des Rieselbettreaktors und führt zu kleineren Transferfaktoren. Da die Katalysatorausnutzung von kleinen Flüssigkeitsbelastungen bis zum Erreichen der Grenzbelastung von kleinen (schlechten) Werten aus bis zur vollständigen Ausnutzung ( $\varepsilon_{\text{Kat,Nutz}} = 1$ ) ansteigt, würde eine Berücksichtigung der Katalysatorausnutzung in Abbildung 40 zu einem steileren Verlauf der simulierten Kurven auf niedrigerem Niveau führen. Nur im Bereich von Flüssigkeitsbelastungen nahe oder gleich der Grenzbelastung ist der Katalysator auch in der Realität vollständig ausgenutzt und damit eine Übereinstimmung zwischen experimentell und simulativ ermittelten Transferfaktoren in Abbildung 40 gegeben.

Der anhand der Rieselbettreaktorexperimente ermittelte Transferfaktorverlauf der Massenstromstudienexperimente zeigt einen Verlauf, der den eingezeichneten Simulationen ähnlich ist, nämlich eine Zunahme mit steigender Flüssigkeitsbelastung, die bei Annäherung an die Grenzbelastung flacher wird. Berücksichtigt man den gerade diskutierten Einfluss unvollständiger Katalysatorausnutzung auf die simulierten Kurven, so verläuft die experimentelle Kurve stets flacher als die simulierten Kurven konstanten Bypassanteils und konstanter Quervermischung und schneidet demnach diese Kurven. Daraus lässt sich folgern, dass mit steigender Flüssigkeitsbelastung in einem Rieselbettreaktor der Bypassanteil zunimmt und die Quervermischungsintensität abnimmt. Beides ist plausibel.

Wie schon im vorangegangenen Abschnitt 4.2.3 diskutiert und gut anhand des monoton steigenden Verlaufs der experimentellen Rieselbettreaktorstudie zu sehen, liegt diese Massenstromstudie vollständig im Unterlastbereich. Da die experimentelle Kurve aber die Grenzbelastungslinien konstanter Quervermischungsintensitäten von  $5$  und  $10 \text{ m}^{-1}$  schneidet, folgt daraus (unabhängig vom Bypassanteil), dass die Quervermischungsintensität sicher und immer größer als  $10 \text{ m}^{-1}$  ist. Das experimentelle Kurvenmaximum und damit das Erreichen der Grenzbelastung ist im Bereich um  $9 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  (bei einem Bypassanteil von etwa 80 %; siehe oben) zu erwarten. Dies ist gleichbedeutend mit dem Berühren einer Grenzbelastungslinie konstanter Quervermischungsintensität. Somit er-

gibt sich die Quervermischungsintensität bei Grenzbelastung zu etwa  $15 \text{ m}^{-1}$  (entspricht einer Quervermischung pro 6,7 cm). Demnach kann für ein jedes 10 cm lange Packungselement von mindestens einer vollständigen Quervermischung ausgegangen werden, was alleine schon durch den um  $90^\circ$  versetzten Einbau der Packungselemente realistisch ist. Die Auswertung der experimentellen und simulativen Untersuchungen anhand des Transferfaktorkonzepts hat wichtige Ergebnisse gebracht. So lässt sich der Einfluss der Fluidodynamik auf die Reaktionskinetik mit einem Transferfaktor von etwa 0,7 quantifizieren, der Bypassanteil bei Grenzbelastung liegt in der Größenordnung von 80 % und es kann von mehr als einer vollständigen Quervermischung pro Packungselement ausgegangen werden. Diese Erkenntnisse können bei der Beurteilung der Reaktivdestillation im folgenden Kapitel angewendet werden. Dabei ist besonders der im Rieselbettreaktor ermittelte Transferfaktor für die Korrektur des Fluiddynamikeinflusses bei der Übertragung der Reaktionskinetik von Interesse. Darüber hinaus könnte das hier angewandte Transferfaktorkonzept auch zum Vergleich verschiedener Reaktivdestillationspackungen angewendet werden – sozusagen zur Packungs-Güteklassifizierung in Hinblick auf den Einfluss der Fluidodynamik.

# 5 Reaktivdestillation

Gegenstand dieses Kapitels sind die im Rahmen dieser Arbeit im Labor- und Pilotmaßstab durchgeführten Reaktivdestillationsexperimente und deren Simulation. Letztere wird vor allem hinsichtlich ihrer Vorhersagekraft und des Einsatzes beim Scale-up bewertet. Dabei spielen das Transferfaktorkonzept und die Ergebnisse der Rieselbettreaktoruntersuchungen eine wichtige Rolle.

## 5.1 Experimente

### 5.1.1 Verfahrensdesign

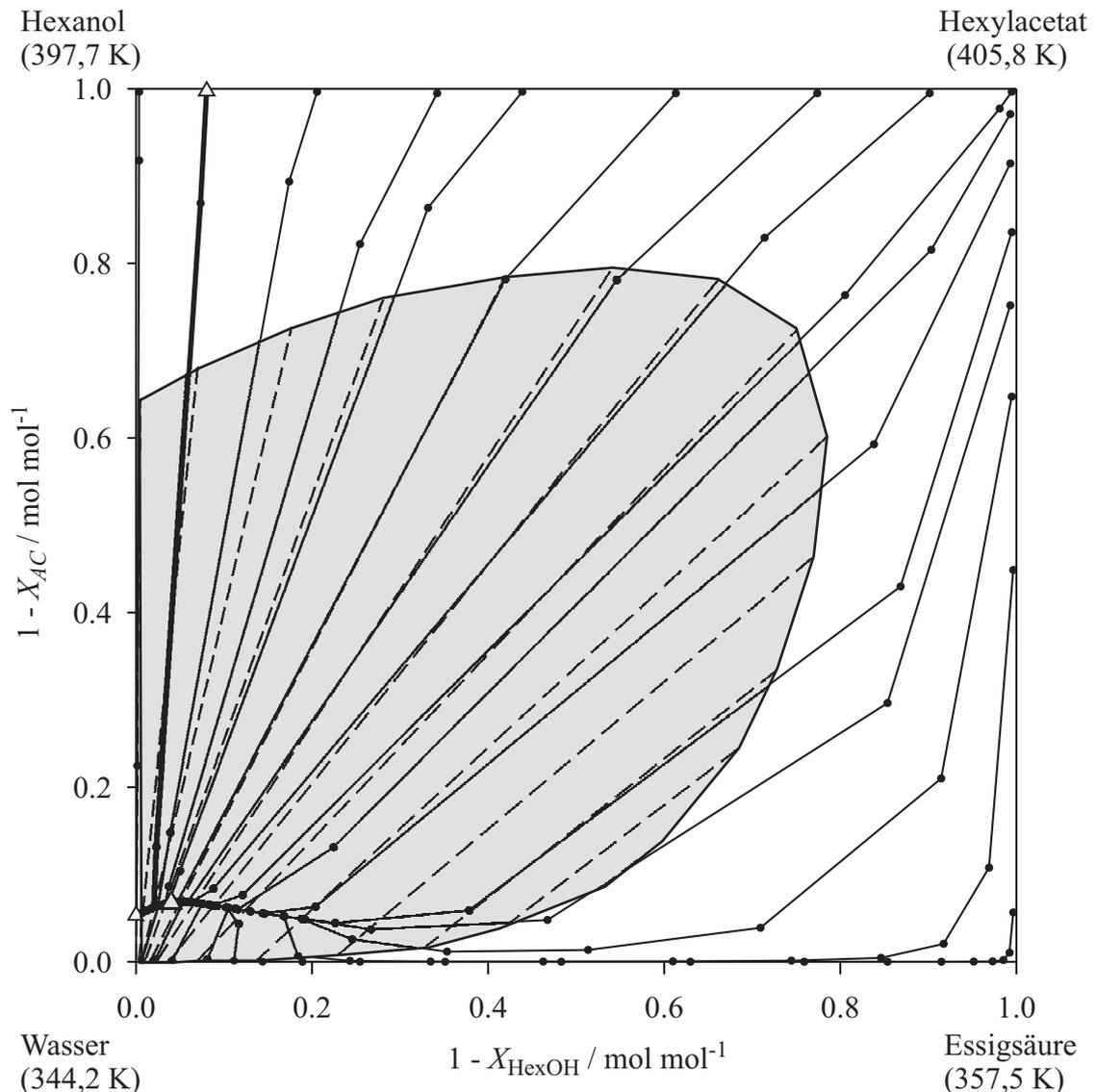
Machbarkeitsanalyse und Design sind zentrale Punkte bei der Entwicklung eines Reaktivdestillationsprozesses. Diese werden auf der Basis einer thermodynamischen Analyse des Stoffsystems anhand des Diagramms der reaktiven Destillationslinien, unter Beachtung der durch das EU-Projekt INTINT [5] gegebenen Randbedingungen, geklärt. Die Synthese des optimalen, des wirtschaftlichsten Verfahrens liegt jedoch außerhalb der Ziele dieser Arbeit – vielmehr ist es wichtig, eine parametersensitive Variante herauszuarbeiten anhand derer Prozessstudien durchgeführt werden können. Daher wird auf eine noch detailliertere Phase des Conceptual Design, unter Anwendung der Methoden, die zum Beispiel von Okasinski und Doherty [120], Groemping et al. [54] oder Ciric und Gu [30] dargestellt werden, verzichtet.

Ein wichtiges Hilfsmittel für das Prozessverständnis und damit das Prozessdesign ist das Diagramm der reaktiven Destillationslinien (RDL), denn es vereint in sehr kompakter Weise grundlegende thermodynamische Eigenschaften des Stoffsystems mit denen der chemischen Reaktion. Die reaktiven Destillationslinien, wie von Frey und Stichlmair [42] oder Bessling et al. [20] sehr anschaulich dargestellt, werden unter den Annahmen unendlichen Rücklaufs und einer unendlich schnellen Gleichgewichtsreaktion in der Flüssigphase (d.h. sofortige Einstellung des Reaktionsgleichgewichts) berechnet. Im Sinne der graphischen Darstellbarkeit des an sich dreidimensionalen Konzentrationsraumes erfolgt die Darstellung in transformierten Koordinaten gemäß Ung und Doherty [179], Gleichung (1) (die Transformation nach Gleichung (2) führt zu identischen Verläufen, nur

die Achsbeschriftung ändert sich aufgrund der Aufteilung in zwei aneinander grenzende Dreiecksdiagramme). Abbildung 41 zeigt das Diagramm der reaktiven Destillationslinien des Stoffsystems der Hexylacetat-Veresterungsreaktion bei 32,5 kPa (Erläuterungen zur Druckwahl, siehe unten). Ergänzt wird das Diagramm durch die bei diesem Druck unter Siedebedingungen und Reaktionsgleichgewichtsannahme berechnete Mischungslücke. Hierbei ist anzumerken, dass im Realfall die Hexylacetatreaktion beliebig nah oder fern dem Reaktionsgleichgewicht sein kann. Im reaktionskinetisch kontrollierten Fall kann der wahre Konzentrationsverlauf deutlich von dem der RDL abweichen, und die Mischungslücke stellt sich kleiner dar (aufgrund des geringeren Reaktionsfortschritts liegt mehr Essigsäure und weniger Wasser vor).

Das RDL-Diagramm in Abbildung 41 ist gekennzeichnet durch zwei Destillationsgebiete, zum einen das kleine (unwichtige) von Hexanol ausgehende Gebiet und zum anderen das große und wichtige Gebiet, welches die Produkte Hexylacetat und Wasser enthält. In letzterem Destillationsgebiet stellen das bei 405,8 K schwerstsiedende reine Hexylacetat als Startpunkt und das reaktive, leichtestsiedende Heteroazeotrop (342,7 K; 0,043 mol/mol Hexanol, 0,015 mol/mol Essigsäure, 0,025 mol/mol Hexylacetat, 0,917 mol/mol Wasser) als Endpunkt aller reaktiven Destillationslinien die Knoten dar. Die Reinstoffe Essigsäure und Wasser sowie die beiden binären, nichtreaktiven Leichtsiederazeotrope zwischen Wasser + Hexanol (342,9 K; 0,947 mol/mol Wasser, 0,053 mol/mol Hexanol) und Hexanol + Hexylacetat (397,6 K; 0,920 mol/mol Hexanol, 0,080 mol/mol Hexylacetat) sind Sattelpunkte. Die Azeotrope zwischen Wasser + Hexylacetat und Wasser + Hexanol + Hexylacetat (vergleiche Tabelle 3) sind verschwunden. Ein weiteres Kennzeichen des *im Reaktionsgleichgewicht* betrachteten Hexylacetat-Systems ist die große Mischungslücke, die vom nichtreagierenden Binärsystem Wasser + Hexanol weit in den transformierten Konzentrationsraum hineinreicht. Die Linie der Dampfzusammensetzungen, die mit den Flüssigphasen innerhalb der Mischungslücke im Gleichgewicht stehen, ist als Sammellinie aller Destillationslinien zu sehen. Sie reicht vom binären Wasser + Hexanol Heteroazeotrop bis zu dem Punkt mit den transformierten Koordinaten 0,74 mol/mol Hexanol und 0,96 mol/mol Essigsäure.

Gemäß der Topologie des RDL-Diagramms liegen beide Produkte, Wasser und Hexylacetat auf einer Destillationslinie und sind damit theoretisch in einer einzigen Reaktivdestillationskolonne bei äquimolarem Feed aus Hexanol und Essigsäure rein gewinnbar. Jedoch stellt das Produkt Wasser einen Sattel dar, der sehr schwer zu erreichen ist, da die meisten RDL vorher direkt zum reaktiven Azeotrop abknicken. Das Kopfprodukt einer Reaktivdestillationskolonne kann also eine dem reaktiven Azeotrop ähnliche Zusammensetzung haben. Wie aber an den Konoden der reaktiven Mischungslücke zu sehen, ist dies kein Problem, denn nach vollständiger Kondensation des Kolonnenkopfprodukts zerfällt das nahezu heteroazeotrope Gemisch in eine wässrige Phase sehr hoher



**Abbildung 41:** Reaktive Destillationslinien (•) des Systems Wasser + Essigsäure + Hexanol + Hexylacetat bei 32,5 kPa in transformierten Koordinaten (Gleichung (1), Referenzkomponente Wasser). Azeotrope (Δ) und reaktive Mischungslücke (schraffiert; ---, Konoden).

Wasserkonzentration, die als Produkt abgezogen werden kann. Die zugehörige organische Phase ergibt den Rücklauf in die Kolonne. Dementsprechend ist das erste Kennzeichen des Reaktivdestillationsprozesses festgelegt, nämlich die Verwendung eines externen Dekanters nach vollständiger Kondensation des Kopfprodukts. Wichtig für den sinnvollen Betrieb der Reaktivdestillation ist ein genügend großer Reaktionsumsatz (d.h. genügend Wasserproduktion bei ausreichend kleiner Essigsäurekonzentration), um in den Bereich der Mischungslücke des Kopfprodukts zu kommen.

Wie Bessling et al. [20] vorschlagen, kann – da Hexylacetat ein Knoten und Wasser ein Sattel sind – ein 2-Feed-Design nützlich sein. In Einklang mit Subawalla und Fair [166]

spricht dafür auch die Betrachtung der relativen Flüchtigkeit beziehungsweise der Siedetemperaturen der Reaktanten (Essigsäure siedet 40 K tiefer als Hexanol). Bei gemeinsamer Zuführung der beiden Reaktanden steht demnach zu befürchten, dass sich diese zu schnell und damit nachteilig für die Reaktion trennen. Wird dagegen die Essigsäure unterhalb und Hexanol oberhalb der Reaktionszone zugeführt, so wird die Essigsäure mit der Dampfphase im Gegenstrom zum Hexanol in der Flüssigphase geführt. Damit ist der intensive Kontakt der Reaktanden sichergestellt. Das Prinzip entspricht dem einer chemischen Absorption [164].

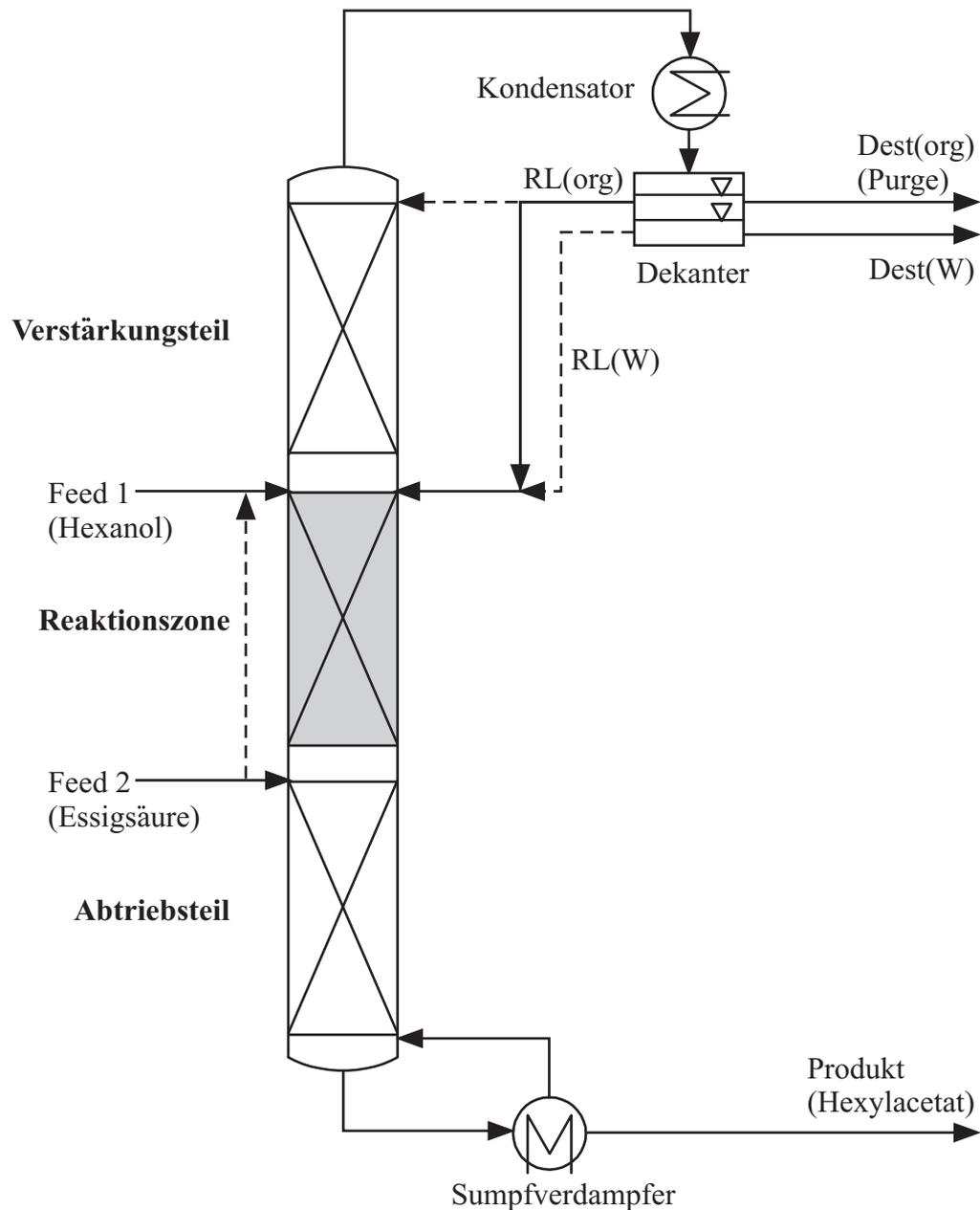
Die Platzierung der Reaktionszone erfolgt unter dem Gesichtspunkt der Realisierung maximaler Eduktkonzentrationen in dieser Zone [166]. Da Essigsäure und Hexanol die Mittelsieder des Reaktionssystems sind, empfiehlt sich eine Platzierung in der Mitte der Reaktivdestillationskolonne. Andererseits ist die Siedetemperatur von Essigsäure schon relativ nahe an der des leichtsiedenden Wassers und deutlich unter der von Hexanol, so dass sich Essigsäure vornehmlich in der Gasphase aufhalten und damit der limitierende Reaktant der Flüssigphasenreaktion sein wird. Eine Anreicherung der Essigsäure ist vor allem im oberen Kolonnenteil zu erwarten, so dass es sinnvoll ist, die Reaktionszone bis relativ weit in den Kolonnenkopf zu erstrecken. Dies führt zur Frage eines Verzichts auf den Verstärkungsteil. Gemäß Bessling et al. [20] könnte generell auf nichtreaktive Abtriebs- und Verstärkungsteile verzichtet werden, da beide abzutrennenden Produkte auf der Reaktionsgleichgewichtsfläche liegen. Wie im RDL-Diagramm zu sehen, ist die Aufkonzentrierung in Richtung des heteroazeotropen Kopfprodukts in wenigen Gleichgewichtsstufen ohne großen Aufwand möglich, so dass für die Installation hoher Trennleistung im Kolonnenkopf kein Anlass besteht. Zudem ermöglicht die geschickte Ausnutzung der großen Mischungslücke in einem externen Dekanter die Abtrennung des Wassers. Aus den genannten Gründen wird der Verstärkungsteil nicht benötigt und nur als Verfahrensoption untersucht. Auf einen klassischen Abtriebsteil wird dagegen nicht verzichtet, um die Trennung des Hexylacetats von Hexanol (ähnlich hoch siedend) und Essigsäure (Feed unterhalb der Reaktionszone) zu bewerkstelligen. Diese Entscheidung wird gestützt dadurch, dass die RDL sehr schnell zu den nichtreaktiven Binäranten Hexanol + Hexylacetat beziehungsweise Essigsäure + Hexylacetat verlaufen [20].

Aus den bisherigen Überlegungen folgt der in Abbildung 42 dargestellte prinzipielle Aufbau der Reaktivdestillationskolonne. Dieses Setup wurde sowohl für die Experimente im Labor- als auch Pilotmaßstab verwendet. Die Kolonne besteht aus drei Abschnitten – einer Reaktionszone, die mit katalytischen Packungen bestückt ist, eingefasst von nichtreaktiven Verstärkungs- und Abtriebsteilen. Dabei ist der Verstärkungsteil in der Mehrzahl der Experimente nicht aktiv, sondern wird dann um 20 K überhitzt betrieben. Der Rücklauf wird in diesen Fällen unterhalb des Verstärkungsteils zugeführt. Typischerweise werden Hexanol als Feed 1 ober- und Essigsäure als Feed 2 unterhalb der

Reaktionszone zugeführt, um den beschriebenen Gegenstrom der Reaktanten und damit deren intensiven Kontakt zu erreichen. Das gebildete Hexylacetat wird im Abtriebsteil von Essigsäure und Hexanol getrennt und über Sumpf abgezogen. Das andere Produkt Wasser verlässt die Kolonne über Kopf in einer nahezu heteroazeotropen Mischung. Nach vollständiger Kondensation tritt Phasentrennung auf, die in einem Dekanter ausgenutzt wird, um die wässrige Phase und damit das Produkt Wasser aus dem Prozess auszuschleusen (Dest(W)). Die organische Phase, die insbesondere nichtabreagierte Edukte und auch Hexylacetat enthält, wird als Rücklauf in den Kopf Kolonne zurückgeführt (RL(org)). Ein kleiner Teil der organischen Phase wird aus dem Verfahren herausgeführt (Dest(org), Purge), um die Akkumulation leichtsiedender organischer Komponenten, wie des Nebenprodukts Hexen, zu verhindern. Die gestrichelt dargestellten Linien stellen Verfahrensoptionen dar, die vor allem im Labormaßstab untersucht werden. Dazu zählt zum einen der schon erwähnte Betrieb mit aktivem Verstärkungsteil. Weiterhin wird untersucht, welchen Einfluss eine teilweise Rückführung der wässrigen Phase hat. Genauso von Interesse ist ein Verfahrensbetrieb mit vorgeschaltetem Vorreaktor, dessen Effluent in einer einzigen Feedstelle oberhalb der Reaktionszone zugeführt wird.

Durchmesser und maximale Höhe der im Labor- und Pilotmaßstab verwendeten Reaktivdestillationskolonnen waren projektmäßig vorgegebene Randbedingungen. Außerdem wurden die zu untersuchenden Reaktivdestillationspackungen vorab ausgewählt. Die Festlegung der Höhe der Reaktionszone und damit der installierbaren Katalysatormenge und Trennstufenzahl folgte diesen Randbedingungen, unterstützt durch Simulationsstudien. Das gleiche gilt für die Größe der Feedströme und die Festlegung des Rücklaufverhältnisses, wobei hier besonders auf eine ausreichende Flüssigkeitsbelastung in der Kolonne bei gleichzeitig genügend hohem Umsatz geachtet wurde. Details zu den Dimensionen, Packungen und Parametern sind in den nachfolgenden Abschnitten für den Labor- und den Pilotmaßstab beschrieben.

Die Festlegung des Betriebsdrucks der Reaktivdestillationskolonne komplettiert die Phase des Verfahrensdesigns. Der Druck hat über die Siedetemperatur direkten Einfluss auf die chemische Reaktion. Eine hohe Reaktionszonentemperatur ist in Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Vorteil. Die Lage des Reaktionsgleichgewichts ist praktisch temperaturabhängig, so dass von dieser Seite keine Einschränkungen gegeben sind. Die Maximaltemperatur in der Reaktionszone wird allein durch den Katalysator und die Nebenreaktionsproblematik bestimmt. Entsprechend wurde der Betriebsdruck der Reaktivdestillationsexperimente mittels begleitender Simulationen im Bereich von 15 bis 50 kPa festgelegt. Die überwiegende Zahl der Experimente wurde bei 32,5 kPa durchgeführt (daher die Darstellung des RDL-Diagramms in Abbildung 41 bei diesem Druck). Dies entspricht einer Reaktionszonentemperatur typischerweise von 100 °C bis 120 °C.



**Abbildung 42:** Prinzipieller Aufbau der Anlage für die Reaktivdestillationsexperimente im Labor- und Pilotmaßstab (gestrichelte Linien bedeuten optionale Führungen).

## 5.1.2 Experimente im Labormaßstab

### 5.1.2.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Die Reaktivdestillationsexperimente im Labormaßstab wurden im Rahmen des EU-Projekts INTINT [5] bei BASF AG, Ludwigshafen durchgeführt (Bericht: [111]). Das prinzipielle Setup der Reaktivdestillation ist in Abbildung 42 gezeigt. Die Reaktivdestillationskolonne ist aus Glas, hat einen Innendurchmesser von 55 mm und besteht aus

sieben Rohrsegmenten mit jeweils 0,5 m installierter Packungshöhe. Zur Sicherstellung eines adiabaten Betriebs ist die Kolonne über der gesamten Höhe mit einer elektrischen Schutzheizung versehen, die, angepasst an die Temperaturen im Inneren der Kolonne, segmentweise geregelt wird. Sowohl der 1,0 m hohe Abtriebsteil als auch der optional betriebene 0,5 m hohe Verstärkungsteil sind mit nichtreaktiven CY-Laborpackungen<sup>1</sup> bestückt. Die 2,0 m hohe Reaktionszone enthält typischerweise Katapak-S-Laborpackungen. Darüber hinaus wurden auch Experimente mit Packungen des Typs Multipak-II durchgeführt, um den Einfluss verschiedener Packungen zu testen. Die beiden Reaktivdestillationspackungen sind in Abschnitt 2.3.1 beschrieben und alle wichtigen Packungsparameter in Anhang E.1.1 aufgeführt. Der Verdampfer besteht aus vier Heizkerzen von je 1 kW, die direkt in die Sumpfblyse eingesteckt sind. Dem Totalkondensator am Kopf ist eine Trockeneis-Aceton-Kühlfalle nachgeschaltet, an die sich die Vakuumanlage anschließt. Im Essigsäure-Feedstrom ist ein Ionentauscher in H<sup>+</sup>-Form installiert, um den Katalysator deaktivierende ionische Verunreinigungen herauszufiltern.

Der Betrieb der Anlage wird vollautomatisch über ein Prozessleitsystem gesteuert. Die Feedströme werden waagengeregelt zudosiert und in Durchlauferhitzern auf Zieltemperatur gebracht. Die Heizleistung, der Strom des organischen Destillats (Dest(org)) sowie die Größe des wässrigen Rücklaufstroms (RL(W)) sind Stellgrößen. Die Ausschleusung des Sumpfstroms und des wässrigen Destillats erfolgt füllstandsgeregelt, die entsprechenden Massenströme werden mittels Waagendifferenzmessung erfasst. Der organische Rücklauf stellt sich ebenfalls füllstandsgeregelt ein; die Rückführung erfolgt über einen elektrischen Vorwärmer, die Menge wird volumetrisch gemessen.

Die Experimente wurden im 24-h-Betrieb durchgeführt, so dass nach Einstellung eines Betriebspunkts die Anlage in der Regel etwa 22 Stunden unbeeinflusst lief. In Stationaritätstests wurde festgestellt, dass Schlüsselkonzentrationen schon nach 3 Stunden um weniger als 5% relativ bzw. 0,015 g/g absolut von ihren Endwerten abweichen. Bei jedem einzelnen Versuch wurden Temperatur, Zusammensetzung und Massenstrom von allen externen Strömen (Feed 1, Feed 2, Produkt, Dest(W), Dest(org), RL(org), RL(W)) erfasst. Darüber hinaus wurde das Temperaturprofil an 9 und das Konzentrationsprofil der Flüssigphase an 4 Stellen entlang der Kolonnenhöhe erfasst. Details zur Lage der Temperatur- und Konzentrationsmessstellen sind in Anhang E.2.1 angegeben.

Während der stationären Betriebsphase betrug die Standardabweichung der Temperaturschwankungen um den Mittelwert stets weniger als 0,2 K, die der Druckschwankungen deutlich unter 0,5%. Die Massenstrommessung war besser als 1% relativ, bei der Volumenstrommessung ist dagegen mit Fehlern von 5% zu rechnen. Die Analyse erfolgte mittels Gaschromatographie und wurde vor Ort eingerichtet. Die Analysenmethode entspricht im Wesentlichen den Angaben in Anhang A.1. Da ein Flammenionisationsdetek-

<sup>1</sup>Produkt von Sulzer Chemtech Ltd, Winterthur, Schweiz.

tor verwendet wurde, wurde Wasser generell mit Karl-Fischer-Titration analysiert. Die gesamte Analyse besitzt einen relativen Fehler von weniger als 5%. Hundert-Prozent-Tests (vgl. Abschnitt 3.1.2) ergeben sehr gute Ergebnisse zwischen 0,98 und 1,01 g/g.

### 5.1.2.2 Ergebnisübersicht

Insgesamt wurden 32 Reaktivdestillationsexperimente im Labormaßstab durchgeführt. Davon waren 25 Versuche mit Katapak-S Labor und 7 mit Multipak-II. Die Prozess- und Hardwareparameter aller Experimente sind in Anhang E.3.1 zu finden. Ebenso sind dort für jeden Versuch die Menge und Zusammensetzung der Ströme Produkt, Dest(W) und RL(org) angegeben. Die Versuche lassen sich in 11 Einparameterstudien (6 untersuchte Prozess- und 5 verschiedene Hardwareparameter) und 3 Reproduktionen gruppieren, wie Tabelle 18 zeigt. Damit wurden alle relevanten Parameter abgedeckt. Wie schon bei den Rohr- und Rieselbettreaktorexperimenten wurde auch hier wieder das „Basisfallkonzept“ angewendet, das heißt, es gibt zentrale Versuche, die Teil fast jeder Einparameterstudie sind. Für Versuche mit der Katapak-S ist dies in der Regel Experiment Nr. 4, im Fall der Multipak-II-Versuche das Experiment Nr. 27.

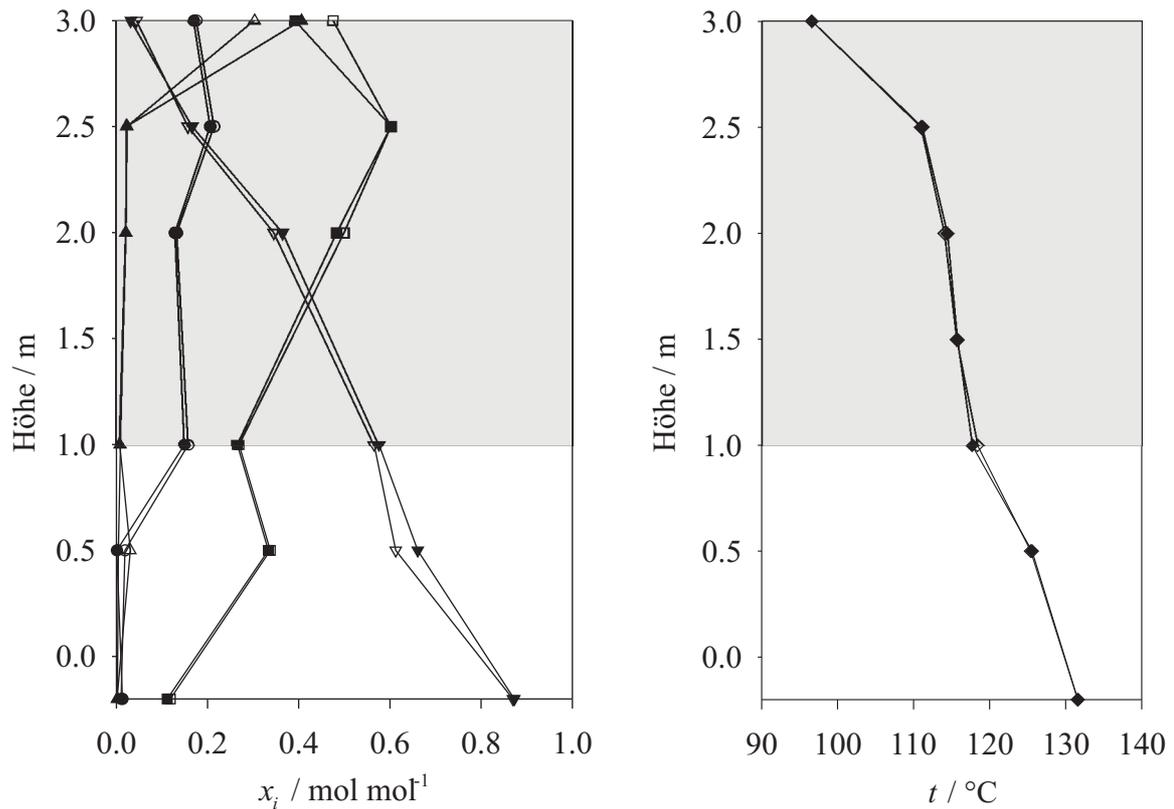
**Tabelle 18:** Übersicht über alle Prozess- und Hardwareparameterstudien der Reaktivdestillationsexperimente im Labormaßstab (Benennung der Experimente, siehe Anhang E.3.1).

Parameter	Experimente mit Katapak-S	Experimente mit Multipak-II
Heizleistung	Nr. 3–6 und 8	Nr. 27–29 und 32
Feedverhältnis	Nr. 4, 9 und 10	Nr. 26, 27 und 30
RL(W)	Nr. 5, 17, 18, 22 und 23	Nr. 29 und 31
Dest(org)	Nr. 4, 11 und 12	—
Feedmenge	Nr. 1 und 2; Nr. 4 und 21	—
Druck	Nr. 2 und 3	—
Verstärkungsteil	Nr. 4 und 24	—
Position Feed 2	Nr. 4 und 13	—
Vorreaktor	Nr. 4 und 14–16	—
Scale-up	Nr. 25 (Lab) und Nr. 1 (Pilot)	—
Reproduktionen	Nr. 3 und 7; Nr. 4 und 19; Nr. 8 und 20	—

Die Güte der Experimente lässt sich anhand der Massenbilanzen, Reaktionslaufzahlen, Reproduktionen und der Kolonnenfluidodynamik diskutieren. Die Ergebnisse basieren direkt auf den in Anhang E.3.1 gegebenen Primärdaten. Nur für die Ermittlung von Flüssigkeitsbelastung und F-Faktor in der Reaktionszone wurden Simulationen herangezogen. Der Gesamtmassenbilanzfehler aller Reaktivdestillationsexperimente beträgt

immer weniger als 0,5 %. Eine Berücksichtigung des Kühlfalleninhalts reduziert den Fehler im Mittel auf unter 0,3 % – die Kühlfalle ist demnach vernachlässigbar. Berechnet man bei einem Experiment für jede einzelne Hauptreaktionskomponente anhand der Komponentenmaterialbilanzen die individuellen Reaktionslaufzahlen, so weichen diese um maximal 3 % vom Mittelwert ab. Einzige Ausnahmen stellen die beiden Vorreaktor-Experimente 15 und 16 dar, bei denen Abweichungen von 9 und 14 % auftreten. Diese hohen Abweichungen sind dadurch bedingt, dass speziell für diese beiden Experimente ein Feedgemisch zubereitet wurde, um den Einsatz eines Vorreaktors (40 % Vorumsatz ausgehend von äquimolarem Essigsäure-Hexanol-Gemisch) zu simulieren. Dabei traten nicht mehr nachvollziehbare Analysenprobleme auf. Die drei durchgeführten Reproduktionen verschiedener Versuche weichen in Bezug auf Essigsäure- und Hexanolumsatz, Massenströme von Produkt und Dest(W), Massenanteile von Hexylacetat in Produkt und Wasser in Dest(W) um weniger als 2,5 % relativ voneinander ab. Die Abweichungen im Temperaturprofil sind kleiner als 0,5 K. Abbildung 43 zeigt die experimentellen Konzentrations- und Temperaturprofile der Reproduktionsexperimente Nr. 3 und 7. Die gute Übereinstimmung dieser wie auch der anderen Reproduktionen, zwischen denen Zeiträume von bis zu 33 Tagen liegen, zeigt auch, dass Katalysatordesaktivierung kein Problem darstellte. Flüssigkeitsbelastung und F-Faktor in der Reaktionszone lagen zwischen 3,5 und 6 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>h) beziehungsweise 0,6 und 1,2 Pa<sup>0,5</sup>, so dass ein ordnungsgemäßer fluiddynamischer Betrieb sichergestellt ist.

Die Nebenreaktionen <II> bis <IV> spielten bei den Experimenten im Labormaßstab keine Rolle und können vernachlässigt werden. Dihexylether konnte bei keinem der Experimente festgestellt werden, und die Selektivität von Hexanol zu Hexen liegt typischerweise bei 0,05 %. Die Selektivität von Essigsäure zu Hexylacetat beträgt 99,5 % ± 0,6 % (Standardabweichung), das heißt, die Essigsäure ist kein Ausgangspunkt von Nebenreaktionen sondern reagiert praktisch vollständig selektiv zu Hexylacetat. Dagegen ist die Selektivität von Hexanol zu Hexylacetat mit 97,4 % ± 0,7 % (Standardabweichung) zwar ebenfalls sehr hoch, doch zeigt sich hier auch klar, dass Hexanol Ausgangspunkt von Nebenreaktionen ist. Eine detaillierte Analyse am Beispiel des Basisversuchs Nr. 4 zeigt, dass bei 2990 g/h Gesamtfeed etwa 18 g/h Feedverunreinigungen (Anteil am Gesamtfeed 0,006 g/g) vornehmlich über den Hexanolstrom eingetragen werden (Massenanteile der Verunreinigungen in Hexanol und Essigsäurefeed betragen 0,009 und 0,001 g/g). Betrachtet man die austretenden Ströme Dest(W), Dest(org) und Produkt, so ergibt sich ein Austragstrom an unbekanntem Komponenten von etwa 53 g/h (Anteil am Gesamtaustrittsstrom 0,021 g/g), mit einem entsprechenden Maß an Nebenproduktbildung ausgehend von Hexanol. Mittels gekoppelter Gaschromatographie-Massenspektroskopie-Analyse wurden 3-Ethyl-1-Butanol, 3-Ethyl-1-Butylacetat, Butylacetat, Oktenisomere (1- bis 4-Okten) und eine nicht genauer spezifizierbare Komponente mit der Molmasse



**Abbildung 43:** Reproduktionsgüte der Labor-Reaktivdestillationsexperimente: Konzentrationsprofile (links; ▽, HexAc; □, HexOH; ○, AC; Δ, W) und Temperaturprofil (rechts; ◇) der Experimente Nr. 3 und 7 (entsprechende volle Symbole). Schattiert: Reaktionszone.

von Dekan als die wichtigsten Komponenten bestimmt, die für 50–60 % der Verunreinigungen und Nebenprodukte stehen. Massenmäßig die meisten Nebenkomponenten verlassen die Kolonne mit 48 g/h über den Produkt-Strom (Massenanteil unter 0,02 g/g). Die restlichen 5 g/h sind mit im Dest(org) (Purge) zu finden. Dies ist zwar eine geringe Menge, entspricht aber einem Massenanteil von typischerweise 0,06 g/g.

In den Labormaßstabexperimenten wurde ein mittlerer Essigsäureumsatz von 83 % (Packung Katapak-S) beziehungsweise 88 % (Packung Multipak-II) erreicht. Der höchste erzielte Umsatz beträgt 91,4 % in Experiment Nr. 1. Ein Vergleich mit dem bei 120 °C in einem Rohrreaktor ohne Rückführung erzielbaren Gleichgewichtsumsatz von 65,7 % – unter Beachtung, dass die Reaktivdestillationsexperimente nicht in punkto Maximalumsatz optimiert waren – demonstriert das Potenzial der Reaktivdestillationsanwendung.

### 5.1.2.3 Parameterstudien

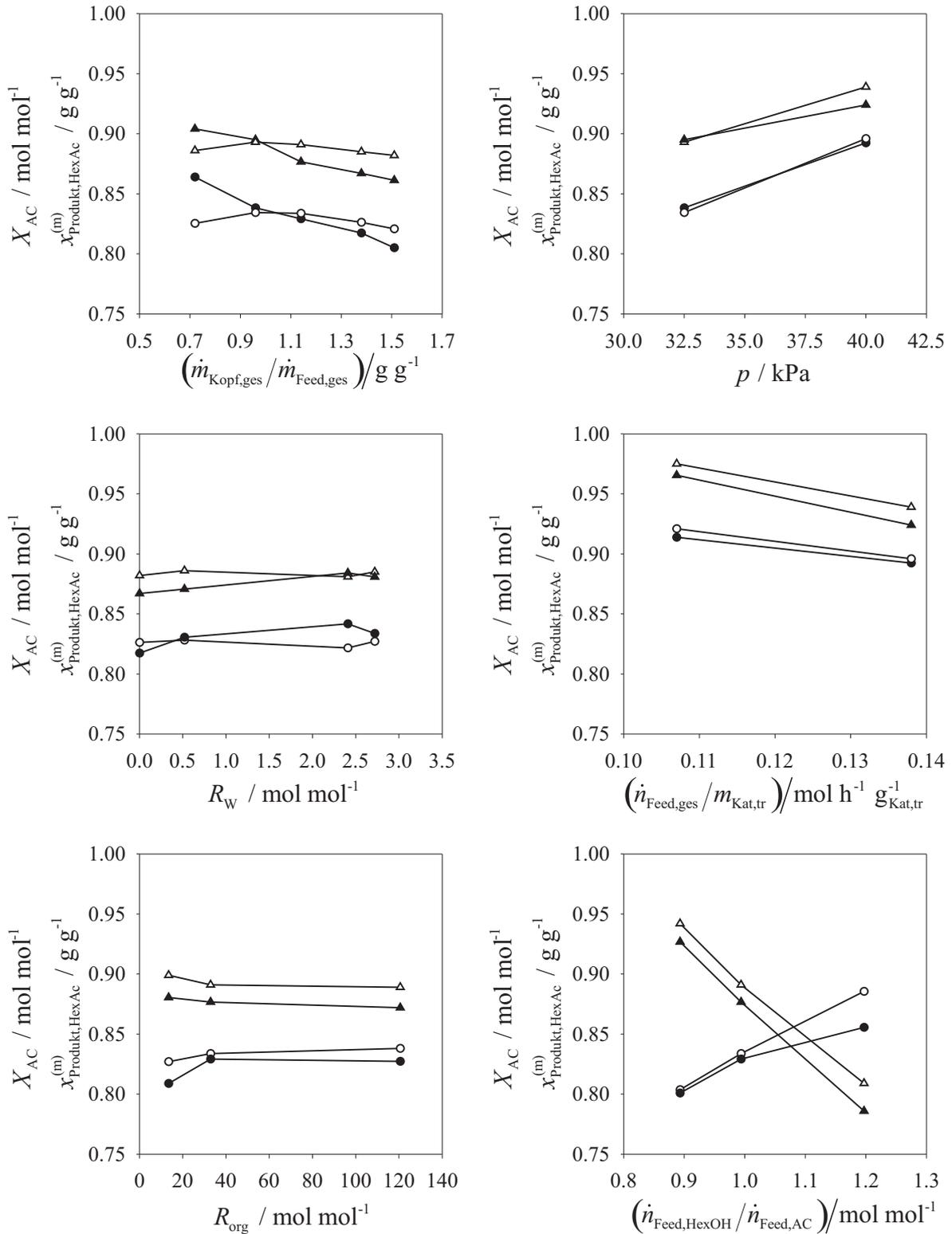
Sechs Prozessparameter (siehe Tabelle 18) wurden studiert. Abbildung 44 gibt einen kompakten Überblick über das Prozessverhalten anhand des experimentellen Essigsäu-

reumsatzes und der Produktreinheit (Massenanteil Hexylacetat im Produkt-Strom). Zusätzlich sind in Abbildung 44 auch die Ergebnisse der Simulation eingetragen, die erst in Abschnitt 5.2.1 diskutiert werden.

Die Heizleistungsstudie (Abbildung 44, Bild oben links; Auftragung über dem Kolonnenkopfstrom bezogen auf den Feedgesamtstrom, da die Heizleistung mit nicht genau quantifizierbaren Wärmeverlusten im Verdampfer verbunden ist) zeigt mit ihrem sinkenden Verlauf, dass das Umsatzmaximum bei kleinerer Heizleistung schon überschritten ist. Der Umsatzrückgang wird dadurch bedingt, dass mit steigender Heizleistung bei nahezu konstantem Dest(W)-Strom und konstantem Dest(org)-Strom das Rücklaufverhältnis steigt. Dies führt zu verbesserter Stofftrennung zwischen den Reaktanten Essigsäure und Hexanol und damit geringeren Essigsäure-Konzentrationen in der Flüssigphase. Die Folge des geringeren Reaktionsumsatzes ist, dass nicht abreagiertes Hexanol die Kolonne über den Sumpf verlässt und so die Produktreinheit beeinträchtigt.

Der wässrige Rücklauf RL(W) (Abbildung 44, Bild Mitte links) ist eine interessante Verfahrensoption. So führt eine Erhöhung des Rücklaufverhältnisses der wässrigen Phase  $R_W$  zu einem leichten Anstieg des Umsatzes und der Produktreinheit. Ursache dafür ist, dass das rückgeführte Wasser als Leichtestsieder mit höchster Verdampfungsenthalpie unverzüglich wieder verdampft wird, wofür organische Komponenten, also auch die Reaktanten, in höherem Maße kondensieren müssen und so in der Reaktionszone angereichert werden. Das Umsatzmaximum mit nachfolgendem Zusammenbruch eines sinnvollen Verfahrensbetriebs (Experiment Nr. 23 bei  $R_W = 3, 4$ ; selbst nach 9 Stunden kein stabiler Betrieb) ist eine Folge davon, dass ab einer gewissen rückgeführten Wassermenge die Kapazität des aufströmenden Dampfes nicht mehr ausreicht, um das Wasser am Kolonnenkopf zu verdampfen. Dann breitet sich das Wasser – verbunden mit niedriger Siedetemperatur – über weite Bereiche der Kolonne aus, was die Reaktion weitgehend zum Erliegen bringt. Details zu Versuch Nr. 23 oder zu dem beobachteten und reproduzierten zyklisch instationären Prozessverhalten von Versuch Nr. 18 (Kopftemperatur schwankte in 15-Minuten-Zyklen um 10 K, trotz eines Rücklaufreglers auf Handbetrieb) sind im Bericht von Parada [123] zu finden, werden aber hier wegen des Umfangs nicht weiter diskutiert. Ein wichtiger Punkt in Zusammenhang mit dem wässrigen Rücklauf ist, dass die Aufkonzentrierung von Wasser im Kopf der Kolonne dazu ausgenutzt werden kann, die Phasentrennung im Dekanter überhaupt zu ermöglichen (siehe unten) oder zu verbessern.

Die Studie zum Einfluss des organischen Destillatstroms (Abbildung 44, Bild unten links) ist von geringer Bedeutung, da wirtschaftlich gesehen dieser Purgestrom einfach nur möglichst klein sein muss, um wenig Edukte und Hexylacetat zu verlieren. Der Umsatzverlust bei größer werdendem Destillatstrom (kleinerem Rücklaufverhältnis der organischen Phase  $R_{\text{org}}$ ) ist deutlich zu sehen. Andererseits führt ein sehr kleiner Purge-



**Abbildung 44:** Übersicht über die Prozessparameterstudien der Reaktivdestillationsexperimente im Labormaßstab. Essigsäureumsatz ( $\circ$ , Exp.;  $\bullet$ , Sim.) und Produktreinheit ( $\triangle$ , Exp.;  $\blacktriangle$ , Sim.) als Funktion verschiedener Prozessparameter. Details zur Simulation in Abschnitt 5.2.1

strom (hier Experiment Nr. 11 mit 23 g/h bzw.  $R_{\text{org}} = 120$ ) zu hohen Kreislaufkonzentrationen der auszuschleusenden organischen Verunreinigungen und Nebenprodukte (0,099 g/g).

Der Druckeinfluss ist trivial (Abbildung 44, Bild oben rechts). Desto höher der Druck, umso höher die Reaktionszonentemperatur und damit die Reaktionsrate, da noch keinerlei Gleichgewichtslimitierung auftritt. Die Maximaltemperatur und damit der Druck sind technisch nur durch den Katalysator begrenzt. Mit dem höheren Umsatz steigt die Produktreinheit, da weniger Hexanol die Kolonne über den Sumpf verlassen muss.

Wird der Feedstrom bei konstanter installierter Katalysatormenge um 29,0 % gesteigert (Abbildung 44, Bild Mitte rechts), nimmt der Umsatz um gut 2 Prozentpunkte ab. Daraus lässt sich folgern, dass die Kolonne einen Großteil der Feederhöhung verarbeiten kann (Umsatzrückgang gering im Vergleich zur Feederhöhung). Gleichzeitig bedeutet der sinkende Umsatz, dass die Reaktivdestillationskolonne in punkto Reaktionskapazität nicht überdimensioniert ist.

Die Feedverhältnisstudie (Abbildung 44, Bild unten rechts) zeigt, dass mit steigendem Hexanolüberschuss die Essigsäure zum Abreagieren gezwungen werden kann. Der Preis dafür sind höhere Hexanolanteile im Produkt-Strom.

Die verschiedenen Hardwareparameterstudien entsprechen Studien der Designparameter und erlauben daher die Überprüfung einiger beim Conceptual Design (Abschnitt 5.1.1) gemachter Überlegungen. So bestätigt die Verstärkungsteilstudie, bestehend aus den Versuchen Nr. 4 (ohne VT) und 24 (mit VT), mit einem Umsatzrückgang von 6,5 Prozentpunkten klar die Vorteilhaftigkeit eines Betriebs *ohne* Verstärkungsteil (VT). Der Betrieb mit Verstärkungsteil sorgt nachteilig für eine bessere Abtrennung der Essigsäure in die Gasphase und deren Aufkonzentrierung im Kopf der Kolonne, außerhalb der Reaktionszone. Die Vorteilhaftigkeit des 2-Feed-Designs zeigt Versuch 13, bei dem im Vergleich zu Versuch 4 der Essigsäurefeed gemeinsam mit dem Hexanolfeed oberhalb der Reaktionszone zugeführt wird. Das 1-Feeddesign des Experiments Nr. 13 führt zu solch drastischen Umsatzeinbußen und damit hohen Essigsäurekonzentrationen im Kolonnenkopf, dass keine Phasentrennung im Dekanter mehr erreicht wurde und daher der Versuch abgebrochen werden musste. Selbst ein oberhalb der Reaktionszone zugeführter Single-Feed mit 40 % Vorumsatz in einem vorgeschalteten Reaktor führte noch zu einem Verlust der Phasentrennung im Dekanter aufgrund zu geringer Abreaktion von Essigsäure in der Reaktivdestillationskolonne (Exp. 14). Erst durch die Hinzunahme von wässrigem Rücklauf konnte Phasentrennung im Dekanter erzwungen und damit der Versuch gerettet werden (Exp. 15;  $R_W = 1,1$ ). Eine weitere Steigerung des wässrigen Rücklaufs (Exp. 16;  $R_W = 1,8$ ) führt wie bei der obigen RL(W)-Studie zu einem Umsatzanstieg. Bezüglich der Vorreaktorversuche ist festzustellen, dass das Design mit der Feedstelle oberhalb der Reaktionszone nicht zweckmäßig ist. Vielmehr hätte der Aspekt,

dass die leichtflüchtige Essigsäure der limitierende Reaktant ist, mit einem Feed im unteren Teil der Reaktionszone berücksichtigt werden müssen.

Die Parameterstudie zur katalytischen Packung zeigt für jedes der insgesamt sieben direkt vergleichbaren Experimente (vgl. Tabelle 18) eine Umsatzsteigerung bei Verwendung der Multipak-II von etwa 5 Prozentpunkten im Vergleich zur Katapak-S. Dies ist bei gleicher Trennleistung durch die um 32% größere Katalysatormenge der Multipak-II bedingt. Weiterhin ist anzumerken, dass die Ergebnisse, welche für die Einparameterstudien mit der Multipak-II erhalten wurden (zum Beispiel Umsatzverlauf der Heizleistungsstudie) etwas uneinheitlicher sind. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass die Flüssigkeitsverteilung über eine zentrale Tropfstelle für diese Packung mit ihren großen Katalysatortaschen nicht ausreichend ist.

### 5.1.3 Experimente im Pilotmaßstab

#### 5.1.3.1 Versuchsaufbau und -durchführung

Die Reaktivdestillationsexperimente im Pilotmaßstab wurden in zwei verschiedenen Serien mit einem zeitlichen Abstand von 15 Monaten im Rahmen des EU-Projekt INTINT [5] bei Sulzer Chemtech, Winterthur, Schweiz durchgeführt (Berichte: [111, 112]). Die beiden Serien unterscheiden sich durch die verwendete Reaktivdestillationspackung (Serie 1: Katapak-S 250.Y; Serie 2: Katapak-S 500.Y), ansonsten ist ihr Aufbau sehr ähnlich und entspricht dem des Prinzipfließbilds in Abbildung 42. Wichtig ist, dass im Pilotmaßstab bis auf die verschiedenen Reaktivdestillationspackungen keine Hardware-Änderungen studiert wurden. Der Betrieb erfolgte immer mit zwei getrennten Feeds, mit aktivem Verstärkungsteil und ohne wässrigen Rücklauf. Die Reaktivdestillationskolonne aus Edelstahl hat einen Innendurchmesser von 162 mm und ist über die Gesamthöhe inklusive Sammler- und Verteilereinrichtungen von knapp 14 m adiabatisch isoliert. Der Verstärkungsteil oberhalb von Feed 1 (Hexanol) ist mit 2,1 m nichtreaktiver Packung Mellapak 500.Y bestückt, der nichtreaktive Abtriebsteil unterhalb Feed 2 (Essigsäure) enthält 3,2 m dieser Packung. Zwischen den beiden Feedstellen befindet sich die Reaktionszone, die im Fall der Serie 1 vollständig mit 6,1 m Katapak-S 250.Y und im Fall der Serie 2 mit 6,1 m Katapak-S 500.Y plus zusätzlich 0,2 m Mellapak 500.Y (zwischen Feed 1 und Katapak-S 500.Y) ausgestattet war. Die für diese Arbeit wichtigen Packungsparameter sind in Anhang E.1.2 zu finden. Auf die Sumpfbhase ist ein Fallfilmverdampfer aufgesetzt, der über eine Umwälzpumpe aus dem Sumpf mit hohen Flüssigkeitsumlaufströmen betrieben wird. Der kühlwasserbetriebene Totalkondensator ist direkt in den Kolonnenkopf integriert. Danach schließt sich die Vakuumanlage an.

Der Betrieb der Anlage erfolgt vollautomatisch gesteuert über ein Prozessleitsystem. Die beiden Feedströme werden massenstromgeregelt dosiert und über Durchlauferhitzer vorgeheizt. Der Sumpffproduktaustrag (Produkt) erfolgt füllstandsgeregelt, genauso wie die Rückführung des organischen Destillats (RL(org)) und die Ausschleusung des wässrigen Destillatstroms (Dest(W)). Die Massenströme des Sumpfaustrags (Produkt), des organischen Destillats (Dest(org)) und der Gesamtstrom an organischer Phase werden mittels Massenstrommessgeräten erfasst. Der wässrige Destillatstrom (Dest(W)) wird durch Masse-Zeit-Differenzwägung ermittelt. Wichtige Stellgrößen sind die Heizleistung und die Menge an organischem Destillat (Dest(org)).

Die Experimente wurden im Schichtbetrieb rund um die Uhr durchgeführt. Die typische Versuchsdauer zwischen Neueinstellung eines Betriebspunktes und Probenahme betrug gut 10 Stunden (in drei Fällen nur 6 Stunden). Die Stationarität wurde anhand der Temperaturprofile kontrolliert und ist auch mit den Erfahrungen aus Abschnitt 5.1.2.1 gesichert. Bei jedem Versuch wurden Temperatur, Zusammensetzung und Massenstrom von allen externen Strömen (Feed 1, Feed 2, Produkt, Dest(W), RL(org) und Dest(org)) erfasst. Zudem wurde das Temperaturprofil an 9 Positionen entlang der Kolonnenhöhe gemessen. In Bezug auf das Konzentrationsprofil innerhalb der Kolonne wurden 4 Dampf- und 2 Flüssigphasenproben entnommen. Details zur Lage der Temperatur- und Probenahmestellen sind in Anhang E.2.2 für beide Serien angegeben.

Während der stationären Betriebsphase betrug die Bandbreite der Temperaturschwankungen um den Mittelwert  $\pm 1,0$  K. Der Fehler der Massenstrommessung beträgt 3 %; nur bei der Messung von Dest(W) in Serie 1 ist wegen Problemen mit der Waage mit größeren Fehlern zu rechnen. Die gaschromatographische Analyse wurde entsprechend der in Anhang A.1 geschilderten Methode vor Ort eingerichtet. Aufgrund des Einsatzes eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors konnte Wasser gaschromatographisch analysiert werden. Eine Karl-Fischer-Titration wurde nicht durchgeführt. Die Analyseunsicherheit beträgt 5 % relativ.

### 5.1.3.2 Ergebnisübersicht

Die Reaktivdestillation im Pilotmaßstab wurde in 12 Experimenten untersucht. Davon wurden 4 Experimente im Rahmen der Serie 1 mit der Reaktivdestillationspackung Katapak-S 250.Y durchgeführt. Die anderen 8 Experimente gehören zur Serie 2 mit Katapak-S 500.Y. Die Versuchsparameter (Prozess- und Hardwareparameter) aller Experimente sind in Anhang E.3.2 gegeben. Genauso sind dort die Ergebnisse aller Versuche (Massenströme und Zusammensetzung von Produkt, RL(org), Dest(W)) tabelliert. Im Gegensatz zu den Studien im Labormaßstab lassen sich die Pilotexperimente nicht in ideale Einparameterstudien ausgehend von speziellen Basisfällen gruppieren, da in der

Regel mehrere Parameter gleichzeitig verändert wurden. Einige Aspekte sind trotzdem hervorzuheben. So stellt Experiment Nr. 1 den Versuch eines möglichst direkten Scale-ups des Labormaßstabexperiments Nr. 25 dar. Weiterhin sind die Experimente Nr. 3 (Serie 1) und Nr. 11 (Serie 2) bezüglich der Betriebsparameter gleich und unterscheiden sich nur durch die verwendete Reaktivdestillationspackung. Interessant ist ebenfalls, dass die Experimente der beiden Serien auf drei verschiedenen Druckniveaus, bei 15, 30 und 50 kPa, durchgeführt wurden.

Die 8 Experimente der Serie 2 sind von hoher Qualität. Die Gesamtmassenbilanzfehler sind kleiner 2% und die individuell für jede Hauptreaktionskomponente berechenbaren Reaktionslaufzahlen weichen um weniger als 5% vom jeweiligen Mittelwert ab. Die Qualität der Experimente der Serie 1 ist etwas geringer. Ursache dafür ist, dass aus organisatorischen Gründen diese Versuche zu einem sehr frühen Projektzeitpunkt – sogar noch vor den Experimenten im Labormaßstab – durchgeführt werden mussten und dementsprechend Erfahrung fehlte. Der Gesamtmassenbilanzfehler dieser Experimente ist kleiner als 3,5%, die Reaktionslaufzahlen der einzelnen Experimente weichen um weniger als 10% voneinander ab.

Die Flüssigkeitsbelastung der Pilotmaßstabexperimente beider Serien bewegt sich zwischen 4 und 6 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>h). Der F-Faktor liegt im Wesentlichen zwischen 0,6 und 1,2 Pa<sup>0,5</sup>, erreicht aber auch einen Spitzenwert von 1,7 Pa<sup>0,5</sup> (Exp. 9; niedrigster Druck). Die fluid-dynamischen Betriebsbedingungen der Reaktivdestillationskolonne sind gut.

Die Nebenproduktbildung gemäß der Reaktionen <II> bis <IV> spielt bei den Reaktivdestillationsexperimenten im Pilotmaßstab eine wichtige Rolle. Die Selektivität von Hexanol bezüglich Dihexylether liegt zwar nur bei 0,1%, und Dihexylether ist im Produktstrom mit einem Massenanteil von nur 0,003 g/g detektierbar, doch stellt Dihexylether eine Verunreinigung des Produkts Hexylacetat dar. Das in deutlich größerem Umfang gebildete Nebenprodukt ist Hexen, mit hexanolbezogenen Selektivitäten von im Mittel 6%, im Extremfall bei Versuch 4 von 13,4%. Weitere unbekannte Nebenkomponenten oder Verunreinigungen, die über die Feedströme eingeschleust werden, spielen keine Rolle. Der Anteil an diesen Komponenten beträgt im Hexanolfeed 0,007 g/g, im Essigsäurefeed 0,002 g/g und im organischen Destillat (Dest(org)) typisch unter 0,02 g/g. Im Dest(W)- und Produkt-Strom wurden keine zusätzlichen Komponenten festgestellt.

### 5.1.3.3 Parameterstudien

Beim Scale-up der Reaktivdestillation vom Labor- zum Pilot- beziehungsweise direkt zum technischen Maßstab sind zwei Punkte wesentlich. Zum einen ist, genauso wie in der nichtreaktiven Destillation, die Fluidodynamik ein zentraler Aspekt, der aber in der heterogen katalysierten Reaktivdestillation noch an Bedeutung gewinnt (vgl. Ausführungen

zu Katalysatorausnutzung, Bypassströmung und Einfluss des Packungsrandbereichs in in Abschnitt 2.3.2 und Kapitel 4). Zum anderen besteht beim Scale-up oft ein Konflikt zwischen Trennleistung und Reaktionskapazität. Hat man im Labormaßstab gemäß der verwendeten Packung einen bestimmten NTSM-Wert und Katalysatorvolumenanteil gegeben, so ist es in der Praxis schwierig, die gleichen Bedingungen im größeren Maßstab zu realisieren.

Die Experimente Nr. 25 (Labormaßstab; vgl. Anhang E.3.1) und Nr. 1 (Pilotmaßstab; vgl. Anhang E.3.2) verdeutlichen die diskutierten Punkte, da sie den Versuch eines direkten Scale-ups darstellen. Der prinzipielle Kolonnenaufbau (Betrieb mit Verstärkungsteil, getrennte Hexanol- und Essigsäurefeeds ober- und unterhalb der Reaktionszone) stimmt in beiden Fällen überein, genauso wie die Prozessparameter Kolonnenkopfdruck, Feedverhältnis, kein wässriger Rücklauf und die Feed- und RL(org)-Temperaturen. Wie in Tabelle 19 zu sehen, beträgt der Scale-up Faktor bezüglich der Kolonnenquerschnittsfläche  $A_{\text{Rohr}}$  zwischen Labor- und Pilotmaßstab 8,6. In Bezug auf die Fluidodynamik ist der Scale-up gelungen, mit einer nur etwa 10 % geringeren Belastung im Labormaßstab. Die installierte Trennleistung ist zwar im Pilotmaßstab um 50 % größer als im Labormaßstab, jedoch relativiert sich dieser Unterschied in Anbetracht der Unsicherheiten bezüglich der NTSM-Messung (je nach Testsystem und Kolonnendurchmesser etwa 30 %) und zudem ist der NTSM-Einfluss relativ gering (siehe Abschnitt 5.2.4.1). Der aufgrund der Packung unvermeidliche Hauptunterschied zwischen den beiden Maßstäben ist die um nahezu Faktor 4 höhere Katalysatormasse pro Feedgestamtstrom im Pilotmaßstab.

**Tabelle 19:** Vergleich der Scale-up-Parameter der Experimente Nr. 25 (Labormaßstab) und Nr. 1 (Pilotmaßstab).

	Exp. 25 (Lab)	Exp. 1 (Pilot)
Kolonnendurchmesser / mm	55	162
$\dot{m}_{\text{Feed,ges}}/A_{\text{Rohr}}$ / kg/(m <sup>2</sup> h)	1540	1670
$\dot{m}_{\text{Kondensat}}/A_{\text{Rohr}}$ / kg/(m <sup>2</sup> h)	1720	2080
$\dot{m}_{\text{Dest(org)}}/A_{\text{Rohr}}$ / kg/(m <sup>2</sup> h)	200	200
$n_{\text{th}}$ (Verstärkungsteil)	5	8
$n_{\text{th}}$ (Reaktionszone)	6	9
$n_{\text{th}}$ (Abtriebsteil)	10	13
$m_{\text{Kat,tr,ges}}/\dot{m}_{\text{Feed,ges}}$ / kg <sub>Kat,tr</sub> /(kg/h) <sub>Feed</sub>	0,073	0,282

Tabelle 20 zeigt anhand von Schlüsselgrößen die Konsequenzen der Scale-up Problematik. Demzufolge steigt der Hexanolumsatz vom Labor- auf den Pilotmaßstab um etwa 10 Prozentpunkte an und erhöht die Produktreinheit (Massenanteil von Hexylacetat im Produkt-Strom) entsprechend. Bei nahezu identischer Reaktionszonentemperatur ist dies auf den Einfluss der großen Katalysatormenge zurückzuführen. Andererseits erfolgt der Umsatzanstieg um den Preis eines dramatischen Anstiegs der Nebenproduktbildung.

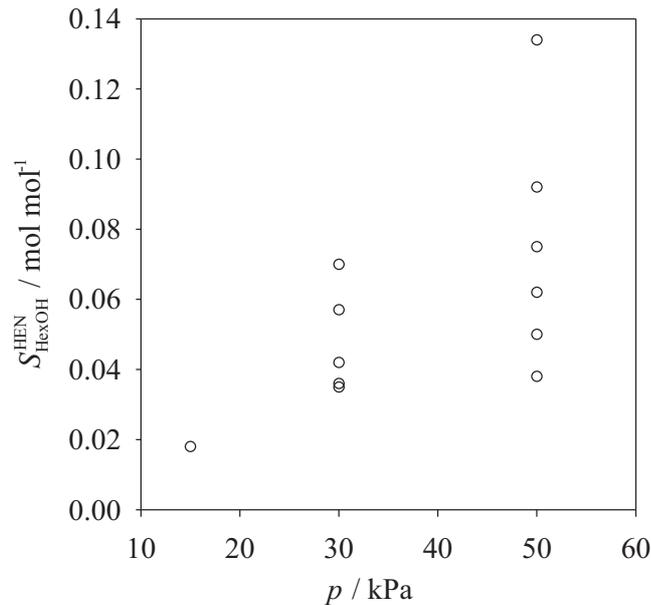
Dies ist ebenfalls auf die im Pilotmaßstab installierte Katalysatormenge zurückzuführen, die in einer groß dimensionierten, 6 m langen Reaktionszone resultiert. Dort sind bei hohen Temperaturen (bis 136 °C) und im Vergleich zum Labormaßstab doppelt so hohen Hexylacetat-Molanteilen (bis zu 0,85 mol/mol) ideale Bedingungen für die Hexenbildung durch Nebenreaktion <IV> gegeben.

**Tabelle 20:** Vergleich der Scale-up-Experimente Nr. 25 (Labormaßstab) und Nr. 1 (Pilotmaßstab) anhand von Schlüsselgrößen.

	Exp. 25 (Lab)	Exp. 1 (Pilot)
$X_{\text{HexOH}} / \%$	83,9	94,1
$S_{\text{HexOH}}^{\text{HEN}} / \%$	0,1	7,5
$x_{\text{HexAc,Produkt}}^{(m)} / \text{g/g}$	0,911	0,995
$\bar{t}_{\text{Reaktionszone}} / \text{°C}$	129,0	129,2

Abbildung 45 verdeutlicht das Ausmaß der Nebenreaktionsproblematik. Die Auftragung über den drei Druckniveaus 15, 30 und 50 kPa wurde gewählt, da diese steigenden Reaktionszonentemperaturen von etwa 105, 120 und 130 °C entsprechen. Der Temperatureinfluss auf das Ausmaß der Nebenreaktion ist offensichtlich. Betrachtet man nur die Versuche bei 50 kPa, so ist aber an der großen Schwankungsbreite der Selektivitäten zu sehen, dass andere Betriebsparameter genauso wichtig sind. Erwähnenswert ist zum Beispiel Experiment 4 mit der höchsten gemessenen Hexen-Selektivität von 13,4 %. Diese ist wesentlich durch den extrem großen Dest(org)-Abzug begünstigt, der hier 50 % der gesamten Feedmenge erreicht. Dadurch wird sowohl sich bildendes Hexen als auch das oberhalb der Reaktionszone zugeführte Hexanol abgezogen. Letzteres erreicht deswegen die Reaktionszone nur in geringerem Umfang und kann dementsprechend nur teilweise umgesetzt werden. Bedingt durch das extreme Dest(org)/Feed-Verhältnis und noch verstärkt durch eine sehr hohe Heizleistung drängt stattdessen hochsiedendes Hexylacetat in die große Reaktionszone – gute Bedingungen für die Nebenreaktion <IV>. An dieser kurzen Diskussion ist zu sehen, wie sehr die Nebenproduktbildung bei Design und Prozessparameterwahl beeinflusst werden kann.

Der Einfluss der katalytischen Packung kann anhand des Versuchspaares Nr. 3 (Serie 1; Katapak-S 250.Y) und Nr. 11 (Serie 2; Katapak-S 500.Y) diskutiert werden. In dieser Studie fällt der Hexanolumsatz um 3 Prozentpunkte bei Verwendung der Katapak-S 500.Y anstatt der 250.Y. Gleichzeitig steigt die Hexenselektivität nachteilig um 2 Prozentpunkte an. Offensichtlich ist die bei der Katapak-S 500.Y (bei gleicher Katalysatormasse) fast doppelt so hohe Trennleistung nachteilig. Die Erklärung entspricht dem schon bei der Heizleistungsstudie im Labormaßstab (Abschnitt 5.1.2.3) geschilderten Effekt, nämlich der unvorteilhaften Trennung zwischen den beiden Reaktanten.



**Abbildung 45:** Selektivität von Hexanol zu Hexen bei den Pilotmaßstabsexperimenten (Serie 1 und Serie 2).

## 5.2 Simulation

Die Simulation der Reaktivdestillationsexperimente im Labor- und Pilotmaßstab erfolgt hauptsächlich mit dem Gleichgewichtsstufenmodell, das heißt unter Verwendung des NTSM-Konzepts (Details in Abschnitt 2.5.4.1). In Abschnitt 5.2.3 werden Simulationsergebnisse des rate-based Modells im Vergleich mit denen des Gleichgewichtsstufenmodells und mit experimentellen Daten gezeigt. Die heterogen katalysierte Reaktion auf jeder reaktiven Stufe wird entweder unter der Annahme chemischen Gleichgewichts (Gleichung (20), Parameter in Tabelle 13) oder mit der ermittelten Reaktionskinetik (Gleichungen (24), (30) und (43), Parameter in Tabelle 16) erfasst. Die autokatalysierte Reaktion wird aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Abschnitt 3.7.2) sowie des geringen Hold-up in der Packungskolonne vernachlässigt.

Die Modellierung der Phasengleichgewichte erfolgt wie in Abschnitt 2.4.1.1 beschrieben. Aufgrund der starken Kopplung zwischen Reaktivdestillationskolonne und Dekanter werden zwei getrennte NRTL-Parametersätze für die beiden Apparate verwendet. Für die destillativen Bedingungen in der Kolonne ist dies der VLE-NRTL-Parametersatz nach Tabelle 54. Die Flüssig-Flüssig-Phasentrennung im Dekanter wird mit dem LLE-NRTL-Parametersatz in Tabelle 55 beschrieben. Das Enthalpiemodell ist auf die Standardbildungsenthalpie der Komponenten in der Gasphase bei 298,15 K bezogen. Verwendete Reinstoffdaten sind die isobare Wärmekapazität des idealen Gases und die Verdampfungsenthalpie, nicht benötigt wird dagegen die Wärmekapazität der Flüssigphase. Die Exzessenthalpie wird bei der Enthalpieberechnung generell vernachlässigt.

Der Dekanter sorgt für den Rücklauf in die Reaktivdestillationskolonne und hat daher über dessen Menge und Zusammensetzung großen Einfluss auf das Verfahren. Fehler in der Dekanterbeschreibung können somit die Aussagekraft der Reaktivdestillations-simulation beeinträchtigen. Wie in Abschnitt 3.3.4.2 anhand der Multikomponenten-Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsexperimente gezeigt, stimmt die Simulation mit den experimentellen Ergebnissen eines idealen Dekanters gut überein. Offen bleibt jedoch noch die Frage, ob der reale Dekanter der Reaktivdestillationsexperimente als idealer Dekanter, das heißt als Gleichgewichtsstufe, beschrieben werden kann. Aufschluss gibt der Vergleich der Phasenzusammensetzungen der Experimente im idealen Dekanter (siehe Anhang B.3) mit dem realen Dekanter der Reaktivdestillation (siehe Anhang E.3; Zusammensetzung der Ströme Dest(W) und RL(org)) für sieben Experimente aus Labor- und Pilotmaßstab. Für die wässrige Phase liegen die relativen Abweichungen bezüglich der Molanteile meist unter 5 % (in Einzelfällen bis 12 %). Bei den Molanteilen der organischen Phase beträgt die relative Abweichung typischer Weise unter 10 %, teilweise jedoch bis zu 25 %. Zusammenfassend kann der in der Reaktivdestillation eingesetzte Dekanter in befriedigender Näherung als eine theoretische Trennstufe modelliert werden.

Die Bildung der Nebenkomponenten Hexen und Dihexylether wird nicht reaktionskinetisch erfasst – eine Ausnahme stellt Abschnitt 5.2.4.2 dar, in dem für einige Experimente beispielhaft die vorläufigen Nebenreaktionskinetiken aus Abschnitt 3.7.3 eingebunden werden. Normalerweise wird die Dihexyletherbildung, die im Labormaßstab nicht und im Pilotmaßstab nur in geringen Mengen beobachtet wurde, komplett vernachlässigt. Die Hexen-Bildung wird im Labormaßstab aus gleichem Grund nicht beachtet. Nur im Pilotmaßstab, in dem Hexen-Bildung in relevanten Mengen auftrat, wird diese mittels eines Seitenfeeds erfasst. Dieser Seitenfeed enthält Hexen und Wasser in stöchiometrischem Verhältnis, genau in der Menge, wie Hexen-Bildung experimentell festgestellt wurde. Die Menge des Hexanolfeeds wird stöchiometrisch, entsprechend Reaktionsgleichung <III>, reduziert. Wie festgestellt wurde, spielt die Feedstufe dieses Seitenfeeds keine Rolle, da er zum einen von geringer Größe ist und zum anderen die Komponenten Hexen und Wasser Leichtestsieder sind, die sofort in die Gasphase übergehen.

Alle weiteren Feedverunreinigungen und Nebenreaktionskomponenten werden vernachlässigt, da sie bis auf die organische Phase im Labormaßstab stets mit Konzentrationen von weniger als 0,02 g/g auftreten. Die Konzentrationen der bekannten Komponenten werden entsprechend auf „Summe Eins“ skaliert. Der Versuch, die unbekannt Komponenten gemäß der GC-MS-Ergebnisse aus Abschnitt 5.1.2.2 mittels zweier repräsentativer Pseudokomponenten zu erfassen, wird in Abschnitt 5.2.4.2 kurz diskutiert.

Die Freiheitsgrade der Simulation werden durch Vorgabe des Dest(org)-, des RL(W)- und des Dampfmassenstroms, der aus der Reaktivdestillationskolonne in den Totalkondensator austritt, belegt. Der angesprochene Dampfmassenstrom kann über eine Dekan-

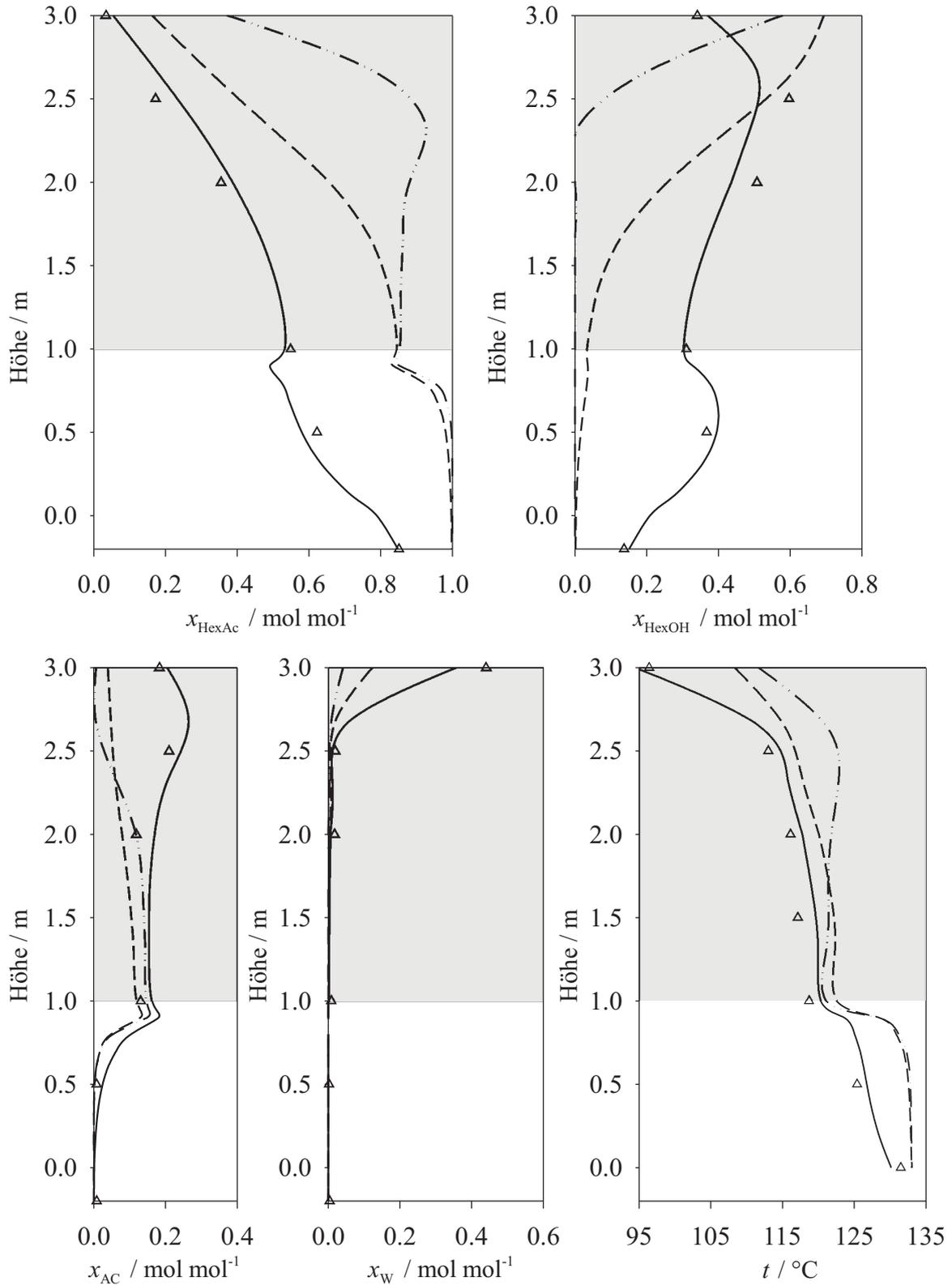
termassenbilanz mit den Daten aus Anhang E.3 berechnet werden und wird anstelle der wärmeverlustbehafteten Heizleistung gewählt. Der Verdampfer wird sowohl im Labor als auch im Pilotmaßstab als eine theoretische Stufe modelliert.

### 5.2.1 Labormaßstab

Abbildung 46 zeigt repräsentativ am Beispiel von Versuch 4 den Vergleich zwischen Simulation und Experiment anhand der Flüssigphasen-Konzentrationsprofile und des Temperaturverlaufs. Zuerst wird die Simulation unter Annahme chemischen Gleichgewichts ( $-\cdot\cdot-$ ) betrachtet. Wie an den großen Abweichungen zu den experimentellen Daten zu sehen, ist die Reaktion offensichtlich weit vom Reaktionsgleichgewicht entfernt und somit diese Annahme unbrauchbar. Wird die Simulation unter Berücksichtigung der ermittelten Reaktionskinetik ( $---$ ) betrachtet, so sind auch dort – trotz Annäherung – deutliche Unterschiede im Vergleich zu den experimentellen Daten zu beobachten. Die vollständig prädiktive Simulation ergibt zu hohe Umsätze, demzufolge zu reines Hexylacetat im Sumpf und ist für eine aussagekräftige Verfahrenssimulation ungeeignet.

Der nächste konsequente Schritt ist die Anwendung des Transferfaktorkonzepts (vgl. Abschnitt 2.5.1.3). Der Transferfaktor  $\Phi_{RR \rightarrow RD}$  wird in die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung eingeführt und auf den experimentellen Essigsäureumsatz angepasst. Wie in Abbildung 46 zu sehen, gelingt mit einem Transferfaktor von 0,289 eine sehr gute Wiedergabe der experimentellen Daten durch die Simulation. Die Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit um 70 % ist deutlich größer, als aufgrund der Rieselbettreaktorergebnisse (vgl. Abschnitt 4.2.3) zu erwarten. Demzufolge müssen zusätzlich zur Fluidynamik noch weitere Einflüsse bezüglich des Transfers der Reaktionskinetik auf die Bedingungen in der Reaktivdestillation vorhanden sein. Diese werden in Abschnitt 5.3.1 diskutiert. Zunächst bleibt als positives Zwischenergebnis festzuhalten, dass bei aller Komplexität der Einflüsse, die zu Abweichungen zwischen prädiktiver Simulation ( $---$ ) und Experiment führen, diese durch Einführung des Transferfaktors vollständig erfasst werden können ( $---$ ). Damit ist eine Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit des Transferfaktorkonzepts erfüllt (vgl. Abschnitt 2.5.1.3) und die Annahme, dass der Reaktionskinetiktransfer die Hauptursache darstellt, gestärkt.

Die Transferfaktoren, die für die einzelnen Reaktivdestillationsexperimente im Labormaßstab ermittelt wurden, sind in Anhang E.3.1 aufgeführt. Für die beiden Vorreaktorexperimente 15 und 16 wurden aufgrund der in Abschnitt 5.1.2.2 genannten Einschränkungen (unsichere Feedanalyse; sehr uneinheitliche Reaktionslaufzahlen) keine Simulationen durchgeführt. Für alle anderen Experimente ergeben sich sehr ähnliche Transferfaktoren, die mit einer Standardabweichung von  $\pm 6,0\%$  (entspricht 2 Prozentpunkten im Umsatz) um den Mittelwert von  $\bar{\Phi}_{RR \rightarrow RD}^{\text{Lab}} = 0,292$  schwanken.



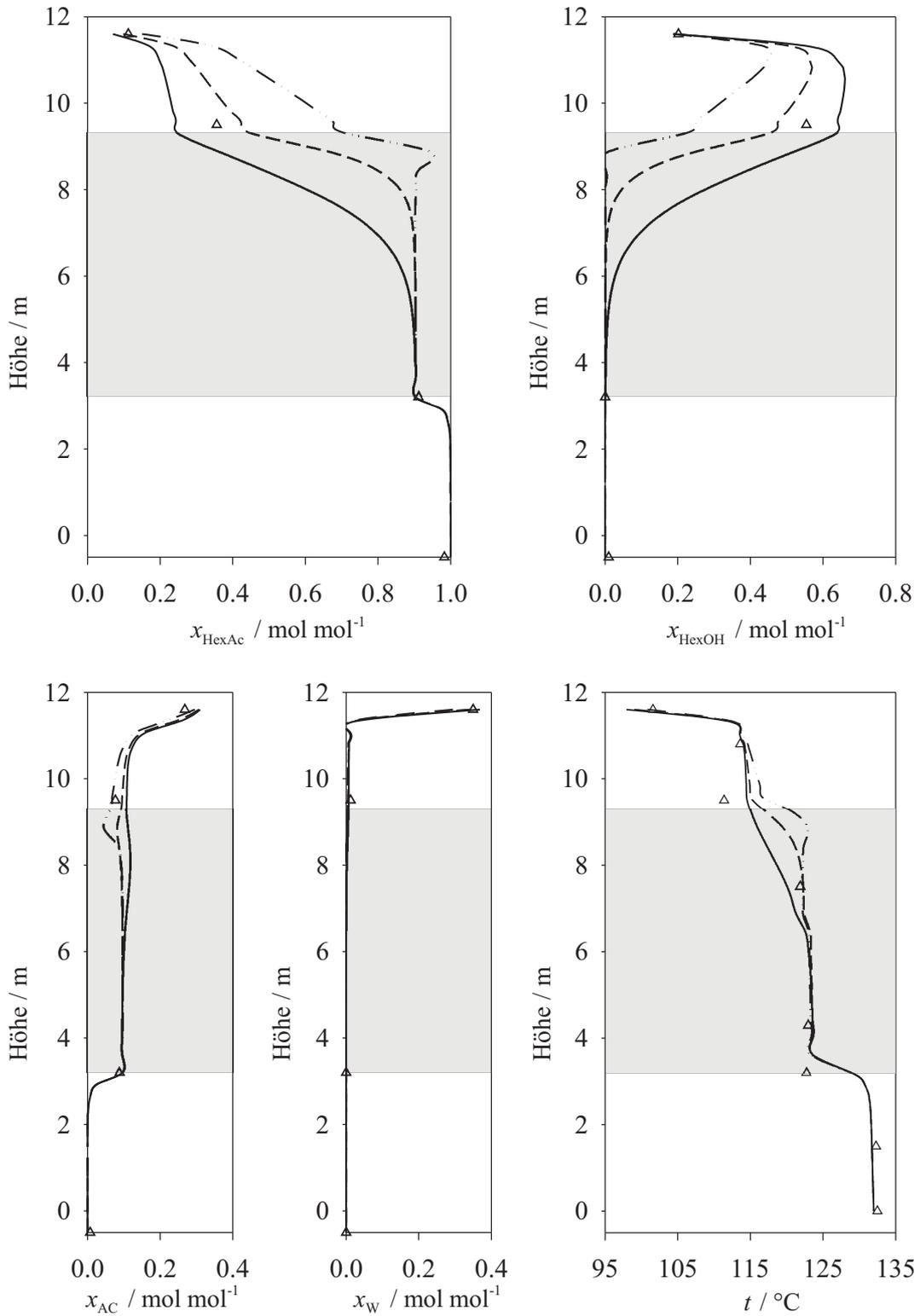
**Abbildung 46:** Reaktivdestillation im Labormaßstab mit Katapak-S, Konzentrationsprofile (Flüssigphase) und Temperaturprofil: Vergleich zwischen experimentellen Daten ( $\Delta$ , Versuch 4) und Simulation ( $- \cdot - \cdot -$ , Reaktionsgleichgewicht;  $---$ , Reaktionskinetik prädiktiv;  $—$ , Reaktionskinetik umsatzangepasst,  $\Phi_{\text{RR} \rightarrow \text{RD}} = 0,289$ ). Schattiert: Reaktionszone.

Simulationen aller Experimente mit diesem mittleren, konstanten Transferfaktor von 0,292 sind in Abbildung 44 (Abschnitt 5.1.2.3) den jeweiligen experimentellen Umsatz- und Produktreinheitsergebnissen gegenübergestellt. Wie in dieser Abbildung zu sehen, weichen die Simulationen durchweg um weniger als 2% von den experimentellen Daten ab. Die Trends bezüglich der Abhängigkeit von Feedverhältnis, Feedmenge, Druck und Größe des organischen Destillatstroms werden sehr gut beschrieben. Der experimentelle Umsatzverlauf der RL(W)-Studie wird zwar nicht exakt beschrieben, ist aber auch nicht sehr deutlich ausgeprägt. Bemerkenswert ist, dass bei der Simulation große Konvergenzprobleme oberhalb von wässrigen Rücklaufverhältnissen von 3 bestehen – entsprechend den experimentellen Beobachtungen. Klare qualitative Unterschiede zwischen Simulation und Experiment sind nur bei der Heizleistungsstudie bei Brüdenstrom-zu-Feedstrom-Verhältnissen kleiner als 1,0 g/g gegeben. Hier sagt die Simulation das Umsatzmaximum voraus, während die experimentelle Kurve noch monoton verläuft.

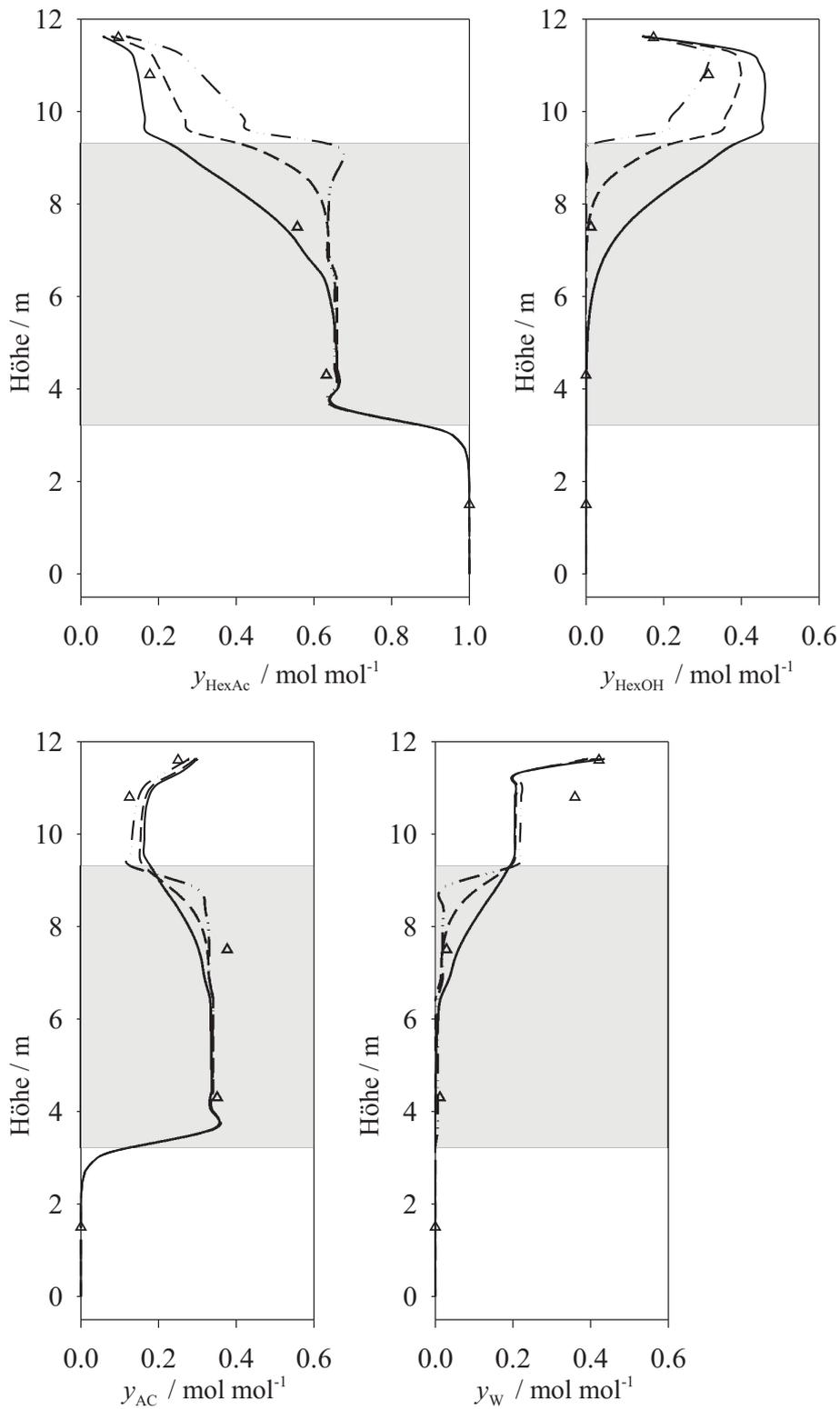
Neben der Darstellung von Experiment 4 in Abbildung 46, sind in Anhang F.2 für vier weitere Versuche die Simulationsergebnisse mit mittlerem Transferfaktor von 0,292 den experimentellen Konzentrationsverläufen gegenübergestellt. Die gewählten Versuche sind Nr. 1 (kleinster Feedstrom bei hohem Druck), Nr. 9 (hoher Hexanolüberschuss), Nr. 22 (höchster wässriger Rücklauf) und Nr. 25 (Verstärkungsteil aktiv). Wie dort zu sehen, werden die Kolonnenprofile über den gesamten Parameterbereich hinweg sehr genau beschrieben. Zusammenfassend kann daher festgestellt werden, dass mit einem konstanten Transferfaktor die Beschreibung der Reaktivdestillationsexperimente im Labormaßstab über einen großen Parameterbereich hinweg gelingt.

### 5.2.2 Pilotmaßstab

Die Erkenntnisse aus den Labormaßstabsversuchen sollen nun auf die Pilotexperimente angewendet werden, das heißt, es wird geprüft, ob mit Hilfe des im Labormaßstab ermittelten Transferfaktors die Pilotexperimente prädiktiv simuliert werden können. Die Abbildungen 47 und 48 stellen am Beispiel von Versuch 7 die Simulation ( $\bar{\Phi}_{RR \rightarrow RD} = 0,292$ ; —) den experimentellen Konzentrationsprofilen der Flüssig- und Gasphase sowie dem Temperaturprofil gegenüber. Die Übereinstimmung ist exzellent. Betrachtet man aber gleichzeitig die vollständig prädiktive Simulation mit  $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 1$  (---), so ist festzustellen, dass diese die experimentellen Daten ebenfalls sehr gut wiedergibt und dass nur geringe Unterschiede zur Simulation mit  $\bar{\Phi}_{RR \rightarrow RD}^{\text{Lab}} = 0,292$  (—) bestehen. Selbst die Simulation unter der Annahme chemischen Gleichgewichts auf jeder einzelnen Stufe (-· ·-) liefert zwar schlechtere, aber doch ordentliche Ergebnisse – im Gegensatz zum Befund bei der Simulation der Labormaßstabsexperimente im vorangegangenen Abschnitt.



**Abbildung 47:** Reaktivdestillation im Pilotmaßstab mit Katapak 500.Y, Konzentrationsprofile (Flüssigphase) und Temperaturprofil: Vergleich zwischen experimentellen Daten ( $\triangle$ , Versuch 7) und Simulation ( $- \cdot - \cdot -$ , Reaktionsgleichgewicht;  $---$ , Reaktionskinetik prädiktiv,  $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 1$ ;  $-$ , Reaktionskinetik mit Transferfaktor aus Labormaßstab,  $\overline{\Phi}_{RR \rightarrow RD}^{\text{Lab}} = 0,292$ ). Schattiert: Reaktionszone.



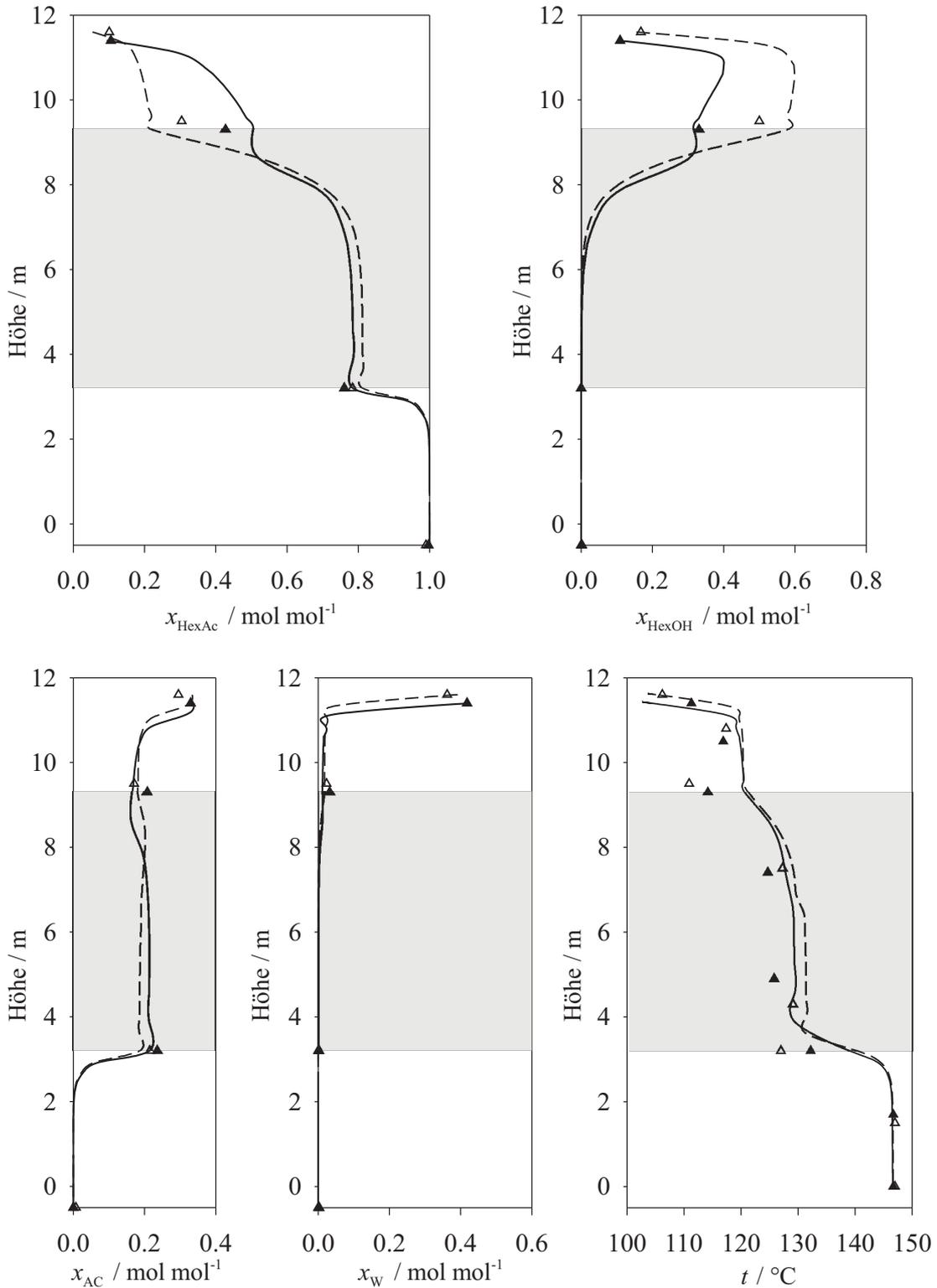
**Abbildung 48:** Reaktivdestillation im Pilotmaßstab mit Katapak 500.Y, Konzentrationsprofile (Gasphase): Vergleich zwischen experimentellen Daten ( $\Delta$ , Versuch 7) und Simulation ( $\cdots$ , Reaktionsgleichgewicht;  $---$ , Reaktionskinetik prädiktiv,  $\Phi_{\text{RR} \rightarrow \text{RD}} = 1$ ;  $—$ , Reaktionskinetik mit Transferfaktor aus Labormaßstab,  $\bar{\Phi}_{\text{RR} \rightarrow \text{RD}}^{\text{Lab}} = 0,292$ ). Schattiert: Reaktionszone.

Die am Beispiel von Versuch Nr. 7 erhaltenen Ergebnisse sind repräsentativ für alle Pilotmaßstabexperimente, nämlich dass deren Simulation relativ insensitive bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit ist. Dies ist dadurch bedingt, dass die Reaktionszone im Pilotmaßstab sehr groß dimensioniert ist, in Kombination mit einem ungünstig gewählten Verhältnis von organischem Destillatabzug zu Feedgesamtstrom. Betrag letzteres Verhältnis in den Labormaßstabexperimenten typischerweise nur  $0,03 \text{ g}_{\text{Dest(org)}}/\text{g}_{\text{Feed,ges}}$ , so wurden die Pilotmaßstabexperimente in der Regel mit einem zehn mal höheren Verhältnis von  $0,3 \text{ g}_{\text{Dest(org)}}/\text{g}_{\text{Feed,ges}}$  gefahren. Dieser große organische Kopfabzug zwingt einen Teil des zugeführten Hexanols ab der Feedstelle sofort nach oben und damit aus der Kolonne heraus, ohne in die Reaktionszone zu gelangen. In der Konsequenz steht zu wenig Hexanol in der zu großen Reaktionszone zur Verfügung. Daher findet die Hauptreaktion nur im oberen Drittel der Reaktionszone statt, wohingegen in den unteren zwei Dritteln kein Hexanol mehr vorhanden ist und somit dort keine Reaktion abläuft (bis auf die Nebenreaktion ausgehend vom in hoher Konzentration vorhandenen Hexylacetat). Je nachdem mit welchem Kinetik- oder gar dem Reaktionsgleichgewichtsmodell gerechnet wird, reicht der reaktionsrelevante Bereich nur verschieden tief – die Reaktionszone ist aber groß genug, um diese Unterschiede zwischen den Simulationsmodellen zu puffern, so dass sich ähnliche Ergebnisse mit den verschiedenen Modellen ergeben. Als Folge erlauben die Pilotmaßstabexperimente keine Aussage darüber, ob das Scale-up-Prädiktor unter Verwendung der Labormaßstabsinformation ( $\bar{\Phi}_{\text{RR} \rightarrow \text{RD}}^{\text{Lab}} = 0,292$ ) Erfolg versprechend ist. Dagegen kann die Aussage getroffen werden, dass eine Reaktivdestillationskolonne mit großzügig dimensionierter Reaktionszone sehr gut simuliert werden kann, da sich Fehler in der Reaktionskinetikübertragung kaum auswirken.

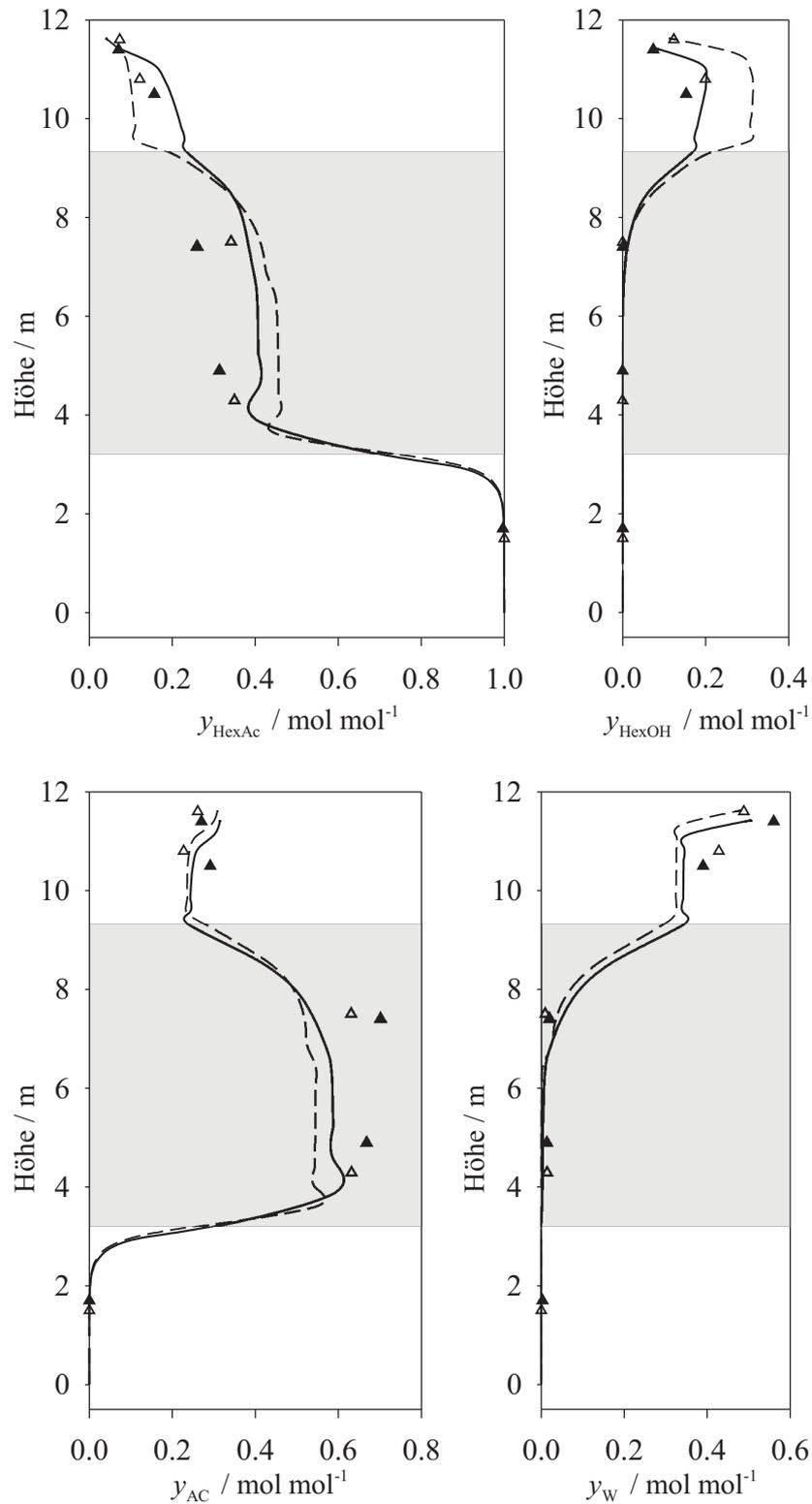
Unter Verwendung des reaktionskinetischen Modells mit dem mittleren Transferfaktor aus den Labormaßstabexperimenten von 0,292 werden noch einige prädiktive Simulationsergebnisse vorgestellt. Zum Beispiel liefert der Vergleich der experimentellen Hexanol-Umsätze eines jeden einzelnen Experiments (Zahlen in Anhang E.3.2) mit den entsprechenden prädiktiven Simulationen eine Untervorhersage von im Mittel  $2,3 \pm 2,1\%$ . Zieht man in Betracht, dass noch 1–2% des experimentellen Hexanol-Umsatzes für die Bildung unbekannter Nebenkomponenten umgesetzt wird, ist dies ein sehr gutes Ergebnis. Weiterhin zeigen die Abbildungen 49 und 50 die Ergebnisse der Experimente Nr. 3 (Serie 1) und Nr. 11 (Serie 2) in direktem Vergleich (Abbildung 49: Konzentrationsprofile Flüssigphase und Temperaturverlauf; Abbildung 50: Konzentrationsprofile Gasphase). Diese beiden Experimente sind gleich bezüglich aller Prozessparameter, der einzige wesentliche Unterschied ist die jeweils eingesetzte katalytische Packung (Serie 1: Katapak-S 250.Y; Serie 2: Katapak-S 500.Y) und damit die in der Reaktionszone installierte Trennleistung. Die dadurch verursachten Unterschiede im Prozessverhalten sind zwar nicht groß, doch werden sie qualitativ und quantitativ

---

korrekt von der Simulation wiedergegeben. Das trifft sowohl für die gezeigten Profile als auch für den Umsatz zu. Der experimentelle Umsatz sinkt packungsbedingt von 89,4 % (Exp. 3) auf 86,9 % (Exp. 11), die Simulation gibt dies mit 89,1 und 86,0 % wieder.



**Abbildung 49:** Reaktivdestillation im Pilotmaßstab mit Katapak 250.Y (Versuch 3) und 500.Y (Versuch 11), Konzentrationsprofile (Flüssigphase) und Temperaturprofil: Vergleich zwischen experimentellen Daten ( $\blacktriangle$ , Versuch 3;  $\triangle$ , Versuch 11) und Simulation (—, Versuch 3; ---, Versuch 11; Reaktionskinetik mit Transferfaktor aus Labormaßstab,  $\bar{\Phi}_{RR \rightarrow RD}^{\text{Lab}} = 0,292$ ). Schattiert: Reaktionszone.



**Abbildung 50:** Reaktivdestillation im Pilotmaßstab mit Katapak 250.Y (Versuch 3) und 500.Y (Versuch 11), Konzentrationsprofilen (Gasphase): Vergleich zwischen experimentellen Daten ( $\blacktriangle$ , Versuch 3;  $\triangle$ , Versuch 11) und Simulation ( $—$ , Versuch 3;  $---$ , Versuch 11; Reaktionskinetik mit Transferfaktor aus Labormaßstab,  $\bar{\Phi}_{\text{RR} \rightarrow \text{RD}}^{\text{Lab}} = 0,292$ ). Schattiert: Reaktionszone.

### 5.2.3 Vergleich rate-based und Gleichgewichtsstufenmodell

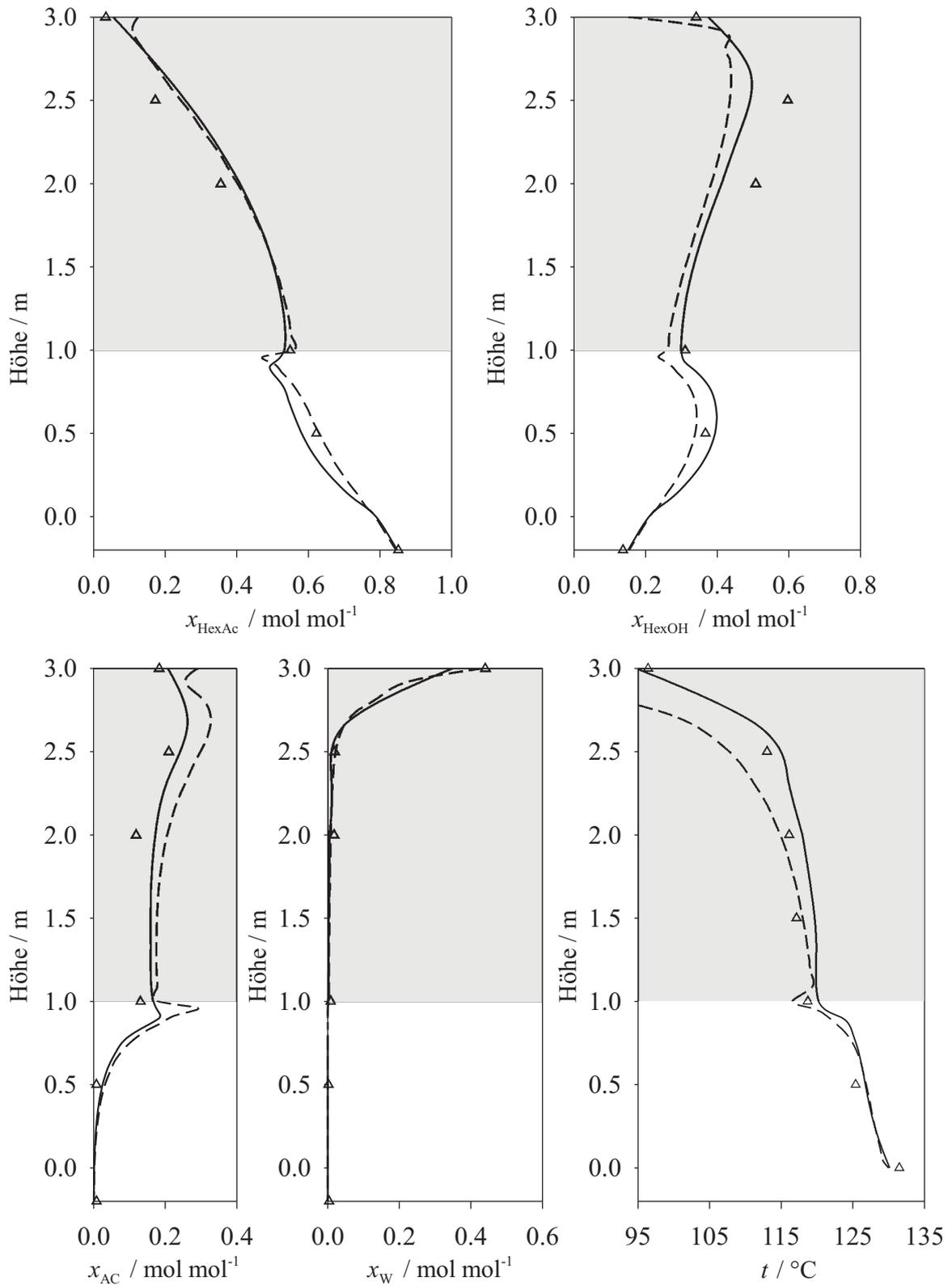
Die rate-based Simulationen wurden von Klöcker mit dem rate-based Simulator PROFILER durchgeführt, welcher im Rahmen des EU-Projekts INTINT [5] an der Universität Dortmund entwickelt wurde. Details zu PROFILER, der Modellierung und den Simulationsergebnissen sind in der Arbeit von Klöcker zu finden [85]. Klöcker führte die rate-based Simulationen mit den in dieser Arbeit bestimmten Stoffdaten durch (vgl. Kapitel 3). Nur bei der Reaktionskinetik ist anzumerken, dass dabei die Modellgleichung (30) *ohne* die konzentrationsabhängige Formulierung gemäß Gleichung (43) eingesetzt wurde (Parameter:  $k_{f,I}^{\text{PH},0} = 346130 \text{ (mol/(s mol}_{\text{H}^+})$ ),  $E_{f,I}^{\text{PH}} = 47,8 \text{ kJ/mol}$ ). Folglich wurden auch die Simulationen mit dem Gleichgewichtsstufenmodell, die in diesem Abschnitt mit denen des rate-based Modells verglichen werden, unter Verwendung dieser Reaktionskinetik gemacht.

Abbildung 51 stellt am Beispiel von Versuch 4 (Labormaßstab) die Simulationsergebnisse des rate-based und des Gleichgewichtsstufenmodells den experimentellen Daten gegenüber. Der Transferfaktor wurde, getrennt für die beiden Modelle, an den gemessenen Umsatz angepasst. Vergleicht man die simulierten Profile, so ist eine weitgehende Übereinstimmung der beiden Modelle zu sehen, wobei die Ergebnisse des rate-based Modells in Bezug auf die experimentellen Daten sogar geringfügig schlechter liegen. Interessant ist der Vergleich des Transferfaktors, der sich bei Verwendung der beiden Modelle ergibt. Wie in Tabelle 21 für den Versuch 4 sowie für vier weitere Experimente zu sehen, sind die individuellen Transferfaktoren eines jeden einzelnen Experiments praktisch unabhängig von der Art der Modellierung.

**Tabelle 21:** Vergleich zwischen rate-based Modell (NEQ) und Gleichgewichtsstufenmodell (EQ) bezüglich der Transferfaktoren (Ermittlung durch individuelle Anpassung an experimentellen Essigsäureumsatz; Reaktionskinetikmodell ohne Gleichung (43)) anhand von Reaktivdestillationsexperimenten im Labormaßstab.

	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 8	Exp. 9	Exp. 17
$\Phi_{\text{RR} \rightarrow \text{RD}}^{\text{EQ}}$	0,374	0,353	0,340	0,306	0,398
$\Phi_{\text{RR} \rightarrow \text{RD}}^{\text{NEQ}}$	0,380	0,360	0,345	0,300	0,401

Die sehr gute Übereinstimmung zwischen rate-based und Gleichgewichtsstufenmodell ist in Einklang mit den Ergebnissen anderer Autoren [17, 125, 169] für verschiedene Stoffsysteme. Daraus lässt sich folgern, dass für das Reaktivdestillationssystem dieser Arbeit und ähnliche Stoffsysteme die Verwendung des Gleichgewichtsstufenmodells ausreichend ist (vorausgesetzt des Vorhandenseins guter NTSM-Werte). Die nachfolgenden Simulationsstudien werden ausschließlich mit dem Gleichgewichtsstufenmodell durchgeführt.



**Abbildung 51:** Reaktivdestillation im Labormaßstab mit Katapak-S, Konzentrationsprofile (Flüssigphase) und Temperaturprofil: Vergleich zwischen umsatzangepassten Simulationen mit dem rate-based Modell (---) und dem Gleichgewichtsstufenmodell (—) sowie experimentellen Daten ( $\Delta$ , Exp. 4). Schattiert: Reaktionszone.

## 5.2.4 Simulationsstudien

### 5.2.4.1 Parametersensitivität

Die Sensitivität der Reaktivdestillationssimulation bezüglich Stoffdaten und Packungsparametern ist ein wichtiges, in Reviews immer wieder angesprochenes Thema [62, 104, 173]. Besondere Betrachtung verdienen die Haupteinflussfaktoren auf Reaktion und Stofftransport, nämlich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, die Parameter zur Beschreibung des Phasengleichgewichts (hier: NRTL-Parameter) und der NTSM-Wert.

Bezüglich der NRTL-Parametersensitivität wird hier das Konzept der  $\gamma_i^\infty$ -Studie eingeführt (vgl. [126]). Das Problem bei der Untersuchung der Prozesssensitivität zu den NRTL-Parametern ist deren große Anzahl und fehlende physikalische Interpretierbarkeit, so dass es keinen Sinn macht, diese direkt zu variieren. Dieses Problem wird folgendermaßen gelöst: Ausgangspunkt sind vorhandene NRTL-Modellparameter eines Binärsystems, aus denen sich die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Komponenten in unendlicher Verdünnung  $\gamma_i^\infty$  berechnen lassen. Diese werden mit einer je nach Stoffdatenebene abzuschätzenden experimentellen Unsicherheit (z.B.  $\pm 30\%$ ) beaufschlagt. An die veränderten Werte von  $\gamma_i^\infty$  werden jeweils neue NRTL-Parameter angepasst. Dies führt zu gezielt manipulierten Aktivitätskoeffizientenverläufen, die im gesamten Konzentrationsbereich systematisch von den Originalwerten abweichen, diesen aber in ihrem Verlauf immer noch ähnlich sind. Werden nun mit jedem einzelnen manipulierten NRTL-Parametersatz, getrennt für jedes Binärsystem, Prozesssimulationen durchgeführt, so kann anhand des Prozessverhaltens abgeschätzt werden, wie wichtig die Phasengleichgewichtsdaten der einzelnen Binärsysteme sind und somit, ob hohe Qualitätsanforderungen für deren Bestimmung bestehen. Dieses Vorgehen wurde bezüglich des Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichts auf die Hexylacetat-Reaktivdestillation angewendet. Das Ergebnis ist, dass die Binärsysteme Essigsäure + Hexanol, Essigsäure + Hexylacetat und Hexanol + Hexylacetat am einflussreichsten sind. Dagegen haben die wasserhaltigen Binärsysteme Wasser + Essigsäure, Wasser + Hexanol und Wasser + Hexylacetat nur geringen Einfluss. Dies ist plausibel, da sich Wasser als Leichtsieder vorwiegend in der Gasphase aufhält und somit die Reaktion in der Flüssigphase nicht beeinflusst. Entsprechende Studien wurden auch für die NRTL-Parameter zur Beschreibung des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts (Dekanter im Reaktivdestillationsprozess) gemacht [103]. Gemäß dem dortigen Ergebnis wurde speziell auf die Bestimmung hochwertiger LLE-NRTL-Parameter in den essigsäurehaltigen Binärsystemen Wert gelegt. Diese Ergebnisse bezüglich des VLE- und LLE-Einflusses auf die Reaktivdestillation spielten eine maßgebende Rolle bei der Planung der Phasengleichgewichtsexperimente (Abschnitt 3.2.1.1) und der NRTL-Parameterbestimmung (Abschnitt 3.3.3). Details und Zahlenwerte sind wegen des Umfangs nur in den Arbeiten von Penner und Löw [103, 126] gegeben.

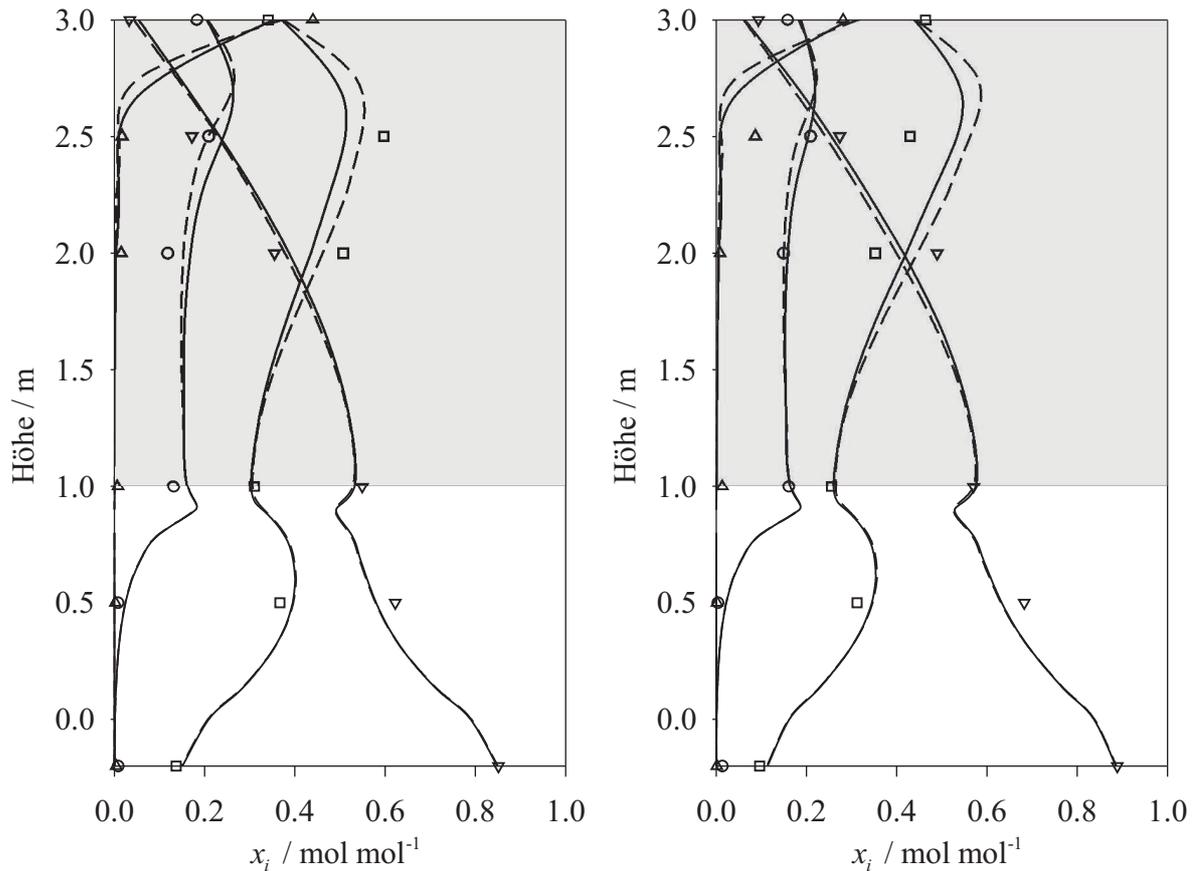
Die Sensitivität des Reaktivdestillationsprozesses zur gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit ist implizit schon im vorangegangenen Abschnitt diskutiert worden. Demnach sind aus genannten Gründen die Pilotmaßstabsexperimente so insensitiv zur Reaktionskinetik (cf. Abbildungen 47 und 48), dass eine Absenkung der Reaktionsgeschwindigkeit um 70 % ( $\bar{\Phi}_{RR \rightarrow RD} = 0,292$  im Vergleich zu  $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 1$ ) geringe Auswirkungen auf die Kolonnenprofile und den Umsatz (Änderungen im Mittel um 2,1 %) hat. Dagegen ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei den Labormaßstabsexperimenten von hohem Einfluss, anzeigend, dass die Hexylacetatreaktion bei diesen Bedingungen weit vom Gleichgewichtszustand entfernt ist (cf. Abbildung 46). Hier führen Variationen in der Reaktionsgeschwindigkeit (ausgehend vom mittleren Transferfaktor von 0,292) von nur 5 % schon zu Umsatzänderungen von 2 %.

Der NTSM-Wert ist ein wichtiger Parameter des Gleichgewichtsstufenmodells. Gemäß Anhang E.1.1 wird für die Laborpackungen Katapak-S und Multipak-II mit NTSM-Werten von 3/m gerechnet. Abbildung 52 zeigt am Beispiel der Labormaßstabsexperimente Nr. 4 (Katapak-S) und Nr. 27 (Multipak-II) die Auswirkungen einer Erhöhung auf 4/m. Der Einfluss auf die Simulation ist gering. Dies drückt sich auch im Transferfaktor aus, der sich aus einer Anpassung der einzelnen Simulationen auf den jeweiligen Essigsäureumsatz der beiden Experimente ergibt. Im Fall des Versuchs Nr. 4 ändert sich dieser bei Erhöhung des NTSM-Werts von 0,289 auf 0,287, im Fall von Versuch Nr. 27 von 0,244 auf 0,241 – das heißt, dass die ermittelten Transferfaktoren von Fehlern im NTSM-Wert weitgehend unabhängig sind (im Fall der Hexylacetat-Reaktivdestillationsexperimente).

#### 5.2.4.2 Nebenreaktionen und unbekannte Komponenten

Die bisherigen Simulationen im Labormaßstab wurden unter Vernachlässigung der Nebenreaktionen <II> bis <IV> und von Feedverunreinigungen sowie sich bildenden unbekanntem Komponenten durchgeführt. Im Pilotmaßstab wurde nur die Hexen-Bildung über einen Seitenfeed gemäß der experimentellen Bildungsrate beachtet, jedoch auch hier die Nebenreaktionskinetik nicht implementiert.

In einer Studie zum Einfluss der unbekanntem Komponenten wurden diese in zwei Pseudokomponenten zusammengefasst und über einen Seitenfeed der Reaktivdestillationskolonne zugeführt. Heptan und Heptylacetat wurden ausgehend von den Ergebnissen der GC-MS-Analyse (siehe Abschnitt 5.1.2.2) und unter Berücksichtigung des Verteilungsverhaltens zwischen Kolonnenkopf und -sumpf als Pseudokomponenten ausgewählt, um als jeweilige Vertreter für die leicht- und schwersiedenden Verunreinigungen zu fungieren. Die Ergebnisse von Petri [128] zeigen, dass sich der Aufwand aber nicht lohnt, da der Einfluss zu gering und die Willkür der Komponentenauswahl zu groß ist.



**Abbildung 52:** Reaktivdestillation im Labormaßstab mit Katapak-S (Versuch 4, links) und Multipak-II (Versuch 27, rechts), Konzentrationsprofile (Flüssigphase): Vergleich zwischen experimentellen Daten ( $\triangle$ , Wasser;  $\circ$ , Essigsäure;  $\square$ , Hexanol;  $\nabla$ , Hexylacetat) und Simulation (individuell umsatzoptimierte Reaktionskinetik; —, NTSM = 3/m; ---, NTSM = 4/m). Schattiert: Reaktionszone.

Viel interessanter ist dagegen die Erfassung der Nebenreaktionen <II> bis <IV> entsprechend der in Abschnitt 3.7.3 ermittelten Reaktionskinetiken. Im Fall des Labormaßstabversuchs Nr. 4 trat die Hexen-Bildung mit einer Selektivität von 0,04% und einem Massenanteil im organischen Destillatstrom von 0,006 g/g (jeweils unter Berücksichtigung des Kühlfalleninhalts) nur in Spuren auf, während gleichzeitig kein Dihexylether beobachtet werden konnte. Die Simulation dieses Versuchs unter Berücksichtigung der Nebenreaktionen (mittlerer Transferfaktor von 0,292 auf alle Reaktionen angewendet) sagt für die Hexen-Bildung eine Selektivität von 0,7% bei einem Massenanteil im Dest(org)-Strom von 0,092 g/g voraus, sowie einen Dihexylether-Massenanteil im Sumpf von 0,0007 g/g. Die Hexen-Bildung wird also deutlich zu hoch vorhergesagt, während die Spuren der Dihexyletherbildung gut getroffen werden.

Im Gegensatz zu den Labormaßstabversuchen trat die Hexen-Bildung bei den Pilotmaßstabversuchen in großem Ausmaß auf. Passend zu den in den Abbildungen 47 und

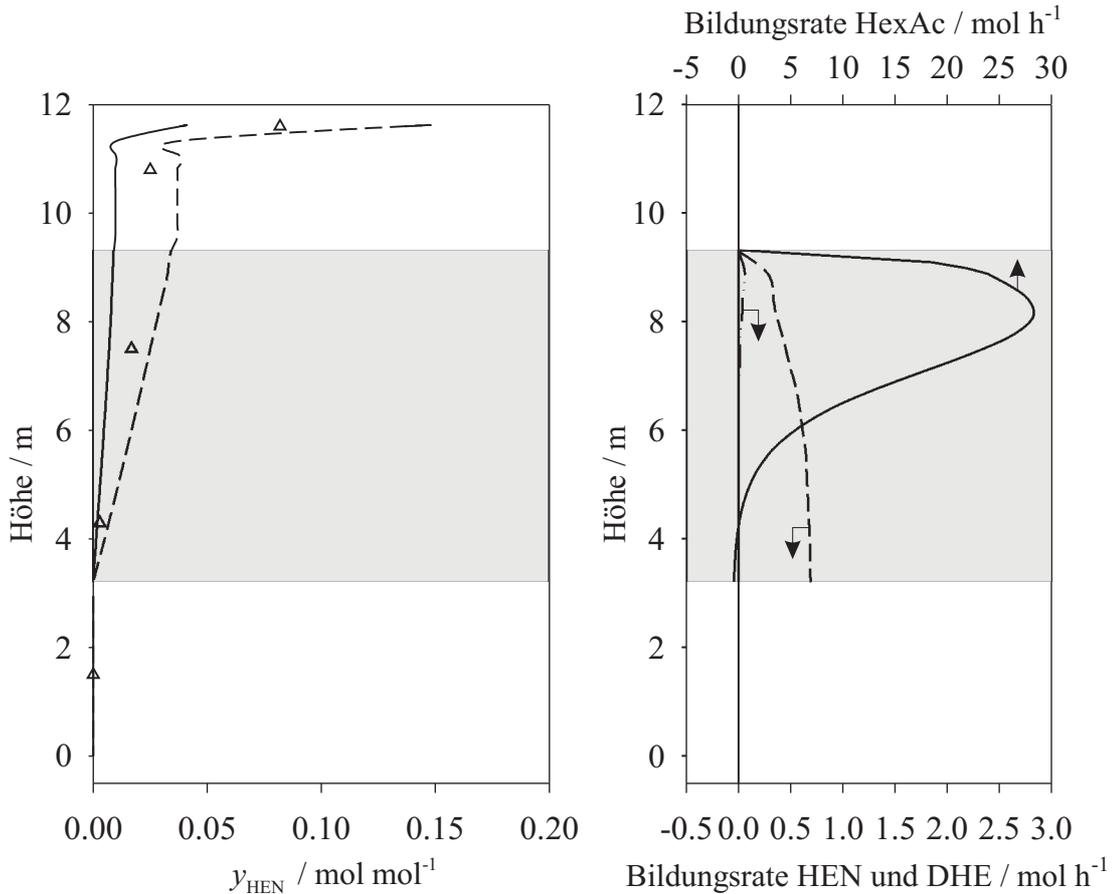
48 gezeigten Konzentrationsprofilen (Hauptreaktionskomponenten) von Versuch 7 (dortige Simulationsprofile mit Hexen als Seitenfeed) zeigt Abbildung 53 die unter Berücksichtigung der Nebenreaktionskinetiken erhaltenen Ergebnisse. Das linke Bild zeigt das experimentelle Gasphasenkonzentrationsprofil von Hexen zusammen mit den Ergebnissen der prädiktiven Simulationen (---, ohne Transferfaktor ( $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 1$ ); —, mit Transferfaktor aus Labormaßstab ( $\bar{\Phi}_{RR \rightarrow RD}^{\text{Lab}} = 0,292$ )). Auf die Darstellung des Konzentrationsprofils von Hexen in der Flüssigphase ( $<0,002$  mol/mol) sowie von Dihexylether in Flüssig- und Gasphase ( $<0,0002$  mol/mol) wird wegen zu kleiner Molanteile verzichtet. Wie zu sehen, liegt die Vorhersage der Hexen-Bildung mit  $\bar{\Phi}_{RR \rightarrow RD}^{\text{Lab}} = 0,292$  (—) etwas zu tief, während die Vorhersage mit  $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 1$  (---) etwas zu hoch liegt. Dies spiegelt sich auch in den berechneten Selektivitäten wieder, wie in Tabelle 22 für die Versuche 7 und 10 zu sehen ist. In dieser Tabelle sind auch die Modellvorhersagen bezüglich des Dihexylether-Massenanteils im Produkt-Strom angegeben – sie stimmen gut mit dem experimentellen Wert überein.

**Tabelle 22:** Nebenproduktbildung bei der Reaktivdestillation im Pilotmaßstab am Beispiel der Experimente 7 und 10. Vergleich Simulation und Experiment anhand von Selektivität und Produktreinheit.

	Experiment 7		Experiment 10	
	$S_{\text{HexOH}}^{\text{HEN}}$ / %	$x_{\text{HexAc,Produkt}}^{(m)}$ / g/g	$S_{\text{HexOH}}^{\text{HEN}}$ / %	$x_{\text{HexAc,Produkt}}^{(m)}$ / g/g
Experiment	7,0	~ 0,003	3,5	~ 0,003
Sim. ( $\bar{\Phi}_{RR \rightarrow RD} = 0,292$ )	4,9	0,0014	2,7	0,0041
Sim. ( $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 1$ )	15,4	0,0006	10,4	0,0022

Die Wertung der einzelnen Nebenreaktionen bezüglich ihrer Wichtigkeit wird im rechten Bild von Abbildung 53 anhand der Produktionsraten von Hexylacetat, Hexen und Dihexylether (Berechnung mit  $\bar{\Phi}_{RR \rightarrow RD}^{\text{Lab}} = 0,292$ ) diskutiert. Erstens wird deutlich, dass die Bildungsraten von Hexen und Dihexylether zwei, respektive drei Größenordnungen kleiner sind als die von Hexylacetat. Zweitens wird Dihexylether nur in geringen Mengen und nur im oberen Teil der Reaktionszone gebildet, da nur dort Hexanol in der Flüssigphase vorhanden ist (siehe Abbildung 47, rechts oben). Drittens erstreckt sich die Hexenbildung über die gesamte Reaktionszone, ist aber in der unteren Hälfte, wo höchste Hexylacetatkonzentrationen vorliegen, am stärksten und sorgt dort für eine negative Hexylacetatreaktionsrate. Demnach ist die Bildung über Reaktion <IV> dominant.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass die Simulationen unter Berücksichtigung der ermittelten Nebenreaktionskinetiken die Größenordnung der Nebenreaktionsproblematik insgesamt gut beschreiben; nur die Hexen-Bildung im Labormaßstab wird deutlich überschätzt. Dieses Ergebnis ist insbesondere vor dem Hintergrund des vorläufigen



**Abbildung 53:** Nebenproduktbildung bei der Reaktivdestillation im Pilotmaßstab, Versuch 7. Linkes Bild: Hexen-Konzentrationsprofil in Gasphase, Experiment ( $\triangle$ ) und Simulation (---, Reaktionskinetik mit  $\Phi_{\text{RR}\rightarrow\text{RD}} = 1$ ; —, Reaktionskinetik mit Transferfaktor aus Labormaßstab,  $\bar{\Phi}_{\text{RR}\rightarrow\text{RD}}^{\text{Lab}} = 0,292$ ). Rechtes Bild: Bildungsrate (Simulation mit  $\bar{\Phi}_{\text{RR}\rightarrow\text{RD}}^{\text{Lab}} = 0,292$ ) von Hexylacetat (—), Hexen (---) und Dihexylether (-·-·-). Schattiert: Reaktionszone.

Charakters der Nebenreaktionskinetiken bemerkenswert, da diese in nur wenigen Experimenten und nur ausgehend von reinem Hexanol beziehungsweise reinem Hexylacetat ohne simultanes Auftreten der Hauptreaktion ermittelt wurden. Diese Bedingungen sind im Pilotmaßstab weitgehend gegeben (in weiten Bereiche der Reaktionszone findet keine Hauptreaktion statt und es bestehen sehr hohe Hexylacetatkonzentrationen), jedoch herrschen im Labormaßstab andere Konzentrationsverhältnisse und die Hauptreaktion findet simultan überall statt. Dies könnte die gute Übereinstimmung der Simulation mit den Pilotexperimenten bei gleichzeitiger Übervorhersage der Labormaßstabexperimente erklären und zeigt die Notwendigkeit weiterer Arbeiten, um belastbare Aussagen machen zu können.

## 5.3 Diskussion

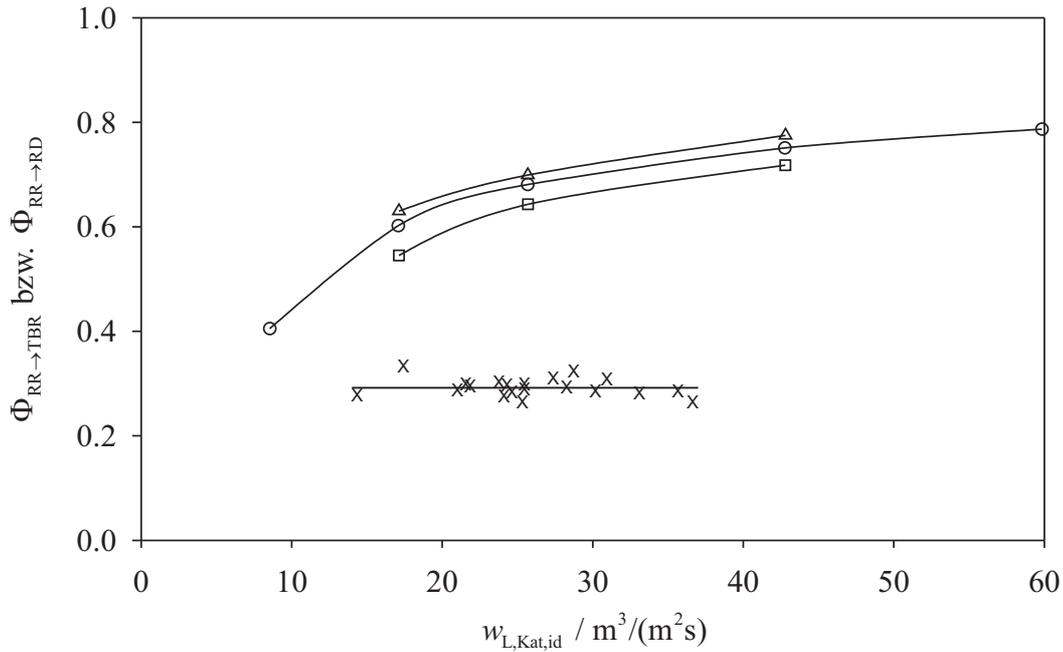
### 5.3.1 Transferfaktor

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass zwar eine vollständig prädiktive Simulation der Produktion von Hexylacetat mittels Reaktivdestillation nicht möglich ist, dass jedoch nach Einführung eines einfachen, konstanten Transferfaktors eine sehr gute Wiedergabe im gesamten untersuchten Parameterbereich gegeben ist. Nun ist der Transferfaktor, der mit einem Wert von 0,292 deutlich von Eins verschieden ist, physikalisch-chemisch zu interpretieren.

#### 5.3.1.1 Fluiddynamik

Zunächst können die Ergebnisse von Kapitel 4 (Rieselbettreaktor) mit denen von Kapitel 5 (Reaktivdestillation) verknüpft werden, um den Einfluss der Fluiddynamik zu eruieren. Da in beiden Fällen die Abweichung der vollständig prädiktiven Simulation (ideale Rohrreaktorcinetik ohne Transferfaktor) von den experimentellen Daten auf die gleiche Art und Weise erfasst wurde, können die ermittelten Transferfaktoren  $\Phi_{RR \rightarrow TBR}$  und  $\Phi_{RR \rightarrow RD}$  direkt miteinander verglichen werden. Dazu sind in Abbildung 54 die Transferfaktoren der einzelnen Rieselbettreaktor- und Reaktivdestillationsexperimente (Labormaßstab, Packung Katapak-S) eingetragen. Die Auftragung erfolgt über der Flüssigkeitsbelastung, dem aus fluiddynamischer Sicht wichtigsten Einflussparameter. Da sich die in Rieselbettreaktor und Reaktivdestillation eingesetzten Packungen aufgrund des Durchmesserunterschieds (50 mm und 55 mm) bezüglich ihres Katalysatorvolumenanteils um 25 % unterscheiden (siehe Packungsdaten in den Anhängen D.1 und E.1.1), wird nicht die leerrohrquerschnittsbezogene Flüssigkeitsbelastung  $w_L$  sondern die katalysatorbezogene Flüssigkeitsbelastung  $w_{L,Kat,id}$  zur Auftragung gewählt. Die Rohdaten für die Erstellung von Abbildung 54 sind in Anhängen D.2 und E.3.1 gegeben.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in Abbildung 54 nur die Labormaßstabs-Reaktivdestillationsexperimente mit der Packung Katapak-S eingezeichnet. Die Transferfaktoren der Experimente mit der Multipak-II liegen sehr ähnlich (im Mittel nur um 0,03 tiefer), so dass die nachfolgende Diskussion genauso für diese Experimente gilt. Die mittlere Temperatur in der Reaktionszone der Reaktivdestillationsexperimente beträgt  $115,0 \pm 4,5$  °C. Daher sind in Abbildung 54 nur die Rieselbettreaktorexperimente bei einer einheitlichen Temperatur von 120 °C eingetragen. Weiterhin ist anzumerken, dass der mittlere transformierte Hexanol-Molanteil  $X_{HexOH}^*$  in der Reaktionszone  $0,43 \pm 0,05$  mol/mol beträgt – diesem Sachverhalt kommen die Rieselbettreaktorexperimente der Flüssigkeitsbelastungsstudie mit  $X_{HexOH}^* = 0,402$  mol/mol ( $\circ$ ) am nächsten. Trotzdem sind die beiden anderen Massenstromstudien ( $\square$ ,  $\triangle$ ), die sich in der Feedzu-



**Abbildung 54:** Vergleich der Transferfaktoren  $\Phi_{RR \rightarrow TBR}$  der Rieselbettreaktorexperimente ( $\square/\circ/\triangle$ , Flüssigkeitsbelastungsstudien bei  $120^\circ\text{C}$  und  $X_{\text{HexOH}}^* = 0,224/0,402/0,609$  mol/mol) mit Transferfaktoren  $\Phi_{RR \rightarrow RD}$  der Reaktivdestillationsexperimente im Labormaßstab mit Katapak-S ( $\times$ , einzelne Experimente; —, Mittelwert 0,292).

sammensetzung unterscheiden, zusätzlich eingetragen, da sie ein Maß dafür geben, wie sich der Transferfaktor aufgrund des Konzentrationseinflusses verschieben kann.

Nach diesen Vorbemerkungen können die Transferfaktoren für die Übertragung der Reaktionskinetik vom Rohrreaktor zum Rieselbettreaktor und entsprechend vom Rohrreaktor zur Reaktivdestillation zueinander in Beziehung gesetzt werden. Demnach lässt sich allein durch fluiddynamische Einflüsse auf die Reaktion – dieser Effekt wurde mittels der Rieselbettreaktorexperimente isoliert untersucht (vgl. Abschnitt 2.5.1.2) – ein Transferfaktor von etwa 0,65 erklären. In Anbetracht des zu interpretierenden mittleren Transferfaktors von 0,292 ist also die Fluiddynamik von großer Bedeutung. Gleichzeitig zeigt dies aber auch, dass noch andere Einflussfaktoren auf die Reaktion gegeben sein müssen. Diese werden in den nachfolgenden Abschnitten diskutiert.

Zuvor wird noch auf den Unterschied zwischen dem mit steigender Flüssigkeitsbelastung steigenden Transferfaktor der Rieselbettreaktorexperimente im Gegensatz zu dessen konstanten Verlauf bei den Reaktivdestillationsexperimenten eingegangen. Im Fall der Experimente im Rieselbettreaktor ist der steigende Verlauf sowohl durch verbesserte Katalysatorausnutzung als auch durch geringeren Einfluss der Reaktionsgleichgewichts-limitierung bei größeren Durchsätzen bedingt (siehe Erklärungen in Abschnitt 4.3). Den Effekt der verbesserten Katalysatorausnutzung wird man auch bei der Reaktivdestilla-

tion erwarten. Andererseits unterscheidet sich die Reaktivdestillation vom Rieselbettreaktor wesentlich dadurch, dass ein stetiges Ausstrippen des Produkts Wasser und damit nie auch nur der Ansatz einer Gleichgewichtslimitierung gegeben ist (siehe z.B. Flüssigphasen-Konzentrationsprofile in Abbildung 46; Wasseranteil in Reaktionszone ist Null). Dies erklärt zumindest, warum der Anstieg des Transferfaktors in der Reaktivdestillation geringer ausfallen muss – dass er aber auch zu kleinen Flüssigkeitsbelastungen hin nicht abfällt, ist unerwartet.

### 5.3.1.2 Dampf-Flüssigkeit-Stofftransport

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Reaktivdestillation und Rieselbettreaktor und damit ein Ansatzpunkt zur Erklärung der Unterschiede zwischen den jeweiligen Transferfaktoren ist das Vorhandensein einer im Gegenstrom strömenden Dampfphase in der Reaktivdestillation. Der Einfluss der Dampfphasenströmung auf die Fluidodynamik der flüssigen Phase und damit auf die Reaktion in der Flüssigphase ist gering [114]. Viel wichtiger ist die Frage, ob der simultan auftretende Dampf-Flüssigkeit-Stofftransport die Reaktion beeinflusst und damit den Transferfaktorunterschied zwischen Rieselbettreaktor und Reaktivdestillation bedingt. Dies betrifft unmittelbar die Frage nach der Modellierung und damit, ob das verwendete Gleichgewichtsstufenmodell die Verhältnisse wenn auch vereinfacht so doch quantitativ korrekt beschreibt. Zum Beispiel ist es möglich, dass die Reaktion den Dampf-Flüssigkeit-Stofftransport und damit den NTSM-Wert beeinflusst. Die Antwort geben Simulationen mit dem in Abschnitt 2.5.4.2 vorgestellten rate-based Modell, welches die Kombination von Reaktion und Stofftransport detaillierter beschreibt. Wie in Abschnitt 5.2.3 zu sehen, führen die Simulationen mit den beiden Modellen zu übereinstimmenden Ergebnissen, so dass die Art der Modellierung des Dampf-Flüssigkeit-Stofftransports als Ursache ausgeschlossen werden kann.

### 5.3.1.3 Reaktion unter Siedebedingungen

Ein anderer wichtiger Unterschied zwischen den Rieselbettreaktor- und den Reaktivdestillationsexperimenten ist der, dass im letzteren Fall die Reaktion unter Siedebedingungen abläuft, während im Rieselbettreaktor eine unterkühlte Flüssigkeit reagiert. Die Siedebedingungen in der Reaktivdestillation können einen negativen Einfluss auf den Reaktionsumsatz haben, wenn man sich vorstellt, dass die Reaktion in den Katalysator-Makroporen abläuft und sich dort neben Hexylacetat die leichtsiedende Komponente Wasser bildet. Das Wasser wird verdampfen und in die Gasphase übergehen. Erfolgt dies (teilweise) schon in den Poren, dann hemmt das den Zutransport an Edukten und kann so die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich herabsetzen. Die Frage ist nur, ob der Energiezutransport für die partielle Verdampfung innerhalb der Poren gegeben ist, da

freiwerdende Reaktionsenthalpie dafür nicht in Frage kommt (Reaktion <I> praktisch ohne Wärmetönung). Diese Frage lässt sich zum jetzigen Zeitpunkt nicht klären.

#### 5.3.1.4 Flüssigkeitsverteilung

Sowohl bei den Rieselbettreaktorexperimenten als auch bei denen zur Reaktivdestillation wurde eine zentrale Tropfstelle bei 50 bzw. 55 mm Kolonnendurchmesser eingesetzt. Im Fall des Rieselbettreaktors wurde im Sinne einer guten Flüssigkeitsverteilung eine extra 10 bzw. 20 cm hohe Lage nichtreaktiver Packung zur Flüssigkeitsverteilung zwischen Tropfstelle und Reaktivpackung eingesetzt. Im Gegensatz dazu wurde bei den Reaktivdestillationsexperimenten die Flüssigkeit direkt auf die Reaktivpackungen getropft. Dies führt sicherlich zu einer deutlich verminderten Katalysatorausnutzung in der obersten Packungslage, bis die Flüssigkeit sich ausreichend radial verteilt hat. Die Konsequenz davon ist ein weiter von Eins abweichender Transferfaktor im Fall der Reaktivdestillation. Nicht zuletzt die Experimente mit der Multipak-Packung deuten auf die Relevanz dieses Aspektes hin. Eine Quantifizierung ist jedoch nicht möglich.

#### 5.3.1.5 Stoffdaten

Die thermodynamische Stoffdatenbasis wurde bis ins Detail anhand der Literatur überprüft und im Fall von Lücken mit zahlreichen Experimenten zu Dampfdruck, Dampf-Flüssigkeit- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht ergänzt (siehe Abschnitt 3.3). Die Phasengleichgewichtsvorhersage wurde anhand von Multikomponentengemischen des reaktivdestillationsrelevanten Konzentrationsbereichs überprüft und ergab gute Ergebnisse. Dies spricht für eine hohe Verlässlichkeit bezüglich dieser Stoffdaten und damit gegen fehlerhafte Auswirkungen auf den Transferfaktor.

Für die Ermittlung der Reaktionskinetik wurde ein hoher Aufwand getrieben (Abschnitt 3.7). Unsicherheiten bei den Rohrreaktorexperimenten oder die Art der Reaktionskinetikmodellierung haben zwar direkten Einfluss auf die absolute Größe des Transferfaktors, wirken sich aber aufgrund der Definition des Transferfaktors gleichermaßen auf  $\Phi_{RR \rightarrow TBR}$  und  $\Phi_{RR \rightarrow RD}$  aus. Demnach haben Unsicherheiten in der Reaktionskinetik keinen Einfluss auf das Verhältnis der beiden Faktoren zueinander und damit auf den verbleibenden Unterschied zwischen Rieselbettreaktor und Reaktivdestillationskolonne.

### 5.3.2 Vergleich mit der Literatur

Einen Überblick über einige Arbeiten aus der jüngeren Literatur, die umfassend und detailliert von heterogen katalysierten Reaktivdestillationsexperimenten sowie deren Simulation berichten, gibt Tabelle 23. Alle in dieser Tabelle genannten Autoren berichten

von mindestens guter, teilweise von exzellenter Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation ohne jegliche Verwendung anpassbarer Parameter und das obwohl oft ein deutlich geringerer Aufwand bezüglich der Ermittlung der Reaktionskinetik (z.B. Anzahl der Experimente, Extrapolation des Temperatur- und Konzentrationsbereichs) oder der  $G^E$ -Modellparameter (z.B. nur Abschätzung mit UNIFAC) betrieben wurde. Damit stellt sich die Frage, was die Experimente der anderen Autoren gegenüber der hier betrachteten Anwendung auszeichnet.

**Tabelle 23:** Überblick über Literatur (ab 2000), die Ergebnisse von heterogen katalysierten Reaktivdestillationsexperimenten mit Simulationen ausführlich vergleicht.

Quelle	Stoffsystem
Hoffmann et al. [69]	Methylacetat
Klöker et al. [86]	Ethylacetat
Kolodziej et al. [90]	TAME
Moritz et al. [110]	Methylacetat
Pöpken et al. [134]	Methylacetat
Singh et al. [153]	Butylacetat
Steinigeweg und Gmehling [159]	Butylacetat
Steinigeweg und Gmehling [160]	Methyldekanolat

### 5.3.2.1 Dimensionslose Kennzahl zur Klassifizierung von heterogen katalysierten Reaktivdestillationsprozessen

Ein detailliertes Nachvollziehen der einzelnen in Tabelle 23 genannten Arbeiten ist nur mit hohem Aufwand möglich. Stattdessen wird hier versucht, die wesentlichen Einflussfaktoren in einer dimensionslosen Kennzahl zusammenzufassen, um anhand derer die experimentellen Untersuchungen einzuordnen und zu beurteilen. Motivation und Ansatzpunkt sind die Ergebnisse dieser Arbeit: die Labormaßstabexperimente sind sehr kinetiksensitiv und dementsprechend schwierig prädiktiv zu simulieren, während die Pilotmaßstabexperimente relativ insensitive bezüglich der Reaktionskinetik, dafür aber in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu simulieren sind. Die Analyse der Experimente dieser Arbeit zeigt, dass zwei Faktoren für eine Kinetiksensitivität und damit eine gute Simulierbarkeit verantwortlich sind, nämlich zum einen die installierte Reaktionskapazität und zum anderen die Betriebsbedingungen. Letztere sind zu vielfältig, als dass sie kompakt erfasst werden können. Dagegen kann die Dimensionierung der Reaktionszone anhand einer dimensionslosen Kennzahl beurteilt werden, welche die installierte Katalysatormenge eines realen Reaktivdestillationsprozesses auf die minimale Katalysatormenge bezieht, die ein idealisierter Vergleichsprozess mit gleichem

Umsatz benötigen würde. Die nachfolgenden Erläuterungen und Herleitungen werden beispielhaft für die Reaktion

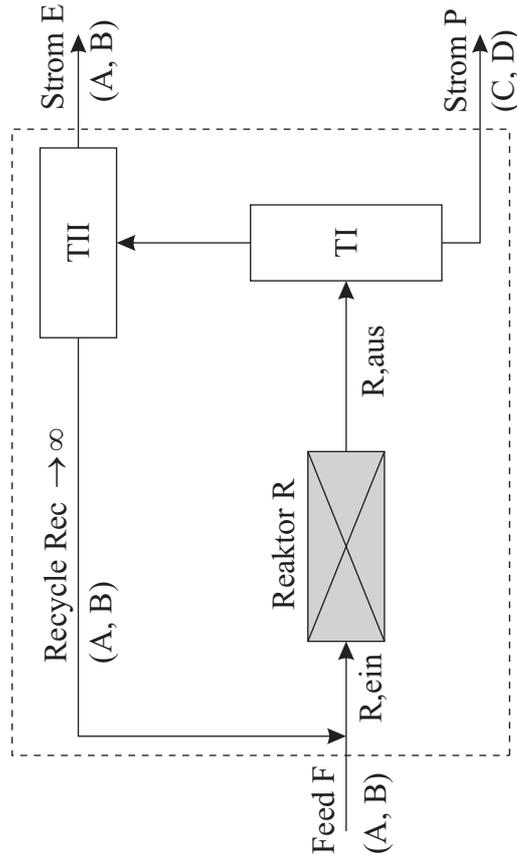


gemacht, gelten aber allgemein (auch für das Vorhandensein inerter Komponenten).

Der reale Reaktivdestillationsprozess ist schematisch in Abbildung 55 links skizziert. Wird der gesamte Prozess innerhalb der skizzierten Bilanzhülle als „Black Box“ betrachtet, so sind die Betriebsparameter irrelevant und der Prozess wird in Bezug auf die Reaktionskapazität allein durch Zusammensetzung und Größe des Feedstroms ( $\dot{n}^F, \underline{x}^F$ ), den (real) erzielten Reaktionsumsatz ( $X_A$ ) sowie die (real) installierte Katalysatormenge ( $m_{\text{Kat, tr}}^{\text{real}}$ ) und die Temperatur, bei der die Reaktion stattfindet (mittlere Temperatur in der Reaktionszone  $T^R$ ), charakterisiert. Dies alles sind leicht zugängliche Größen von Reaktivdestillationsexperimenten. Die Verteilung der Komponenten auf Destillat- und Sumpfstrom ist für die zu entwickelnde Methodik irrelevant – nur die Zusammensetzung der Summe der beiden Ströme ist relevant und wird durch den genannten Umsatz bestimmt.

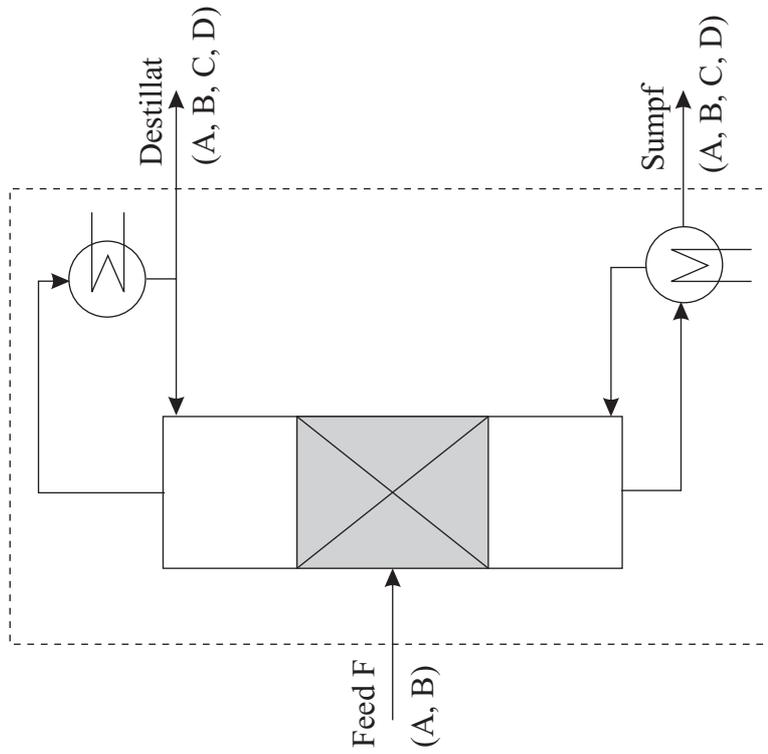
Der idealisierte Vergleichsprozess ist in Abbildung 55 rechts dargestellt. Dieser Vergleichsprozess besteht innerhalb der „Black Box“ aus einem Rohrreaktor (R), zwei Trennapparaten (TI, TII) und einer Rückführung (Rec) und muss außerhalb der „Black Box“ die gleichen Anforderungen erfüllen, wie der reale Reaktivdestillationsprozess (siehe oben und in Abbildung 55 links). Das heißt, dass in den Vergleichsprozess der gleiche Feedstrom hineingeht ( $\dot{n}^F, \underline{x}^F$ ), der bei gleicher Reaktortemperatur reagiert ( $T^R$ ) und den gleichen Gesamtumsatz erzeugt ( $X_A$ ; auch hier ist wieder nur die Summe der beiden austretenden Ströme wichtig und nicht deren Zusammensetzung im einzelnen). Die Idealität des Vergleichsprozesses besteht darin, diesen so zu betreiben, dass er die minimal mögliche Katalysatormenge  $m_{\text{Kat, tr}}^{\text{min}}$  benötigt. Das wird zum einen dadurch sichergestellt, dass die beiden Trennapparate TI und TII ideal selektiv angenommen werden: Trennapparat TI trennt die Produkte der Reaktion vollständig in den Strom P ab, während es dem Trennapparat TII obliegt, genau so viel an Edukten über den Strom E aus dem Prozess herauszuschleusen, wie es der gegebene Umsatz erfordert. Zum anderen arbeitet der Prozess bei unendlich großem Recyclestrom ( $\dot{n}^{\text{Rec}} \rightarrow \infty$ ). Wie anhand einer detaillierten Analyse des zugrunde liegenden Gleichungssystems zu sehen, hat der Vergleichsprozess unter den genannten Randbedingungen noch genau so viele Freiheitsgrade, dass die Zusammensetzung des Recyclestroms  $\underline{x}^{\text{Rec}}$  frei eingestellt werden kann. Da aufgrund der unendlichen Größe des Recyclestroms dieser de facto gleich dem in den Reaktor eintretenden Strom ist, wird die Zusammensetzung des Recyclestroms so gewählt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im Reaktor maximal ist – also eine stöchiometrische Zusammensetzung. Zusätzlich sorgt der unendlich große Strom durch den endlichen Reaktor dafür, dass über die Reaktorlänge nur eine vernachlässigbare Kon-

Idealisierter Vergleichsprozess



Parameter:  $\dot{n}^F$ ,  $\underline{x}^F$ ,  $T^R$ ,  $m_{\text{Kat, tr}}^{\min}$ ,  $X_A$

Reale Reaktivdestillation



Parameter:  $\dot{n}^F$ ,  $\underline{x}^F$ ,  $T^R$ ,  $m_{\text{Kat, tr}}^{\text{real}}$ ,  $X_A$

Abbildung 55: Skizze des realen Reaktivdestillationsprozesses und des idealen Vergleichsprozesses für die Herleitung der dimensionslosen Kennzahl. Beispielreaktion:  $A + B \rightleftharpoons C + D$ .

zentrationsänderung auftritt, so dass über die gesamte Reaktorlänge die Reaktion mit maximaler Reaktionsgeschwindigkeit ablaufen kann. Die Konsequenz ist, dass der skizzierte Prozess den gewünschten Umsatz (aus Reaktivdestillationsexperiment) mit der kleinst möglichen Katalysatormenge leistet. Es ist anzumerken, dass als alternativer Vergleichsprozess zum Beispiel auch eine Membranreaktor konstruktion verwendet werden könnte, bei der sich bildende Produkte unmittelbar und selektiv abgetrennt und nichtabreagierte Edukte umsatzgerecht recycelt werden.

Die unter den genannten Bedingungen minimal notwendige Katalysatormenge des Vergleichsprozesses lässt sich sehr einfach berechnen. Ausgangspunkt ist die Komponentenmaterialbilanz des Rohrreaktors R, Gleichung (39). Da sich die Zusammensetzung entlang der Reaktorlänge (beziehungsweise der Laufvariable Katalysatormasse) nicht ändert (siehe Erklärung oben), kann diese Gleichung sehr einfach integriert werden. Beachtet man außerdem, dass die Konzentration der Produkte im Reaktor (ideale Abtrennung in TI, unendlich großer Recyclestrom) und damit die Rückreaktionsgeschwindigkeit gleich Null ist, so ergibt sich für das Edukt A unmittelbar:

$$\dot{n}_A^{\text{R,aus}} - \dot{n}_A^{\text{R,ein}} = -m_{\text{Kat,tr}}^{\text{min}} \cdot c_{\text{Kat,tr}}^{\text{H}^+} \cdot r_{\text{f,V}}^{\text{max}} (T^{\text{R}}, \text{stöchiometrische Zusammensetzung}) \quad (45)$$

Unter Berücksichtigung des realen experimentellen Umsatzes  $X_A$  des Gesamtprozesses gemäß seiner Definitionsgleichung

$$X_A = \frac{\Delta \dot{n}_A^{\text{R}}}{\dot{n}_A^{\text{F}}} = \frac{\dot{n}_A^{\text{R,ein}} - \dot{n}_A^{\text{R,aus}}}{x_A^{\text{F}} \cdot \dot{n}^{\text{F}}} \quad (46)$$

ergibt sich das Verhältnis der real im gegebenen Reaktivdestillationsprozess installierten Katalysatormenge zur minimalen Katalysatormenge des idealisierten Vergleichsprozesses zu

$$\frac{m_{\text{Kat,tr}}^{\text{real}}}{m_{\text{Kat,tr}}^{\text{min}}} = \frac{m_{\text{Kat,tr}}^{\text{real}} \cdot c_{\text{Kat,tr}}^{\text{H}^+} \cdot r_{\text{f,V}}^{\text{max}} (T^{\text{R}}, \text{stöchiometrische Zusammensetzung})}{x_A^{\text{F}} \cdot \dot{n}^{\text{F}} \cdot X_A} \quad (47)$$

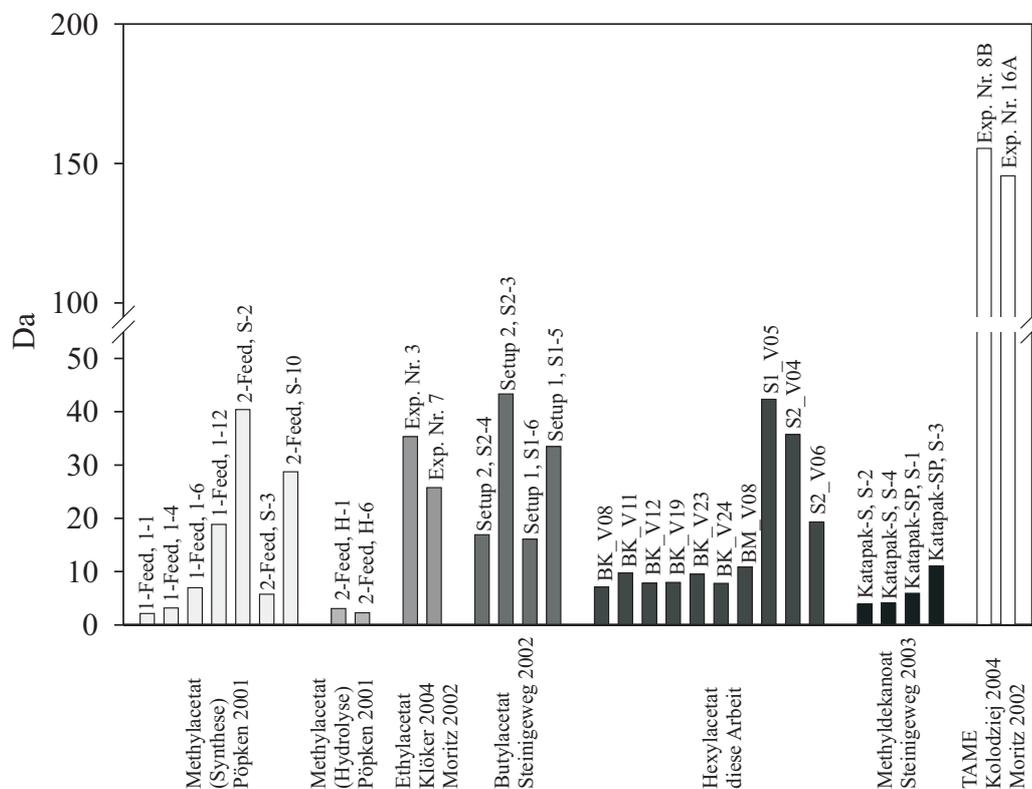
Betrachtet man die rechte Seite von Gleichung (47) genauer, so lässt sich das Verhältnis zwischen realer und minimaler Katalysatormasse als Verhältnis von Reaktionsrate zu Produktabzug ( $\Delta \dot{n}_A^{\text{R}} = -\Delta \dot{n}_C^{\text{R}}$ ) und damit als Damköhler-Zahl Da (Bezug: Reaktivdestillations-Gesamtprozess) interpretieren:

$$\frac{m_{\text{Kat,tr}}^{\text{real}}}{m_{\text{Kat,tr}}^{\text{min}}} = \frac{\text{Reaktionsrate bei } m_{\text{Kat,tr}}^{\text{real}}, T^{\text{R}}, \text{ stöch. Zusammensetzung}}{\text{Produktabzugsrate gemäß Bildung in realem RD-Prozess}} \equiv \text{Da} \quad (48)$$

### 5.3.2.2 Ergebnis

Die Damköhlerzahl des Gesamtprozesses (vgl. Gleichungen (47) und (48)) erlaubt eine Bewertung von Reaktivdestillationsprozessen bezüglich der Ausnutzung der installierten Katalysatormenge: je näher die Da-Zahl des Gesamtprozesses bei 1 liegt, umso effizienter der Prozess. Darüber hinaus kann die Da-Zahl genutzt werden, um Schlüsse bezüglich der Sensitivität zur Katalysatormenge und damit auch zur Reaktionskinetik zu ziehen.

Abbildung 56 zeigt beispielhaft die Da-Zahlen, die sich für einzelne Experimente dieser Arbeit ergeben. Zusätzlich sind die Ergebnisse für einige repräsentativ ausgewählte Experimente der in Tabelle 23 genannten Autoren angegeben. Die Reihenfolge der Darstellung entspricht für die Veresterungsreaktionen der homologen Reihe; die Veretherung wurde ans Ende gestellt.



**Abbildung 56:** Damköhler-Zahlen (Bezug: Reaktivdestillationsgesamtprozess) berechnet anhand ausgewählter Reaktivdestillationsexperimente verschiedener Autoren (Benennung entsprechend der Literatur) [86, 90, 113, 134, 159, 160] sowie aus Experimenten dieser Arbeit.

Betrachtet werden zuerst die Hexylacetat-Reaktivdestillationsexperimente dieser Arbeit. Die Da-Zahlen der Labormaßstabexperimente liegen durchweg zwischen 7 und 10, das heißt, die real installierte Katalysatormenge ist knapp zehn Mal höher, als die in einem idealisierten Prozess gleichen Umsatzes. Dagegen liegen die Da-Zahlen der Pilotmaßstabexperimente mit Werten von 20 bis 40 um Faktor drei bis vier höher. Wie in

Abschnitt 5.2 gezeigt, sind die Labormaßstabsexperimente sehr sensitiv zur Reaktionskinetik und damit zur installierten Katalysatormenge, während die Pilotmaßstabsexperimente relativ insensitive dazu sind. Interessant ist nun, ob dieser Sachverhalt mit der Größe der Da-Zahl korreliert. Dies wird anhand der Experimente der anderen Autoren [86, 90, 113, 134, 159, 160] diskutiert.

Die Experimente von Pöpken et al. [134] zur Methylacetatsynthese sind wertvoll, da sie einen weiten Bereich an Da-Zahlen abdecken. Die Experimente „1-Feed, 1-1“, „1-Feed, 1-4“, „1-Feed, 1-6“ haben alle Da-Zahlen kleiner als zehn, die in der genannten Reihenfolge ansteigen. Wie bei Pöpken et al. [134] zu sehen, geht dies einher mit einer deutlichen Annäherung der Simulation unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik an die Simulation unter Annahme chemischen Gleichgewichts. Trotz Annäherung bleibt aber immer noch ein großer Abstand zwischen den beiden Simulationsvarianten, der anzeigt, dass die drei Experimente deutlich kinetiksensitiv sind. Genauso passen die Experimente „2-Feed, S-2“ und „2-Feed, S-3“ ins Bild: für das zuerst genannte Experiment ergeben die Simulationen sowohl mit Reaktionskinetik als auch Reaktionsgleichgewicht fast gleiche Umsatzergebnisse, während für Experiment „2-Feed, S-3“ ein deutlicher Unterschied und damit starke Kinetiksensitivität gegeben ist. Dies geht völlig entsprechend mit einer sehr großen Da-Zahl von „2-Feed, S-2“ und einer kleinen von „2-Feed, S-3“ einher. Genauso zeigt sich für Experiment „2-Feed, S-10“ ein von der Simulationsvariante unabhängiges Umsatzergebnis; einhergehend mit einer Da-Zahl von fast 30.

Sowohl die Reaktivdestillationsexperimente zur Ethylacetatsynthese (Klöker et al. [86] bzw. Moritz et al. [113]) als auch die zur Butylacetatsynthese (Steinigeweg und Gmehling [159]) zeigen Da-Zahlen von um die 20 und deutlich darüber. Gleichzeitig vermerken Klöker et al. [86], dass eine Verdoppelung der Größe der Reaktionszone praktisch keinen Effekt in der Simulation zeigt, die Kolonne demnach wie im Fall des Hexylacetat-Pilotmaßstabs überdimensioniert ist. Genauso schreiben Steinigeweg und Gmehling [159], dass maximal 10 reaktive theoretische Trennstufen für höchste Umsätze notwendig sind, während in den Experimenten 16 reaktive theoretische Trennstufen installiert waren. Dies spiegelt sich in den gezeigten Konzentrationsprofilen wieder, denn der Reaktand Essigsäure ist in überwiegenden Bereichen der Reaktionszone nicht vorhanden (vgl. Hexanol in den Pilot-Experimenten dieser Arbeit). Dementsprechend gering sensitiv (das heißt nicht: insensitive) sind die Experimente zur Reaktionskinetik.

Die TAME-Reaktivdestillationsexperimente, über die Kolodziej et al. [90] bzw. Moritz et al. [113] berichten, zeichnen sich durch sehr hohe Da-Zahlen in der Region um 150 aus. Die aufgrund der Größe zu vermutende völlige Insensitivität gegenüber Änderungen der Reaktionskinetik wird durch Kolodziej et al. [90] explizit bestätigt.

Die Da-Zahlen der Reaktivdestillationsexperimente zur Methylacetat-Hydrolyse [134] und zur Synthese von Methyldecanoat [160] sind durchweg kleiner als 10. Dies deutet

auf eine deutliche Sensitivität der Experimente bezüglich der Reaktionskinetik beziehungsweise der installierten Katalysatormenge hin. Im Fall von Methyldekanolat zeigen die Ergebnisse von Steinigeweg und Gmehling [160] deutlich, dass dies der Fall ist (stark verschiedene Ergebnisse mit zwei verschiedenen Kinetikmodellen). In der Arbeit von Pöpken et al. [134] zur Methylacetat-Hydrolyse ist zu sehen, dass bei der Simulation von Experiment „2-Feed, H-6“ die Reaktionskinetik sehr hohen Einfluss hat (große Differenzen mit verschiedenen Kinetikmodellen). Im Fall von Experiment „2-Feed, H-1“ stimmen zwar die Simulation unter Annahme von Reaktionsgleichgewicht mit der unter Verwendung der Reaktionskinetik in punkto Umsatz überein, jedoch zeigt das geringe Umsatzniveau von unter 40 % in Verbindung mit den gegebenen Konzentrationsprofilen, dass eine Vergrößerung der Reaktionszone deutlich umsatzfördernd wäre.

Die Analyse der Reaktivdestillationsexperimente anhand der Da-Zahl des Reaktivdestillations-Gesamtprozesses zeigt ein interessantes Ergebnis: Prozesse mit Da-Zahlen kleiner als 10 können als relativ sensitiv zur Reaktionskinetik / der installierten Katalysatormenge bewertet werden, während Prozesse mit Da-Zahlen von 20 und größer diesbezüglich relativ insensitiv sind (was nicht heißen muss, dass die Reaktionsgleichgewichtsannahme zutreffend ist). Natürlich muss einschränkend beachtet werden, dass die Da-Zahl des Gesamtprozesses aufgrund ihrer Einfachheit und des sicher vorhandenen Einflusses weiterer Parameter nur eine grobe Klassifizierung erlaubt – Sicherheit können erst Simulationen im jeweiligen Einzelfall geben.

Die Ergebnisse der Hexylacetat-Pilotmaßstabexperimente, der Analyse der Arbeiten zur Ethylacetat-, Butylacetat- und TAME-Synthese [86, 90, 113, 159] und der Da-Zahl-Analyse legen die Vermutung nahe, dass diese Experimente in Bezug auf die Reaktionskapazität überdimensioniert sind. Dementsprechend scheinen diese Experimente wenig geeignet, um die Güte der Simulation mit speziellem Fokus auf die Reaktionskinetik zu beurteilen. Vielmehr sind solchermaßen geplante Reaktivdestillationen immer gut simulierbar, selbst wenn deutliche Unsicherheiten bezüglich der Reaktionskinetik bestehen.

Deutlich wertvoller sind die Reaktivdestillationsexperimente mit kleinen Da-Zahlen, die aufgrund ihrer Reaktionskinetiksensitivität ein echter Prüfstein für die Vorhersagbarkeit und damit Planbarkeit von Reaktivdestillationsprozessen sind. Pöpken et al. [134] berichten für ihre Untersuchungen zur Methylacetat-Reaktivdestillation genauso von problemloser Simulation mit sehr guter experimenteller Übereinstimmung, wie auch Steinigeweg und Gmehling [160] für die Methyldekanolat-Synthese. Ein Warnzeichen setzen dagegen die Hexylacetatexperimente im Labormaßstab dieser Arbeit, die erst mit einem Transferfaktor von 0,292 zuverlässig simuliert werden können. Bei einer industriellen Verfahrensentwicklung eines Reaktivdestillationsprozesses, müssen diese Risiken durch Labormaßstabexperimente abgesichert werden – dann ist eine sichere Nutzung des Potenzials der Reaktivdestillation möglich.

## 6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die heterogen katalysierte Reaktivdestillation am Beispiel der gleichgewichtslimitierten Veresterungsreaktion von Hexanol mit Essigsäure zu Hexylacetat und Wasser untersucht. Der eingesetzte Katalysator ist Amberlyst CSP2. Neben der Hauptreaktion ist die Bildung von Hexen und Dihexylether in Nebenreaktionen relevant. Diese Arbeit zeichnet sich dadurch aus, dass sie umfassend über die experimentelle Seite und die Seite der Modellierung und Simulation berichtet. Dazu gehören auf der experimentellen Seite Reaktivdestillationsexperimente in zwei Maßstäben, genauso wie die vollständige Erstellung und Validierung der Stoffdatenbasis (Reaktion und Phasengleichgewichte). Für die Simulation werden sowohl das Gleichgewichtsstufenmodell als auch das rate-based Modell verwendet. Die Klammer zwischen den beiden Säulen dieser Arbeit ist die detaillierte Analyse der Übertragbarkeit der im Laborreaktor ermittelten Reaktionskinetik auf die Anwendung in der Reaktivdestillation. In diesem Zusammenhang dienen Experimente in einem Rieselbettreaktor der Untersuchung des Einflusses der Fluidynamik. Letztlich gibt diese Arbeit auch einen Überblick über den Stand der Wissenschaft beim Design und Scale-up der heterogen katalysierten Reaktivdestillation.

Eine tragende Säule dieser Arbeit sind Reaktivdestillationsexperimente im Labormaßstab (Kolonnendurchmesser 55 mm; durchgeführt bei BASF AG, Ludwigshafen) und Pilotmaßstab (Kolonnendurchmesser 162 mm; durchgeführt bei Sulzer Chemtech, Winterthur, Schweiz). Diese Experimente bilden – neben den Arbeiten zur Methylacetatsynthese (u.a. Moritz [109], Pöpken [132]) – die wohl größte in der Literatur veröffentlichte Datenbasis eines heterogen katalysierten Reaktivdestillationsprozesses. Diese Experimente sind der Vergleichsmaßstab für die Modellierung und Simulation und Basis für deren Bewertung.

Grundlage jeder belastbaren Simulation ist eine validierte, hochwertige Stoffdatenbasis. Ausgangspunkt dieser Arbeit war eine umfassende Stoffdatenrecherche in der Literatur. Die vorhandenen großen Lücken in der Datenlage bezüglich Dampf-Flüssigkeit- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten genauso wie bei Reaktionskinetik und Reaktionsgleichgewicht wurden vollständig durch eigene Experimente geschlossen. Anhand von mehreren Hundert Phasengleichgewichtsexperimenten, in Verbindung mit zuverlässigen Messergebnissen aus der Literatur, wurde das NRTL-Modell zur Beschreibung des

Phasengleichgewichts parametrisiert. Dabei wurden zwei unterschiedliche Parametersätze für Dampf-Flüssigkeit- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht angegeben, da eine simultane Korrelation nicht mit der gewünschten Genauigkeit möglich ist. Auf der Seite der chemischen Stoffdaten wurden sowohl das Reaktionsgleichgewicht als auch die autokatalysierte Reaktionskinetik und die heterogen katalysierte Reaktionskinetik untersucht. Die Modellierung der Reaktion erfolgte thermodynamisch konsistent auf der Basis von Aktivitäten. Dabei wurde sowohl ein pseudohomogenes als auch ein adsorptionsbasiertes Reaktionskinetikmodell untersucht. Die beobachtete qualitativ und quantitativ schlechtere Wiedergabe durch das adsorptionsbasierte Modell wird darauf zurückgeführt, dass Immersionsexperimente zur Bestimmung der Adsorptionskonstanten in Bezug auf die Modellierung der Reaktionskinetik wenig aussagekräftig sind. Bei der Untersuchung aller Stoffdaten wurde der Konzentrations- und Temperaturbereich, der für die Reaktivdestillation relevant ist, vollständig abgedeckt. Sensitivitätsstudien des untersuchten Reaktivdestillationsprozesses zeigen den unterschiedlichen Einfluss verschiedener Stoffdaten auf die Ergebnisse der Prozesssimulation.

Die Simulation der Reaktivdestillationsexperimente im Labormaßstab mit einem Gleichgewichtsstufenmodell zeigt, dass die Annahme chemischen Gleichgewichts auf jeder Stufe nicht zu befriedigenden Ergebnissen führt. Unter Hinzunahme der ermittelten Reaktionskinetik wird zwar eine verbesserte, jedoch noch nicht zufriedenstellende Vorhersage erzielt. Nach Einführung eines einfachen, über den gesamten untersuchten Parameterbereich hinweg konstanten Transferfaktors zur Übertragung der im Laborreaktor ermittelten Reaktionskinetik auf die Bedingungen in der Reaktivdestillation gelingt eine gute Beschreibung der Reaktivdestillationsexperimente.

Mit dem Ziel der physikalisch-chemischen Interpretation des Transferfaktors wurden verschiedene Einflussfaktoren untersucht. Wichtig ist der Einfluss der Fluidynamik auf das Reaktionsverhalten eines mit Reaktivdestillationspackungen bestückten Reaktionsapparates. Dazu wurden Reaktionsexperimente in einem Rieselbettreaktor durchgeführt. Dieser Reaktortyp zeichnet sich durch seine fluiddynamische Ähnlichkeit mit der heterogen katalysierten Reaktivdestillation bezüglich der Flüssigkeitsströmung durch die reaktiven Packungen aus. Die Ergebnisse zeigen, dass ein signifikanter Anteil des Transferfaktors zur Beschreibung der Reaktivdestillationsexperimente auf fluiddynamische Effekte wie Bypassströmung, Katalysatorausnutzung und Quervermischung zurückzuführen ist. Der zweite Punkt neben dem Einfluss der Fluidynamik sind die in der Reaktivdestillation gegebenen Siedebedingungen. Diese können zu deutlich anderen Verhältnissen am Reaktionsort in den Poren des Katalysators führen als sie bei der Reaktion im einphasig betriebenen Rohrreaktor, in dem die Reaktionskinetik vermessen wurde, gegeben sind. Dies kann einen signifikanten Beitrag zum Transferfaktor liefern. Ein weiterer Aspekt ist die in den Reaktivdestillationsexperimenten im Labormaßstab mit nur einer zentralen

Tropfstelle realisierte Flüssigkeitsverteilung ohne den Einsatz einer Verteilerpackung. Dies ist ungünstig in Bezug auf die Ausnutzung des Katalysators der jeweils obersten Reaktivdestillationspackung.

Zur Bewertung der für die Reaktivdestillation notwendigen Modellierungstiefe wurden die Reaktivdestillationsexperimente sowohl mit dem Gleichgewichtsstufenmodell als auch dem rate-based Modell (PROFILER, Klöcker [85]) simuliert. Die gute qualitative und quantitative Übereinstimmung der Simulationen beider Modelle zeigt zum einen, dass das einfachere Gleichgewichtsstufenmodell ausreichend ist. Zum anderen kann aus der Übereinstimmung gefolgert werden, dass die Art der Modellierung des Dampf-Flüssigkeit-Stofftransports keinen Einfluss auf die Größe des Transferfaktors hat.

Die Beherrschung des Scale-ups der Reaktivdestillation wurde anhand von Experimenten im Pilotmaßstab untersucht. Die prädiktive Simulation der Pilotmaßstabsexperimente mit Hilfe des im Labormaßstab ermittelten Transferfaktors ergibt sehr gute Ergebnisse. Jedoch führen die Größe der installierten Reaktionszone sowie der untersuchte Prozessparameterbereich zu einer geringen Sensitivität der Simulation dieser Experimente bezüglich der Reaktionskinetik. Daher kann nicht abschließend beurteilt werden, ob die Ermittlung eines Transferfaktors anhand von Labormaßstabsexperimenten und dessen direkte Anwendung zur Simulation des Pilotmaßstabs erfolgreich ist. Sicher kann gesagt werden, dass in punkto Reaktionskapazität großzügig dimensionierte Reaktivdestillationen erfolgreich prädiktiv simuliert werden können.

Die Überdimensionierung der Reaktionszone einer Reaktivdestillationskolonne kann die verstärkte Bildung von Nebenkomponenten, wie im Fall dieser Arbeit die Bildung von Hexen, fördern. Wie erste Simulationen mit einer vorläufigen Nebenreaktionskinetik zeigen, kann die Nebenreaktionsthematik in guter Übereinstimmung mit den Experimenten erfasst und somit bei einer Verfahrensplanung entsprechend berücksichtigt werden. Am Beispiel der Reaktivdestillation im Butylacetatsystem laufen umfangreiche Arbeiten von Parada [124] am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart, um die Nebenreaktionsproblematik zu erforschen.

Diese Arbeit enthält eine detaillierte Analyse der Einflussfaktoren auf die heterogen katalysierte Reaktivdestillation. Es wurde gezeigt, dass der Schlüssel zur erfolgreichen Simulation der Transfer der Reaktionskinetik von ihrer Bestimmung in Laborexperimenten auf die Reaktivdestillation ist. Mit den Methoden und Erfahrungen dieser Arbeit wurden maßgebliche Beiträge zum sicheren Design und Scale-up geleistet.

# A Analyse

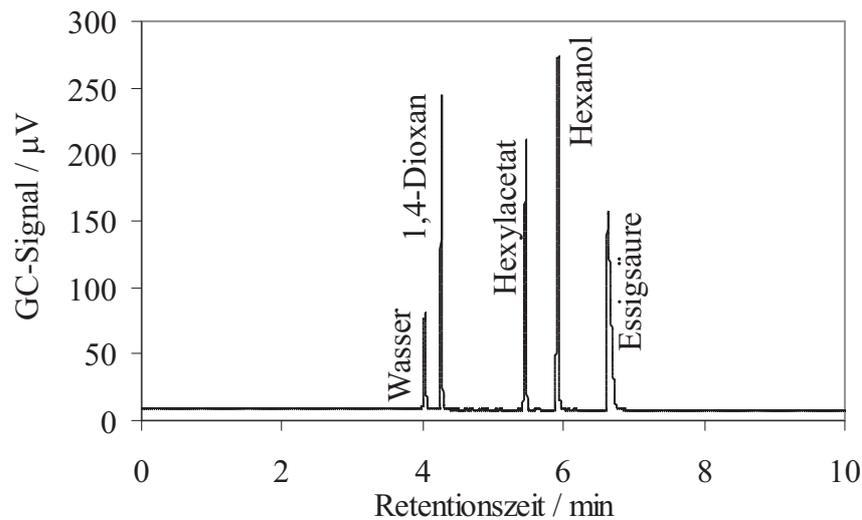
## A.1 Gaschromatographische Analyse

### A.1.1 Analysebedingungen

Details zur gaschromatographischen Analyse sind in Tabelle 24 zu finden. Im Falle der Untersuchung von Proben mit Flüssig-Flüssig-Phasentrennung wurde Tetrahydrofuran als Lösungsvermittler verwendet. Abbildung 57 zeigt ein repräsentatives Chromatogramm einer Probe bestehend aus den vier Hauptkomponenten und zugefügtem internen Standard 1,4-Dioxan. Man erkennt eine sehr klare Grundlinie sowie gut getrennte, scharfe Peaks der einzelnen Komponenten.

**Tabelle 24:** Gaschromatographische Analysenmethode.

Gaschromatograph:	HP 6890 mit Autosampler
Trennsäule:	Kapillarsäule HP-INNOWax (HP 19091-N-213), Länge 30 m, Innendurchmesser 0,32 mm, Filmdicke 0,5 $\mu\text{m}$
Injektor:	Split-Injektor bei 250 °C, Säulenvordruck automatisch für konstanten Säulenstrom, Splitverhältnis 100:1, Septum Purge 3 ml/min
Detektor:	Wärmeleitfähigkeitsdetektor bei 210 °C, Make-up Gasstrom 10 ml/min, Referenzgasstrom 24 ml/min
Temperaturprogramm:	2 min bei 60 °C, mit 40 °C/min auf 150 °C, 3 min bei 150 °C, mit 40 °C/min auf 180 °C, 2 min bei 180 °C
Trägergas:	Helium
Säulenstrom:	1,4 ml/min (konstant durch Säulenvordruckregelung)
Injektionsvolumen:	0,5 $\mu\text{l}$ Probe



**Abbildung 57:** Typisches Chromatogramm der GC-Analyse (Interner Standard: 1,4-Dioxan).

### A.1.2 Kalibrierung mit internem Standard

Ziel der Kalibrierung ist die Bestimmung des funktionalen Zusammenhangs zwischen den Flächenanteilen der Komponenten im Chromatogramm und ihrem Gewichtsanteil in der Probe. Die Kalibrierung wurde nach der Methode des internen Standards (IS) durchgeführt, was bei sorgfältiger Probenzubereitung hohe Genauigkeit liefert und eine unabhängige Überprüfung der Analysengüte anhand der Schließbedingung ermöglicht. Wegen seiner Inertheit im Stoffsystem, seiner geeigneten Retentionszeit und guten Handhabbarkeit wurde 1,4-Dioxan (DIO) als interner Standard gewählt.

Die grundlegende Beziehung für die Kalibrierung stellt die Definitionsgleichung des so genannten Responsefaktors  $R_i$  dar:

$$m_i = R_i \cdot A_i \quad (49)$$

Daraus lässt sich über die Definition des Kalibrierfaktors  $T_{i,IS}$  einer Komponente  $i$  in Bezug auf den internen Standard IS

$$T_{i,IS} = \frac{R_i}{R_{IS}} \quad (50)$$

folgende Beziehung herleiten:

$$\frac{m_i}{m_{IS}} = T_{i,IS} \cdot \frac{A_i}{A_{IS}} \quad (51)$$

Idealerweise ist der Responsefaktor  $R_i$  und damit der Kalibrierfaktor  $T_{i,IS}$  konstant. Flexibler ist jedoch die von Gleichung (51) ausgehende allgemeinere Form

$$\frac{m_i}{m_{IS}} = f_{i,IS} \left( \frac{A_i}{A_{IS}} \right) \quad (52)$$

bei der eine geeignete Funktion  $f_{i,IS}(A_i/A_{IS})$  zur Regression der Kalibrierdaten gewählt werden kann. In dieser Arbeit wird dazu eine lineare Kalibrierfunktion verwendet, die jedoch die Kalibrierung nicht durch den Nullpunkt zwingt:

$$f_{i,IS} \left( \frac{A_i}{A_{IS}} \right) = a_{i,IS} \cdot \frac{A_i}{A_{IS}} + b_{i,IS} \quad (53)$$

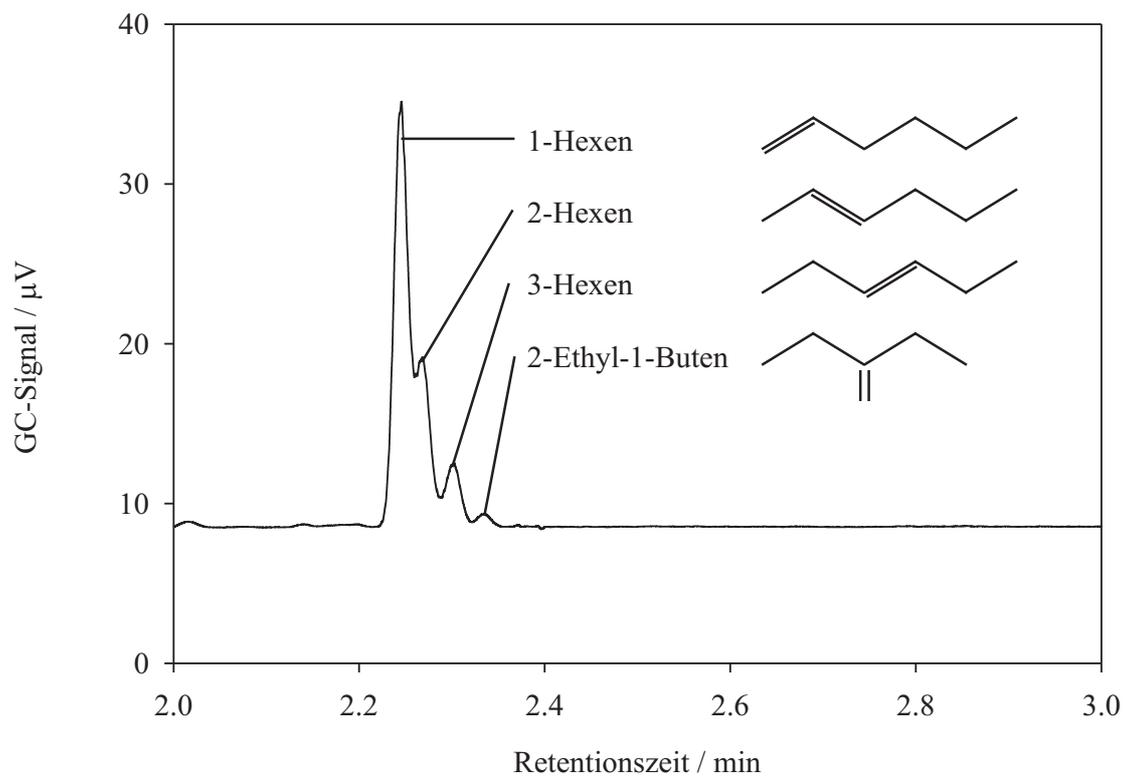
Anhand von 49 binären Kalibrierungsgemischen wurden die Parameter der Kalibrierungsfunktion  $a_{i,IS}$  und  $b_{i,IS}$  für alle Komponenten bestimmt. Mit dem aus den Gleichungen (52) und (53) folgenden Zusammenhang

$$x_i^{(m)} = \left( a_{i,IS} \cdot \frac{A_i}{A_{IS}} + b_{i,IS} \right) \frac{m_{IS}}{m_{Probe}} \quad (54)$$

ist nun die Bestimmung eines Massenanteils  $x_i^{(m)}$  in Proben unbekannter Zusammensetzung möglich. Neben dem gaschromatographischen Flächenverhältnis  $A_i/A_{IS}$  wird dazu noch das bei der Prob Zubereitung zu ermittelnde Massenverhältnis  $m_{IS}/m_{Probe}$  benötigt.

## A.2 Komponentenidentifizierung mittels GC-MS

Die Bildung von Hexen wurde in Reaktivdestillationsexperimenten festgestellt und im Labor bezüglich Reaktionskinetik und -gleichgewicht untersucht. Charakteristisch in allen gaschromatographischen Analysen ist, dass nicht ein einzelner Hexen-Peak zu sehen ist, sondern eine Folge von vier Peaks, siehe Abbildung 58. Mittels Aufstockungsexperiment wurde der erste (und – wenn nicht aufgestockt – kleinste) Peak als 1-Hexen identifiziert. Die in kurzen Abständen mit charakteristischer Flächenverteilung folgenden drei Peaks wurden mittels Gaschromatographie-Massenspektroskopie-Kopplung (GC-MS) als Hexen-Isomere, nämlich 2-Hexen, 3-Hexen und 2-Ethyl-1-Buten identifiziert. Das bedeutet, dass zwar 1-Hexen das Reaktionsprodukt gemäß den Reaktionsgleichungen (III) und (IV) ist, dann aber überwiegend zu stabileren Isomeren umgewandelt wird.



**Abbildung 58:** Ausschnitt aus Gaschromatogramm einer Nebenreaktionsprobe (1-Hexen-Peak aufgestockt) und Komponentenidentifizierung (Strukturvorschläge) mittels Massenspektroskopie.

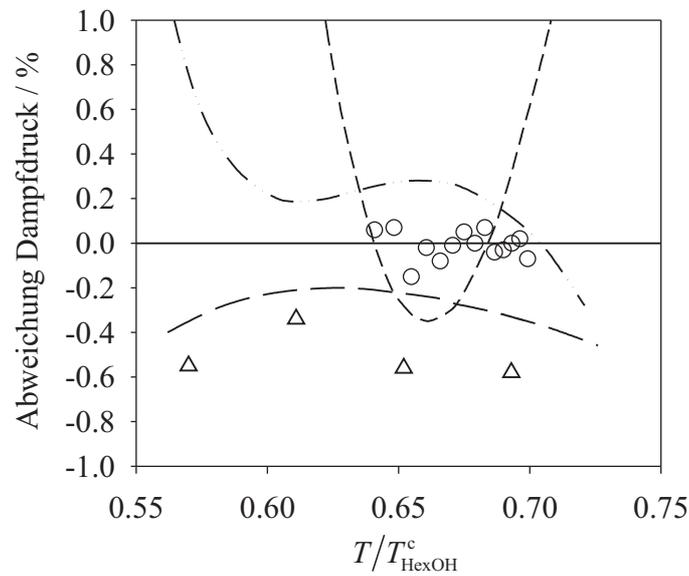
# B Experimentelle Stoffdaten

## B.1 Reinstoffdampfdruck

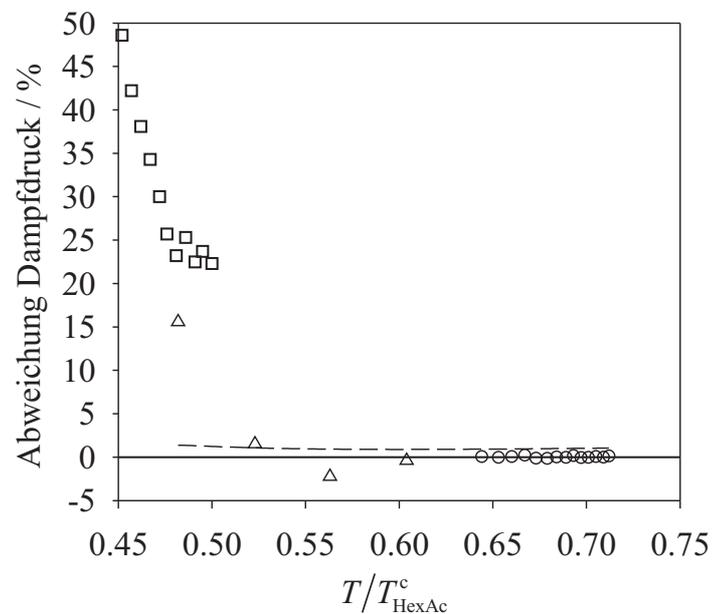
Die experimentellen Daten der Reinstoffdampfdruckmessungen sind in Tabelle 25 gegeben. Weiterhin zeigen die Abbildungen 59 und 60 für Hexanol und Hexylacetat die relative Abweichung der gemessenen Dampfdrücke (siehe Tabelle 25) von deren Korrelation gemäß Gleichung (40) (Parameter in Tabelle 9). Zusätzlich sind in den Abbildungen noch Korrelationen und Dampfdruckangaben aus der Literatur eingetragen [7, 24, 101, 130, 182]. Dabei ist anzumerken, dass zur Anpassung der Korrelation nur Dampfdruckdaten dieser Arbeit verwendet wurden. Insbesondere wurden auch die Hexylacetat-Dampfdruckdaten von Verevkin [182] nicht bei der Anpassung der Antoine-Gleichung berücksichtigt, da eine einheitliche Beschreibung mit nur einem Parametersatz nicht mit einer akzeptablen mittleren relativen Abweichung möglich war und die Daten von Verevkin deutlich unterhalb des hier relevanten Temperaturbereichs liegen.

**Tabelle 25:** Experimentelle Siedetemperaturdaten für Wasser, Essigsäure, Hexanol und Hexylacetat.

$p/\text{kPa}$	$T_{\text{W}}/\text{K}$	$T_{\text{AC}}/\text{K}$	$T_{\text{HexOH}}/\text{K}$	$T_{\text{HexAc}}/\text{K}$
25,0	338,15	350,63	391,07	397,97
30,0	342,29	355,37	395,62	403,36
35,0	345,88	359,47	399,65	408,02
40,0	349,06	363,13	403,15	412,14
45,0	351,92	366,43	406,36	416,02
50,0	354,53	369,44	409,25	419,47
55,0	356,92	372,19	411,92	422,59
60,0	359,14	374,75	414,44	425,57
65,0	361,21	377,16	416,75	428,26
70,0	363,15	379,40	418,98	430,93
75,0	364,98	381,52	421,05	433,38
80,0	366,71	383,55	423,01	435,68
85,0	368,35	385,45	424,87	437,92
90,0	369,92	387,27	426,69	439,98



**Abbildung 59:** Relative Abweichung des Dampfdrucks von Hexanol aus Messungen dieser Arbeit ( $\circ$ ) und verschiedener Literaturquellen ( $---$  [7],  $—$  [24],  $- \cdot - \cdot$  [130],  $\triangle$  [101]) in Bezug auf die Korrelation dieser Arbeit (Parameter siehe Tabelle 9).



**Abbildung 60:** Relative Abweichung des Dampfdrucks von Hexylacetat aus Messungen dieser Arbeit ( $\circ$ ) und verschiedener Literaturquellen ( $---$  [7],  $\triangle$  [101],  $\square$  [182]) in Bezug auf die Korrelation dieser Arbeit (Parameter siehe Tabelle 9).

## B.2 Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht

Die Tabellen 26 bis 28 beinhalten die Primärdaten der isobaren Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichtsmessungen in den Binärsystemen Essigsäure + Hexanol, Essigsäure + Hexylacetat und Hexanol + Hexylacetat bei 30, 60 und 90 kPa. Tabelle 29 enthält die entsprechenden Daten für die isotherme Messung von Hexanol + Hexylacetat bei 413,15 K.

In Tabelle 30 sind die Bruttogemische (Einwaage) der elf Experimente zum Multikomponenten-Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht gegeben. Die Vorlagenzusammensetzungen 1 bis 8 wurden anhand von umsatzangepassten Simulationen der Reaktivdestillationsexperiente 5, 10, 15 und 22 im Labormaßstab (vgl. Tabelle 68) ermittelt. Entsprechend stammen die Startgemische 9 bis 11 aus Simulationsinformation von Experiment 10 im Pilotmaßstab (vgl. Tabelle 70). Tabelle 31 enthält die experimentell ermittelten Phasengleichgewichtsdaten, welche zur Modellvalidierung dienen.

**Tabelle 26:** Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte im Binärsystem Essigsäure + Hexanol (isobar).

$p = 30 \text{ kPa}$			$p = 60 \text{ kPa}$			$p = 90 \text{ kPa}$		
$T/\text{K}$	$x_{\text{AC}}/\text{mol/mol}$	$y_{\text{AC}}/\text{mol/mol}$	$T/\text{K}$	$x_{\text{AC}}/\text{mol/mol}$	$y_{\text{AC}}/\text{mol/mol}$	$T/\text{K}$	$x_{\text{AC}}/\text{mol/mol}$	$y_{\text{AC}}/\text{mol/mol}$
395,25	0,0225	0,0365	413,99	0,0281	0,0420	426,39	0,0263	0,0380
394,90	0,0438	0,0720	413,67	0,0472	0,0724	425,99	0,0461	0,0701
393,87	0,0907	0,1627	412,86	0,0833	0,1369	425,01	0,0874	0,1442
392,70	0,1340	0,2510	411,80	0,1245	0,2133	424,12	0,1244	0,2067
391,48	0,1698	0,3309	410,74	0,1625	0,2889	422,99	0,1612	0,2738
390,21	0,2083	0,4150	410,50	0,1709	0,3015	390,01	0,9356	0,9863
381,89	0,4087	0,7363	403,56	0,3555	0,6213	389,36	0,9503	0,9895
373,64	0,5698	0,8843	396,78	0,4968	0,7888	388,63	0,9683	0,9933
366,58	0,7208	0,9477	390,30	0,6341	0,8897	388,19	0,9785	0,9954
358,68	0,9146	0,9884	384,60	0,7607	0,9445	387,88	0,9858	0,9969
358,57	0,9173	0,9886	377,69	0,9289	0,9871	387,54	0,9933	0,9984
357,21	0,9530	0,9936	377,58	0,9310	0,9875	—	—	—
356,62	0,9681	0,9956	376,85	0,9484	0,9908	—	—	—
356,32	0,9756	0,9967	376,14	0,9667	0,9940	—	—	—
356,01	0,9835	0,9976	375,74	0,9767	0,9957	—	—	—
355,71	0,9907	0,9986	375,43	0,9841	0,9970	—	—	—
—	—	—	375,10	0,9919	0,9983	—	—	—

**Tabelle 27:** Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte im Binärsystem Essigsäure + Hexylacetat (isobar).

$p = 30 \text{ kPa}$			$p = 60 \text{ kPa}$			$p = 90 \text{ kPa}$		
$T/\text{K}$	$x_{\text{AC}}/\text{mol/mol}$	$y_{\text{AC}}/\text{mol/mol}$	$T/\text{K}$	$x_{\text{AC}}/\text{mol/mol}$	$y_{\text{AC}}/\text{mol/mol}$	$T/\text{K}$	$x_{\text{AC}}/\text{mol/mol}$	$y_{\text{AC}}/\text{mol/mol}$
398,51	0,0584	0,2090	423,17	0,0241	0,0783	439,12	0,0081	0,0286
393,50	0,1204	0,3971	421,92	0,0381	0,1293	435,96	0,0330	0,1286
389,57	0,1834	0,5321	420,61	0,0523	0,1751	432,25	0,0699	0,2448
384,42	0,2786	0,6658	417,30	0,0902	0,2846	428,24	0,1278	0,3672
380,08	0,3515	0,7593	414,73	0,1197	0,3629	427,46	0,1329	0,3861
376,67	0,4135	0,8124	412,55	0,1426	0,4323	423,42	0,1841	0,5005
371,93	0,5273	0,8775	407,49	0,2240	0,5746	423,38	0,1883	0,4976
368,24	0,6217	0,9160	406,44	0,2382	0,6073	417,66	0,2755	0,6337
364,23	0,7347	0,9489	402,45	0,3292	0,6903	413,19	0,3609	0,7188
361,83	0,8058	0,9616	398,53	0,3892	0,7632	408,19	0,4651	0,7964
359,78	0,8656	0,9769	394,94	0,4754	0,8155	406,85	0,4959	0,8206
357,47	0,9409	0,9892	392,61	0,5124	0,8431	402,56	0,5997	0,8760
—	—	—	389,84	0,5852	0,8806	397,95	0,7045	0,9200
—	—	—	385,99	0,6803	0,9175	395,34	0,7728	0,9399
—	—	—	382,30	0,7807	0,9476	393,29	0,8294	0,9576
—	—	—	380,11	0,8455	0,9666	390,05	0,9249	0,9805
—	—	—	377,19	0,9326	0,9850	—	—	—

**Tabelle 28:** Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte im Binärsystem Hexanol + Hexylacetat (isobar).

$p = 30 \text{ kPa}$			$p = 60 \text{ kPa}$			$p = 90 \text{ kPa}$		
$T/\text{K}$	$x_{\text{HexOH}}/\text{mol/mol}$	$y_{\text{HexOH}}/\text{mol/mol}$	$T/\text{K}$	$x_{\text{HexOH}}/\text{mol/mol}$	$y_{\text{HexOH}}/\text{mol/mol}$	$T/\text{K}$	$x_{\text{HexOH}}/\text{mol/mol}$	$y_{\text{HexOH}}/\text{mol/mol}$
402,87	0,0263	0,0396	425,05	0,0210	0,0327	439,63	0,0160	0,0246
402,43	0,0490	0,0732	424,73	0,0365	0,0560	439,27	0,0315	0,0480
401,69	0,0902	0,1318	424,08	0,0664	0,1005	438,70	0,0554	0,0843
401,07	0,1268	0,1815	423,14	0,1101	0,1646	438,01	0,0853	0,1287
400,30	0,1721	0,2398	422,34	0,1513	0,2209	437,16	0,1212	0,1797
399,38	0,2369	0,3186	420,83	0,2359	0,3236	436,31	0,1634	0,2329
399,31	0,2384	0,3179	419,75	0,2983	0,3897	435,34	0,2131	0,2965
398,07	0,3523	0,4353	419,69	0,3052	0,3991	435,10	0,2254	0,3092
396,99	0,4852	0,5543	418,96	0,3657	0,4537	434,44	0,2657	0,3561
396,33	0,5959	0,6437	418,43	0,4018	0,4891	433,63	0,3062	0,4024
396,01	0,6434	0,6828	418,41	0,4034	0,4933	432,18	0,3970	0,4964
395,68	0,7371	0,7587	417,38	0,4927	0,5687	432,01	0,3998	0,4948
395,66	0,7783	0,7928	417,09	0,5234	0,6006	431,46	0,4365	0,5350
395,54	0,8168	0,8248	416,39	0,5819	0,6549	430,85	0,4798	0,5722
395,53	0,8574	0,8603	416,06	0,6269	0,6876	429,89	0,5557	0,6393
395,54	0,8782	0,8795	415,48	0,7221	0,7659	429,67	0,5746	0,6568
395,63	0,8871	0,8876	415,10	0,7839	0,8131	428,96	0,6494	0,7180
395,56	0,9091	0,9082	414,69	0,8608	0,8779	428,54	0,7008	0,7581
395,51	0,9319	0,9302	414,87	0,8825	0,8967	428,49	0,7158	0,7670
395,59	0,9563	0,9545	414,56	0,8966	0,9083	428,19	0,7384	0,7874
395,66	0,9811	0,9800	414,48	0,9245	0,9320	427,71	0,7898	0,8282
395,70	0,9906	0,9899	414,45	0,9438	0,9489	427,38	0,8405	0,8685
—	—	—	414,42	0,9603	0,9637	427,38	0,8796	0,9005
—	—	—	414,33	0,9727	0,9749	427,17	0,8851	0,9041
—	—	—	—	—	—	427,05	0,9150	0,9285
—	—	—	—	—	—	426,90	0,9450	0,9533
—	—	—	—	—	—	426,77	0,9766	0,9800

**Tabelle 29:** Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte im Binärsystem Hexanol + Hexylacetat (isotherm).

$T = 413,15 \text{ K}$		
$p/\text{kPa}$	$x_{\text{HexOH}}/\text{mol/mol}$	$y_{\text{HexOH}}/\text{mol/mol}$
41,89	0,0254	0,0406
42,22	0,0368	0,0580
43,08	0,0655	0,1013
43,90	0,0913	0,1397
44,70	0,1175	0,1754
47,25	0,2188	0,3022
49,67	0,3225	0,4160
51,19	0,4139	0,5054
54,71	0,6003	0,6646
57,23	0,9125	0,9211
57,40	0,9343	0,9401
57,45	0,9566	0,9601
57,32	0,9797	0,9812
57,18	0,9894	0,9901

**Tabelle 30:** Einwaagekonzentrationen der Experimente zum Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht im Quaternärsystem Wasser + Essigsäure + Hexanol + Hexylacetat und im 5-Stoffsystem mit zusätzlichem Hexen.

Experiment	$x_{\text{W}}/\text{mol/mol}$	$x_{\text{AC}}/\text{mol/mol}$	$x_{\text{HexOH}}/\text{mol/mol}$	$x_{\text{HexAc}}/\text{mol/mol}$	$x_{\text{HEN}}/\text{mol/mol}$
1	0,0718	0,2892	0,4349	0,2040	—
2	0,0031	0,1430	0,4290	0,4249	—
3	0,0649	0,2999	0,4092	0,2260	—
4	0,0032	0,1775	0,3254	0,4939	—
5	0,2247	0,4312	0,1953	0,1487	—
6	0,0033	0,0257	0,5434	0,4277	—
7	0,2761	0,4410	0,2043	0,0786	—
8	0,0031	0,1914	0,3530	0,4525	—
9	0,2032	0,0507	0,6065	0,1312	0,0084
10	0,1400	0,0537	0,6521	0,1468	0,0074
11	0,1901	0,0259	0,6856	0,0925	0,0058

**Tabelle 31:** Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte im Quaternärsystem Wasser + Essigsäure + Hexanol + Hexylacetat und im 5-Stoffsystem mit zusätzlichem Hexen.

Experiment	$p$	$T$	$x_W$	$x_{AC}$	$x_{HexOH}$	$x_{HexAc}$	$x_{HEN}$	$y_W$	$y_{AC}$	$y_{HexOH}$	$y_{HexAc}$	$y_{HEN}$
	kPa	K	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol
1	32,5	382,12	0,0235	0,2496	0,4942	0,2327	—	0,2572	0,3947	0,2292	0,1189	—
2	32,5	395,23	0,0039	0,1002	0,4376	0,4584	—	0,0221	0,2154	0,4090	0,3535	—
3	32,5	383,83	0,0186	0,2449	0,4732	0,2633	—	0,2025	0,4201	0,2372	0,1401	—
4	32,5	394,48	0,0039	0,1243	0,3344	0,5374	—	0,0180	0,2928	0,3020	0,3872	—
5	32,5	362,40	0,0636	0,3979	0,3094	0,2291	—	0,3859	0,4697	0,0745	0,0699	—
6	32,5	397,70	0,0040	0,0253	0,5194	0,4513	—	0,0253	0,0483	0,5487	0,3777	—
7	32,5	356,77	0,1368	0,4676	0,2869	0,1087	—	0,5435	0,3904	0,0411	0,0250	—
8	32,5	393,75	0,0031	0,1311	0,3648	0,5010	—	0,0299	0,2968	0,3168	0,3565	—
9	30,0	375,39	0,0353	0,0551	0,7437	0,1629	0,0029	0,4520	0,0530	0,3884	0,0990	0,0075
10	30,0	380,00	0,0286	0,0531	0,7510	0,1646	0,0027	0,4414	0,0530	0,3978	0,0980	0,0098
11	30,0	382,50	0,0297	0,0279	0,8305	0,1095	0,0024	0,4225	0,0258	0,4733	0,0705	0,0080

### B.3 Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht

Die Tabellen 32 und 33 zeigen die Primärdaten der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsmessungen in den Binärsystemen Wasser + Hexanol und Wasser + Hexylacetat. Entsprechende Daten für die Ternärsysteme Wasser + Essigsäure + Hexanol und Wasser + Essigsäure + Hexylacetat sind in den Tabellen 34 und 35 zu sehen. Einträge mit der Anmerkung „keine Phasentrennung“ entsprechen einphasigen Gemischen gerade außerhalb der Mischungslücke.

In Tabelle 36 sind die Bruttogemische (Einwaage) der sieben Experimente zum Multikomponenten-Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht gegeben. Die Vorlagen 1 bis 5 entsprechen direkt den aus Experimentaldaten der Reaktivdestillationsexperimente 4, 5, 12, 15 und 22 im Labormaßstab (vgl. Tabelle 68) berechneten Dekanterzulaufzusammensetzungen. Die Startgemische 6 und 7 sind den Reaktivdestillationsexperimenten 2 und 11 im Pilotmaßstab (vgl. Tabelle 70) zugeordnet. Tabelle 37 enthält die experimentell ermittelten Phasengleichgewichtsdaten, welche zur Modellvalidierung dienen.

**Tabelle 32:** Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte im Binärsystem Wasser + Hexanol.

$T/\text{K}$	$x'_{\text{HexOH}}/\text{mol/mol}$	$x''_{\text{W}}/\text{mol/mol}$
283,38	0,0013	0,2941
293,35	0,0011	0,3016
298,36	0,0011	0,3039
313,26	0,0010	0,3208
333,02	0,0011	0,3424
353,15	0,0012	0,3769

**Tabelle 33:** Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte im Binärsystem Wasser + Hexylacetat.

$T/\text{K}$	$x'_{\text{HexAc}}/\text{mol/mol}$	$x''_{\text{W}}/\text{mol/mol}$
283,15	0,0001	0,0313
298,14	0,0000	0,0555
318,14	0,0000	0,0548

**Tabelle 34:** Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte im Ternärsystem Wasser + Essigsäure + Hexanol.

$T/K$	$x'_W/\text{mol/mol}$	$x'_{AC}/\text{mol/mol}$	$x''_W/\text{mol/mol}$	$x''_{AC}/\text{mol/mol}$
283,32	0,9761	0,0224	0,3426	0,0678
	0,9516	0,0466	0,3591	0,1256
	0,9274	0,0703	0,3919	0,1686
	0,8781	0,1174	0,4667	0,2260
	0,8405	0,1488	0,5534	0,2430
	0,8141	0,1694	0,5919	0,2428
	0,7379	0,2060	keine Phasentrennung	
298,20	0,9483	0,0498	0,3855	0,1340
	0,8914	0,1044	0,4679	0,2119
	0,8006	0,1725	0,6530	0,2223
	0,9640	0,0345	0,3588	0,1020
	0,9284	0,0692	0,4138	0,1701
	0,7245	0,2048	keine Phasentrennung	
318,15	0,9800	0,0187	0,3595	0,0647
	0,9582	0,0400	0,3912	0,1171
	0,9298	0,0675	0,4392	0,1648
	0,8796	0,1135	0,5316	0,2115
	0,8878	0,1064	0,5144	0,2069
	0,8523	0,1344	0,6020	0,2159
	0,7255	0,1957	keine Phasentrennung	

**Tabelle 35:** Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte im Ternärsystem Wasser + Essigsäure + Hexylacetat.

$T/K$	$x'_W/\text{mol/mol}$	$x'_{AC}/\text{mol/mol}$	$x''_W/\text{mol/mol}$	$x''_{AC}/\text{mol/mol}$
283,16	0,9436	0,0562	0,0732	0,0732
	0,8989	0,1005	0,1133	0,1371
	0,8473	0,1513	0,1542	0,2032
	0,7966	0,1993	0,2086	0,2646
	0,7317	0,2578	0,2835	0,3216
	0,5471	0,3502	keine Phasentrennung	
298,14	0,9448	0,0550	0,0831	0,0723
	0,8914	0,1080	0,1319	0,1498
	0,8384	0,1592	0,1840	0,2202
	0,7710	0,2224	0,2402	0,2781
	0,5352	0,3474	keine Phasentrennung	
318,15	0,9989	0,0011	0,0547	0,0024
	0,9446	0,0552	0,1009	0,0742
	0,8819	0,1171	0,1585	0,1601
	0,8420	0,1556	0,1882	0,2025
	0,7821	0,2112	0,2431	0,2628
	0,7174	0,2647	0,3175	0,3134
	0,5634	0,3319	keine Phasentrennung	

**Tabelle 36:** Einwaagekonzentrationen der Experimente zum Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im Quaternärsystem Wasser + Essigsäure + Hexanol + Hexylacetat und im 5-Stoffsystem mit zusätzlichem Hexen.

Name	$x_W/\text{mol/mol}$	$x_{AC}/\text{mol/mol}$	$x_{HexOH}/\text{mol/mol}$	$x_{HexAc}/\text{mol/mol}$	$x_{HEN}/\text{mol/mol}$
1	0,6345	0,2189	0,1112	0,0354	—
2	0,5979	0,2407	0,1191	0,0423	—
3	0,5795	0,2576	0,1181	0,0448	—
4	0,6505	0,2695	0,0407	0,0393	—
5	0,7737	0,1708	0,0439	0,0116	—
6	0,4867	0,2437	0,1311	0,0885	0,0499
7	0,4883	0,2615	0,1232	0,0734	0,0536

**Tabelle 37:** Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte im Quaternärsystem Wasser + Essigsäure + Hexanol + Hexylacetat und im 5-Stoffsystem mit zusätzlichem Hexen bei 298,15 K.

Experiment	$x'_W$ / mol/mol	$x'_{AC}$ / mol/mol	$x'_{HexOH}$ / mol/mol	$x'_{HexAc}$ / mol/mol	$x'_{HEN}$ / mol/mol	$x''_W$ / mol/mol	$x''_{AC}$ / mol/mol	$x''_{HexOH}$ / mol/mol	$x''_{HexAc}$ / mol/mol	$x''_{HEN}$ / mol/mol
1	0,8386	0,1540	0,0066	0,0008	—	0,4878	0,2638	0,1879	0,0605	—
2	0,8249	0,1656	0,0082	0,0012	—	0,5052	0,2690	0,1665	0,0593	—
3	0,8066	0,1805	0,0109	0,0021	—	0,5312	0,2723	0,1424	0,0540	—
4	0,7242	0,2437	0,0182	0,0132	—	0,5595	0,3018	0,0686	0,0701	—
5	0,8427	0,1503	0,0064	0,0006	—	0,4787	0,2620	0,2019	0,0574	—
6	0,8290	0,1655	0,0044	0,0008	0,0003	0,3341	0,2791	0,1910	0,1295	0,0663
7	0,8016	0,1904	0,0063	0,0012	0,0005	0,3701	0,2872	0,1662	0,1004	0,0761

## B.4 Adsorptionsgleichgewicht

Die Primärdaten der in dieser Arbeit durchgeführten binären Adsorptionsexperimente an Amberlyst CSP2 sind in den Tabellen 38 bis 42 angegeben. Der Reihenfolge nach sind dies Messungen im Binärsystem Wasser + Essigsäure bei 20, 70 und 120 °C sowie in den Binärsystemen Essigsäure + Hexylacetat und Hexanol + Hexylacetat bei 20 °C.

**Tabelle 38:** Adsorptionsgleichgewichte von Wasser + Essigsäure auf Amberlyst CSP2 bei 293,15 K.

$m_{\text{Kat,tr}} / \text{g}$	$m^{\text{B},0} / \text{g}$	$x_{\text{W}}^{(\text{m}),\text{B},0} / \text{g/g}$	$x_{\text{W}}^{(\text{m}),\text{B},\text{GG}} / \text{g/g}$
5,14	12,91	0,9019	0,8907
5,19	13,58	0,7997	0,7724
5,16	12,99	0,7026	0,6530
5,18	13,13	0,5962	0,5280
5,15	13,15	0,5038	0,4233
5,13	13,04	0,4037	0,3127
5,16	13,29	0,3074	0,2168
5,25	13,39	0,2083	0,1237
5,28	13,37	0,1060	0,0428

**Tabelle 39:** Adsorptionsgleichgewichte von Wasser + Essigsäure auf Amberlyst CSP2 bei 343,15 K.

$m_{\text{Kat,tr}} / \text{g}$	$m^{\text{B},0} / \text{g}$	$x_{\text{W}}^{(\text{m}),\text{B},0} / \text{g/g}$	$x_{\text{W}}^{(\text{m}),\text{B},\text{GG}} / \text{g/g}$
5,23	12,91	0,9013	0,8886
5,16	13,29	0,7986	0,7699
5,26	13,20	0,7138	0,6655
5,22	13,55	0,5919	0,5244
5,22	12,61	0,5050	0,4195
5,25	13,25	0,4110	0,3224
5,24	13,35	0,3020	0,2137
5,27	13,26	0,2065	0,1252
5,25	13,47	0,1021	0,0462

**Tabelle 40:** Adsorptionsgleichgewichte von Wasser + Essigsäure auf Amberlyst CSP2 bei 393,15 K (inklusive Reproduktionen).

$m_{\text{Kat,tr}} / \text{g}$	$m^{\text{B},0} / \text{g}$	$x_{\text{W}}^{(\text{m}),\text{B},0} / \text{g/g}$	$x_{\text{W}}^{(\text{m}),\text{B},\text{GG}} / \text{g/g}$
5,22	14,32	0,8947	0,8850
5,23	14,32	0,8947	0,8810
5,28	14,39	0,7935	0,7683
5,28	14,39	0,7935	0,7677
5,24	13,89	0,6986	0,6545
5,24	13,89	0,6986	0,6523
5,31	14,20	0,5917	0,5317
5,32	14,20	0,5917	0,5335
5,17	15,00	0,5232	0,4587
5,17	15,00	0,5232	0,4607
5,21	14,76	0,4198	0,3479
5,21	14,76	0,4198	0,3513
5,12	14,42	0,2935	0,2154
5,12	14,42	0,2935	0,2219
5,27	14,34	0,1994	0,1319
5,27	14,34	0,1994	0,1322
5,30	14,33	0,1010	0,0533
5,29	14,33	0,1010	0,0536

**Tabelle 41:** Adsorptionsgleichgewichte von Essigsäure + Hexylacetat auf Amberlyst CSP2 bei 293,15 K.

$m_{\text{Kat,tr}} / \text{g}$	$m^{\text{B},0} / \text{g}$	$x_{\text{HexAc}}^{(\text{m}),\text{B},0} / \text{g/g}$	$x_{\text{HexAc}}^{(\text{m}),\text{B},\text{GG}} / \text{g/g}$
5,15	13,66	0,1075	0,1184
5,16	12,84	0,1988	0,2209
5,17	12,89	0,3158	0,3275
5,20	12,81	0,3681	0,4047
5,21	12,00	0,4832	0,5302
5,16	11,93	0,6205	0,6701
5,12	11,65	0,6929	0,7433
5,25	11,22	0,8031	0,8487
5,20	11,21	0,9206	0,9454

**Tabelle 42:** Adsorptionsgleichgewichte von Hexanol + Hexylacetat auf Amberlyst CSP2 bei 293,15 K.

$m_{\text{Kat,tr}} / \text{g}$	$m^{\text{B},0} / \text{g}$	$x_{\text{HexAc}}^{(\text{m}),\text{B},0} / \text{g/g}$	$x_{\text{HexAc}}^{(\text{m}),\text{B},\text{GG}} / \text{g/g}$
5,24	11,84	0,9058	0,9678
5,25	11,78	0,8071	0,9039
5,22	11,89	0,6789	0,7779
5,16	11,76	0,5787	0,6666
5,22	11,64	0,4858	0,5678
5,22	11,23	0,4083	0,4903
5,21	11,07	0,2814	0,3391
5,21	11,67	0,1959	0,2339
5,21	10,98	0,0973	0,1189

## B.5 Reaktionsgleichgewicht

Insgesamt wurden 90 Experimente zur Untersuchung des chemischen Gleichgewichts der Veresterungsreaktion <I> durchgeführt. Die experimentelle Information ist in den Tabellen 43 bis 47 zusammen mit den nach Gleichung (18) berechneten Werten der Reaktionsgleichgewichtskonstanten  $K_a$  (Verwendung VLE-NRTL-Parameter, Tabellen 54 und C.2) gegeben.

**Tabelle 43:** Reaktionsgleichgewicht der Hauptreaktion <I> bei 353,6 K.

$x_{\text{HexOH}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{AC}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{HexAc}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{W}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{HEN}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{DHE}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$K_a(T)$
0,6799	0,0121	0,2265	0,0784	0,0031	0,0000	20,48
0,6357	0,0185	0,2322	0,1115	0,0021	0,0000	20,89
0,4890	0,0396	0,3261	0,1453	0,0000	0,0000	22,97
0,4902	0,0180	0,4385	0,0491	0,0041	0,0000	23,61
0,4551	0,0302	0,4258	0,0864	0,0026	0,0000	25,42
0,3896	0,0302	0,5054	0,0719	0,0029	0,0000	29,28
0,3068	0,0596	0,5219	0,1117	0,0000	0,0000	28,80
0,1352	0,1872	0,4858	0,1919	0,0000	0,0000	27,26
0,3266	0,0402	0,5567	0,0738	0,0026	0,0000	29,06
0,3074	0,0363	0,5892	0,0643	0,0028	0,0000	31,70
0,1969	0,0888	0,6032	0,1111	0,0000	0,0000	32,51
0,2114	0,0336	0,7114	0,0397	0,0040	0,0000	36,56
0,1744	0,0648	0,6936	0,0646	0,0026	0,0000	34,50
0,0607	0,2864	0,5212	0,1317	0,0000	0,0000	25,43
0,0178	0,5456	0,2767	0,1600	0,0000	0,0000	20,46
0,0760	0,1434	0,7092	0,0690	0,0024	0,0000	34,32
0,0165	0,3759	0,5554	0,0501	0,0020	0,0000	25,88
0,0085	0,5663	0,3720	0,0532	0,0000	0,0000	18,90

**Tabelle 44:** Reaktionsgleichgewicht der Hauptreaktion <I> bei 363,0 K.

$x_{\text{HexOH}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{AC}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{HexAc}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{W}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{HEN}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{DHE}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$K_a(T)$
0,6796	0,0112	0,2249	0,0821	0,0022	0,0000	23,16
0,6343	0,0185	0,2329	0,1142	0,0000	0,0000	21,56
0,4851	0,0398	0,3250	0,1501	0,0000	0,0000	23,67
0,4929	0,0182	0,4277	0,0583	0,0030	0,0000	26,91
0,4505	0,0298	0,4207	0,0968	0,0022	0,0000	28,80
0,3937	0,0306	0,5052	0,0681	0,0025	0,0000	27,12
0,3095	0,0600	0,5241	0,1064	0,0000	0,0000	27,07
0,1392	0,1887	0,4864	0,1857	0,0000	0,0000	25,43
0,3275	0,0406	0,5512	0,0783	0,0023	0,0000	30,16
0,3094	0,0370	0,5845	0,0666	0,0025	0,0000	31,68
0,2008	0,0924	0,5949	0,1119	0,0000	0,0000	30,36
0,2180	0,0350	0,7046	0,0393	0,0031	0,0000	33,43
0,1784	0,0676	0,6954	0,0586	0,0000	0,0000	29,42
0,0652	0,2868	0,5083	0,1397	0,0000	0,0000	24,41
0,0189	0,5421	0,2716	0,1674	0,0000	0,0000	19,93
0,0796	0,1494	0,7017	0,0693	0,0000	0,0000	31,10
0,0195	0,3907	0,5353	0,0545	0,0000	0,0000	21,87
0,0098	0,5748	0,3515	0,0639	0,0000	0,0000	18,10

**Tabelle 45:** Reaktionsgleichgewicht der Hauptreaktion <I> bei 372,5 K.

$x_{\text{HexOH}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{AC}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{HexAc}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{W}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{HEN}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{DHE}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$K_a(T)$
0,6776	0,0111	0,2245	0,0783	0,0028	0,0056	22,12
0,6337	0,0175	0,2326	0,1122	0,0022	0,0018	22,34
0,4895	0,0381	0,3297	0,1427	0,0000	0,0000	23,73
0,4887	0,0183	0,4347	0,0543	0,0041	0,0000	25,51
0,4535	0,0293	0,4285	0,0863	0,0025	0,0000	26,50
0,3898	0,0295	0,5049	0,0731	0,0027	0,0000	30,47
0,3085	0,0579	0,5279	0,1057	0,0000	0,0000	28,27
0,1399	0,1901	0,4902	0,1798	0,0000	0,0000	24,49
0,3263	0,0400	0,5551	0,0757	0,0029	0,0000	29,91
0,3064	0,0370	0,5872	0,0666	0,0028	0,0000	32,15
0,2003	0,0913	0,6040	0,1044	0,0000	0,0000	29,19
0,2136	0,0359	0,7003	0,0463	0,0039	0,0000	38,68
0,1758	0,0661	0,6901	0,0655	0,0026	0,0000	33,85
0,0629	0,2867	0,5220	0,1284	0,0000	0,0000	23,92
0,0189	0,5440	0,2753	0,1618	0,0000	0,0000	19,43
0,0791	0,1461	0,7034	0,0685	0,0028	0,0000	31,84
0,0189	0,3782	0,5424	0,0585	0,0019	0,0000	25,55
0,0092	0,5629	0,3689	0,0590	0,0000	0,0000	19,39

**Tabelle 46:** Reaktionsgleichgewicht der Hauptreaktion <I> bei 384,1 K.

$x_{\text{HexOH}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{AC}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{HexAc}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{W}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{HEN}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{DHE}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$K_a(T)$
0,6468	0,0119	0,2279	0,0916	0,0052	0,0166	25,12
0,6290	0,0172	0,2346	0,1093	0,0030	0,0070	22,32
0,4825	0,0384	0,3242	0,1528	0,0020	0,0000	25,16
0,4249	0,0172	0,4557	0,0494	0,0124	0,0404	27,81
0,4438	0,0278	0,4392	0,0851	0,0041	0,0000	28,84
0,3742	0,0278	0,5270	0,0654	0,0056	0,0000	31,47
0,3024	0,0581	0,5304	0,1064	0,0028	0,0000	29,01
0,1389	0,1914	0,4903	0,1794	0,0000	0,0000	24,38
0,3158	0,0410	0,5600	0,0797	0,0036	0,0000	31,89
0,2981	0,0384	0,5909	0,0681	0,0045	0,0000	32,64
0,1854	0,0721	0,6673	0,0721	0,0031	0,0000	31,12
0,1817	0,0352	0,7363	0,0362	0,0106	0,0000	37,95
0,1749	0,0705	0,6772	0,0740	0,0033	0,0000	35,10
0,0540	0,2811	0,5514	0,1135	0,0000	0,0000	26,65
0,0181	0,5503	0,2801	0,1515	0,0000	0,0000	19,07
0,0805	0,1444	0,7021	0,0701	0,0029	0,0000	32,37
0,0167	0,3595	0,5725	0,0485	0,0027	0,0000	27,31
0,0076	0,5449	0,3993	0,0461	0,0020	0,0000	20,96

**Tabelle 47:** Reaktionsgleichgewicht der Hauptreaktion <I> bei 394,1 K.

$x_{\text{HexOH}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{AC}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{HexAc}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{W}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{HEN}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$x_{\text{DHE}}^{\text{B,GG}}$ mol/mol	$K_a(T)$
0,6147	0,0135	0,2256	0,0950	0,0111	0,0401	22,96
0,6077	0,0178	0,2366	0,1103	0,0064	0,0211	22,08
0,4848	0,0384	0,3299	0,1442	0,0027	0,0000	23,97
0,3232	0,0234	0,4807	0,0505	0,0282	0,0940	25,95
0,4213	0,0311	0,4523	0,0856	0,0097	0,0000	27,93
0,3371	0,0325	0,5498	0,0647	0,0158	0,0000	30,52
0,2931	0,0583	0,5344	0,1104	0,0038	0,0000	31,10
0,1372	0,1939	0,4923	0,1766	0,0000	0,0000	24,01
0,2901	0,0421	0,5747	0,0848	0,0083	0,0000	36,75
0,2736	0,0417	0,6056	0,0688	0,0103	0,0000	33,51
0,1711	0,0703	0,6792	0,0743	0,0051	0,0000	36,18
0,1229	0,0498	0,7649	0,0327	0,0297	0,0000	35,63
0,1637	0,0709	0,6867	0,0729	0,0058	0,0000	37,10
0,0241	0,2341	0,6944	0,0416	0,0057	0,0000	34,62
0,0153	0,5545	0,2768	0,1534	0,0000	0,0000	22,28
0,0743	0,1413	0,7100	0,0697	0,0046	0,0000	36,09
0,0141	0,3513	0,5858	0,0425	0,0064	0,0000	29,86
0,0062	0,5279	0,4273	0,0345	0,0041	0,0000	21,86

## B.6 Autokatalysierte Reaktionskinetik

Insgesamt wurden 20 Versuche zur autokatalysierten Reaktionskinetik der Hauptreaktion <I> durchgeführt. Die Ergebnisse bei 25 °C, 80 °C, 100 °C und 120 °C sind in den Tabellen 48 bis 51 angegeben.

**Tabelle 48:** Ergebnisse der experimentellen Untersuchung der autokatalysierten Reaktionskinetik der Hauptreaktion <I> bei 298,3 K.

Experiment	$t / \text{h}$	$x_{\text{HexOH}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{AC}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{HexAc}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{W}} / \text{mol/mol}$
1	0,00	0,4971	0,5011	0,0000	0,0017
	23,77	0,4888	0,4906	0,0093	0,0113
	52,55	0,4782	0,4808	0,0193	0,0218
	95,55	0,4661	0,4657	0,0335	0,0347
	168,77	0,4454	0,4459	0,0533	0,0553
	264,55	0,4253	0,4228	0,0759	0,0760
	384,60	0,4062	0,3969	0,0988	0,0982
2	0,00	0,4635	0,2049	0,3298	0,0017
	24,07	0,4632	0,1952	0,3376	0,0041
	52,85	0,4619	0,1947	0,3385	0,0049
	95,85	0,4607	0,1921	0,3404	0,0068
	169,07	0,4583	0,1896	0,3426	0,0096
	264,92	0,4561	0,1852	0,3446	0,0142
	384,90	0,4579	0,1779	0,3450	0,0192
3	0,00	0,6810	0,3171	0,0000	0,0020
	24,35	0,6916	0,2956	0,0046	0,0082
	53,15	0,6859	0,2907	0,0100	0,0134
	96,18	0,6789	0,2830	0,0175	0,0206
	169,38	0,6674	0,2721	0,0287	0,0318
	265,23	0,6561	0,2588	0,0414	0,0437
	385,22	0,6436	0,2437	0,0548	0,0580
4	0,00	0,2059	0,3068	0,4859	0,0014
	24,65	0,2003	0,2948	0,5006	0,0043
	53,45	0,1990	0,2934	0,5017	0,0058
	96,43	0,1975	0,2909	0,5044	0,0072
	169,65	0,1949	0,2884	0,5067	0,0100
	265,50	0,1917	0,2839	0,5102	0,0141
	385,48	0,1887	0,2776	0,5154	0,0183
5	0,00	0,4729	0,3011	0,2243	0,0017
	24,95	0,4697	0,2927	0,2308	0,0068
	53,65	0,4670	0,2901	0,2340	0,0090
	96,73	0,4628	0,2857	0,2380	0,0136
	169,95	0,4571	0,2786	0,2441	0,0202
	265,80	0,4506	0,2699	0,2509	0,0287
	385,77	0,4454	0,2589	0,2582	0,0376

**Tabelle 49:** Ergebnisse der experimentellen Untersuchung der autokatalysierten Reaktionskinetik der Hauptreaktion <I> bei 353,8 K.

Experiment	$t / \text{h}$	$x_{\text{HexOH}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{AC}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{HexAc}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{W}} / \text{mol/mol}$
6	0,00	0,4955	0,5027	0,0000	0,0017
	3,92	0,4362	0,4351	0,0633	0,0655
	6,50	0,4096	0,4061	0,0942	0,0948
	13,75	0,3542	0,3497	0,1553	0,1407
	23,50	0,3074	0,3027	0,2052	0,1847
	28,00	0,2907	0,2864	0,2254	0,1974
	51,92	0,2418	0,2395	0,2749	0,2439
7	0,00	0,4958	0,1520	0,3504	0,0018
	3,92	0,4899	0,1425	0,3577	0,0100
	6,50	0,4868	0,1391	0,3614	0,0127
	13,75	0,4780	0,1298	0,3706	0,0216
	23,50	0,4685	0,1188	0,3814	0,0313
	28,00	0,4637	0,1146	0,3861	0,0356
	51,92	0,4493	0,0981	0,4019	0,0506
8	0,00	0,6894	0,3087	0,0000	0,0020
	4,45	0,6531	0,2634	0,0399	0,0435
	6,95	0,6378	0,2470	0,0568	0,0584
	13,75	0,6050	0,2141	0,0904	0,0905
	24,00	0,5754	0,1810	0,1259	0,1177
	29,50	0,5648	0,1693	0,1397	0,1262
	51,92	0,5377	0,1347	0,1799	0,1478
9	0,00	0,2011	0,3012	0,4963	0,0014
	4,45	0,1895	0,2830	0,5137	0,0137
	6,95	0,1847	0,2772	0,5194	0,0187
	13,75	0,1724	0,2645	0,5320	0,0311
	24,00	0,1574	0,2486	0,5487	0,0453
	29,50	0,1513	0,2417	0,5565	0,0506
	51,92	0,1314	0,2202	0,5815	0,0669
10	0,00	0,4686	0,3437	0,1860	0,0017
	4,45	0,4382	0,3042	0,2210	0,0366
	6,95	0,4256	0,2911	0,2355	0,0478
	13,75	0,3972	0,2610	0,2660	0,0758
	24,00	0,3620	0,2332	0,3043	0,1076
	29,50	0,3562	0,2189	0,3152	0,1097
	51,92	0,3248	0,1842	0,3593	0,1318

**Tabelle 50:** Ergebnisse der experimentellen Untersuchung der autokatalysierten Reaktionskinetik der Hauptreaktion <I> bei 373,9 K.

Experiment	$t / \text{h}$	$x_{\text{HexOH}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{AC}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{HexAc}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{W}} / \text{mol/mol}$
11	0,00	0,4623	0,5360	0,0000	0,0017
	3,50	0,3281	0,3934	0,1429	0,1356
	12,17	0,2229	0,2881	0,2532	0,2357
	23,58	0,1769	0,2422	0,3047	0,2762
	31,08	0,1617	0,2280	0,3186	0,2917
	36,17	0,1539	0,2207	0,3229	0,3025
	48,00	0,1465	0,2134	0,3381	0,3020
12	0,00	0,5062	0,1603	0,3317	0,0018
	3,50	0,4908	0,1363	0,3439	0,0236
	12,17	0,4650	0,1090	0,3788	0,0472
	23,58	0,4452	0,0883	0,4006	0,0660
	31,08	0,4381	0,0795	0,4112	0,0712
	36,17	0,4341	0,0748	0,4168	0,0743
	48,00	0,4287	0,0667	0,4278	0,0769
13	0,00	0,6382	0,3599	0,0000	0,0019
	3,83	0,5426	0,2551	0,1037	0,0985
	12,58	0,4651	0,1737	0,1900	0,1712
	24,17	0,4272	0,1328	0,2358	0,2041
	31,08	0,4193	0,1202	0,2544	0,2062
	36,17	0,4123	0,1125	0,2634	0,2118
	48,00	0,4078	0,1010	0,2826	0,2086
14	0,00	0,1913	0,3269	0,4804	0,0014
	3,83	0,1743	0,2808	0,5091	0,0358
	12,58	0,1376	0,2442	0,5507	0,0676
	24,17	0,1137	0,2200	0,5807	0,0856
	31,08	0,1054	0,2118	0,5916	0,0911
	36,17	0,1012	0,2065	0,5977	0,0947
	48,00	0,0938	0,1990	0,6138	0,0935
15	0,00	0,4379	0,3634	0,1970	0,0017
	3,83	0,3642	0,2839	0,2772	0,0748
	12,58	0,2979	0,2149	0,3547	0,1326
	24,17	0,2607	0,1761	0,4000	0,1632
	31,08	0,2492	0,1638	0,4171	0,1699
	36,17	0,2423	0,1566	0,4250	0,1760
	48,00	0,2331	0,1466	0,4417	0,1786

**Tabelle 51:** Ergebnisse der experimentellen Untersuchung der autokatalysierten Reaktionskinetik der Hauptreaktion <I> bei 394,1 K.

Experiment	$t / \text{h}$	$x_{\text{HexOH}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{AC}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{HexAc}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{W}} / \text{mol/mol}$
16	0,00	0,4859	0,5124	0,0000	0,0017
	3,42	0,2877	0,2907	0,2191	0,2025
	7,50	0,2220	0,2263	0,2907	0,2610
	12,50	0,1922	0,1970	0,3190	0,2918
	24,08	0,1710	0,1767	0,3442	0,3082
	31,08	0,1654	0,1732	0,3464	0,3150
	47,58	0,1663	0,1738	0,3641	0,2958
17	0,00	0,4996	0,1695	0,3291	0,0018
	3,42	0,4558	0,1232	0,3765	0,0445
	7,50	0,4298	0,0966	0,4045	0,0691
	12,50	0,4153	0,0799	0,4244	0,0804
	24,08	0,3997	0,0609	0,4489	0,0904
	31,08	0,3947	0,0548	0,4563	0,0941
	47,58	0,3877	0,0460	0,4674	0,0988
18	0,00	0,6339	0,3642	0,0000	0,0019
	3,42	0,4826	0,2006	0,1655	0,1513
	7,50	0,4280	0,1433	0,2283	0,2003
	12,50	0,3978	0,1144	0,2570	0,2308
	24,08	0,3749	0,0894	0,2861	0,2496
	31,08	0,3705	0,0829	0,2952	0,2515
	47,58	0,3667	0,0756	0,3068	0,2509
19	0,00	0,2022	0,3545	0,4419	0,0014
	3,42	0,1349	0,2886	0,5117	0,0647
	7,50	0,1026	0,2552	0,5509	0,0913
	12,50	0,0859	0,2382	0,5722	0,1037
	24,08	0,0733	0,2260	0,5938	0,1068
	31,08	0,0695	0,2222	0,6011	0,1073
	47,58	0,0654	0,2193	0,6155	0,0998
20	0,00	0,4874	0,2981	0,2128	0,0018
	3,42	0,4175	0,1779	0,3139	0,0907
	7,50	0,3805	0,1355	0,3651	0,1188
	12,50	0,3579	0,1117	0,3921	0,1383
	24,08	0,3371	0,0880	0,4225	0,1524
	31,08	0,3320	0,0817	0,4321	0,1542
	47,58	0,3281	0,0734	0,4535	0,1450

## B.7 Heterogen katalysierte Reaktionskinetik im Rohrreaktor

Die experimentellen Ergebnisse aller heterogen katalysierten Reaktionskinetikexperimente sind in Tabelle 52 (Hauptreaktion) und Tabelle 53 (Nebenreaktionen) zu sehen. Eine zentrale Rolle innerhalb der ganzen Experimente nehmen die drei Basisfälle (Experimente 1, 2 und 3) bei verschiedenen Feedzusammensetzungen ein, die jeweils bei  $25 \text{ m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$  und  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt wurden. Sie sind Herzstück der Massenstrom-, Temperatur- und Konzentrationsstudien. Es ist anzumerken, dass die bei jedem Versuch angegebene spezifische Gemischdichte  $\rho$  anhand der Versuchstemperatur und der Zusammensetzung am Reaktorausritt berechnet wurde. Weiterhin ist für jeden einzelnen Versuch zur Hauptreaktion auch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des pseudohomogenen Modells bei Versuchstemperatur angegeben, die durch individuelle Anpassung an die jeweiligen experimentellen Daten bestimmt wurde. Die Kapazität  $c_{\text{Kat, tr}}^{\text{H}^+}$  des eingefüllten Katalysators wurde gemäß DIN 54403 [6] zu  $4,43 \text{ mmol}_{\text{H}^+}/\text{g}_{\text{Kat, tr}}$  bestimmt.

**Tabelle 52:** Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen der heterogen katalysierten Reaktionskinetik der Hauptreaktion <I> im Rohrreaktor.

	$m_{\text{Kat,tr}} /$ $g_{\text{Kat,tr}}$	$x_{\text{HexOH}} /$ $\text{mol/mol}$	$x_{\text{AC}} /$ $\text{mol/mol}$	$x_{\text{HexAc}} /$ $\text{mol/mol}$	$x_{\text{W}} /$ $\text{mol/mol}$
Experiment 1  $T = 393,3 \text{ K}$ $\dot{m} = 26,3 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7675 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,199 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,4000	0,1402	0,4535	0,0063
	4,0	0,3589	0,1010	0,4944	0,0458
	8,1	0,3362	0,0791	0,5186	0,0662
	12,2	0,3232	0,0668	0,5312	0,0788
	16,2	0,3155	0,0589	0,5399	0,0857
	24,4	0,3075	0,0517	0,5475	0,0933
	32,6	0,3043	0,0485	0,5509	0,0962
	44,9	0,3023	0,0466	0,5533	0,0979
	57,2	0,3017	0,0458	0,5539	0,0986
69,5	0,3012	0,0458	0,5536	0,0993	
Experiment 2A  $T = 393,4 \text{ K}$ $\dot{m} = 26,5 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7395 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,148 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,6052	0,2386	0,1514	0,0048
	4,0	0,5348	0,1701	0,2229	0,0721
	8,1	0,4949	0,1307	0,2648	0,1096
	12,2	0,4710	0,1073	0,2898	0,1318
	16,2	0,4560	0,0921	0,3059	0,1459
	24,4	0,4360	0,0739	0,3252	0,1649
	32,6	0,4264	0,0644	0,3350	0,1742
	44,9	0,4185	0,0565	0,3429	0,1820
	57,2	0,4142	0,0522	0,3478	0,1859
69,5	0,4126	0,0502	0,3505	0,1867	
Experiment 2B  $T = 393,3 \text{ K}$ $\dot{m} = 26,6 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7397 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,145 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,6064	0,2356	0,1537	0,0044
	4,0	0,5404	0,1710	0,2207	0,0678
	8,1	0,4996	0,1304	0,2642	0,1058
	12,2	0,4749	0,1059	0,2899	0,1292
	16,2	0,4584	0,0896	0,3071	0,1448
	24,4	0,4406	0,0715	0,3262	0,1617
	32,6	0,4311	0,0622	0,3364	0,1704
	44,9	0,4235	0,0548	0,3441	0,1777
	57,2	0,4194	0,0509	0,3482	0,1815
69,5	0,4172	0,0488	0,3502	0,1838	
Experiment 2C  $T = 393,3 \text{ K}$ $\dot{m} = 26,5 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7418 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,148 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,5793	0,2209	0,1728	0,0270
	4,0	0,5216	0,1635	0,2336	0,0813
	8,1	0,4828	0,1256	0,2736	0,1180
	12,2	0,4597	0,1028	0,2979	0,1396
	16,2	0,4457	0,0884	0,3134	0,1525
	24,4	0,4280	0,0719	0,3303	0,1698
	32,6	0,4194	0,0630	0,3400	0,1777
	44,9	0,4124	0,0560	0,3475	0,1840
	57,2	0,4089	0,0525	0,3512	0,1874
69,5	0,4073	0,0508	0,3533	0,1886	

Fortsetzung Tabelle 52

	$m_{\text{Kat,tr}} /$ $g_{\text{Kat,tr}}$	$x_{\text{HexOH}} /$ $\text{mol/mol}$	$x_{\text{AC}} /$ $\text{mol/mol}$	$x_{\text{HexAc}} /$ $\text{mol/mol}$	$x_{\text{W}} /$ $\text{mol/mol}$
Experiment 3  $T = 393,4 \text{ K}$ $\dot{m} = 26,6 \text{ g/min}$ $\rho = 0,8089 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,273 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,2179	0,1472	0,6311	0,0037
	4,0	0,1851	0,1159	0,6607	0,0384
	8,1	0,1662	0,0977	0,6806	0,0555
	12,2	0,1568	0,0883	0,6912	0,0637
	16,2	0,1514	0,0831	0,6973	0,0681
	24,4	0,1471	0,0787	0,7023	0,0719
	32,6	0,1455	0,0775	0,7028	0,0742
	44,9	0,1450	0,0770	0,7025	0,0756
	57,2	0,1449	0,0766	0,7041	0,0744
69,5	0,1446	0,0766	0,7038	0,0749	
Experiment 4  $T = 393,5 \text{ K}$ $\dot{m} = 12,7 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7671 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,206 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,3958	0,1367	0,4562	0,0113
	4,0	0,3344	0,0762	0,5206	0,0688
	8,1	0,3147	0,0569	0,5406	0,0879
	12,2	0,3075	0,0499	0,5481	0,0945
	16,1	0,3047	0,0470	0,5510	0,0973
	24,4	0,3025	0,0451	0,5527	0,0996
	32,6	0,3023	0,0448	0,5530	0,1000
	44,7	0,3022	0,0447	0,5532	0,0998
	56,9	0,3021	0,0448	0,5528	0,1003
69,1	0,3020	0,0450	0,5526	0,1003	
Experiment 5A  $T = 393,4 \text{ K}$ $\dot{m} = 19,2 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7678 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,181 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,4014	0,1411	0,4537	0,0038
	4,0	0,3510	0,0936	0,5025	0,0529
	8,1	0,3296	0,0728	0,5253	0,0723
	12,2	0,3181	0,0613	0,5381	0,0825
	16,2	0,3116	0,0558	0,5428	0,0898
	24,4	0,3050	0,0507	0,5495	0,0948
	32,6	0,3025	0,0470	0,5524	0,0981
	44,9	0,3018	0,0448	0,5564	0,0969
	57,2	0,3016	0,0450	0,5565	0,0969
69,5	0,3014	0,0451	0,5557	0,0978	
Experiment 5B  $T = 393,4 \text{ K}$ $\dot{m} = 19,4 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7673 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,189 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,4010	0,1396	0,4533	0,0061
	4,0	0,3522	0,0944	0,4997	0,0537
	8,1	0,3290	0,0712	0,5258	0,0741
	12,2	0,3171	0,0589	0,5403	0,0837
	16,1	0,3102	0,0529	0,5457	0,0912
	24,4	0,3043	0,0477	0,5506	0,0974
	32,6	0,3029	0,0458	0,5534	0,0980
	44,7	0,3019	0,0452	0,5537	0,0992
	56,9	0,3017	0,0449	0,5542	0,0993
69,1	0,3014	0,0451	0,5538	0,0996	

Fortsetzung Tabelle 52

	$m_{\text{Kat,tr}} / \text{g}_{\text{Kat,tr}}$	$x_{\text{HexOH}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{AC}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{HexAc}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{W}} / \text{mol/mol}$
Experiment 5C  $T = 393,4 \text{ K}$ $\dot{m} = 19,3 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7675 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,188 \text{ mol}/(\text{s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,3939	0,1376	0,4578	0,0107
	4,0	0,3494	0,0933	0,5042	0,0531
	8,1	0,3257	0,0700	0,5284	0,0759
	12,2	0,3140	0,0586	0,5401	0,0873
	16,1	0,3078	0,0524	0,5468	0,0930
	24,4	0,3031	0,0477	0,5517	0,0975
	32,6	0,3015	0,0463	0,5528	0,0994
	44,7	0,3011	0,0457	0,5537	0,0996
	56,9	0,3009	0,0455	0,5538	0,0999
69,1	0,3006	0,0456	0,5532	0,1006	
Experiment 6  $T = 393,2 \text{ K}$ $\dot{m} = 31,5 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7643 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,193 \text{ mol}/(\text{s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,4153	0,1410	0,4397	0,0039
	4,0	0,3781	0,1061	0,4748	0,0410
	8,1	0,3562	0,0847	0,4982	0,0609
	12,2	0,3425	0,0711	0,5127	0,0736
	16,2	0,3335	0,0623	0,5223	0,0819
	24,4	0,3235	0,0532	0,5319	0,0914
	32,6	0,3195	0,0486	0,5371	0,0948
	44,9	0,3163	0,0457	0,5400	0,0980
	57,2	0,3148	0,0444	0,5413	0,0995
69,5	0,3142	0,0441	0,5417	0,1000	
Experiment 7  $T = 393,5 \text{ K}$ $\dot{m} = 5,3 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7396 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,146 \text{ mol}/(\text{s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,6024	0,2375	0,1531	0,0070
	4,0	0,4409	0,0776	0,3183	0,1632
	8,1	0,4195	0,0569	0,3389	0,1847
	12,2	0,4128	0,0505	0,3452	0,1916
	16,1	0,4113	0,0486	0,3477	0,1924
	24,4	0,4103	0,0476	0,3488	0,1933
	32,6	0,4100	0,0475	0,3486	0,1940
	44,7	0,4098	0,0474	0,3484	0,1944
	56,9	0,4100	0,0475	0,3486	0,1940
69,1	0,4101	0,0476	0,3487	0,1937	
Experiment 8  $T = 393,5 \text{ K}$ $\dot{m} = 10,8 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7396 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,137 \text{ mol}/(\text{s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,6023	0,2388	0,1523	0,0065
	4,0	0,4851	0,1212	0,2739	0,1198
	8,1	0,4470	0,0833	0,3132	0,1565
	12,2	0,4307	0,0672	0,3296	0,1725
	16,1	0,4226	0,0590	0,3384	0,1800
	24,4	0,4155	0,0518	0,3461	0,1867
	32,6	0,4125	0,0493	0,3485	0,1898
	44,7	0,4111	0,0480	0,3494	0,1914
	56,9	0,4112	0,0479	0,3502	0,1908
69,1	0,4100	0,0476	0,3491	0,1933	

Fortsetzung Tabelle 52

	$m_{\text{Kat,tr}} /$ $g_{\text{Kat,tr}}$	$x_{\text{HexOH}} /$ $\text{mol/mol}$	$x_{\text{AC}} /$ $\text{mol/mol}$	$x_{\text{HexAc}} /$ $\text{mol/mol}$	$x_{\text{W}} /$ $\text{mol/mol}$
Experiment 9  $T = 393,4 \text{ K}$ $\dot{m} = 16,1 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7396 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,136 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,6036	0,2382	0,1523	0,0058
	4,0	0,5108	0,1468	0,2468	0,0955
	8,1	0,4698	0,1053	0,2901	0,1348
	12,2	0,4484	0,0845	0,3115	0,1557
	16,1	0,4354	0,0717	0,3246	0,1683
	24,4	0,4220	0,0591	0,3372	0,1817
	32,6	0,4172	0,0532	0,3448	0,1848
	44,7	0,4130	0,0500	0,3475	0,1894
	56,9	0,4123	0,0484	0,3496	0,1898
69,1	0,4106	0,0477	0,3492	0,1925	
Experiment 10  $T = 393,3 \text{ K}$ $\dot{m} = 21,4 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7395 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,135 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,6047	0,2395	0,1511	0,0046
	4,0	0,5291	0,1656	0,2268	0,0785
	8,1	0,4874	0,1238	0,2700	0,1189
	12,2	0,4634	0,0999	0,2948	0,1420
	16,1	0,4468	0,0843	0,3102	0,1587
	24,4	0,4306	0,0674	0,3284	0,1736
	32,6	0,4216	0,0591	0,3366	0,1826
	44,7	0,4153	0,0528	0,3430	0,1890
	56,9	0,4128	0,0502	0,3461	0,1909
69,1	0,4115	0,0490	0,3475	0,1919	
Experiment 11  $T = 393,3 \text{ K}$ $\dot{m} = 31,9 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7393 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,143 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,6031	0,2393	0,1521	0,0056
	4,0	0,5434	0,1817	0,2102	0,0647
	8,1	0,5071	0,1451	0,2475	0,1003
	12,2	0,4829	0,1203	0,2735	0,1233
	16,1	0,4649	0,1025	0,2920	0,1406
	24,4	0,4448	0,0824	0,3128	0,1600
	32,6	0,4329	0,0707	0,3247	0,1717
	44,7	0,4233	0,0612	0,3349	0,1807
	56,9	0,4176	0,0559	0,3400	0,1864
69,1	0,4139	0,0528	0,3430	0,1904	
Experiment 12  $T = 393,5 \text{ K}$ $\dot{m} = 10,7 \text{ g/min}$ $\rho = 0,8084 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,334 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,2099	0,1388	0,6359	0,0154
	4,0	0,1618	0,0908	0,6881	0,0593
	8,1	0,1503	0,0795	0,6991	0,0711
	12,2	0,1474	0,0767	0,7026	0,0733
	16,1	0,1466	0,0760	0,7024	0,0750
	24,4	0,1462	0,0757	0,7029	0,0752
	32,6	0,1461	0,0757	0,7026	0,0756
	44,7	0,1462	0,0759	0,7023	0,0756
	56,9	0,1461	0,0759	0,7024	0,0756
69,1	0,1459	0,0759	0,7024	0,0758	

Fortsetzung Tabelle 52

	$m_{\text{Kat,tr}} / \text{g}_{\text{Kat,tr}}$	$x_{\text{HexOH}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{AC}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{HexAc}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{W}} / \text{mol/mol}$
Experiment 13  $T = 393,4 \text{ K}$ $\dot{m} = 15,9 \text{ g/min}$ $\rho = 0,8084 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,319 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,2110	0,1388	0,6361	0,0140
	4,0	0,1692	0,0982	0,6798	0,0529
	8,1	0,1554	0,0846	0,6943	0,0656
	12,2	0,1504	0,0797	0,6982	0,0717
	16,1	0,1479	0,0772	0,7011	0,0737
	24,4	0,1466	0,0758	0,7031	0,0746
	32,6	0,1463	0,0755	0,7031	0,0751
	44,7	0,1462	0,0754	0,7032	0,0751
	56,9	0,1463	0,0756	0,7030	0,0752
69,1	0,1462	0,0757	0,7024	0,0757	
Experiment 14  $T = 333,0 \text{ K}$ $\dot{m} = 28,2 \text{ g/min}$ $\rho = 0,8131 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,011 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,4147	0,1407	0,4400	0,0047
	4,0	0,4099	0,1367	0,4422	0,0112
	8,1	0,4076	0,1342	0,4462	0,0120
	12,2	0,4044	0,1313	0,4488	0,0155
	16,2	0,4019	0,1288	0,4520	0,0174
	24,4	0,3969	0,1241	0,4571	0,0219
	32,6	0,3918	0,1195	0,4608	0,0280
	44,9	0,3858	0,1132	0,4679	0,0332
	57,2	0,3793	0,1074	0,4733	0,0401
69,5	0,3738	0,1024	0,4781	0,0457	
Experiment 15  $T = 373,3 \text{ K}$ $\dot{m} = 26,9 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7841 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,089 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,4141	0,1406	0,4399	0,0054
	4,0	0,3898	0,1180	0,4618	0,0304
	8,1	0,3734	0,1021	0,4787	0,0459
	12,2	0,3619	0,0900	0,4927	0,0554
	16,2	0,3521	0,0806	0,5026	0,0646
	24,4	0,3394	0,0681	0,5165	0,0760
	32,6	0,3326	0,0608	0,5247	0,0819
	44,9	0,3250	0,0543	0,5309	0,0898
	57,2	0,3214	0,0502	0,5361	0,0924
69,5	0,3189	0,0480	0,5380	0,0951	
Experiment 16  $T = 353,2 \text{ K}$ $\dot{m} = 27,8 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7706 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,027 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,5918	0,2329	0,1609	0,0144
	4,0	0,5761	0,2185	0,1756	0,0299
	8,1	0,5630	0,2055	0,1893	0,0422
	12,2	0,5523	0,1943	0,2014	0,0519
	16,2	0,5414	0,1834	0,2131	0,0622
	24,4	0,5231	0,1655	0,2317	0,0797
	32,6	0,5084	0,1505	0,2475	0,0936
	44,9	0,4903	0,1331	0,2662	0,1103
	57,2	0,4773	0,1201	0,2800	0,1227
69,5	0,4678	0,1105	0,2895	0,1322	

Fortsetzung Tabelle 52

	$m_{\text{Kat,tr}} / \text{g}_{\text{Kat,tr}}$	$x_{\text{HexOH}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{AC}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{HexAc}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{W}} / \text{mol/mol}$
Experiment 17  $T = 373,3 \text{ K}$ $\dot{m} = 27,4 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7584 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,067 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,5928	0,2332	0,1605	0,0135
	4,0	0,5592	0,2005	0,1948	0,0454
	8,1	0,5318	0,1735	0,2231	0,0716
	12,2	0,5109	0,1531	0,2445	0,0915
	16,2	0,4945	0,1368	0,2625	0,1062
	24,4	0,4712	0,1138	0,2866	0,1284
	32,6	0,4566	0,0989	0,3017	0,1428
	44,9	0,4414	0,0845	0,3173	0,1567
	57,2	0,4327	0,0754	0,3272	0,1647
69,5	0,4254	0,0693	0,3332	0,1722	
Experiment 18  $T = 353,3 \text{ K}$ $\dot{m} = 27,7 \text{ g/min}$ $\rho = 0,8447 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,052 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,2368	0,1462	0,6128	0,0042
	4,0	0,2274	0,1373	0,6212	0,0141
	8,1	0,2188	0,1290	0,6306	0,0216
	12,2	0,2115	0,1213	0,6388	0,0284
	16,2	0,2048	0,1152	0,6433	0,0367
	24,4	0,1952	0,1057	0,6534	0,0458
	32,6	0,1887	0,0994	0,6598	0,0521
	44,9	0,1808	0,0921	0,6658	0,0613
	57,2	0,1766	0,0876	0,6737	0,0621
69,5	0,1718	0,0833	0,6755	0,0695	
Experiment 19  $T = 373,3 \text{ K}$ $\dot{m} = 26,7 \text{ g/min}$ $\rho = 0,8285 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,137 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,2169	0,1378	0,6332	0,0121
	4,0	0,1994	0,1209	0,6509	0,0288
	8,1	0,1863	0,1083	0,6665	0,0390
	12,2	0,1769	0,0990	0,6751	0,0490
	16,1	0,1696	0,0922	0,6817	0,0565
	24,4	0,1617	0,0840	0,6905	0,0638
	32,6	0,1575	0,0797	0,6948	0,0680
	44,7	0,1546	0,0771	0,6979	0,0704
	56,9	0,1531	0,0753	0,6998	0,0718
69,1	0,1519	0,0746	0,6999	0,0736	
Experiment 20  $T = 393,4 \text{ K}$ $\dot{m} = 27,7 \text{ g/min}$ $\rho = 0,8390 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,326 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,0986	0,1899	0,6988	0,0128
	4,0	0,0792	0,1708	0,7198	0,0302
	8,1	0,0678	0,1597	0,7322	0,0403
	12,2	0,0620	0,1542	0,7374	0,0463
	16,1	0,0586	0,1512	0,7404	0,0498
	24,4	0,0562	0,1486	0,7430	0,0522
	32,6	0,0556	0,1482	0,7456	0,0505
	44,7	0,0553	0,1479	0,7456	0,0512
	56,9	0,0557	0,1477	0,7449	0,0517
69,1	0,0552	0,1480	0,7456	0,0512	

Fortsetzung Tabelle 52

	$m_{\text{Kat,tr}} / \text{g}_{\text{Kat,tr}}$	$x_{\text{HexOH}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{AC}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{HexAc}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{W}} / \text{mol/mol}$
Experiment 21  $T = 393,4 \text{ K}$ $\dot{m} = 26,6 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7915 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,237 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,3031	0,1552	0,5373	0,0043
	4,0	0,2625	0,1166	0,5754	0,0455
	8,1	0,2395	0,0942	0,6001	0,0663
	12,2	0,2273	0,0823	0,6132	0,0772
	16,2	0,2203	0,0751	0,6208	0,0837
	24,4	0,2135	0,0688	0,6283	0,0895
	32,6	0,2112	0,0664	0,6297	0,0926
	44,9	0,2097	0,0652	0,6313	0,0938
	57,2	0,2095	0,0646	0,6320	0,0939
69,5	0,2093	0,0648	0,6318	0,0942	
Experiment 22  $T = 393,4 \text{ K}$ $\dot{m} = 26,6 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7299 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,154 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,4994	0,0485	0,4443	0,0078
	4,0	0,4859	0,0351	0,4589	0,0201
	8,1	0,4764	0,0265	0,4678	0,0293
	12,2	0,4702	0,0218	0,4729	0,0350
	16,1	0,4668	0,0182	0,4772	0,0378
	24,4	0,4624	0,0150	0,4803	0,0422
	32,6	0,4618	0,0135	0,4812	0,0436
	44,7	0,4600	0,0129	0,4828	0,0443
	56,9	0,4588	0,0129	0,4829	0,0455
69,1	0,4585	0,0129	0,4831	0,0455	
Experiment 23  $T = 393,4 \text{ K}$ $\dot{m} = 27,1 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7807 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,187 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,4193	0,2454	0,3302	0,0051
	4,0	0,3572	0,1841	0,3947	0,0640
	8,1	0,3190	0,1480	0,4345	0,0985
	12,2	0,2986	0,1266	0,4562	0,1187
	16,2	0,2855	0,1139	0,4699	0,1308
	24,4	0,2708	0,0994	0,4851	0,1448
	32,6	0,2634	0,0927	0,4920	0,1519
	44,9	0,2581	0,0868	0,4987	0,1563
	57,2	0,2555	0,0845	0,5007	0,1593
69,5	0,2540	0,0828	0,5027	0,1606	
Experiment 24  $T = 393,3 \text{ K}$ $\dot{m} = 26,5 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7438 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,168 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,5182	0,1483	0,3284	0,0051
	4,0	0,4729	0,1056	0,3720	0,0495
	8,1	0,4472	0,0797	0,4003	0,0728
	12,2	0,4311	0,0645	0,4163	0,0881
	16,2	0,4206	0,0547	0,4263	0,0984
	24,4	0,4106	0,0445	0,4377	0,1072
	32,6	0,4058	0,0402	0,4422	0,1118
	44,9	0,4028	0,0374	0,4455	0,1144
	57,2	0,4013	0,0363	0,4462	0,1162
69,5	0,4008	0,0357	0,4468	0,1166	

Fortsetzung Tabelle 52

	$m_{\text{Kat,tr}} /$ $\text{g}_{\text{Kat,tr}}$	$x_{\text{HexOH}} /$ $\text{mol/mol}$	$x_{\text{AC}} /$ $\text{mol/mol}$	$x_{\text{HexAc}} /$ $\text{mol/mol}$	$x_{\text{W}} /$ $\text{mol/mol}$
Experiment 25  $T = 393,4 \text{ K}$ $\dot{m} = 26,8 \text{ g/min}$ $\rho = 0,8000 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,184 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,3955	0,3436	0,2505	0,0104
	4,0	0,3140	0,2631	0,3362	0,0866
	8,1	0,2730	0,2224	0,3785	0,1261
	12,2	0,2486	0,1985	0,4032	0,1497
	16,1	0,2325	0,1825	0,4195	0,1655
	24,4	0,2137	0,1634	0,4393	0,1836
	32,6	0,2037	0,1534	0,4493	0,1936
	44,7	0,1949	0,1448	0,4589	0,2014
	56,9	0,1910	0,1400	0,4642	0,2048
69,1	0,1878	0,1372	0,4666	0,2084	
Experiment 26  $T = 393,4 \text{ K}$ $\dot{m} = 26,6 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7617 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,165 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,5119	0,2494	0,2328	0,0058
	4,0	0,4441	0,1819	0,3038	0,0702
	8,1	0,4036	0,1422	0,3456	0,1087
	12,2	0,3799	0,1188	0,3706	0,1307
	16,2	0,3654	0,1046	0,3854	0,1446
	24,4	0,3483	0,0880	0,4029	0,1608
	32,6	0,3402	0,0796	0,4125	0,1677
	44,9	0,3332	0,0730	0,4189	0,1749
	57,2	0,3296	0,0694	0,4229	0,1781
69,5	0,3274	0,0674	0,4256	0,1796	
Experiment 27  $T = 393,4 \text{ K}$ $\dot{m} = 26,3 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7217 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,146 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,6159	0,1437	0,2345	0,0059
	4,0	0,5713	0,1009	0,2790	0,0489
	8,1	0,5453	0,0751	0,3064	0,0731
	12,2	0,5284	0,0590	0,3231	0,0894
	16,2	0,5180	0,0486	0,3348	0,0986
	24,4	0,5065	0,0373	0,3468	0,1094
	32,6	0,5009	0,0322	0,3519	0,1150
	44,9	0,4973	0,0286	0,3563	0,1178
	57,2	0,4956	0,0269	0,3577	0,1198
69,5	0,4952	0,0265	0,3584	0,1199	
Experiment 28  $T = 393,4 \text{ K}$ $\dot{m} = 26,6 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7465 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,157 \text{ mol/(s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,5642	0,2240	0,2069	0,0049
	4,0	0,5005	0,1625	0,2711	0,0658
	8,1	0,4611	0,1230	0,3125	0,1034
	12,2	0,4383	0,1015	0,3361	0,1241
	16,2	0,4235	0,0869	0,3515	0,1381
	24,4	0,4071	0,0707	0,3679	0,1543
	32,6	0,3993	0,0630	0,3768	0,1608
	44,9	0,3927	0,0563	0,3840	0,1671
	57,2	0,3895	0,0532	0,3875	0,1697
69,5	0,3878	0,0517	0,3890	0,1716	

Fortsetzung Tabelle 52

	$m_{\text{Kat,tr}} / \text{g}_{\text{Kat,tr}}$	$x_{\text{HexOH}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{AC}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{HexAc}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{W}} / \text{mol/mol}$
Experiment 29  $T = 393,4 \text{ K}$ $\dot{m} = 26,6 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7601 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,141 \text{ mol}/(\text{s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,5944	0,3481	0,0504	0,0071
	4,0	0,5014	0,2560	0,1469	0,0957
	8,1	0,4494	0,2045	0,2013	0,1447
	12,2	0,4176	0,1747	0,2337	0,1739
	16,2	0,3973	0,1525	0,2559	0,1942
	24,4	0,3720	0,1280	0,2818	0,2182
	32,6	0,3585	0,1136	0,2975	0,2303
	44,9	0,3458	0,1016	0,3109	0,2417
	57,2	0,3384	0,0939	0,3195	0,2482
69,5	0,3302	0,0884	0,3217	0,2597	
Experiment 30  $T = 393,4 \text{ K}$ $\dot{m} = 26,6 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7212 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,128 \text{ mol}/(\text{s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,6925	0,2407	0,0580	0,0089
	4,0	0,6245	0,1729	0,1294	0,0731
	8,1	0,5835	0,1312	0,1736	0,1117
	12,2	0,5573	0,1055	0,2004	0,1369
	16,2	0,5386	0,0874	0,2197	0,1544
	24,4	0,5193	0,0681	0,2398	0,1728
	32,6	0,5081	0,0568	0,2519	0,1832
	44,9	0,4965	0,0484	0,2599	0,1952
	57,2	0,4928	0,0425	0,2666	0,1981
69,5	0,4901	0,0394	0,2699	0,2006	
Experiment 31A  $T = 373,6 \text{ K}$ $\dot{m} = 3,6 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7922 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,075 \text{ mol}/(\text{s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,4992	0,2912	0,2041	0,0055
	4,0	0,3420	0,1365	0,3681	0,1533
	8,1	0,3143	0,1094	0,3962	0,1802
	12,2	0,3030	0,0978	0,4095	0,1897
	16,2	0,2967	0,0923	0,4141	0,1969
	24,4	0,2919	0,0872	0,4206	0,2003
	32,6	0,2902	0,0852	0,4228	0,2018
	44,9	0,2890	0,0843	0,4235	0,2032
	57,2	0,2890	0,0838	0,4243	0,2029
69,5	0,2885	0,0837	0,4238	0,2040	
Experiment 31B  $T = 373,3 \text{ K}$ $\dot{m} = 3,5 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7917 \text{ g/cm}^3$  $k_{f,I}^{\text{PH}}(T) = 0,071 \text{ mol}/(\text{s mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,4978	0,2894	0,2041	0,0087
	4,0	0,3460	0,1395	0,3629	0,1516
	8,1	0,3140	0,1078	0,3960	0,1823
	12,2	0,3015	0,0958	0,4086	0,1942
	16,2	0,2967	0,0906	0,4145	0,1982
	24,4	0,2921	0,0857	0,4202	0,2020
	32,6	0,2904	0,0838	0,4224	0,2034
	44,9	0,2894	0,0833	0,4230	0,2043
	57,2	0,2893	0,0830	0,4232	0,2044
69,5	0,2895	0,0827	0,4239	0,2039	

**Tabelle 53:** Daten zur heterogen katalysierten Reaktionskinetik der Nebenreaktionen <II> bis <IV> im Rohrreaktor.

	$m_{\text{Kat,tr}} /$ $g_{\text{Kat,tr}}$	$x_{\text{HexOH}} /$ mol/mol	$x_{\text{AC}} /$ mol/mol	$x_{\text{HexAc}} /$ mol/mol	$x_{\text{W}} /$ mol/mol	$x_{\text{HEN}} /$ mol/mol	$x_{\text{DHE}} /$ mol/mol
Experiment 32  $T = 393,4 \text{ K}$ $\dot{m} = 26,7 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7786 \text{ g/cm}^3$	0,0	0,0050	0,0040	0,9849	0,0033	0,0000	0,0028
	4,0	0,0052	0,0051	0,9799	0,0033	0,0037	0,0028
	8,1	0,0052	0,0061	0,9786	0,0028	0,0045	0,0028
	12,2	0,0047	0,0072	0,9763	0,0032	0,0058	0,0029
	16,1	0,0047	0,0084	0,9739	0,0032	0,0070	0,0029
	24,4	0,0045	0,0112	0,9685	0,0032	0,0098	0,0029
	32,6	0,0050	0,0141	0,9622	0,0031	0,0125	0,0030
	44,7	0,0048	0,0169	0,9570	0,0031	0,0152	0,0031
	56,9	0,0046	0,0190	0,9531	0,0031	0,0170	0,0031
69,1	0,0043	0,0221	0,9478	0,0031	0,0196	0,0031	
Experiment 33  $T = 403,3 \text{ K}$ $\dot{m} = 26,4 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7685 \text{ g/cm}^3$	0,0	0,0028	0,0000	0,9937	0,0008	0,0000	0,0027
	4,0	0,0030	0,0045	0,9854	0,0008	0,0035	0,0028
	8,1	0,0029	0,0059	0,9823	0,0008	0,0054	0,0028
	12,2	0,0029	0,0080	0,9782	0,0008	0,0074	0,0028
	16,1	0,0029	0,0103	0,9736	0,0008	0,0097	0,0028
	24,4	0,0027	0,0144	0,9652	0,0008	0,0140	0,0029
	32,6	0,0026	0,0183	0,9577	0,0008	0,0177	0,0028
	44,7	0,0026	0,0243	0,9477	0,0008	0,0218	0,0028
	56,9	0,0027	0,0286	0,9393	0,0008	0,0258	0,0029
69,1	0,0033	0,0358	0,9262	0,0008	0,0310	0,0029	
Experiment 34  $T = 393,4 \text{ K}$ $\dot{m} = 26,1 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7405 \text{ g/cm}^3$	0,0	0,9955	0,0000	0,0006	0,0035	0,0000	0,0004
	4,0	0,9939	0,0000	0,0009	0,0045	0,0000	0,0007
	8,1	0,9908	0,0000	0,0010	0,0056	0,0017	0,0009
	12,2	0,9889	0,0000	0,0006	0,0069	0,0024	0,0013
	16,1	0,9877	0,0000	0,0013	0,0071	0,0024	0,0016
	24,4	0,9858	0,0000	0,0006	0,0086	0,0026	0,0023
	32,6	0,9843	0,0000	0,0009	0,0090	0,0029	0,0029
	44,7	0,9798	0,0000	0,0008	0,0122	0,0034	0,0038
	56,9	0,9769	0,0000	0,0006	0,0142	0,0037	0,0046
69,1	0,9721	0,0000	0,0007	0,0179	0,0040	0,0053	
Experiment 35  $T = 403,3 \text{ K}$ $\dot{m} = 25,3 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7320 \text{ g/cm}^3$	0,0	0,9960	0,0000	0,0002	0,0035	0,0000	0,0003
	4,0	0,9943	0,0000	0,0003	0,0046	0,0000	0,0008
	8,1	0,9853	0,0000	0,0004	0,0101	0,0027	0,0016
	12,2	0,9860	0,0000	0,0007	0,0083	0,0028	0,0022
	16,2	0,9834	0,0000	0,0004	0,0096	0,0036	0,0030
	24,4	0,9781	0,0000	0,0005	0,0129	0,0042	0,0043
	32,6	0,9732	0,0000	0,0010	0,0152	0,0050	0,0056
	44,9	0,9667	0,0000	0,0005	0,0198	0,0058	0,0072
	57,2	0,9617	0,0000	0,0005	0,0221	0,0068	0,0089
69,5	0,9560	0,0000	0,0005	0,0259	0,0072	0,0104	

# C Ergänzungen zur Modellierung und Modellparameter

## C.1 NRTL-Modell

Aus dem NRTL-Modell [137] der Gibbsschen Exzessenthalpie  $G^E$  ergibt sich folgender Zusammenhang zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  in einer Mischung aus  $N$  Komponenten:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{j=1}^N x_j G_{ji}} + \sum_{j=1}^N \left( \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \cdot \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj} \tau_{kj}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \right) \right) \quad (55)$$

mit

$$G_{ij} = \exp(\alpha_{ij} \tau_{ij}) . \quad (56)$$

Der NRTL-Parameter  $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$  wird in dieser Arbeit als Funktion der Temperatur beschrieben

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T/\text{K}} , \quad (57)$$

während der NRTL-Parameter  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  temperaturunabhängig verwendet wird. Damit hat das Modell in der hier verwendeten Form fünf Parameter pro Binärsystem.

Die in dieser Arbeit verwendeten Parameter zur Berechnung von Dampf-Flüssigkeit- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten sind in den Tabellen 54 bis 56 angegeben. Die Tabellen 54 und 55 enthalten NRTL-Parametersätze für die getrennte Beschreibung von Dampf-Flüssigkeit- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten der Hauptkomponenten Wasser + Essigsäure + Hexanol + Hexylacetat. In Tabelle 56 sind darüber hinaus alle weiteren Wechselwirkungsparameter angegeben, die bei Berücksichtigung von Hexen und Dihexylether als zusätzliche Komponenten benötigt werden. Diese Parameter werden sowohl für Dampf-Flüssigkeit- als auch Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsberechnungen verwendet.

**Tabelle 54:** NRTL-Parameter zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichts im System Wasser + Essigsäure + Hexanol + Hexylacetat (\* bedeutet Fit an Experimente dieser Arbeit).

Komp. $i$	W	W	W	AC	AC	HexOH
Komp. $j$	AC	HexOH	HexAc	HexOH	HexAc	HexAc
$a_{ij}$	0,2652	-0,1522	-1,7481	0,1848	-4,3047	2,6355
$a_{ji}$	-0,0713	-3,1777	-1,3148	-0,6778	4,2800	-3,2599
$b_{ij}$	354,22	1945,1	3545,6	714,13	1871,7	-839,81
$b_{ji}$	-36,720	1381,3	998,70	-192,44	-1616,7	1225,9
$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$	0,4158	0,3323	0,2	0,3	0,3	0,3
Quelle	[48]	Fit LLE*			Fit VLE*	

**Tabelle 55:** NRTL-Parameter zur Beschreibung des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts im System Wasser + Essigsäure + Hexanol + Hexylacetat (\* bedeutet Fit an Experimente dieser Arbeit).

Komp. $i$	W	W	W	AC	AC	HexOH
Komp. $j$	AC	HexOH	HexAc	HexOH	HexAc	HexAc
$a_{ij}$	2,1656	-0,1522	-1,7481	-2,8409	-2,9897	2,6355
$a_{ji}$	-1,1818	-3,1777	-1,3148	0,8255	5,8822	-3,2599
$b_{ij}$	-174,40	1945,1	3545,6	1091,8	801,34	-839,81
$b_{ji}$	236,42	1381,3	998,70	-351,26	-1264,5	1225,9
$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$	0,3	0,3323	0,2	0,2	0,2	0,3
Quelle	Fit LLE*					Fit VLE*

**Tabelle 56:** NRTL-Parameter von Hexen und Dihexylether im System Wasser + Essigsäure + Hexanol + Hexylacetat (Anwendung für VLE und LLE).

$i$	HEN	HEN	HEN	HEN	HEN	W	AC	HexOH	HexAc
$j$	W	AC	HexOH	HexAc	DHE	DHE	DHE	DHE	DHE
$a_{ij}$	0,0000	5,0132	0,0000	0,0000	-2,1637	10,628	1,8193	1,4350	1,1840
$a_{ji}$	0,0000	0,6352	0,0000	0,0000	3,1515	0,7841	-0,4314	-2,1184	-0,7847
$b_{ij}$	1432,8	-1392,4	729,29	243,12	300,09	-415,01	231,69	-305,98	-63,285
$b_{ji}$	2843,9	144,91	-91,629	-134,67	-493,17	758,67	180,03	950,50	17,694
$\alpha_{ij}$	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3
Quelle	Fit UNIFAC (Dortmund) [47], diese Arbeit								

## C.2 Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht assoziierender Stoffe

Bei Karbonsäuren, wie der Essigsäure, assoziieren die Moleküle in der Gasphase, was zu Abweichungen vom idealen Verhalten führt. Die chemische Theorie [46], mit der diese Nichtidealität modelliert werden kann, geht von der Annahme aus, dass die Assoziation so stark ist, dass sie mit einer chemischen Reaktion vergleichbar ist. Dabei reagieren gemäß Reaktion (VI) zwei Essigsäure-Monomere  $AC_M$  zu einem Dimer  $AC_D$ . Die Bildung von höheren Assoziaten wird vernachlässigt. Die Assoziation in der Flüssigphase und die dadurch bedingte Nichtidealität wird nicht extra modelliert, sondern über das  $G^E$ -Modell erfasst.



Die Dimerisierung in der Gasphase führt also zur Bildung der neuen Spezies  $AC_D$ , was gleichzeitig eine Reduzierung der Molzahl des Monomers  $AC_M$  bewirkt. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, bei der Beschreibung des Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichts zwischen einer „wahren“ und einer „pauschalen“ ( $\sim$ ) Betrachtungsweise zu unterscheiden. Entweder werden die Phasengleichgewichtsbedingungen für alle wahren Spezies (W,  $AC_M$ ,  $AC_D$ , HexOH, HexAc) formuliert (siehe Gleichung (14)) oder entsprechend für die pauschalen Komponenten (W, AC, HexOH, HexAc):

$$\tilde{p}_i^S(T) \cdot \tilde{\varphi}_i^{S,\text{rein}}(T) \cdot x_i \cdot \gamma_i(T, \underline{x}) = p \cdot \tilde{y}_i \cdot \tilde{\varphi}_i(T, p, \underline{y}) \quad (58)$$

Da die Assoziation in der Flüssigphase nicht gesondert modelliert wird, braucht für die Molanteile  $x_i$  und Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  nicht zwischen pauschaler und wahrer Betrachtung differenziert zu werden.

Aufgabe ist es nun, eine zweckmäßige Formulierung des Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichts herzuleiten, die auf den messtechnisch zugänglichen, also den pauschalen Größen beruht, jedoch die wahre Speziesverteilung infolge der Dimerisierungsreaktion (VI) berücksichtigt. Demnach muss insbesondere ein Ausdruck zur Berechnung der pauschalen Fugazitätskoeffizienten hergeleitet werden. Ausgangspunkt ist das Theorem von Prigogine [131], nach dem in einer im Gleichgewicht befindlichen Phase das pauschale chemische Potenzial der assoziierenden Komponente identisch mit dem wahren chemischen Potenzial des Monomers ist. Für die Essigsäure formuliert ergibt sich:

$$\tilde{\mu}_{AC} = \mu_{AC_M} \quad (59)$$

Wird das chemische Potenzial in der Gasphase gemäß Gleichung (12) sowohl in wahren Größen für das Monomer  $AC_M$  als auch mit pauschalen Größen für die pauschale Essigsäure formuliert und dies in Gleichung (59) eingesetzt, so ergibt sich unmittelbar der gesuchte Zusammenhang:

$$\tilde{y}_{AC} \cdot \tilde{\varphi}_{AC} = y_{AC_M} \cdot \varphi_{AC_M} \quad (60)$$

Unter Berücksichtigung, dass aufgrund des Betriebsdrucks von maximal 1 bar das Verhalten der wahren Komponenten als ideal angesehen werden kann ( $\varphi_{AC_M} = 1$ ), vereinfacht sich Gleichung (60) weiter:

$$\tilde{\varphi}_{AC} = \frac{y_{AC_M}}{\tilde{y}_{AC}} \quad (61)$$

Der Übergang auf die reine siedende Essigsäure ( $\tilde{y}_{AC} = 1$ ) liefert:

$$\tilde{\varphi}_{AC}^{S,\text{rein}} = y_{AC_M}^{S,\text{rein}} \quad (62)$$

Hierin ist  $y_{AC_M}^{S,\text{rein}}$  die Gleichgewichtskonzentration des Monomers  $AC_M$  im dampfförmigen, siedenden Reinstoff bei der Temperatur  $T$ .

Einsetzen von Gleichung (61) und (62) in (58) liefert die Arbeitsgleichung für das Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht der in der Gasphase assoziierenden Essigsäure:

$$\tilde{p}_{AC}^S \cdot y_{AC_M}^{S,\text{rein}} \cdot x_{AC} \cdot \gamma_{AC} = p \cdot y_{AC_M} \quad (63)$$

Entsprechend ergibt sich für die nicht assoziierenden Komponenten:

$$p_i^S \cdot x_i \cdot \gamma_i = p \cdot y_i \quad \text{für } i = W, \text{HexOH}, \text{HexAc} \quad (64)$$

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass auch für nicht assoziierende Komponenten aufgrund der durch die Dimerisierung veränderten Gesamtmolzahl der pauschale Molanteil  $\tilde{y}_i$  vom wahren Molanteil  $y_i$  verschieden ist.

Messtechnisch zugänglich und damit verfahrenstechnisch relevant sind die pauschalen Molanteile. Daher ergibt sich die Notwendigkeit eines Zusammenhangs zwischen der pauschalen und der wahren Zusammensetzung in der Gasphase, um mit den Gleichgewichtsbeziehungen (Gleichungen (63) und (64)) arbeiten zu können. Dieser Zusammenhang lässt sich aus der Kombination von wahren und pauschalen Mengenbilanzen, zugehörigen Schließbedingungen und der Kenntnis des Assoziationsgleichgewichts der Essigsäure in der Gasphase berechnen. Entsprechend der Stöchiometrie von Reaktion (VI) ergibt sich:

$$\frac{y_{AC_D}}{y_{AC_M}^2} \cdot \frac{p^\ominus}{p} = K_D, \quad (65)$$

wobei die Dimerisierungs-Gleichgewichtskonstante  $K_D$  als temperaturabhängige Funk-

tion beschrieben wird:

$$\ln K_D = a_{AC} + \frac{b_{AC}}{T/K} \quad \text{für } p^\ominus = 1 \text{ bar.} \quad (66)$$

Die Parameter  $a_{AC} = -17,375$  und  $b_{AC} = 7290,0$  zur Beschreibung des Assoziationsgleichgewichts der Essigsäure sind der Literatur entnommen [46].

### C.3 Reaktionsgleichgewicht

Die Berechnung der Reaktionsgleichgewichtskonstante  $K_a(T)$  kann gemäß den Gleichungen (18) und (19) allein auf der Grundlage thermodynamischer Daten erfolgen. Das dazu notwendige chemische Potenzial  $\mu_i^{\text{rein,liq}}(T)$  der reinen Komponente  $i$  bei der Temperatur  $T$  in der Flüssigphase berechnet sich über

$$\mu_i^{\text{rein,liq}}(T) = h_i^{\text{rein,liq}}(T) - T \cdot s_i^{\text{rein,liq}}(T) \quad (67)$$

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

$$h_i^{\text{rein,liq}}(T) = h_i^{\text{rein,liq}}(T^\ominus) + \int_{T^\ominus}^T c_{p,i}^{\text{liq}}(T) dt \quad \text{mit } h_i^{\text{rein,liq}}(T^\ominus) = \Delta_R h_i^{\ominus,\text{liq}} \quad (68)$$

$$s_i^{\text{rein,liq}}(T) = s_i^{\text{rein,liq}}(T^\ominus) + \int_{T^\ominus}^T \frac{c_{p,i}^{\text{liq}}(T)}{T} dt \quad \text{mit } s_i^{\text{rein,liq}}(T^\ominus) = s_i^{\ominus,\text{rein,liq}} \quad (69)$$

Die Daten zur Standardbildungsenthalpie  $\Delta_R h_i^{\ominus,\text{liq}}$  und der Standardentropie  $s_i^{\ominus,\text{rein,liq}}$  wurden für flüssiges Wasser, Essigsäure und Hexanol direkt aus der Literatur [127] entnommen und im Fall von Hexylacetat mangels Messdaten über eine Korrelation [37] abgeschätzt. Die entsprechenden Zahlenwerte sind in Tabelle 57 zusammengefasst.

**Tabelle 57:** Thermodynamische Standarddaten [37, 127].

	Wasser	Essigsäure	Hexanol	Hexylacetat
$\Delta_R h_i^{\ominus,\text{liq}} / (\text{kJ/mol})$	-285,8	-484,5	-377,5	-581,5
$s_i^{\ominus,\text{rein,liq}} / (\text{J}/(\text{mol K}))$	70,0	159,8	287,4	399,7

## C.4 Berechnung des adsorbiertes Volumens

Unter der Annahme, dass der Katalysator bei der Flüssigkeitsaufnahme isotrop quillt, das heißt unter der Annahme, dass sich das Katalysatorschüttungsvolumen beim Quellvorgang im gleichen Verhältnis wie das Volumen einer einzelnen Katalysatorkugel ändert, kann das adsorbierte Volumen pro Katalysatormasse und damit Masse und Stoffmenge aus der experimentellen Quellungsinformation berechnet werden. Ausgangspunkt der Berechnung ist die Volumenbilanz einer mit Komponente  $i$  gequollenen Katalysatorkugel:

$$V_{\text{Kat-Kugel,Quell},i} = V_{\text{Polymer in Kat-Kugel}} + V_{i \text{ in Kat-Kugel}}^{\text{ads}} \quad (70)$$

Bezieht man alle Größen dieser Gleichung auf die Masse einer trockenen Katalysatorkugel  $m_{\text{Kat-Kugel,tr}}$  und erweitert den  $V_{\text{Kat-Kugel,Quell},i}$ -Term mit  $V_{\text{Kat-Kugel,tr}}$ , so folgt aus Gleichung (70)

$$\frac{V_{i \text{ in Kat-Kugel}}^{\text{ads}}}{m_{\text{Kat-Kugel,tr}}} = \frac{V_{\text{Kat-Kugel,Quell},i}}{V_{\text{Kat-Kugel,tr}}} \cdot \frac{V_{\text{Kat-Kugel,tr}}}{m_{\text{Kat-Kugel,tr}}} - \frac{V_{\text{Polymer in Kat-Kugel}}}{m_{\text{Kat-Kugel,tr}}} \quad (71)$$

Unter Berücksichtigung der Volumenbilanz einer trockenen Katalysatorkugel

$$V_{\text{Kat-Kugel,tr}} = V_{\text{Polymer in Kat-Kugel}} + V_{\text{Poren in Kat-Kugel,tr}} \quad (72)$$

folgt aus Gleichung (71)

$$\frac{V_{i \text{ in Kat-Kugel}}^{\text{ads}}}{m_{\text{Kat-Kugel,tr}}} = \frac{V_{\text{Kat-Kugel,Quell},i}}{V_{\text{Kat-Kugel,tr}}} \cdot \frac{V_{\text{Polymer in Kat-Kugel}} + V_{\text{Poren in Kat-Kugel,tr}}}{m_{\text{Kat-Kugel,tr}}} - \frac{V_{\text{Polymer in Kat-Kugel}}}{m_{\text{Kat-Kugel,tr}}} \quad (73)$$

Mit obiger Annahme eines isotropen Quellvorganges und den Definitionen folgender Katalysatorkenngrößen (Zahlenwerte siehe Tabellen 4 und 5)

$$\varepsilon_{\text{Quell,Kat},i} = \varepsilon_{\text{Quell,Kat-Kugel},i} = \frac{V_{\text{Kat-Kugel,Quell},i}}{V_{\text{Kat-Kugel,tr}}} \quad (74)$$

$$\rho_{\text{Polymer}} = \frac{m_{\text{Kat-Kugel,tr}}}{V_{\text{Polymer in Kat-Kugel}}} \quad (75)$$

$$\varepsilon_{\text{P,Kat,tr}} = \frac{V_{\text{Poren in Kat-Kugel,tr}}}{m_{\text{Kat-Kugel,tr}}} \quad (76)$$

lässt sich das gesuchte adsorbierte Volumen der Komponente  $i$  pro Masse trockenen Katalysators  $V_i^{\text{ads}}/m_{\text{Kat,tr}}$  aus Gleichung (73) berechnen:

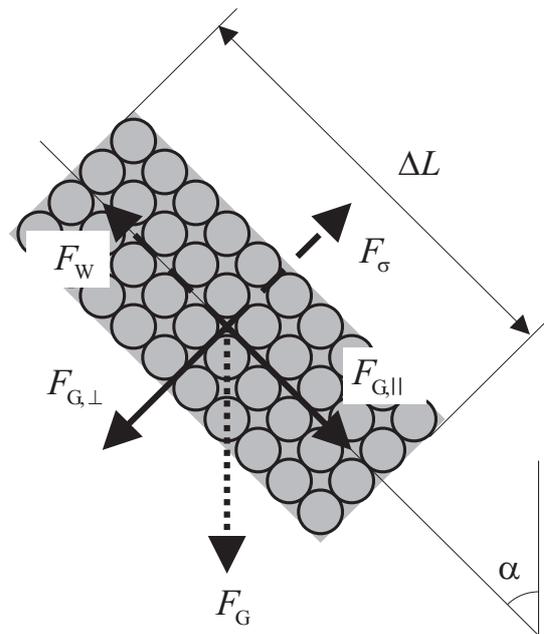
$$\frac{V_i^{\text{ads}}}{m_{\text{Kat,tr}}} = \frac{V_{i \text{ in Kat-Kugel}}^{\text{ads}}}{m_{\text{Kat-Kugel,tr}}} = \varepsilon_{\text{Quell,Kat},i} \cdot \left( \frac{1}{\rho_{\text{Polymer}}} + \varepsilon_{\text{P,Kat,tr}} \right) - \frac{1}{\rho_{\text{Polymer}}} \quad (77)$$

Mit Hilfe der jeweiligen Flüssigkeitsdichte  $\rho_{L,i}$  und Molmasse  $M_i$  lassen sich die adsorbierten Massen beziehungsweise Stoffmengen pro Masse trockenen Katalysator,  $m_i^{\text{ads}}/m_{\text{Kat,tr}}$  und  $n_i^{\text{ads}}/m_{\text{Kat,tr}}$ , unmittelbar aus Gleichung (77) berechnen.

Bei der Berechnungsgleichung (77) ist anzumerken, dass sie sich von der von Pöpkén et al. [133] verwendeten um den Term  $\varepsilon_{\text{Quell,Kat},i} \cdot \varepsilon_{\text{P,Kat,tr}}$  unterscheidet. Deswegen wurde hier die vollständige Herleitung durchgeführt.

## C.5 Grenzbelastung

Der maximale Flüssigkeitsstrom und damit die Grenzbelastung  $w_{L,\text{Kat}}^*$ , die durch eine Katalysatorkugelschüttung abfließen kann, ist bestimmt durch das Gleichgewicht zwischen der die Flüssigkeit treibenden Gewichtskraft und der Widerstandskraft, die die Katalysatorschüttung der Strömung entgegensetzt. Dies ist in Abbildung 61 für eine Katalysatorschüttung der Länge  $\Delta L$ , die gegenüber der Vertikalen um den Winkel  $\alpha$  geneigt ist und nur in Kanalrichtung durchströmt wird, abstrahiert dargestellt.



**Abbildung 61:** Kräftebilanz an Flüssigkeit im Katalysatorkanal zur Bestimmung der Grenzbelastung.

Für die Gewichtskraft der strömenden Flüssigkeit, die sich in einer Kugelschüttung in einem Kanal der Länge  $\Delta L$ , dem Kanalquerschnitt senkrecht der Strömungsrichtung  $A_{\text{Kat,eff}}$  und einem Leerraum-Volumenanteil der Katalysatorschüttung  $\varepsilon_{\text{P,Kat}}^{\text{S}}$  befindet,

gilt:

$$F_G = \underbrace{\rho_L \cdot A_{\text{Kat,eff}} \cdot \Delta L \cdot \varepsilon_{\text{P,Kat}}^S}_{m_L} \cdot g \quad (78)$$

Die Gewichtskraft wird in je einen Anteil parallel und senkrecht der Kanalrichtung aufgeteilt:

$$F_{G,\parallel} = F_G \cdot \cos\alpha \quad \text{und} \quad F_{G,\perp} = F_G \cdot \sin\alpha \quad (79)$$

Da keine feste Berandung vorhanden ist, muss die Kraft  $F_{G,\perp}$  durch Oberflächen- und Kapillarkräfte, zusammengefasst in der Kraft  $F_\sigma$ , kompensiert werden. Es wird angenommen, dass die Kräftebilanz senkrecht zur Kanalrichtung stets erfüllt ist.

Analog zur Berechnung des Reibungsdruckverlustes in einer Rohrleitung ergibt sich nachfolgender Ansatz für die Berechnung des Druckverlustes einer Strömung durch eine Kugelschüttung [129]. Dabei wird die Reibung der strömenden Flüssigkeit an den Kugeloberflächen vereinfacht auf einen Zylindermantel mit dem entsprechenden hydraulischen Durchmesser übertragen. Zudem beruht die Herleitung dieser Gleichung auf der Annahme, dass im Fall einer hochturbulenten Strömung der Druckverlust durch Zähigkeit gegenüber dem durch Trägheit vernachlässigt werden kann.

$$\Delta p_{\text{Schütt}} = \psi \cdot \frac{1 - \varepsilon_{\text{P,Kat}}^S}{(\varepsilon_{\text{P,Kat}}^S)^3} \cdot \rho_L \cdot (w_{\text{L,Kat,eff}}^*)^2 \cdot \frac{\Delta L}{d_P} \quad (80)$$

Darin ist  $w_{\text{L,Kat,eff}}^*$  die Anströmgeschwindigkeit der Flüssigkeit mit der Dichte  $\rho_L$  auf die Schüttung (dies entspricht dem auf den Kanalquerschnitt senkrecht zur Kanalachse  $A_{\text{Kat,eff}}$  bezogenen Volumenstrom) und  $d_P$  der Partikeldurchmesser. Zur Bestimmung des Reibungsbeiwertes  $\psi$  wird der von Brauer vorgeschlagene Ansatz verwendet [25]:

$$\psi = \frac{160}{Re'} + \frac{3,1}{Re'^{0,1}} \quad \text{mit} \quad Re' = \frac{1}{1 - \varepsilon_{\text{P,Kat}}^S} \cdot \frac{w_{\text{L,Kat,eff}}^* \cdot d_P}{\nu_L} \quad (81)$$

Die Kraft die der Strömung durch die Katalysatorschüttung entgegengebracht wird, kann aus dem Schüttungsdruckverlust berechnet werden:

$$F_W = \Delta p_{\text{Schütt}} \cdot A_{\text{Kat,eff}} \cdot \varepsilon_{\text{P,Kat}}^S \quad (82)$$

Die Kräftebilanz in Kanalrichtung liefert somit:

$$\underbrace{\psi \cdot \frac{1 - \varepsilon_{\text{P,Kat}}^S}{(\varepsilon_{\text{P,Kat}}^S)^3} \cdot \rho_L \cdot (w_{\text{L,Kat,eff}}^*)^2 \cdot \frac{\Delta L}{d_P} \cdot A_{\text{Kat,eff}} \cdot \varepsilon_{\text{P,Kat}}^S}_{F_W} = \underbrace{\rho_L \cdot A_{\text{Kat,eff}} \cdot \Delta L \cdot \varepsilon_{\text{P,Kat}}^S \cdot g \cdot \cos\alpha}_{F_{G,\parallel}} \quad (83)$$

beziehungsweise umgeformt:

$$w_{L,Kat,eff}^* = \sqrt{\frac{(\varepsilon_{P,Kat}^S)^3}{1 - \varepsilon_{P,Kat}^S} \cdot \frac{g \cdot d_P}{\psi} \cdot \cos\alpha} \quad (84)$$

Die Zielgröße  $w_{L,Kat,eff}^*$  kann nur auf iterativem Wege aus Gleichung (83) bestimmt werden, da der Reibungsbeiwert  $\psi$  über die modifizierte Reynolds-Zahl  $Re'$  gemäß Gleichung (81) mit der effektiven Anströmgeschwindigkeit des Katalysatorkanals  $w_{L,eff}^*$  gekoppelt ist.

Normalerweise wird die Katalysatorbelastung bezüglich der Katalysatorquerschnittsfläche senkrecht zur Kolonnenachse angegeben (vergleiche Gleichung(5)). Damit ergibt sich die katalysatorbezogene Grenzbelastung über den Winkel zwischen den Katalysatorkanälen und der Kolonnenachse zu:

$$w_{L,Kat}^* = w_{L,Kat,eff}^* \cdot \cos\alpha \quad (85)$$

Die Umrechnung zwischen der katalysatorbezogenen Grenzbelastung  $w_{L,Kat}^*$  und der Grenzbelastung bezogen auf den Kolonnenquerschnitt  $w_L^*$  ist abhängig vom Bypassanteil und erfolgt gemäß Gleichung (7).

## C.6 Vergleich zwischen heterogen und autokatalysierter Reaktionsgeschwindigkeit

Wird der Reaktionsquellterm der heterogen katalysierten Reaktion (Gleichung (29) mit Gleichung (30)) in Bezug zu dem der autokatalytischen Reaktion (Gleichung (25) mit Gleichung (27)) gesetzt, so resultiert daraus

$$\frac{\left(\frac{dn_i}{dt}\right)_{het\ kat}}{\left(\frac{dn_i}{dt}\right)_{autokat}} = \frac{m_{Kat,tr} \cdot c_{Kat,tr}^{H^+} \cdot k_{f,I}^{PH}(T)}{n_{ges} \cdot a_{AC} \cdot k_{f,I}^{auto}(T)} \quad (86)$$

Hierbei wurde die Vorgabe mit ausgewertet, dass ein Startgemisch betrachtet wird, welches eines der Produkte (Hexylacetat oder Wasser) nicht enthält, d.h. die Rückreaktionsgeschwindigkeit ist zu dem betrachteten Zeitpunkt gleich Null.

Im Fall der autokatalysierten Reaktion lässt sich die Gesamtmolmenge  $n_{ges}$  mit dem Bilanzvolumen  $V$  über das molare Volumen verbinden:

$$n_{ges} = \frac{V}{v} \quad (87)$$

Im Fall der heterogen katalysierten Reaktion ist das Bilanzvolumen  $V$  vollständig mit Katalysatorschüttung befüllt. Unter der Annahme, dass die Befüllung in hexanolgequollenem Zustand erfolgt, lassen sich Bilanzvolumen  $V$  und die darin enthaltene Masse trockenen Katalysators  $m_{\text{Kat,tr}}$  wie folgt verknüpfen:

$$V = V_{\text{Kat,HexOH}}^{\text{S}} = \varepsilon_{\text{Quell,Kat,HexOH}} \cdot \frac{m_{\text{Kat,tr}}}{\rho_{\text{Kat,tr}}^{\text{S}}} \quad (88)$$

Wird nun in Gleichung (86)  $n_{\text{ges}}$  mit Gleichung (87) und  $m_{\text{Kat,tr}}$  mit Gleichung (88) eliminiert, so ergibt sich die Arbeitsgleichung (44) zur Berechnung des Verhältnisses von heterogen zu autokatalytischer Reaktionsgeschwindigkeit (siehe Abschnitt 3.7.2).

# D Ergänzungen zu den Rieselbettreaktorexperimenten

## D.1 Eingesetzte Reaktivdestillationspackung

Die mit Katalysator Amberlyst CSP2 gefüllte Reaktivdestillationspackung Sulzer Katapak-S Labor (Standardausführung) wurde für die Rieselbettreaktorexperimente (Reaktion und Fluidodynamik) verwendet. Die für diese Arbeit benötigten Kenngrößen sind in Tabelle 58 gegeben. Katalysatorspezifische Daten sind in Tabelle 4 angegeben. Der Katalysator wurde vor der Packungsbefüllung titriert und so die Kapazität  $c_{\text{Kat,tr}}^{\text{H}^+}$  zu  $4,51 \text{ mmol}_{\text{H}^+}/\text{g}_{\text{Kat,tr}}$  bestimmt. Als mittlerer Korndurchmesser wird mit dem Mittelwert von  $0,9 \text{ mm}$  gerechnet.

**Tabelle 58:** Daten der Reaktivdestillationspackung Sulzer Katapak-S Labor (eingesetzt bei den Rieselbettreaktorexperimenten).

Nenn Durchmesser / mm	50
Elementhöhe / mm	100
Anstellwinkel der Katalysatorkanäle	45°
Katalysator	Amberlyst CSP2
eingefüllte trockene Katalysatormasse / $\text{g}_{\text{Kat,tr}}$	8,5
Volumenanteil der Katalysatorschüttung (Wasserform)	0,117

## D.2 Daten der Rieselbettreaktorexperimente

Insgesamt wurden 14 Versuche zur Untersuchung der Hauptreaktion  $\langle I \rangle$  im Rieselbettreaktor durchgeführt. Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 59 gegeben. Zusätzlich zu den experimentellen Ergebnissen sind in Tabelle 59 bei jedem Versuch die spezifische Gemischdichte  $\rho$  und die dynamische Viskosität  $\eta$  angegeben, die anhand der Versuchstemperatur und der Zusammensetzung am Reaktoreintritt berechnet wurden. Jedem Rieselbettreaktorexperiment sind verschiedene Rohrreaktorexperimente auf der

Basis übereinstimmender Feedzusammensetzung zuordenbar, siehe Tabelle 60. Die zugeordneten Rohrreaktorexperimente ermöglichen die Bestimmung der exakt zur Startkonzentration eines jeden Rieselbettreaktorexperiments gehörigen idealen Reaktionsgeschwindigkeit (anhand Simultanfit des präexponentiellen Faktors von Gleichung (24) an die Gruppe der zugeordneten Rohrreaktorexperimente; Aktivierungsenergie gemäß Tabelle 16; Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (30)). Damit kann das Problem der Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (vgl. Abbildung 28) perfekt zugeschnitten auf jedes Rieselbettreaktorexperiment gelöst werden. Dieses Vorgehen wird im Sinne höchster Genauigkeit anstelle der Erfassung der Konzentrationsabhängigkeit via Gleichung (43) gewählt, da selbst diese lineare Korrelation je nach Konzentrationsbereich Abweichungen von bis zu 10 % aufweist (vgl. Abbildung 28). Mit den so ermittelten Reaktionskinetikparametern kann für jedes einzelne Rieselbettreaktorexperiment der zugehörige Transferfaktor an die jeweiligen experimentellen Daten gefittet werden. Die resultierenden Transferfaktoren sind in Tabelle 59 mit aufgeführt.

**Tabelle 59:** Ergebnisse der Reaktionsexperimente im Rieselbettreaktor.

	$m_{\text{Kat,tr}} /$ $g_{\text{Kat,tr}}$	$x_{\text{HexOH}} /$ $\text{mol/mol}$	$x_{\text{AC}} /$ $\text{mol/mol}$	$x_{\text{HexAc}} /$ $\text{mol/mol}$	$x_{\text{W}} /$ $\text{mol/mol}$
Experiment 1A $T = 393,6 \text{ K}$ $\dot{m} = 76,2 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7747 \text{ g/cm}^3$ $\eta = 4,15 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$ $\Phi_{\text{RR} \rightarrow \text{TBR}} = 0,681$	0,0	0,3934	0,1426	0,4566	0,0075
	17,0	0,3531	0,1028	0,4962	0,0479
	42,6	0,3245	0,0736	0,5282	0,0736
	68,1	0,3109	0,0605	0,5426	0,0860
	93,6	0,3041	0,0535	0,5502	0,0923
	119,1	0,3012	0,0506	0,5534	0,0947
Experiment 1B $T = 393,2 \text{ K}$ $\dot{m} = 76,2 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7747 \text{ g/cm}^3$ $\eta = 4,16 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$ $\Phi_{\text{RR} \rightarrow \text{TBR}} = 0,672$	0,0	0,3925	0,1428	0,4542	0,0104
	17,0	0,3530	0,1044	0,4926	0,0500
	42,6	0,3251	0,0766	0,5219	0,0764
	68,1	0,3113	0,0629	0,5371	0,0887
	93,6	0,3032	0,0550	0,5459	0,0958
	119,1	0,3006	0,0517	0,5506	0,0971
Experiment 2 $T = 393,3 \text{ K}$ $\dot{m} = 76,0 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7727 \text{ g/cm}^3$ $\eta = 4,71 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$ $\Phi_{\text{RR} \rightarrow \text{TBR}} = 0,699$	0,0	0,6016	0,2342	0,1565	0,0077
	17,0	0,5345	0,1671	0,2256	0,0728
	42,6	0,4848	0,1156	0,2788	0,1208
	68,1	0,4561	0,0891	0,3073	0,1474
	93,6	0,4388	0,0713	0,3255	0,1644
	119,1	0,4307	0,0626	0,3353	0,1714
Experiment 3 $T = 393,0 \text{ K}$ $\dot{m} = 76,8 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7809 \text{ g/cm}^3$ $\eta = 3,78 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$ $\Phi_{\text{RR} \rightarrow \text{TBR}} = 0,643$	0,0	0,2133	0,1396	0,6349	0,0121
	17,0	0,1838	0,1105	0,6634	0,0423
	42,6	0,1644	0,0908	0,6859	0,0588
	68,1	0,1559	0,0826	0,6951	0,0665
	93,6	0,1516	0,0783	0,7000	0,0701
	119,1	0,1501	0,0768	0,7018	0,0714
Experiment 4 $T = 393,2 \text{ K}$ $\dot{m} = 25,3 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7747 \text{ g/cm}^3$ $\eta = 4,17 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$ $\Phi_{\text{RR} \rightarrow \text{TBR}} = 0,405$	0,0	0,3934	0,1425	0,4560	0,0081
	17,0	0,3359	0,0860	0,5132	0,0649
	42,6	0,3087	0,0583	0,5441	0,0889
	68,1	0,3012	0,0506	0,5516	0,0966
	93,6	0,2992	0,0486	0,5549	0,0974
	119,1	0,2992	0,0475	0,5583	0,0950
Experiment 5 $T = 393,2 \text{ K}$ $\dot{m} = 50,7 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7747 \text{ g/cm}^3$ $\eta = 4,17 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$ $\Phi_{\text{RR} \rightarrow \text{TBR}} = 0,602$	0,0	0,3939	0,1428	0,4556	0,0076
	17,0	0,3458	0,0955	0,5033	0,0554
	42,6	0,3162	0,0659	0,5355	0,0824
	68,1	0,3053	0,0550	0,5477	0,0920
	93,6	0,3006	0,0504	0,5524	0,0966
	119,1	0,2992	0,0495	0,5543	0,0970

Fortsetzung Tabelle 59

	$m_{\text{Kat,tr}} /$ $g_{\text{Kat,tr}}$	$x_{\text{HexOH}} /$ $\text{mol/mol}$	$x_{\text{AC}} /$ $\text{mol/mol}$	$x_{\text{HexAc}} /$ $\text{mol/mol}$	$x_{\text{W}} /$ $\text{mol/mol}$
Experiment 6 $T = 393,1 \text{ K}$ $\dot{m} = 126,8 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7747 \text{ g/cm}^3$ $\eta = 4,17 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$ $\Phi_{\text{RR} \rightarrow \text{TBR}} = 0,751$	0,0	0,3932	0,1418	0,4574	0,0076
	17,0	0,3650	0,1135	0,4872	0,0343
	42,6	0,3372	0,0875	0,5119	0,0635
	68,1	0,3224	0,0725	0,5289	0,0761
	93,6	0,3120	0,0624	0,5399	0,0857
	119,1	0,3076	0,0569	0,5465	0,0891
Experiment 7 $T = 393,1 \text{ K}$ $\dot{m} = 177,5 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7748 \text{ g/cm}^3$ $\eta = 4,16 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$ $\Phi_{\text{RR} \rightarrow \text{TBR}} = 0,787$	0,0	0,3917	0,1423	0,4553	0,0107
	17,0	0,3680	0,1197	0,4766	0,0357
	42,6	0,3470	0,0984	0,4988	0,0558
	68,1	0,3302	0,0826	0,5158	0,0713
	93,6	0,3193	0,0709	0,5291	0,0807
	119,1	0,3133	0,0649	0,5357	0,0861
Experiment 8 $T = 393,4 \text{ K}$ $\dot{m} = 50,7 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7725 \text{ g/cm}^3$ $\eta = 4,71 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$ $\Phi_{\text{RR} \rightarrow \text{TBR}} = 0,630$	0,0	0,6015	0,2344	0,1560	0,0081
	17,0	0,5177	0,1505	0,2429	0,0889
	42,6	0,4654	0,0969	0,2983	0,1395
	68,1	0,4410	0,0733	0,3230	0,1626
	93,6	0,4292	0,0605	0,3377	0,1726
	119,1	0,4238	0,0551	0,3439	0,1772
Experiment 9 $T = 393,3 \text{ K}$ $\dot{m} = 126,7 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7725 \text{ g/cm}^3$ $\eta = 4,71 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$ $\Phi_{\text{RR} \rightarrow \text{TBR}} = 0,775$	0,0	0,6010	0,2334	0,1574	0,0081
	17,0	0,5525	0,1855	0,2066	0,0555
	42,6	0,5087	0,1412	0,2518	0,0983
	68,1	0,4812	0,1130	0,2817	0,1241
	93,6	0,4600	0,0920	0,3035	0,1445
	119,1	0,4479	0,0801	0,3166	0,1554
Experiment 10 $T = 393,1 \text{ K}$ $\dot{m} = 51,2 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7804 \text{ g/cm}^3$ $\eta = 3,77 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$ $\Phi_{\text{RR} \rightarrow \text{TBR}} = 0,545$	0,0	0,2124	0,1318	0,6460	0,0099
	17,0	0,1794	0,0989	0,6780	0,0437
	42,6	0,1602	0,0806	0,6992	0,0600
	68,1	0,1532	0,0740	0,7058	0,0669
	93,6	0,1510	0,0715	0,7081	0,0694
	119,1	0,1505	0,0708	0,7105	0,0681
Experiment 11 $T = 393,4 \text{ K}$ $\dot{m} = 128,0 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7807 \text{ g/cm}^3$ $\eta = 3,76 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$ $\Phi_{\text{RR} \rightarrow \text{TBR}} = 0,718$	0,0	0,2128	0,1388	0,6364	0,0121
	17,0	0,1901	0,1164	0,6581	0,0354
	42,6	0,1723	0,0988	0,6785	0,0504
	68,1	0,1622	0,0886	0,6897	0,0595
	93,6	0,1559	0,0822	0,6981	0,0639
	119,1	0,1531	0,0791	0,7026	0,0651

Fortsetzung Tabelle 59

	$m_{\text{Kat,tr}} /$ $g_{\text{Kat,tr}}$	$x_{\text{HexOH}} /$ mol/mol	$x_{\text{AC}} /$ mol/mol	$x_{\text{HexAc}} /$ mol/mol	$x_{\text{W}} /$ mol/mol
Experiment 12 $T = 373,1 \text{ K}$ $\dot{m} = 78,0 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7938 \text{ g/cm}^3$ $\eta = 5,32 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$ $\Phi_{\text{RR} \rightarrow \text{TBR}} = 0,786$	0,0	0,3934	0,1438	0,4533	0,0094
	17,0	0,3674	0,1202	0,4785	0,0339
	42,6	0,3468	0,0978	0,5009	0,0545
	68,1	0,3294	0,0827	0,5200	0,0678
	93,6	0,3180	0,0713	0,5309	0,0798
	119,1	0,3139	0,0645	0,5369	0,0846
Experiment 13 $T = 383,1 \text{ K}$ $\dot{m} = 77,0 \text{ g/min}$ $\rho = 0,7844 \text{ g/cm}^3$ $\eta = 4,69 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$ $\Phi_{\text{RR} \rightarrow \text{TBR}} = 0,725$	0,0	0,3931	0,1440	0,4527	0,0102
	17,0	0,3617	0,1133	0,4825	0,0426
	42,6	0,3350	0,0868	0,5111	0,0670
	68,1	0,3202	0,0721	0,5262	0,0815
	93,6	0,3101	0,0621	0,5378	0,0900
	119,1	0,3054	0,0566	0,5449	0,0930

**Tabelle 60:** Zuordnung von Rohrreaktorexperimenten zu Rieselbettreaktorexperimenten auf der Basis ähnlicher Feedzusammensetzung.

Rieselbettreaktorexperiment Nr. (vgl. Tabelle 59)	zugeordnete Bezugsversuche im Rohrreaktor Nr. (vgl. Tabelle 52)
1A	1, 4, 5A, 5B, 5C, 6
1B	1, 4, 5A, 5B, 5C, 6
2	2A, 2B, 2C, 7, 8, 9, 10, 11
3	3, 12, 13
4	1, 4, 5A, 5B, 5C, 6
5	1, 4, 5A, 5B, 5C, 6
6	1, 4, 5A, 5B, 5C, 6
7	1, 4, 5A, 5B, 5C, 6
8	2A, 2B, 2C, 7, 8, 9, 10, 11
9	2A, 2B, 2C, 7, 8, 9, 10, 11
10	3, 12, 13
11	3, 12, 13
12	1, 4, 5A, 5B, 5C, 6
13	1, 4, 5A, 5B, 5C, 6

# E Ergänzungen zu den Reaktivdestillationsexperimenten

## E.1 Eingesetzte Reaktivdestillationspackungen

### E.1.1 Labormaßstab

Bei den Reaktivdestillationsexperimenten im Labormaßstab wurden die Sulzer CY Laborpackung (NTSM = 10/m) für die nichtreaktiven Abtriebs- und Verstärkungsteile verwendet. Eingesetzte Reaktivdestillationspackungen in der Reaktionszone sind die mit Katalysator Amberlyst CSP2 gefüllten Sulzer Katapak-S Labor und Montz Multipak-II. Die für diese Arbeit benötigten Kenngrößen sind in den Tabellen 61 und 62 gegeben. Der NTSM-Wert der Katapak-S Labor wurde im Rahmen des EU-Projekts [5] mit verschiedenen Testsystemen (Chlorbenzol/Ethylbenzol, Cyclohexan/n-Heptan) in Kolonnen mit 50, 55 und 70 mm Durchmesser bei Umgebungsdruck für F-Faktoren bis  $1,4 \text{ Pa}^{0,5}$  vermessen. Der NTSM-Wert der Multipak-II wurde ebenfalls mit verschiedenen Testsystemen (Chlorbenzol/Ethylbenzol, Cyclohexan/n-Heptan, Wasser/Methanol) in Kolonnen mit 50, 100 und 200 mm Durchmesser bei Umgebungsdruck für F-Faktoren bis  $1,3 \text{ Pa}^{0,5}$  vermessen. Katalysatorspezifische Daten sind in Tabelle 4 angegeben. Der Katalysator wurde vor der Packungsbefüllung titriert und so die Kapazität  $c_{\text{Kat,tr}}^{\text{H}^+}$  zu  $4,51 \text{ mmol}_{\text{H}^+}/\text{g}_{\text{Kat,tr}}$  bestimmt.

**Tabelle 61:** Daten der Reaktivdestillationspackung Sulzer Katapak-S Labor (eingesetzt bei den Reaktivdestillationsexperimenten im Labormaßstab).

Nenndurchmesser / mm	55
Elementhöhe / mm	160
Anstellwinkel der Katalysatorkanäle	45°
NTSM / $\text{m}^{-1}$	3
Katalysator	Amberlyst CSP2
eingefüllte trockene Katalysatormasse pro Element / $\text{g}_{\text{Kat,tr}}$	22,3
Volumenanteil der Katalysatorschüttung (Wasserform)	0,159

**Tabelle 62:** Daten der Reaktivdestillationspackung Montz Multipak-II (eingesetzt bei den Reaktivdestillationsexperimenten im Labormaßstab).

Nenndurchmesser / mm	55
Elementhöhe / mm	160
Anzahl Katalysatoraschen über Packungsquerschnitt	3
Anzahl Profilbleche (Stoffaustausch) über Packungsquerschnitt	4
NTSM / m <sup>-1</sup>	3
Katalysator	Amberlyst CSP2
eingefüllte trockene Katalysatormasse pro Element / g <sub>Kat,tr</sub>	29,6
Volumenanteil der Katalysatorschüttung (Wasserform)	0,210

### E.1.2 Pilotmaßstab

Bei den Reaktivdestillationsexperimenten im Pilotmaßstab wurde die Packung Mellapak 500.Y (NTSM = 4/m) für die nichtreaktiven Abtriebs- und Verstärkungsteile verwendet. Eingesetzte Reaktivdestillationspackungen in der Reaktionszone sind die mit Katalysator Amberlyst CSP2 gefüllten Sulzer Katapak-S 250.Y (Serie 1) und Katapak-S 500.Y (Serie 2). Die für diese Arbeit benötigten Kenngrößen sind in den Tabellen 63 und 64 gegeben. Der NTSM-Wert der Katapak-S 250.Y wurde im Rahmen des EU-Projekts [5] mit dem Testsystem Wasser/Methanol in einer 250 mm-Kolonne bei Umgebungsdruck für F-Faktoren bis 2,1 Pa<sup>0,5</sup> vermessen. Für den NTSM-Wert der Katapak-S 500.Y werden Angaben von Sulzer Chemtech [1] verwendet. Katalysatorspezifische Daten sind in Tabelle 4 angegeben. Der Katalysator wurde vor der Packungsbefüllung titriert und so die Kapazität  $c_{\text{Kat,tr}}^{\text{H}^+}$  zu 4,51 mmol<sub>H<sup>+</sup>}/g<sub>Kat,tr</sub>) bestimmt.</sub>

**Tabelle 63:** Daten der Reaktivdestillationspackung Sulzer Katapak-S 250.Y (eingesetzt bei den Reaktivdestillationsexperimenten im Pilotmaßstab, Serie 1).

Nenndurchmesser / mm	162
Lagenhöhe / mm	210
Anstellwinkel der Katalysatorkanäle	45°
NTSM / m <sup>-1</sup>	1,5
Katalysator	Amberlyst CSP2
eingefüllte trockene Katalysatormasse pro Lage / g <sub>Kat,tr</sub>	335
Volumenanteil der Katalysatorschüttung (Wasserform)	0,209

**Tabelle 64:** Daten der Reaktivdestillationspackung Sulzer Katapak-S 500.Y (eingesetzt bei den Reaktivdestillationsexperimenten im Pilotmaßstab, Serie 2).

Nenndurchmesser / mm	162
Lagenhöhe / mm	210
Anstellwinkel der Katalysatorkanäle	45°
NTSM / m <sup>-1</sup>	2,5
Katalysator	Amberlyst CSP2
eingefüllte trockene Katalysatormasse pro Lage / g <sub>Kat,tr</sub>	328
Volumenanteil der Katalysatorschüttung (Wasserform)	0,205

## E.2 Probenahme- und Temperaturmessstellen

### E.2.1 Labormaßstab

Tabelle 65 enthält Details bezüglich der Probenahme- und Temperaturmessstellen (Bezeichnung und Art der Probe bzw. Messung; Lage) im Labormaßstab. Die Höhenangabe bezieht sich auf die Netto-Packungshöhe, das heißt ohne Berücksichtigung von Sammler- und Verteilereinrichtungen. Die Angaben gelten sowohl für die Experimente mit der Packung Katapak-S als auch der Multipak-II.

**Tabelle 65:** Temperaturmess- und Probenahmestellen entlang der Kolonnenhöhe für die Experimente im Labormaßstab (zusätzlich erfasst: Temperatur und Zusammensetzung aller externen Ströme).

Netto-Packungshöhe ab Sumpf	Temperatur	Zusammensetzung
3,5 m	T0 (in Gasphase)	—
3,0 m	T1 (in Gasphase)	—
2,5 m	T2 (in Gasphase)	X2 (Flüssigphase)
2,0 m	T3 (in Gasphase)	X3 (Flüssigphase)
1,5 m	T4 (in Gasphase)	—
1,0 m	T5 (in Gasphase)	X4 (Flüssigphase)
0,5 m	T6 (in Gasphase)	X5 (Flüssigphase)
0,0 m	T7 (in Gasphase)	—
Sumpf	T8 (in Flüssigphase)	—

### E.2.2 Pilotmaßstab

Tabelle 66 enthält Details bezüglich der Probenahme- und Temperaturmessstellen (Bezeichnung und Art der Probe bzw. Messung; Lage) im Pilotmaßstab, Serie 1. Die Höhenangabe bezieht sich auf die Netto-Packungshöhe, das heißt ohne Berücksichtigung

von Sammler- und Verteilereinrichtungen. Die entsprechenden Angaben für die Pilotmaßstabexperimente der Serie 2 sind in Tabelle 67 angegeben.

**Tabelle 66:** Temperaturmess- und Probenahmestellen entlang der Kolonnenhöhe für die Experimente im Pilotmaßstab, Serie 1 (zusätzlich erfasst: Temperatur und Zusammensetzung aller externen Ströme).

Netto-Packungshöhe ab Sumpf	Temperatur	Zusammensetzung
11,4 m	T0 (in Gasphase)	
10,5 m	T1 (in Gasphase)	X1 (Gasphase)
9,3 m	T2 (in Gasphase)	X2 (Flüssigphase)
7,4 m	T3 (in Gasphase)	X3 (Gasphase)
4,9 m	T4 (in Gasphase)	X4 (Gasphase)
3,2 m	T5 (in Gasphase)	X5 (Flüssigphase)
1,7 m	T6 (in Gasphase)	X6 (Gasphase)
0,0 m	T7 (in Gasphase)	—
Sumpf	T8 (in Flüssigphase)	—

**Tabelle 67:** Temperaturmess- und Probenahmestellen entlang der Kolonnenhöhe für die Experimente im Pilotmaßstab, Serie 2 (zusätzlich erfasst: Temperatur und Zusammensetzung aller externen Ströme).

Netto-Packungshöhe ab Sumpf	Temperatur	Zusammensetzung
11,6 m	T0 (in Gasphase)	
10,8 m	T1 (in Gasphase)	X1 (Gasphase)
9,5 m	T2 (in Gasphase)	X2 (Flüssigphase)
7,5 m	T3 (in Gasphase)	X3 (Gasphase)
4,3 m	T4 (in Gasphase)	X4 (Gasphase)
3,2 m	T5 (in Gasphase)	X5 (Flüssigphase)
1,5 m	T6 (in Gasphase)	X6 (Gasphase)
0,0 m	T7 (in Gasphase)	—
Sumpf	T8 (in Flüssigphase)	—

## E.3 Daten der Reaktivdestillationsexperimente

### E.3.1 Labormaßstab

Tabelle 68 gibt einen vollständigen Überblick über die Versuchsparametervorgaben (Prozess- und Hardwareparameter) aller Reaktivdestillationsexperimente im Labormaßstab. Neben dem verwendeten Packungstyp sind der vorgegebene Kolonnenkopfdruck  $p$  und die eingestellte Heizleistung  $\dot{Q}$  angegeben. Der Feed 1 wurde direkt oberhalb,

Feed 2 direkt unterhalb der Reaktionszone zugeführt. Bei allen Versuchen bis auf die Experimente Nr. 13–16 war Feed 1 der Hexanol-Feed (Reinheit: 0,991 g/g) und Feed 2 der Essigsäure-Feed (Reinheit: 0,999 g/g). Experiment Nr. 13 zeichnete sich durch einen äquimolaren Feed aus, der mit nur einer Feedstelle direkt über der Reaktionszone zugefahren wurde (entspricht Parameterstudie der Position von Feed 2). Mit den Experimenten Nr. 14–16 wurde die Kombination einer Reaktivdestillationskolonne mit einem Vorreaktor simuliert. Dazu wurde ein Feedgemisch angesetzt, welches der Zusammensetzung eines Reaktoraustrittsstroms bei etwa 40 % Reaktionsumsatz bezogen auf äquimolaren Reaktoreinsatz entsprach. Die Analyse ergab eine Zusammensetzung von 0,198 mol/mol Hexylacetat, 0,281 mol/mol Hexanol, 0,297 mol/mol Essigsäure und 0,224 mol/mol Wasser. Dieses Feedgemisch wurde direkt oberhalb der Reaktionszone zugeführt. Experimente bei denen der Verstärkungsteil aktiv war sind in Tabelle 68 mit (\*) gekennzeichnet. Bei allen anderen Experimenten war der Verstärkungsteil nicht aktiv.

Tabelle 69 enthält die Versuchsergebnisse aller im Labormaßstab durchgeführten Reaktivdestillationsexperimente (bis auf die Experimente Nr. 13, 14 und 23, die ohne Datenerfassung beendet wurden). Es sind Massenstrom und Zusammensetzung der Ströme Produkt, Dest(W) und RL(org) angegeben. Beim Massenstrom von RL(org) ist zu beachten, dass die zur Umrechnung des gemessenen Volumenstroms in den entsprechenden Massenstrom benötigte Gemischdichte aus der RL(org)-Zusammensetzung berechnet wurde. Der Massenanteil der gesamten unbekanntenen Komponenten (Rest) wurde gleich dem Flächenanteil der gaschromatographischen Analyse abgeschätzt. Weiterhin sind in der Tabelle für jeden Versuch Angaben zum Essigsäureumsatz, der Selektivität von Hexanol zu Hexylacetat (Hexanol ist Ausgangspunkt der Nebenreaktionen) und dem Druckverlust über die Kolonne enthalten. Zusätzlich ist auch noch der Transferfaktor  $\Phi_{RR \rightarrow RD}$  angegeben, der für jeden einzelnen Versuch durch Anpassung der Simulation an den experimentellen Essigsäureumsatz ermittelt wurde. Die Konzentrations- und Temperaturprofilaten werden in dieser Arbeit nur für ausgewählte Versuche in graphischer Form angegeben.

**Tabelle 68:** Überblick über die Versuchsparameter der Reaktivdestillationsexperimente im Labormaßstab.

Experiment Nr.	RD-Packung	$p$ / kPa	$\dot{Q}$ / W	$\dot{m}_{\text{Feed1}}$ / g/h	$\dot{m}_{\text{Feed2}}$ / g/h	$\dot{m}_{\text{Dest(org)}}$ / g/h	$\dot{m}_{\text{RL(W)}}$ / g/h	$t_{\text{Feed1}}$ / °C	$t_{\text{Feed2}}$ / °C	$t_{\text{RL}}$ / °C
1	Katapak-S	40,04	951	1456,0	873,1	68,0	—	101,0	72,9	66,3
2	Katapak-S	39,99	1145	1885,0	1105,0	87,0	—	101,3	73,0	67,4
3	Katapak-S	32,49	1134	1885,0	1105,0	89,7	—	101,0	73,0	68,1
4	Katapak-S	32,49	1249	1885,0	1105,0	88,0	—	101,0	73,0	63,0
5	Katapak-S	32,54	1360	1886,0	1105,0	87,5	—	101,0	72,9	62,1
6	Katapak-S	32,48	1033	1885,0	1105,0	88,0	—	101,0	72,9	62,1
7	Katapak-S	32,56	1144	1885,0	1105,0	89,0	—	101,0	72,9	62,7
8	Katapak-S	32,52	1498	1885,0	1105,0	89,0	—	101,2	73,1	63,1
9	Katapak-S	32,49	1253	2008,0	978,0	85,0	—	101,5	73,8	63,4
10	Katapak-S	32,50	1250	1810,0	1181,0	89,0	—	101,3	73,3	63,2
11	Katapak-S	32,49	1250	1885,0	1105,0	22,5	—	101,3	73,8	63,2
12	Katapak-S	32,48	1253	1882,0	1104,0	197,0	—	101,2	73,3	63,0
13	Katapak-S	32,50	1250	2990,0 <sup>†</sup>	—	85,0	—	101,0	—	63,0
14	Katapak-S	32,52	1250	2990,0 <sup>†</sup>	—	88,0	—	59,9	—	53,4
15	Katapak-S	32,52	1250	2990,0 <sup>†</sup>	—	88,0	613,3	59,9	—	53,4
16	Katapak-S	32,48	1252	2991,0 <sup>†</sup>	—	89,0	913,1	59,3	—	53,1
17	Katapak-S	32,46	1363	1885,0	1105,0	86,0	1028,0	101,0	73,3	53,4
18	Katapak-S	32,51	1358	1884,0	1105,0	81,0	227,2	101,4	73,2	53,7
19	Katapak-S	32,50	1251	1885,0	1105,0	86,0	—	101,1	73,4	62,8
20	Katapak-S	32,51	1505	1885,0	1105,0	86,0	—	101,1	73,0	62,9
21	Katapak-S	32,49	1399	2171,0	1270,0	99,0	—	101,4	73,1	62,8
22	Katapak-S	32,51	1354	1885,0	1105,0	81,0	1168,2	101,2	73,7	53,5
23	Katapak-S	32,49	1357	1883,0	1104,0	43,0	1379,8	101,3	73,6	53,5

<sup>†</sup> Zusammensetzung Feed1: 0,5 mol/mol AC, 0,5 mol/mol HexOH.

<sup>‡</sup> Zusammensetzung Feed1: 0,198 mol/mol HexAc, 0,281 mol/mol HexOH, 0,297 mol/mol AC, 0,224 mol/mol W.

Fortsetzung Tabelle 68.

Experiment Nr.	RD-Packung	$p$ / kPa	$Q$ / W	$\dot{m}_{\text{Feed1}}$ / g/h	$\dot{m}_{\text{Feed2}}$ / g/h	$\dot{m}_{\text{Dest(org)}}$ / g/h	$\dot{m}_{\text{RL(W)}}$ / g/h	$t_{\text{Feed1}}$ / °C	$t_{\text{Feed2}}$ / °C	$t_{\text{RL}}$ / °C
24*	Katapak-S	32,49	1251	1885,0	1105,0	96,0	—	101,4	74,3	63,2
25*	Katapak-S	50,01	1509	2300,0	1350,0	466,0	—	73,4	90,8	68,3
26	Multipak-II	32,47	1252	2010,0	980,0	84,0	—	101,2	63,7	63,1
27	Multipak-II	32,50	1252	1885,0	1105,0	85,0	—	101,2	64,7	63,0
28	Multipak-II	32,50	1140	1885,0	1105,0	85,0	—	101,3	64,7	62,2
29	Multipak-II	32,51	1360	1885,0	1105,0	82,0	—	101,4	63,7	63,4
30	Multipak-II	32,52	1251	1810,0	1180,0	85,0	—	101,3	63,1	63,4
31	Multipak-II	32,51	1360	1885,0	1105,0	87,0	1043,3	101,4	63,2	54,0
32	Multipak-II	32,45	1500	1885,0	1105,0	85,0	—	101,8	64,0	63,5

\* Experimente mit aktivem Verstärkungsteil.

**Tabelle 69:** Versuchsergebnisse der Reaktivdestillationsexperimente im Labormaßstab.

Experiment 1, $X_{AC} = 0,914$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,978$ , $\Delta p = 1,5$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,277$							
Strom	$\dot{m} /$ g/h	$x_{HexAc}^{(m)} /$ g/g	$x_{HexOH}^{(m)} /$ g/g	$x_{AC}^{(m)} /$ g/g	$x_W^{(m)} /$ g/g	$x_{HEN}^{(m)} /$ g/g	$x_{Rest}^{(m)} /$ g/g
Produkt	1954,0	0,9655	0,0149	0,0012	0,0001	0,0000	0,0183
Dest(W)	302,5	0,0007	0,0094	0,2045	0,7855	0,0000	0,0000
RL(org)	1424,1	0,1568	0,5143	0,1537	0,0886	0,0017	0,0836
Experiment 2, $X_{AC} = 0,892$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,972$ , $\Delta p = 2,7$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,288$							
Strom	$\dot{m} /$ g/h	$x_{HexAc}^{(m)} /$ g/g	$x_{HexOH}^{(m)} /$ g/g	$x_{AC}^{(m)} /$ g/g	$x_W^{(m)} /$ g/g	$x_{HEN}^{(m)} /$ g/g	$x_{Rest}^{(m)} /$ g/g
Produkt	2504,0	0,9240	0,0533	0,0005	0,0002	0,0000	0,0221
Dest(W)	394,0	0,0011	0,0119	0,2530	0,7339	0,0000	0,0000
RL(org)	2246,5	0,1310	0,3801	0,2009	0,2252	0,0014	0,0600
Experiment 3, $X_{AC} = 0,838$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,970$ , $\Delta p = 3,4$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,295$							
Strom	$\dot{m} /$ g/h	$x_{HexAc}^{(m)} /$ g/g	$x_{HexOH}^{(m)} /$ g/g	$x_{AC}^{(m)} /$ g/g	$x_W^{(m)} /$ g/g	$x_{HEN}^{(m)} /$ g/g	$x_{Rest}^{(m)} /$ g/g
Produkt	2476,0	0,8951	0,0811	0,0057	0,0003	0,0000	0,0178
Dest(W)	419,0	0,0028	0,0200	0,3301	0,6471	0,0000	0,0000
RL(org)	2369,5	0,1288	0,3312	0,2851	0,2040	0,0004	0,0505
Experiment 4, $X_{AC} = 0,829$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,972$ , $\Delta p = 4,6$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,289$							
Strom	$\dot{m} /$ g/h	$x_{HexAc}^{(m)} /$ g/g	$x_{HexOH}^{(m)} /$ g/g	$x_{AC}^{(m)} /$ g/g	$x_W^{(m)} /$ g/g	$x_{HEN}^{(m)} /$ g/g	$x_{Rest}^{(m)} /$ g/g
Produkt	2465,0	0,8767	0,0998	0,0035	0,0005	0,0000	0,0196
Dest(W)	431,0	0,0036	0,0219	0,3551	0,6195	0,0000	0,0000
RL(org)	2894,9	0,1357	0,3000	0,2988	0,2146	0,0006	0,0503
Experiment 5, $X_{AC} = 0,817$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,969$ , $\Delta p = 6,5$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,286$							
Strom	$\dot{m} /$ g/h	$x_{HexAc}^{(m)} /$ g/g	$x_{HexOH}^{(m)} /$ g/g	$x_{AC}^{(m)} /$ g/g	$x_W^{(m)} /$ g/g	$x_{HEN}^{(m)} /$ g/g	$x_{Rest}^{(m)} /$ g/g
Produkt	2454,0	0,8670	0,1073	0,0043	0,0003	0,0000	0,0211
Dest(W)	440,0	0,0053	0,0256	0,3723	0,5969	0,0000	0,0000
RL(org)	3604,6	0,1485	0,2944	0,3066	0,1915	0,0009	0,0582
Experiment 6, $X_{AC} = 0,864$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,982$ , $\Delta p = 2,4$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,334$							
Strom	$\dot{m} /$ g/h	$x_{HexAc}^{(m)} /$ g/g	$x_{HexOH}^{(m)} /$ g/g	$x_{AC}^{(m)} /$ g/g	$x_W^{(m)} /$ g/g	$x_{HEN}^{(m)} /$ g/g	$x_{Rest}^{(m)} /$ g/g
Produkt	2489,0	0,9041	0,0763	0,0016	0,0003	0,0000	0,0178
Dest(W)	408,0	0,0018	0,0162	0,3031	0,6789	0,0000	0,0000
RL(org)	1653,1	0,1373	0,4234	0,2486	0,1357	0,0000	0,0550
Experiment 7, $X_{AC} = 0,843$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,977$ , $\Delta p = 3,4$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,299$							
Strom	$\dot{m} /$ g/h	$x_{HexAc}^{(m)} /$ g/g	$x_{HexOH}^{(m)} /$ g/g	$x_{AC}^{(m)} /$ g/g	$x_W^{(m)} /$ g/g	$x_{HEN}^{(m)} /$ g/g	$x_{Rest}^{(m)} /$ g/g
Produkt	2477,0	0,8914	0,0859	0,0045	0,0002	0,0000	0,0180
Dest(W)	418,0	0,0025	0,0196	0,3315	0,6463	0,0000	0,0000
RL(org)	2292,4	0,1590	0,3826	0,2605	0,1343	0,0006	0,0631

Fortsetzung Tabelle 69.

Experiment 8, $X_{AC} = 0,805$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,967$ , $\Delta p = 9,3$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,282$							
Strom	$\dot{m}$ / g/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g	$x_{Rest}^{(m)}$ / g/g
Produkt	2444,0	0,8613	0,1123	0,0061	0,0001	0,0000	0,0203
Dest(W)	447,0	0,0066	0,0290	0,3845	0,5799	0,0000	0,0000
RL(org)	3977,0	0,1580	0,2842	0,3130	0,1859	0,0009	0,0580
Experiment 9, $X_{AC} = 0,856$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,958$ , $\Delta p = 4,3$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,265$							
Strom	$\dot{m}$ / g/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g	$x_{Rest}^{(m)}$ / g/g
Produkt	2532,0	0,7859	0,1837	0,0105	0,0002	0,0000	0,0198
Dest(W)	350,0	0,0011	0,0128	0,2740	0,7121	0,0000	0,0000
RL(org)	2914,0	0,1659	0,4410	0,2090	0,1175	0,0008	0,0657
Experiment 10, $X_{AC} = 0,801$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,977$ , $\Delta p = 4,5$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,303$							
Strom	$\dot{m}$ / g/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g	$x_{Rest}^{(m)}$ / g/g
Produkt	2408,0	0,9268	0,0494	0,0046	0,0001	0,0000	0,0192
Dest(W)	488,0	0,0073	0,0321	0,3989	0,5608	0,0000	0,0009
RL(org)	2542,6	0,1620	0,2994	0,3205	0,1645	0,0004	0,0532
Experiment 11, $X_{AC} = 0,827$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,974$ , $\Delta p = 4,5$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,284$							
Strom	$\dot{m}$ / g/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g	$x_{Rest}^{(m)}$ / g/g
Produkt	2505,0	0,8720	0,1018	0,0074	0,0000	0,0000	0,0188
Dest(W)	456,0	0,0038	0,0233	0,3624	0,6086	0,0000	0,0020
RL(org)	2713,4	0,1592	0,3438	0,2671	0,1303	0,0008	0,0988
Experiment 12, $X_{AC} = 0,809$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,967$ , $\Delta p = 4,6$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,277$							
Strom	$\dot{m}$ / g/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g	$x_{Rest}^{(m)}$ / g/g
Produkt	2394,0	0,8804	0,0921	0,0082	0,0002	0,0000	0,0192
Dest(W)	391,0	0,0031	0,0206	0,3442	0,6321	0,0000	0,0000
RL(org)	2649,8	0,1587	0,3460	0,2830	0,1741	0,0003	0,0378
Experiment 15, $X_{AC} = 0,548$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,921$ , $\Delta p = 4,8$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = -$							
Strom	$\dot{m}$ / g/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g	$x_{Rest}^{(m)}$ / g/g
Produkt	2339,0	0,7763	0,1774	0,0000	0,0001	0,0000	0,0462
Dest(W)	551,0	0,0519	0,0537	0,4838	0,4074	0,0000	0,0032
RL(org)	1464,8	0,2198	0,1469	0,3855	0,1904	0,0038	0,0537
Experiment 16, $X_{AC} = 0,589$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,944$ , $\Delta p = 4,8$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = -$							
Strom	$\dot{m}$ / g/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g	$x_{Rest}^{(m)}$ / g/g
Produkt	2394,0	0,7923	0,1624	0,0000	0,0002	0,0000	0,0451
Dest(W)	502,0	0,0303	0,0360	0,4802	0,4513	0,0000	0,0022
RL(org)	1067,6	0,2465	0,1465	0,3626	0,1685	0,0049	0,0710

Fortsetzung Tabelle 69.

Experiment 17, $X_{AC} = 0,842$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,977$ , $\Delta p = 6,4$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,311$							
Strom	$\dot{m}$ / g/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g	$x_{Rest}^{(m)}$ / g/g
Produkt	2472,0	0,8842	0,0936	0,0021	0,0001	0,0000	0,0200
Dest(W)	426,0	0,0031	0,0186	0,3444	0,6339	0,0000	0,0000
RL(org)	1454,7	0,1866	0,3488	0,2598	0,1224	0,0018	0,0805
Experiment 18, $X_{AC} = 0,831$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,974$ , $\Delta p = 6,3$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,294$							
Strom	$\dot{m}$ / g/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g	$x_{Rest}^{(m)}$ / g/g
Produkt	2471,0	0,8707	0,1033	0,0057	0,0001	0,0000	0,0203
Dest(W)	440,0	0,0045	0,0205	0,3414	0,6335	0,0000	0,0000
RL(org)	2812,1	0,1819	0,3102	0,2756	0,1707	0,0011	0,0604
Experiment 19, $X_{AC} = 0,840$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,976$ , $\Delta p = 4,6$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,298$							
Strom	$\dot{m}$ / g/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g	$x_{Rest}^{(m)}$ / g/g
Produkt	2475,0	0,8838	0,0921	0,0032	0,0001	0,0000	0,0208
Dest(W)	424,0	0,0030	0,0189	0,3433	0,6348	0,0000	0,0000
RL(org)	3091,4	0,1920	0,3551	0,2640	0,1228	0,0013	0,0648
Experiment 20, $X_{AC} = 0,798$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,967$ , $\Delta p = 9,7$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,285$							
Strom	$\dot{m}$ / g/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g	$x_{Rest}^{(m)}$ / g/g
Produkt	2453,0	0,8590	0,1117	0,0083	0,0001	0,0000	0,0209
Dest(W)	445,0	0,0064	0,0269	0,3928	0,5740	0,0000	0,0000
RL(org)	4441,6	0,1701	0,2865	0,3157	0,1653	0,0015	0,0609
Experiment 21, $X_{AC} = 0,799$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,980$ , $\Delta p = 7,2$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,308$							
Strom	$\dot{m}$ / g/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g	$x_{Rest}^{(m)}$ / g/g
Produkt	2806,0	0,8473	0,1310	0,0005	0,0001	0,0000	0,0212
Dest(W)	533,0	0,0104	0,0394	0,4130	0,5346	0,0000	0,0026
RL(org)	3495,2	0,1498	0,2808	0,3364	0,1822	0,0009	0,0500
Experiment 22, $X_{AC} = 0,834$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,976$ , $\Delta p = 6,3$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,298$							
Strom	$\dot{m}$ / g/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g	$x_{Rest}^{(m)}$ / g/g
Produkt	2475,0	0,8809	0,0958	0,0028	0,0001	0,0000	0,0204
Dest(W)	429,0	0,0031	0,0225	0,3576	0,6168	0,0000	0,0000
RL(org)	777,3	0,1426	0,3567	0,2791	0,1495	0,0011	0,0710
Experiment 24, $X_{AC} = 0,765$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,968$ , $\Delta p = 4,6$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,323$							
Strom	$\dot{m}$ / g/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g	$x_{Rest}^{(m)}$ / g/g
Produkt	2407,0	0,8332	0,1415	0,0067	0,0001	0,0000	0,0186
Dest(W)	483,0	0,0169	0,0465	0,4315	0,4972	0,0000	0,0079
RL(org)	2740,2	0,1376	0,2203	0,3639	0,2267	0,0006	0,0509

Fortsetzung Tabelle 69.

Experiment 25, $X_{AC} = 0,798$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,962$ , $\Delta p = 5,8$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,266$							
Strom	$\dot{m}$ / g/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g	$x_{Rest}^{(m)}$ / g/g
Produkt	2772,0	0,9113	0,0560	0,0108	0,0001	0,0000	0,0218
Dest(W)	409,0	0,0025	0,0179	0,3199	0,6589	0,0000	0,0008
RL(org)	3209,3	0,1497	0,4370	0,2382	0,1277	0,0026	0,0448
Experiment 26, $X_{AC} = 0,892$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,956$ , $\Delta p = 4,0$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,233$							
Strom	$\dot{m}$ / g/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g	$x_{Rest}^{(m)}$ / g/g
Produkt	2570,0	0,8134	0,1516	0,0122	0,0002	0,0000	0,0225
Dest(W)	334,0	0,0006	0,0070	0,1887	0,8038	0,0000	0,0000
RL(org)	3494,6	0,2752	0,3903	0,1327	0,0777	0,0067	0,1175
Experiment 27, $X_{AC} = 0,867$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,970$ , $\Delta p = 4,1$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,244$							
Strom	$\dot{m}$ / g/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g	$x_{Rest}^{(m)}$ / g/g
Produkt	2496,0	0,9028	0,0693	0,0057	0,0002	0,0000	0,0220
Dest(W)	408,0	0,0018	0,0105	0,2844	0,7033	0,0000	0,0000
RL(org)	2761,6	0,2801	0,3072	0,1973	0,1049	0,0053	0,1052
Experiment 28, $X_{AC} = 0,881$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,978$ , $\Delta p = 2,6$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,260$							
Strom	$\dot{m}$ / g/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g	$x_{Rest}^{(m)}$ / g/g
Produkt	2504,0	0,9153	0,0634	0,0018	0,0002	0,0000	0,0193
Dest(W)	401,0	0,0014	0,0104	0,2730	0,7152	0,0000	0,0000
RL(org)	2182,9	0,2351	0,3442	0,1996	0,1269	0,0035	0,0906
Experiment 29, $X_{AC} = 0,898$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,981$ , $\Delta p = 5,9$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,279$							
Strom	$\dot{m}$ / g/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g	$x_{Rest}^{(m)}$ / g/g
Produkt	2511,0	0,9338	0,0490	0,0031	0,0002	0,0000	0,0139
Dest(W)	390,0	0,0011	0,0080	0,2334	0,7574	0,0000	0,0000
RL(org)	3946,4	0,3248	0,3394	0,1603	0,0710	0,0000	0,1044
Experiment 30, $X_{AC} = 0,856$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,987$ , $\Delta p = 4,5$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,278$							
Strom	$\dot{m}$ / g/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g	$x_{Rest}^{(m)}$ / g/g
Produkt	2452,0	0,9724	0,0128	0,0023	0,0002	0,0000	0,0123
Dest(W)	451,0	0,0027	0,0118	0,3229	0,6626	0,0000	0,0000
RL(org)	3014,7	0,3152	0,2775	0,2142	0,0893	0,0033	0,1005
Experiment 31, $X_{AC} = 0,881$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,984$ , $\Delta p = 5,5$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,268$							
Strom	$\dot{m}$ / g/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g	$x_{Rest}^{(m)}$ / g/g
Produkt	2503,0	0,9225	0,0608	0,0033	0,0002	0,0000	0,0131
Dest(W)	399,0	0,0016	0,0108	0,2641	0,7235	0,0000	0,0000
RL(org)	1114,5	0,2521	0,3626	0,1922	0,0984	0,0000	0,0947

Fortsetzung Tabelle 69.

Experiment 32, $X_{AC} = 0,887$ , $S_{HexOH}^{HexAc} = 0,971$ , $\Delta p = 8,9$ mbar, $\Phi_{RR \rightarrow RD} = 0,277$							
Strom	$\dot{m}$ / g/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g	$x_{Rest}^{(m)}$ / g/g
Produkt	2508,0	0,9178	0,0546	0,0052	0,0002	0,0000	0,0222
Dest(W)	389,0	0,0014	0,0087	0,2491	0,7408	0,0000	0,0000
RL(org)	5085,4	0,3320	0,3072	0,1712	0,0859	0,0044	0,0993

### E.3.2 Pilotmaßstab

Tabelle 70 gibt einen vollständigen Überblick über die Versuchsparametervorgaben (Prozess- und Hardwareparameter) aller Reaktivdestillationsexperimente im Pilotmaßstab (Serien 1 und 2). Neben dem verwendeten Packungstyp (Experimente 1–4 (Serie 1): Katapak-S 250.Y; Experimente 5–12 (Serie 2): Katapak-S 500.Y) sind der vorgegebene Kolonnenkopfdruck  $p$  und die eingestellte Heizleistung  $\dot{Q}$  angegeben. Der Feed 1 wurde direkt oberhalb, Feed 2 direkt unterhalb der Reaktionszone zugeführt. Bei allen Versuchen war Feed 1 der Hexanol-Feed (Reinheit: 0,993 g/g) und Feed 2 der Essigsäure-Feed (Reinheit: 0,998 g/g). Der Verstärkungsteil war immer aktiv.

Die Tabelle 71 enthält die Versuchsergebnisse aller im Pilotmaßstab durchgeführten Reaktivdestillationsexperimente (Serien 1 und 2). Es sind Massenstrom und Zusammensetzung der Ströme Produkt, Dest(W) und RL(org) angegeben. Bei der Zusammensetzung ist anzumerken, dass der Massenanteil der gesamten unbekanntenen Komponenten (Rest; stets kleiner 0,02 g/g) vernachlässigt wurde. Weiterhin sind in der Tabelle für jeden Versuch der Essigsäure- und Hexanolumsatz, die Selektivität von Hexanol zu Hexen und der Druckverlust über die Kolonne enthalten. Die Konzentrations- und Temperaturprofilaten werden in dieser Arbeit nur für ausgewählte Versuche in graphischer Form angegeben.

**Tabelle 70:** Überblick über die Versuchsparameter der Reaktivdestillationsexperimente im Pilotmaßstab.

Experiment Nr.	RD-Packung	$p$ / kPa	$\dot{Q}$ / kW	$\dot{m}_{\text{Feed1}}$ / kg/h	$\dot{m}_{\text{Feed2}}$ / kg/h	$\dot{m}_{\text{Dest(org)}}$ / kg/h	$\dot{m}_{\text{RL(W)}}$ / kg/h	$t_{\text{Feed1}}$ / °C	$t_{\text{Feed2}}$ / °C	$t_{\text{RL}}$ / °C
1	Katapak-S 250.Y	50,08	12,6	21,7	12,8	4,2	—	73,1	100,9	68,3
2	Katapak-S 250.Y	50,17	12,6	21,8	13,1	12,0	—	70,6	101,2	68,5
3	Katapak-S 250.Y	50,05	11,7	19,7	15,3	10,1	—	71,7	101,1	79,6
4	Katapak-S 250.Y	50,08	13,6	24,3	11,7	17,7	—	73,9	101,0	79,4
5	Katapak-S 500.Y	30,19	11,4	23,8	15,9	12,0	—	67,0	84,9	73,4
6	Katapak-S 500.Y	29,58	12,4	21,9	14,8	11,5	—	69,6	85,1	74,0
7	Katapak-S 500.Y	30,23	14,3	21,2	14,3	11,4	—	68,3	85,3	70,6
8	Katapak-S 500.Y	30,19	10,0	22,6	12,0	10,8	—	71,6	84,9	73,9
9	Katapak-S 500.Y	15,14	13,0	22,5	13,8	12,3	—	72,1	61,5	50,2
10	Katapak-S 500.Y	30,13	14,0	29,1	14,0	9,0	—	75,1	85,4	72,2
11	Katapak-S 500.Y	50,19	11,7	21,9	15,8	9,8	—	72,1	100,7	79,0
12	Katapak-S 500.Y	49,83	9,7	24,8	11,7	8,1	—	71,8	101,5	75,6

**Tabelle 71:** Versuchsergebnisse der Reaktivdestillationsexperimente im Pilotmaßstab.

Experiment 1, $X_{AC} = 0,754$ , $X_{HexOH} = 0,941$ , $S_{HexOH}^{HEN} = 0,075$ , $\Delta p = 6,3$ mbar						
Strom	$\dot{m}$ / kg/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g
Produkt	23,8	0,9952	0,0044	0,0000	0,0004	0,0000
Dest(W)	5,3	0,0096	0,0157	0,4465	0,5282	0,0000
RL(org)	33,4	0,2098	0,2592	0,1863	0,0433	0,3014
Experiment 2, $X_{AC} = 0,646$ , $X_{HexOH} = 0,841$ , $S_{HexOH}^{HEN} = 0,092$ , $\Delta p = 2,4$ mbar						
Strom	$\dot{m}$ / kg/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g
Produkt	18,4	0,9946	0,0050	0,0000	0,0004	0,0000
Dest(W)	3,8	0,0069	0,0150	0,4217	0,5564	0,0000
RL(org)	20,1	0,2675	0,2764	0,2533	0,0866	0,1162
Experiment 3, $X_{AC} = 0,674$ , $X_{HexOH} = 0,896$ , $S_{HexOH}^{HEN} = 0,038$ , $\Delta p = 4,6$ mbar						
Strom	$\dot{m}$ / kg/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g
Produkt	19,7	0,9996	0,0000	0,0000	0,0004	0,0000
Dest(W)	4,0	0,0091	0,0168	0,3686	0,6055	0,0000
RL(org)	15,9	0,2679	0,1967	0,3480	0,1324	0,0550
Experiment 4, $X_{AC} = 0,670$ , $X_{HexOH} = 0,727$ , $S_{HexOH}^{HEN} = 0,134$ , $\Delta p = 7,0$ mbar						
Strom	$\dot{m}$ / kg/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g
Produkt	15,3	0,9881	0,0115	0,0000	0,0004	0,0000
Dest(W)	2,5	0,0102	0,0180	0,3863	0,5855	0,0000
RL(org)	21,8	0,2938	0,3630	0,1634	0,0694	0,1104
Experiment 5, $X_{AC} = 0,672$ , $X_{HexOH} = 0,855$ , $S_{HexOH}^{HEN} = 0,036$ , $\Delta p = 10,5$ mbar						
Strom	$\dot{m}$ / kg/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g
Produkt	23,8	0,9964	0,0021	0,0015	0,0000	0,0000
Dest(W)	4,2	0,0080	0,0220	0,3940	0,5760	0,0000
RL(org)	35,6	0,2540	0,2760	0,2950	0,1250	0,0500
Experiment 6, $X_{AC} = 0,722$ , $X_{HexOH} = 0,827$ , $S_{HexOH}^{HEN} = 0,057$ , $\Delta p = 13,5$ mbar						
Strom	$\dot{m}$ / kg/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g
Produkt	22,0	0,9920	0,0050	0,0030	0,0000	0,0000
Dest(W)	3,5	0,0040	0,0130	0,3250	0,6580	0,0000
RL(org)	47,3	0,2530	0,3150	0,2530	0,1050	0,0740
Experiment 7, $X_{AC} = 0,694$ , $X_{HexOH} = 0,818$ , $S_{HexOH}^{HEN} = 0,070$ , $\Delta p = 16,0$ mbar						
Strom	$\dot{m}$ / kg/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g
Produkt	20,6	0,9900	0,0070	0,0030	0,0000	0,0000
Dest(W)	4,1	0,0040	0,0150	0,3530	0,6280	0,0000
RL(org)	53,1	0,2500	0,3180	0,2480	0,0970	0,0870

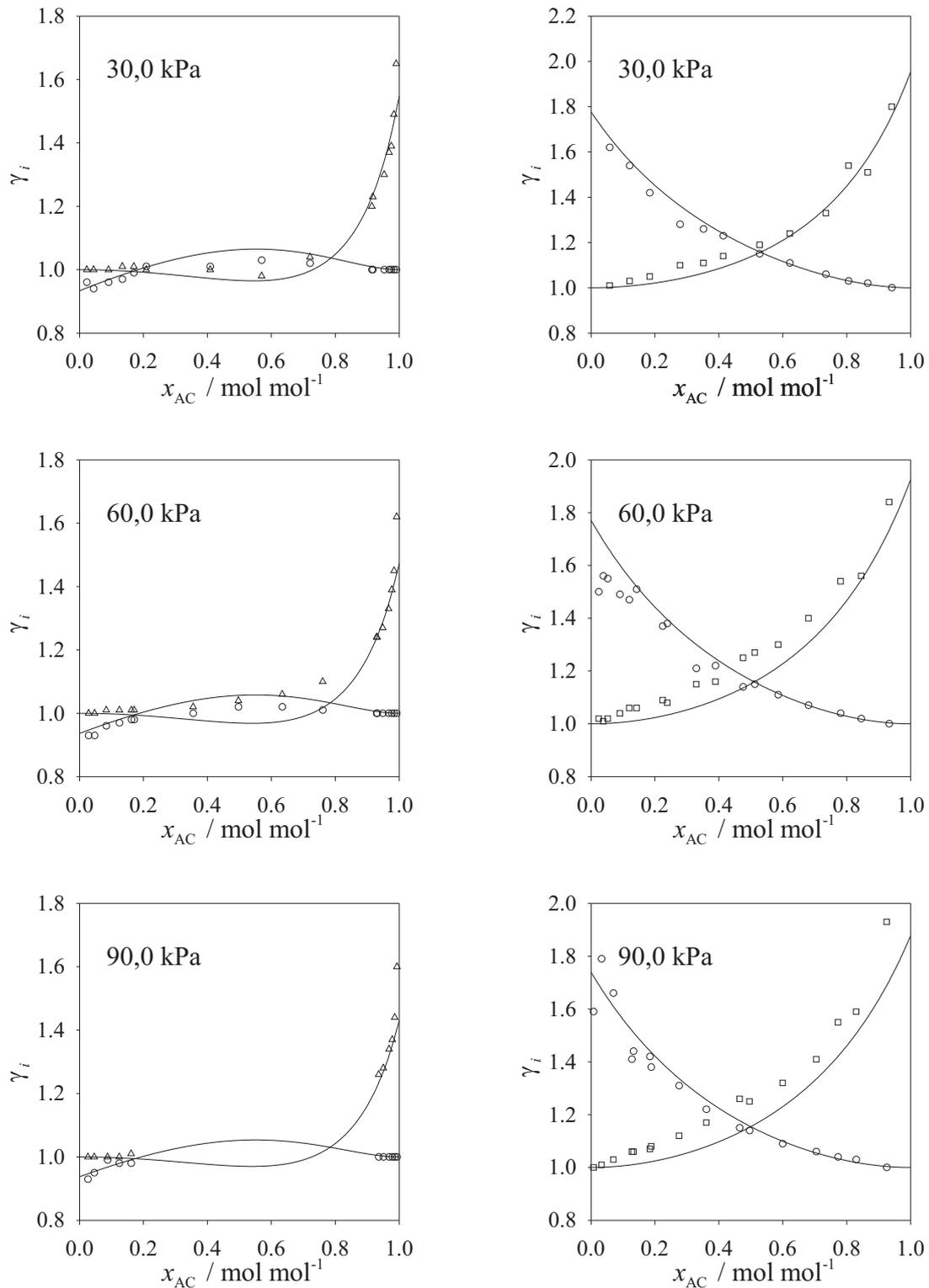
Fortsetzung Tabelle 71.

Experiment 8, $X_{AC} = 0,763$ , $X_{HexOH} = 0,808$ , $S_{HexOH}^{HEN} = 0,042$ , $\Delta p = 8,5$ mbar						
Strom	$\dot{m}$ / kg/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g
Produkt	20,3	0,9920	0,0040	0,0040	0,0000	0,0000
Dest(W)	2,9	0,0020	0,0090	0,2640	0,7250	0,0000
RL(org)	31,7	0,2790	0,3910	0,1850	0,0860	0,0590
Experiment 9, $X_{AC} = 0,764$ , $X_{HexOH} = 0,792$ , $S_{HexOH}^{HEN} = 0,018$ , $\Delta p = 40,2$ mbar						
Strom	$\dot{m}$ / kg/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g
Produkt	22,3	0,9910	0,0050	0,0040	0,0000	0,0000
Dest(W)	3,0	0,0010	0,0080	0,2440	0,7470	0,0000
RL(org)	40,8	0,3170	0,3690	0,1980	0,0950	0,0210
Experiment 10, $X_{AC} = 0,937$ , $X_{HexOH} = 0,812$ , $S_{HexOH}^{HEN} = 0,035$ , $\Delta p = 15,9$ mbar						
Strom	$\dot{m}$ / kg/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g
Produkt	29,4	0,9880	0,0120	0,0000	0,0000	0,0000
Dest(W)	4,0	0,0000	0,0040	0,0790	0,9170	0,0000
RL(org)	44,7	0,2290	0,5700	0,0630	0,0620	0,0760
Experiment 11, $X_{AC} = 0,689$ , $X_{HexOH} = 0,869$ , $S_{HexOH}^{HEN} = 0,062$ , $\Delta p = 4,6$ mbar						
Strom	$\dot{m}$ / kg/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g
Produkt	22,1	0,9950	0,0020	0,0030	0,0000	0,0000
Dest(W)	5,1	0,0070	0,0220	0,4010	0,5700	0,0000
RL(org)	22,4	0,2340	0,2760	0,2850	0,1050	0,1000
Experiment 12, $X_{AC} = 0,910$ , $X_{HexOH} = 0,801$ , $S_{HexOH}^{HEN} = 0,050$ , $\Delta p = 4,3$ mbar						
Strom	$\dot{m}$ / kg/h	$x_{HexAc}^{(m)}$ / g/g	$x_{HexOH}^{(m)}$ / g/g	$x_{AC}^{(m)}$ / g/g	$x_W^{(m)}$ / g/g	$x_{HEN}^{(m)}$ / g/g
Produkt	24,5	0,9930	0,0040	0,0030	0,0000	0,0000
Dest(W)	3,7	0,0000	0,0050	0,1250	0,8700	0,0000
RL(org)	5,1	0,1800	0,5980	0,0650	0,0550	0,1020

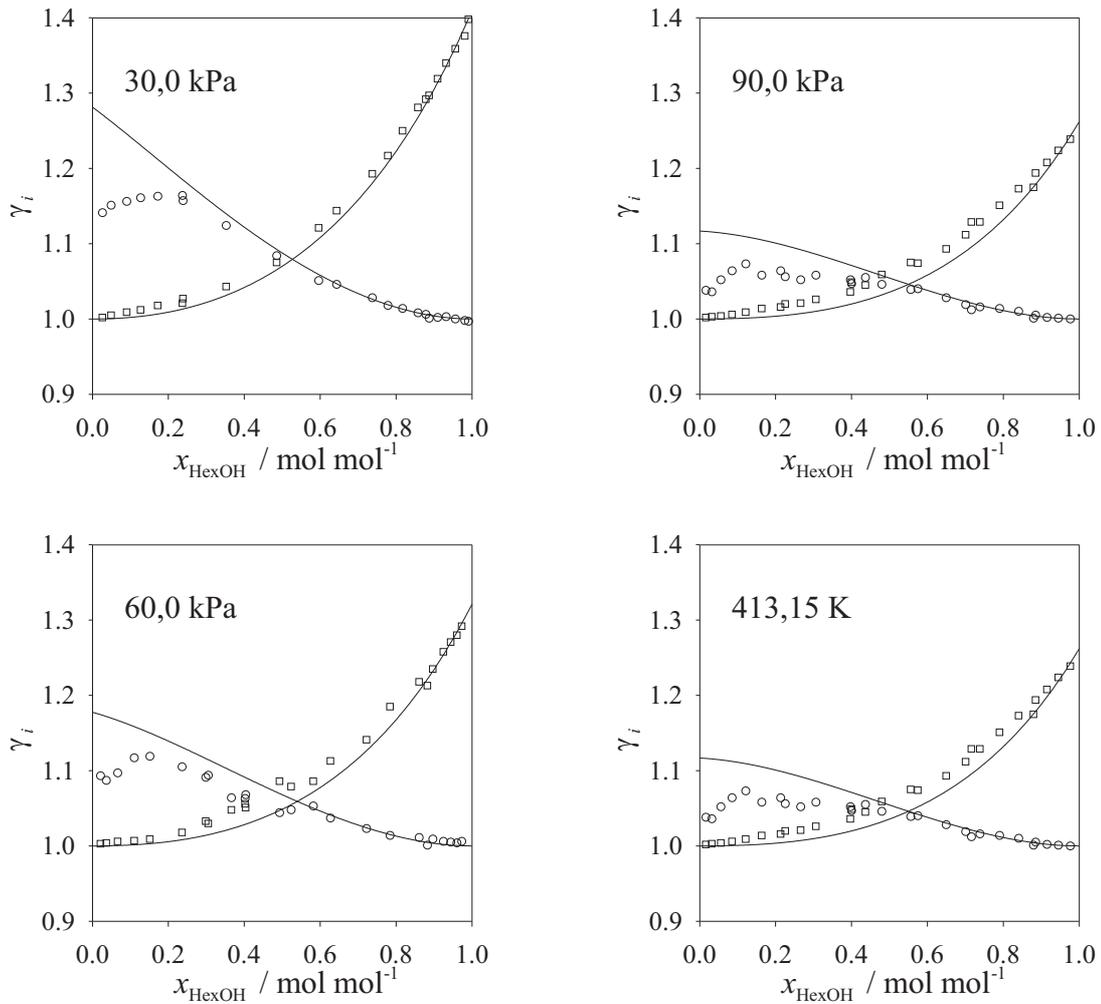
# F Ergänzungen zum Vergleich Simulation-Experiment

## F.1 Phasengleichgewichte

Die Graphen in den Abbildungen 62 und 63 zeigen die experimentellen und simulierten Verläufe der Aktivitätskoeffizienten für die untersuchten Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte in den Systemen Essigsäure + Hexanol, Essigsäure + Hexylacetat und Hexanol + Hexylacetat.



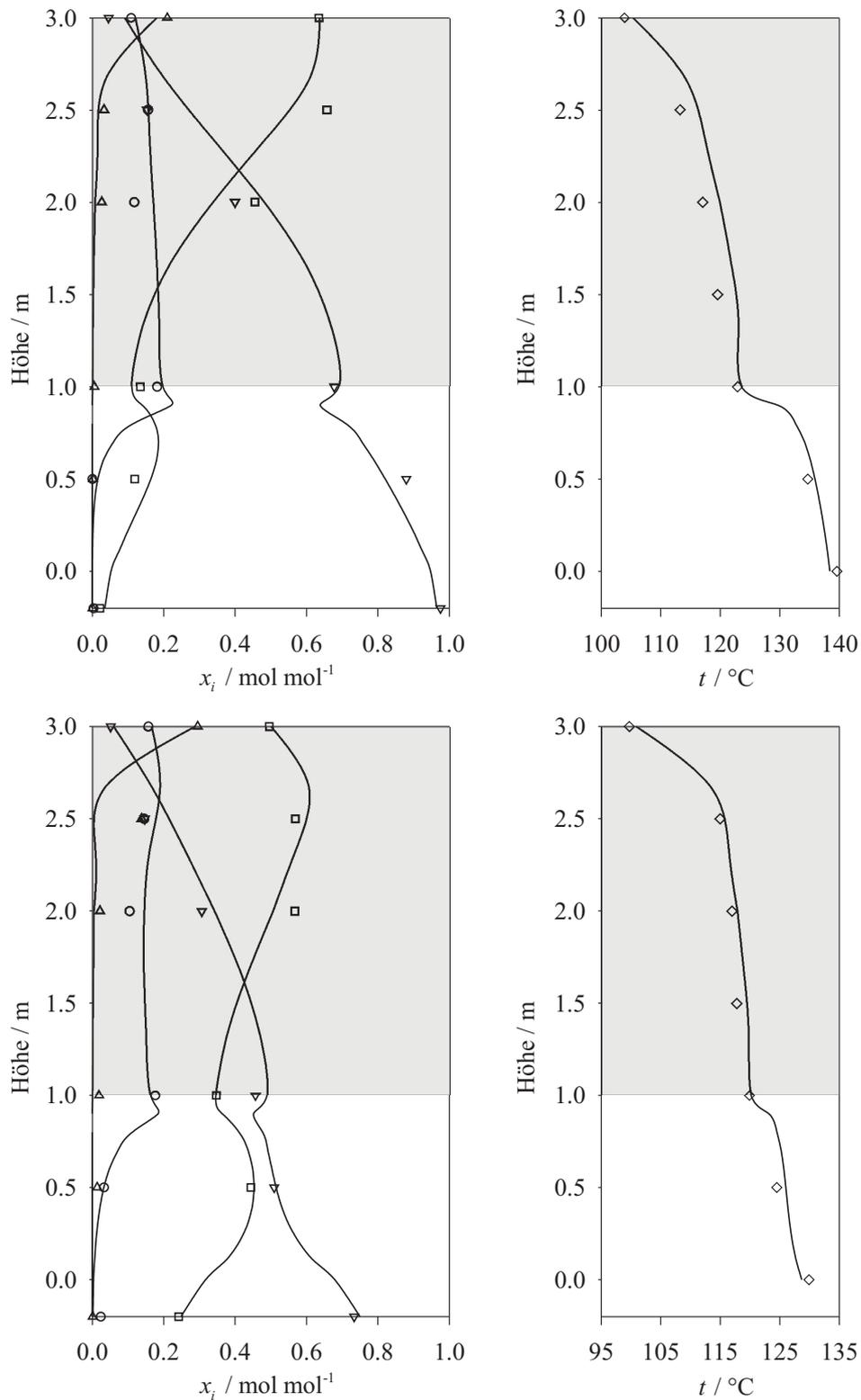
**Abbildung 62:** Verläufe der Aktivitätskoeffizienten im System Essigsäure + Hexanol (linke Hälfte) und im System Essigsäure + Hexylacetat (rechte Hälfte). Experimentelle Daten dieser Arbeit ( $\circ$ , AC;  $\triangle$ , HexOH;  $\square$ , HexAc) und Korrelation mit NRTL-Modell(—; Parameter cf. Tabelle 54).



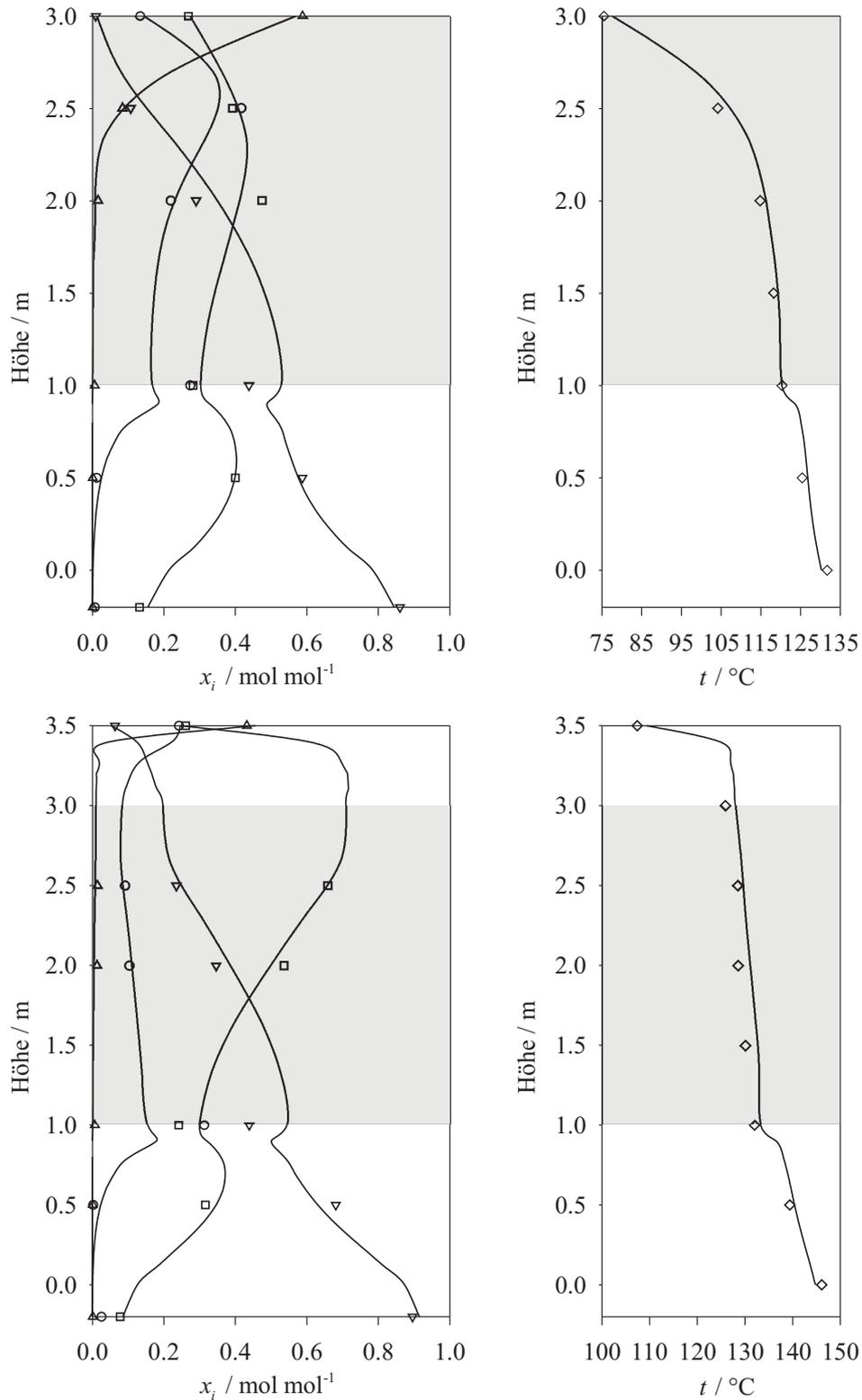
**Abbildung 63:** Verläufe der Aktivitätskoeffizienten im System Hexanol + Hexylacetat. Experimentelle Daten dieser Arbeit (HexOH:  $\circ$ ; HexAc:  $\square$ ) und Korrelation mit NRTL-Modell(—; Parameter cf. Tabelle 54).

## F.2 Reaktivdestillation

Die Abbildungen 64 und 65 zeigen für vier ausgewählte Reaktivdestillationsversuche im Labormaßstab (Experimente 1, 9, 22 und 25) die Konzentrations- und Temperaturprofile. Gleichzeitig sind die Simulationsergebnisse eingetragen, die mit dem mittleren Transferfaktor von 0,292 erhalten wurden.



**Abbildung 64:** Reaktivdestillation im Labormaßstab mit Katapak-S, Konzentrationsprofile (Flüssigphase) und Temperaturprofil von Exp. 1 (oben) und Exp. 9 (unten): Vergleich zwischen experimentellen Daten ( $\Delta$ , Wasser;  $\circ$ , Essigsäure;  $\square$ , Hexanol;  $\nabla$ , Hexylacetat;  $\diamond$ , Temperatur) und Simulation ( $—$ , Reaktionskinetik,  $\bar{\Phi}_{RR \rightarrow RD} = 0,292$ ). Schattiert: Reaktionszone.



**Abbildung 65:** Reaktivdestillation im Labormaßstab mit Katapak-S, Konzentrationsprofile (Flüssigphase) und Temperaturprofil von Exp. 22 (oben) und Exp. 25 (unten): Vergleich zwischen experimentellen Daten ( $\Delta$ , Wasser;  $\circ$ , Essigsäure;  $\square$ , Hexanol;  $\nabla$ , Hexylacetat;  $\diamond$ , Temperatur) und Simulation (—, Reaktionskinetik,  $\bar{\Phi}_{RR \rightarrow RD} = 0,292$ ). Schattiert: Reaktionszone.

# Literaturverzeichnis

- [1] Persönliche Kommunikation mit P. Moritz, Sulzer Chemtech, Winterthur, Schweiz.
- [2] *Ullmanns encyclopedia of industrial chemistry*. 6th edition, electronic release, 1998.
- [3] *Chem Station Konzepte*. Handbuch, Hewlett Packard GmbH, D-76337 Waldbronn, 1999.
- [4] *Bayer polymer-based catalysts in chemicals production and processing*. Technical information, Bayer AG, Leverkusen, Germany, 2000.
- [5] *Intelligent column internals for reactive separations (INTINT)*. European Union project, competitive and sustainable growth program(GROWTH) , project no. GRD1-CT1999-10596, 2000.
- [6] *Prüfung von Ionenaustauschern; Bestimmung der totalen Kapazität von Kationenaustauschern*. DIN 54403, 2000.
- [7] *Dortmunder Datenbank (DDB)*. Version 1.3, DDBST Software and Separation Technology GmbH, Oldenburg, 2003.
- [8] ABELLA, L. C., P. D. GASPILLO, H. ITOH und S. GOTO: *Dehydration of tert-butyl alcohol in reactive distillation*. J. Chem. Eng. Japan, 32(6):742–746, 1999.
- [9] AGREDA, V. H., L. R. PARTIN und W. H. HEISE: *High-purity methyl acetate via reactive distillation*. Chem. Eng. Prog., 86(2):40–46, 1990.
- [10] ALTHAUS, K. und H. G. SCHOENMAKERS: *Experience in reactive distillation*. International Conference on Distillation and Absorption, Baden-Baden, Germany, ISBN 3-931384-37-3, 2002.
- [11] APELBLAT, A., A. TAMIR und M. WAGNER: *Association in carboxylic acid aliphatic alcohol mixtures - the binary mixtures of acetic acid with n-butanol, n-hexanol, n-octanol and n-dodecanol*. Z. Phys. Chem., 137(2):129–137, 1983.
- [12] ASINGER, F.: *Die petrochemische Industrie*. Akademie Verlag, Berlin, 1971.

- [13] BACKHAUS, A. A.: *Continous process for the manufacture of ethers*. US patent no. 1,400,849, 1921.
- [14] BARBOSA, D. und M. F. DOHERTY: *The simple distillation of homogeneous reactive mixtures*. Chem. Eng. Sci., 43(3):541–550, 1988.
- [15] BART, H. J., W. KALTENBRUNNER und H. LANDSCHÜTZER: *Kinetics of esterification of acetic acid with propyl alcohol by heterogeneous catalysis*. Int. J. Chem. Kinetics, 28(9):649–656, 1996.
- [16] BART, H.-J. und H. LANDSCHÜTZER: *Heterogene Reaktivdestillation mit axialer Rückvermischung*. Chemie Ingenieur Technik, 68:944–946, 1996.
- [17] BAUR, R., R. TAYLOR und R. KRISHNA: *Development of a dynamic nonequilibrium model for reactive distillation tray columns*. Chem. Eng. Sci., 55:6139–6154, 2000.
- [18] BERG, L. und A. YEH: *The breaking of ternary acetate-alcohol-water azeotropes by extractive distillation*. Chem. Eng. Commun., 48:93–101, 1986.
- [19] BERMAN, S., H. ISBENJIAN, A. SEDOFF und D. F. OTHMER: *Esterification - continuous production of dibutyl phthalate in a distillation column*. Ind. Eng. Chem., 40(11):2139–2148, 1948.
- [20] BESSLING, B., G. SCHEMBECKER und K. H. SIMMROCK: *Design of processes with reactive distillation line diagrams*. Ind. Eng. Chem. Res., 36(8):3032–3042, 1997.
- [21] BLAGOV, S., S. PARADA, O. BAILER, P. MORITZ, D. LAM, R. WEINAND und H. HASSE: *Influence of ion-exchange resin catalysts on side reactions of the esterification of n-butanol with acetic acid*. Chem. Eng. Sci., (accepted).
- [22] BLANCO, A., U. G. VAZQUEZ, A. ARCE und D. J. VAZQUEZ. *An. Quim. Ser. A*, 76:401, 1980.
- [23] BLOCK, U. und B. HEGNER: *Verfahrensvarianten eines Veresterungsverfahrens*. vt - verfahrenstechnik, 11(3):157–160, 1977.
- [24] BOUBLIK, T., V. FRIED und E. HÁLA: *The vapour pressures of pure substances*. Elsevier, Amsterdam, 1973.
- [25] BRAUER, H.: *Eigenschaften der Zweiphasen-Strömung bei der Rektifikation in Füllkörpersäulen*. Dechema Monographien, 37:7–78, 1960.

- [26] BRAVO, J. L., A. PYHALAHTI und H. JARVELIN: *Investigations in a catalytic distillation pilot-plant – vapor-liquid equilibrium, kinetics and mass-transfer issues*. Ind. Eng. Chem. Res., 32(10):2220–2225, 1993.
- [27] BRÄNDSTRÖM, A.: *Chemical protection by phase separation and phase transfer catalysis*. Journal of Molecular Catalysis, 20(1):193–203, 1983.
- [28] CARLAND, R. J.: *Fractionation tray for catalytic distillation*. US patent no. 5,308,451, 1994.
- [29] CARR, R. W. und H. W. DANDEKAR: *Reactive separation processes*, Kapitel Adsorption with reaction. Taylor and Francis, Philadelphia, 2001.
- [30] CIRIC, A. R. und D. Y. GU: *Synthesis of nonequilibrium reactive distillation processes by MINLP optimization*. AIChE J., 40(9):1479–1487, 1994.
- [31] CLEARY, W. und M. F. DOHERTY: *Separation of closely boiling mixtures by reactive distillation. 2. Experiments*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 24(4):1071–1073, 1985.
- [32] DABROWSKI, A. und M. JARONIEC: *Excess adsorption isotherms for solid-liquid systems and their analysis to determine the surface phase capacity*. Adv. Colloid Interface Sci., 31:155–223, 1990.
- [33] DANCKWERTS, P. V.: *Continuous flow systems – distribution of residence times*. Chem. Eng. Sci., 2:1–13, 1953.
- [34] DEGARMO, J. L., V. N. PARULEKAR und V. PINJALA: *Consider reactive distillation*. Chem. Eng. Prog., 88(3):43–50, 1992.
- [35] DO, D. D.: *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. Imperial College Press, 1998.
- [36] DOHERTY, M. F. und G. BUZAD: *Reactive distillation by design*. Trans IChemE, 70(A):448–458, 1992.
- [37] DOMALSKI, E. S. und E. D. HEARING: *Estimation of the thermodynamic properties of C-H-N-O-S-halogen compounds at 298.15 K*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 22:805, 1993.
- [38] DUDUKOVIC, M. P., F. LARACHI und P. L. MILLS: *Multiphase reactors – revisited*. Chem. Eng. Sci., 54:1975–1995, 1999.
- [39] ELLENBERGER, J. und R. KRISHNA: *Counter-current operation of structured catalytically packed distillation columns: pressure drop, holdup and mixing*. Chem. Eng. Sci., 54:1339–1345, 1999.

- [40] FAHIM, M. A., S. A. AL-MUHTASEB und I. M. AL-NASHEF: *Liquid-liquid equilibria of the ternary system water + acetic acid + 1-hexanol*. J. Chem. Eng. Data, 42:183–186, 1997.
- [41] FREDENSLUND, A., J. GMEHLING und P. RASMUSSEN: *Vapor-liquid equilibria using UNIFAC, a group contribution method*. Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [42] FREY, T. und J. STICHLMAIR: *Thermodynamic fundamentals of reactive distillation*. Chem. Eng. Technol., 22(1):11–18, 1999.
- [43] FUCHIGAMI, Y.: *Hydrolysis of methyl acetate in distillation column packed with reactive packing of ion exchange resin*. J. Chem. Eng. Japan, 23(3):354–358, 1990.
- [44] GANGADWALA, J., S. MANKAR, S. MAHAJANI, A. KIENLE und E. STEIN: *Esterification of acetic acid with butanol in the presence of ion-exchange resins as catalysts*. Ind. Eng. Chem. Res., 42:2146–2155, 2003.
- [45] GELBEIN, A. P. und M. BUCHHOLZ: *Process and structure for effecting catalytic reactions in distillation structure*. US patent no. 5,073,236, 1991.
- [46] GMEHLING, J. und B. KOLBE: *Thermodynamik*. VCH-Verlag, Weinheim, 2. Auflage, 1992.
- [47] GMEHLING, J., J. D. LI und M. SCHILLER: *A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties*. Ind. Eng. Chem. Res., 32(1):178–193, 1993.
- [48] GMEHLING, J. und U. ONKEN: *DECHEMA Chemistry Data Series – Vapor-liquid equilibrium data collection*, Band I.1. DECHEMA, Frankfurt/Main, 1977.
- [49] GONZÁLEZ, J. C. und J. R. FAIR: *Preparation of tert-amyl alcohol in a reactive distillation column. 1. Reaction kinetics, chemical equilibrium, and mass-transfer issues*. Ind. Eng. Chem. Res., 36:3833–3844, 1997.
- [50] GONZÁLEZ, J. C., H. SUBAWALLA und J. R. FAIR: *Preparation of tert-amyl alcohol in a reactive distillation column. 2. Experimental demonstration and simulation of column characteristics*. Chem. Eng. Res Ind. Eng. Chem. Res., 36:3845–3853, 1997.
- [51] GÓRAK, A., L. U. KREUL und M. SKOWRONSKI: *Strukturierte Mehrzweckpackung*. Deutsches Patent 19701045A1, 1998.
- [52] GRIGULL, U. (Herausgeber): *NBS/NRC Wasserdampf tafeln*. Springer Verlag, Berlin, 1988.

- [53] GROB, S.: *Experimentelle Untersuchung und Modellierung von Reaktion und Phasengleichgewicht am Beispiel des Stoffsystems n-Butanol – Essigsäure – n-Butylacetat – Wasser*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2004.
- [54] GROEMPING, M., R.-M. DRAGOMIR und M. JOBSON: *Conceptual design of reactive distillation columns using stage composition lines*. Chem. Eng. Proc., 43:369–382, 2004.
- [55] GROSSER, J. H., M. F. DOHERTY und M. F. MALONE: *Modeling of reactive distillation systems*. Ind. Eng. Chem. Res., 26(5):983–989, 1987.
- [56] GULIJK, C. VAN: *Using computational fluid dynamics to calculate transversal dispersion in a structured packed bed*. Comp. Chem. Eng., 22:767–770, 1998.
- [57] GÖTZE, L.: *Makrokinetik der heterogen katalysierten Veresterung von Methanol und Essigsäure sowie der Hydrolyse von Methylacetat in strukturierten Packungselementen*. Doktorarbeit, Universität Oldenburg, 1998.
- [58] GÖTZE, L. und O. BAILER: *Katalysator-Sandwich*. Chemie Technik, 29(2):42–45, 2000.
- [59] HÁLA, E., J. PICK, V. FRIED und O. VILIM: *Gleichgewicht Flüssigkeit - Dampf*. Akademie-Verlag, Berlin, 1960.
- [60] HANIKA, J., J. KOLENA und Q. SMEJKAL: *Butylacetate via reactive distillation - modelling and experiment*. Chem. Eng. Sci., 54:5205–5209, 1999.
- [61] HARTIG, H. und H. REGNER: *Verfahrenstechnische Auslegung einer Veresterungskolonne*. Chemie Ingenieur Technik, 43(18):1001–1007, 1971.
- [62] HASSE, H.: *Reactive distillation - status and future directions*, Kapitel Thermodynamics of reactive separations, Seiten 65–96. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2003.
- [63] HASSE, H., M. SCHMITT, M. OTT, P. MARKUSSE, M. KLÖKER, T. SCHILDHAUER, V. LAVRIC und V. PLESU: *Revised database on the physicochemical properties and transport coefficients of the test systems*. Deliverable 20 (confidential), European Union project „Intelligent Column Internals for Reactive Separations (INTINT)“, competitive and sustainable growth program (GROWTH), project no. GRD1-CT1999-10596, 2002.
- [64] HELFFERICH, F. G. und Y.-L. HWANG: *Ion exchange for industry*, Kapitel Ion exchange as catalysts, Seiten 585–596. Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1988.

- [65] HERINGTON, E. F. G.: *Test for the consistency of experimental isobaric vapour-liquid equilibrium data*. J. Inst. Petrol, 37:457–470, 1951.
- [66] HIGLER, A., R. KRISHNA und R. TAYLOR: *A nonequilibrium cell model for multicomponent (reactive) separation processes*. AIChE J., 45:2357–2370, 1999.
- [67] HIGLER, A. P., R. TAYLOR und R. KRISHNA: *Modeling of a reactive separation process using a nonequilibrium stage model*. Comp. Chem. Eng., 22:S111–S118, 1998.
- [68] HIGLER, A. P., R. TAYLOR und R. KRISHNA: *Nonequilibrium modelling of reactive distillation: Multiple steady states in MTBE synthesis*. Chem. Eng. Sci., 54:1389–1395, 1999.
- [69] HOFFMANN, A., C. NOERES und A. GÓRAK: *Scale-up of reactive distillation columns with catalytic packings*. Chem. Eng. Proc., 43:383–395, 2004.
- [70] HOFFMANN, H. und K. SUNDMACHER: *Multifunctional reactors*. Chemie Ingenieur Technik, 69(5):613–622, 1997.
- [71] HOFFMANN, U., H. BRUDERRECK, K. GOTTLIEB, K. SCHÄDLICH, A. REHFINGER und J. FLATO: *Formkörper aus makroporösen Ionenaustauscherharzen sowie Verwendung der Formkörper*. Deutsches Patent 3930051.5, 1989.
- [72] HUANG, C., F. T. T. NG und G. L. REMPEL: *Application of catalytic distillation for the aldol condensation of acetone: the effect of the mass transfer and kinetic rates on the yield and selectivity*. Chem. Eng. Sci., 55:5919–5931, 2000.
- [73] HUANG, C., L. YANG, F. T. T. NG und G. L. REMPEL: *Application of catalytic distillation for the aldol condensation of acetone: A rate-based model in simulating the catalytic distillation performance under steady-state operations*. Chem. Eng. Sci., 53(19):3489–3499, 1998.
- [74] HUSS, A. und C. R. KENNEDY: *Hydrocarbon processes comprised of catalytic distillation using Lewis acid promoted inorganic oxide catalyst systems*. US patent no. 4,935,577, 1990.
- [75] JANOWSKY, R., M. GROEBLE und U. KNIPPENBERG: *Nonlinear dynamics in reactive distillation - phenomena and their technical use*. BMBF project (FKZ: 03 D 0014 B0), 1997.
- [76] JIMOH, M., H. A. GARCIA, G. WOZNY, H. BOCK und B. GUTSCHE: *Transesterification of methyl myristate in a continuous reactive distillation column: simulation and experiment*. Fett-Lipid, 101(2):50–56, 1999.

- [77] JONES, E. M.: *Contact structure for use in catalytic distillation*. US patent no. 4,536,373, 1985.
- [78] JÄCKEL, M. und K. T. RISCH: *Chemie heute, Sekundarbereich II*. Schroedel Schulbuchverlag GmbH, Hannover, 1991.
- [79] KELLER, R., H. ZINKE-ALLMANG, E. KEYSSNER und P. PFAFF: *Kolonnen zur Durchführung organisch-chemischer Reaktionen in Gegenwart feinkörniger Katalysatoren*. Deutsches Patent Nr. 1.075.613, 1960.
- [80] KENIG, E. und A. GÓRAK: *A film model based approach for simulation of multi-component reactive separation*. Chem. Eng. Proc., 34:97–103, 1995.
- [81] KENIG, E. Y., H. BADER, A. GÓRAK, B. BESSLING, T. ADRIAN und H. SCHOENMAKERS: *Investigation of ethyl acetate reactive distillation process*. Chem. Eng. Sci., 56(21 - 22):6185–6193, 2001.
- [82] KENIG, E. Y., K. JAKOBSSON, P. BANIK, J. AITTAMAA, A. GÓRAK, M. KOSKINEN und P. WETTMANN: *An integrated tool for synthesis and design of reactive distillation*. Chem. Eng. Sci., 54:1347–1352, 1999.
- [83] KEYES, D. B.: *Esterification processes and equipment*. Ind. Eng. Chem., 24(10):1096–1103, 1932.
- [84] KIPLING, J. J.: *Adsorption from solutions of non-electrolytes*. Academic Press, London, 1965.
- [85] KLÖKER, M.: *Modellierung und Simulation heterogen katalysierter Reaktivtrennverfahren*. Doktorarbeit, Universität Dortmund, 2005.
- [86] KLÖKER, M., E. KENIG, A. GÓRAK, P. MARKUSSE, G. KWANT, L. GÖTZE und P. MORITZ: *Investigation of different column configurations for the ethyl acetate synthesis via reactive distillation*. Chem. Eng. Proc., 43(6):791–801, 2004.
- [87] KLÖKER, M., E. KENIG, A. HOFFMANN, P. KREIS und A. GORAK: *Rate-based modelling and simulation of reactive separations in gas/vapour-liquid systems*. Chem. Eng. Proc., 44(6):617–629, 2005.
- [88] KLÖKER, M., E. Y. KENIG, R. PIECHOTA, S. BURGHOFF und Y. EGOROV: *CFD-supported studies on hydrodynamics and mass transfer in catalyst beds*. Chemie Ingenieur Technik, 76(3):236–242, 2004.
- [89] KOLESNIKOVA, E.: *Reaktionskinetische und fluiddynamische Untersuchungen der Veresterung zu n-Butylacetat in einem Rieselbettreaktor*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 2004.

- [90] KOŁODZIEJ, A., M. JAROSZYŃSKI, W. SALACKI, W. ORLIKOWSKI, K. FRĄCZEK, M. KLÖKER, E. Y. KENIG und A. GÓRAK: *Catalytic distillation for TAME synthesis with structured catalytic packings*. Chem. Eng. Res. Des., 82(A2):175–184, 2004.
- [91] KRAFCZYK, J. und J. GMEHLING: *Einsatz von Katalysatorpackungen für die Herstellung von Methylacetat durch reaktive Rektifikation*. Chemie Ingenieur Technik, 66(10):1372–1375, 1994.
- [92] KREUL, L.-U.: *Discontinuous and reactive distillation*. Doktorarbeit, Universität Dortmund, 1998.
- [93] KREUL, L. U., A. GÓRAK und P. I. BARTON: *Modeling of homogeneous reactive separation processes in packed columns*. Chem. Eng. Sci., 54:19–34, 1999.
- [94] KRIPYLO, P., K.-P. WENDLANDT und F. VOGT: *Heterogene Katalyse in der chemischen Technik*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1993.
- [95] KRISHNA, R.: *Reactive separations: more ways to skin a cat*. Chem. Eng. Sci., 57:1491–1504, 2002.
- [96] KRISHNA, R. und J. A. WESSELINGH: *The Maxwell-Stefan approach to mass transfer*. Chem. Eng. Sci., 52(6):861–911, 1997.
- [97] LECAT, M.: *Tables azeotropiques*. Monograph L’Auteur, Bruxelles, 1949.
- [98] LEE, J.-H. und M. P. DUDUKOVIC: *A comparison of the equilibrium and nonequilibrium models for a multicomponent reactive distillation column*. Comp. Chem. Eng., 23:159 – 172, 1998.
- [99] LEVENSPIEL, O.: *Chemical reaction engineering*. John Wiley & Sons, New York, 3. Auflage, 1999.
- [100] LEWIS, W. K. und W. G. WHITMAN: *Principles of gas absorption*. Ind. Eng. Chem., 16:1215–1220, 1924.
- [101] LIDE, D. R. (Herausgeber): *Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, New York, 76. Auflage, 1995.
- [102] LONGTIN, B. und M. RANDALL: *Simultaneous chemical reaction and fractional distillation - isomerization*. Ind. Eng. Chem., 34(3):292–295, 1942.
- [103] LÖW, C.: *Simulation von Reaktivdestillationsversuchen zur Herstellung von n-Hexylacetat*. Studienarbeit (vertraulich), Universität Stuttgart, 2002.

- [104] MALONE, M. F. und M. F. DOHERTY: *Reactive distillation*. Ind. Eng. Chem. Res., 39(11):3953–3957, 2000.
- [105] MARCH, J.: *Advanced organic chemistry – reactions, mechanisms and structure*. McGraw-Hill, Tokyo, 2. Auflage, 1977.
- [106] MAZZOTTI, M., A. KRUGLOV, D. GELOSA und M. MORBIDELLI: *A continuous chromatographic reactor: SMBR*. Chem. Eng. Sci., 51(10):1827–1836, 1996.
- [107] MAZZOTTI, M., B. NERI, D. GELOSA, A. KRUGLOV und M. MORBIDELLI: *Kinetics of liquid-phase esterification catalyzed by acidic resins*. Ind. Eng. Chem. Res., 36(1):3–10, 1997.
- [108] MOHL, K.-D., A. KIENLE, E. D. GILLES, P. RAPMUND, K. SUNDMACHER und U. HOFFMANN: *Steady-state multiplicities in reactive distillation columns for the production of fuel ethers MTBE and TAME: Theoretical analysis and experimental verification*. Chem. Eng. Sci., 54:1029–1043, 1999.
- [109] MORITZ, P.: *Scale-up der Reaktivdestillation mit Sulzer Katapak-S*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2000.
- [110] MORITZ, P., S. BLAGOV und H. HASSE: *Heterogen katalysierte Reaktivdestillation: Design und Scale-up am Beispiel von Methylacetat*. Chemie Ingenieur Technik, 74:1207–1218, 2002.
- [111] MORITZ, P., L. GÖTZE, K. ALTHAUS, W. SALACKI, T. A. NIJHUIS, A. E. W. BEERS, S. VAN BOKHORST und F. KAPTEIJN: *Reactive pilot plant experiments for different systems in different equipment, known geometry*. Deliverable 41 (confidential), European Union project „Intelligent Column Internals for Reactive Separations (INTINT)“, competitive and sustainable growth program (GROWTH), project no. GRD1-CT1999-10596, 2001.
- [112] MORITZ, P., L. GÖTZE, W. SALACKI, T. SCHILDHAUER, F. KAPTEIJN, M. MAJCHRZAK, P. MARKUSSE und G. KWANT: *Reactive pilot plant experiments for different systems in different equipment, modified geometry*. Deliverable 45-49 (confidential), European Union project „Intelligent Column Internals for Reactive Separations (INTINT)“, competitive and sustainable growth program (GROWTH), project no. GRD1-CT1999-10596, 2002.
- [113] MORITZ, P., L. GÖTZE, T. SCHILDHAUER, F. KAPTEIJN, M. MAJCHRZAK, W. SALACKI, M. MARKUSSE und G. KWANT: *Reactive pilot plant experiments*

- for different systems in different equipment, known geometry.* Deliverable 44 (confidential), European Union project „Intelligent Column Internals for Reactive Separations (INTINT)“, competitive and sustainable growth program (GROWTH), project no. GRD1-CT1999-10596, 2002.
- [114] MORITZ, P. und H. HASSE: *Fluid dynamics in reactive distillation packing Katapak-S.* Chem. Eng. Sci., 54:1367–1374, 1999.
- [115] NESS, H. C. VAN, S. M. BYER und R. E. GIBBS: *Vapor-liquid equilibrium. 1. Appraisal of data reduction methods.* AIChE J., 19(2):238–244, 1973.
- [116] NIGAM, K. D. P., I. ILIUTA und F. LARACHI: *Liquid back-mixing and mass transfer effects in trickle-bed reactors filled with porous catalyst particles.* Chem. Eng. Proc., 41:365–371, 2002.
- [117] NOERES, C.: *Catalytic distillation: dynamic modelling, simulation and experimental validation.* Doktorarbeit, Universität Dortmund, 2003.
- [118] NOERES, C., K. DADHE, R. GESTHUISEN, S. ENGELL und A. GÓRAK: *Model-based design, control and optimisation of catalytic distillation processes.* Chem. Eng. Proc., 43:421–434, 2004.
- [119] NOERES, C., E. Y. KENIG und A. GÓRAK: *Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation.* Chem. Eng. Proc., 42(3):157–178, 2003.
- [120] OKASINSKI, M. J. und M. F. DOHERTY: *Design method for kinetically controlled, staged reactive distillation columns.* Ind. Eng. Chem. Res., 37:2821–2834, 1998.
- [121] ONKEN, U. und W. ARLT: *Recommended text mixtures for distillation columns.* The Institution of Chemical Engineers, London, 1990.
- [122] OŚCIK, J. und I. L. COOPER: *Adsorption.* Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1982.
- [123] PARADA, S.: *Herstellung von Hexylacetat durch Reaktivdestillation im Labormaßstab.* Diplomarbeit (vertraulich), Universität Stuttgart, 2001.
- [124] PARADA, S. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, in Vorbereitung.
- [125] PENG, J., T. F. EDGAR und R. B. ELDRIDGE: *Dynamic rate-based and equilibrium models for a packed reactive distillation column.* Chem. Eng. Sci., 58:2671–2680, 2003.
- [126] PENNER, F.: *Thermophysikalische Stoffdaten für die Herstellung von Hexylacetat durch Reaktivdestillation.* Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 2001.

- [127] PERRY, R. H. und D. W. GREEN: *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill, New York, 7. Auflage, 1997.
- [128] PETRI, M.: *Scale-up der Reaktionskinetik für die Simulation der heterogen katalysierten Reaktivdestillation*. Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 2004.
- [129] PIESCHE, M.: *Grundlagen der Mechanischen Verfahrenstechnik*. Vorlesungsmanuscript, Universität Stuttgart, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik, 2002.
- [130] POLING, B. E., J. M. PRAUSNITZ und J. P. O'CONNEL: *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill, New York, 5. Auflage, 2001.
- [131] PRIGOGINE, I. und R. DEFAY: *Chemische Thermodynamik*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1962.
- [132] PÖPKEN, T.: *Reaktive Rektifikation unter besonderer Berücksichtigung der Reaktionskinetik am Beispiel von Veresterungsreaktionen*. Doktorarbeit, Universität Oldenburg, 2001.
- [133] PÖPKEN, T., L. GÖTZE und J. GMEHLING: *Reaction kinetics and chemical equilibrium of homogeneously and heterogeneously catalyzed acetic acid esterification with methanol and methyl acetate hydrolysis*. Ind. Eng. Chem. Res., 39(7):2601–2611, 2000.
- [134] PÖPKEN, T., S. STEINIGEWEG und J. GMEHLING: *Synthesis and hydrolysis of methyl acetate by reactive distillation using structured catalytic packings: experiments and simulation*. Ind. Eng. Chem. Res., 40:1566–1574, 2001.
- [135] RAFFLENBEUL, L. und H. HARTMANN: *Eine dynamische Apparatur zur Bestimmung von Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichten*. Chemie-Technik, 7(4):145–148, 1978.
- [136] REHFINGER, A. und U. HOFFMANN: *Kinetics of methyl tertiary butyl ether liquid phase synthesis catalyzed by ion exchange resin - I. Intrinsic rate expression in liquid phase activities*. Chem. Eng. Sci., 45(6):1605–1617, 1990.
- [137] RENON, H. und J. M. PRAUSNITZ: *Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures*. AIChE J., 14(1):135–144, 1968.
- [138] SAITO, S., T. MICHISHTA und S. MAEDA: *Separation of meta- and para-xylene mixture by distillation accompanied by chemical reactions*. J. Chem. Eng. Japan, 4:37, 1971.

- [139] SAITO, T., Y. SANO, T. NARUSHIMA und A. IGUCHI: *Liquid-liquid equilibria of acetic acid – water binary solvents*. Kogaku Kogaku Ronbunshu, 13(4):500–506, 1987.
- [140] SAMANT, K. D. und K. M. NG: *Effect of kinetics and mass transfer on design of extractive reaction processes*. AIChE J., 44(10):2212–2228, 1998.
- [141] SASHIHARA, T. F. und A. SYVERSON: *Adsorption and surface catalysis: Catalyst and flow reactor studies on the catalytic decomposition of n-hexyl acetate*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 5(4):392–396, 1966.
- [142] SAWISTOWSKI, H. und P. A. PILAVAKIS: *Distillation with chemical reaction in a packed column*. I. Chem. E. Symposium Series, Seiten 4.2/49–63, 1956.
- [143] SAZANOV, V. P., N. P. MARKUZIN und V. V. FILIPPOV: *Liquid-liquid equilibrium in the system nitromethane – hexyl alcohol – water*. J. Appl. Chem. USSR, 49(4):817–820, 1976.
- [144] SCHMITT, M., H. HASSE, K. ALTHAUS, H. SCHOENMAKERS, L. GÖTZE und P. MORITZ: *Synthesis of n-hexyl acetate by reactive distillation*. Chem. Eng. Proc., 43:397–409, 2004.
- [145] SCHMITT, M., C. VON SCALA, P. MORITZ und H. HASSE: *n-hexyl acetate pilot plant reactive distillation with modified internals*. Chem. Eng. Proc., 44:677–685, 2005.
- [146] SCHOENMAKERS, H. G. und W. K. BUEHLER: *Distillation column with external reactors - an alternative to the reaction column*. Ger. Chem. Eng., 5:292–296, 1982.
- [147] SEADER, J. D.: *The B.C. (Before Computers) and A.D. of equilibrium stage operations*. Chem. Eng. Education, 19:88–103, 1985.
- [148] SEADER, J. D.: *The rate-based approach for modelling staged separations*. Chem. Eng. Prog., 85(10):41–49, 1989.
- [149] SEADER, J. D. und E. J. HENLEY: *Separation process principles*. Wiley, New York, 1998.
- [150] SEIDLITZ, F., C. MATHIEU, J. BREYSSE und J. L. HOUZELOT: *Simultaneous synthesis and separation of a product by cooling crystallization into a multifunctional reactor*. In: *Proceedings of the 2nd international conference on multifunctional reactors*, Nuremberg, 2001.

- [151] SHOEMAKER, J. D. und E. M. JONES: *Cumene by catalytic distillation*. Hydrocarb. Process, 66(6):57–58, 1987.
- [152] SIMMROCK, K. H., R. JANOWSKY und A. OHNSORGE: *DECHEMA Chemistry Data Series – Critical data of pure substances*, Band II.1. DECHEMA, Frankfurt/Main, 1986.
- [153] SINGH, A., R. HIWALE, S. M. MAHAJANI, R. D. GUDI, J. GANGADWALA und A. KIENLE: *Production of butyl acetate by catalytic distillation: Theoretical and experimental studies*. Ind. Eng. Chem. Res., 44(9):3042–3052, 2005.
- [154] SMITH, L. A.: *Catalyst system for separating isobutene from C<sub>4</sub> streams*. US patent no. 4,215,011, 1980.
- [155] SMITH, L. A. und M. N. HUDDLESTON: *New MTBE design now commercial*. Hydrocarbon Processing, 61(3):121–123, 1982.
- [156] SONG, W., G. VENIMADHAVAN, J. M. MANNING, M. F. MALONE und M. F. DOHERTY: *Measurement of residue curve maps and heterogeneous kinetics in methyl acetate synthesis*. Ind. Eng. Chem. Res., 37(5):1917–1928, 1998.
- [157] STADIG, W. P.: *Catalytic distillation: Combining chemical reaction with product separation*. Chem. Process., 2:27–32, 1987.
- [158] STEINIGEWEG, S.: *Zur Entwicklung von Reaktivrektifikationsprozessen am Beispiel gleichgewichtslimitierter Reaktionen*. Doktorarbeit, Universität Oldenburg, 2003.
- [159] STEINIGEWEG, S. und J. GMEHLING: *n-butyl acetate synthesis via reactive distillation: Thermodynamic aspects, reaction kinetics, pilot-plant experiments and simulation studies*. Ind. Eng. Chem. Res., 41:5483–5490, 2002.
- [160] STEINIGEWEG, S. und J. GMEHLING: *Esterification of fatty acid by reactive distillation*. Ind. Eng. Chem. Res., 42:3612–3619, 2003.
- [161] STEINIGEWEG, S. und J. GMEHLING: *Transesterification processes by combination of reactive distillation and pervaporation*. Chem. Eng. Proc., 43(3):447–456, 2004.
- [162] STEPHENSON, R. und J. STUART: *Mutual binary solubilities – water alcohols and water esters*. J. Chem. Eng. Data, 31(1):56–70, 1986.
- [163] STEPHENSON, R., J. STUART und M. TABAK: *Mutual solubility of water and aliphatic-alcohols*. J. Chem. Eng. Data, 29(3):287–290, 1984.

- [164] STICHLMAIR, J. und T. FREY: *Reactive distillation processes*. Chem. Eng. Technol., 22(2):95–103, 1999.
- [165] STRINGARO, J.-P.: *Reactor including a catalyst body for performing a heterogeneous reaction*. European patent 433.222.A1, 1991.
- [166] SUBAWALLA, H. und J. R. FAIR: *Design guidelines for solid-catalyzed reactive distillation systems*. Ind. Eng. Chem. Res., 38:3696–3709, 1999.
- [167] SUNDMACHER, K. und U. HOFFMANN: *Activity evaluation of a catalytic distillation packing for MTBE production*. Chem. Eng. Technol., 16:279–289, 1993.
- [168] SUNDMACHER, K. und U. HOFFMANN: *Oscillatory vapor-liquid transport phenomena in a packed reactive distillation column for fuel ether production*. Chem. Eng. J., 57:219–228, 1995.
- [169] SUNDMACHER, K., G. UHDE und U. HOFFMANN: *Multiple reactions in catalytic distillation processes for the production of the fuel oxygenates MTBE and TAME: Analysis by rigorous model and experimental validation*. Chem. Eng. Sci., 54:2839–2847, 1999.
- [170] SUSSMAN, S.: *Catalysis by acid-regenerated cation exchangers*. Ind. Eng. Chem., 38(12):1228–1230, 1946.
- [171] SWAAIJ, W. P. M. VAN, J. C. CHARPENTIER und J. VILLERMAUX: *Residence time distribution in the liquid phase of trickle flow in packed columns*. Chem. Eng. Sci., 24:1083–1095, 1969.
- [172] TAYLOR, R. und R. KRISHNA: *Multicomponent Mass Transfer*. Wiley, New York, 1993.
- [173] TAYLOR, R. und R. KRISHNA: *Modelling reactive distillation*. Chem. Eng. Sci., 55:5183–5229, 2000.
- [174] TECZA, W. und R. BRZOZOWSKI: *Modern industrial processes for making ethylbenzene and cumene*. Przemysl Chemiczny, 82(11):1428–1434, 2003.
- [175] THIEL, C., K. SUNDMACHER und U. HOFFMANN: *Synthesis of ETBE: Residue curve maps for the heterogeneously catalysed reactive distillation process*. Chem. Eng. J., 66(3):181–191, 1997.
- [176] TOKUNAGA, S., Y. SANO, T. NARUSHIMA und A. IGUCHI. *Mem. Niihama Tech. Coll., Sci. Eng.*, 16:96–101, 1979.

- [177] TOOR, H. L.: *Diffusion in three component gas mixtures*. AIChE J., 3:198–207, 1957.
- [178] TUNIK, S. P., T. M. LESTEVA und V. I. CHERNAYA. *Zh. Fiz. Khim*, 51:1268, 1977.
- [179] UNG, S. und M. F. DOHERTY: *Vapor-liquid phase equilibrium in systems with multiple chemical reactions*. Chem. Eng. Sci., 50(1):23–48, 1995.
- [180] VDI-GESELLSCHAFT VERFAHRENSTECHNIK UND CHEMIEINGENIEURWESEN (Herausgeber): *VDI-Wärmeatlas*. Springer-Verlag, Berlin, 8. Auflage, 1997.
- [181] VENKATARAMAN, S., W. K. CHAN und J. F. BOSTON: *Reactive distillation using Aspen Plus*. Chem. Eng. Prog., 86(8):45–54, 1990.
- [182] VEREVKIN, S. P. und A. HEINTZ: *Determination of vaporization enthalpies of the branched esters from correlation gas chromatography and transpiration methods*. J. Chem. Eng. Data, 44:1240–1244, 1999.
- [183] VOLLHARDT, K. P. C.: *Organische Chemie*. VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1. Auflage, 1988.
- [184] ZHU, Y., R. G. MINET und T. T. TSOTSIS: *A continuous pervaporation membrane reactor for the study of esterification reactions using a composite polymeric/ceramic membrane*. Chem. Eng. Sci., 51:4103–4113, 1996.

