

# **Entwicklung einer Impulsmethode zur Ermittlung thermodynamischer und reaktionskinetischer Parameter in der heterogenen Katalyse**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktoringenieur**

**(Dr.-Ing.)**

von: Dipl.-Ing. (FH) Andreas Schlinkert  
geb. am: 24. Juli 1972  
in: Magdeburg

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik  
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Andreas Seidel-Morgenstern  
Prof. Dr. rer. nat. Harald Horn

Eingereicht am: 06. November 2006  
Promotionskolloquium am: 12. Juni 2007



*Meiner Familie in großer Dankbarkeit gewidmet*



## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Verfahrenstechnik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. A. Seidel-Morgenstern für die hervorragende Betreuung und Unterstützung bei der Erstellung dieser Arbeit. Durch seine umfassende Erfahrung und die ständige Diskussionsbereitschaft hat er maßgeblichen Anteil an der vorliegenden Arbeit.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. H. Horn danke ich für die Bereitschaft zur Begutachtung der Arbeit und das Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Chemische Verfahrenstechnik für die konstruktive Zusammenarbeit und die freundschaftliche Unterstützung bedanken. Außerdem danke ich Frau Angela Alvarez Rodrigo, Herrn Lubomir Loukov und Herrn Phong Than Mai, die einen wesentlichen Teil der experimentellen Untersuchungen durchführten und somit einen entscheidenden Beitrag zur vorliegenden Arbeit leisteten. Herrn Knut Gedicke danke ich für die kritische Durchsicht des Manuskriptes.



# Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1      | Multifunktionale Reaktoren.....                                   | 2         |
| 1.2      | Parameterschätzung.....   | 4         |
| 1.3      | Zielstellung.....   | 6         |
| <b>2</b> | <b>Laborreaktoren in der heterogenen Katalyse</b>                 | <b>9</b>  |
| 2.1      | Übersicht.....  | 9         |
| 2.2      | Beispiele für ausgewählte Reaktortypen.....                       | 12        |
| 2.2.1    | Stationär betriebener Differentialreaktor.....                    | 12        |
| 2.2.2    | Stationär betriebener Integralreaktor.....                        | 14        |
| 2.2.3    | Instationär betriebener Differentialreaktor.....                  | 14        |
| 2.2.4    | Instationär betriebener Integralreaktor.....                      | 15        |
| <b>3</b> | <b>Modellierung eines Festbettreaktors</b>                        | <b>17</b> |
| 3.1      | Phasenverhältnisse.....   | 17        |
| 3.2      | Stoffbilanzen.....  | 19        |
| 3.2.1    | Fluide Phase.....   | 19        |
| 3.2.2    | Feste Phase.....  | 20        |
| 3.2.3    | Pseudohomogene Betrachtung.....                                   | 21        |
| 3.3      | Reaktionskinetik.....   | 21        |
| 3.4      | Verteilungsgleichgewichte.....                                    | 24        |
| 3.5      | Lösung der Bilanzgleichungen.....                                 | 25        |
| <b>4</b> | <b>Grundlagen der eingesetzten Impulsmethode</b>                  | <b>27</b> |
| 4.1      | Grundprinzip der Impulsversuche.....                              | 27        |
| 4.2      | Modellstoffsyst. und Parameter für die Parameterstudie.....       | 32        |
| 4.3      | Simulation des IRV-Reaktors.....                                  | 33        |
| 4.4      | Simulation des IRC-Reaktors.....                                  | 36        |
| <b>5</b> | <b>Stoffsystem</b>  | <b>43</b> |
| 5.1      | Hydrolyse von Methylformiat.....                                  | 43        |
| 5.2      | Technische Bedeutung der Hydrolysereaktion.....                   | 47        |
| 5.3      | Chemisches Gleichgewicht der Hydrolysereaktion.....               | 49        |
| 5.4      | Reaktionskinetik der homogen katalysierten Hydrolysereaktion..... | 54        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>6</b> | <b>Heterogener Katalysator und reaktionskinetisches Modell</b>   | <b>63</b> |
| 6.1      | Katalysator.....   | 63        |
| 6.2      | Verteilungsgleichgewichte.....                                   | 64        |
| 6.3      | Reaktionskinetik.....  | 65        |
| 6.3.1    | Vorarbeiten zur heterogen katalysierten Reaktion.....            | 66        |
| 6.3.2    | Reaktionskinetische Modellierung.....                            | 67        |
| 6.3.2.1  | Homogen katalysierte Reaktion.....                               | 67        |
| 6.3.2.2  | Heterogen katalysierte Reaktion.....                             | 69        |
| 6.3.3    | Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten.....                       | 70        |
| 6.4      | Zielstellung der experimentellen Untersuchungen.....             | 72        |
| <br>     |  |           |
| <b>7</b> | <b>Experimenteller Aufbau und Versuchsprogramm</b>               | <b>75</b> |
| 7.1      | Aufbau der Versuchsanordnungen.....                              | 75        |
| 7.1.1    | IRC-Reaktor.....   | 75        |
| 7.1.2    | Reaktionskalorimeter.....  | 77        |
| 7.1.3    | Kalibrierung der Meßgeräte.....                                  | 78        |
| 7.1.3.1  | Kalibrierung der Gaschromatographen.....                         | 78        |
| 7.1.3.2  | Kalibrierung des RI-Detektors.....                               | 79        |
| 7.2      | Vorversuche im IRC-Reaktor.....                                  | 80        |
| 7.2.1    | Bestimmung des Probenschleifenvolumens.....                      | 80        |
| 7.2.2    | Bestimmung der Totvolumina.....                                  | 80        |
| 7.2.3    | Bestimmung der Porosität.....                                    | 81        |
| 7.2.4    | Verweilzeituntersuchungen und Bestimmung der Bodenzahl.....      | 82        |
| 7.2.5    | Bestimmung der chemischen Gleichgewichtskonstanten.....          | 82        |
| 7.3      | Vorversuche im Reaktionskalorimeter.....                         | 83        |
| 7.3.1    | Bestimmung der Porosität.....                                    | 83        |
| 7.3.2    | Bestimmung der chemischen Gleichgewichtskonstanten.....          | 83        |
| 7.4      | Impulsversuche im IRC-Reaktor.....                               | 83        |
| 7.5      | Batch-Versuche im Reaktionskalorimeter.....                      | 85        |
| <br>     |  |           |
| <b>8</b> | <b>Meßergebnisse und Bestimmung ausgewählter Modellparameter</b> | <b>87</b> |
| 8.1      | Kalibrierung der Meßgeräte.....                                  | 87        |
| 8.1.1    | Kalibrierung der Gaschromatographen.....                         | 87        |
| 8.1.2    | Kalibrierung des RI-Detektors.....                               | 88        |
| 8.2      | Vorversuche im IRC-Reaktor.....                                  | 89        |
| 8.2.1    | Bestimmung des Probenschleifenvolumens.....                      | 89        |
| 8.2.2    | Bestimmung der Totvolumina.....                                  | 90        |

|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| 8.2.3     | Bestimmung der Porosität.....   | 90         |
| 8.2.4     | Bestimmung der Bodenzahl.....   | 91         |
| 8.2.5     | Bestimmung der chemischen Gleichgewichtskonstanten.....   | 93         |
| 8.3       | Vorversuche im Reaktionskalorimeter.....  | 94         |
| 8.3.1     | Bestimmung der Porosität.....   | 94         |
| 8.3.2     | Bestimmung der chemischen Gleichgewichtskonstanten.....   | 94         |
| 8.4       | Impulsversuche im IRC-Reaktor.....  | 96         |
| 8.4.1     | Messungen ohne Vorbeladung des Festbettes.....  | 96         |
| 8.4.2     | Vorbeladung des Festbettes mit Ameisensäure - Veresterung.....  | 97         |
| 8.4.3     | Vorbeladung des Festbettes mit Methylformiat, Ameisensäure<br>und Methanol - Hydrolyse.....                 | 98         |
| 8.5       | Batch-Versuche im Reaktionskalorimeter.....   | 99         |
| <b>9</b>  | <b>Ermittlung von thermodynamischen und reaktionskinetischen Parametern der<br/>Methylformiat-Hydrolyse</b> | <b>101</b> |
| 9.1       | Numerische Grundlagen der Parameterschätzung.....   | 102        |
| 9.2       | Auswertung von Messungen mit dem IRC-Reaktor - Veresterung und Hydrolyse                                    | 104        |
| 9.3       | Schrittweise Auswertung von Messungen mit dem IRC-Reaktor.....  | 107        |
| 9.3.1     | Messungen ohne Vorbeladung des Festbettes.....  | 107        |
| 9.3.2     | Vorbeladung des Festbettes mit Ameisensäure - Veresterung.....  | 108        |
| 9.3.3     | Vorbeladung des Festbettes mit Methylformiat, Ameisensäure<br>und Methanol - Hydrolyse.....                 | 114        |
| 9.4       | Auswertung von Messungen mit dem Reaktionskalorimeter.....  | 121        |
| 9.4.1     | Stoff- und Wärmebilanzen.....   | 121        |
| 9.4.2     | Ermittlung der Reaktionsenthalpie.....  | 123        |
| 9.4.3     | Auswertung mit dem heterogen katalytischen Modell.....  | 125        |
| 9.4.4     | Auswertung mit dem homogen und heterogen katalytischen Modell.....  | 130        |
| 9.5       | Zusammenfassung der ermittelten Parametersätze.....   | 134        |
| 9.6       | Überprüfung der ermittelten Parameter.....  | 136        |
| <b>10</b> | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b>   | <b>141</b> |
| <b>11</b> | <b>Symbolverzeichnis</b>  | <b>145</b> |
| <b>12</b> | <b>Literatur</b>  | <b>151</b> |

**Anhang**

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| <b>A</b> | <b>Kalibrierungen</b>  | <b>165</b> |
| A.1      | Kalibrierung der Gaschromatographen.....   | 165        |
| A.1.1    | Kalibrierung des Gaschromatographen GC 13 A.....                                   | 166        |
| A.1.2    | Kalibrierung des Gaschromatographen GC 6890.....                                   | 167        |
| A.2      | Kalibrierung des RI-Detektors.....   | 168        |
| A.3      | Bestimmung des Probenschleifenvolumens.....  | 169        |
| A.4      | Bestimmung der Totvolumina.....  | 170        |
| A.5      | Bestimmung der Porosität des Festbettes.....                                       | 171        |
| A.6      | Bestimmung der Bodenzahlen des Festbettes in Abhängigkeit vom<br>Volumenstrom..... | 172        |
| <b>B</b> | <b>Messungen mit dem IRC-Reaktor und dem Reaktionskalorimeter</b>                  | <b>175</b> |
| B.1      | Anpassung von Messungen zur Veresterung und Hydrolyse<br>mit dem IRC-Reaktor.....  | 175        |
| B.2      | Schrittweise Anpassung von Messungen zur Veresterung mit dem IRC-Reaktor.          | 182        |
| B.3      | Schrittweise Anpassung von Messungen zur Hydrolyse mit dem IRC-Reaktor.....        | 189        |
| B.4      | Anpassung von Messungen mit dem Reaktionskalorimeter.....                          | 195        |

# Kapitel 1

## Einleitung

Der überwiegende Teil der im industriellen Maßstab durchgeführten chemischen Prozesse wird mit Hilfe von Katalysatoren durchgeführt. Dabei nimmt die heterogene Katalyse eine herausragende Stellung ein. Der gebräuchlichste Apparat zur Durchführung von heterogen katalysierten Fluidphasenreaktionen ist der Festbettreaktor (*Dinwiddie und Morgan (1961), Eigenberger (1997), (2001)*). Bei heterogen katalysierten Reaktionen laufen neben der eigentlichen Stoffumwandlung zusätzlich Stofftransportprozesse zwischen den Phasen und auch innerhalb der einzelnen Phasen ab. Die Kenntnis des Zusammenwirkens dieser Teilschritte bildet die Grundlage für eine mathematische Beschreibung dieser Prozesse (*Kattanek et al. (1967)*).

Bei genauer Kenntnis der Teilschritte bietet sich die Möglichkeit, die Triebkräfte für Reaktion und Stofftransport gezielt zu erhöhen und somit höhere Umsätze in kürzerer Zeit bzw. mit verringertem Apparate- und Energieaufwand zu erreichen. Solche Synergieeffekte nutzen beispielsweise Verfahren, die gezielt Reaktionen und Stofftrennprozesse verknüpfen und die in sogenannten multifunktionalen Reaktoren (*Agar und Ruppel (1988)*) zur Anwendung kommen. Zur Integration mehrerer Prozessschritte in einem Apparat wurden zahlreiche Verfahrenskonzepte vorgeschlagen. Übersichten zu diesem Thema geben z.B. *Westerterp (1984), (1992), (2001), Agar und Ruppel (1988), Hoffmann und Sundmacher (1997)* sowie *Sundmacher, Kienle und Seidel-Morgenstern (2005)*.

Die Kopplung von Grundoperationen bietet auch bei der Versuchsdurchführung in Laborreaktoren interessante Ansätze für die Parameterbestimmung. Zur Auslegung von Reaktoren, in denen heterogen katalysierte Reaktionen durchgeführt werden sollen, ist die Kenntnis zuverlässiger thermodynamischer und kinetischer Daten von großer Bedeutung. Allgemeingültige Vorhersagen sind kaum möglich und man ist auf experimentelle Untersuchungen angewiesen. Zur effizienten Ermittlung von Modellparametern wurden in

den letzten Jahren zahlreiche Konzepte und Laborreaktoren entwickelt. Trotz der Vielfalt an vorhandenen Methoden ist die Datenbereitstellung eine nach wie vor schwierige Aufgabe.

Die Möglichkeit der Parameterbestimmung in einem multifunktionalen Laborreaktor soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit anhand einer technisch bedeutenden Modellreaktion untersucht werden. Dabei sollen Verteilungsgleichgewichte zwischen den Phasen und chemische Reaktion gezielt miteinander verknüpft werden. Derartige Kopplungen findet man in adsorptiven Reaktoren und chromatographischen Reaktoren. Einen guten Überblick zu den Möglichkeiten und Grenzen adsorptiver Reaktoren gab vor kurzem *Agar* (2005). Grundlegende Veröffentlichungen zu chromatographischen Reaktoren stammen unter anderem von *Mazzotti et al.* (1997), *Falk* (2003) und *Vu et al.* (2005). *Vu et al.* geben einen Überblick zu den Möglichkeiten der Festlegung geeigneter Betriebsbedingungen und zur Dimensionierung von chromatographischen Reaktoren.

## 1.1 Multifunktionale Reaktoren

Chemisch-technische Prozesse werden klassisch als eine Abfolge von sogenannten *unit operations* betrachtet. Für die praktische Durchführung erweist es sich mitunter jedoch als günstig, einzelne Prozeßschritte zusammenzufassen und in einem Apparat durchzuführen. Oftmals werden dabei ein Reaktionsschritt und ein Trennschritt kombiniert, um die Triebkräfte für Reaktion und Stofftrennung zu erhöhen. Weitere Vorteile können die Erhöhung der Selektivität, eine Verbesserung der Energieausnutzung bzw. eine Verringerung der erforderlichen Anzahl an Apparaten sein. Auch die mögliche Umsatzsteigerung bei gleichgewichtslimitierten Reaktionen kann sich positiv bemerkbar machen. Der Begriff des multifunktionalen Reaktors wurde zuerst von *Agar* und *Ruppel* (1988) verwendet.

Multifunktionale Reaktoren werden bereits in chemischen Anlagen eingesetzt, um von den genannten Vorteilen profitieren zu können. Dabei ist die Kenntnis von Modellparametern von grundlegender Bedeutung. Zur Bestimmung von thermodynamischen und kinetischen Parametern der in derartigen Reaktoren durchgeführten Reaktionen bietet es sich an, die Parameterbestimmung in ähnlichen Laborreaktoren durchzuführen. Aber auch für Stoffsysteme, welche technisch nicht in multifunktionalen Reaktoren umgesetzt werden sollen, kann eine gekoppelte Parameterbestimmung durch Auswertung von Messungen im Laborreaktor Vorteile beinhalten. So bietet sich die Möglichkeit, Messungen mit sehr hohem

Informationsgehalt durchzuführen und dadurch die Anzahl erforderlicher Messungen bzw. Meßreihen auf ein Minimum zu reduzieren. Die zur Verfügung stehenden Modelle zusammen mit moderner Rechentechnik ermöglichen es heute, auch solche gekoppelten Prozesse für eine effiziente Parameterbestimmung zu nutzen.

Aus der Vielfalt an möglichen Kopplungen einzelner Prozeßschritte sind einige Kombinationen von besonderem technischen Interesse und wurden daher in der Vergangenheit bereits näher betrachtet. Umfangreich theoretisch untersucht worden sind unter anderem die Reaktivadsorption (z.B. *Dittrich* (2002)), chromatographische Reaktoren (z.B. *Cho, Carr und Aris* (1980)), die Reaktivdestillation (z.B. *Kaibel, Maier und Seid* (1978), *Krafczyk und Gmehling* (1994), *Sundmacher und Hofmann* (1996), *Taylor und Krishna* (2000), *Sundmacher et al.* (2005)), Membranreaktoren (z.B. *Tuchlenski* (1998), *Schramm* (2000), *Seidel-Morgenstern* (2005)) und die Reaktivextraktion (z.B. *Bart* (2001), (2005)).

Die Kopplung von Adsorption und chemischer Reaktion, welche in adsorptiven und chromatographischen Reaktoren verwirklicht wird, stellt dabei auch ein attraktives Konzept zur Bestimmung zahlreicher Parameter dar. Als chromatographische Reaktoren bezeichnet man dabei im allgemeinen Festbettreaktoren, welche sich durch eine homogene Katalysator- bzw. Adsorbenspackung mit häufig sehr kleinen Partikeln auszeichnen. Durch diese Reaktoren wird ein kontinuierlicher Strom eines Trägerfluids gefördert, auf welchen unterschiedliche Impulse der Reaktionspartner aufgegeben werden können. Das Trägermedium kann dabei selbst als Reaktionspartner fungieren. Am Ausgang des Reaktors treten dann zeitlich versetzte Konzentrationsmaxima der Reaktionsprodukte als auch nicht umgesetzter Edukte auf. Das Grundprinzip des chromatographischen Reaktors verdeutlicht Abbildung 1.1.

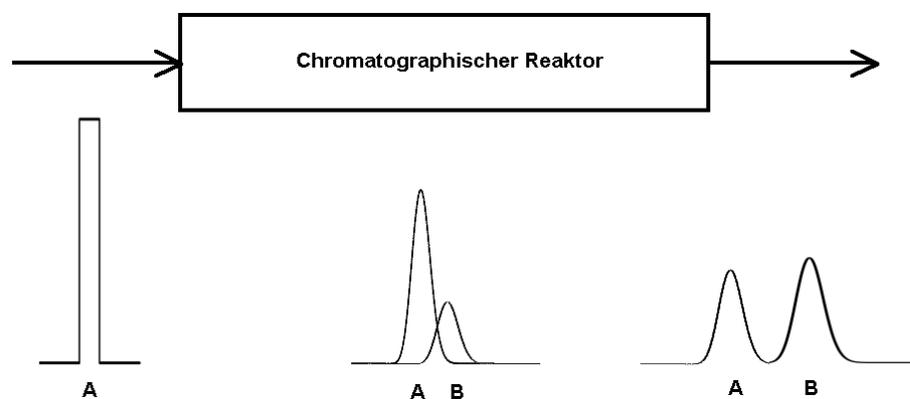


Abbildung 1.1: Prinzip eines chromatographischen Reaktors. Aufgabe eines Konzentrationsimpulses des Eduktes A am Reaktoreingang und Reaktion zum Produkt B bei gleichzeitiger Trennung des Stoffgemisches.

Chromatographische Reaktoren werden unter anderem beschrieben von *Magee* (1963), *Matsen, Harding und Magee* (1965), *Haberland, Pscheidl und Görß* (1973), *Sardin, Schweich und Villermaux* (1993), *Falk und Seidel-Morgenstern* (1999), (2002). *Aroonwilas, Veawab und Tontiwachwuthikul* (1999) beschäftigten sich mit in Adsorbieren ablaufenden chemischen Reaktionen. *Katsanos, Thede und Roubani-Kalantzopoulou* (1998) beschrieben gaschromatographische Reaktoren. Den Verlauf von Enantiomerisierungsreaktionen in chromatographischen Reaktoren untersuchten *Trapp und Schurig* (2001). Das Konzept eines kontinuierlichen chromatographischen Reaktors im sogenannten Moving Bed bzw. Simulated Moving Bed (SMB) beschrieben beispielsweise *Takeuchi und Uraguchi* (1977), *Carr* (1993), *Mazzotti et al.* (1996), *Kawase et al.* (1999) sowie *Ströhlein, Mazzotti und Morbidelli* (2005). Die Synthese von Methylacetat im SMB-Reaktor beschrieben *Lode et al.* (2003). Die Berechnung von Antwortfunktionen chromatographischer Reaktoren auf analytischen Weg bietet gegenüber numerischen Berechnungen einen erheblichen Zeitvorteil. Mit derartigen Betrachtungen beschäftigten sich vor allem *Thede et al.* (1994), (1997), *Sheikh, Kershenbaum und Alpay* (1998), *Thede und Below* (1998). Die Auswertung von Pulsexperimenten zur Parameterbestimmung beschrieben *Blanton, Byers und Merrill* (1968). Der gezielte Einsatz von kleinen Impulsen bei vorbeladenen Festbetten wird oft als Perturbationsmethode bezeichnet. *Heuer, Seidel-Morgenstern und Hugo* (1995), *Blümel* (1997) und *Heuer et al.* (1998) und nutzten die Perturbationsmethode zur Bestimmung von Verteilungsgleichgewichtsparametern nichtreaktiver Systeme in chromatographischen Säulen.

## 1.2 Parameterschätzung

Die Ermittlung von thermodynamischen und kinetischen Parametern erfolgt für technisch interessante Reaktionen in der Regel durch Auswertung experimenteller Untersuchungen, welche in Laborreaktoren durchgeführt werden. Möglichkeiten zur Ermittlung kinetischer Daten werden z.B. von *Froment und Hosten* (1981), *Hugo, Leonhardt und Wagner* (1995), *Balland et al.* (1999) sowie *Wang und Hoffmann* (1999) ausführlich beschrieben. Als Laborreaktoren kommen dabei vor allem bezüglich des Mischungsverhaltens ideal arbeitende Reaktoren in Betracht. Für diese Reaktor-Typen können in der Regel einfache Bilanzgleichungen aufgestellt werden. In diesen Bilanzgleichungen müssen die gesuchten Parameter enthalten sein, um durch Anpassung der berechneten an die gemessenen Kurvenverläufe eine Parameterschätzung durchführen zu können (*Lucia und Liu* (1998)).

Von großem Interesse für die Parameterschätzung sind die in Frage kommenden Betriebsweisen der Laborreaktoren. Während großtechnische Prozesse aus sicherheits- und regelungstechnischen Gründen meist stationär betrieben werden, finden zur Parameterbestimmung zunehmend instationäre Verfahren Anwendung. Instationäre Versuchsmethoden wurden beispielsweise beschrieben von *Hattori und Murakami* (1968 – 1974), *Budde et al.* (1988), *Müller-Erlwein und Hoffmann* (1988), *Renken* (1990), *Seidel-Morgenstern et al.* (1994), *Dekker et al.* (1995), *Wu et al.* (1999) sowie *Prasad, Prasad und Ananth* (2001). Mit der Erhöhung der Informationsdichte der Messungen geht zwangsläufig eine Erhöhung des mathematischen Aufwandes zur Auswertung einher.

Die Beschreibung des instationären Betriebes von heterogen-katalytischen Reaktoren erfordert neben der Kenntnis der Reaktionskinetik auch das Vorliegen von Daten zu Verteilungsgleichgewichten. Solche Daten können beispielsweise anhand mehrerer getrennt durchgeführter stationärer Versuche ermittelt werden, was jedoch sehr aufwendig und zeitintensiv ist. In kürzerer Zeit lassen sich vergleichbare Datensätze in Laborreaktoren mit periodisch veränderlichen Eingangsparametern gewinnen. Die Methoden zur Auswertung instationärer Experimente wurden, wie auch die Versuchstechniken selbst, im Laufe der Zeit immer komplexer. Bereits *Pearson* (1894) beschäftigte sich mit der Auswertung von Wahrscheinlichkeitsverteilungen über Momente und lieferte so ein wichtiges Instrument zur Auswertung dynamischer Messungen. Die Verdichtung von Meßergebnissen mit Hilfe der Momentenmethode wurde bereits vor geraumer Zeit ausführlich untersucht (z.B. *Van der Laan* (1957), *Kubin* (1965), *Gelbin et al.* (1976), *Ramachandran und Smith* (1978)).

Modelle, welche das dynamische Verhalten vorhersagen und beschreiben, spielen insbesondere auch bei der Simulation großtechnischer heterogen-katalytischer Prozesse eine wesentliche Rolle. Solche Betriebsweisen treten auch bei An- und Abfahrprozessen von ansonsten stationär betriebenen Anlagen auf, werden aber auch gezielt zur Ausnutzung von aus periodischem Betrieb resultierenden Vorteilen hinsichtlich Umsatz und Energieausnutzung eingesetzt. Durch die Wahl der Betriebsweise wird die gezielte Ausnutzung von Synergieeffekten dabei in manchen Fällen erst ermöglicht. So können im heterogen-katalytischen Festbettreaktor bei instationärer Betriebsweise mit periodisch wechselnden Eintrittsfunktionen Adsorptionseffekte gezielt zur Umsatz- bzw. Selektivitätssteigerung ausgenutzt werden (z.B. *Yadav und Rinker* (1992)). Unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeiten von Konzentrations- und Temperaturfronten ermöglichen unter Umständen auch eine energetische Optimierung (z.B. *Matros et al.* (1988)). Die Auslegung und Optimierung instationär arbeitender Reaktoren ist nur möglich auf der Grundlage von kinetischen Modellen, welche die Dynamik der verschiedenen

Reaktionsabläufe und Transportprozesse beschreiben können. Auch in diesem Fall ist zur Parameterbeschaffung der Einsatz instationärer Meßmethoden vorteilhaft (z.B. *Garayhi* und *Keil* (1999), *Vernikovskaya* et al. (1999)).

Obwohl die instationäre Meßtechnik zur Untersuchung heterogen-katalytischer Vorgänge bereits vor mehr als 50 Jahren vorgeschlagen wurde (z.B. *Wagner* und *Hauffe* (1938), (1939)), hat sie erst in den sechziger und siebziger Jahren verstärkt zur Modellierung heterogener Kinetiken Eingang gefunden (z.B. *Bennett* (1967)). Prinzipiell beruhen die Verfahren der Messung von Impulsantworten darauf, daß durch die Aufgabe der Störung die Einzelschritte von Adsorption, Reaktion und Desorption nicht mehr gleich schnell sind (*Keil* (1999)). Aus diesem Grund bieten sich adsorptive und chromatographische Reaktoren sowohl zur Bestimmung reaktionskinetischer Daten als auch von Verteilungsgleichgewichtsdaten sowie Stoffübergangskinetiken an.

### 1.3 Zielstellung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung thermodynamischer und reaktionskinetischer Parameter in einem kontinuierlich durchflossenen Festbettreaktor. Die Parameterschätzung soll durch Auswertung instationärer Messungen, welche durch Aufgabe von Impulsen am Eintritt des Reaktors initiiert werden, erfolgen. Das verwendete Festbett soll bei geringer Partikelgröße eine hohe Homogenität aufweisen, um die Ausbildung ausreichend getrennter Peaks – wie bei chromatographischen Reaktoren gewünscht - zu ermöglichen.

Neu gegenüber dieser bekannten Betriebsweise des chromatographischen Reaktors ist in der vorliegenden Arbeit der Einsatz einer definierten Vorbeladung des Festbettes mit den Reaktionspartnern. Dadurch kann ein gewünschtes Konzentrationsniveau vor der Impulsaufgabe erzeugt werden, welches durch die Aufgabe von nur minimalen Impulsen – Perturbationen – gestört werden kann. Als weitere Neuheit gegenüber den bisher bekannten Konzepten chromatographischer Reaktoren erfolgt eine Kopplung des Reaktoraustritts mit dem –eintritt. Diese Kreislaufverschaltung ermöglicht vor der Aufprägung von Störungen die Einstellung thermodynamischer Gleichgewichte an allen Stellen des Reaktors, womit sauber definierte Anfangsbedingungen für die dynamischen Versuche geschaffen werden können. Gleichzeitig bietet die Kreislauffahrweise die Möglichkeit der Durchführung von Messungen mit einem minimalen Bedarf an Probesubstanz, was bei sehr teuren und nur in geringer

Menge zur Verfügung stehenden Substanzen von Bedeutung sein kann (beispielsweise bei pharmazeutischen Produkten in der Entwicklungsphase). Dieser Vorteil der Kreislaufverschaltung wurde bereits von *Blümel* (1997) für nichtreaktive Systeme im Rahmen der Bestimmung von Verteilungsgleichgewichtsparametern herausgestellt (siehe auch *Blümel, Hugo, Seidel-Morgenstern* (1999)).

Als Modellreaktion für die Untersuchung dieses neuartigen Laborreaktor-Konzeptes soll eine technisch bedeutsame, in flüssiger Phase ablaufende, gleichgewichtslimitierte Esterhydrolyse untersucht werden. Zu dieser Reaktion sollten bereits zuverlässige Daten aus zuvor durchgeführten Versuchen vorliegen, um für eine Validierung der neuen Methode entsprechende Vergleichsdaten zur Verfügung zu haben. Darüber hinaus soll die Modellreaktion mit einem unabhängigen konventionellen Verfahren untersucht werden, um weitere Vergleichsdaten zu gewinnen und zusätzliche Informationen zu den ablaufenden Teilprozessen zu erhalten.

Parallel zu den Versuchen mit dem chromatographischen Reaktor soll die Modellreaktion in der vorliegenden Arbeit durch Messungen in einem unabhängigen Versuchsaufbau mit einer konventionellen Methode näher untersucht und quantifiziert werden. Zu diesem Zweck wird ein Reaktionskalorimeter verwendet, bei welchem der Reaktionsfortschritt über den Wärmestrom verfolgt werden kann. Die Einsatzmöglichkeiten von Reaktionskalorimetern werden beispielhaft gezeigt von *Litz* (1983), *Riesen* (1990), *Landau* und *Williams* (1991), *Lambert, Amery* und *Watts* (1992), *Ubrich et al.* (2001), *Warrington* und *Höhne* (2001). Die Verwendung von Reaktionskalorimetern zur Bestimmung reaktionskinetischer Daten wurde bereits in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben, eine Auswahl davon stellen *Gautschi* (1976), *Regenass* (1978), (1983), *Landau* und *Williams* (1991), *Landau, Blackmond* und *Tung* (1994), *O'Rourke* (1995), *Leonhardt* und *Hugo* (1997), *Crevatin et al.* (1999) und *Chen et al.* (2000) dar. Darüber hinaus finden Reaktionskalorimeter Einsatzmöglichkeiten bei der Untersuchung von Wärmetransportprozessen, so z.B. in *Karlsen, Soeberg* und *Villadsen* (1984), *Choudhury, Utiger* und *Riesen* (1990), *Landau* und *Blackmond* (1994) und zur Abschätzung sicherheitsrelevanter Parameter, z.B. in *Stoessel* und *Ubrich* (2001). Mit dem Mischungsverhalten von Semi-Batch-Reaktoren beschäftigten sich *Verschuren, Wijers* und *Keurentjes* (2001).

Nachdem im Kapitel 1 eine einleitende Darstellung und im Kapitel 2 ein allgemeiner Überblick zu Laborreaktoren gegeben wird, erfolgt in Kapitel 3 die Ableitung der Modellgleichungen für einen Festbettreaktor. In Kapitel 4 wird in einer Parameterstudie das grundsätzliche Potential der eingesetzten Impulsmethode zur Parameterbestimmung zur

Untersuchung von gleichgewichtslimitierten Reaktionen überprüft. In den Kapiteln 5 und 6 werden das Stoffsystem und der verwendete Katalysator vorgestellt. Versuchsaufbau, Versuchsprogramm und Meßergebnisse werden in den Kapiteln 7 und 8 dargestellt. Anschließend erfolgt die detaillierte Auswertung der Messungen im Kapitel 9. Die ermittelten Parameter werden schließlich einem kritischen Test unterzogen, indem sie zur Nachrechnung von in anderen Reaktoren ermittelten Konzentrationsprofilen und –verläufen verwendet werden. Eine zusammenfassende Betrachtung enthält Kapitel 10.

Ziel dieser Arbeit ist es zu prüfen, ob sich durch den gewählten Versuchsaufbau zuverlässig Informationen über die gekoppelt ablaufenden Prozesse gewinnen lassen. Darüber hinaus soll im Ergebnis der Versuchsauswertung ein umfangreicher Parametersatz zur Beschreibung der Phasengleichgewichte und der Reaktionsgeschwindigkeit des betrachteten Stoffsystems bereitgestellt werden.

# Kapitel 2

## Laborreaktoren in der heterogenen Katalyse

### 2.1 Übersicht

Bei der Entwicklung eines neuen chemischen Prozesses müssen verschiedene Stufen durchlaufen werden, welche über die Auswahl der Reaktion und eines geeigneten Katalysators, der Ermittlung geeigneter reaktionskinetischer Daten und gegebenenfalls über Pilot- bzw. Versuchsanlage zur Planung und Errichtung einer Produktionsanlage führen. Um die hohen Kosten von Pilotanlagen nach Möglichkeit zu umgehen, ist es erforderlich, bereits aus Laborversuchen aussagekräftige Daten zu ermitteln. Dazu müssen Verfahren eingesetzt werden, welche eine effiziente Durchführung und Auswertung aussagekräftiger Versuche im Labormaßstab ermöglichen. Derartige Versuche sind in der Regel sehr zeit- und kostenintensiv. Die Ermittlung reaktionskinetischer Daten geht einher mit einer Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion von Prozeßvariablen wie Temperatur, Druck und Zusammensetzung des Reaktionsgemisches. Zur Durchführung entsprechender Messungen können verschiedene Reaktortypen eingesetzt werden. Bei der Planung von Messungen ist dabei die Festlegung eines geeigneten Versuchsaufbaues in Abhängigkeit von den zu bestimmenden Parametern erforderlich.

Bei der Auswahl eines geeigneten Laborreaktors ist auch zu berücksichtigen, daß zur Ermittlung reaktionskinetischer Daten nicht zwangsläufig derselbe Reaktortyp verwendet werden muß, in welchem schließlich auch der technische Prozeß realisiert wird. Für die praktische Prozeßführung bestehen andere Kriterien als für die Ermittlung der Reaktionskinetik. Aufgrund der entstehenden Kosten ist bei der Planung einer Versuchsanlage nach Möglichkeit ein „Downscaling“ anzustreben. Die Vorteile sind niedrigere Ausrüstungskosten, geringerer Materialverbrauch sowie geringere Abfallmengen, weniger Anforderungen an die Peripherie und Sicherheitstechnik beim Umgang mit

toxischen, brennbaren und explosiven Substanzen. Ein kleinerer Maßstab erfordert jedoch zwangsläufig eine größere Versuchsgenauigkeit.

Aus Gründen einer vereinfachten Auswertung ist es in der Regel anstrebenswert, für den Laborversuch möglichst ideal arbeitende Reaktoren vom Plug-Flow-Typ oder vom ideal durchmischten Typ mit gut definierten Verweilzeitverteilungen unter isothermen Bedingungen zu verwenden. Durch Gewährleistung isothermer Bedingungen kann eine Entkoppelung von Stoff- und Energiebilanzen erreicht werden, wodurch sich die Auswertung vereinfacht. Während ein kontinuierlich betriebener idealer Rührkessel-Reaktor noch mit Hilfe von algebraischen Gleichungen beschrieben werden kann, erfordern der diskontinuierliche betriebene Rührkessel-Reaktor sowie der Strömungsrohr-Reaktor Differentialgleichungen zu ihrer Modellierung. Wird der Strömungsrohr-Reaktor instationär betrieben, treten partielle Differentialgleichungen auf.

Der einfachste Laborreaktor für die heterogene Katalyse ist der stationär betriebene Festbettreaktor mit Plug-Flow-Strömung. Bei niedrigen Umsätzen arbeitet dieser als Differential-Reaktor, bei hohen Umsätzen hingegen als Integralreaktor. Durch Rückführung eines Teilstromes des den Reaktor verlassenden Produktgemisches kann man ein rückvermisches Reaktorsystem schaffen. Dieses kann sowohl mit internem als auch externem Kreislauf realisiert werden. Ohne Zu- und Abfluß wird dieser Reaktor zum Batch-Reaktor, in welchem sich die Zusammensetzung nur als Funktion der Zeit ändert (instationäre Betriebsweise) - im Gegensatz zum stationären Betrieb der kontinuierlich durchflossenen Reaktoren.

Der Katalysator muß jedoch im Reaktor nicht unbedingt fixiert sein - in Slurry-Reaktoren erreicht man beispielsweise einen intensiven Kontakt von Katalysator und fluider Phase durch Suspendierung des Katalysators mit Hilfe eines Rührers. In Fluid-Bed-Reaktoren wird der Katalysator durch die Strömung des Fluids suspendiert. In sogenannten Riser-Reaktoren werden die Katalysatorpartikel kontinuierlich in den Reaktor gegeben und mit dem Produkt aus diesem auch wieder abgezogen. Damit eignet sich dieser Reaktortyp insbesondere zur Verwendung bei Reaktionen mit schnell deaktivierenden Katalysatoren, z.B. Fluid-Catalytic-Cracking- (FCC-) Katalysatoren.

Eine Einordnung der Laborreaktoren kann klassisch nach der Betriebsweise erfolgen (Abbildung 2.1), aber auch nach Art des Mischungsverhaltens ist eine Klassifizierung möglich (*Kapteijn und Moulijn (1997)*).

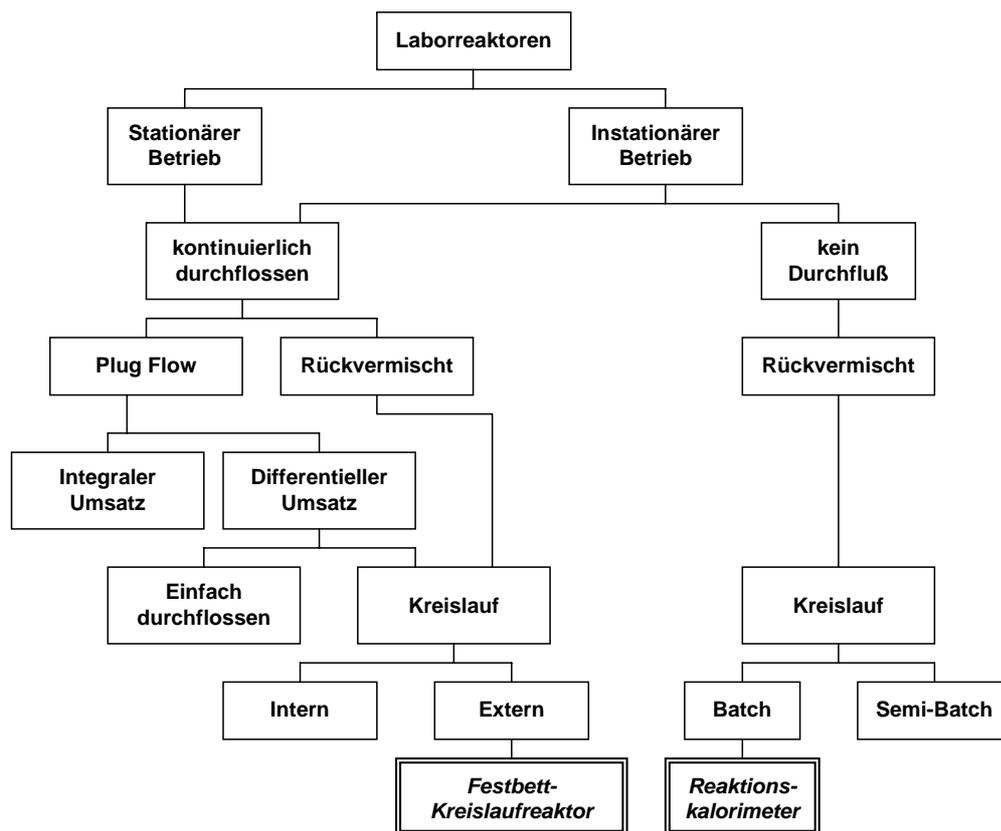


Abbildung 2.1: Einordnung der Laborreaktoren nach der Betriebsweise

Die eleganteste Methode für die Untersuchung kinetischer Messungen stellt die direkte Messung der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion ihrer Einflußgrößen dar. Derartige Versuchsergebnisse werden z.B. bei Verwendung von stationär betriebenen, ideal durchmischten Rührkesseln bzw. Schlaufenreaktoren, sogenannten Differentialkreislaufreaktoren erhalten. Denkbar ist aber auch der Einsatz eines Strömungsrohres mit nur differentiell kleinem Umsatz (Differentialreaktor). Charakteristikum eines Differential- bzw. Differentialkreislaufreaktors ist, daß die meßbaren Reaktionsgeschwindigkeiten direkt den im Reaktorinnern vorliegenden Konzentrationen zugeordnet werden können. Praktisch können die Umsatzgrade im Reaktor aus Gründen der analytischen Meßgenauigkeit jedoch nicht beliebig klein gewählt werden. Das ist im Fall des Differentialreaktors problematisch. Aus diesem Grunde empfiehlt sich die Verwendung ideal durchmischter (und damit gradientenfreier) Reaktoren zur direkten Messung der Reaktionsgeschwindigkeit. Der Vorteil von Differential- bzw. Differentialkreislaufreaktoren liegt neben der direkten Zugänglichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit in der gegenüber Integralreaktoren vereinfachten mathematischen Auswertung.

Differentiell kleine Umsätze über das Katalysatorbett erfordern andererseits eine sehr genaue Analytik. Differentielle Umsätze im Bereich hoher Umsatzgrade können aber auch

durch die Kombination eines vorgeschalteten Reaktors, welcher einen hohen Umsatzgrad ermöglicht, und eines nachgeschalteten Differentialreaktors erzielt werden. Bei hohen Umsätzen verändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit über das Katalysatorbett und der Reaktor arbeitet als Integralreaktor.

Stationär betriebene Reaktoren sind generell weit verbreitet, vor allem wegen des einfach zu realisierenden Betriebsmodus, den vergleichsweise niedrigen Kosten und der einfachen Auswertbarkeit der Meßergebnisse. Demgegenüber bietet die instationäre Betriebsweise jedoch die Möglichkeit, Messungen mit wesentlich höherem Informationsgehalt durchzuführen. Instationärer Betrieb wird auch oftmals angewandt, um Reaktionsnetzwerke zu testen und detailliertere kinetische Informationen zu erhalten. Dabei muß jedoch sorgfältig geprüft werden, ob wirklich intrinsische kinetische Informationen erhalten werden. Auf der anderen Seite können instationäre Messungen jedoch auch mit gewissen Nachteilen verbunden sein. In instationären Batch-Reaktoren kann beispielsweise die mögliche Deaktivierung des Katalysators während der Reaktion nicht verfolgt werden, außer durch Wiederholung des Experimentes. Über die angeführten Anwendungen zur Bestimmung thermodynamischer und kinetischer Parameter hinaus werden Laborreaktoren auch zur gezielten Optimierung von Katalysatoren eingesetzt, wie z.B. von *Wijngaarden, Kronenberg* und *Westerterp* (1998) beschrieben.

## 2.2 Beispiele für ausgewählte Reaktortypen

### 2.2.1 Stationär betriebener Differentialreaktor

Der am weitesten verbreitete Differentialreaktor ist der ideal durchmischte Rührkessel. Im Kessellinnern herrschen überall die gleichen Zustandsparameter und folglich auch die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit. In einem derartigen Reaktor sind die Konzentrationen örtlich und zeitlich konstant. Die über die Konzentrationsdifferenzen zwischen Ein- und Austritt quantifizierbaren Stoffmengen müssen bei stationärer Fahrweise im Inneren des Reaktors durch chemische Reaktionen entstehen bzw. verbraucht werden. Solche Reaktoren ermöglichen es, die Reaktionsgeschwindigkeit entkoppelt von Stoff- und Wärmeübergangswiderständen zu messen.

Bei den stationär betriebenen Differentialreaktoren wird in der Regel zwischen Reaktoren mit innerem bzw. äußerem Kreislauf unterschieden. Als Beispiele für Reaktoren mit innerem Kreislauf seien der Berty-Reaktor (*Berty* (1974)) und der Carberry-Reaktor (*Carberry* (1964)) genannt. Beim Berty-Reaktor ist der Katalysator im Reaktor fixiert und wird durch den inneren Kreislauf intensiv durchströmt, welcher beispielsweise durch eine über eine Magnetkupplung angetriebene Turbine erzeugt werden kann. Beim Carberry-Reaktor, auch "Spinning-Basket-Reaktor" bezeichnet, ist der Katalysator hingegen in einem Korb im Rührblatt fixiert, welches sich im zylindrischen Reaktorraum mit großer Geschwindigkeit dreht. Abbildung 2.2 zeigt einen derartigen Reaktor.

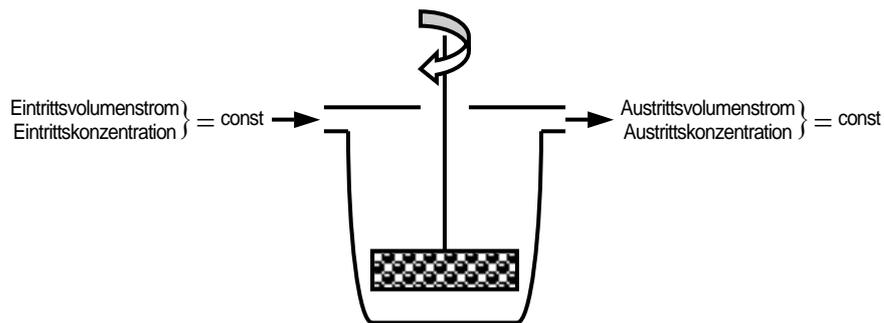


Abbildung 2.2: Stationär betriebener Rührkesselreaktor mit rotierendem Katalysatorbett (Carberry-Reaktor)

Ein ideal durchmischter Reaktor mit Katalysator im Rührblatt ist konstruktiv relativ einfach zu verwirklichen, hat aber beispielsweise den Nachteil, daß sich die Anströmgeschwindigkeit der Katalysatorkörner nur schwer definieren läßt. Als Beispiel für einen stationär betriebenen Strömungsrohrreaktor mit äußerem Kreislauf sei der Schlaufenreaktor genannt. Die Konzentrationsverhältnisse im Reaktorkreislauf kommen einem Rührkesselreaktor sehr nahe. Einen derartigen Schlaufenreaktor zeigt Abbildung 2.3.

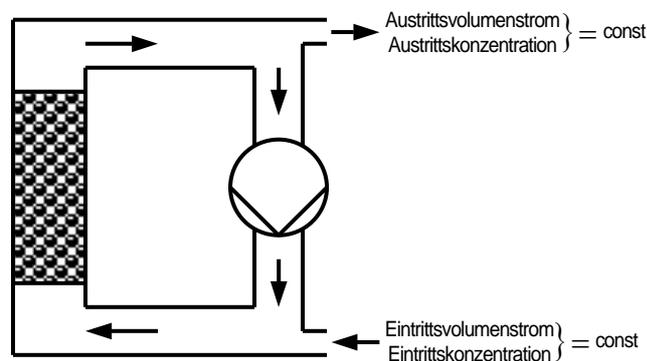


Abbildung 2.3: Stationär betriebener Schlaufenreaktor mit Katalysator

Der überwiegende Teil des aus dem Katalysatorbett austretenden Reaktionsgemisches wird mit dem Zustrom vermischt und in den Reaktor zurückgeführt. Mit zunehmendem Rücklaufverhältnis werden die Konzentrationsgradienten im Reaktorsystem kleiner, da die

Durchmischung verbessert wird. Als Nachteil dieser Reaktoren ist jedoch die oftmals sehr aufwendige Konstruktion zu nennen.

## 2.2.2 Stationär betriebener Integralreaktor

Als wichtiger Vertreter der stationär betriebenen Integralreaktoren hat sich der kontinuierlich durchflossene Festbettreaktor durchgesetzt. Die integrale Betriebsweise ermöglicht in diesem Reaktortyp hohe Umsätze. Im Reaktorinnern können örtlich verteilte Konzentrations- und Temperaturprofile vorliegen. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ändert sich mit zunehmendem Abstand vom Reaktoreingang. Abbildung 2.4 zeigt schematisch die Anordnung eines Festbettreaktors.



Abbildung 2.4: Stationär betriebener Festbettreaktor

Als Vorteile des Festbettreaktors sind die relativ einfache Konstruktion und die Möglichkeit zur Einstellung hoher Umsätze zu nennen. Nachteilig bemerkbar machen kann sich jedoch, daß bei der Versuchsauswertung beispielsweise die axiale Rückvermischung zu quantifizieren ist und sich unter bestimmten Umständen Einflüsse des Stoff- und Wärmetransportes auf das Ergebnis auswirken können. Bei Reaktionen mit starker Wärmetönung kann es zudem schwierig sein, den Reaktor isotherm zu betreiben. Zur Auswertung müssen die Meßdaten mit geeigneten mathematischen Methoden mit der integrierten Form der Bilanzgleichungen verglichen und so schließlich die gesuchten Parameter bestimmt werden.

## 2.2.3 Instationär betriebener Differentialreaktor

Bei diesem Reaktortyp sind die Konzentrationen im Reaktor nicht ortsabhängig, jedoch zeitlich veränderlich. Es kommen zur stationären Betriebsweise prinzipiell analoge Reaktortypen wie in Abschnitt 2.2.1 in Betracht. Am Reaktoreintritt werden jedoch auf den Eintrittsstrom Konzentrationsimpulse bzw. -sprünge aufgeprägt, so daß zeitlich veränderliche Randbedingungen bei der Auswertung zu berücksichtigen sind. Abbildung 2.5

illustriert dies anhand des Schlaufenreaktors. Am Reaktoraustritt erfolgt die Aufzeichnung der Reaktorantworten auf die zeitlich veränderlichen Eingangskonzentrationen mit einer geeigneten Analytik.

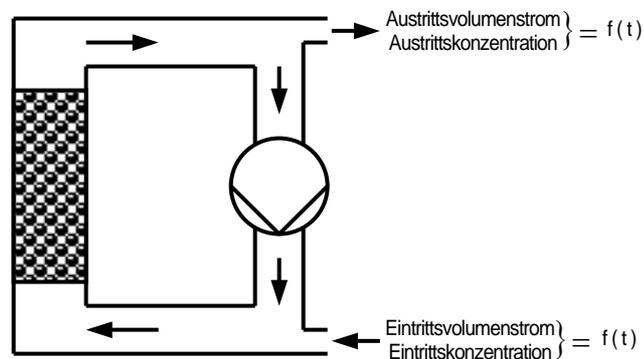


Abbildung 2.5: Instationär betriebener Schlaufenreaktor mit Katalysator

Zu der Gruppe der instationär betriebenen Integralreaktoren können weiterhin die Batch- und Semibatch-Reaktoren gezählt werden. Der Batch-Reaktor hat keine Zu- oder Abflüsse, die Ausgangskomponenten werden zusammen im Reaktor vorgelegt und die Reaktion verläuft ausgehend davon bis zum Abschluß bzw. in einen Gleichgewichtszustand. Im Fall des Semibatch-Reaktors wird die Reaktion durch zeitlich gesteuerte Zugabe eines Reaktionspartners kontrolliert. Diese Fahrweise bietet sich beispielsweise bei stark exothermen Reaktionen an. Wichtige Vorbedingung für die Gewinnung aussagekräftiger Meßergebnisse beim instationär betriebenen Differentialreaktor ist eine ausreichend schnelle Analytik, welche eine genügend hohe Auflösung der Meßergebnisse gewährleistet.

In der vorliegenden Arbeit wird neben einem Festbettreaktor ein Reaktionskalorimeter zur Durchführung von kinetischen Messungen eingesetzt. Mit diesem Reaktor werden einerseits die im Festbettreaktor bestimmten Parameter verifiziert, darüber hinaus aber zusätzliche, unter den Bedingungen des eingesetzten Festbettreaktors nicht bestimmbare Modellparameter quantifiziert. Die erforderliche schnelle Meßdatenaufzeichnung erfolgt beim Kalorimeter durch die Temperaturmessung, welche eine sehr hohe Meßdatenauflösung ermöglicht.

## 2.2.4 Instationär betriebener Integralreaktor

Dieser Reaktor unterscheidet sich vom stationär betriebenen Integralreaktor durch zeitlich veränderliche Randbedingungen. Diese führen zu zeitlichen Änderungen der ortsverteilten

Größen wie Konzentrationen und Temperaturen. Je nach Versuchsaufbau können örtlich verteilte oder örtlich konstante Anfangsbedingungen auftreten. Die zeitabhängigen Antwortkurven am Reaktoraustritt werden für die Auswertung verwendet. Abbildung 2.6 zeigt einen Integralreaktor mit zeitlich veränderlichen Randbedingungen.



Abbildung 2.6: Instationär betriebener Festbettreaktor

Auch für die Meßdatenaufzeichnung des instationär betriebenen Integralreaktors ist wie beim instationär betriebenen Differentialreaktor eine schnelle Analytik erforderlich, welche eine ausreichend hohe Auflösung der Reaktorantwortkurven ermöglicht.

Der Gruppe der instationär betriebenen Integralreaktoren kann auch der in dieser Arbeit verwendete Kreislauf-Festbettreaktor zugeordnet werden. So liegt nach Befüllung des Kreislaufes mit den Reaktanden und der Einstellung der chemischen Gleichgewichte und der Verteilungsgleichgewichte zunächst ein stationärer, ideal durchmischter Zustand vor. Die Anfangsbedingungen sind örtlich konstant. Dieser Anfangszustand des Reaktors wird durch Aufprägung von zeitlich veränderlichen Randbedingungen (Impulse) am Reaktoreintritt gestört. Die resultierenden Antwortkurven des Reaktors werden mit Hilfe eines Detektors am Reaktoraustritt aufgezeichnet. Neben reaktionskinetischen Daten können in diesem Reaktortyp Verteilungsgleichgewichte zwischen den einzelnen Phasen effizient untersucht werden. Die Messung von Adsorptionsisothermen durch Aufgabe von Konzentrationsimpulsen auf ein vorbeladenes Festbett wurde von *Blümel* (1997) beschrieben.

Nachdem nun verschiedene Typen von Versuchsreaktoren und die Möglichkeit zur Einordnung der unterschiedlichen Reaktoren beschrieben wurden, sollen im folgenden Kapitel die zur mathematischen Beschreibung eines Festbettreaktors erforderlichen Bilanzgleichungen abgeleitet werden.

# Kapitel 3

## Modellierung eines Festbettreaktors

Der Festbettreaktor ist ein in der chemischen Technik weit verbreiteter Reaktortyp, welcher sowohl in großem Maßstab zur Produktion chemischer Grundstoffe als auch in kleinerem Maßstab zur Herstellung von Spezialprodukten zum Einsatz kommt (*Westerterp, van Swaij und Beenackers (1984), Eigenberger (2001)*). Als Festbettreaktor wird in der chemischen Technik ein Apparat bezeichnet, welcher aus einem mit porösen Partikeln gefüllten Rohr oder Rohrbündel besteht. Im Labormaßstab wird der Festbettreaktor ebenfalls häufig eingesetzt, so beispielsweise zum Testen von Katalysatoren oder bei der Bestimmung reaktionskinetischer Daten (*Baerns, Hofmann und Renken (1992)*). In Anlehnung an umfangreiche Darstellungen in der Literatur (*Tsotsas und Schlünder (1988), Eigenberger (1997)*) sowie Vorarbeiten am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik (*Falk (2003)*) sollen hier die Stoffbilanzen zur Beschreibung eines Festbettreaktors abgeleitet werden.

Zur Modellierung eines Festbettreaktors ist zunächst die Kenntnis der vorliegenden Phasenverhältnisse von wesentlicher Bedeutung, deshalb soll im folgenden Abschnitt zunächst näher auf diese eingegangen werden.

### 3.1 Phasenverhältnisse

Bei der Beschreibung eines mit porösen Katalysator- oder Adsorbenspartikeln gefüllten Festbettes müssen, wie in Abbildung 3.1 verdeutlicht, 3 Phasen betrachtet werden: das Fluid in der Bulkphase (B), das Fluid in den Poren P (P) des Feststoffes und der Feststoff.

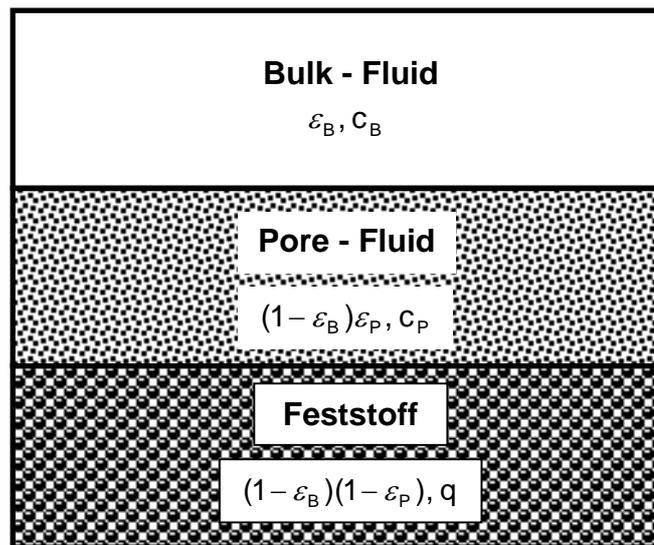


Abbildung 3.1: Phasenverhältnisse in einem Festbett

Die Anteile der einzelnen Phasen können über die Volumenanteile bzw. Porositäten der beiden Fluidphasen  $\varepsilon_B$  und  $\varepsilon_P$  beschrieben werden. Für den Volumenanteil der Bulkphase ( $\varepsilon_B$ ) am Gesamtvolumen  $V$  gilt:

$$\varepsilon_B = \frac{V_B}{V} \quad (3.1)$$

Für den Volumenanteil der Poren ( $\varepsilon_P$ ) gilt entsprechend:

$$\varepsilon_P = \frac{V_P}{V - V_B} \quad (3.2)$$

Liegt der Feststoff in Form sehr kleiner Partikel vor und treten zwischen Bulk- und Porenphase keine Konzentrationsgradienten auf, ist eine Unterteilung in Bulkphase und Poren nicht mehr erforderlich. Dann gilt für die Konzentrationen in der fluiden Phase:

$$c_B = c_P = c \quad (3.3)$$

Zur Beschreibung der Phasenverhältnisse genügt dann die Gesamtporosität  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = \varepsilon_B + (1 - \varepsilon_B)\varepsilon_P \quad (3.4)$$

Die Anzahl der zu beschreibenden Phasen wird somit auf 2 reduziert, wie in Abbildung 3.2. dargestellt.

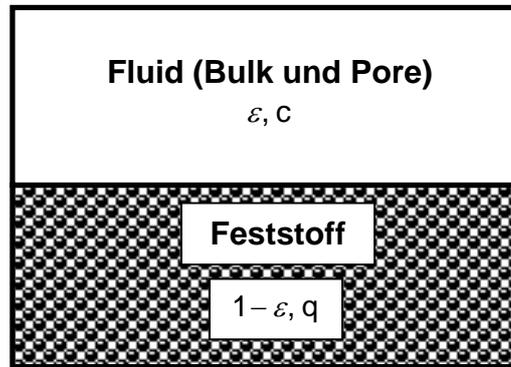


Abbildung 3.2: Festbett als 2-Phasen-System mit zusammengefaßter Fluidphase

Die Porosität des so vereinfachten Festbett-Modells wird entsprechend definiert:

$$\varepsilon = \frac{V_P + V_B}{V} = \frac{V_F}{V} \quad (3.5)$$

## 3.2 Stoffbilanzen

### 3.2.1 Fluide Phase

Wesentlich zur Bilanzierung eines differentiell kleinen Volumenelementes der fluiden Phase sind wie üblich die folgenden Terme: Akkumulation, Konvektion, Diffusion, Reaktion und Stoffübergang (*Eigenberger* (2001)). Für eine Komponente  $i$  eines  $N$ -Komponenten-Gemisches gilt:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\operatorname{div}(c_i \cdot u) + \operatorname{div}(D_i \cdot \operatorname{grad} c_i) + R_i^{\text{hom}} - \frac{\partial c_i}{\partial t} \Big|_{\text{SÜ}} \quad i=1, N \quad (3.6)$$

In Gleichung (3.6) wird die Akkumulation einer Komponente  $i$  im betrachteten Volumenelement (linke Gleichungsseite) beschrieben durch den Konvektionsterm, in welchen die Geschwindigkeit  $u$  eingeht, den Diffusionsterm mit dem Dispersionskoeffizienten  $D_i$ , den Reaktionsterm mit der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der in fluiden Phase

ablaufenden Reaktionen  $R_i^{\text{hom}}$  und den Stoffübergangsterm  $S\ddot{U}$ . Bei kleinen Partikeln, gut gepacktem Festbett und ausreichend hoher Fließgeschwindigkeit im Vergleich zur Diffusion kann zur eindimensionalen Betrachtungsweise (z-Koordinate) übergegangen werden. In flüssigen Phasen ohne starke Mischeffekte gilt häufig weiterhin:

$$u = u_z = \text{const} \quad (3.7)$$

Weisen die Komponenten des betrachteten Stoffsystems ein übereinstimmendes Dispersionsverhalten auf, kann ein gemeinsamer axialer Dispersionskoeffizient eingeführt werden:

$$D_i = D_{\text{ax}} \quad i=1, N \quad (3.8)$$

Korrelationen zur Ermittlung von  $D_{\text{ax}}$  aus Versuchsergebnissen werden in Kapitel 4 vorgestellt. Die Stoffbilanz 3.6 vereinfacht sich somit zu:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -u \frac{\partial c_i}{\partial z} + D_{\text{ax}} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + R_i^{\text{hom}} - \frac{\partial c_i}{\partial t} \Big|_{S\ddot{U}} \quad i=1, N \quad (3.9)$$

### 3.2.2 Feste Phase

Bei der Bilanzierung eines differentiell kleinen Volumenelementes der fixierten festen Phase müssen ebenfalls Akkumulation, Reaktion und Stoffübergang betrachtet werden:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = R_i^{\text{het}} + \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \frac{\partial c_i}{\partial t} \Big|_{S\ddot{U}} \quad i=1, N \quad (3.10)$$

Dabei beschreibt  $R_i^{\text{het}}$  die Änderung der Stoffmenge einer Komponente  $i$  durch alle in der festen Phase ablaufenden Reaktionen. Der Beitrag durch den Stoffübergangsterm entspricht dem der flüssigen Phase bewertet um die unterschiedlichen Volumenanteile beider Phasen, ausgedrückt durch die Porosität  $\varepsilon$ .

### 3.2.3 Pseudohomogene Betrachtung

Durch Addition der Gleichungen 3.6 und 3.10 erhält man folgende Gesamtstoffbilanz für beide Phasen:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t} = -u \frac{\partial c_i}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + R_i^{hom} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} R_i^{het} \quad i=1, N \quad (3.11)$$

Häufig kann man weiterhin davon ausgehen, daß zwischen flüssiger und fester Phase immer das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt ist (d.h. der Stoffübergang erfolgt unendlich schnell). Dann ist der Akkumulationsterm der festen Phase direkt an die Akkumulation in der flüssigen Phase gekoppelt. In diesem Fall gilt:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} \left( 1 + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{dq_i}{dc_i} \right) = -u \frac{\partial c_i}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + R_i^{hom} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} R_i^{het} \quad i=1, N \quad (3.12)$$

mit

$$\frac{dq_i}{dc_i} = \frac{\partial q_i}{\partial c_i} + \sum_{k \neq i}^{N-1} \frac{\partial q_i}{\partial c_k} \frac{dc_k}{dc_i} \quad (3.13)$$

Die zur Lösung von Gleichung 3.12 für eine spezielle Situation erforderlichen Anfangs- und Randbedingungen werden im Kapitel 4 besprochen.

## 3.3 Reaktionskinetik

Allgemein ist die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  als Stoffmengenänderung einer an der Reaktion teilnehmenden Komponente  $i$  in einem Volumen  $V$ , bezogen auf den stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$ , definiert:

$$r = \frac{1}{\nu_i V} \frac{dn_i}{dt} \quad (3.14)$$

Bei in heterogener Phase ablaufenden Reaktionen wird die Stoffmengenänderung häufig auf die Katalysatormenge bezogen. Bei konstantem Reaktionsvolumen bietet sich eine Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den Konzentrationen in der fluiden Phase bzw. den Beladungen der festen Phase an:

$$r^{\text{hom}} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (3.15)$$

bzw.

$$r^{\text{het}} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dq_i}{dt} \quad (3.16)$$

Zur Beschreibung des Zusammenhanges zwischen den Konzentrationen bzw. Beladungen der Reaktionspartner und den Reaktionsgeschwindigkeiten werden oftmals formalkinetische Ansätze der Form

$$r^{\text{hom}} = k^{\text{hom}}(T) \cdot \prod_i c_i^{\nu_i} \quad (3.17)$$

bzw.

$$r^{\text{het}} = k^{\text{het}}(T) \cdot \prod_i q_i^{\nu_i} \quad (3.18)$$

mit den temperaturabhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k^{\text{hom}}(T)$  und  $k^{\text{het}}(T)$  verwendet.

In die allgemein gültigen Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten  $R_i^{\text{hom}}$  und  $R_i^{\text{het}}$  gehen die Reaktionsgeschwindigkeiten aller in der jeweiligen Phasen ablaufenden Reaktionen wie folgt ein:

$$R_i^{\text{hom}} = \sum_{j=1}^{N^{\text{hom}}} \nu_{ij}^{\text{hom}} r_j^{\text{hom}} \quad (3.19)$$

bzw.

$$R_i^{\text{het}} = \sum_{j=1}^{N^{\text{het}}} \nu_{ij}^{\text{het}} r_j^{\text{het}} \quad (3.20)$$

Gemäß Gleichung 3.17 können die Reaktionsgeschwindigkeiten bei den in fluiden Phase ablaufenden Reaktionen über die Konzentrationen beschrieben werden:

$$r_j^{\text{hom}} = r_j^{\text{hom}}(c_1, c_2, \dots, c_N) \quad (3.21)$$

Die in der festen Phase ablaufenden Reaktionen können in Analogie zu Gleichung 3.18 über die Beladungen ausgedrückt werden:

$$r_j^{\text{het}} = r_j^{\text{het}}(q_1, q_2, \dots, q_N) \quad (3.22)$$

Wenn im Reaktor nur eine Reaktion abläuft, kann die Reaktionsgeschwindigkeit vorteilhaft dimensionslos dargestellt werden. Mit der hydrodynamischen Verweilzeit  $t^0$  in einem durchströmten Reaktor

$$t^0 = \frac{V_F}{\dot{V}} \quad (3.23)$$

mit  $V_F$  als dem vom Fluid durchströmten Reaktorvolumen ergibt sich das Verhältnis aus Verweilzeit und charakteristischer Reaktionszeit  $c_A^0 / -\nu_A r^0$  als Damköhler-Zahl

$$Da = \frac{-\nu_A r^0 t^0}{c_A^0} \quad (3.24)$$

Dabei ist der als Bezug betrachtete Reaktionspartner A stets eine Edukt- bzw. Ausgangskomponente. Bei einer Reaktion 1. Ordnung mit  $\nu_A = (-1)$  vereinfacht sich die Damköhler-Zahl zu

$$Da = k t^0 \quad (3.25)$$

Bei heterogen katalysierten Reaktionen kann die meßbare Reaktionsgeschwindigkeit beispielsweise durch Diffusions- und Adsorptionsvorgänge beeinflusst werden, die resultierende Damköhler-Zahl wird dann oftmals als effektive Damköhler-Zahl  $Da_{\text{eff}}$  bezeichnet.

### 3.4 Verteilungsgleichgewichte

Die mathematische Beschreibung von Verteilungsgleichgewichten erfolgt meist durch Adsorptionsisothermen, d.h. Funktionen der Beladung des Feststoffes mit einer Komponente in Abhängigkeit von den Konzentrationen der Komponenten in der fluiden Phase bei konstanter Temperatur (*Ruthven (1984)*).

Im einfachsten Fall können Adsorptionsgleichgewichte durch Henry-Isothermen beschrieben werden. Dies ist vor allem im Bereich sehr kleiner Konzentrationen zutreffend, wenn Sättigungseffekte und Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten nur eine untergeordnete Rolle spielen. Der Zusammenhang zwischen der Fluidphasenkonzentration und der Beladung des Katalysators kann dann durch die lineare Henry-Gleichung beschrieben werden:

$$q_i = K_i \cdot c_i \quad i=1, N \quad (3.26)$$

Treten Sättigungseffekte bei höheren Beladungen des Katalysators auf, kann beispielsweise die Langmuir-Gleichung zur Beschreibung der Adsorptionsgleichgewichte verwendet werden:

$$q_i = q_s \frac{b_i c_i}{1 + b_i c_i} = \frac{K_i c_i}{1 + b_i c_i} \quad i=1, N \quad (3.27)$$

Bei der Betrachtung von Adsorptionsgleichgewichten von Stoffgemischen kann die gegenseitige Konkurrenz der einzelnen Komponenten um die freien Adsorptionsplätze eine Rolle spielen. Um diese Wechselwirkungen zu beschreiben, kann die Langmuir-Gleichung erweitert werden (*Ruthven (1984)*):

$$q_i = \frac{q_{s,i} \cdot b_i \cdot c_i}{1 + \sum_j (b_j \cdot c_j)} \quad i=1, N \quad (3.28)$$

## 3.5 Lösung der Bilanzgleichungen

In der vorliegenden Arbeit soll nur das pseudohomogene Modell (Gleichung 3.12) detaillierter betrachtet werden, da dieses für die Beschreibung des eingesetzten Versuchsreaktors ausreichend genaue Ergebnisse liefert. Die Berechnung der Konzentrationsverläufe am Reaktorausgang sowie der Konzentrationsprofile über die Reaktorlänge kann durch Integration des sich aus Gleichung 3.12 ergebenden Gleichungssystems für die einzelnen Komponenten des Stoffsystems. Die Lösung dieser Gleichungen erfolgt in der vorliegenden Arbeit durch numerische Integration unter Verwendung der Software PRESTO™ (CiT GmbH, Rastede). Dieses Programmpaket beinhaltet Module zur Integration von gewöhnlichen als auch partiellen Differentialgleichungssystemen, welche insbesondere für Aufgaben aus dem Bereich verfahrenstechnisch-chemischer Anwendungen geeignet sind. Sämtliche Simulationen der Parameterstudie im Kapitel 4 wurden mit dieser Software erstellt. Zusätzlich zu den Gleichungslösern sind im Softwarepaket Optimierungsalgorithmen implementiert, welche eine effiziente Parameterschätzung mit benutzerdefinierten Modellen ermöglichen. Auf die Parameterbestimmung wird in Kapitel 9 näher eingegangen. An dieser Stelle wird auch eine kurze Darstellung der mathematischen Beschreibung des Optimierungsverfahrens erfolgen. Im folgenden Kapitel soll nun hingegen zunächst auf die grundlegenden Zusammenhänge der den Schwerpunkt dieser Arbeit darstellenden Impulsmethode eingegangen werden.



# Kapitel 4

## Grundlagen der eingesetzten Impulsmethode

### 4.1 Grundprinzip der Impulsversuche

Nachdem im vorherigen Kapitel die Gleichungen zur Beschreibung des dynamischen Reaktorverhaltens abgeleitet wurden, soll im folgenden nun näher auf die Möglichkeiten zur Durchführung instationärer Experimente im Festbettreaktor – hier durch Aufprägen von Impulsen auf den Reaktoreingang – eingegangen werden. Die Grundidee der Impulsmethode besteht darin, unter definierten Bedingungen am Eingang eines Reaktors Störungen aufzuprägen, die eine zeitliche Änderung des am Reaktorausgang detektierbaren Signals verursachen. Als Störungen am Reaktoreintritt können beispielsweise Sprünge oder Impulse aufgegeben werden, deren resultierende Signale ausgewertet werden. Zur Kennzeichnung von Impulsexperimenten wird im folgenden die Abkürzung IR-Methode (impulse response) verwendet.

In der vorliegenden Arbeit soll eine Variante der IR-Methode näher untersucht werden, bei welcher auf den Eingang eines Festbettreaktors Rechteck-Konzentrationsimpulse aufgegeben werden. Diese Impulse verursachen Störungen der örtlichen Konzentration des stationären Zustandes im Reaktor. Meßgröße sind die resultierenden Konzentrations-Antwortfunktionen am Reaktorausgang. Somit werden beispielsweise Rückschlüsse auf Verteilungsgleichgewichte, chemische Gleichgewichte und reaktionskinetische Daten ermöglicht. Die mathematische Beschreibung dieser Versuche erfolgt mittels der pseudohomogenen Bilanz (Gleichung 3.12). Abbildung 4.1 verdeutlicht das Grundprinzip dieser IR-Methode.

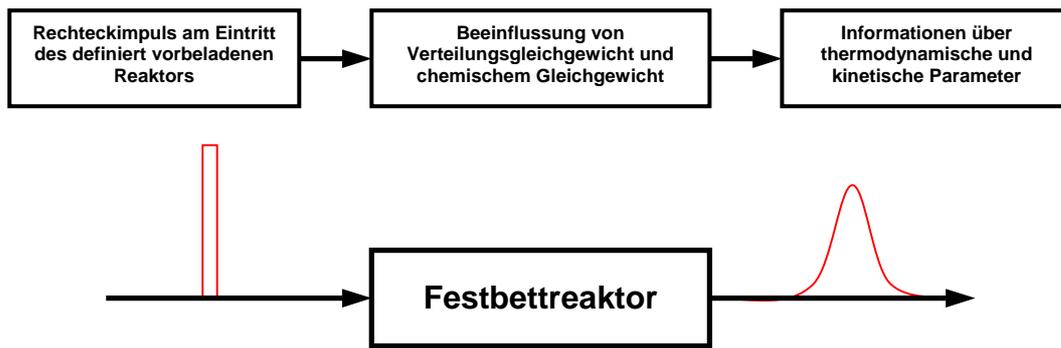


Abbildung 4.1: Grundprinzip der IR- (impulse response) Methode

Ein weiteres Kriterium zur Unterteilung der Versuche ist die Art der Vorbeladung des Festbettes vor Aufgabe der Störungen. In einem herkömmlichen Festbettreaktor sind die sich im stationären Betrieb einstellenden Konzentrationen örtlich verteilt und nicht konstant, sie hängen unter anderem von der Reaktionskinetik ab. Diese Konzentrationsprofile können dann durch Aufgabe von Impulsen, wie in Abbildung 4.1 dargestellt, gestört werden. Diese Versuchsdurchführung wird im folgenden als IRV-Methode (impulse response with variable initial conditions) beziehungsweise der entsprechende Reaktor als IRV-Reaktor bezeichnet.

Durch eine Kreislaufverschaltung des Festbettreaktors, welche in dieser Arbeit näher untersucht werden soll, kann der den Reaktor verlassenden Produktstrom über einen Pufferbehälter wieder vollständig auf den Reaktoreingang aufgegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird so lange im Kreislauf gefahren, bis sich Phasengleichgewichte und chemische Gleichgewichte eingestellt haben. Dadurch lassen sich die stationären Anfangsprofile im Reaktor derart modifizieren, so daß diese örtlich konstant sind und nicht mehr von der Reaktionskinetik abhängen. Diese Variante soll im weiteren Verlauf als IRC-Methode (impulse response with constant initial conditions) und der entsprechende Reaktor als IRC-Reaktor bezeichnet werden. Die zur Auswertung der IRC-Experimente mit Gleichung 3.12 erforderliche Anfangsbedingung lautet:

$$c_i(t = 0, z) = c_i^0 \quad i = 1, N \quad (4.1)$$

Im Gegensatz dazu sind die Anfangskonzentrationen im IRV-Reaktor ortsabhängig, die entsprechende Anfangsbedingung berücksichtigt diesen Sachverhalt:

$$c_i(t = 0, z) = c_i(z) \quad i = 1, N \quad (4.2)$$

Die zur Beschreibung der Impulsversuche erforderliche erste Randbedingung unter Vernachlässigung der Rückdiffusion am Reaktoreingang lautet:

$$c_i(t, z = 0) = \begin{cases} c_i^0 & \text{für } t \leq 0 \text{ und } t > t^{\text{Impuls}} \\ c_i^{\text{Impuls}} & \text{für } 0 < t \leq t^{\text{Impuls}} \end{cases} \quad i = 1, N \quad (4.3)$$

Weiterhin gilt am Reaktorausgang nach *Danckwerts* (1953) die folgende Bedingung:

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial z} \right|_{t, z=L} = 0 \quad i = 1, N \quad (4.4)$$

Mit Beziehung 4.3 wird eine Rechteckstörung beschrieben. Für unvorbeladene Festbetten wurde diese klassische Vorgehensweise umfangreich zur Parametergewinnung eingesetzt (*Ramachandran* und *Smith* (1978), *Westerterp, van Swaij* und *Beenackers* (1984)). *Basset* und *Habgood* (1960) sowie *Gaziev et al.* (1963) nutzten die Impulsmethode zur Analyse von Reaktionen erster Ordnung. Weitergehend beschäftigten sich z.B. *Suzuki* und *Smith* (1971), (1972), *Furusawa, Suzuki* und *Smith* (1976), *Christoffel* (1982), *Schweich* und *Villiermaux* (1982) sowie *Doraiswamy* und *Sharma* (1984) mit der Auswertung von Versuchsergebnissen, welche aus Impulsversuchen gewonnen wurden.

Im Unterschied zu den bisher durchgeführten Arbeiten soll mit dem IRC-Reaktor die Möglichkeit der gezielten Vorbeladung der Festbetten vor Aufgabe der Störungen detaillierter untersucht werden. Die Verläufe der Antwortkurven bzw. die entsprechenden statistischen Momente hängen neben der Temperatur insbesondere von den Konzentrationen ab, welche im stationären Zustand vor Aufgabe der Störungen im Festbett vorliegen. Als Vorteil der Methode ist dabei anzusehen, daß sich eventuell auftretende Nichtlinearitäten der Adsorptionsisothermen und der Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze stärker auswirken und einfacher quantitativ erfaßt werden können. In der vorliegenden Arbeit soll die für die Bestimmung von Verteilungsgleichgewichten bereits erfolgreich eingesetzte Perturbationsmethode (*Tondeur et al.* (1996), *Blümel* (1997), *Kabir, Grevillot* und *Tondeur* (1998)) auf reaktive Systeme übertragen und ihre Anwendung zur Bestimmung von Verteilungsgleichgewichten und reaktionskinetischen Daten bei heterogen katalysierten Reaktionen überprüft werden.

Zur Auswertung von Impulsantwortfunktionen kann die Momentenmethode eingesetzt werden. *Kubin* (1965) sowie *Ramachandran* und *Smith* (1978) setzten die Momentenmethode zur Verdichtung und Auswertung von Impulsantworten ein. Dabei

werden die zeitlichen Änderungen einer Größe, in diesem Fall einer Impuls-Antwortkurve, mit Hilfe von statistischen Verteilungsfunktionen beschrieben. Man unterscheidet zwischen den Anfangsmomenten, welche auf den Koordinatenanfangspunkt  $t = 0$  bezogen sind, und den auf das erste Anfangsmoment bezogenen Zentralmomenten. Oft erfolgt eine Normierung der Momente auf das 0. Moment. Das Prinzip der Momentenmethode geht auf Auswertung von Wahrscheinlichkeitsverteilungen nach *Pearson* (1894) zurück. Die allgemeine Definitionsgleichung der normierten Anfangsmomente lautet:

$$\mu^n = \frac{M^n}{M^0} = \frac{\int_0^{\infty} t^n f_{\text{ex}}(t) dt}{\int_0^{\infty} f_{\text{ex}}(t) dt} \quad (4.5)$$

Die normierten Zentralmomente ergeben sich zu:

$$\mu_Z^n = \frac{M_Z^n}{M^0} = \frac{\int_0^{\infty} (t - \mu^1)^n f_{\text{ex}}(t) dt}{\int_0^{\infty} f_{\text{ex}}(t) dt} \quad (4.6)$$

Zur Beschreibung von Verweilzeitverhalten und Dispersionseffekten sind insbesondere das normierte 1. Anfangsmoment ( $n=1$ ) und das normierte 2. Zentralmoment ( $n=2$ ) von Bedeutung.

Das normierte 1. Anfangsmoment als Schwerpunkt einer Meßkurve beschreibt die mittlere Verweilzeit bzw. Retentionszeit einer Komponente  $i$ , bei symmetrischen Kurven identisch mit dem Kurvenmaximum:

$$\mu_i^1 = \tau_i = \frac{\int_0^{\infty} c_i(t)t dt}{\int_0^{\infty} c_i(t) dt} \quad (4.7)$$

Das normierte 2. Zentralmoment ist ein Maß für die Dispersion:

$$\mu_{z,i}^2 = \sigma_i^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - \tau_i)^2 c_i(t) dt}{\int_0^{\infty} c_i(t) dt} \quad (4.8)$$

Nach Gleichung 4.8 erfolgt in der vorliegenden Arbeit die Auswertung der Messungen zur Ermittlung der axialen Dispersion, ausgedrückt durch die Bodenzahl  $N$ . Die Bodenzahl ergibt sich aus den gemessenen Momenten in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit zu

$$N_i = \left( \frac{\tau_i}{\sigma_i} \right)^2 \quad (4.9)$$

Der axiale Dispersionskoeffizient  $D_i$  ergibt sich aus den Meßwertepaaren für Bodenzahl und Geschwindigkeit. Bei Komponenten mit gleichartigem Dispersionsverhalten kann ein einheitlicher axialer Dispersionskoeffizient  $D_{ax}$  eingeführt werden:

$$\frac{l^R \cdot u}{2 N_i} = D_i = D_{ax} \quad (4.10)$$

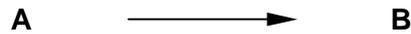
Als dimensionslose Kenngröße beschreibt die Bodensteinzahl das Verhältnis von Stofftransport durch Konvektion und axialer Dispersion:

$$Bo = \frac{l^R \cdot u}{D_{ax}} \quad (4.11)$$

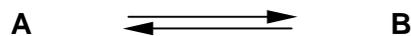
Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die Anwendbarkeit der Momentenmethode in der Regel auf lineare Probleme beschränkt ist.

## 4.2 Modellstoffsystem und Parameter für die Parameterstudie

Die vorgestellte Methode soll anhand des Beispiels einer einfachen irreversiblen Reaktion



bzw. der entsprechenden reversiblen Reaktion



illustriert werden. Dabei wird ein einfacher formalkinetischer Ansatz entsprechend Gleichung 3.17 zugrundegelegt, bei welchem die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Flüssigphasenkonzentrationen beschrieben werden kann. Hin- und Rückreaktion sind jeweils erster Ordnung. Die Verteilungsgleichgewichte werden über die Henry-Gleichung (Gleichung 3.26) definiert. Zielstellung ist es, in parametrischen Rechnungen den Einfluß der Vorbeladung eines Festbettes vor Aufgabe von pulsformigen Störungen auf den Verlauf der Antwortkurven und deren Momente zu analysieren. Dabei werden sowohl der IRV-Reaktor als auch der IRC-Reaktor näher betrachtet. Beiden Reaktoren mit ihren unterschiedlichen Initialzuständen werden verschiedene Störungen aufgeprägt. Um die im Festbett ablaufenden Vorgänge zu simulieren, wurden ein konventionelles pseudohomogenes Dispersionsmodell (*Westerterp, van Swaij und Beenackers (1984)*) formuliert (Gleichung 3.12) und die beschreibenden Modellgleichungen numerisch gelöst. Die in den Simulationen verwendeten gemeinsamen Parameter zeigt Tabelle 4.1.

Tabelle 4.1: Parameter der Simulationsstudie für IRV- und IRC-Reaktor

|   |                     |
|---|---------------------|
| Henry-Konstante $K_A$                                     | 2,70                |
| Henry-Konstante $K_B$                                     | 1,42                |
| Porosität des Festbettes $\varepsilon$                    | 0,5                 |
| Bodensteinzahl $B_0$                                      | 4000                |
| Gleichgewichtskonstante der reversiblen Reaktion $K_{eq}$ | 1                   |
| Impulszeit bei Sprungversuchen $t^{Impuls}/t^0$           | $\infty$            |
| Impulszeit bei Impulsversuchen $t^{Impuls}/t^0$           | $1,4 \cdot 10^{-2}$ |

Für die Rechnungen wurde von einer relativ hohen Bodensteinzahl (*Baerns, Hofmann* und *Renken* (1992)) ausgegangen ( $Bo = 4000$ ), welche in mit relativ kleinen Partikeln effizient gepackten Festbetten (z.B. chromatographischen Säulen) erreicht werden kann.

### 4.3 Simulation des IRV-Reaktors

Die Konzentrationsprofile in einem IRV-Reaktor zeigt Abbildung 4.2 für die irreversible Reaktion. Abbildung 4.2 a) zeigt die Konzentrationsprofile des IRV-Reaktors im stationären Zustand. Gibt man am Reaktoreintritt einen Sprung in der Konzentration der Eduktkomponente A auf diese stationären Profile auf, ergeben sich die in Abbildung 4.2 b) gezeigten Konzentrationsprofile im Reaktor nach unterschiedlichen Zeiten. Die am Austritt resultierenden Antwortkurven des Reaktors zeigt Abbildung 4.2 c). Die Darstellung erfolgt über der Zeitachse als auf die Verweilzeit einer nicht adsorbierten Komponente  $t^0$  bezogenen Zeit. Die Störung macht sich zuerst in einer Änderung der Konzentration der Eduktkomponente B bemerkbar, da diese eine schwächere Affinität zum Feststoff besitzt und die Retentionszeit somit geringer ist. Darüber hinaus wird die Form des Antwortsignals der Komponente B durch die Reaktion beeinflusst. Dieser Effekt wird auch bei der Aufgabe von Impulsen sichtbar, wie Abbildung 4.2 d) verdeutlicht.

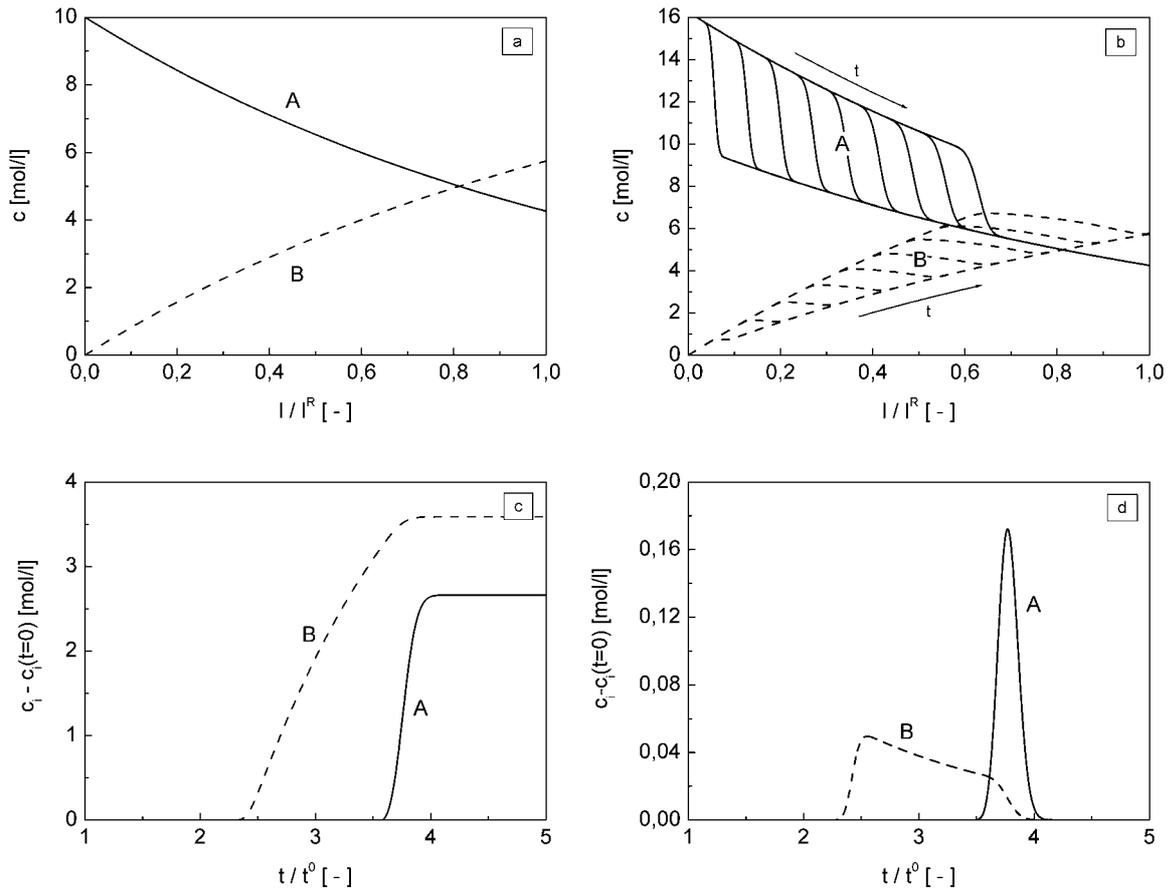


Abbildung 4.2: Irreversible Reaktion  $A \pm B$  im IRV-Reaktor bei  $Da_{\text{eff}} = 0,28$ .  
 a) Konzentrationsprofile im stationären Zustand mit  $c_A(z=0) = 10 \text{ mol/l}$  und  $c_B(z=0) = 0$ .  
 b) Konzentrationsprofile nach Aufgabe eines Sprunges auf  $c_A(z=0) = 16 \text{ mol/l}$  zu Zeiten von 1, 2, 3... $9 \cdot 0,27t/t^0$  nach Sprungaufgabe.  
 c) Antwortkurve am Reaktoraustritt nach Aufgabe eines Sprunges auf  $c_A(z=0) = 16 \text{ mol/l}$ .  
 d) Antwortkurve am Reaktoraustritt nach Aufgabe eines Impulses mit  $c_A^{\text{Impuls}} = 16 \text{ mol/l}$ .

Der Antwortpeak der Komponente A wird durch die Reaktion nur bezüglich der Peakfläche, nicht jedoch hinsichtlich der Peakform, beeinflusst. Bei einer reversiblen Reaktion ergeben sich demgegenüber bei ansonsten gleicher Versuchsdurchführung auch Beeinflussungen der Eduktsignale, wie in Abbildung 4.3 gezeigt wird. Die Initialprofile in Abbildung 4.3 a) werden durch die Rückreaktion beeinflusst, so daß am Reaktoraustritt ein geringerer Umsatz an Eduktkomponente A gegenüber dem Fall der irreversiblen Reaktion erzielt wird. Abbildung 4.3 b) zeigt die sich nach unterschiedlichen Zeiten herausbildenden Profile innerhalb des Reaktors. Bei der Aufgabe eines Konzentrationssprunges wird die Antwortkurve der Eduktkomponente A durch die Rückreaktion deformiert, wie Abbildung 4.3 c) zeigt. Dieser Effekt wird auch bei Aufgabe eines Impulses, wie in Abbildung 4.3 c) illustriert, deutlich.

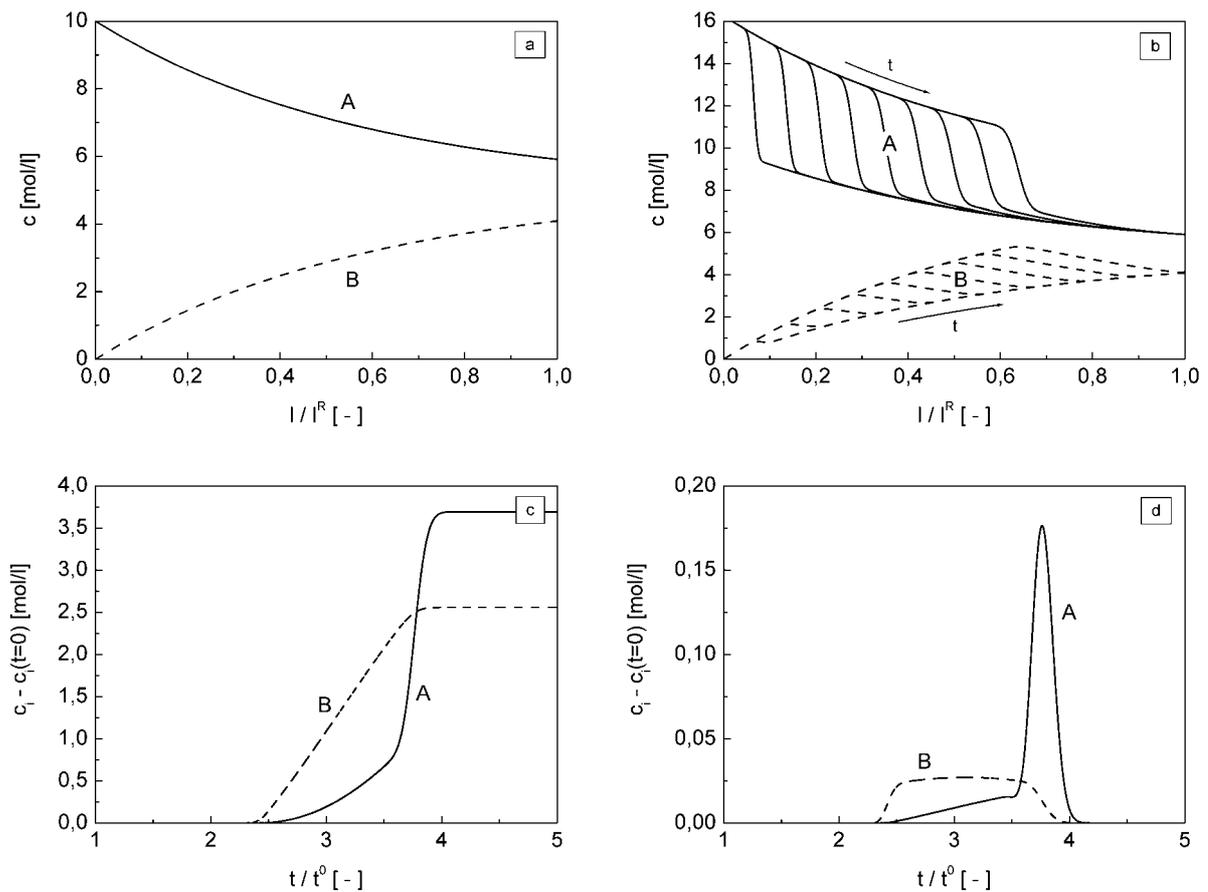


Abbildung 4.3: Reversible Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  im IRV-Reaktor bei  $Da_{eff} = 0,28$ .  
a) Konzentrationsprofile im stationären Zustand mit  $c_A(z=0) = 10$  mol/l und  $c_B(z=0) = 0$ .  
b) Konzentrationsprofile nach Aufgabe eines Sprunges auf  $c_A(z=0) = 16$  mol/l zu Zeiten von 1, 2, 3...9  $\cdot 0,27t^0$  nach Sprungaufgabe.  
c) Antwortkurve am Reaktoraustritt nach Aufgabe eines Sprunges auf  $c_A(z=0) = 16$  mol/l.  
d) Antwortkurve am Reaktoraustritt nach Aufgabe eines Impulses mit  $c_A^{impuls} = 16$  mol/l.

Abbildung 4.4 soll schließlich noch einmal zusammenfassend den Einfluß der Reaktionskinetik auf die Form der Antwortkurven illustrieren. Ein unverzerrtes und gegenüber der Ausgangsstoffmenge lediglich verkleinertes Signal des Eduktes A zeigt Abbildung 4.4 a) für die irreversible Reaktion. Die Produktkomponente B verläuft zu einem breiten Peak, welcher den gesamten Bereich zwischen den markierten 1. Momenten der beiden Einzelkomponenten überdeckt. Der Produktpeak weist ein charakteristisches Maximum in der Nähe von  $\tau_{B, Da \rightarrow \infty}$  auf. Für den Fall einer reversiblen Reaktion mit einer Gleichgewichtskonstanten  $K_{eq}=1$  wird die Eduktkurve durch den Einfluß der Rückreaktion deformiert (Abbildung 4.4 b)).

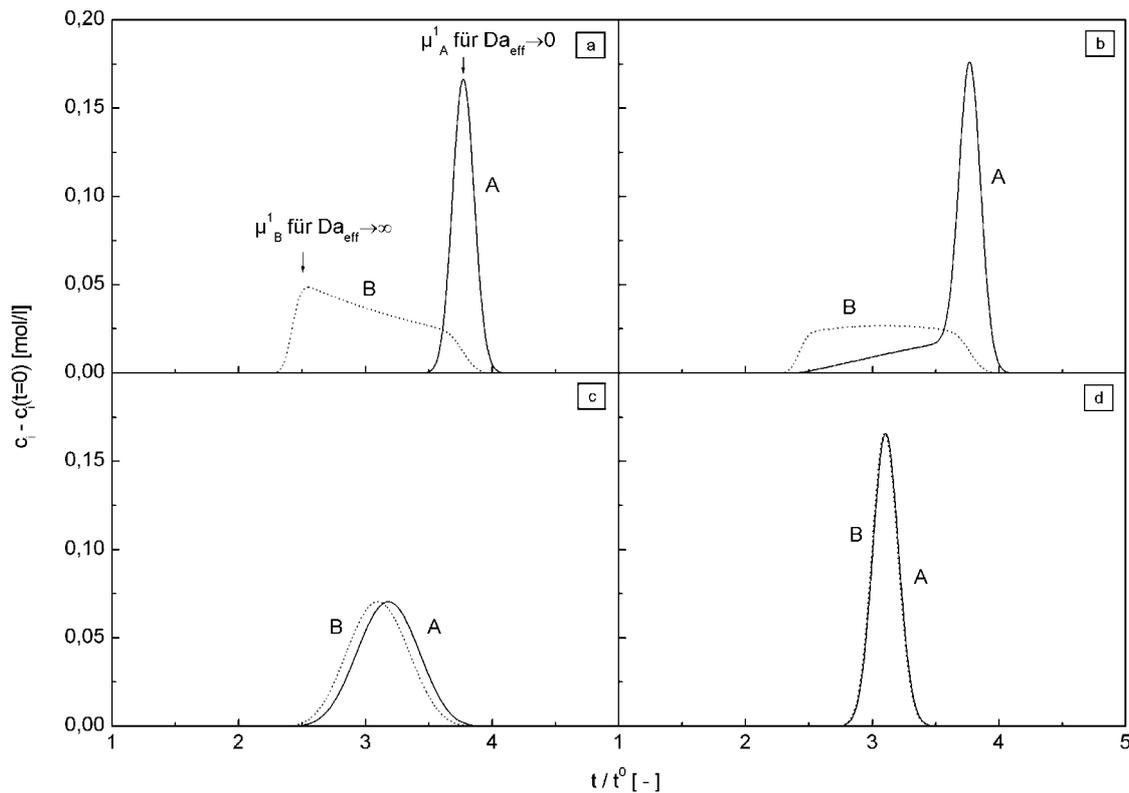


Abbildung 4.4: Impulsantworten des IRV-Reaktors bei Eintrittskonzentrationen von  $c_A(z=0) = 10$  mol/l und  $c_B(z=0) = 0$  und Aufgabe eines Impulses mit  $c_A^{Impuls} = 16$  mol/l und  $c_B^{Impuls} = 0$ .

a) Irreversible Reaktion  $A \rightarrow B$  bei  $Da_{eff} = 0,28$ .  
b) Reversible Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  bei  $Da_{eff} = 0,28$ .  
c) Reversible Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  bei  $Da_{eff} = 2,8$ .  
d) Reversible Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  bei  $Da_{eff} = 28$ .

Erhöht man die effektive Damköhler-Zahl, laufen die Antwortkurven beider Komponenten zunehmend auf einen zeitlichen Zwischenwert zu (Abbildung 4.4 c)) und die Peakflächen spiegeln bereits deutlich das durch die Gleichgewichtskonstante vorgegebene Verhältnis wider. Bei sehr großen effektiven Damköhler-Zahlen liegen die Profile der beiden Komponenten schließlich exakt übereinander (Abbildung 4.4 d)).

## 4.4 Simulation des IRC-Reaktors

Führt man nun das den Festbettreaktor verlassende Reaktionsgemisch vollständig wieder zurück und gibt dieses erneut auf den Reaktor auf, ergibt sich ein Kreislauf. Diesem Kreislauf werden dann weder Edukte zugeführt, noch werden diesem Produkte entnommen. Innerhalb dieses Kreislaufes stellt sich nach einer gewissen Zeit ein stationärer Zustand ein. Bei einer irreversiblen Reaktion sind in diesem Zustand nur noch Reaktionsprodukte im

Reaktorkreislauf enthalten, während sich bei reversiblen Reaktionen das chemische Gleichgewicht eingestellt hat. Darüber hinaus liegen zwischen den Phasen eingestellte Verteilungsgleichgewichte vor. Die stationären Konzentrationsprofile von IRV-Reaktor und IRC-Reaktor zum Vergleich bei der reversiblen Reaktion zeigt Abbildung 4.5.

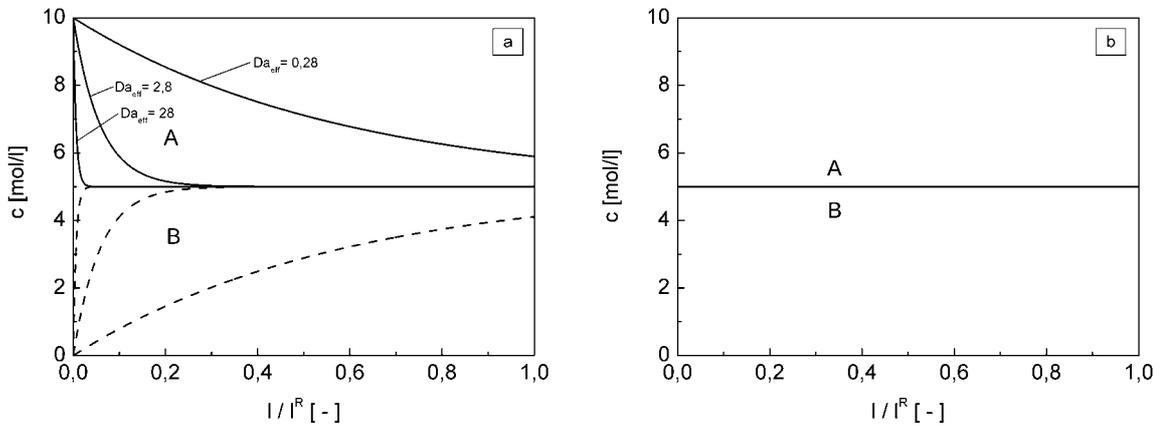


Abbildung 4.5: Reversible Reaktion  $A \rightleftharpoons B$

a) Konzentrationsprofile im IRV-Reaktor im stationären Zustand mit  $c_A(z=0) = 10 \text{ mol/l}$  und  $c_B(z=0) = 0$  bei unterschiedlichen Damköhler-Zahlen.

b) Konzentrationsprofile im IRC-Reaktor nach Einstellung des stationären Zustandes.

Abbildung 4.5 a) verdeutlicht den Einfluß der Reaktionskinetik auf die Initialprofile im IRV-Reaktor. Während im IRV-Reaktor örtlich konstante Initialkonzentrationen nur bei sehr hohen Damköhler-Zahlen realisiert werden können, sind diese Bedingungen im IRC-Reaktor bei beliebigen Damköhler-Zahlen darstellbar. Dies illustriert Abbildung 4.5 b). Dieser Reaktor liefert als Startbedingung an jeder Stelle des Festbettes das thermodynamische Gleichgewicht. Die Abbildung verdeutlicht die von den Verweilzeiten im IRV-Reaktor abhängenden unterschiedlichen Ausgangszustände, auf welche die Konzentrationsimpulse aufprägt werden. Die stationären Konzentrationsprofile vor Aufgabe der Störung im offenen Reaktorsystem müssen zur Auswertung entweder gemessen oder berechnet werden. Die Messung ist experimentell aufwendig, die Berechnung hingegen problematisch, da in diese die gesuchten kinetischen Parameter bereits eingehen.

Anhand von Abbildung 4.5 wird ein wichtiger Vorzug der Versuchsdurchführung im IRC-Reaktor deutlich. In diesem Reaktor können die Initialkonzentrationen über die Reaktorlänge durch einfache Messungen der Fluidphasenkonzentrationen ermittelt werden, da im gesamten Reaktorsystem Verteilungsgleichgewichte sowie chemische Gleichgewichte eingestellt sind. Vergleichbare Konzentrationsprofile zeigt im IRV-Reaktor nach Abbildung 4.5 a) nur die Simulation mit  $Da_{\text{eff}} = 28$ .

Die innerhalb des IRC-Reaktors sich einstellenden Flüssigphasenkonzentrationen liegen auch an jeder Stelle des Kreislaufes außerhalb des Reaktors vor und sind somit durch eine einfache Messung direkt zugänglich. Die Beschreibung und meßtechnische Ermittlung der Initialkonzentrationen vor Aufgabe von Störungen ist somit sehr einfach möglich. Auf diesen gut definierten Ausgangszustand sollen nun wiederum unterschiedliche Störungen aufgeprägt werden. Abbildung 4.6 zeigt Konzentrationsprofile und Antwortfunktionen bei Aufgabe eines Konzentrationssprunges bzw. -impulses auf den Initialzustand nach Abbildung 4.5 b). Abbildung 4.6 a) zeigt die Konzentrationsprofile des IRC-Reaktors kurz nach Aufgabe eines Konzentrationssprunges am Eintritt. In den Antwortkurven nach Abbildung 4.6 b) kommt es für beide Komponenten zunächst zu einer Absenkung der Austrittskonzentrationen, bevor sich ein erneuter stationärer Zustand einstellt. Dieser den Reaktor durchlaufende Impuls ist durch die Änderung der Konzentrationsverhältnisse innerhalb des Reaktors zu erklären, welche entsprechend den Verteilungsgleichgewichten zu einer verstärkten Beladung des Feststoffes führen und somit eine kurzzeitige Verringerung der Flüssigphasenkonzentrationen verursachen.

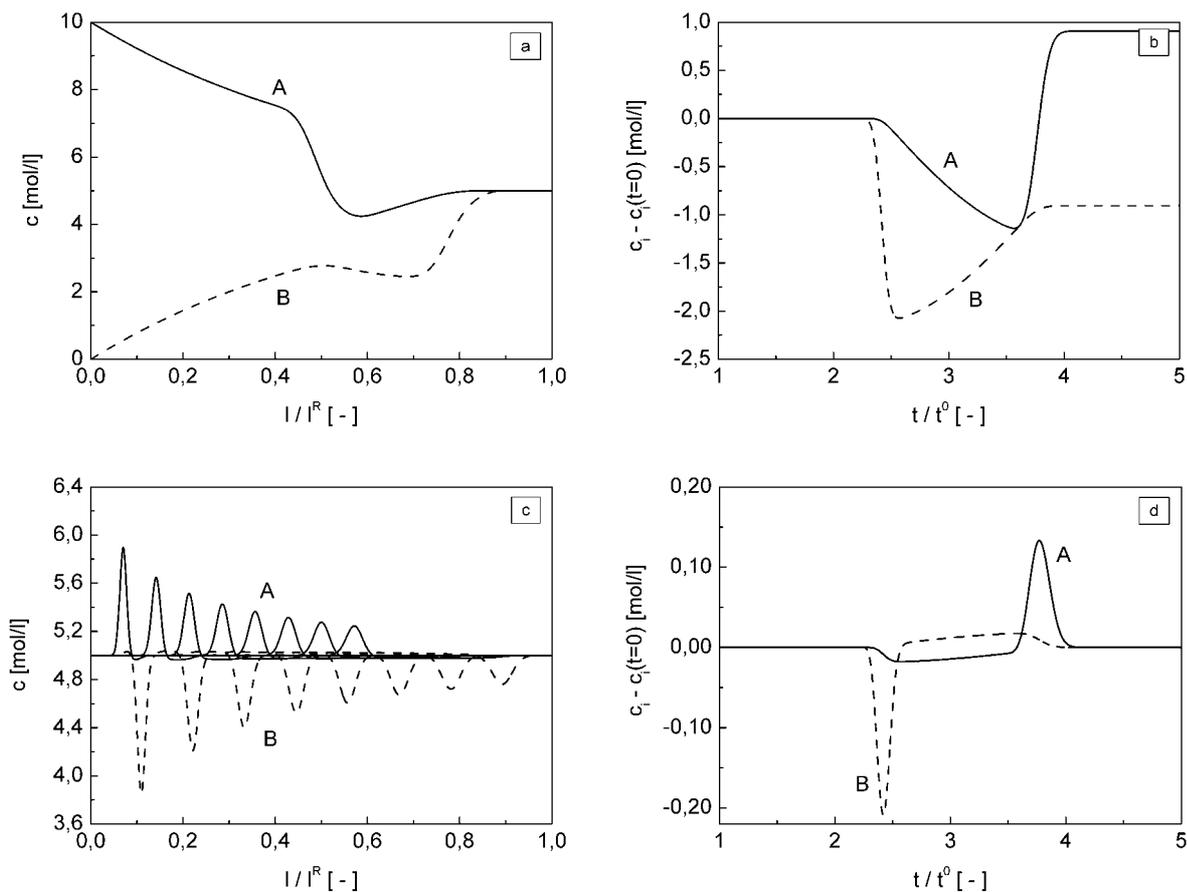


Abbildung 4.6: Reversible Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  im IRC-Reaktor bei  $Da_{\text{eff}} = 0,28$ , Anfangskonzentrationen  $c_A^0 = c_B^0 = 5 \text{ mol/l}$ .  
 a) Konzentrationsprofile nach Aufgabe eines Sprunges auf  $c_A(z=0) = 10 \text{ mol/l}$  und  $c_B(z=0) = 0 \text{ mol/l}$ .  
 b) Antwortkurve am Reaktorausritt nach Aufgabe des Sprunges entsprechend a).  
 c) Konzentrationsprofile nach Aufgabe eines Impulses mit  $c_A^{\text{impuls}} = 10 \text{ mol/l}$  und  $c_B^{\text{impuls}} = 0 \text{ mol/l}$  zu Zeiten von  $1, 2, 3 \dots 8 \cdot 0,27t^0$  nach Impulsaufgabe.  
 d) Antwortkurve am Reaktorausritt nach Aufgabe des Impulses entsprechend c).

Gibt man hingegen nur einen kurzzeitigen Impuls auf den Reaktoreingang, ergeben sich den Reaktor durchlaufende Impulse nach Abbildung 4.6 c) – hier dargestellt zu unterschiedlichen Zeiten. Entsprechend der aufgegebenen Störung durchwandert den Reaktor für Komponente A ein positiver und für Komponente B ein negativer Impuls. Ein entsprechendes Bild ergibt sich für die Antwortkurven am Reaktorausritt, wie in Abbildung 4.6 d) gezeigt. Wie entsprechend den Verteilungsgleichgewichtskonstanten zu erwarten, kann der Puls für Komponente B zuerst detektiert werden, während Komponente A die größere Retentionszeit besitzt. Zwischen diesen beiden Impulsantworten ergeben sich Abweichungen vom chemischen Gleichgewichtszustand, welche durch die unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten der Impulse verursacht werden.

Ein anderes Bild ergibt sich bei ansonsten gleichen Bedingungen für eine deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit, wie Abbildung 4.7 verdeutlichen soll.

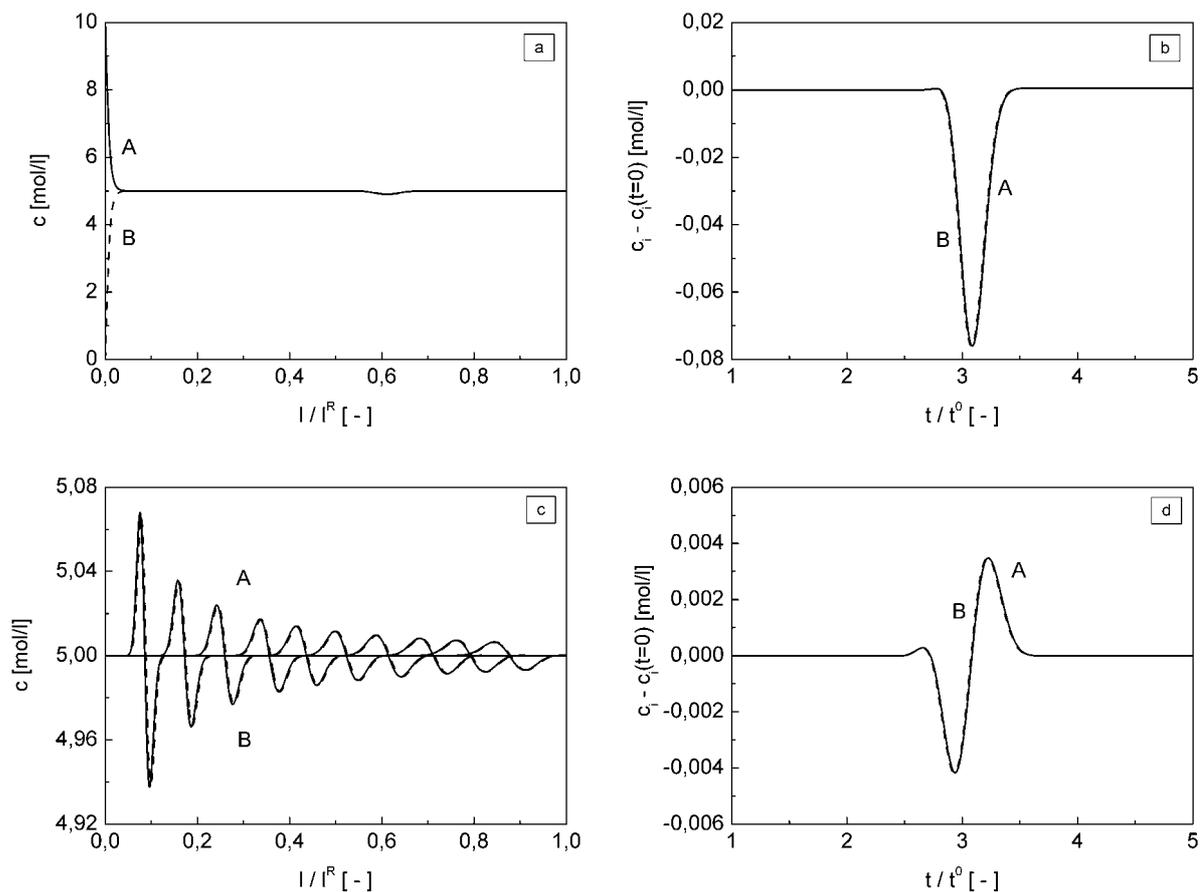


Abbildung 4.7: Reversible Reaktion  $A \rightleftharpoons B$  im IRC-Reaktor bei  $Da_{\text{eff}} = 28$ , Anfangskonzentrationen  $c_A^0 = c_B^0 = 5$  mol/l.  
 a) Konzentrationsprofile nach Aufgabe eines Sprunges auf  $c_A(z=0) = 10$  mol/l und  $c_B(z=0) = 0$  mol/l.  
 b) Antwortkurve am Reaktorausritt nach Aufgabe des Sprunges entsprechend a).  
 c) Konzentrationsprofile nach Aufgabe eines Impulses mit  $c_A^{\text{Impuls}} = 10$  mol/l und  $c_B^{\text{Impuls}} = 0$  mol/l zu Zeiten von 1, 2, 3...  $10 \cdot 0,27t/t^0$  nach Impulsaufgabe.  
 d) Antwortkurve am Reaktorausritt nach Aufgabe des Impulses entsprechend c).

Abbildung 4.7 a) zeigt die Konzentrationsprofile im Reaktor kurz nach Aufgabe des Sprunges. Bei Aufgabe eines Sprunges durchläuft ein kurzzeitiger, negativer Impuls den

Reaktor, wie in Abbildung 4.7 a) dargestellt. Die Abbildung verdeutlicht, daß es nur zu einer geringfügigen Änderung des Initialzustandes kommt. Die Austrittskonzentrationen des stationären Zustandes nach Aufgabe des Konzentrationssprunges entsprechen denen des Initialzustandes, was auf die hohe Da-Zahl zurückzuführen ist. So ist bereits kurz nach dem Eintritt der Reaktionskomponenten in den Reaktor das chemische Gleichgewicht eingestellt. Abbildung 4.7 b) zeigt die resultierende Antwortkurven am Reaktorausgang. Gibt man hingegen einen Impuls auf den Reaktoreingang auf, sind auch bei dieser hohen Da-Zahl noch ein positives und ein negatives Signal in den Antwortkurven erkennbar. Bei Aufgabe eines Impulses ergeben sich nach unterschiedlichen Zeiten die Konzentrationsprofile nach Abbildung 4.7 c) innerhalb des Reaktors. Die Antwortkurven zeigt Abbildung 4.7 d). Beide Impulsantwortkurven liegen nahezu vollständig übereinander. Die Konzentrationsverläufe für beide Komponenten sind auch hier, wie in Abbildung 4.7 b), nahezu identisch. Positiver und negativer Peak liegen deutlich enger beieinander als in Abbildung 4.6 d) und können nicht mehr durch die Retentionszeiten der reinen Komponenten beschrieben werden – zu stark ist die Beeinflussung durch die Reaktion. Die Konzentrationsprofile innerhalb des Reaktors liefern die gleiche Aussage. Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit führt zu einem starken Abflachen der Impulse, welche am Reaktorausgang nun deutlich schwächer ausfallen als in Abbildung 4.6.

Abbildung 4.8 illustriert die Abhängigkeit der 0., 1. und 2. statistischen Momente der Antwortkurven am Reaktorausgang als Funktion der effektiven Damköhler-Zahl für die irreversible und die reversible Reaktion. Gezeigt wurden die Momente der Antwortkurven des IRNK-Reaktors, da für den IRC-Reaktor eine derartige Betrachtung aufgrund der gleichzeitig auftretenden positiven und negativen Signale nur unter eingeschränkten Bedingungen möglich ist. Der IRV-Reaktor bietet hingegen gute Möglichkeiten zum Vergleich der Effekte bei irreversiblen und reversiblen Reaktionen. Die 0. Momente laufen mit ansteigender Damköhler-Zahl bei beiden Reaktionen in ein durch die Gleichgewichtskonstante vorgegebenes Verhältnis (Abbildung 4.8 a)). Für die 1. Momente (Abb. 4.8 b)) ergeben sich charakteristische Verläufe, welche jedoch erst bei höheren effektiven Damköhler-Zahlen als die 0. Momente auf die entsprechenden Grenzwerte zulaufen. Das 1. Moment der Komponente A zeigt für die irreversible Reaktion erwartungsgemäß keine Abhängigkeit von der Damköhler-Zahl.

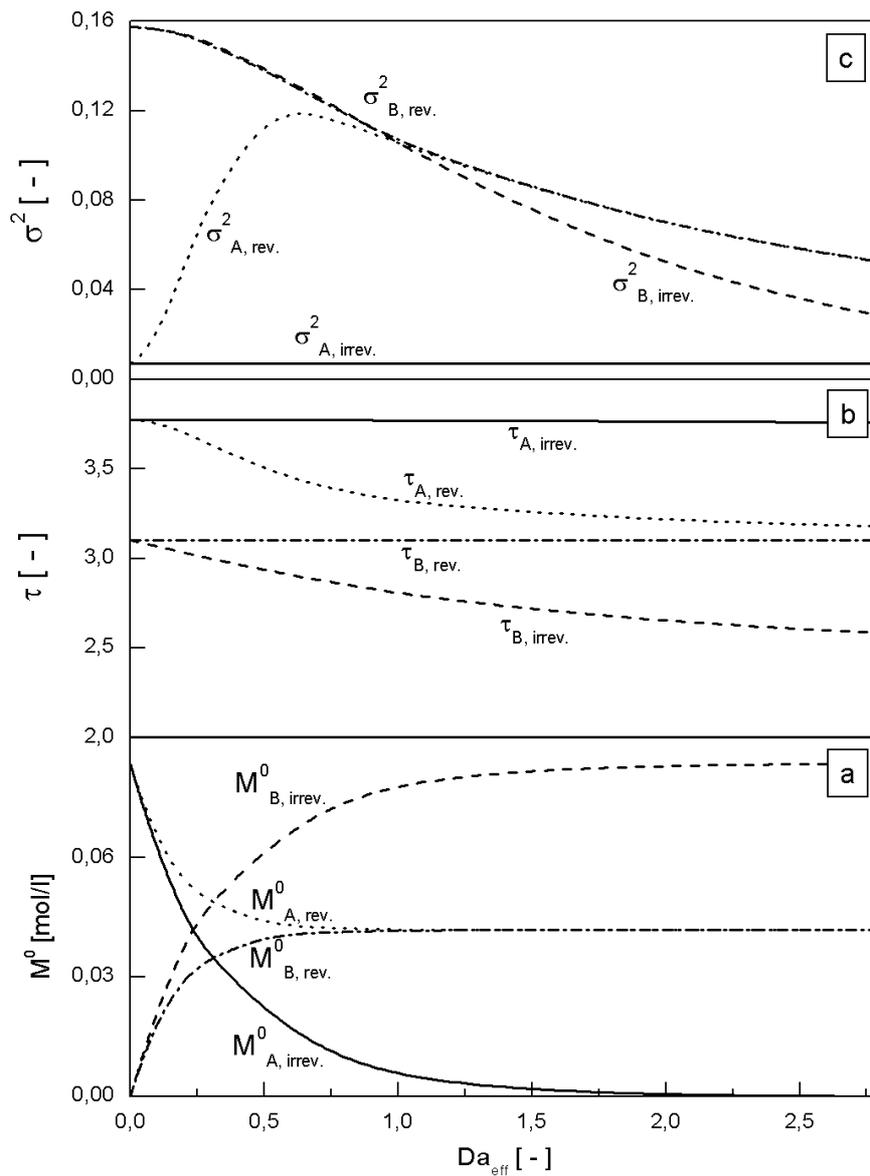


Abbildung 4.8: Statistische Momente als Funktion der effektiven Damköhler-Zahl für den IRV-Reaktor, Parameter wie in Tabelle 4.1 und in Abbildung 4.7.  
 — Komponente A, irreversible Reaktion, - - - Komponente B, irreversible Reaktion,  
 ..... Komponente A, reversible Reaktion, - · - · Komponente B, reversible Reaktion.  
 a) 0. Moment; b) 1. normiertes Anfangsmoment; c) 2. normiertes Zentralmoment.

Die entsprechenden Werte für die Produktkomponente B erstrecken sich dagegen bei kleinen Damköhler-Zahlen über den gesamten Bereich zwischen den 1. Momenten der Einzelkomponenten. Bei großen Damköhler-Zahlen erhält man als Grenzfall das 1. Moment der Einzelkomponente B. Im Fall der reversiblen Reaktion bewegt sich das 1. Moment der Antwortkurve der Komponente A zwischen dem Wert der Einzelkomponente und einem Zwischenwert, während das 1. Moment der Komponente B immer diesen Zwischenwert annimmt und unabhängig von  $Da_{eff}$  ist. Die Verläufe der in Abbildung 4.8 c) dargestellten 2. Momente unterscheiden sich ebenfalls stark für die Komponenten A und B bzw. für die

irreversible und reversible Reaktion. Bei der Interpretation ist allerdings der bekannte Einfluß der Bodensteinzahl zu berücksichtigen.

Aus den Simulationen wird der Informationsgehalt der Versuche im IRC-Reaktor ersichtlich. Da die einerseits die Initialbedingungen gut definiert sind, andererseits die Antwortkurven Informationen über zahlreiche thermodynamische und kinetische Parameter enthalten, bietet dieser Reaktortyp gute Ausgangsbedingungen für eine entsprechende Parameterbestimmung. Neben den eingangs erwähnten Parametern, welche in dieser Arbeit aus den IRC-Messungen ermittelt werden sollen, enthalten die Impulsantworten noch eine ganze Reihe weiterer Informationen. Dies sind unter anderem Informationen über axiale Vermischungseffekte, Porendiffusion, Anfangsgeschwindigkeiten der chemischen Reaktionen, Vergiftungseffekte, katalytische Desaktivierungen und andere Phänomene, die den Mechanismus der Reaktion beeinflussen können. Werden Versuche mit veränderlichen Temperaturen durchgeführt, können aus IRC-Versuchen auch Häufigkeits- bzw. Stoßfaktor  $k^\infty$  und die Aktivierungsenergie  $E_A$  zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt werden.

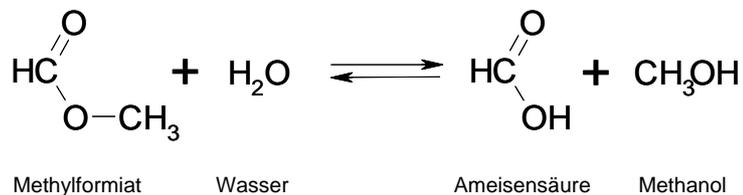
Mit den durchgeführten Rechnungen konnte der starke Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der Adsorptionsisothermen auf den Verlauf von Impulsantworten illustriert werden. Dabei wurden die Vorzüge der Versuchsdurchführung im IRC-Reaktor für die Untersuchung von reversiblen chemischen Reaktionen deutlich. Es zeigte sich weiterhin, daß bei auftretenden nichtlinearen Effekten die Art der Vorbeladung des Festbettes einen wichtigen Einfluß auf die Form der Antwortkurven hat. Die Ergebnisse der Simulationsstudie lassen den Schluß zu, daß die vorgestellte Methode das Potential besitzt, in der Parameterschätzung aussagekräftige Ergebnisse zu ermöglichen. Somit wurde in Auswertung der Ergebnisse der Parameterstudie entschieden, eine Gleichgewichtsreaktion anhand eines Modellstoffsystems im IRC-Reaktor näher zu untersuchen. Das ausgewählte Stoffsystem soll nun im folgenden Kapitel näher vorgestellt werden.

# Kapitel 5

## Stoffsystem

### 5.1 Hydrolyse von Methylformiat

Unter Verwendung der vorgestellten Impulsmethode sollen nun für eine konkrete Reaktion freie Parameter eines Festbettreaktormodells ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurde eine in flüssiger Phase durchführbare Esterhydrolyse ausgewählt, die Reaktion von Methylformiat mit Wasser zu Ameisensäure und Methanol. Diese Reaktion besitzt technische Bedeutung als mittlerweile etabliertes Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure. Die Hydrolyse lässt sich mit folgender Reaktionsgleichung beschreiben:



Bei Esterhydrolysen handelt es sich um gleichgewichtslimitierte Reaktionen. Die Gleichgewichtslage der Methylformiat-Hydrolyse wurde mehrfach untersucht und in der Literatur beschrieben (siehe Kapitel 5.3). Sowohl Hin- als auch Rückreaktion laufen säurekatalysiert ab. Bei der technischen Durchführung werden überwiegend in homogener Phase vorliegende Katalysatoren benutzt, der Einsatz hochwirksamer heterogener Katalysatoren ermöglicht jedoch die Durchführung der Reaktion bereits bei Raumtemperatur mit hinreichend großer Geschwindigkeit. Nebenreaktionen treten unter diesen Bedingungen nicht auf.

Geeignete Katalysatoren für die homogen katalysierte Reaktion sind alle Stoffe, welche durch Dissoziation  $\text{H}^+$ -Ionen in wässrigem Medium freisetzen, so z.B. Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure u.a., aber auch zur Dissoziation neigende

organische Säuren wie z.B. Ameisensäure und Essigsäure. Da die bei der Hydrolyse gebildete Ameisensäure die Reaktion selbst katalysiert, handelt es sich um eine autokatalysierte Reaktion.

Feste Katalysatoren für die Esterhydrolyse können beispielsweise Polymere mit angedockten polaren Gruppen sein, welche ebenfalls  $H^+$ -Ionen abspalten können. Für diese Funktion eignen sich Kationenaustauscher in der  $H^+$ -Form. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Ionenaustauscherharz mit Sulfonsäuregruppen verwendet, welches sich durch eine sehr kleine Partikelgröße auszeichnet (siehe Kapitel 6.1).

Die Wahl eines geeigneten Katalysators ist auch unter dem Gesichtspunkt der Einsparung von Energie von Bedeutung. Läßt sich eine chemische Reaktion bereits bei Raumtemperatur mit hinreichend großer Geschwindigkeit durchführen, ergibt sich für den technischen Prozeß damit ein signifikanter energetischer Vorteil gegenüber Hochtemperatur-Prozessen. Damit einher gehen Vereinfachungen in der Apparatechnik. Die Methylformiat-Hydrolyse selbst besitzt nur eine vergleichsweise geringe Wärmetönung, was die Gewährleistung annähernd isothermer Bedingungen im Laborversuch erleichtert.

Die Reaktionspartner der Methylformiat-Hydrolyse liegen unter Umgebungsbedingungen in flüssiger Phase vor, so daß bei der Modellierung keine Gasphase berücksichtigt werden muß. Aus praktischen Gründen wird die Hydrolysereaktion in der Regel im wäßrigen Medium mit einem Überschuß an Wasser durchgeführt. Neben der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel für alle Substanzen bietet sich so die Möglichkeit, durch den Überschuß des Reaktionspartners Wasser den Umsatz von Methylformiat zu steigern. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reaktion im wäßrigen Medium mit einem Wasserüberschuß durchgeführt. Unter diesen Bedingungen sind Volumenänderungseffekte im Reaktionsverlauf vernachlässigbar klein (*Falk (2003)*).

Ausgewählte Stoffdaten der beteiligten Reaktionskomponenten zeigt Tabelle 5.1.

Tabelle 5.1: Ausgewählte Stoffdaten der an der Reaktion beteiligten Komponenten.  
 M: Molare Masse,  $T_S$ : Schmelztemperatur,  $\Delta H_S^\circ$ : Schmelzenthalpie,  $T_V$ : Siedetemperatur,  
 $\Delta H_V^\circ$ : Verdampfungsenthalpie,  $\rho_{fl}$ : Dichte im flüssigen Aggregatzustand,  
 $c_{p, fl}$ : spezifische isobare Wärmekapazität im flüssigen Aggregatzustand.  
 (VDI-Wärmeatlas (1991), <sup>1</sup>Jakubith (1992))

|               | M [ $\frac{g}{mol}$ ] | $T_S$ [°C]<br>(1013 mbar) | $\Delta H_S^\circ$ [ $\frac{kJ}{kg}$ ] | $T_V$ [°C]<br>(1013 mbar) | $\Delta H_V^\circ$ [ $\frac{kJ}{mol}$ ] <sup>1</sup> | $\rho_{fl}$ [ $\frac{kg}{m^3}$ ]<br>(20 °C) | $c_{p, fl}$ [ $\frac{kJ}{kg K}$ ]<br>(20 °C) |
|---------------|-----------------------|---------------------------|--|---------------------------|--|---|--|
| Methylformiat | 60,05                 | -98,95                    | 125,6                                  | 31,75                     | 28   | 975   | 2,026  |
| Wasser        | 18,02                 | 0,00                      | 335,0                                  | 100,00                    | 41   | 998   | 4,182  |
| Ameisensäure  | 46,02                 | 8,35                      | 276,5                                  | 100,65                    | 46   | 1220  | 2,169  |
| Methanol      | 32,04                 | -97,65                    | 103,0                                  | 64,65                     | 38   | 792   | 2,495  |

Die Standardbildungsenthalpien sowie die freien Standardbildungsenthalpien der Reaktionskomponenten bei einer Temperatur von 298 K und einem Druck von 101 325 Pa sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Tabelle 5.2: Standardbildungsenthalpien  $\Delta H_B^\circ$  und freie Standardbildungsenthalpien  $\Delta G_B^\circ$  der Reaktionskomponenten, in Klammern: Aggregatzustand (fl: flüssig, g: gasförmig).  
 (Lide (1993), <sup>1</sup>Reid et al. (1987), <sup>2</sup>Falk (2003))

|               | $\Delta H_B^\circ$ [ $\frac{kJ}{mol}$ ] | $\Delta G_B^\circ$ [ $\frac{kJ}{mol}$ ]             |
|---------------|---|---|
| Methylformiat | -386,1 (fl)<br>-355,5 (g)               | -297,9 (fl) <sup>2</sup><br>-297,4 (g) <sup>1</sup> |
| Wasser        | -285,8 (fl)<br>-241,8 (g)               | -237,1 (fl)<br>-228,6 (g)                           |
| Ameisensäure  | -424,7 (fl)<br>-378,6 (g)               | -361,4 (fl)<br>-351,2 (g) <sup>1</sup>              |
| Methanol      | -239,1 (fl)<br>-201,5 (g)               | -166,6 (fl)<br>-162,6 (g)                           |

Aus den Bildungsenthalpien sowie den freien Bildungsenthalpien nach Tabelle 5.2 können mit

$$\Delta H_R^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H_{B,i}^\circ \quad (5.1)$$

bzw.

$$\Delta G_R^\circ = \sum_i \nu_i \Delta G_{B,i}^\circ \quad (5.2)$$

die Reaktionsenthalpien und die freien Reaktionsenthalpien unter Standardbedingungen für die Flüssigphasen- als auch die Gasphasenreaktion berechnet werden. Die ermittelten Werte zeigt Tabelle 5.3.

Tabelle 5.3: Standardreaktionsenthalpien  $\Delta H_R^\circ$  und freie Standardreaktionsenthalpien  $\Delta G_R^\circ$  der Hydrolysereaktion für Flüssig- und Gasphasenreaktion

|              | $\Delta H_R^\circ \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$ | $\Delta G_R^\circ \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$ |
|--------------|--|--|
| Flüssigphase | 8,1  | 7,0  |
| Gasphase     | 17,2   | 12,2   |

*Reutemann* und *Kieczka* (2001) nennen einen Wert von 16,3 kJ/mol für  $\Delta H_R^\circ$  für die Hydrolysereaktion, jedoch ohne Angabe von Aggregatzuständen der beteiligten Reaktionspartner. Nach den vorliegenden Daten entspricht dieser Wert am ehesten der Reaktionsenthalpie der Gasphasenreaktion.

Bis auf die Ameisensäure liegen die Reaktionspartner in wässriger Lösung weitgehend undissoziiert vor. Bei der Ameisensäure handelt es sich um eine mittelstarke Säure, welche nach *Lide* (1993) sowie *Schröter* und *Lautenschläger* (2001) eine Dissoziationskonstante von 3,75 aufweist. *Reutemann* und *Kieczka* (2001) geben für die Dissoziationskonstante von Ameisensäure einen Wert von 3,739 an.

## 5.2 Technische Bedeutung der Hydrolysereaktion

Die Hydrolyse von Methylformiat wird technisch zur Herstellung von Ameisensäure genutzt. Ameisensäure gehört neben Methanol, Formaldehyd und Cyanwasserstoff zu den wichtigsten C<sub>1</sub>-Bausteinen der industriellen organischen Chemie (*Weissermel und Arpe* (2003)). Die Verwendungsmöglichkeiten von Methylformiat in der technischen Chemie beschreibt z.B. *Röper* (1984). Eine Übersicht zu Herstellung und Verwendung von Ameisensäure geben *Aguilo und Horlenko* (1980). Ameisensäure ist ein technisch wichtiges Produkt mit einem breiten Anwendungsbereich. Primär wird Ameisensäure in der Färberei-, Stoff- und Lederindustrie sowie zur Gummierstellung verwendet. Weiterhin ist Ameisensäure ein bedeutendes Zwischenprodukt für die chemische und pharmazeutische Industrie. Die Nutzung als Zuschlagstoff bei der Verarbeitung von Grünfütter zu Silage hat in starkem Maße zugenommen. Die Bedeutung von Ameisensäure wird an Hand der beträchtlichen jährlich produzierten Mengen erkennbar. 1995 lag die Weltproduktion bei ca. 390 000 t/a (*Weissermel und Arpe* (2003)).

Zur Herstellung von Ameisensäure haben sich die in Abbildung 5.1 aufgeführten Verfahren bewährt.

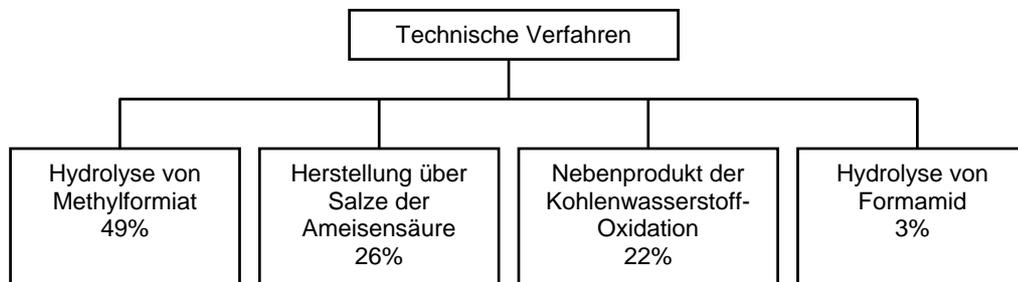


Abbildung 5.1: Technische Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure (*Reutemann und Kieczka* (2001)).

Die Hydrolyse von Methylformiat nimmt, gemessen an den Produktionszahlen, eine Vorrangstellung ein. Die Herstellung von Ameisensäure über die Hydrolyse von Methylformiat basiert auf einem zweistufigen Prozeß (Abbildung 5.2).

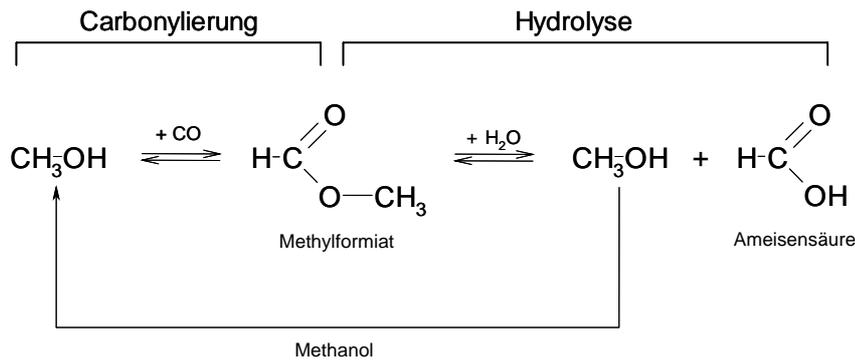


Abbildung 5.2: Carbonylierungs- und Hydrolysestufen bei der Herstellung von Ameisensäure

In der ersten Stufe wird Methanol mit Kohlenmonoxid carbonyliert, in der zweiten Stufe erfolgt die Hydrolyse des gebildeten Methylformiates zu Ameisensäure und Methanol. Das anfallende Methanol kann in die erste Stufe zurückgeführt werden. Während die Carbonylierung eine gut untersuchte und schon lang praktizierte technische Reaktion ist (*Kaplan (1982)*), konnte die Hydrolyse von Methylformiat erst in jüngerer Zeit zu technischer Reife geführt werden. Als Ursache dafür sind im wesentlichen die ungünstige Gleichgewichtslage der Hydrolysereaktion und damit verbundene Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches anzusehen. Die Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte des Systems aus Methanol, Ameisensäure, Methylformiat und Wasser wurden von *Zharov und Pervukhin (1972)* beschrieben.

Die technischen Verfahren zur Durchführung der Methylformiat-Hydrolyse können 4 Prozessen zugeordnet werden (*Reutemann und Kieczka (2001)*):

- Kemira-Leonard-Prozess
- BASF-Prozess (*Hohenschutz et al. (1975)*)
- Bethlehem Steel Prozess (*Lynn, Homberg und Singleton (1975)*)
- UdSSR-Verfahren

*Czaikowski und Bayne (1980)* beschrieben bereits den Stand der technischen Verfahren sowie der Anwendungen von Ameisensäure. Neuere Zahlen zu den wichtigsten Anwendungen von Ameisensäure zeigt Abbildung 5.3 (*Reutemann und Kieczka (2001)*).

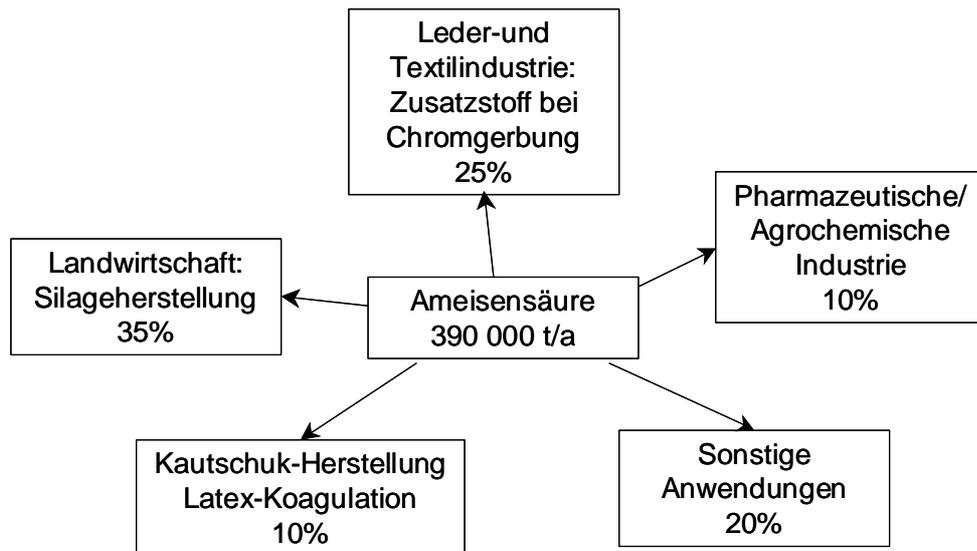


Abbildung 5.3: Verwendung von Ameisensäure (Reutemann und Kieczka (2001)).

Als sonstige Anwendungen sind vor allem der Einsatz von Ameisensäure bei der Herstellung von Reinigungsmitteln und Geschmacksverstärkern sowie bei der Synthese von Aspartam zu verstehen. Der Einsatz von Ameisensäure ist auf vielen Gebieten in den letzten Jahren forciert worden, da Ameisensäure den Vorteil einer sehr guten biologischen Abbaubarkeit bietet.

## 5.3 Chemisches Gleichgewicht der Hydrolysereaktion

Für die freie Standardreaktionsenthalpie der Hydrolysereaktion wurde in Tabelle 5.3 für die Flüssigphasenreaktion ein Wert von 7,0 kJ/mol angeführt. Daraus kann nach Gleichung 5.3 die Gleichgewichtskonstante der Reaktion berechnet werden.

$$K_{\text{eq}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{R}}}{RT}\right) \quad (5.3)$$

Mit der allgemeinen Gaskonstante  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$  ergibt sich bei Standardbedingungen ein Wert für die Gleichgewichtskonstante der Flüssigphasenreaktion von

$$K_{\text{eq}}(\text{Flüssigphase}) = 0,059. \quad (5.4)$$

Für die Gasphasenreaktion kann hingegen ein Wert von

$$K_{\text{eq}}(\text{Gasphase}) = 0,0073 \quad (5.5)$$

berechnet werden.

In der Literatur gibt es eine Reihe von Veröffentlichungen, in welchen die experimentelle Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten der Flüssigphasenhydrolyse von Methylformiat beschrieben wird. *Schultz* (1939) bestimmte die Gleichgewichtskonstante in Abhängigkeit von unterschiedlichen Anfangskonzentrationen an Methylformiat und Wasser. *Schultz* verwendete folgenden Ansatz zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante:

$$K_{\text{eq}}^{\text{hom}} = \frac{C_{\text{AS}}^2}{C_{\text{MF}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5.6)$$

Bei den von Methylformiat und Wasser ausgehenden Untersuchungen variierte *Schultz* den Anfangs-Molanteil an Wasser zwischen 0,2 und 0,95 bei einer Temperatur von 38 °C und ermittelte dabei Gleichgewichtskonstanten zwischen

$$K_{\text{eq}}^{\text{hom}} = 0,14 - 0,24 \quad (5.7)$$

Dabei stellte er eine Abhängigkeit zwischen Gleichgewichtskonstante und Anfangskonzentrationen fest. Auf die scheinbare Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von den Anfangskonzentrationen wird später auch von *Reutemann* und *Kieczka* (2001) hingewiesen.

*Wetherold*, *Wissler* und *Bischoff* (1974) führten Messungen zur Gleichgewichtslage bei Zusatz unterschiedlicher Mengen an Salzsäure bei 25°C durch. Zur Auswertung dieser Versuche wurden die Wasserkonzentrationen bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstante in diese mit einbezogen:

$$K_{\text{eq}}^{\text{hom}*} = K_{\text{eq}}^{\text{hom}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{AS}} \cdot C_{\text{ME}}}{C_{\text{MF}}} \quad (5.8)$$

Die auf diese Art ermittelten Werte zeigt Tabelle 5.4.

Tabelle 5.4: Gleichgewichtskonstanten bei 25 °C in Abhängigkeit von der Konzentration an zugesetzter Salzsäure nach *Wetherold, Wissler und Bischoff* (1974)

| $c_{\text{HCl}} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ | $K_{\text{eq}}^{\text{hom}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ |
|---|--|
| 0,054   | 9,29   |
| 0,54  | 8,36   |
| 1,06  | 6,75   |

Auch bei diesen Werten zeigt sich eine Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Konzentration an zugesetzter Säure. In Abbildung 5.4 sind die Ergebnisse auf eine Salzsäure-Konzentration von 0 mol/l extrapoliert.

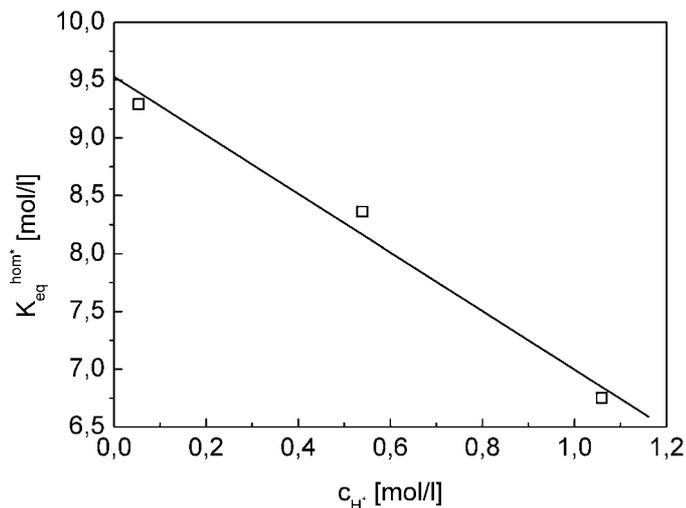


Abbildung 5.4: Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von der Konzentration an zugesetzter Salzsäure bei 25 °C nach *Wetherold, Wissler und Bischoff* (1974)

Durch die Extrapolation wird ein Wert von 9,5 mol/l für die Gleichgewichtskonstante ohne Zusatz von Säure erhalten. Bezieht man auf die Wasserkonzentration, erhält man schließlich die Gleichgewichtskonstante nach Gleichung (5.9).

$$K_{\text{eq}}^{\text{hom}} = \frac{K_{\text{eq}}^{\text{hom}*}}{c_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5.9)$$

Bei einem Überschuß an Wasser ergibt sich daraus bei einer Wasserkonzentration von 55 mol/l ein Wert von

$$K_{\text{eq}}^{\text{hom}} = 0,17 \quad (5.10)$$

bei einer Temperatur von 25 °C für die Gleichgewichtskonstante der Methylformiat-Hydrolyse ohne Zusatz von Säure nach *Wetherold, Wissler und Bischoff* (1974).

*Cho, Carr und Aris* (1980) untersuchten ebenfalls die Gleichgewichtslage der Hydrolyse bei 25°C, wobei zusätzlich zwischen autokatalysierter und homogen katalysierter (durch Säurezusatz) Reaktion unterschieden wird. Dabei wurden Daten auf der Grundlage von *Wetherold, Wissler und Bischoff* (1974) verwendet. Für die autokatalytische Reaktion ermittelten *Cho, Carr und Aris* (1980) nach Gleichung 5.8 eine Gleichgewichtskonstante von 11,29 mol/l, was nach Gleichung 5.9 bei Wasserüberschuß einem Wert von

$$K_{\text{eq}}^{\text{hom}} = 0,21 \quad (5.11)$$

entspricht.

Auch *Indu, Ernst und Gelbaum* (1993) untersuchten die Gleichgewichtslage in Abhängigkeit von der Konzentration einer zugesetzten Säure, in diesem Fall Schwefelsäure. Bei den Versuchen wurde die Veresterungsreaktion betrachtet, entsprechend wird der Kehrwert der Gleichgewichtskonstanten der Hydrolysereaktion angegeben:

$$\frac{1}{K_{\text{eq}}^{\text{hom}}} = \frac{c_{\text{MF}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{AS}} \cdot c_{\text{ME}}} \quad (5.12)$$

Der in dieser Meßreihe bei einer Schwefelsäure-Konzentration von 0 mol/l erhaltene Kehrwert der Gleichgewichtskonstante beläuft sich auf

$$K_{\text{eq}}^{\text{hom}} = 0,233 \quad (5.13)$$

bei einer Temperatur von 25°C.

Von Interesse sind weiterhin die Versuche von *Gruznov und Sharapov* (1997), bei welchen mit wäßrigen Formaldehydlösungen gearbeitet wurde. Dabei wurde ein Temperaturbereich

von 30-90°C abgedeckt. Bei 30°C wird ein Wert von 2,4 für die Veresterungsreaktion angegeben. Die Gleichgewichtskonstante der Hydrolyse ergibt sich daraus als Kehrwert zu

$$K_{\text{eq}}^{\text{hom}} = 0,417 . \quad (5.14)$$

*Falk* (2003) führte Batch-Versuche, ausgehend von Methylformiat und Wasser, zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten durch. Die Anfangskonzentrationen an Methylformiat lagen bei Versuchen mit Zusatz von Fremdsäure zwischen 0,26 und 0,76 mol/l. Als Säuren kamen Ameisensäure (0,17 mol/l) und Salzsäure im Konzentrationsbereich 0 – 0,025 mol/l zum Einsatz. Weiterhin führte *Falk* Batch-Versuche ohne Zusatz von Fremdsäure bei Methylformiat-Anfangskonzentrationen in einem Konzentrationsbereich von 0,8 bis 4,9 mol/l aus. *Falk* ermittelte aus den Versuchen mit und ohne Zusatz von Fremdsäure bei 25 °C schließlich die Gleichgewichtskonstante zu

$$K_{\text{eq}}^{\text{hom}} = 0,12 . \quad (5.15)$$

*Mai et al.* (2004) bestimmten die Gleichgewichtskonstante aus Versuchen mit Anfangskonzentrationen an Methylformiat zwischen 1,42 und 2,66 mol/l zu

$$K_{\text{eq}}^{\text{hom}} = 0,22 . \quad (5.16)$$

Eine zusammenfassende Darstellung der in der Literatur angegebenen Gleichgewichtskonstanten zeigt Tabelle 5.5.

Tabelle 5.5: Gleichgewichtskonstanten der Methylformiat-Hydrolyse ohne Zusatz von Fremdsäure

| Quelle  | $K_{\text{eq}}^{\text{hom}} [-]$ |
|---|----------------------------------|
| <i>Schultz</i> (1939)                         | 0,14 – 0,24 (38°C)               |
| <i>Wetherold, Wissler und Bischoff</i> (1974) | 0,17 (25°C)                      |
| <i>Cho, Carr und Aris</i> (1980)              | 0,21 (25°C)                      |
| <i>Indu, Ernst und Gelbaum</i> (1993)         | 0,233 (25°C)                     |
| <i>Gruznov und Sharapov</i> (1997)            | 0,42 (30°C)                      |
| <i>Falk</i> (2003)                            | 0,12 (25°C)                      |
| <i>Mai et al.</i> (2004)                      | 0,22 (25°C)                      |

## 5.4 Reaktionskinetik der homogen katalysierten Hydrolysereaktion

Die Reaktionskinetik der Hydrolyse von Methylformiat ist in mehreren Veröffentlichungen beschrieben worden. Bei einem Vergleich der Ergebnisse der unterschiedlichen Autoren ist jedoch zu berücksichtigen, daß in den Arbeiten unterschiedliche Katalysatoren eingesetzt und verschiedene Modellansätze zur Beschreibung der Reaktionskinetik verwendet worden sind. Im überwiegenden Teil der Veröffentlichungen wurde die Reaktion homogen katalysiert, so z.B. durch Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure, aber auch Ameisensäure. Dies trifft auf folgende ausgewählte Arbeiten zu: *Newling und Hinshelwood (1936)*, *Salmi (1939)*, *Bell, Dowding und Noble (1955)*, *Salomaa (1959)*, *Wetherold, Wissler und Bischoff (1974)*, *Cho, Carr und Aris (1980)*, *Gruznov und Sharapov (1997)*, *Falk (2003)*. *Hornel und Butler (1936)* veröffentlichten kinetische Daten verschiedener säure- und basenkatalysierter Reaktionen. Zur Reaktionskinetik des verwandten Hydrolyse-System Methylacetat/Wasser wurden ebenfalls Untersuchungen durchgeführt, so z.B. von *Xu und Chuang (1997)*, *Pöpken, Götze und Gmehling (2000)* sowie *Pöpken, Steinigeweg und Gmehling (2001)*.

Mit Salzsäure katalysierten *Newling und Hinshelwood (1936)* die Hydrolyse von Methylformiat bei 25 °C. Bei der Versuchsauswertung wurde davon ausgegangen, daß die Wasserkonzentration während der Reaktion konstant bleibt und somit bei der Beschreibung der Reaktionskinetik ohne Einfluß ist. Zur Auswertung der in Batch-Versuchen gewonnenen Meßergebnisse wurde folgende Stoffbilanz für Methylformiat verwendet:

$$-\frac{dc_{MF}}{dt} = k_{Hin}^{hom} c_{HCl} c_{MF} \quad (5.17)$$

Die Versuche wurden in Aceton/Wasser-Gemischen (40 Vol % Aceton) als Lösungsmittel durchgeführt. Die Anfangskonzentration an Methylformiat betrug 0,05 mol/l, die Salzsäure-Konzentration lag ebenfalls bei 0,05 mol/l. Die Autoren ermitteln für die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion einen Wert von

$$k_{Hin}^{hom} = 1,01 \cdot 10^{-3} \frac{l}{mol \cdot s} \quad (5.18)$$

Generell muß die Verminderung der Wasserkonzentration durch die Zugabe von Aceton bei der Diskussion dieses Wertes berücksichtigt werden. Dies ist in Gleichung 5.17 vernachlässigt. Der Salzsäure-Anteil bleibt während der Reaktion konstant. Es handelt sich

bei dem Ansatz in Gleichung 5.17 bezüglich Methylformiat um einen Ansatz erster Ordnung. Für die Aktivierungsenergie wird ein Wert von

$$E_A = 65,3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (5.19)$$

angegeben.

*Salmi* (1939) ermittelte die Geschwindigkeitskonstante für die Methylformiat-Hydrolyse nach Gleichung 5.17 zu

$$k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} = 2,417 \cdot 10^{-3} \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \quad (5.20)$$

bei einer Temperatur von 25°C. Als Katalysator wird ebenfalls Salzsäure verwendet.

Einen kinetischen Ansatz erster Ordnung, bezogen auf Methylformiat (Gleichung 5.17), verwenden auch *Bell, Dowding* und *Noble* (1955). Bei den Versuchen wurden die Salzsäure-Konzentrationen systematisch variiert. Die Versuchstemperatur lag ebenfalls bei 25 °C. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen zeigt Tabelle 5.6. Die Anfangskonzentration an Methylformiat betrug bei den Versuchen 0,68 %, die Salzsäure-Konzentrationen lagen zwischen 2,67 mol/l und 6,41 mol/l. Die Autoren geben als Ergebnis das Produkt aus Geschwindigkeitskonstante und Säurekonzentration an.

Tabelle 5.6: Geschwindigkeitskonstanten der Methylformiat-Hydrolyse nach *Bell, Dowding* und *Noble* (1955)

| $c_{\text{HCl}} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ | $k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} \cdot c_{\text{HCl}} \left[ \frac{1}{\text{s}} \right]$ | $k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} \left[ \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right]$ |
|---|--|---|
| 2,67  | $1,06 \cdot 10^{-2}$   | $3,97 \cdot 10^{-3}$  |
| 3,58  | $1,53 \cdot 10^{-2}$   | $4,27 \cdot 10^{-3}$  |
| 4,48  | $2,23 \cdot 10^{-2}$   | $4,98 \cdot 10^{-3}$  |
| 5,30  | $2,91 \cdot 10^{-2}$   | $5,49 \cdot 10^{-3}$  |
| 6,41  | $4,50 \cdot 10^{-2}$   | $7,02 \cdot 10^{-3}$  |

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{Hin}}^{\text{hom}}$  zeigt, obwohl die Säurekonzentration im kinetischen Ansatz berücksichtigt wurde, eine Abhängigkeit von der Konzentration an zugesetzter Säure. Als mögliche Ursachen kommen die fehlende Betrachtung der Rückreaktion, aber auch Nichtidealitäten der Lösung sowie der Einfluß der gebildeten Ameisensäure in Betracht. Die Reaktionsenthalpie der endothermen Hydrolysereaktion wird mit

$$\Delta H_{\text{R}}^0 = 16,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (5.21)$$

angegeben.

*Salomaa* (1959) führte ebenfalls Versuche zur Hydrolyse von Methylformiat bei 25 °C durch. Auch bei diesen Untersuchungen wurde Salzsäure als Katalysator eingesetzt. Zur Beobachtung des Reaktionsverlaufes wurde die Esterkonzentration verfolgt. Die Versuche wurden bei 25 °C durchgeführt. Der Autor ermittelte bei einer Salzsäurekonzentration von 3,03 mol/l eine Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion bei einer Anfangskonzentration an Methylformiat von 2 % zu

$$k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} \cdot c_{\text{HCl}} = 1,32 \cdot 10^{-2} \frac{1}{\text{s}}. \quad (5.22)$$

Bezieht man diesen Wert auf die Säurekonzentration, ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante nach *Salomaa*

$$k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} = 4,36 \cdot 10^{-3} \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}}. \quad (5.23)$$

Auch *Wetherold, Wissler* und *Bischoff* (1974) untersuchten die Geschwindigkeit der Hydrolyse bei 25°C. Die Autoren verwendeten ebenfalls einen Modellansatz erster Ordnung. Als Katalysator wurde Salzsäure verwendet, in diesem Fall mit drei unterschiedlichen Konzentrationen. Die Anfangskonzentrationen an Methylformiat lagen bei bis zu 1,53 mol/l. Die von *Wetherold, Wissler* und *Bischoff* (1974) ermittelten Werte in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration zeigt Tabelle 5.7.

Tabelle 5.7: Geschwindigkeitskonstanten der Methylformiat-Hydrolyse nach *Wetherold, Wissler und Bischoff* (1974)

| $c_{\text{HCl}} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right]$ | $k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} \cdot c_{\text{HCl}} \left[ \frac{1}{\text{s}} \right]$ | $k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} \left[ \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right]$ |
|---|--|--|
| 0,054   | $2,40 \cdot 10^{-3}$   | $4,44 \cdot 10^{-2}$   |
| 0,54  | $2,57 \cdot 10^{-3}$   | $4,76 \cdot 10^{-3}$   |
| 1,06  | $2,93 \cdot 10^{-3}$   | $2,76 \cdot 10^{-3}$   |

Hier zeigt die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{Hin}}^{\text{hom}}$ , wie auch schon in den Untersuchungen von *Bell, Dowding* und *Noble*, ebenfalls eine Abhängigkeit von den Säurekonzentrationen. Die an dieser Stelle genannten Ursachen kommen grundsätzlich auch hier in Betracht. Tendenziell werden die Geschwindigkeitskonstanten zu größeren Säurekonzentrationen hin jedoch kleiner.

*Cho, Carr* und *Aris* (1980) verwenden zur Auswertung von Hydrolyseversuchen einen Geschwindigkeitsansatz, welcher auch die Rückreaktion berücksichtigt:

$$-\frac{dc_{\text{MF}}}{dt} = k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} c_{\text{HCl}} \left( c_{\text{MF}} - \frac{c_{\text{AS}} c_{\text{ME}}}{K_{\text{eq}}^{\text{hom}}} \right) \quad (5.24)$$

Als Wert für die Geschwindigkeitskonstante wird bei einer Salzsäure-Konzentration von  $c_{\text{HCl}} = 1 \text{ mol/l}$

$$k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} = 2,93 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}} \quad (5.25)$$

ermittelt. Für die durch Ameisensäure autokatalysierte Reaktion wird von *Cho, Carr* und *Aris* folgender Ansatz verwendet:

$$-\frac{dc_{\text{MF}}}{dt} = k_{\text{Hin, auto}}^{\text{hom}} c_{\text{AS}}^{0,5} \left( c_{\text{MF}} - \frac{c_{\text{AS}} c_{\text{ME}}}{K_{\text{eq, auto}}^{\text{hom}}} \right) \quad (5.26)$$

Als Wert für die Geschwindigkeitskonstante nach Gleichung 5.26 wird

$$k_{\text{Hin, auto}}^{\text{hom}} = 3,595 \cdot 10^{-5} \frac{l^{0,5}}{\text{mol}^{0,5} \cdot \text{s}} \quad (5.27)$$

angegeben. Die Anfangskonzentrationen an Methylformiat lagen bei den Versuchen zwischen 0,3 und 3 mol/l.

*Gruznov* und *Sharapov* (1997) untersuchten die Veresterung von Methanol und Ameisensäure in einem Temperaturbereich von 30 bis 90 °C. Als Lösungsmittel wurden Wasser sowie Formaldehyd/Wasser-Gemische unterschiedlicher Konzentrationen verwendet. Im kinetischen Ansatz werden sowohl Hin- als auch Rückreaktion berücksichtigt. Für die Beschreibung der Kinetik der Hydrolysereaktion verwenden *Gruznov* und *Sharapov* folgenden kinetischen Ansatz:

$$-\frac{dc_{\text{MF}}}{dt} = k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} c_{\text{AS}} \left( c_{\text{MF}} c_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{c_{\text{AS}} c_{\text{ME}}}{K_{\text{eq}}^{\text{hom}}} \right) \quad (5.28)$$

Der Ansatz berücksichtigt den autokatalytischen Einfluß der Ameisensäure. Die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolysereaktion wurde bei einer Temperatur von 30 °C sowie ohne Formaldehyd-Zusatz zu

$$k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} = 2,01 \cdot 10^{-6} \frac{l^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}} \quad (5.29)$$

bestimmt. Weiterhin wurden die Aktivierungsenergie zu

$$E_{\text{A}}^{\text{hom}} = 57 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (5.30)$$

und der präexponentielle Faktor der Arrhenius-Gleichung zu

$$k_{\text{Hin}}^{\text{hom}, \infty} = 2,83 \cdot 10^4 \frac{l^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}} \quad (5.31)$$

angegeben. Die Anfangskonzentrationen an Ameisensäure und Methanol lagen bei den Versuchen bei bis zu ca. 5 mol/l.

Falk (2003) untersuchte die homogen katalysierte Reaktion in Batch-Experimenten. Dazu wurden Rührkessel-Versuche mit Methylformiat-Anfangskonzentrationen von 0,26 bis 0,76 durchgeführt. Als homogene Katalysatoren kamen Salzsäure und Ameisensäure zum Einsatz. Die Temperatur bei den isothermen Experimenten betrug 25°C. Den von Falk postulierten Geschwindigkeitsansatz zeigt Gleichung 5.32:

$$-\frac{dc_{MF}}{dt} = (k_0^{\text{hom}} + k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} c_{\text{H}^+}) \left( c_{MF} c_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{c_{AS} c_{ME}}{K_{\text{eq}}^{\text{hom}}} \right) \quad (5.32)$$

Die Geschwindigkeitskonstante der homogen katalysierten Reaktion wird von Falk in einen konzentrationsunabhängigen sowie einen von der Protonenkonzentration abhängigen Term aufgeteilt. Der konzentrationsunabhängige Teil berücksichtigt die Tatsache, daß die Hydrolyse-reaktion auch ohne Zusatz von Fremdsäure durch die in wäßrigen Lösungen immer in geringer Menge vorliegenden Protonen gestartet wird. Falk ermittelte  $k_0^{\text{hom}}$  und  $k_{\text{Hin}}^{\text{hom}}$  zu

$$k_0^{\text{hom}} = 1,11 \cdot 10^{-7} \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \quad (5.33)$$

$$k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} = 5,56 \cdot 10^{-5} \frac{\text{l}^2}{\text{mol}^2 \cdot \text{s}} \quad (5.34)$$

Mai et al. (2004) untersuchten die Kinetik der homogen katalysierten Hydrolyse bei 25 °C in Batch-Versuchen. Zur Auswertung wurde folgender kinetischer Ansatz verwendet

$$-\frac{dc_{MF}}{dt} = k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} \left( c_{MF} c_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{c_{AS} c_{ME}}{K_{\text{eq}}^{\text{hom}}} \right) \quad (5.35)$$

Die Autoren geben für  $k_{\text{Hin}}^{\text{hom}}$  einen Bereich von

$$k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} = 7,58 \cdot 10^{-5} \text{ bis } 8,55 \cdot 10^{-5} \frac{\text{l}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \quad (5.36)$$

an. Die Anfangskonzentrationen an Methylformiat lagen bei 1,42 bis 2,66 mol/l. Bei der Beschreibung der durch Ameisensäure autokatalysierten Reaktion ist die Protonenkonzentration über das Dissoziationsgleichgewicht der Ameisensäure berechenbar nach

$$K_S = \frac{c_{H^+} \cdot c_{COOH^-}}{c_{AS}^*} \quad (5.37)$$

mit dem Anteil an undissoziiert vorliegender Ameisensäure  $c_{AS}^*$ . Dieser Ansatz berücksichtigt, daß nur ein Teil der vorliegenden Ameisensäure einen Beitrag zur Protonenkonzentration in der Lösung leistet. Derartige Betrachtungen wurden jedoch in den Veröffentlichungen zum vorliegenden Stoffsystem bisher nur selten ausgeführt. In Tabelle 5.8 werden die Ergebnisse der genannten Literaturstellen abschließend noch einmal gegenüber gestellt.

Tabelle 5.8: Übersicht über die betrachteten Arbeiten zur Reaktionskinetik der Methylformiat-Hydrolyse bei 25 °C

| Quelle  | Kinetischer Ansatz   | Geschwindigkeitskonstanten<br>$k_{Hin}^{hom}$   |
|---|--|---|
| <i>Newling und Hinshelwood (1936)</i>         | $-\frac{dc_{MF}}{dt} = k_{Hin}^{hom} c_{HCl} c_{MF}$   | $1,01 \cdot 10^{-3} \left[ \frac{l}{mol \cdot s} \right]$   |
| <i>Salmi (1939)</i>                           | $-\frac{dc_{MF}}{dt} = k_{Hin}^{hom} c_{HCl} c_{MF}$   | $2,417 \cdot 10^{-3} \left[ \frac{l}{mol \cdot s} \right]$  |
| <i>Bell, Dowding und Noble (1955)</i>         | $-\frac{dc_{MF}}{dt} = k_{Hin}^{hom} c_{HCl} c_{MF}$   | $3,97 \cdot 10^{-3} - 7,02 \cdot 10^{-3} \left[ \frac{l}{mol \cdot s} \right]$  |
| <i>Salomaa (1959)</i>                         | $-\frac{dc_{MF}}{dt} = k_{Hin}^{hom} c_{HCl} c_{MF}$   | $4,36 \cdot 10^{-3} \left[ \frac{l}{mol \cdot s} \right]$   |
| <i>Wetherold, Wissler und Bischoff (1974)</i> | $-\frac{dc_{MF}}{dt} = k_{Hin}^{hom} c_{HCl} c_{MF}$   | $2,76 \cdot 10^{-3} - 4,44 \cdot 10^{-2} \left[ \frac{l}{mol \cdot s} \right]$  |
| <i>Cho, Carr und Aris (1980)</i>              | $-\frac{dc_{MF}}{dt} = k_{Hin}^{hom} c_{HCl} \left( c_{MF} - \frac{c_{AS} c_{ME}}{K_{eq}^{hom}} \right)$ $-\frac{dc_{MF}}{dt} = k_{Hin, auto}^{hom} c_{AS}^{0,5} \left( c_{MF} - \frac{c_{AS} c_{ME}}{K_{eq, auto}^{hom}} \right)$ | $k_{Hin}^{hom} : 2,93 \cdot 10^{-3} \left[ \frac{l}{mol \cdot s} \right]$<br>$k_{Hin, auto}^{hom} : 3,595 \cdot 10^{-5} \left[ \frac{l^{0,5}}{mol^{0,5} \cdot s} \right]$ |
| <i>Gruznov und Sharapov (1997)</i>            | $-\frac{dc_{MF}}{dt} = k_{Hin}^{hom} c_{AS} \left( c_{MF} c_{H_2O} - \frac{c_{AS} c_{ME}}{K_{eq}^{hom}} \right)$   | $2,01 \cdot 10^{-6} \left[ \frac{l^2}{mol^2 \cdot s} \right] (30^\circ C)$  |
| <i>Falk (2003)</i>                            | $-\frac{dc_{MF}}{dt} = (k_0^{hom} + k_{Hin}^{hom} c_{H^+}) \left( c_{MF} c_{H_2O} - \frac{c_{AS} c_{ME}}{K_{eq}^{hom}} \right)$  | $k_0^{hom} : 1,11 \cdot 10^{-7} \left[ \frac{l}{mol \cdot s} \right]$<br>$k_{Hin}^{hom} : 5,56 \cdot 10^{-5} \left[ \frac{l^2}{mol^2 \cdot s} \right]$                    |
| <i>Mai et al. (2004)</i>                      | $-\frac{dc_{MF}}{dt} = k_{Hin}^{hom} \left( c_{MF} c_{H_2O} - \frac{c_{AS} c_{ME}}{K_{eq}^{hom}} \right)$  | $7,58 \cdot 10^{-5} - 8,55 \cdot 10^{-5} \left[ \frac{l}{mol \cdot s} \right]$  |

Zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der vorgestellten Veröffentlichungen bestehen relativ starke Unterschiede. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß verschiedene Geschwindigkeitsansätze zur Auswertung herangezogen wurden - in einem Teil der Veröffentlichungen wurde ausschließlich die Hinreaktion im reaktionskinetischen Ansatz berücksichtigt. Weiterhin kamen unterschiedliche Lösungsmittel zum Einsatz, welche die Reaktionsgeschwindigkeit unterschiedlich stark beeinflussen können. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die homogen katalysierte Hydrolyse von Methylformiat bereits umfangreich untersucht worden ist, bezüglich eines geeigneten reaktionskinetischen Ansatzes sich jedoch noch kein einheitliches Bild ergibt. Im folgenden Kapitel soll nun die Möglichkeit der heterogen katalysierten Reaktionsführung näher betrachtet werden.



# Kapitel 6

## Heterogener Katalysator und reaktionskinetisches Modell

### 6.1 Katalysator

Als Katalysator wurde in der vorliegenden Arbeit wie auch bereits von *Falk* (2003) ein quervernetzter Ionenaustauscher eingesetzt. Chemisch handelt es sich dabei um ein Divinylbenzol-Styrol-Copolymer.

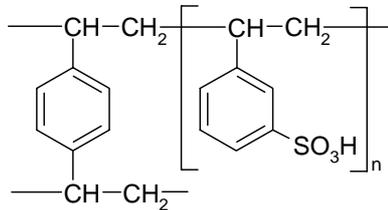


Abbildung 6.1: Chemische Struktur des eingesetzten DOWEX-Ionenaustauschers

Eine Besonderheit dieses Katalysators ist seine vergleichsweise geringe Partikelgröße von 32 bis 45  $\mu\text{m}$ , was die Vernachlässigung innerer Transportwiderstände (Porendiffusion) rechtfertigt. Nähere Angaben zum Katalysator sind in Tab. 6.1 dargestellt.

Tabelle 6.1: Eigenschaften des Katalysators

|  |  |
|--|--|
| Trägermaterial                                 | Copolymerisat aus Divinylbenzol und Styrol |
| Aktivkomponente                                | Sulfonsäuregruppen, Kationen               |
| Teilchendurchmesser                            | $d_p = 32-45 \mu\text{m}$                  |
| Auslieferungsdichte ( $T = 25^\circ\text{C}$ ) | $0,8 \text{ g/cm}^3$ ( $\text{H}^+$ -Form) |
| Dichte in gequollenem Zustand                  | $1,0 \text{ g/cm}^3$                       |
| Quervernetzungsgrad                            | 8 % $\text{H}^+$ -Form                     |
| Thermische Stabilität                          | bis $150^\circ\text{C}$                    |
| Löslichkeit                                    | Unlöslich in Wasser                        |
| Bezeichnung                                    | DOWEX 50W-X8                               |
| Hersteller                                     | Dow Chemical Company<br>Midland, MI, USA   |

Ein zu beachtender Aspekt ist die Quellung von Ionenaustauscherharzen in wäßrigen Medien. Vor kurzem wurde der Einfluß des Quellverhaltens von Ionenaustauscherharzen auf Phasengleichgewichte, chemische Gleichgewichte, Diffusion und Reaktionskinetik in chromatographischen Reaktoren ausführlich von *Sainio* (2005) untersucht. *Sainio* verwendet ein reaktionskinetisches Modell, welches auch Nichtidealitäten der Lösung, die durch die Quellung des Ionenaustauscherharzes bei instationären Experimenten beeinflusst werden, über Aktivitäten beschreibt. In der vorliegenden Arbeit wird hingegen mit einem ständigen Überschuß an Wasser gearbeitet, so daß keine meßbare Änderung des Quellungszustandes des Katalysators auftritt.

## 6.2 Verteilungsgleichgewichte

In den Stoffbilanzen eines Festbettes (Gleichung 3.12) tritt die Ableitung der Beladung nach der Konzentration auf. Für die lineare Henry-Isotherme (Gleichung 3.26) ist diese Ableitung konstant:

$$\frac{dq_i}{dc_i} = K_i \quad (6.1)$$

Die Ableitung der Langmuir-Isotherme (Gleichung 3.27) führt zu

$$\frac{dq_i}{dc_i} = \frac{K_i}{(1 + b_i c_i)^2} \quad (6.2)$$

Treten bei der Durchführung von Impulsversuchen mit wachsenden Konzentrationen sich scheinbar verringernde effektive Henry-Konstanten  $K_i^{\text{eff}}$  auf, ist dies in der Regel ein Hinweis auf Nichtlinearitäten in den Adsorptionsisothermen. In diesem Fall kann der die Nichtlinearität beschreibende Parameter  $b_i$  der Langmuir-Gleichung aus den Meßergebnissen ermittelt werden. Durch Herstellen einer Analogie zwischen Henry- und Langmuir-Isothermenmodell nach

$$K_i^{\text{eff}} = \frac{K_i|_{c \rightarrow 0}}{(1 + b_i c_i)^2} \quad (6.3)$$

kann  $b_i$  aus einem Wertepaar der effektiven Henry-Konstante  $K_i^{\text{eff}}$  und der entsprechenden Konzentration  $c_i$  abgeschätzt werden:

$$b_i = \frac{\sqrt{\frac{K_i}{K_i^{\text{eff}}} - 1}}{c_i} \quad (6.4)$$

Zur Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen den Einzelkomponenten kann bei Kenntnis aller relevanten Parameter  $b_i$  die Multi-Langmuir-Isotherme (Gleichung 3.28) eingesetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden derartige Wechselwirkungen jedoch nicht näher betrachtet, da in den eingesetzten verdünnten Lösungen nur mit verhältnismäßig moderaten Konkurrenzeffekten zwischen den einzelnen Komponenten zu rechnen ist.

Die Verteilungsgleichgewichte der Reaktionspartner der Methylformiat-Hydrolyse an dem gleichen wie in dieser Arbeit verwendeten DOWEX 50W-X8 – Ionenaustauscher wurden bereits von *Falk* (2003) und *Mai et al.* (2004) untersucht. Beide Autoren ermittelten die Parameter der Henry-Isothermen (Gleichung 3.26) in Säulenversuchen durch Messung der Retentionszeiten im unvorbeladenen Festbett bei 25 °C. Die in diesen Versuchen erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle 6.2.

Tabelle 6.2: Henry-Konstanten für Methylformiat, Ameisensäure und Methanol an DOWEX 50W-X8 Ionenaustauscher (25 °C).

| Henry-Konstanten    | <i>Falk</i> (2003) | <i>Mai et al.</i> (2004) |
|---------------------|--------------------|--------------------------|
| $K_{\text{MF}} [-]$ | 0,913              | 0,850                    |
| $K_{\text{AS}} [-]$ | 0,467              | 0,432                    |
| $K_{\text{ME}} [-]$ | 0,693              | 0,628                    |

## 6.3 Reaktionskinetik

Die Kinetik der heterogen katalysierten Hydrolyse-Reaktion von Methylformiat am beschriebenen DOWEX-Ionenaustauscher wurde von *Falk* (2003) und *Mai et al.* (2004) untersucht. *Alvarez* (2000) und *Loukov* (2000) führten Untersuchungen zum

Betriebsverhalten eines chromatographischen Reaktors mit dem gleichen Stoffsystem durch. Neben der heterogen-katalysierten Reaktion tritt bei der Hydrolyse auch immer die homogen katalysierte Reaktion durch im Reaktionsverlauf gebildete Ameisensäure auf. Beide Reaktionsmechanismen müssen deshalb bei der Modellierung der Reaktionskinetik berücksichtigt werden. Zunächst wird auf die Vorarbeiten von *Falk* und *Mai et al.* näher eingegangen. Anschließend erfolgt die Ableitung der Geschwindigkeitsansätze für homogen und heterogen katalysierte Reaktion. Diese gehen dann in die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit ein.

### 6.3.1 Vorarbeiten zur heterogen katalysierten Reaktion

*Falk* (2003) untersuchte die heterogen katalysierte Reaktion an DOWEX 50W-X8 in Batch-Versuchen im Rührkessel. *Mai et al.* (2004) führten ebenfalls Batch-Versuche zur Untersuchung der Reaktionskinetik durch, darüber hinaus wurden auch Versuche aus einem unvorbeladenen Festbettreaktor ausgewertet. Die Temperatur bei der isothermen Betriebsweise betrug jeweils 25°C. Die Anfangskonzentrationen an Methylformiat lagen bei den Versuchen von *Falk* zwischen 0,26 und 0,76 mol/l, *Mai et al.* gingen von Anfangskonzentrationen von bis zu 2,66 mol/l Methylformiat aus. Den von beiden Autoren zur Auswertung verwendeten Geschwindigkeitsansatz zeigt Gleichung 6.5:

$$-\frac{dc_{MF}}{dt} = k_{Hin}^{het} \left( K_{MF} c_{MF} c_{H_2O} - \frac{K_{AS} c_{AS} K_{ME} c_{ME}}{K_{eq}^{het}} \right) \quad (6.5)$$

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 6.3.

Tabelle 6.3: Geschwindigkeitskonstanten der heterogen katalysierten Hydrolyse von Methylformiat an DOWEX 50 W-X 8 Ionenaustauscher (25 °C).

| Geschwindigkeitskonstante                            | <i>Falk</i> (2003)    | <i>Mai et al.</i> (2004)                  |
|--|-----------------------|---|
| $k_{Hin}^{het} \left[ \frac{l}{mol \cdot s} \right]$ | $1,306 \cdot 10^{-4}$ | $1,75 \cdot 10^{-4} - 2,33 \cdot 10^{-4}$ |

Die von *Mai et al.* ermittelten Geschwindigkeitskonstanten liegen etwas höher als der von *Falk* angegebene Wert. Als mögliche Ursache kommen die unterschiedlichen Konzentrationsbereiche bei beiden Untersuchungen in Frage.

## 6.3.2 Reaktionskinetische Modellierung

### 6.3.2.1 Homogen katalysierte Reaktion

Die Hydrolyse von Methylformiat als auch die Rückreaktion werden durch Protonen katalysiert. Die Protonenkonzentration sollte somit in den formalkinetischen Ansatz mit einfließen. Unter diesem Gesichtspunkt kann für die Hinreaktion folgender formalkinetischer Ansatz aufgestellt werden:

$$r_{\text{Hin}}^{\text{hom}} = k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} \cdot c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{MF}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6.6)$$

Die Protonenkonzentration kann aus der augenblicklich vorliegenden Gesamtmenge an Ameisensäure berechnet werden:

$$c_{\text{AS}} = \underbrace{c_{\text{H}^+}}_{\text{dissoziiert}} + \underbrace{c_{\text{AS}}^*}_{\text{undissoziiert}} \quad (6.7)$$

Ausgehend vom Dissoziationsgleichgewicht der Ameisensäure (Gleichung 5.37) gilt dann für die Dissoziationsgleichgewichtskonstante  $K_S$ :

$$K_S = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{COOH}^-}}{(c_{\text{AS}} - c_{\text{H}^+})} \quad (6.8)$$

Da bei der Versuchsdurchführung in dieser Arbeit kein Zusatz von Fremdsäure erfolgt, sind Protonen- und Säurerest-Konzentrationen gleich groß:

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{COOH}^-} \quad (6.9)$$

Damit vereinfacht sich Gleichung 6.9 weiter zu:

$$K_S(c_{\text{AS}} - c_{\text{H}^+}) = c_{\text{H}^+}^2 \quad (6.10)$$

bzw.

$$0 = c_{\text{H}^+}^2 + K_S c_{\text{H}^+} - K_S c_{\text{AS}} \quad (6.11)$$

Aufgelöst nach der Protonenkonzentration ergibt sich daraus

$$c_{\text{H}^+} = -\frac{K_S}{2} \pm \sqrt{\frac{K_S^2}{4} + K_S c_{\text{AS}}} \quad (6.12)$$

bzw.

$$c_{\text{H}^+} = -\frac{10^{-\text{p}K_S}}{2} + \sqrt{\frac{10^{-2\text{p}K_S}}{4} + 10^{-\text{p}K_S} c_{\text{AS}}} \quad (6.13)$$

Die Kopplung mit der Stoffbilanz erfolgt über die aktuelle Ameisensäure-Konzentration.

Für die Rückreaktion gilt analog zu Gleichung 6.6:

$$r_{\text{Rück}}^{\text{hom}} = k_{\text{Rück}}^{\text{hom}} \cdot c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{AS}} \cdot c_{\text{ME}} \quad (6.14)$$

Im Gleichgewicht müssen Hin- und Rückreaktion gleich schnell sein:

$$r_{\text{Hin}}^{\text{hom}} = r_{\text{Rück}}^{\text{hom}} \quad (6.15)$$

$$k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} c_{\text{H}^+} c_{\text{MF}} c_{\text{H}_2\text{O}} = k_{\text{Rück}}^{\text{hom}} c_{\text{H}^+} c_{\text{AS}} c_{\text{ME}} \quad (6.16)$$

Mit Einführung der Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{eq}}^{\text{hom}}$  ergibt sich:

$$\frac{k_{\text{Hin}}^{\text{hom}}}{k_{\text{Rück}}^{\text{hom}}} = \frac{c_{\text{AS}} c_{\text{ME}}}{c_{\text{MF}} c_{\text{H}_2\text{O}}} = K_{\text{eq}}^{\text{hom}} \quad (6.17)$$

Damit kann für die Geschwindigkeit der Rückreaktion auch geschrieben werden:

$$r_{\text{Rück}}^{\text{hom}} = \frac{k_{\text{Hin}}^{\text{hom}}}{K_{\text{eq}}^{\text{hom}}} \cdot c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{AS}} \cdot c_{\text{ME}} \quad (6.18)$$

### 6.3.2.2 Heterogen katalysierte Reaktion

Im Fall der heterogen katalysierten Reaktion wird davon ausgegangen, daß außer Wasser alle Komponenten auf dem Katalysator adsorbiert werden. Die chemische Reaktion soll auf der Katalysatoroberfläche stattfinden, während Wasser aus der flüssigen Phase reagiert. Für die Hinreaktion gilt somit folgender formalkinetischer Ansatz:

$$r_{\text{Hin}}^{\text{het}} = k_{\text{Hin}}^{\text{het}} \cdot q_{\text{MF}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6.19)$$

Dabei handelt es sich um einen Eley-Rideal-Mechanismus, welcher berücksichtigt, daß Wasser im vorliegenden Modellansatz als nicht adsorbierte Komponente angesehen wird.

In den formalkinetischen Ansatz für die Rückreaktion gehen hingegen die Beladungen beider Reaktionspartner ein, die Reaktion findet ausschließlich zwischen adsorbierten Spezies statt:

$$r_{\text{Rück}}^{\text{het}} = k_{\text{Rück}}^{\text{het}} \cdot q_{\text{AS}} \cdot q_{\text{ME}} \quad (6.20)$$

Im Gleichgewicht gilt somit:

$$r_{\text{Hin}}^{\text{het}} = r_{\text{Rück}}^{\text{het}} \quad (6.21)$$

$$k_{\text{Hin}}^{\text{het}} \cdot q_{\text{MF}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}} = k_{\text{Rück}}^{\text{het}} \cdot q_{\text{AS}} \cdot q_{\text{ME}} \quad (6.22)$$

Die Einführung einer Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{eq}}^{\text{het}}$  ergibt somit:

$$\frac{k_{\text{Hin}}^{\text{het}}}{k_{\text{Rück}}^{\text{het}}} = \frac{q_{\text{AS}} \cdot q_{\text{ME}}}{q_{\text{MF}} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}} = K_{\text{eq}}^{\text{het}} \quad (6.23)$$

Damit gilt für die Rückreaktion:

$$r_{\text{Rück}}^{\text{het}} = \frac{k_{\text{Hin}}^{\text{het}}}{K_{\text{eq}}^{\text{het}}} \cdot q_{\text{AS}} \cdot q_{\text{ME}} \quad (6.24)$$

### 6.3.3 Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten

Die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit durch die Gesamtreaktion setzt sich zusammen aus den Beiträgen von homogenen und heterogen katalysierter Reaktion:

$$R_i^{\text{ges}} = R_i^{\text{hom}} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} R_i^{\text{het}} \quad (6.25)$$

Für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der reversiblen homogenen Reaktion gilt:

$$R_i^{\text{hom}} = \sum_j^{N_R^{\text{hom}}} \nu_{ij}^{\text{hom}} r_j^{\text{hom}} \quad (6.26)$$

Für die Methylformiat-Hydrolyse ( $N_R^{\text{hom}} = 2$ , für Hin- und Rückreaktion) gilt unter Verwendung der formalkinetischen Ansätze:

$$R_i^{\text{hom}} = \nu_{i,\text{Hin}}^{\text{hom}} r_{\text{Hin}}^{\text{hom}} + \nu_{i,\text{Rück}}^{\text{hom}} r_{\text{Rück}}^{\text{hom}} = \nu_{i,\text{Hin}}^{\text{hom}} k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} c_{\text{H}^+} c_{\text{MF}} c_{\text{H}_2\text{O}} + \nu_{i,\text{Rück}}^{\text{hom}} k_{\text{Rück}}^{\text{hom}} c_{\text{H}^+} c_{\text{AS}} c_{\text{ME}} \quad (6.27)$$

Mit der Gleichgewichtskonstante

$$K_{\text{Rück}}^{\text{hom}} = \frac{k_{\text{Hin}}^{\text{hom}}}{K_{\text{eq}}^{\text{hom}}} \quad (6.28)$$

und den stöchiometrischen Koeffizienten der Gleichgewichtsreaktion

$$\nu_{i,\text{Rück}}^{\text{hom}} = -\nu_{i,\text{Hin}}^{\text{hom}} \quad (6.29)$$

gilt für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit einer Komponente i:

$$R_i^{\text{hom}} = \nu_{i,\text{Hin}}^{\text{hom}} k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} c_{\text{H}^+} \left( c_{\text{MF}} c_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{c_{\text{AS}} c_{\text{ME}}}{K_{\text{eq}}^{\text{hom}}} \right) \quad (6.30)$$

Für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit durch die heterogen katalysierte Reaktion gilt entsprechend:

$$R_i^{\text{het}} = \sum_k^{N_R^{\text{het}}} v_{ik}^{\text{het}} r_k^{\text{het}} \quad (6.31)$$

Unter Verwendung der formalkinetischen Ansätze für die heterogen katalysierte reversible Reaktion ergibt sich:

$$R_i^{\text{het}} = v_{i,\text{Hin}}^{\text{het}} r_{\text{Hin}}^{\text{het}} + v_{i,\text{Rück}}^{\text{het}} r_{\text{Rück}}^{\text{het}} = v_{i,\text{Hin}}^{\text{het}} k_{\text{Hin}}^{\text{het}} q_{\text{MF}} c_{\text{H}_2\text{O}} + v_{i,\text{Rück}}^{\text{het}} k_{\text{Rück}}^{\text{het}} q_{\text{AS}} q_{\text{ME}} \quad (6.32)$$

Aus Gleichung 6.32 sowie mit

$$k_{\text{Rück}}^{\text{het}} = \frac{k_{\text{Hin}}^{\text{het}}}{K_{\text{eq}}^{\text{het}}} \quad (6.33)$$

kann unter der Annahme, daß Wasser im Überschuß vorliegt, formuliert werden:

$$R_i^{\text{het}} = v_{i,\text{Hin}}^{\text{het}} k_{\text{Hin}}^{\text{het}} \left( q_{\text{MF}} c_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{q_{\text{AS}} q_{\text{ME}}}{K_{\text{eq}}^{\text{het}}} \right) \quad (6.34)$$

Sind die Beladungen mit den Flüssigphasenkonzentrationen über lineare Isothermen verknüpft und ist der Stoffübergang nicht geschwindigkeitsbestimmend, kann der Triebkraftterm in Gleichung 6.34 mit Hilfe der Henry-Gleichung 3.26 über die Flüssigphasenkonzentrationen der einzelnen Komponenten ausgedrückt werden:

$$R_i^{\text{het}} = v_{i,\text{Hin}}^{\text{het}} k_{\text{Hin}}^{\text{het}} \left( K_{\text{MF}} c_{\text{MF}} c_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{K_{\text{AS}} c_{\text{AS}} K_{\text{ME}} c_{\text{ME}}}{K_{\text{eq}}^{\text{het}}} \right) \quad (6.35)$$

Gleichung 6.35 entspricht dem bereits von *Falk* und *Mai et al.* verwendeten Ansatz (Gleichung 6.5). Für den Zusammenhang zwischen den Gleichgewichtskonstanten  $K_{\text{eq}}^{\text{hom}}$  und

$K_{\text{eq}}^{\text{het}}$  gilt unter Verwendung der Henry-Isothermen:

$$K_{\text{eq}}^{\text{het}} = \frac{K_{\text{AS}} c_{\text{AS}} K_{\text{ME}} c_{\text{ME}}}{K_{\text{MF}} c_{\text{MF}} c_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{K_{\text{AS}} K_{\text{ME}}}{K_{\text{MF}}} \cdot \frac{c_{\text{AS}} c_{\text{ME}}}{c_{\text{MF}} c_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{K_{\text{AS}} K_{\text{ME}}}{K_{\text{MF}}} \cdot K_{\text{eq}}^{\text{hom}} \quad (6.36)$$

Eingesetzt in Gleichung 6.35 ergibt sich daraus:

$$R_i^{\text{het}} = v_{i,\text{Hin}}^{\text{het}} k_{\text{Hin}}^{\text{het}} K_{\text{MF}} \left( c_{\text{MF}} c_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{c_{\text{AS}} c_{\text{ME}}}{K_{\text{eq}}^{\text{hom}}} \right) \quad (6.37)$$

Mit der Annahme eingestellter Verteilungsgleichgewichte können also die Triebkräfte für homogen als auch heterogen katalysierte Reaktion durch die Konzentrationen in der flüssigen Phase ausgedrückt werden.

Für die stöchiometrischen Koeffizienten von homogen und heterogen katalysierter Reaktion gilt:

$$v_{i,\text{Hin}}^{\text{hom}} = v_{i,\text{Hin}}^{\text{het}} = v_{i,\text{Hin}} \quad (6.38)$$

Ausgehend von Gleichung 6.25 ergibt sich mit den Gleichungen 6.30 und 6.37 für die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit  $R_i^{\text{ges}}$ :

$$R_i^{\text{ges}} = v_{i,\text{Hin}} \left( k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} c_{\text{H}^+} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} k_{\text{Hin}}^{\text{het}} K_{\text{MF}} \right) \left( c_{\text{MF}} c_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{c_{\text{AS}} c_{\text{ME}}}{K_{\text{eq}}^{\text{hom}}} \right) \quad (6.39)$$

Dieser Ansatz beschreibt die Änderung der Stoffmengen im Reaktionsgemisch unter dem Einfluß von homogen und heterogen katalysierter Reaktion unter Berücksichtigung des Volumenverhältnisses zwischen fester und flüssiger Phase.

## 6.4 Zielstellung der experimentellen Untersuchungen

Zielstellung der experimentellen Untersuchungen ist die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten der homogen katalysierten Reaktion  $k_{\text{Hin}}^{\text{hom}}$ , der Geschwindigkeitskonstanten der an Dowex 50W-X8 - Ionenaustauscher heterogen katalysierten Reaktion  $k_{\text{Hin}}^{\text{het}}$ , der Gleichgewichtskonstanten in flüssiger sowie fester Phase  $K_{\text{eq}}^{\text{hom}}$  und  $K_{\text{eq}}^{\text{het}}$ , sowie der Verteilungsgleichgewichtparameter der Reaktionskomponenten Methylformiat, Ameisensäure und Methanol  $K_{\text{MF}}$ ,  $K_{\text{AS}}$  und  $K_{\text{ME}}$  sowie  $b_{\text{MF}}$ ,  $b_{\text{AS}}$  und  $b_{\text{ME}}$ . Zur

Bestimmung der gesuchten Parameter werden die im Kapitel 4 beschriebenen Impulsversuche im IRC-Reaktor sowie Batch-Versuche in einem Reaktionskalorimeter mit suspendiertem Katalysator durchgeführt. Es soll mit dieser Vorgehensweise überprüft werden, ob auf die beschriebene Art und Weise ein zuverlässiger Parametersatz für das Gleichgewichtsmodell gewonnen werden kann, welcher gleichermaßen zur Beschreibung von homogen und heterogen katalysierter Reaktion geeignet ist. Dabei sind die Möglichkeiten und Grenzen der beschriebenen Impulsmethode von besonderem Interesse – die aus den Impulsversuchen gewonnenen Ergebnisse sollen anschließend einem Vergleich mit den Ergebnissen aus dem Reaktionskalorimeter als auch den Literaturdaten unterzogen werden.



# Kapitel 7

## Experimenteller Aufbau und Versuchsprogramm

### 7.1 Aufbau der Versuchsaapparaturen

#### 7.1.1 IRC-Reaktor

Zur Durchführung der im Kapitel 4 beschriebenen Impuls-Versuche wurde ein Rohrreaktor der Abmessungen 250 x 8 mm verwendet. Der Reaktor wurde mit dem ausgewählten Katalysator befüllt und anschließend die Porosität der Schüttung experimentell bestimmt. Eine Kolbenpumpe förderte die zuvor entgaste Flüssigphase kontinuierlich durch den Reaktor. Die Abmessungen des Reaktors waren Länge 250 mm x Breite 8 mm. Bei dem sich daraus ergebenden Verhältnis von Reaktordurchmesser zu Partikelgröße von etwa 200 sind Randeffekte weitgehend vernachlässigbar (*Kapteijn und Moulijn (1997)*). Ein dem Reaktor vorgeschaltetes Injektionsventil mit Probenschleife ermöglichte die Aufgabe von Konzentrationsimpulsen auf den Reaktoreingang. Am Reaktorausgang konnten die Konzentrationsverläufe der detektierbaren Substanzen mit einem Brechungsindex-Detektor (RI-Detektor) verfolgt werden. Vor Beginn der Messungen erfolgte eine Kalibrierung dieses Detektors. Die Kontrolle der Volumenströme konnte über einen nachgeschalteten Durchflußmesser durchgeführt werden.

Das Reaktionsgemisch wurde anschließend einem Pufferbehälter zugeführt, aus welchem es erneut über die Pumpe angesaugt werden konnte. Zum Befüllen des Systems bestand zusätzlich die Möglichkeit, das Reaktionsgemisch in einen separaten Auffangbehälter zu spülen und zu einem gewünschten Zeitpunkt auf den Pufferbehälter umzuschalten. Zur Analyse der im Reaktor-Kreislauf vorliegenden Konzentrationen konnten aus der

Flüssigphase Proben entnommen und über einen Gaschromatographen die Zusammensetzung analysiert werden.

Abbildung 7.1 zeigt schematisch den Aufbau der Versuchsanlage zur Untersuchung der Hydrolyse von Methylformiat.

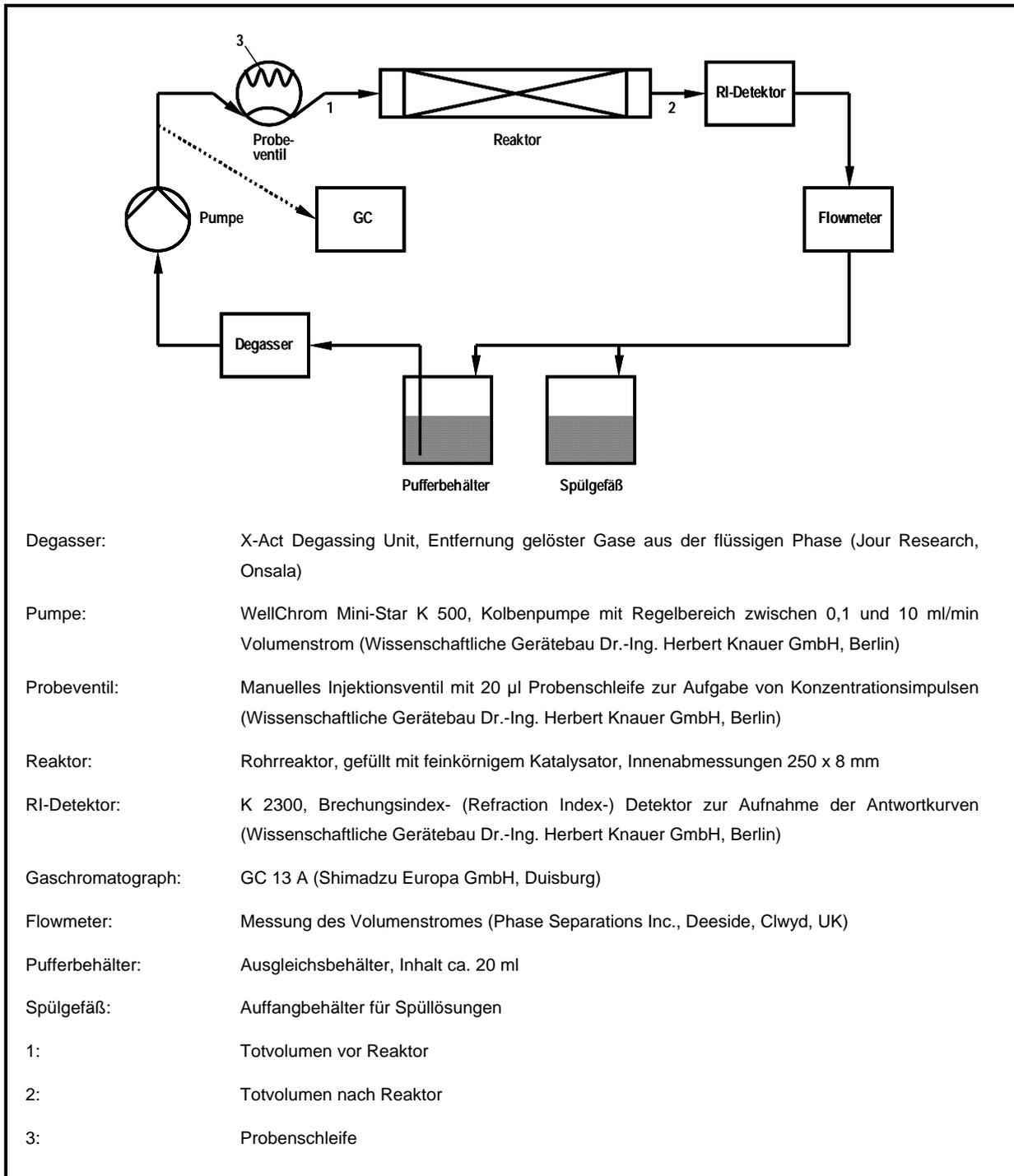


Abbildung 7.1: Versuchsaufbau des IRC-Reaktors

## 7.1.2 Reaktionskalorimeter

Zusätzlich zu den Impulsversuchen soll die Modellreaktion mit einem Reaktionskalorimeter RC 1 (Mettler-Toledo) untersucht werden. Bei dem Reaktionskalorimeter handelt es sich um einen Rührkesselreaktor, welcher im Batch- bzw. Semibatch-Modus betrieben werden kann. Das Reaktionskalorimeter RC 1 ist ein Wärmefluß-Kalorimeter. Die zur Ermittlung des Wärmestromes maßgebliche Meßgröße ist die Temperaturdifferenz zwischen Reaktionsmasse und Thermalöl. Als Reaktionsgefäß kam ein doppelwandiger 2 Liter Glasreaktor zum Einsatz. Über den Mantelraum kann der Reaktorinnenraum mittels Silikonöl indirekt temperiert werden. Die Reaktorinhalt wird über einen drehzahlgeregelten Rührer durchmischt. Zur Dosierung der Ausgangsstoffe wurde eine Membranpumpe verwendet. Über Temperaturfühler können die Temperaturen von Thermalöl und Reaktionsmasse überwacht werden. Die Steuerung des Reaktionskalorimeters und die Aufzeichnung der Meßdaten erfolgte über einen angeschlossenen Computer. Abbildung 7.2 zeigt den Aufbau des verwendeten Reaktionskalorimeters.

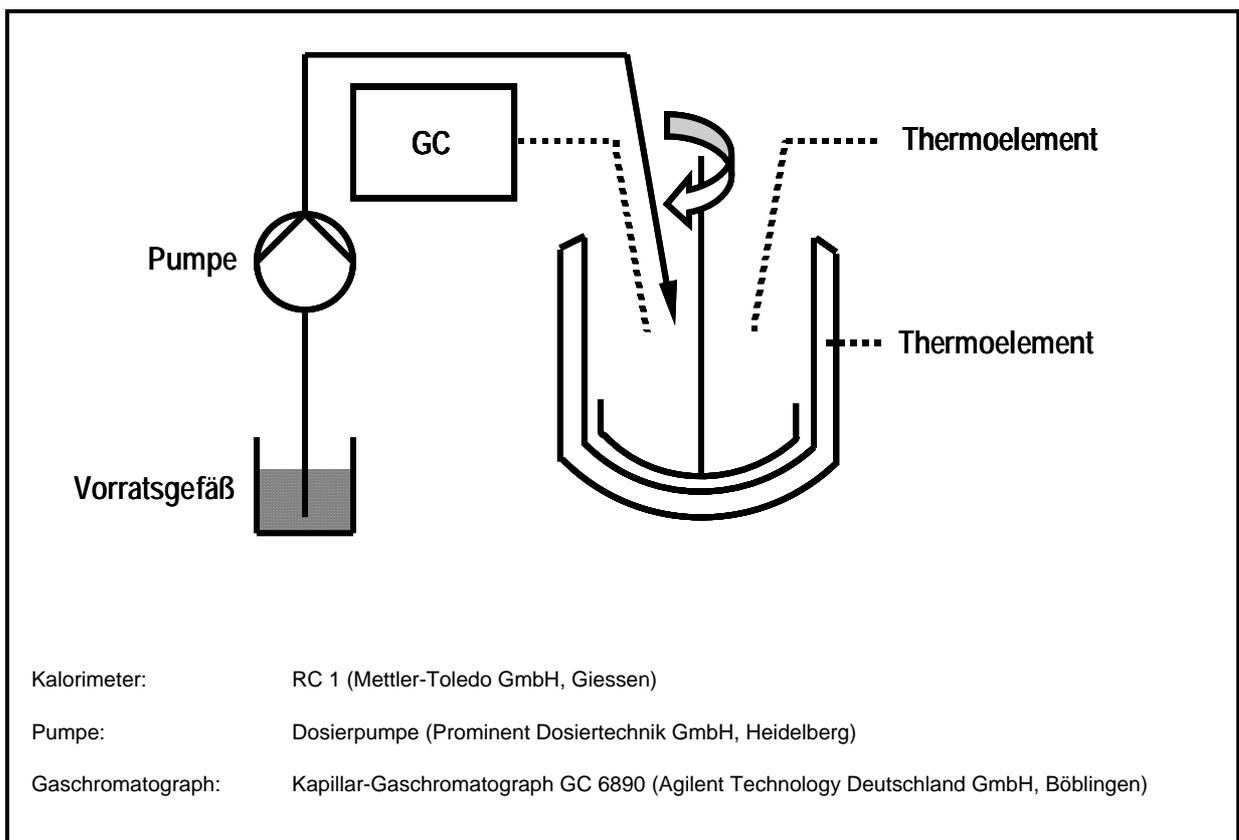


Bild 7.2: Versuchsaufbau des Reaktionskalorimeters

## 7.1.3 Kalibrierung der Meßgeräte

### 7.1.3.1 Kalibrierung der Gaschromatographen

Die gaschromatographische Trennung wurde für die Analyse des Reaktionsgemisches eingesetzt, da eine Verdampfung der beteiligten Komponenten ohne Zersetzung möglich ist. Für die beiden Versuchsstände IRC-Reaktor und Reaktionskalorimeter kamen unterschiedliche Gaschromatographen zum Einsatz. Am Kreislaufreaktor wurde ein Gaschromatograph vom Typ GC 13 A (Shimadzu) verwendet. Als Trennsäule kam eine gepackte Säule zum Einsatz. Der Trennsäule ist ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor nachgeschaltet, der eine zeitlich veränderliche elektrische Signalgröße registriert, die der Stoffmasse bzw. der Stoffkonzentration proportional ist. Tabelle 7.1 zeigt die Bedingungen für den Gaschromatographen, unter welchen eine optimale Trennung erzielt werden konnte.

Tabelle 7.1: Bedingungen für Messungen mit dem Gaschromatographen GC 13 A

|                          |   |
|--------------------------|---|
| Säule                    | HayeSep T, 2 m Länge,<br>Innendurchmesser= 2mm, Edelstahl |
| Trägergas                | Helium  |
| Trägergas-Strom          | 35 ml/min   |
| Detektor                 | Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)                         |
| Injektortemperatur       | 170 °C  |
| Ofen-/Detektortemperatur | 140 °C  |
| Einspritzmenge           | 1 µl  |

Die Kalibrierung des Gaschromatographen erfolgte für jede einzelne Komponente (Methylformiat, Methanol, Ameisensäure und Wasser) separat. Dazu wurden Standardlösungen im Konzentrationsbereich von bis zu 2,5 mol/l, bzw. für Wasser bis 55 mol/l, hergestellt. Jede Messung wurde mehrfach wiederholt. Die Chromatogrammflächen der einzelnen Komponenten wurden durch Integration bestimmt und anschließend durch Auftragung gegen die Konzentrationen die Kalibrierkurven aufgestellt.

Am Versuchsstand Reaktionskalorimeter wurde ein Gaschromatograph des Typs GC 6890 (Agilent) eingesetzt. Dieser verfügte ebenfalls über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Bei

der verwendeten Säule handelte es sich um eine Polyethylenglycolphasen-Kapillarsäule mit einer Länge von 25 m. Die Analysen-Bedingungen zeigt Tabelle 7.2.

Tabelle 7.2: Bedingungen für Messungen mit dem Gaschromatographen GC 6890

|                          |   |
|--------------------------|---|
| Säule                    | CS 32317-6, Länge: 25 m, Innendurchmesser: 0,32 mm, Filmdicke: 0,25 $\mu\text{m}$ |
| Trägergas                | Helium  |
| Trägergas-Strom          | 1 – 5 ml/min  |
| Detektor                 | Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)   |
| Injektortemperatur       | 150 °C  |
| Ofen-/Detektortemperatur | Ofen: 120 - 180 °C, Detektor: 210 °C  |
| Einspritzmenge           | 1 $\mu\text{l}$   |

Auch hier wurden Standardlösungen der beteiligten Reaktionskomponenten hergestellt und im Bereich von bis zu 8 mol/l, für Wasser im Bereich von bis zu 55 mol/l, vermessen. Jede Messung wurde mehrfach wiederholt und auf Reproduzierbarkeit hin überprüft. Anschließend erfolgte die Auftragung der durch Integration ermittelten Flächen gegen die Konzentrationen der Standardlösungen.

### 7.1.3.2 Kalibrierung des RI-Detektors

Zur Kalibrierung des RI-Detektors wurden Lösungen bekannter Konzentrationen mit den 3 Komponenten Methylformiat, Ameisensäure und Methanol hergestellt. Diese Lösungen wurden kontinuierlich durch den Detektor gepumpt. Als Referenzmedium wurde Wasser gewählt. Die Werte für die erhaltenen Spannungssignale wurden gegen die Konzentrationen aufgetragen und so die Kalibrierkurven erhalten.

## 7.2 Vorversuche im IRC-Reaktor

### 7.2.1 Bestimmung des Probenschleifenvolumens

Es wurde bei allen Versuchen eine Probenschleife verwendet, welche nach den Herstellerangaben ein Volumen von 20  $\mu\text{l}$  besaß. Da bei der Installation erfahrungsgemäß an den Verschraubungen der Probenschleife im Injektionsventil jedoch undefinierte Toträume entstehen können, wurde das tatsächliche Probevolumen der Probenschleife im eingebauten Zustand experimentell ermittelt.

Dazu erwies sich eine bereits von *Blümel* (1997) verwendete Methode als vorteilhaft. Bei dieser Methode wird die Probenschleife partiell mit unterschiedlichen Volumina einer detektierbaren Lösung geeigneter Konzentration gefüllt und die Detektorantworten aufgezeichnet. Die bekannten Injektionsvolumina werden über den entsprechenden erhaltenen Peakflächen aufgetragen. Betreibt man den Detektor im linearen Bereich, sollten die erhaltenen Punkte auf einer Geraden liegen. Anschließend wird die Probenschleife mit der gleichen Lösung vollständig gefüllt und die Peakfläche nach erfolgter Messung im Diagramm eingetragen. Durch Extrapolation der Geraden kann dann das entsprechende Probenschleifenvolumen bestimmt werden. Im vorliegenden Fall wurde eine wäßrige Methanol-Lösung für die Messung verwendet. Als Fließmittel wurde Wasser verwendet. Die Probenschleife wurde zunächst mit Wasser vollständig durchspült und anschließend mit einer Mikroliterspritze partiell mit der Methanol-Lösung gefüllt.

### 7.2.2 Bestimmung der Totvolumina

Der überwiegende Teil der Parameter und Berechnungen dieser Arbeit ist auf das reine Reaktorvolumen bezogen. Theoretisch findet die Probenaufgabe direkt am Reaktoreingang statt und das Antwortsignal wird direkt am Reaktorausgang detektiert. In der Meßapparatur sind jedoch Probenaufgabeventil, Reaktor und Detektor über Rohrleitungen miteinander verbunden, welche ein zusätzliches Flüssigkeitsvolumen beinhalten.

Liegt eine Propfenströmung vor, führen die zusätzlichen Volumina nur zu einer zeitlichen Verschiebung der Detektorantworten (Totzeiten). Dann genügt eine Bestimmung dieser Volumina, um die Verschiebung der Meßsignale berücksichtigen zu können. Zu diesem

Zweck wurde der Reaktor aus der Apparatur entfernt und durch ein nahezu totvolumenfreies Verbindungsstück ersetzt. Durch Aufgabe einer kleinen Probemenge kann das Totvolumen der Rohrleitungen bestimmt werden:

$$V_{\text{tot}} = t_{\text{tot}} \cdot \dot{V} \quad (6.2)$$

Das Totvolumen wird bei der Auswertung der Impulsantworten benötigt, um die zeitliche Verschiebung des Detektorsignals bei unterschiedlichen Volumenströmen berechnen zu können.

### 7.2.3 Bestimmung der Porosität

Die Bestimmung der Porosität erfolgte mit Dextranblau, einer Substanz, welche aufgrund ihrer Molekülgröße nicht in die Poren vordringen kann. Somit wird bei dieser Messung nur das Zwischenkornvolumen der Fluidphase erfaßt. Aus der Verweilzeit von Dextranblau kann über den Volumenstrom das Flüssigvolumen der Bulkphase im Reaktor ermittelt werden. Dabei gilt:

$$V_{\text{fl}} = t \cdot \dot{V} \quad (6.3)$$

Die Porosität ist nach Gleichung 3.5 definiert als auf das Gesamtvolumen bezogene Flüssigkeitsvolumen. Das Gesamtvolumen ist aus den geometrischen Daten des leeren Reaktors zugänglich. Die Porosität ist ein wichtiges Maß für den Katalysatoranteil im Reaktor und geht als solches in die Auswertung mit ein. Zusätzlich liefern die mit Dextranblau durchgeführten Messungen Informationen über die hydrodynamische Verweilzeit in Abhängigkeit vom Volumenstrom. Diese Verweilzeiten entsprechen den Retentionszeiten einer nichtadsorbierten Komponente.

## 7.2.4 Verweilzeituntersuchungen und Bestimmung der Bodenzahl

Zur Quantifizierung der Rückvermischung und damit der Nichtidealitäten hinsichtlich des Rückvermischungsverhaltens des IRC-Reaktors wurden Impulsexperimente ohne Reaktion durchgeführt. Die Auswertung der erhaltenen Impulsantworten erfolgte mit der Momentenmethode (*Kubin (1965), Ramachandran und Smith (1978)*). Die entsprechenden Gleichungen sind in Kapitel 4 aufgeführt (Gleichungen 4.3 bis 4.9). Die Bodenzahl berechnet sich aus dem normierten 1. Anfangsmoment  $\tau_i$  und dem normierten 2. Zentralmoment  $\sigma_i^2$  nach Gleichung 4.7. Die auf diese Art und Weise in Abhängigkeit vom Volumenstrom erhaltenen Bodenzahlen wurden schließlich mit Hilfe der Van-Deemter-Gleichung (*Van Deemter et al. 1956*) wiedergegeben.

## 7.2.5 Bestimmung der chemischen Gleichgewichtskonstanten

Die Startkonzentrationen für die Meßreihen mit Methylformiat-Vorbeladung wurden eingestellt, indem der Reaktorkreislauf mit Methylformiat-Wasser-Gemischen bekannter Konzentrationen gespült wurde. Die das Reaktorsystem verlassende Lösung wurde zunächst in den Auffangbehälter geleitet. Nachdem das gesamte System mit der Lösung gefüllt war, wurde der Reaktorkreislauf geschlossen und die Lösung über den Pufferbehälter so lange im Kreislauf gepumpt, bis keine Änderung des RI-Detektorsignals mehr feststellbar war. Anschließend wurde dem Reaktorkreislauf eine Probe entnommen, welche gaschromatographisch auf die Gehalte an den Einzelsubstanzen analysiert wurde. Die erhaltenen Werte wurden einerseits als Anfangskonzentrationen für die instationären Kinetikmessungen verwendet und gleichzeitig zur Bestimmung der chemischen Gleichgewichtskonstante genutzt.

## 7.3 Vorversuche im Reaktionskalorimeter

### 7.3.1 Bestimmung der Porosität

Der Katalysator kam im Fall des Reaktionskalorimeters in suspensierter Form zum Einsatz. Durch den Rührer wurde eine nahezu ideale Durchmischung des Katalysators mit der fluiden Phase erzielt. Das Durchmischungsverhalten des Reaktors in Abhängigkeit von der Rührerdrehzahl wurde durch Messungen überprüft. Die Menge des zugegebenen Katalysators wurde über die Einwaage bestimmt. Über die Dichte des Katalysators in gequollener Form und das Volumen der Reaktionsmischung ist auch für den Reaktionskalorimeter eine Porosität abschätzbar.

### 7.3.2 Bestimmung der chemischen Gleichgewichtskonstanten

Nach dem Abklingen der chemischen Reaktion wird auch in den Batch-Versuchen das chemische Gleichgewicht erreicht. Erkennbar ist dieser Zustand daran, daß der Wärmestrom durch die Reaktion vollständig abgeklungen ist. Zu diesem Zeitpunkt wurden dem Reaktor Substanzproben entnommen und gaschromatographisch auf die Gehalte der einzelnen Substanzen analysiert. Die erhaltenen Konzentrationen wurden zur Berechnung der chemischen Gleichgewichtskonstanten verwendet.

## 7.4 Impulsversuche im IRC-Reaktor

Als Hauptteil der Arbeit soll die Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter sowie der Verteilungsgleichgewichtparameter durch Auswertung dynamischer Versuche im IRC-Reaktor erfolgen. Dazu wird der Reaktorkreislauf mit einer Startlösung bekannter Konzentration gefüllt. Diese wird solange im Kreislauf gefahren, bis sich hinsichtlich der chemischen Reaktion sowie der Verteilung zwischen den Phasen die thermodynamischen Gleichgewichte eingestellt haben. Die Einstellung dieses stationären Endzustandes kann über das Signal des RI-Detektors verfolgt werden. Als Lösungsmittel kommt in allen Fällen Wasser zum Einsatz.

Die Reaktion kann, da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, sowohl von Edukt- als auch von Produktseite aus gestartet werden. So wurden als Initiallösungen Methylformiat-Wasser-Gemische als auch Ameisensäure-Wasser-Gemische ausgewählt. Die Störimpulse sind so beschaffen, daß diese die eingestellten Verteilungs- und Reaktionsgleichgewichte stören bzw. die Reaktion durch Zuführung des zweiten benötigten Reaktionspartners erst starten. Zusätzlich wurden Messungen von *Falk* (2003) im unvorbeladenen Festbett zur Bestimmung der Verteilungsgleichgewichtsparameter als Startwerte mit herangezogen.

Bei Verwendung von Ameisensäure-Wasser-Gemischen zur Vorbeladung wird der Reaktorkreislauf mit den Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen gefüllt und die Einstellung der Verteilungsgleichgewichte abgewartet. Die Veresterungsreaktion wird dann durch die Aufgabe von Impulsen aus Methanol-Wasser-Gemischen gestartet. Die Startkonzentrationen, Volumenströme sowie die Temperatur bei den isothermen Experimenten dieser Versuche zeigt Tabelle 7.3.

Tabelle 7.3: Versuchsplan für die Veresterung im IRC-Reaktor

|   |  |
|---|--|
| Anfangskonzentration Ameisensäure [mol/l] | 0 / 0,3 / 0,6 / 0,9 /<br>1,2 / 1,5 / 1,8 |
| Volumenstrom [ml/min]                     | 0,3 / 2,0 / 6,0                          |
| Impuls                                    | Methanol-Wasser-Gemisch,<br>3 mol/l      |
| Temperatur [°C]                           | 25                                       |

Bei Verwendung von Methylformiat-Wasser-Gemischen als Startlösungen hingegen werden nach Einstellung der Gleichgewichte im Kreislauf zunächst Proben aus der Flüssigphase entnommen und auf deren Zusammensetzung hin analysiert. Die erhaltenen Konzentrationen sind einerseits die Anfangskonzentrationen der Impulsexperimente, andererseits werden sie zur Berechnung der chemischen Gleichgewichtskonstante verwendet. Zur Durchführung der dynamischen Experimente wird die Hydrolysereaktion durch Aufgabe von Wasser-Impulsen auf den Reaktoreingang gestartet. Tabelle 7.4 zeigt die Bedingungen dieser Versuchsreihe.

Tabelle 7.4: Versuchsplan für die Hydrolyse im IRC-Reaktor

|  |                             |
|--|-----------------------------|
| Startkonzentration Methylformiat [mol/l] | 0,5 / 1,0 / 1,5 / 2,0 / 2,5 |
| Volumenstrom [ml/min]                    | 0,3 / 2,0 / 4,0 / 6,0       |
| Impuls                                   | Wasser,<br>55 mol/l         |
| Temperatur [°C]                          | 25                          |

## 7.5 Batch-Versuche im Reaktionskalorimeter

Zur Durchführung der Batch-Versuche werden im Reaktionskalorimeter Wasser und Katalysator vorgelegt und auf Versuchstemperatur gebracht. Anschließend erfolgt der Start der Hydrolyse-Reaktion durch Zudosierung einer definierten Menge an Methylformiat. Um eine Beeinflussung des Meßsignals durch die während der Dosierung von Methylformiat auftretenden Mischungswärmen zu vermeiden, werden nach Abschluß der Dosierung und Abklingen der Mischungseffekte Proben aus dem Reaktionsgemisch gezogen und gaschromatographisch auf die Zusammensetzungen untersucht. Die ermittelten Zusammensetzungen werden als Initialkonzentrationen für die Batch-Auswertungen betrachtet. Nach Abschluß der Reaktion, erkennbar am Abklingen des Wärmestrom-Signals werden dem Reaktionsgemisch erneut Proben entnommen, welche den Reaktions-Endpunkt charakterisieren und zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten genutzt werden. Derartige Messungen werden mit unterschiedlichen Anfangsmengen an Methylformiat sowie bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die Messungen selbst werden jedoch isotherm durchgeführt. Die jeweils vorzulegende Wassermenge liegt bei 1 Liter. Tabelle 7.5 zeigt die verwendeten Startmengen an Methylformiat sowie die Temperaturen.

Tabelle 7.5: Versuchsplan für Batch-Versuche im Reaktionskalorimeter

|  |                       |
|--|-----------------------|
| Startkonzentration Methylformiat [mol/l] | 2,5 / 3,2 / 3,8 / 4,4 |
| Startmenge Methylformiat [g]             | 180 / 240 / 300 / 360 |
| Temperatur [°C]                          | 15 / 20 / 25          |

Im folgenden Kapitel sollen nun die Ergebnisse der in den Vorversuchen bestimmten Parameter für den IRC-Reaktor und das Reaktionskalorimeter vorgestellt werden. Diese Parameter gehen dann in Kapitel 9 in die detaillierte Auswertung der Detektorantwortkurven von IRC-Reaktor und Reaktionskalorimeter zur Ermittlung der reaktionskinetischen Parameter und der Verteilungsgleichgewichtparameter ein.

# Kapitel 8

## Meßergebnisse und Bestimmung ausgewählter Modellparameter

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus den Vorversuchen zur Ermittlung von Parametern wie Injektionsvolumina, Totvolumina, Porositäten, Bodenzahlen und chemischen Gleichgewichtskonstanten vorgestellt. Die zur Kalibrierung der Analysengeräte ermittelten Parameter der Kalibrierkurven werden ebenfalls genannt. Die Kalibrierungen und die Ergebnisse der Vorversuche sind die Eingangsparameter für die detaillierte Auswertung der Impulsversuche im IRC-Reaktor sowie der Batch-Versuche im Reaktionskalorimeter im Kapitel 9 zur Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter und der Verteilungsgleichgewichtparameter.

### 8.1 Kalibrierung der Meßgeräte

#### 8.1.1 Kalibrierung der Gaschromatographen

Die Kalibrierung der Gaschromatographen erfolgte durch Injektion von Einzelstoff-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen. Methylformiat, Methanol und Wasser konnten dabei durch lineare Funktionen angenähert werden, für Ameisensäure wurde für den Shimadzu-Gaschromatographen ein quadratischer Ansatz verwendet. Zur Durchführung der Konzentrationsmessungen wurde jeweils ein Probevolumen von 1 µl injiziert. Zur Beschreibung des Zusammenhanges zwischen den Peakflächen und den in der Probe enthaltenen Stoffmengen wurden Funktionen verwendet, welche der allgemeinen Form

$$c_i = a_{i,1} + a_{i,2} \cdot A + a_{i,3} \cdot A^2 \quad (8.1)$$

genügten. Dabei stellen A die Peakfläche in der Einheit mV\*min und  $c_i$  die Konzentration der betreffenden Komponente in der Einheit mol/l dar. Die Kalibrierkurven sind im Anhang wiedergegeben. Tabelle 8.1 zeigt die ermittelten Parameter der Kalibrierkurven für den GC 13 A nach Gleichung 8.1.

Tabelle 8.1: Parameter der Kalibrierkurven für den GC 13 A

| Komponente    | $a_{i,1} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{mV} \cdot \text{min}} \right]$ | $a_{i,2} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{mV} \cdot \text{min}} \right]$ | $a_{i,3} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{mV} \cdot \text{min}} \right]$ |
|---------------|--|--|--|
| Methylformiat | 0  | 0,87688  | 0  |
| Wasser        | 0  | 1,99964  | 0  |
| Ameisensäure  | 0,03396  | 1,65496  | -0,21479   |
| Methanol      | 0  | 1,24276  | 0  |

Bei der Kalibrierung des Gaschromatographen GC 6890 erfolgte ebenfalls die Aufgabe von 1µl Probevolumen, dabei war jedoch zu berücksichtigen, daß durch das gewählte Splitverhältnis (siehe Anhang) nur ein Bruchteil der aufgegebenen Probemenge auf die Kapillarsäule gelangte. Tabelle 8.2 zeigt die für den GC 6890 ermittelten Parameter in Gleichung 8.1

Tabelle 8.2: Parameter der Kalibrierkurven für den GC 6890

| Komponente    | $a_{i,1} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{mV} \cdot \text{min}} \right]$ | $a_{i,2} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{mV} \cdot \text{min}} \right]$ | $a_{i,3} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{mV} \cdot \text{min}} \right]$ |
|---------------|--|--|--|
| Methylformiat | 0  | 0,92280  | 0  |
| Wasser        | 0  | 2,82551  | 0  |
| Ameisensäure  | 0,30049  | 1,68272  | 0  |
| Methanol      | 0  | 1,70264  | 0  |

### 8.1.2 Kalibrierung des RI-Detektors

Zur Kalibrierung des RI-Detektors wurden zunächst Lösungen bekannter Konzentrationen der zu untersuchenden Komponenten hergestellt. Von diesen Lösungen wurde eine so große Probemenge auf den Detektor aufgegeben, daß sich jeweils ein Signalplateau als Detektorantwort ergab. Die erhaltenen Plateaus wurden sodann mit den Konzentrationen der

verwendeten Lösungen korreliert. Die Kalibrierkurven aller Komponenten befinden sich in zusammengefaßter Form im Anhang. Die RI-Kalibrierkurven konnten durch lineare Funktionen der Form

$$c_i = a_i \cdot S \quad (8.2)$$

beschrieben werden, wobei  $c_i$  die Konzentration in mol/l und  $S$  das Detektorsignal in mV darstellen. Tabelle 8.3 zeigt die Parameter der ermittelten Kalibrierfunktionen nach Gleichung 8.2.

Tabelle 8.3: Parameter der RI-Kalibrierkurven

| Komponente    | $a_i \left[ \frac{\text{mol}}{\text{mV} \cdot \text{l}} \right]$ |
|---------------|--|
| Methylformiat | 0,0002746  |
| Ameisensäure  | 0,0002748  |
| Methanol      | 0,0009162  |

## 8.2 Vorversuche im IRC-Reaktor

### 8.2.1 Bestimmung des Probenschleifenvolumens

In Auswertung der Versuche zur Bestimmung des Probenschleifenvolumens wurden verschiedene Peakflächen in Abhängigkeit von der aufgegebenen Stoffmenge erhalten.

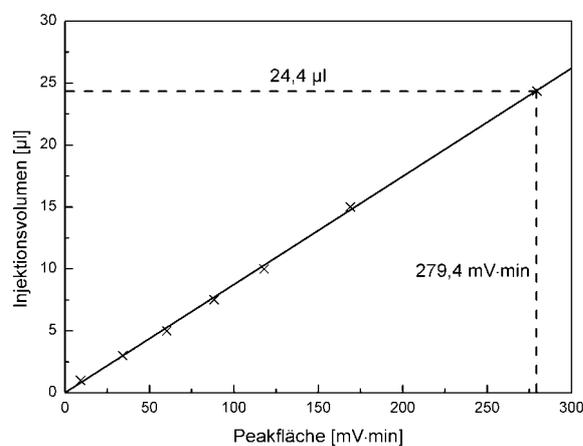


Abbildung 8.1: Bestimmung des Schleifenvolumens

Die erhaltenen Signale wurden, wie in Abbildung 8.1 dargestellt, mit den entsprechenden Volumina korreliert. Das Signal für die vollständig gefüllte Probenschleife ergab ein Volumen von

$$V_{PS} = 24,4 \mu\text{l}. \quad (8.3)$$

## 8.2.2 Bestimmung der Totvolumina

Die Bestimmung der Totvolumina erfolgte bei Volumenströmen von 0,045 ml/min und 0,09 ml/min. Auf den kontinuierlichen Lösungsmittelstrom wurden verdünnte Methanol-Lösungen als Impulse aufgegeben. Aus den Mittelwerten der Laufzeiten dieser Impulse wurden schließlich die Totvolumina berechnet. Als Mittelwert aus den Messungen konnte schließlich

$$V_{\text{tot}} = 0,1008 \text{ ml} \quad (8.4)$$

ermittelt werden.

## 8.2.3 Bestimmung der Porosität

Die Messung der Porosität der verwendeten Katalysatorpackung erfolgte mit Dextranblau, einer nicht-adsorbierten Substanz. Von einer verdünnten Dextranblau-Lösung wurden Impulse auf den Rohrreaktor aufgegeben und die Laufzeit dieser Impulse durch den Reaktor zur Auswertung verwendet. Bei den unterschiedlichen Volumenströmen ergaben sich schließlich folgende in Tabelle 8.4 dargestellte Ergebnisse.

Tabelle 8.4: Bestimmung der Porositäten

| Volumenstrom [ $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$ ] | $\varepsilon$ [-] |
|---|-------------------|
| 0,1   | 0,250             |
| 0,3   | 0,254             |
| 1,0   | 0,245             |
| 6,0   | 0,242             |

Daraus ergibt sich ein Durchschnittswert von

$$\varepsilon = 0,248 \pm 0,0053. \quad (8.5)$$

## 8.2.4 Bestimmung der Bodenzahl

Die Bestimmung der Bodenzahl der Katalysatorpackung in Abhängigkeit vom angelegten Volumenstrom erfolgte mit einer 4%igen Methanol-Wasser-Lösung. Die Bodenzahlen sind generell stoffspezifisch, jedoch hat *Falk* (2003) gezeigt, daß zwischen den Komponenten der Hydrolysereaktion keine wesentlichen Unterschiede bestehen. Die experimentell ermittelten Bodenzahlen zeigt Tabelle 8.5.

Tabelle 8.5: Experimentell ermittelte Bodenzahlen

| Volumenstrom [ $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$ ] | Bodenzahl N |
|---|-------------|
| 0,295   | 1373        |
| 0,49  | 1217        |
| 0,99  | 871         |
| 2,00  | 550         |
| 3,00  | 395         |
| 4,00  | 337         |
| 5,01  | 299         |
| 6,00  | 253         |

Zur Beschreibung der Abhängigkeit der Bodenzahlen von der Strömungsgeschwindigkeit, über Reaktorgeometrie und Porosität fest mit dem Volumenstrom verknüpft, wurde die Van-Deemter-Gleichung (*Van Deemter* et al. 1956) verwendet. Gleichung 8.6 zeigt die Van-Deemter-Gleichung in der verwendeten Form zur Beschreibung der Bodenzahlen in Abhängigkeit vom Volumenstrom im IRC-Reaktor:

$$N = \frac{l^R}{A + B \cdot \frac{\varepsilon \cdot \pi \cdot d_R^2}{\dot{V}} + C \cdot \frac{\dot{V}}{\varepsilon \pi \cdot d_R^2}} \quad (8.6)$$

Nach Gleichung 8.6 erfolgte die Anpassung der Parameter A, B und C an die gemessenen Bodenzahlen, Abbildung 8.2 zeigt die erhaltene Van-Deemter-Kurve.

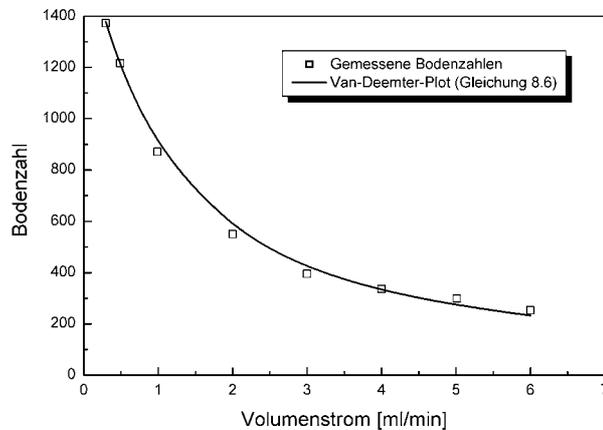


Abbildung 8.2: Beschreibung der Bodenzahlen in Abhängigkeit vom Volumenstrom mit Hilfe eines Van-Deemter-Ansatzes

Die bei der Anpassung erhaltenen Parameter der Van-Deemter-Kurve sowie die Abmessungen des eingesetzten IRC-Reaktors mit der in die Auswertung eingeflossenen Porosität enthält Tabelle 8.6.

Tabelle 8.6: Parameter und Eingangsgrößen der Van-Deemter-Kurve

| Größe                                  | Wert    |
|--|---------|
| A [cm]                                 | 0,0120  |
| B [ $\frac{\text{cm}^2}{\text{min}}$ ] | 0,0025  |
| C [min]                                | 0,00197 |
| $l^R$ [cm]                             | 25      |
| $d^R$ [cm]                             | 0,8     |
| $\varepsilon$ [-]                      | 0,248   |

Parameter A stellt ein Maß für die Packungsgüte dar, Parameter B berücksichtigt Einflüsse der molekularen Diffusion und Parameter C ermöglicht eine Charakterisierung der Stofftransportwiderstände. Mit den ermittelten Parametern der Van-Deemter-Kurve wurde in den Anpassungsrechnungen und den Simulationen das axiale Vermischungsverhalten des Festbettreaktors beschrieben.

## 8.2.5 Bestimmung der chemischen Gleichgewichtskonstanten

Für die Versuche mit einer definierten Methylformiat-Wasser-Mischung als Startlösung unterscheiden sich die Anfangskonzentrationen von den sich im Gleichgewicht im Kreislauf einstellenden Konzentrationen. Tabelle 8.7 zeigt die Startkonzentrationen an Methylformiat und die sich einstellenden Gleichgewichtskonzentrationen. Diese Werte wurden nach Probenahme aus dem Reaktorkreislauf und anschließender Analyse mit dem Gaschromatographen ermittelt. Nach Gleichung 6.17 wurde daraus die angegebene Gleichgewichtskonstante  $K_{eq}^{hom}$  berechnet.

Tabelle 8.7: Ermittlung der Gleichgewichtskonstante  $K_{eq}^{hom}$  der Hydrolysereaktion bei 25 °C (IRC-Reaktor).

| Start-<br>konzentration<br>Methylformiat<br>[ $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ] | Gleichgewichtskonzentrationen $c_i^{GGW}$ [ $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$ ] |        |              |          | $K_{eq}^{hom}$ [-]<br>(Gl. 6.17) |
|---|---|--------|--------------|----------|----------------------------------|
|   | Methylformiat   | Wasser | Ameisensäure | Methanol |                                  |
| 0,516   | 0,020   | 52,475 | 0,446        | 0,398    | 0,169                            |
| 0,994   | 0,029   | 53,111 | 0,584        | 0,546    | 0,207                            |
| 1,297   | 0,070   | 52,502 | 0,822        | 0,821    | 0,184                            |
| 1,628   | 0,183   | 49,833 | 1,344        | 1,327    | 0,196                            |
| 1,977   | 0,282   | 48,741 | 1,590        | 1,600    | 0,185                            |
| 2,494   | 0,435   | 46,973 | 1,913        | 1,963    | 0,184                            |
| Mittelwert $K_{eq}^{hom} = 0,188 \pm 0,0129$                                  |   |        |              |          |                                  |

Die bei den unterschiedlichen Anfangskonzentrationen ermittelten Werte stimmen untereinander recht gut überein, eine Abhängigkeit von den Anfangskonzentrationen ist nicht erkennbar. Aus allen Messungen wurde schließlich der arithmetische Mittelwert gebildet. Die ermittelte Gleichgewichtskonstante zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem überwiegenden Teil der Literaturdaten der im Kapitel 5 genannten Veröffentlichungen (Tabelle 5.5).

## 8.3 Vorversuche im Reaktionskalorimeter

### 8.3.1 Bestimmung der Porosität

Für die Kalorimeterversuche wurde der Katalysator in suspendierter Form verwendet. Eingesetzt wurden 46,27 ml Katalysator, während das Flüssigkeitsvolumen bei den Batch-Versuchen bei allen Versuchen bei einem Liter lag. Somit ergibt sich für die Kalorimeterversuche im Vergleich zu den Festbettversuchen eine hohe Porosität von

$$\varepsilon = \frac{V_{fl}}{V} = \frac{1,0 \text{ l}}{1,04627 \text{ l}} = 0,956. \quad (8.7)$$

### 8.3.2 Bestimmung der chemischen Gleichgewichtskonstanten

Die Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten erfolgte durch Entnahme einer Substanzprobe der Reaktionsmischung bei eingestelltem Gleichgewichtszustand und anschließende Analyse im Gaschromatographen. Im Gegensatz zu den Rohrreaktor-Versuchen wurde die Probe nach Abschluß der kinetischen Messung entnommen. Das Erreichen des Gleichgewichtszustandes konnte über das abklingende Wärmesignal detektiert werden. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten  $K_{eq}^{hom}$  aus den Konzentrationen erfolgte auch hier nach Gleichung (6.17). Tabelle 8.8 zeigt die gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen der beteiligten Reaktionspartner sowie die daraus ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen.

Tabelle 8.8: Ermittlung der Gleichgewichtskonstante  $K_{eq}^{hom}$  der Hydrolysereaktion (Kalorimeter).

| Temperatur [°C] | MF-Einsatz [g] | Startkonz. MF [mol/l] | $C_{MF}^{GGW}$ [mol/l] | $C_{H_2O}^{GGW}$ [mol/l] | $C_{AS/ME}^{GGW}$ [mol/l] | $K_{eq}^{hom}$ [-]<br>(Gl. 6.17) |
|-----------------|----------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------------|
| 15              | 180            | 2,529                 | 0,480                  | 44,775                   | 2,050                     | 0,196                            |
|                 | 240            | 3,206                 | 0,723                  | 42,040                   | 2,483                     | 0,203                            |
|                 | 300            | 3,820                 | 0,985                  | 39,602                   | 2,835                     | 0,206                            |
|                 | 360            | 4,377                 | 1,314                  | 37,480                   | 3,064                     | 0,191                            |
| 20              | 180            | 2,522                 | 0,490                  | 44,695                   | 2,033                     | 0,189                            |
|                 | 240            | 3,199                 | 0,769                  | 41,983                   | 2,429                     | 0,183                            |
|                 | 300            | 3,809                 | 1,020                  | 39,531                   | 2,790                     | 0,193                            |
|                 | 360            | 4,359                 | 1,279                  | 37,360                   | 3,079                     | 0,198                            |
| 25              | 180            | 2,518                 | 0,484                  | 44,581                   | 2,034                     | 0,192                            |
|                 | 240            | 3,190                 | 0,717                  | 41,823                   | 2,472                     | 0,204                            |
|                 | 300            | 3,798                 | 0,999                  | 39,396                   | 2,799                     | 0,199                            |
|                 | 360            | 4,349                 | 1,264                  | 37,210                   | 3,084                     | 0,202                            |

Die Messungen liefern über den untersuchten Temperaturbereich verhältnismäßig konstante Werte. Eine deutliche Tendenz, welche die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante vermittelt, wird nicht sichtbar. Es wird eine gute Übereinstimmung mit den im IRC-Reaktor ermittelten Werten sowie den Literaturdaten erzielt. Tabelle 8.9 zeigt die arithmetisch gemittelten Gleichgewichtskonstanten bei den unterschiedlichen Temperaturen.

Tabelle 8.9: Aus den Kalorimeterversuchen ermittelte Gleichgewichtskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur

| Temperatur [°C] | Gleichgewichtskonstante $K_{eq}^{hom}$ [-] |
|-----------------|--|
| 15              | $0,199 \pm 0,0068$                         |
| 20              | $0,191 \pm 0,0063$                         |
| 25              | $0,199 \pm 0,0053$                         |

## 8.4 Impulsversuche im IRC-Reaktor

### 8.4.1 Messungen ohne Vorbeladung des Festbettes

Zur Bestimmung der Verteilungsgleichgewichtsparemeter von Methylformiat, Ameisensäure und Methanol wurden bereits von *Falk* (2003) Impulsversuche im unvorbeladenen Festbett durchgeführt. *Falk* verwendete dazu einen Reaktor vom IRV-Typ. Die Ermittlung erfolgte durch Aufgabe von Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen auf das Festbett und die Detektion der resultierenden Antwortkurven am Festbettausgang. Die Messungen wurden gezielt mit verhältnismäßig kurzen Verweilzeiten durchgeführt, um im Fall der Impulsversuche mit Methylformiat noch deutliche Mengen des nicht umgesetzten Ausgangsstoffes detektieren zu können. Messungen mit großen Verweilzeiten führen zu einem vollständigen Umsatz des aufgegebenen Methylformiates und machen so eine Bestimmung der entsprechenden Parameter für Methylformiat unmöglich.

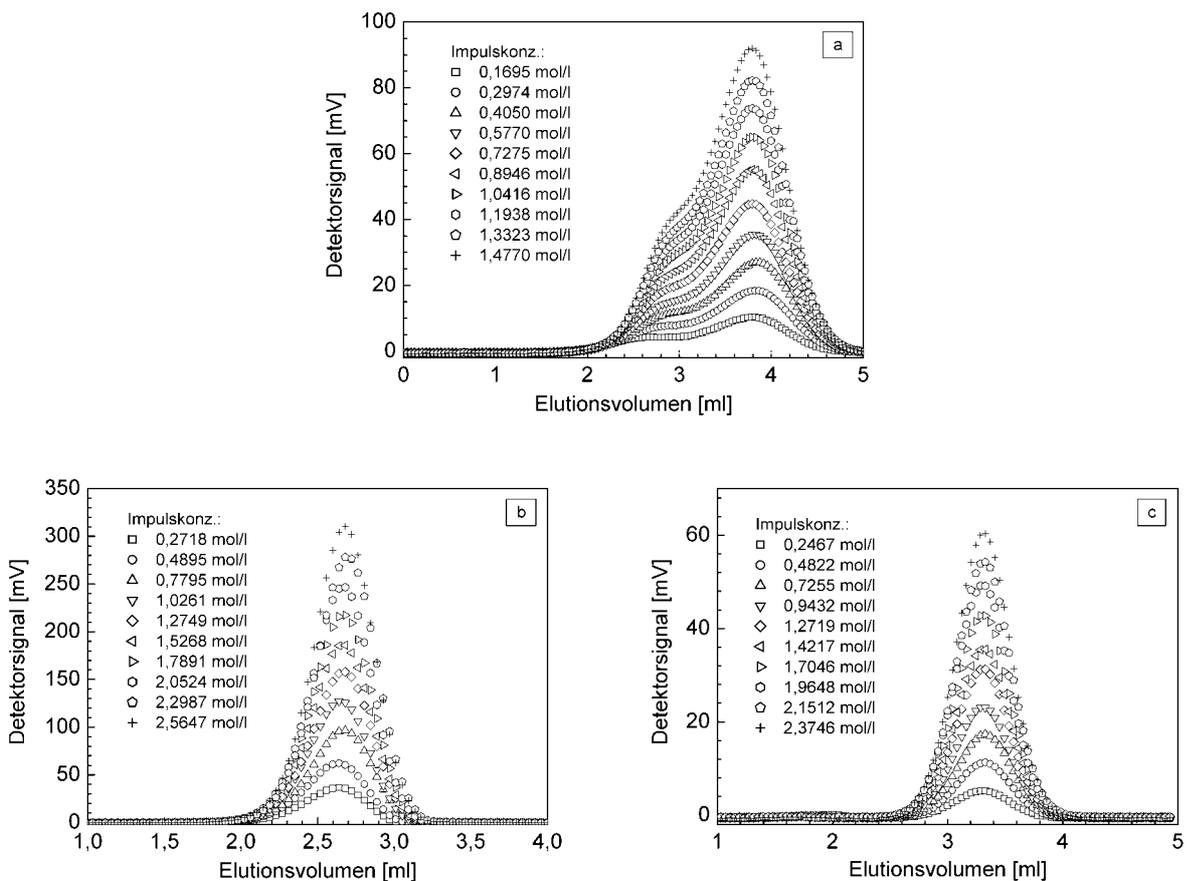


Abbildung 8.3: Messungen von *Falk* (2003) in einer Säule mit den Abmessungen 250mm x 4,6mm. Detektorsignale für Methylformiat (a), Ameisensäure (b) und Methanol (c) bei einem Volumenström von 2,5 ml/min. Impulsvolumen 20 µl. Variiert wurden bei den Versuchen jeweils die Impulskonzentrationen.

### 8.4.2 Vorbeladung des Festbettes mit Ameisensäure – Veresterung

Bei den Versuchen zur Veresterung im IRC-Reaktor wurde der Reaktorkreislauf mit Ameisensäure-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen vorbeladen. Nach Einstellung der Verteilungsgleichgewichte wurden auf den Reaktoreingang Impulse einer Methanol-Lösung aufgegeben und somit die eingestellten Gleichgewichte gestört und die chemische Reaktion gestartet. Diese Vorgehensweise wurde bei verschiedenen Volumenströmen und somit unterschiedlichen hydrodynamischen Verweilzeiten wiederholt. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen zeigt Abbildung 8.4.

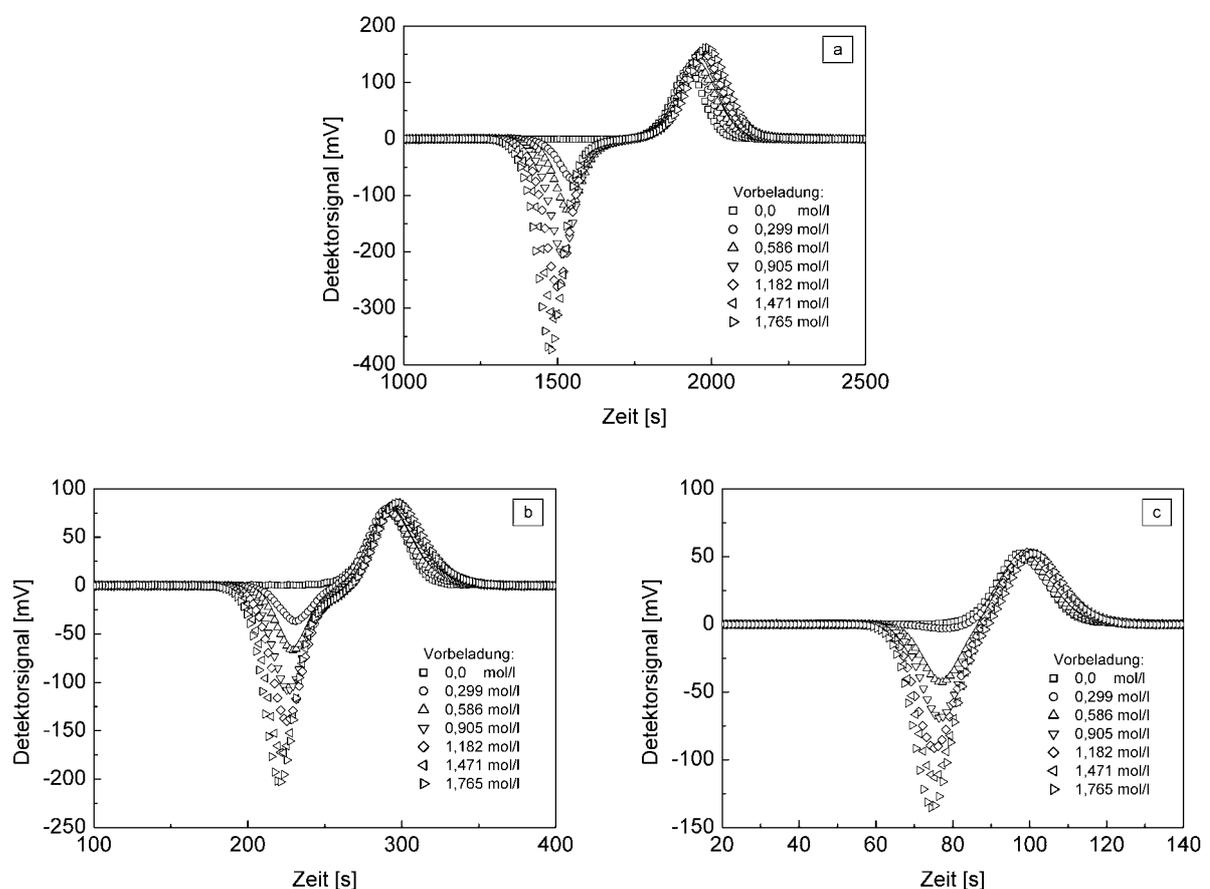


Abbildung 8.4: Meßergebnisse der Versuche zur Veresterung im IRC-Reaktor. Vorbeladung des Festbettes mit Ameisensäure unterschiedlicher Konzentrationen. Aufgabe von Methanol/Wasser-Impulsen bei unterschiedlichen Volumenströmen: a) 0,296-0,300 ml/min b) 2,00-2,02 ml/min c) 5,92-5,96 ml/min.

Die Messungen zeigen zunächst erwartungsgemäß zu höheren Vorbeladungskonzentrationen hin eine Verstärkung des negativen Signals in der Meßkurve. Dieser Effekt ist auf das Fehlen von Ameisensäure während der Aufgabe des Störimpulses zurückzuführen. Bei höheren Vorbeladungskonzentrationen verschiebt sich dieses Signal zu kleineren Retentionszeiten hin. Diese Verschiebung kann durch Nichtlinearitäten der Verteilungsgleichgewichte und durch den Einfluß der chemischen Reaktion verursacht werden. Am deutlichsten wird der Effekt bei einem Volumenstrom von 0,3 ml/min.

Gleichzeitig verstärkt sich das positive Signal zu höheren Vorbeladungen hin, ebenfalls am deutlichsten erkennbar bei einem Volumenstrom von 0,3 ml/min. Da dieses Signal auch im Fall des Fehlens von Ameisensäure auftritt (Vorbeladung an Ameisensäure 0 mol/l), ist dieser Peak primär Methanol zuzuordnen. Dieses Signal verschiebt sich bei höheren Vorbeladungen zu längeren Retentionszeiten hin. Dieses Verhalten könnte ebenfalls durch Nichtlinearitäten der Verteilungsgleichgewichte bedingt sein (sog. Anti-Langmuir-Verhalten), möglich ist jedoch auch eine Beeinflussung durch die Überlagerung mit dem Methylformiat-Signal. Je höher die Vorbeladung an Ameisensäure ist, um so höher werden auch die konzentrationsbedingten Triebkräfte für die Reaktion, verbunden mit einer erhöhten Menge an Methylformiat im Meßsignal.

Prinzipiell zeigt sich, daß die dargestellten Effekte am deutlichsten bei niedrigen Volumenströmen bzw. langen Verweilzeiten im Reaktor sind, verbunden mit niedriger Dispersion bzw. hohen Bodenzahlen. Ansätze für eine detailliertere Beschreibung der Zusammenhänge kann erst die im Kapitel 9 beschriebene Parameterschätzung mit einer anschließenden Berechnung der Einzelstoff-Signale erbringen.

### **8.4.3 Vorbeladung des Festbettes mit Methylformiat, Ameisensäure und Methanol – Hydrolyse**

Im Fall der Versuche zu Hydrolyse wurde der Reaktorkreislauf mit Methylformiat-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen befüllt. Da es sich bei den Methylformiat-Wasser-Gemischen um reaktive Systeme handelt, startete die Reaktion sofort bei Kontakt mit dem Katalysator. Ferner wurden die verwendeten Lösungen erst kurz vor dem Versuch hergestellt, da bereits die durch die Autoprotolyse des Wasser gebildeten Protonen genügen, um die Reaktion zu starten. Die Methylformiat-Lösungen wurden so lange im Kreislauf gefahren, bis sich das chemische Gleichgewicht als auch die Verteilungsgleichgewichte eingestellt hatten. In diesem Gleichgewichtszustand ist der Katalysator mit Methylformiat, Ameisensäure und Methanol entsprechend den Gleichgewichtskonzentrationen vorbeladen. Das Erreichen des Endpunktes konnte über das Detektorsignal überwacht werden. Anschließend wurden die Gleichgewichte durch Aufgabe eines Impulses von reinem Wasser gestört. Derartige Versuche wurden für alle Konzentrationen und Volumenströme entsprechend dem Versuchsplan durchgeführt. Die erhaltenen Meßkurven zeigt Abbildung 8.5.

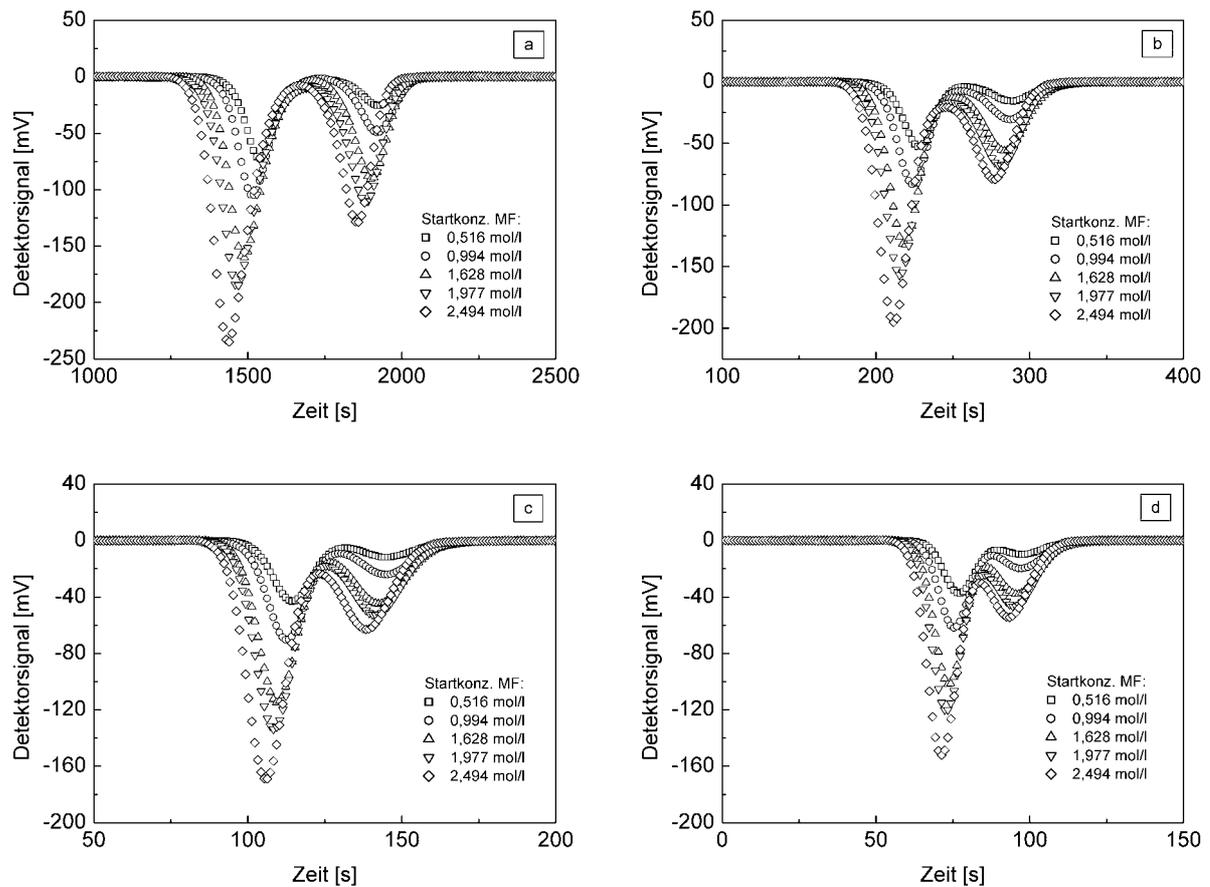


Abbildung 8.5: Meßergebnisse der Versuche zur Hydrolyse im IRC-Reaktor. Vorbeladung des Festbettes mit Methylformiat, Ameisensäure und Methanol unterschiedlicher Konzentrationen. Aufgabe von Wasser-Impulsen bei unterschiedlichen Volumenströmen: a) 0,281-0,300 ml/min b) 2,00-2,02 ml/min c) 4,02 ml/min d) 5,98-6,00 ml/min.

Die Messungen zeigen in Analogie zur Veresterung, ebenfalls zu höheren Vorbeladungskonzentrationen hin, eine Verstärkung der negativen Signale der Meßkurve. Die in den Abbildungen 8.4 und 8.5 dargestellten Meßreihen bilden die Basis für die weitere Auswertung im Kapitel 9, in deren Verlauf Verteilungsgleichgewichtsparameter und reaktionskinetische Parameter bestimmt werden sollen.

## 8.5 Batch-Versuche im Reaktionskalorimeter

Die Messungen als Basis zur Parameterschätzung im Reaktionskalorimeter erfolgten bei unterschiedlichen Temperaturen. Es wurden jeweils Wasser und Katalysator im Reaktor vorgelegt und die Reaktion durch Zugabe von Methylformiat gestartet. Nach Beendigung der Methylformiat-Dosierung und dem Abklingen der Mischungswärme-Effekte wurde dem

Reaktor eine Substanzprobe entnommen und diese mit dem GC auf die Zusammensetzung hin untersucht. Der Zeitpunkt der Probenahme entspricht dabei dem Startpunkt der kinetischen Messung. Abbildung 8.6 zeigt die erhaltenen Meßkurven.

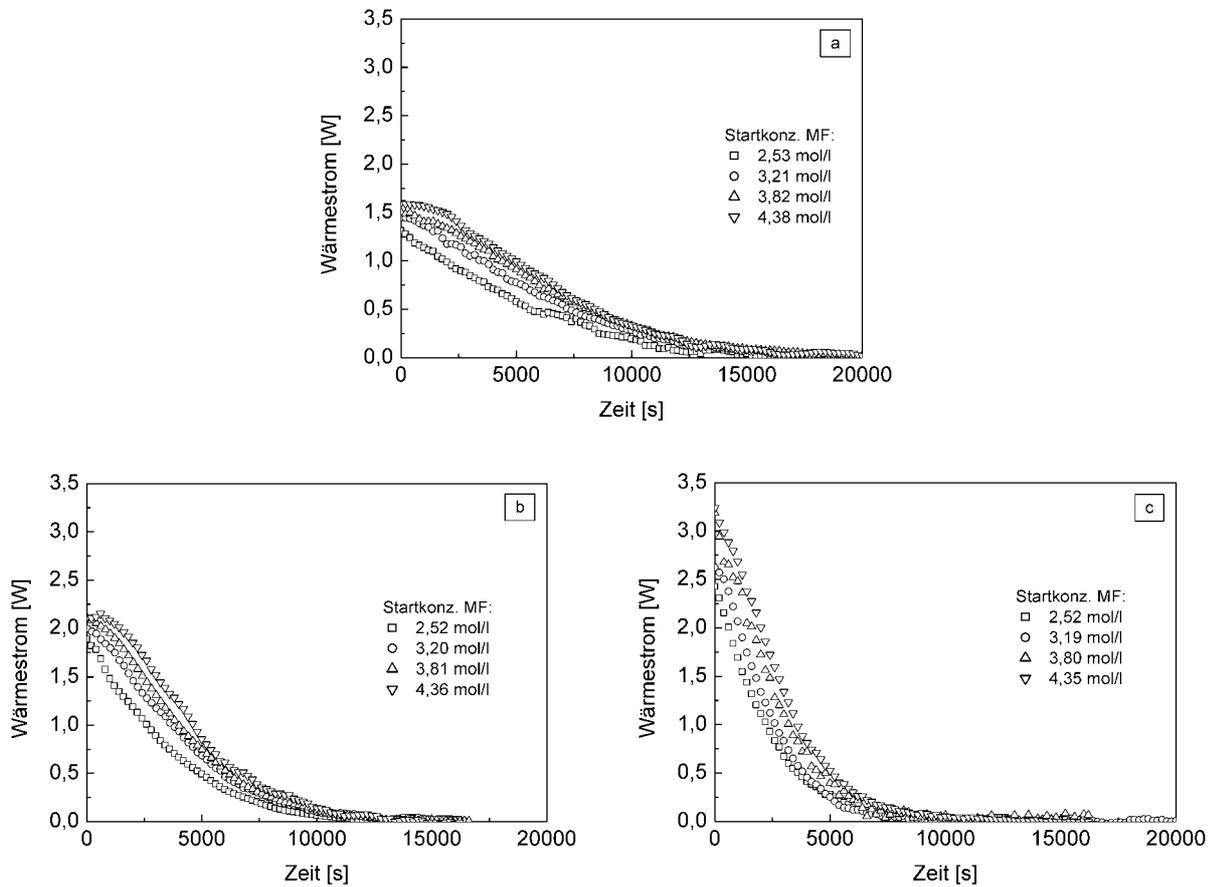


Abbildung 8.6: Meßergebnisse der Versuche zur Hydrolyse im Reaktionskalorimeter. Variiert wurden die Startkonzentrationen an Methylformiat bei unterschiedlichen Temperaturen: a) 15 °C b) 20 °C c) 25 °C.

Nach dem vollständigen Abklingen des Wärmesignals wurde dem Substanzgemisch erneut eine Probe entnommen und im GC die Zusammensetzung analysiert. Die erhaltenen Konzentrationen charakterisieren den Endzustand der Wärmestrom-Messung und wurden gleichzeitig zur Berechnung der chemischen Gleichgewichtskonstante verwendet (siehe Abschnitt 8.3.2).

Im folgenden Kapitel nun sollen die vorgestellten Meßergebnisse zusammen mit den bereits ermittelten Parametern detailliert analysiert werden, um Verteilungsgleichgewichtsparameter und reaktionskinetische Parameter durch Anpassung der Modellvorhersagen an die Meßdaten zu gewinnen.

## Kapitel 9

# Ermittlung von thermodynamischen und reaktionskinetischen Parametern der Methylformiat-Hydrolyse

Die im Kapitel 8 vorgestellten Meßergebnisse bilden die Basis zur Bestimmung von thermodynamischen und kinetischen Parametern der Hydrolyse von Methylformiat. Ermittelt werden sollen einerseits Parameter zur Beschreibung von Verteilungsgleichgewichten zwischen fester und fluider Phase für die Komponenten Methylformiat, Ameisensäure und Methanol. Weiterhin sind reaktionskinetische Parameter der homogen und heterogen katalysierten Hydrolysereaktion zu bestimmen. Zur Beschreibung der Verteilungsgleichgewichte und der Kinetik der chemischen Reaktion kommen dabei unterschiedliche Modelle zum Einsatz. Für die Parameterbestimmung werden neben den Impulsversuchen im IRC-Reaktor auch die im Reaktionskalorimeter durchgeführten Versuche herangezogen. Die Auswertung erfolgt durch Anpassung von simulierten an die gemessenen Antwortfunktionen der beiden Reaktortypen. Eingesetzt wurde für die Anpassung das im Kapitel 3 dargestellte pseudohomogene Modell eines Festbettreaktors (Gleichung 3.12 mit den Gleichungen 6.30 und 6.37).

Die Meßergebnisse aus dem IRC-Reaktor sollen auf unterschiedliche Art und Weise ausgewertet werden. Zunächst erfolgt die Anpassung aller gesuchten Parameter in einem Anpassungsschritt je durchgeführter Messung. Demgegenüber kommt alternativ eine sukzessive Anpassungsmethodik zur Anwendung, wobei nur ausgewählte Parameter variiert werden, während die übrigen zu bestimmenden Parameter zunächst auf bekannten Startwerten fixiert sind. In einem zweiten Anpassungsschritt werden dann die zuvor festgehaltenen Parameter angepaßt. Durch die Auswertung der Messungen mit dem Reaktionskalorimeter und Vergleich mit den Ergebnissen des IRC-Reaktors soll eine

kritische Bewertung der ermittelten Werte erfolgen. Darüber hinaus werden mit dem Reaktionskalorimeter zusätzliche, aus den Festbettreaktorversuchen nicht zugängliche Parameter ermittelt. Aus allen durchgeführten Anpassungen wird schließlich ein Parametersatz identifiziert, der zur weiterführenden Optimierung von chromatographischen Reaktoren für die Hydrolyse von Methylformiat zur Verfügung steht.

## 9.1 Numerische Grundlagen der Parameterschätzung

Die Auswertung der Impulsantwortkurven zur Bestimmung der Verteilungsgleichgewichtsparameter und der reaktionskinetischen Parameter erfolgte in der vorliegenden Arbeit durch numerische Anpassung der Modellvorhersagen an die ermittelten Meßkurven. Zur Parameterschätzung wurde wiederum die Software PRESTO™ eingesetzt. Die in PRESTO verwendeten Routinen wurden von *Wulkow* (2002) beschrieben. Die Software verfügt über einen integrierten Gauß-Newton-Algorithmus zur Kurvenanpassung. Beim Gauß-Newton-Verfahren erfolgt in mehreren Iterationen die Minimierung einer Zielfunktion  $f(y, p)$  in Abhängigkeit von den gesuchten Parametern. Dabei sind  $y$  ein Vektor von Zustandsvariablen und  $p$  ein Vektor von Parametern. Bei  $i = 1 \dots N_D$  Datenpunkten ergibt sich die Summe der quadrierten Abweichungen  $SS_E$  zwischen den zu bestimmten Zeiten  $t_i$  gemessenen Datenpunkten  $m_i$  und den mit dem Modell simulierten Datenpunkten  $s_i$  zu

$$f(y, p) = SS_E = \sum_{i=1}^{N_D} \left( \frac{1}{\omega_i} (m_i - s_i) \right)^2 \quad (9.1)$$

Dieses ist die zu minimierende Zielfunktion. Bei den gemessenen Datenpunkten handelt es sich im Fall des Festbettreaktors um das zeitabhängige Signal des RI-Detektors bzw. beim Reaktionskalorimeter um das Wärmestromsignal, welches ebenfalls zeitlich veränderlich ist. Zur Parameterschätzung wird die in Gleichung 9.1 enthaltene Fehlergleichung durch eine linearisierte Fehlergleichung mit Korrekturvektor ersetzt. Der Korrekturvektor als Lösung dieses linearisierten Fehlergleichungssystems führt in Abhängigkeit von den gewählten Startwerten zu verbesserten Näherungen für die gesuchten Parameter. Da es sich hierbei um ein lokal konvergentes Verfahren handelt, müssen also ausreichend gute Startwerte für die zu bestimmenden Parameter vorhanden sein, um ein sinnvolles Anpassungsergebnis zu erhalten. In den linearisierten Fehlergleichungen wird die Jacobi-Matrix  $F(p)$  verwendet, welche die Ableitung der Modellgleichungen nach den einzelnen Parametern enthält:

$$F(p) = \frac{\partial}{\partial p_k} f(p) \quad (9.2)$$

Die Summe  $SS_E$  ist ein Maß für die nicht durch das Modell beschreibbare Varianz (Modellabweichung). Aus  $SS_E$  lassen sich mehrere Werte zur Beurteilung der Güte der Anpassung ableiten. So zum einen das dimensionslose Residuum  $r_{rel}$ :

$$r_{rel} = \sqrt{\frac{SS_E}{N_D}} \quad (9.3)$$

Das Residuum beschreibt die durchschnittliche relative Abweichung zwischen simuliertem und gemessenem Wert pro Datenpunkt. Der Standardfehler der einzelnen Parameter  $p$  berechnet sich mit  $Z$  als der Anzahl der freien Parameter aus den Gleichungen 9.1 und 9.2 zu

$$S_p = \sqrt{\frac{\frac{SS_E}{N_D - Z}}{F^T(p) F(p)}} \quad (9.4)$$

Durch Auswertung mehrerer Messungen werden Einzelwerte für die gesuchten Parameter erhalten. Das Endergebnis kann dann als arithmetisches Mittel aus den Werten der Einzelmessungen  $z_e = 1 \dots ZE$  angegeben werden:

$$\bar{p}_k = \frac{1}{ZE} \sum_{z_e=1}^{ZE} p_{k, z_e} \quad (9.5)$$

Mit der Abweichung zwischen Einzelergebnis und dem Mittelwert, dem scheinbaren Fehler, berechnet sich der mittlere quadratische Fehler der Einzelmessung bzw. die Standardabweichung zu

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{z_e=1}^{ZE} (p_{k, z_e} - \bar{p}_k)^2}{ZE - 1}} \quad (9.6)$$

## 9.2 Auswertung von Messungen mit dem IRC-Reaktor – Veresterung und Hydrolyse

Die im Kapitel 8 gezeigten Meßergebnisse aus dem IRC-Reaktor sollen im folgenden eingesetzt werden, um in einer einzelnen Kurvenanpassung je Messung gleichzeitig Verteilungsgleichgewichtparameter und reaktionskinetische Parameter zu ermitteln. Zunächst wurden ausgewählte Messungen für diese Auswertung herangezogen, um die Eignung dieser Auswertemethodik zur Bestimmung der gesuchten Parameter zu überprüfen. Konkret sind dabei die Henry-Konstanten der Reaktionspartner Methylformiat, Ameisensäure und Methanol ( $K_{MF}$ ,  $K_{AS}$  und  $K_{ME}$ ) sowie die Geschwindigkeitskonstante der heterogen katalysierten Hydrolysereaktion  $k_{Hin}^{het}$  zu bestimmen. Gegebenenfalls auftretende Nichtlinearitäten der Verteilungsgleichgewichte können durch die Parameter  $b_{MF}$ ,  $b_{AS}$  und  $b_{ME}$  beschrieben werden. Die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstante der homogen katalysierten Hinreaktion  $k_{Hin}^{hom}$  soll anschließend im Reaktionskalorimeter erfolgen, da die Phasenverhältnisse im verwendeten Festbettreakortyp aufgrund der Dominanz der heterogen katalysierten Reaktion keine zuverlässige Bestimmung dieses Parameters zulassen (Falk 2003). Die Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktionen ergeben sich über die im vorherigen Kapitel bestimmten Gleichgewichtskonstanten der chemischen Reaktion. Abbildung 9.1 zeigt die Ergebnisse der Anpassungen für ausgewählte Messungen.

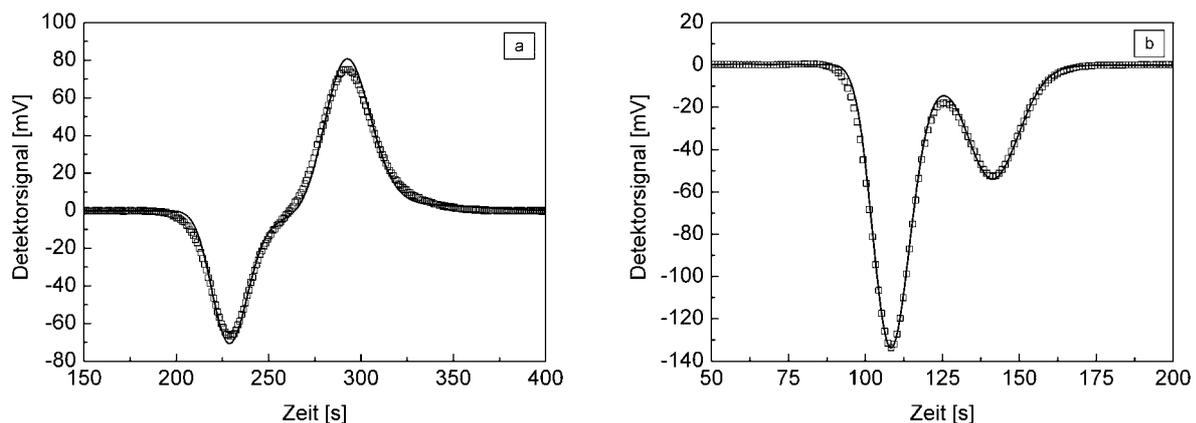


Abbildung 9.1: Meßkurve (Symbole) und angepaßter Kurvenverlauf (durchgezogene Linie) für zwei ausgewählte Messungen nach Anpassung der Henry-Konstanten  $K_{MF}$ ,  $K_{AS}$ ,  $K_{ME}$  und der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{Hin}^{het}$ .  
 a) Veresterung, Vorbeladung Ameisensäure 0,586 mol/l, Impulskonzentration Methanol: 3,349 mol/l, Volumenstrom 2,01 ml/min.  
 b) Hydrolyse, Startkonzentration Methylformiat 1,977 mol/l, Vorbeladung Methylformiat 0,282 mol/l, Ameisensäure 1,590 mol/l, Methanol 1,600 mol/l, Volumenstrom 4,02 ml/min.

Die Ergebnisse der numerischen Anpassung ausgewählter Messungen aus beiden Versuchsreihen (Veresterung und Hydrolyse) zeigt Tabelle 9.1.

Tabelle 9.1: Ergebnisse der Anpassung ausgewählter Versuche zur Veresterung und Hydrolyse im IRC-Reaktor bei Vorbeladung mit Ameisensäure sowie mit Methylformiat, Ameisensäure und Methanol. Ermittlung von Henry-Konstanten und reaktionskinetischen Konstanten (T= 25 °C).

| Anfangs- bzw. Startkonzentration [mol/l] | Volumenstrom [ml/min] | $K_{MF}$ [-]             | $K_{AS}$ [-]          | $K_{ME}$ [-]          | $k_{Hin}^{het} \cdot 10^4$ [l/mol s] | Residuum [-]           |
|--|-----------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------------------|------------------------|
| Ameisensäure<br>0,299                    | 0,298                 | 0,648<br>$\pm 0,0040$    | 0,481<br>$\pm 0,0004$ | 0,691<br>$\pm 0,0002$ | 0,798<br>$\pm 0,0113$                | $5,0404 \cdot 10^{-3}$ |
| Ameisensäure<br>0,586                    | 2,01                  | 1,007<br>$\pm 0,0371$    | 0,482<br>$\pm 0,0005$ | 0,708<br>$\pm 0,0006$ | 0,386<br>$\pm 0,0133$                | $2,8687 \cdot 10^{-3}$ |
| Ameisensäure<br>0,905                    | 5,92                  | 1,029<br>$\pm 0,0346$    | 0,473<br>$\pm 0,0006$ | 0,713<br>$\pm 0,0011$ | 0,837<br>$\pm 0,0212$                | $1,4937 \cdot 10^{-3}$ |
| Ameisensäure<br>1,182                    | 0,296                 | 0,446<br>$\pm 0,0073$    | 0,461<br>$\pm 0,0008$ | 0,702<br>$\pm 0,0026$ | 2,363<br>$\pm 0,1422$                | $3,3672 \cdot 10^{-2}$ |
| Ameisensäure<br>1,471                    | 2,00                  | 0,833<br>$\pm 0,0117$    | 0,455<br>$\pm 0,0004$ | 0,710<br>$\pm 0,0011$ | 0,513<br>$\pm 0,0255$                | $5,6599 \cdot 10^{-3}$ |
| Ameisensäure<br>1,765                    | 5,95                  | 0,904<br>$\pm 0,0288$    | 0,458<br>$\pm 0,0005$ | 0,734<br>$\pm 0,0015$ | 0,512<br>$\pm 0,0113$                | $2,2745 \cdot 10^{-3}$ |
| Methylformiat<br>0,516                   | 0,281                 | 0,737<br>$\pm 0,0074$    | 0,477<br>$\pm 0,0002$ | 0,679<br>$\pm 0,0009$ | 1,094<br>$\pm 0,0348$                | $3,0231 \cdot 10^{-2}$ |
|  | 4,02                  | (0,037<br>$\pm 0,0080$ ) | 0,484<br>$\pm 0,0013$ | 0,696<br>$\pm 0,0079$ | (0,030<br>$\pm 0,0062$ )             | $2,5637 \cdot 10^{-2}$ |
| Methylformiat<br>0,994                   | 4,02                  | 0,756<br>$\pm 0,0199$    | 0,470<br>$\pm 0,0006$ | 0,693<br>$\pm 0,0046$ | 1,973<br>$\pm 0,1291$                | $1,8117 \cdot 10^{-2}$ |
| Methylformiat<br>1,977                   | 4,02                  | 0,706<br>$\pm 0,0064$    | 0,440<br>$\pm 0,0004$ | 0,666<br>$\pm 0,0031$ | 1,213<br>$\pm 0,0518$                | $2,2695 \cdot 10^{-2}$ |
| Methylformiat<br>2,494                   | 0,298                 | 0,614<br>$\pm 0,0010$    | 0,422<br>$\pm 0,0003$ | 0,651<br>$\pm 0,0004$ | 0,276<br>$\pm 0,0045$                | $1,0895 \cdot 10^{-1}$ |
|  | 4,02                  | 0,688<br>$\pm 0,0034$    | 0,423<br>$\pm 0,0005$ | 0,628<br>$\pm 0,0023$ | 0,301<br>$\pm 0,0218$                | $4,1244 \cdot 10^{-2}$ |
|  | 5,98                  | 0,690<br>$\pm 0,0035$    | 0,427<br>$\pm 0,0005$ | 0,628<br>$\pm 0,0023$ | 0,184<br>$\pm 0,0039$                | $2,7762 \cdot 10^{-2}$ |

Die Diagramme der Kurvenanpassungen sind in Anhang B.1 dargestellt. Aus den Ergebnissen nach Tabelle 9.1 ergeben sich als arithmetische Mittelwerte die gesuchten Parameter, welche im folgenden als Parametersatz 1 bezeichnet werden (siehe Tabelle 9.2).

Tabelle 9.2: Parametersatz 1 – Ergebnisse der Anpassung ausgewählter Versuche zur Veresterung und Hydrolyse.

| $K_{MF}$ [-]                | $K_{AS}$ [-]                | $K_{ME}$ [-]                | $k_{Hin}^{het}$ [l/mol s]  |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--|
| <b>0,755</b><br>$\pm 0,167$ | <b>0,458</b><br>$\pm 0,023$ | <b>0,685</b><br>$\pm 0,033$ | <b><math>0,871 \cdot 10^{-4}</math></b><br>$\pm 0,691 \cdot 10^{-4}$ |

Die Anpassungen zeigen befriedigende Ergebnisse für die Henry-Konstanten von Ameisensäure und Methanol. Ameisensäure scheint einen leichten Trend hin zu kleineren Werten bei höheren Vorbeladungen zu zeigen. Ein ähnlicher Effekt ist für Methanol und Methylformiat - allerdings nur bei den Hydrolysemessungen – auszumachen. Ursache dieses Effektes können Sättigungseffekte der Katalysatoroberfläche sein. Die Schätzwerte für die Henry-Konstante von Methylformiat sind großen Schwankungen unterworfen und nur mit

entsprechender Unsicherheit abschätzbar, wie die angegebene Standardabweichung der Ergebnisse zeigt. Den stärksten Schwankungen über alle Meßreihen und Vorbeladungen ist  $k_{\text{Hin}}^{\text{het}}$  unterworfen. Klare Trends sind dabei nicht auszumachen. Die Unsicherheiten sind als deutlich zu groß für eine präzise Parameterermittlung einzuschätzen, wie sich auch in der Standardabweichung für  $k_{\text{Hin}}^{\text{het}}$  ausdrückt. Ferner ist zu beobachten, daß die Residuen bei den Messungen zur Hydrolyse deutlich größer als bei den Messungen zur Veresterung ausfallen, was ebenfalls die mangelnde Anpassungsgüte unterstreicht.

Ausreißer in Tabelle 9.1, gekennzeichnet durch Klammern, wurden nicht in die Berechnungen der arithmetischen Mittelwerte mit einbezogen. Abbildung 9.2 zeigt die Nachrechnung von zwei ausgewählten Messungen unter Verwendung der ermittelten Werte der beiden Meßreihen. Diese Beispielmessungen sollen auch in den folgenden Abschnitten zur Bewertung der Qualität der Anpassungsergebnisse herangezogen werden

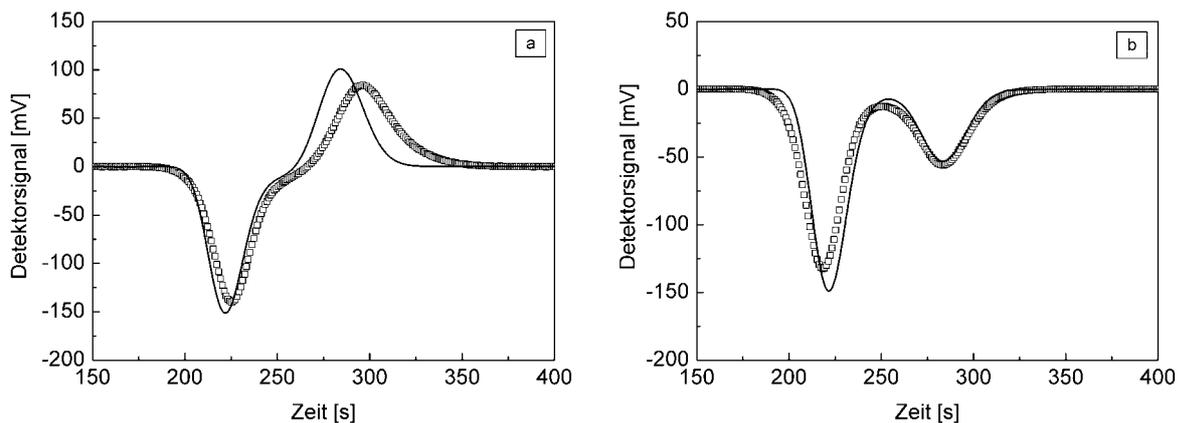


Abbildung 9.2: Vergleich von gemessenen und simulierten Impulsantworten im IRC-Reaktor (Parametersatz 1).

Symbole: Messung, durchgezogene Linie: Simulation

a) Veresterung, Vorbeladung mit 1,182 mol/l Ameisensäure, Volstr. 2,00 ml/min

b) Hydrolyse, Startkonzentration 1,628 mol/l Methylformiat; Vorbeladung mit 0,183 mol/l Methylformiat, 1,344 mol/l Ameisensäure und 1,327 mol/l Methanol; Volstr. 2,00 ml/min

Die Simulation für die Meßkurve aus der Meßreihe zur Hydrolyse ist insgesamt befriedigend (Abbildung 9.2b), jedoch gerät der Ameisensäure-Peak etwas zu groß. Die Retentionszeiten werden gut wiedergegeben. Für das Beispiel aus der Meßreihe zur Veresterung wird zwar eine gute Wiedergabe des Ameisensäure-Peaks erreicht, der Methanol-Peak wird jedoch mit einer zu kurzen Retentionszeit wiedergegeben (Abbildung 9.2a). Zur Beschreibung von Nichtlinearitäten der Adsorptionseffekte wäre die Einführung zusätzlicher Parameter erforderlich. Damit würde jedoch die Anzahl der freien Parameter noch weiter erhöht, die offensichtlich vorhandenen Unsicherheiten bei dieser Anpassung verstärkt. Erfolgversprechender ist demgegenüber eine schrittweise Anpassung, auf deren Ergebnisse in den folgenden Abschnitten näher eingegangen wird.

## 9.3 Schrittweise Auswertung von Messungen mit dem IRC-Reaktor

Die genannten Ungenauigkeiten bei der gleichzeitigen Abschätzung aller gesuchten Parameter motivierten zu dem im folgenden dargestellten sukzessiven Anpassungsweg. Dabei werden zunächst ausgewählte Parameter auf Startwerten fixiert, um die Anzahl der variablen Parameter bei der Anpassungsrechnung zu verringern. In den anschließenden weiteren Anpassungsschritten werden dann ausgehend von den bereits abgeschätzten Parametern die fehlenden Parameter bestimmt. Es soll überprüft werden, ob auf diese Art und Weise zuverlässigere Parameter als mit der im Abschnitt 9.2 dargestellten Anpassungsmethodik erzielt werden können. Die Ergebnisse von *Falk* (siehe Tabellen 6.2 und 6.3) durch Auswertung von Messungen im unvorbeladenen Festbettreaktor sowie im Batch-Reaktor kommen als Startwerte für die sukzessive Anpassung der Messungen mit dem IRC-Reaktor zum Einsatz.

### 9.3.1 Messungen ohne Vorbeladung des Festbettes

Die Verteilungsgleichgewichte sowie die Geschwindigkeit der heterogen katalysierten Reaktion wurden bereits von *Falk* (2003) untersucht. *Falk* führte Messungen zur Untersuchung der Verteilungsgleichgewichte an Dowex 50 W-X8 – Ionenaustauscher in einem Festbettreaktor vom IRV-Typ durch. Die Versuche wurden ohne Vorbeladung des Festbettes ausgeführt. Zur Auswertung wurde ein lineares Isothermenmodell (Henry-Gleichung 3.26) eingesetzt. Die Geschwindigkeitskonstante der heterogen katalysierten Reaktion ermittelte *Falk* aus Versuchen im Batch-Reaktor mit suspendiertem Katalysator. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden im Kapitel 6 (Tabelle 6.2 und 6.3) vorgestellt. Die Simulation von ausgewählten Messungen bei Ameisensäure- als auch Methylformiat-Vorbeladung mit den von *Falk* angegebenen Parametern ermöglicht eine zufriedenstellende Wiedergabe der Meßkurven. Abbildung 9.3 zeigt die Ergebnisse der Rückrechnungen der Beispielmessungen mit den Parametern von *Falk*.

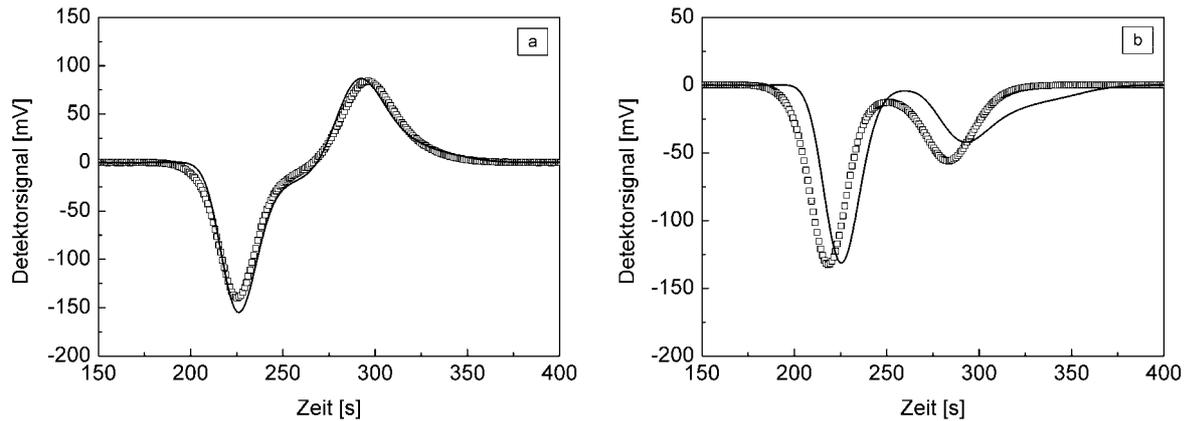


Abbildung 9.3: Vergleich von gemessenen und simulierten Impulsantworten im IRV-Reaktor (Parameter Falk 2003))  
 a) Veresterung, Vorbeladung mit 1,182 mol/l Ameisensäure, Volstr. 2,00 ml/min  
 b) Hydrolyse, Startkonzentration 1,628 mol/l Methylformiat; Vorbeladung mit 0,183 mol/l Methylformiat, 1,344 mol/l Ameisensäure und 1,327 mol/l Methanol; Volstr. 2,00 ml/min

Für die Meßreihe mit Ameisensäure-Vorbeladung wird mit diesen Parametern bereits eine gute Wiedergabe erzielt. Diese Simulation liefert dabei ein besseres Ergebnis als die Berechnung der gleichen Meßkurve mit Parametersatz 1 aus der zuvor durchgeführten Anpassung nach Abschnitt 9.2. Im Fall der Meßreihe mit Methylformiat-Vorbeladung zeigt sich jedoch ein abweichendes Bild. So liefert die Simulation mit den Parametern nach Falk zu lange Peaklaufzeiten, was zu einer insgesamt noch verbesserungswürdigen Vorhersage dieser Meßreihe führt. Hier ermöglicht der Parametersatz 1 eine bessere Simulation (siehe Abbildung 9.2). Das gute Ergebnis für die Meßreihe mit Ameisensäure-Vorbeladung kann darauf zurückgeführt werden, daß nichtlineare Effekte der Phasengleichgewichte sich hierbei nur schwach auswirken. Bei dem im Bild 9.3 b dargestellten Versuch treten Nichtlinearitäten stärker in Erscheinung und bewirken eine Verschiebung der Retentionszeiten. Falk beschränkte sich jedoch auf ein lineares Modell zur Beschreibung der Verteilungsgleichgewichte. Dieses ist nicht in der Lage, Sättigungseffekte bei höheren Konzentrationen wiederzugeben. Dieser Sachverhalt kann als Ursache dafür angesehen werden, daß die Wiedergabe der Meßreihe mit Methylformiat-Vorbeladung weniger gut ermöglicht wird.

### 9.3.2 Vorbeladung des Festbettes mit Ameisensäure – Veresterung

Auf Grundlage der von Falk (2003) ermittelten Werte (Kapitel 6, Tabellen 6.2 und 6.3) als Startwerte sollen die gesuchten freien Modellparameter nun in einem schrittweisen Anpassungsverfahren ermittelt werden. Dazu erfolgt im ersten Anpassungsschritt zunächst die Abschätzung der reaktionskinetischen Parameter der heterogen katalysierten Reaktion.

Die Verteilungsgleichgewichtsparameter werden auf den bekannten Startwerten von *Falk* fixiert. Betrachtet werden in diesem Abschnitt die Messungen mit Ameisensäure-Vorbeladung, die Veresterungsreaktion wird durch Zugabe von Methanol-Impulsen gestartet. In einem nachfolgenden Anpassungsschritt erfolgt dann, ausgehend von dem ermittelten Wert für  $k_{\text{het}}^{\text{Hin}}$ , die Anpassung der Verteilungsgleichgewichtskonstanten. Die mit diesem Verfahren im ersten Anpassungsschritt erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten zeigt Tabelle 9.3.

Tabelle 9.3: Ergebnisse des ersten Anpassungsschrittes der Versuche zur Veresterung im IRC-Reaktor bei Vorbeladung mit Ameisensäure. Ermittlung von reaktionskinetischen Konstanten ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Verteilungsgleichgewichtsparameter  $K_i$  nach *Falk* (Tabelle 6.2).

| Anfangs-konzentration [mol/l] | Volumenstrom [ml/min] | $k_{\text{Hin}}^{\text{het}} \cdot 10^4$ [l/mol s] | Residuum [ - ]         |
|-------------------------------|-----------------------|--|------------------------|
| Ameisensäure<br>0,299 mol/l   | 0,298                 | $0,946 \pm 0,0466$                                 | $4,9445 \cdot 10^{-3}$ |
|                               | 2,00                  | $1,115 \pm 0,0065$                                 | $2,7070 \cdot 10^{-3}$ |
|                               | 5,92                  | $1,844 \pm 0,0852$                                 | $8,3902 \cdot 10^{-3}$ |
| Ameisensäure<br>0,586 mol/l   | 0,298                 | $0,807 \pm 0,0030$                                 | $5,3684 \cdot 10^{-3}$ |
|                               | 2,01                  | $0,696 \pm 0,0455$                                 | $3,5341 \cdot 10^{-3}$ |
|                               | 5,92                  | $1,192 \pm 0,0070$                                 | $1,6827 \cdot 10^{-3}$ |
| Ameisensäure<br>0,905 mol/l   | 0,298                 | $1,288 \pm 0,0239$                                 | $8,1094 \cdot 10^{-3}$ |
|                               | 2,00                  | $0,804 \pm 0,0312$                                 | $3,3271 \cdot 10^{-3}$ |
|                               | 5,92                  | $0,773 \pm 0,0054$                                 | $1,6882 \cdot 10^{-3}$ |
| Ameisensäure<br>1,182 mol/l   | 0,296                 | $1,045 \pm 0,0224$                                 | $9,3491 \cdot 10^{-3}$ |
|                               | 2,00                  | $0,761 \pm 0,0363$                                 | $4,5382 \cdot 10^{-3}$ |
|                               | 5,96                  | $1,189 \pm 0,0050$                                 | $1,9486 \cdot 10^{-3}$ |
| Ameisensäure<br>1,471 mol/l   | 0,298                 | $1,232 \pm 0,0266$                                 | $1,1836 \cdot 10^{-2}$ |
|                               | 2,00                  | $0,697 \pm 0,0050$                                 | $5,9633 \cdot 10^{-3}$ |
|                               | 5,92                  | $0,700 \pm 0,0271$                                 | $2,2262 \cdot 10^{-3}$ |
| Ameisensäure<br>1,765 mol/l   | 0,300                 | $1,152 \pm 0,0456$                                 | $1,8616 \cdot 10^{-2}$ |
|                               | 2,02                  | $1,128 \pm 0,0276$                                 | $9,0414 \cdot 10^{-3}$ |
|                               | 5,95                  | $0,701 \pm 0,0122$                                 | $2,8781 \cdot 10^{-3}$ |

Als arithmetischer Mittelwert aus allen Kurvenanpassungen dieser Meßreihe wurde für  $k_{\text{Hin}}^{\text{het}}$  erhalten (Tabelle 9.3):

$$k_{\text{Hin}}^{\text{het}} = 1,004 \cdot 10^{-4} \pm 0,300 \cdot 10^{-4} \text{ l/mol s} \quad (9.7)$$

Die Auswertung liefert für die Geschwindigkeitskonstanten Werte mit geringerer Streuung als in der Parameterschätzung nach Abschnitt 9.2 (Parametersatz 1). Dies wird vor allem durch die geringere Standardabweichung deutlich.

Im zweiten Anpassungsschritt wurde  $k_{\text{Hin}}^{\text{het}}$  auf dem ermittelten Wert (9.7) fixiert, um die Henry-Konstanten anzupassen. Die Ergebnisse dieses zweiten Anpassungsschrittes zeigt Tabelle 9.4.

Tabelle 9.4: Ergebnisse des zweiten Anpassungsschrittes der Versuche zur Veresterung im IRC-Reaktor bei Vorbeladung mit Ameisensäure. Ermittlung von Henry-Konstanten ( $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{Hin}}^{\text{het}} = 1,004 \cdot 10^{-4} \text{ l/mol s}$ .

| Anfangs-konzentration [mol/l] | Volumenstrom [ml/min] | $K_{\text{MF}}$ [-]  | $K_{\text{AS}}$ [-] | $K_{\text{ME}}$ [-] | Residuum [-]           |
|-------------------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|------------------------|
| Ameisensäure<br>0,299 mol/l   | 0,298                 | $0,599 \pm 0,0046$   | $0,483 \pm 0,0003$  | $0,693 \pm 0,0002$  | $5,0865 \cdot 10^{-3}$ |
|                               | 2,00                  | $1,056 \pm 0,0371$   | $0,477 \pm 0,0009$  | $0,694 \pm 0,0005$  | $2,7765 \cdot 10^{-3}$ |
|                               | 5,92                  | $0,875 \pm 0,2818$   | $0,468 \pm 0,0095$  | $0,694 \pm 0,0043$  | $8,1263 \cdot 10^{-3}$ |
| Ameisensäure<br>0,586 mol/l   | 0,298                 | $0,596 \pm 0,0026$   | $0,476 \pm 0,0002$  | $0,701 \pm 0,0002$  | $5,9005 \cdot 10^{-3}$ |
|                               | 2,01                  | $0,984 \pm 0,0226$   | $0,478 \pm 0,0007$  | $0,700 \pm 0,0008$  | $4,3456 \cdot 10^{-3}$ |
|                               | 5,92                  | $(0,269 \pm 0,0296)$ | $0,474 \pm 0,0009$  | $0,708 \pm 0,0010$  | $1,6855 \cdot 10^{-3}$ |
| Ameisensäure<br>0,905 mol/l   | 0,298                 | $0,670 \pm 0,0030$   | $0,464 \pm 0,0001$  | $0,708 \pm 0,0004$  | $8,0899 \cdot 10^{-3}$ |
|                               | 2,00                  | $0,883 \pm 0,0096$   | $0,466 \pm 0,0004$  | $0,699 \pm 0,0007$  | $4,1900 \cdot 10^{-3}$ |
|                               | 5,92                  | $1,006 \pm 0,0404$   | $0,471 \pm 0,0007$  | $0,710 \pm 0,0012$  | $2,0439 \cdot 10^{-3}$ |
| Ameisensäure<br>1,182 mol/l   | 0,296                 | $0,662 \pm 0,0026$   | $0,451 \pm 0,0001$  | $0,705 \pm 0,0004$  | $9,7797 \cdot 10^{-3}$ |
|                               | 2,00                  | $0,892 \pm 0,0114$   | $0,464 \pm 0,0004$  | $0,703 \pm 0,0010$  | $5,7289 \cdot 10^{-3}$ |
|                               | 5,96                  | $0,956 \pm 0,0070$   | $0,463 \pm 0,0005$  | $0,711 \pm 0,0011$  | $1,9564 \cdot 10^{-3}$ |
| Ameisensäure<br>1,471 mol/l   | 0,298                 | $0,628 \pm 0,0029$   | $0,451 \pm 0,0001$  | $0,723 \pm 0,006$   | $1,1851 \cdot 10^{-2}$ |
|                               | 2,00                  | $0,865 \pm 0,0126$   | $0,453 \pm 0,0005$  | $0,701 \pm 0,0015$  | $7,5799 \cdot 10^{-3}$ |
|                               | 5,92                  | $0,886 \pm 0,0081$   | $0,458 \pm 0,0006$  | $0,715 \pm 0,0017$  | $2,8731 \cdot 10^{-3}$ |
| Ameisensäure<br>1,765 mol/l   | 0,300                 | $0,589 \pm 0,0068$   | $0,452 \pm 0,0003$  | $0,742 \pm 0,0020$  | $1,9151 \cdot 10^{-2}$ |
|                               | 2,02                  | $0,857 \pm 0,0109$   | $0,455 \pm 0,0005$  | $0,716 \pm 0,0018$  | $9,9315 \cdot 10^{-3}$ |
|                               | 5,95                  | $0,916 \pm 0,0206$   | $0,455 \pm 0,0006$  | $0,721 \pm 0,0021$  | $3,6354 \cdot 10^{-3}$ |

Als arithmetische Mittelwerte aller Kurvenanpassungen dieser Meßreihe wurden für die Henry-Konstanten ermittelt:

$$K_{\text{MF}} = 0,819 \pm 0,158 \quad (9.8)$$

$$K_{\text{AS}} = 0,464 \pm 0,010 \quad (9.9)$$

$$K_{\text{ME}} = 0,708 \pm 0,012 \quad (9.10)$$

Für  $K_{\text{MF}}$  wird hier ein größerer Wert als für den Fall der Einzelschrittanpassung nach Abschnitt 9.2 erhalten. Auch für  $K_{\text{AS}}$  und  $K_{\text{ME}}$  werden größere Werte gegenüber Parametersatz 1 bestimmt. Deutlich wird der Unterschied ebenfalls bei der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, welche bei der vorliegenden Anpassung auch größere Werte als im Fall der Einzelschritt-Anpassung nach Abschnitt 9.2 liefert. Die

Standardabweichung der Geschwindigkeitskonstanten ist gegenüber Parametersatz 1 deutlich verringert. Das Ergebnis der Anpassungsrechnung einer ausgewählten Messung dieser Meßreihe zeigt beispielhaft Abbildung 9.4.

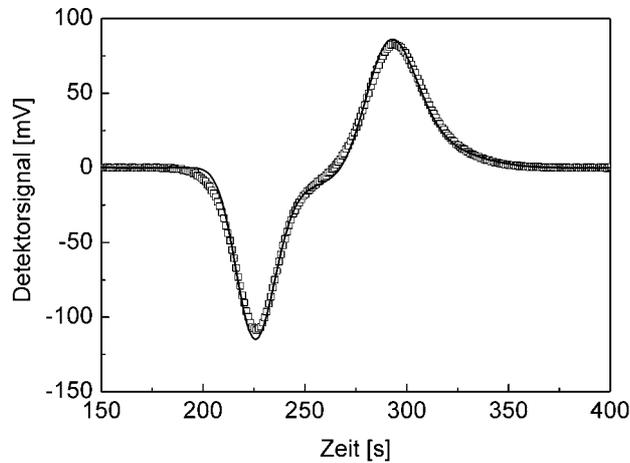


Abbildung 9.4: Meßkurve (Symbole) und angepaßter Kurvenverlauf (durchgezogene Linie) für eine ausgewählte Messung (Vorbeladung Ameisensäure 0,905 mol/l, Volumenstrom 2,00 ml/min) nach Anpassung der Henry-Konstanten  $K_{MF}$ ,  $K_{AS}$ ,  $K_{ME}$  und der Geschwindigkeitskonstanten  $k^{\text{het}}_{\text{Hin}}$ .

Die Diagramme aller Anpassungen zur Veresterung nach dem 2. Anpassungsschritt sind in Anhang B.2 gezeigt. Bei der Auswertung der erhaltenen Ergebnisse für die Henry-Konstanten von Methylformiat wurden für den Volumenstrom von 0,3 ml/min in den meisten Fällen die kleinsten Werte festgestellt, mit ansteigender Tendenz hin zu den größeren Volumenströmen. Generell zeigen die für Methylformiat ermittelten Werte immer noch eine recht große Streuung, was sich auch in der Standardabweichung dieses Parameters ausdrückt.

Die Henry-Konstanten für Ameisensäure und Methanol weisen deutlich geringere Streuungen über die unterschiedlichen Volumenströme als auch über den Konzentrationsbereich auf, jedoch zeigt Ameisensäure eine Tendenz zu kleineren Henry-Konstanten mit ansteigenden Vorbeladungen (siehe Tabelle 9.4). Dies kann als Hinweis auf eine vorhandene, bisher nicht betrachtete Nichtlinearität der Phasengleichgewichte angesehen werden. Damit ist die Einführung eines Nichtlinearitätsparameters  $b_{AS}$  in Zusammenhang mit der Langmuir-Isotherme (Gleichung 3.27) sinnvoll. Bei den beiden niedrigsten Vorbeladungen mit Ameisensäure konnten für die Henry-Konstanten der Ameisensäure hingegen noch vergleichsweise konstante Werte ermittelt werden. Als Mittelwert wurde daher die Henry-Konstante für Ameisensäure aus den Messungen bei diesen Vorbeladungen berechnet:

$$K_{AS} = 0,476 \pm 0,005 \quad (9.11)$$

Anschließend erfolgte die Berechnung von  $b_{AS}$  nach Gleichung 6.4 für die jeweiligen höheren Vorbelastungen unter Verwendung dieser Henry-Konstanten. Tabelle 9.5 zeigt die dabei erhaltenen Werte.

Tabelle 9.5: Berechnung von  $b_i$  für die Komponente Ameisensäure aus den Ergebnissen des zweiten Anpassungsschrittes bei Ameisensäure-Vorbelastung ( $T = 25\text{ °C}$ ).

| Anfangs-konzentration [mol/l] | Volumenstrom [ml/min] | $b_{AS}$ [l/mol] |
|-------------------------------|-----------------------|------------------|
| Ameisensäure<br>0,299 mol/l   | 0,298                 | (-0,024)         |
|                               | 2,00                  | (-0,004)         |
|                               | 5,92                  | 0,028            |
| Ameisensäure<br>0,586 mol/l   | 0,298                 | 0,000            |
|                               | 2,01                  | (-0,004)         |
|                               | 5,92                  | 0,004            |
| Ameisensäure<br>0,905 mol/l   | 0,298                 | 0,014            |
|                               | 2,00                  | 0,012            |
|                               | 5,92                  | 0,006            |
| Ameisensäure<br>1,182 mol/l   | 0,296                 | 0,023            |
|                               | 2,00                  | 0,011            |
|                               | 5,96                  | 0,012            |
| Ameisensäure<br>1,471 mol/l   | 0,298                 | 0,019            |
|                               | 2,00                  | 0,017            |
|                               | 5,92                  | 0,013            |
| Ameisensäure<br>1,765 mol/l   | 0,300                 | 0,015            |
|                               | 2,02                  | 0,013            |
|                               | 5,95                  | 0,013            |

Residuen werden in Tabelle 9.5 nicht angegeben, da die Werte aus den Anpassungen nach Tabelle 9.4 berechnet wurden. Die Residuen der entsprechenden Parameterschätzungen sind in Tabelle 9.4 wiedergegeben.

Als arithmetischer Mittelwert für  $b_{AS}$  ergibt sich aus den vorliegenden Ergebnissen unter Ausschluß der eingeklammerten Werte in Tabelle 9.5:

$$b_{AS} = 0,013 \pm 0,007 \text{ l/mol} \quad (9.12)$$

Die mit diesem Nichtlinearitäts-Parameter nach Gleichung 6.3 berechneten effektiven Henry-Konstanten in Abhängigkeit von den Vorbelastungen zeigt Abbildung 9.5.

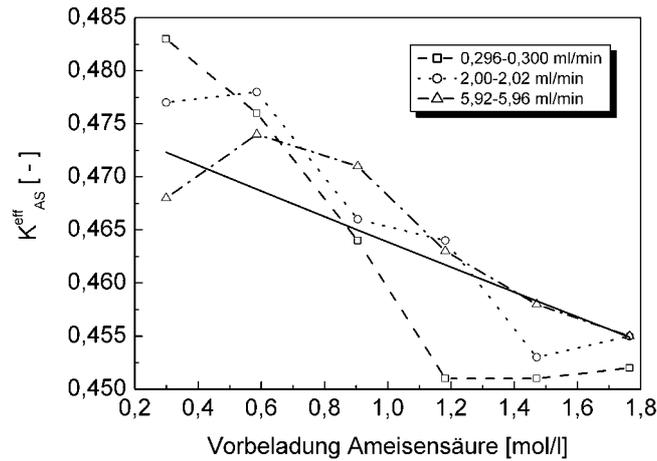


Abbildung 9.5: Effektive Henry-Konstanten von Ameisensäure  $K_{AS}^{eff}$  in Abhängigkeit von der Vorbeladung, Symbole: Messungen, durchgezogene Linie: berechnet nach Gleichung 6.3

Tabelle 9.6 zeigt die ermittelten Parameter in zusammengefaßter Form als Parametersatz 2.

Tabelle 9.6: Parametersatz 2 – Ergebnisse der Anpassung der Versuche zur Veresterung.

| $K_{MF}$ [-]            | $K_{AS}$ [-]            | $K_{ME}$ [-]            | $b_{AS}$ [l/mol]        | $k_{Hin}^{het}$ [l/mol s]  |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--|
| <b>0,819</b><br>± 0,158 | <b>0,476</b><br>± 0,005 | <b>0,708</b><br>± 0,012 | <b>0,013</b><br>± 0,007 | <b><math>1,004 \cdot 10^{-4}</math></b><br>± $0,300 \cdot 10^{-4}$ |

Mit den ermittelten Parametern zur Beschreibung der Verteilungsgleichgewichte und der Reaktionskinetik wurden Simulationen der ausgewählten Messungen beider Meßreihen erstellt. Die Ergebnisse dieser Simulationen für jeweils eine Messung der Meßreihen mit Ameisensäure-Vorbeladung und Methylformiat-Vorbeladung zeigt Abbildung 9.6.

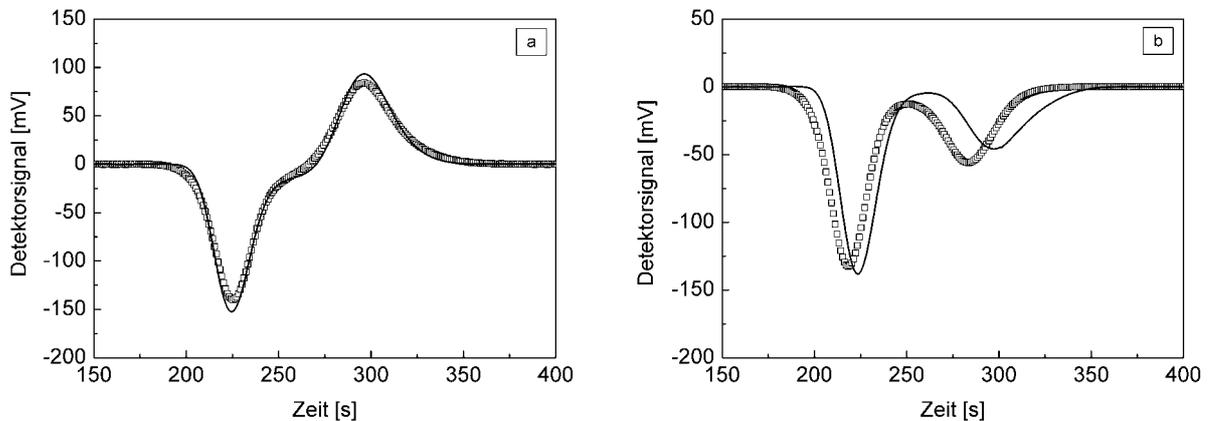


Abbildung 9.6: Vergleich von gemessenen und simulierten Impulsantworten im IRC-Reaktor (Parametersatz 2).

Symbole: Messung, durchgezogene Linie: Simulation

a) Veresterung, Vorbeladung mit 1,182 mol/l Ameisensäure, Volstr. 2,00 ml/min.

b) Hydrolyse, Startkonzentration 1,628 mol/l Methylformiat; Vorbeladung mit 0,183 mol/l Methylformiat, 1,344 mol/l Ameisensäure und 1,327 mol/l Methanol; Volstr. 2,00 ml/min.

Die Rückrechnung der Messung aus der Meßreihe zur Veresterung gelingt vergleichsweise gut (Abbildung 9.6a). Die Simulation der Beispielmessung der Meßreihe zur Hydrolyse (Abbildung 9.6b) liefert hingegen ein weniger gutes Ergebnis, auch hier werden wie in Abbildung 9.3 (Parametersatz *Falk*) zu große Retentionszeiten erhalten. Nach den vorliegenden Ergebnissen ist davon auszugehen, daß Nichtlinearitäten der Verteilungsgleichgewichte aller Komponenten die Hydrolysemessungen beeinflussen. Die Messungen zur Veresterung wurden jedoch nur mit Vorbeladung an Ameisensäure ausgeführt, für die Verteilungsgleichgewichte von Methylformiat und Methanol wurden dabei keine eindeutigen Tendenzen erkennbar. Durch Vorbeladung des Katalysators mit allen Komponenten können hier möglicherweise zusätzliche Informationen gewonnen werden.

Im folgenden Abschnitt sollen zu diesem Zweck die Messungen mit Methylformiat-Startlösungen zur Parameterschätzung herangezogen werden. Es soll geprüft werden, ob Nichtlinearitäten der Verteilungsgleichgewichte auch bei den übrigen Komponenten quantifiziert werden können. Ziel ist die Bestimmung eines Parametersatzes, welcher eine zuverlässigere Beschreibung der Messungen zur Hydrolyse ermöglicht.

### 9.3.3 Vorbeladung des Festbettes mit Methylformiat, Ameisensäure und Methanol – Hydrolyse

In analoger Art und Weise zum Anpassungsweg in Abschnitt 9.3.2 erfolgt nun die Auswertung der Meßkurven der Hydrolysereaktion, ausgehend von einem Methylformiat-Wasser-Gemisch als Startlösung. Dabei werden wiederum in zwei Anpassungsschritten die gesuchten Parameter ermittelt. Abweichend vom Vorgehen im vorherigen Abschnitt sollen hier zunächst die Verteilungsgleichgewichtsparameter und anschließend die reaktionskinetischen Parameter bestimmt werden. Ausgehend von dem in Abschnitt 9.3.2 ermittelten Wert für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (siehe Parametersatz 2) erfolgt im ersten Schritt die Anpassung von  $K_{MF}$ ,  $K_{AS}$  und  $K_{ME}$ . Auf Grundlage dieser Werte soll anschließend die Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{Hin}^{het}$  in einem zweiten Anpassungsschritt erfolgen. Die Ergebnisse der Anpassungsrechnungen des ersten Anpassungsschrittes zur Ermittlung der Henry-Konstanten zeigt Tabelle 9.7.

Tabelle 9.7: Ergebnisse des ersten Anpassungsschrittes der Versuche zur Hydrolyse im IRC-Reaktor bei Vorbeladung mit Methylformiat, Ameisensäure und Methanol. Ermittlung von Henry-Konstanten ( $T = 25\text{ °C}$ ). Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{Hin}}^{\text{het}} = 1,004 \cdot 10^{-4}\text{ l/mol s}$ .

| Startkonzentration [mol/l]   | Volumenstrom [ml/min] | $K_{\text{MF}} [-]$  | $K_{\text{AS}} [-]$ | $K_{\text{ME}} [-]$ | Residuum [-]           |
|------------------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|------------------------|
| Methylformiat<br>0,516 mol/l | 0,281                 | $0,755 \pm 0,0064$   | $0,476 \pm 0,0002$  | $0,677 \pm 0,0008$  | $3,0913 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 2,00                  | $(0,370 \pm 0,0198)$ | $0,478 \pm 0,0008$  | $0,684 \pm 0,0045$  | $3,1817 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 4,02                  | $(0,572 \pm 0,0328)$ | $0,483 \pm 0,0012$  | $0,703 \pm 0,0070$  | $2,3544 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 5,98                  | $(0,486 \pm 0,1013)$ | $0,487 \pm 0,0047$  | $0,703 \pm 0,0109$  | $2,0985 \cdot 10^{-2}$ |
| Methylformiat<br>0,994 mol/l | 0,299                 | $0,796 \pm 0,0026$   | $0,460 \pm 0,0001$  | $0,669 \pm 0,0005$  | $3,3839 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 2,02                  | $0,770 \pm 0,0115$   | $0,469 \pm 0,0004$  | $0,681 \pm 0,0019$  | $2,7860 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 4,02                  | $0,763 \pm 0,0142$   | $0,471 \pm 0,0005$  | $0,687 \pm 0,0032$  | $1,9382 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 6,00                  | $0,732 \pm 0,0374$   | $0,471 \pm 0,0006$  | $0,702 \pm 0,0098$  | $1,3979 \cdot 10^{-2}$ |
| Methylformiat<br>1,628 mol/l | 0,299                 | $0,736 \pm 0,0019$   | $0,439 \pm 0,0001$  | $0,659 \pm 0,0004$  | $4,9345 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 2,00                  | $0,726 \pm 0,0058$   | $0,440 \pm 0,0003$  | $0,658 \pm 0,0016$  | $3,7509 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 4,02                  | $0,718 \pm 0,0117$   | $0,449 \pm 0,0005$  | $0,672 \pm 0,0043$  | $2,7792 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 6,00                  | $0,711 \pm 0,0203$   | $0,454 \pm 0,0006$  | $0,682 \pm 0,0087$  | $2,5272 \cdot 10^{-2}$ |
| Methylformiat<br>1,977 mol/l | 0,300                 | $0,700 \pm 0,0013$   | $0,426 \pm 0,0002$  | $0,658 \pm 0,0004$  | $5,3617 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 2,01                  | $0,668 \pm 0,0041$   | $0,432 \pm 0,0003$  | $0,671 \pm 0,0017$  | $3,7655 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 4,02                  | $0,670 \pm 0,0038$   | $0,440 \pm 0,0003$  | $0,684 \pm 0,0020$  | $2,1222 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 6,00                  | $0,718 \pm 0,0088$   | $0,445 \pm 0,0006$  | $0,664 \pm 0,0046$  | $2,6622 \cdot 10^{-2}$ |
| Methylformiat<br>2,494 mol/l | 0,298                 | $0,612 \pm 0,0010$   | $0,402 \pm 0,0001$  | $0,650 \pm 0,0003$  | $7,1345 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 2,01                  | $0,610 \pm 0,0020$   | $0,415 \pm 0,0003$  | $0,667 \pm 0,0010$  | $4,8309 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 4,02                  | $0,620 \pm 0,0023$   | $0,419 \pm 0,0004$  | $0,675 \pm 0,0015$  | $2,9038 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 5,98                  | $0,613 \pm 0,0031$   | $0,423 \pm 0,0005$  | $0,681 \pm 0,0023$  | $2,9585 \cdot 10^{-2}$ |

Als arithmetische Mittelwerte ergeben sich für die Henry-Konstanten aus der Parameterschätzung:

$$K_{\text{MF}} = 0,701 \pm 0,059 \quad (9.13)$$

$$K_{\text{AS}} = 0,449 \pm 0,025 \quad (9.14)$$

$$K_{\text{ME}} = 0,676 \pm 0,015 \quad (9.15)$$

Die erhaltenen Werte liegen in vergleichbarer Größenordnung wie die Ergebnisse der Anpassung in Abschnitt 9.2 (Parametersatz 1), wobei jedoch die Streuung geringer ist. Für die Vorbeladung mit Methylformiat-Lösungen zeigen sich bei der Anfangskonzentration von 0,516 mol/l jedoch Ausreißer für  $K_{\text{MF}}$ , in diesem Fall ist die Methylformiat-Vorbeladung im Gleichgewicht offenbar zu klein für eine zuverlässige Abschätzung dieses Parameters. Bei der Betrachtung der aus den einzelnen Anpassungsrechnungen erhaltenen Ergebnisse wird insbesondere im Fall des Methylformiates mit steigenden Konzentrationen ein deutlicher

Trend hin zu kürzeren Retentionszeiten sichtbar. In geringerem Maße kann dieser Effekt auch für Ameisensäure und Methanol registriert werden. Dieser Trend kann als Ursache dafür angesehen werden, daß die Parametersätze von *Falk* sowie der Meßreihe mit Ameisensäure-Vorbeladungen in Zusammenhang mit dem verwendeten linearen Isothermenmodell weniger gut geeignet sind, die Messungen mit Methylformiat-Vorbeladung zu beschreiben.

Aus diesem Grund wurde das Isothermenmodell für die Komponenten Methylformiat, Ameisensäure und Methanol auf ein Langmuir-Isothermenmodell (Gleichung 3.27) erweitert, welches Sättigungseffekte durch Belegung der Oberflächenplätze durch Moleküle der betreffenden Substanz berücksichtigt, jedoch keine Konkurrenz um Oberflächenplätze zwischen den unterschiedlichen Komponenten beschreibt. Ausgehend von den bereits ermittelten Henry-Konstanten aus Abschnitt 9.3.2 (Parametersatz 2) können somit die Nichtlinearitäten beschreibenden Parameter  $b_i$  für die Komponenten Methylformiat, Ameisensäure und Methanol eingeführt werden. Die Berechnung von  $b_{MF}$ ,  $b_{AS}$  und  $b_{ME}$  erfolgte auch hier nach Gleichung 6.4. Tabelle 9.8 zeigt die Ergebnisse für die einzelnen Komponenten.

Zur Berechnung von  $b_{MF}$  wurden die eingeklammerten Werte für die ermittelten Henry-Konstanten in Tabelle 9.7 nicht mit herangezogen, da diese eine zu große Streuung aufwiesen. Vor allem bei der niedrigen Startkonzentration sind die sich einstellenden Vorbeladungen an Methylformiat so gering, daß eine zuverlässige Bestimmung dieses Parameters nicht mehr möglich ist.

Tabelle 9.8: Berechnung von  $b_i$  für die Komponenten Methylformiat, Ameisensäure und Methanol aus den Ergebnissen der Anpassung bei Vorbeladung des Festbettes mit Methylformiat, Ameisensäure und Methanol ( $T = 25 \text{ °C}$ ). Verteilungsgleichgewichtsparameter  $K_{MF} = 0,819$ ,  $K_{AS} = 0,476$ ,  $K_{ME} = 0,708$ .

| Startkonzentration [mol/l]   | Volumenstrom [ml/min] | $b_{MF}$ [l/mol] | $b_{AS}$ [l/mol] | $b_{ME}$ [l/mol] |
|------------------------------|-----------------------|------------------|------------------|------------------|
| Methylformiat<br>0,516 mol/l | 0,281                 | (2,146)          | (-0,029)         | 0,056            |
|                              | 2,00                  | (25,028)         | (-0,033)         | 0,044            |
|                              | 4,02                  | (10,082)         | (-0,044)         | 0,009            |
|                              | 5,98                  | (15,315)         | (-0,054)         | 0,008            |
| Methylformiat<br>0,994 mol/l | 0,299                 | 0,206            | 0,005            | 0,035            |
|                              | 2,02                  | 0,446            | (-0,006)         | 0,024            |
|                              | 4,02                  | 0,517            | (-0,009)         | 0,018            |
|                              | 6,00                  | 0,829            | (-0,009)         | 0,005            |
| Methylformiat<br>1,628 mol/l | 0,299                 | 0,299            | 0,021            | 0,028            |
|                              | 2,00                  | 0,341            | 0,020            | 0,028            |
|                              | 4,02                  | 0,373            | 0,013            | 0,020            |
|                              | 6,00                  | 0,399            | 0,008            | 0,014            |
| Methylformiat<br>1,977 mol/l | 0,300                 | 0,290            | 0,027            | 0,023            |
|                              | 2,01                  | 0,380            | 0,023            | 0,017            |
|                              | 4,02                  | 0,374            | 0,017            | 0,011            |
|                              | 6,00                  | 0,242            | 0,014            | 0,020            |
| Methylformiat<br>2,494 mol/l | 0,298                 | 0,360            | 0,039            | 0,022            |
|                              | 2,01                  | 0,365            | 0,030            | 0,015            |
|                              | 4,02                  | 0,343            | 0,027            | 0,012            |
|                              | 5,98                  | 0,357            | 0,025            | 0,010            |

Als Ergebnisse wurden für die einzelnen Komponenten nach Tabelle 9.8 erhalten:

$$b_{MF} = 0,383 \pm 0,140 \text{ l/mol} \quad (9.16)$$

$$b_{AS} = 0,021 \pm 0,009 \text{ l/mol} \quad (9.17)$$

$$b_{ME} = 0,021 \pm 0,013 \text{ l/mol} \quad (9.18)$$

Mit dieser Auswertung sind nun auch die Nichtlinearitätsparameter für die Komponenten Methylformiat, Ameisensäure und Methanol verfügbar. Negative Werte ergeben sich vor allem bei sehr kleinen Vorbeladungen, wenn die Henry-Konstanten aus den Einzelanpassungen größer sind als die der Berechnung von  $b_{MF}$ ,  $b_{AS}$ , und  $b_{ME}$  zugrundegelegten Henry-Konstanten. Die negativen Werte wurden daher nicht in die Berechnung der Mittelwerte mit einbezogen. Die berechneten Langmuir-Parameter zeigen für Methylformiat die stärkste Nichtlinearität, während die Nichtlinearitäten der beiden Komponenten Ameisensäure und Methanol um mehr als eine Zehnerpotenz unterhalb des

Wertes für Methylformiat liegen. Obwohl die Nichtlinearität bei Methylformiat am stärksten ausgeprägt ist, zeigen auch Ameisensäure und Methanol klare Tendenzen, welche eine Quantifizierung der Langmuir-Parameter zulassen. Somit wurde hinsichtlich der Phasengleichgewichtsparameter eine zuverlässige Basis geschaffen für die Bestimmung von  $k_{Hin}^{het}$  in einem nachfolgenden Anpassungsschritt. Die Gegenüberstellung von gemessenen Henry-Konstanten und den mit den ermittelten Nichtlinearitätsparametern  $b_i$  nach Gleichung 6.3 berechneten effektiven Henry-Konstanten zeigt für alle Komponenten zeigt Abbildung 9.7.

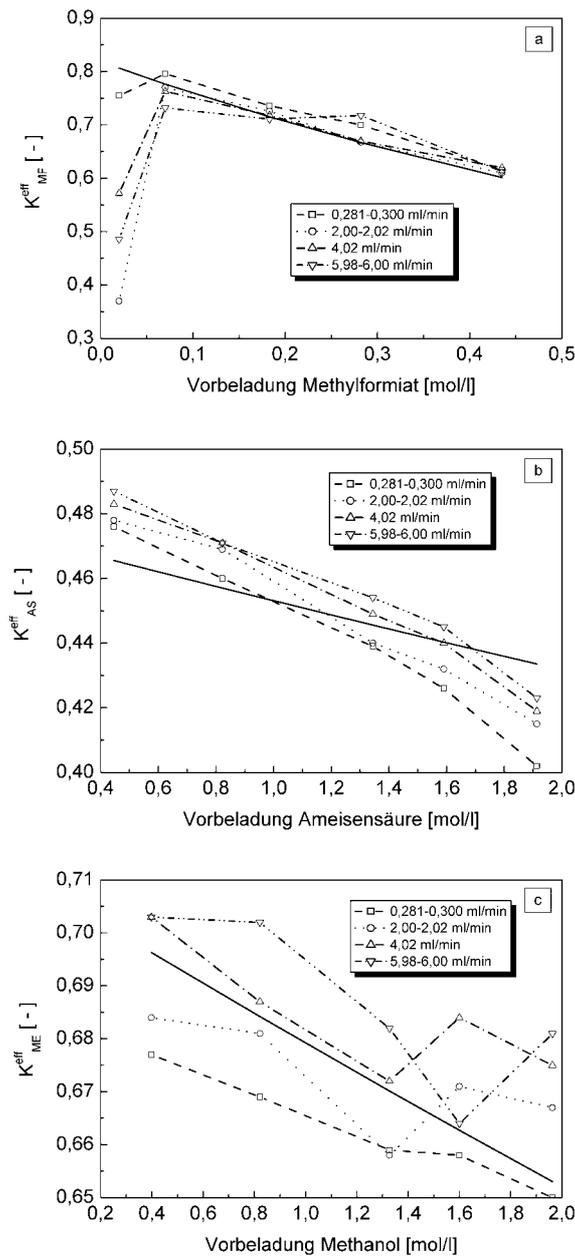


Abbildung 9.7: Effektive Henry-Konstanten  $K_i^{eff}$  in Abhängigkeit von der Vorbeladung, Symbole: Messungen, durchgezogene Linie: berechnet nach Gleichung 6.3  
 a) Methylformiat  
 b) Ameisensäure  
 c) Methanol

Die ermittelten Verteilungsgleichgewichtsparameter wurden anschließend verwendet, um im zweiten Anpassungsschritt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten abzuschätzen. Dazu wurden die Verteilungsgleichgewichtsparameter fixiert und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zur Anpassung freigegeben. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle 9.9.

Tabelle 9.9: Ergebnisse des zweiten Anpassungsschrittes der Versuche zur Hydrolyse im IRC-Reaktor bei Vorbeladung mit Methylformiat, Ameisensäure und Methanol. Ermittlung von reaktionskinetischen Konstanten ( $T = 25\text{ °C}$ ). Verteilungsgleichgewichtsparameter  $K_{MF} = 0,819$ ,  $K_{AS} = 0,476$ ,  $K_{ME} = 0,708$ ,  $b_{MF} = 0,383\text{ l/mol}$ ,  $b_{AS} = 0,021\text{ l/mol}$ ,  $b_{ME} = 0,021\text{ l/mol}$ .

| Startkonzentration [mol/l]   | Volumenstrom [ml/min] | $k_{Hin}^{het} \cdot 10^4$ [l/mol s] | Residuum [ - ]         |
|------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|------------------------|
| Methylformiat<br>0,516 mol/l | 0,281                 | $1,240 \pm 0,0165$                   | $3,0946 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 2,00                  | $0,569 \pm 0,0351$                   | $3,0754 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 4,02                  | $1,191 \pm 0,1742$                   | $2,3544 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 5,98                  | $1,240 \pm 0,3764$                   | $2,0936 \cdot 10^{-2}$ |
| Methylformiat<br>0,994 mol/l | 0,299                 | $1,177 \pm 0,0102$                   | $3,3880 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 2,02                  | $1,192 \pm 0,0306$                   | $2,7857 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 4,02                  | $1,400 \pm 0,0959$                   | $1,8684 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 6,00                  | $1,144 \pm 0,1138$                   | $1,3747 \cdot 10^{-2}$ |
| Methylformiat<br>1,628 mol/l | 0,299                 | $1,192 \pm 0,0063$                   | $4,9354 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 2,00                  | $1,384 \pm 0,0333$                   | $3,4988 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 4,02                  | $1,188 \pm 0,0733$                   | $2,7828 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 6,00                  | $1,120 \pm 0,1133$                   | $2,5133 \cdot 10^{-2}$ |
| Methylformiat<br>1,977 mol/l | 0,300                 | $1,237 \pm 0,0091$                   | $5,3982 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 2,01                  | $1,271 \pm 0,0374$                   | $3,6917 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 4,02                  | $1,263 \pm 0,0319$                   | $2,1045 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 6,00                  | $0,869 \pm 0,0740$                   | $2,5077 \cdot 10^{-2}$ |
| Methylformiat<br>2,494 mol/l | 0,298                 | $1,152 \pm 0,0044$                   | $7,0686 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 2,01                  | $1,177 \pm 0,0237$                   | $4,7965 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 4,02                  | $1,192 \pm 0,0289$                   | $2,9038 \cdot 10^{-2}$ |
|                              | 5,98                  | $1,028 \pm 0,0261$                   | $2,8502 \cdot 10^{-2}$ |

Die Ergebnisse der Anpassungen sind in Diagrammform im Anhang B.3 dargestellt. Als arithmetischer Mittelwert der Kurvenanpassungen nach Tabelle 9.9 wurde für die Geschwindigkeitskonstante erhalten

$$k_{Hin}^{het} = 1,161 \cdot 10^{-4} \pm 0,179 \cdot 10^{-4} \text{ l/mol s} \quad (9.19)$$

Dieser Wert bestätigt die bereits von *Falk* ermittelte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Das Ergebnis weist die geringste Standardabweichung von  $k_{Hin}^{het}$  im Vergleich zu den zuvor

durchgeführten Parameterschätzungen auf und kann somit als am zuverlässigsten eingestuft werden.

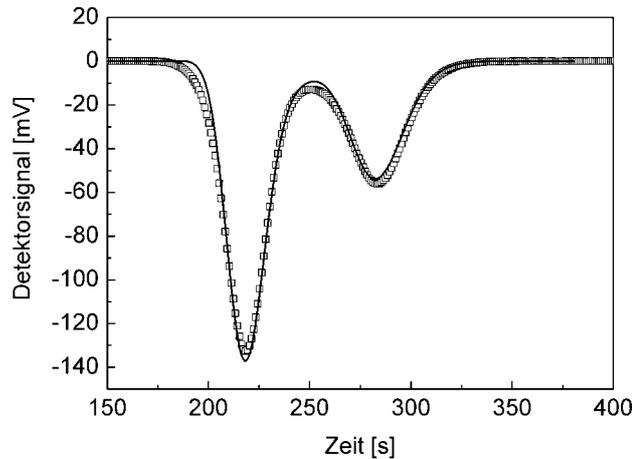


Abbildung 9.8: Meßkurve (Symbole) und angepaßter Kurvenverlauf (durchgezogene Linie) für eine ausgewählte Messung (Startkonzentration Methylformiat 1,628 mol/l, Volumenstrom 2,00 ml/min) nach Anpassung der Henry-Konstanten  $K_{MF}$ ,  $K_{AS}$ ,  $K_{ME}$  sowie der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{Hin}^{het}$ .

Die in diesem Abschnitt ermittelten Parameter werden als Parametersatz 3 bezeichnet. Tabelle 9.10 zeigt die entsprechenden Werte.

Tabelle 9.10: Parametersatz 3 – Ergebnisse der Einzelschrittanpassung der Versuche zur Hydrolyse.

| $K_{MF}$ [-]     | $K_{AS}$ [-]     | $K_{ME}$ [-]     | $b_{MF}$ [l/mol]        | $b_{AS}$ [l/mol]        | $b_{ME}$ [l/mol]        | $k_{Hin}^{het}$ [l/mol s]                                |
|------------------|------------------|------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--|
| 0,819<br>± 0,158 | 0,476<br>± 0,005 | 0,708<br>± 0,012 | <b>0,383</b><br>± 0,140 | <b>0,021</b><br>± 0,009 | <b>0,021</b><br>± 0,013 | <b>1,161·10<sup>-4</sup></b><br>± 0,179·10 <sup>-4</sup> |

Bei der Simulation der Beispielmessungen mit Parametersatz 3 zeigt sich ein verändertes Bild gegenüber den zuvor gezeigten Simulationen. Die Messung mit Ameisensäure-Vorbeladung wird auch hier relativ gut wiedergegeben, sowohl die Retentionszeiten betreffend als auch die Peakflächen. Eine wesentlich verbesserte Wiedergabe gelingt aber bei den Messungen mit Methylformiat-Vorbeladungen. Es wird deutlich, daß durch die Messungen mit Methylformiat-Vorbeladung Nichtlinearitäten aller beteiligten Substanzen quantifiziert werden können, da das Festbett tatsächlich mit allen Reaktionspartnern entsprechend den thermodynamischen Gleichgewichten vorbeladen ist. Abbildung 9.9 zeigt die Simulationen der schon zuvor verwendeten Beispielmessungen zur Veresterung und zur Hydrolyse.

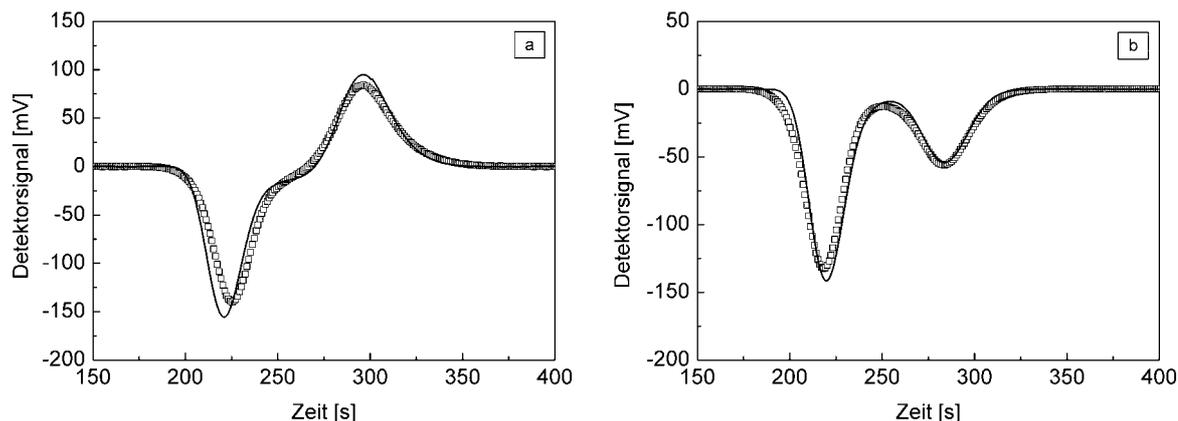


Abbildung 9.9: Vergleich von gemessenen und simulierten Impulsantworten im IRC-Reaktor (Parametersatz 3).

Symbole: Messung, durchgezogene Linie: Simulation

a) Veresterung, Vorbeladung mit 1,182 mol/l Ameisensäure, Volstr. 2,00 ml/min

b) Hydrolyse, Startkonzentration 1,628 mol/l Methylformiat; Vorbeladung mit 0,183 mol/l Methylformiat, 1,344 mol/l Ameisensäure und 1,327 mol/l Methanol; Volstr. 2,00 ml/min

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß mit dem schrittweisen Anpassungsalgorithmus ein Parametersatz gefunden wurde, welcher in der Lage ist, die Ergebnisse der beiden Meßreihen mit Ameisensäure- und Methylformiat-Vorbeladung gleichermaßen gut wiederzugeben (Parametersatz 3). Die ermittelten Parameter sollen im Abschnitt 9.5 einem kritischen Test durch Nachrechnung von weiteren Experimenten unterzogen werden. Zuvor erfolgt jedoch in Abschnitt 9.4 die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten mit einer zweiten, unabhängigen Methode, welche darüber hinaus auch Informationen über die Geschwindigkeit der homogen katalysierten Reaktion liefert.

## 9.4 Auswertung von Messungen mit dem Reaktionskalorimeter

### 9.4.1 Stoff- und Wärmebilanzen

Die Wärmestromkurven aus den Versuchen mit dem Reaktionskalorimeter sollen sowohl zur Ermittlung der Reaktionsenthalpie als auch reaktionskinetischen Parametern eingesetzt werden. Zu diesem Zweck sind die Bilanzgleichungen für das Reaktionskalorimeter in geeigneter Art und Weise umzuformen.

Der Zusammenhang zwischen experimentell ermitteltem Wärmestrom und der Reaktionsgeschwindigkeit

$$\dot{Q}_{\text{ex}}(t) = f(r(t)) \quad (9.20)$$

ergibt sich aus den Stoff- und Wärmebilanzen für den verwendeten isotherm betriebenen Batch-Reaktor. Im ideal durchmischten Batch-Reaktor ohne Zu- und Abströme treten im Gegensatz zum Festbettreaktor keine Konzentrationsgradienten mehr auf, so daß Konvektionsterm und Dispersionsterm in der Stoffbilanz entfallen. Abgeleitet von der pseudohomogenen Stoffbilanz des Festbettreaktors, Gleichung (3.11), ergibt sich damit für den Batch-Reaktor folgende pseudohomogene Bilanz:

$$\frac{dc_i}{dt} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{dq_i(\bar{c}_i)}{dt} = R_i^{\text{hom}} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} R_i^{\text{het}} \quad (9.21)$$

In Analogie zur pseudohomogenen Stoffbilanz kann die entsprechende Wärmebilanz aufgestellt werden. Da der Reaktor isotherm betrieben wird und Mischungswärme-Effekte nicht betrachtet werden sollen, kann der Akkumulationsterm entfallen. Die Isothermie des Reaktors wird durch den Wärmestrom über die Reaktorwand gewährleistet (Heizung bzw. Kühlung), welcher gleichzeitig die Meßgröße darstellt:

$$\dot{Q}_{\text{ex}}(t) = \alpha \cdot A_{\text{WÜ}} \cdot (T - T_{\text{Grenze}}) \quad (9.22)$$

In dieser Gleichung sind  $\alpha$  der Wärmeübergangskoeffizient,  $A_{\text{WÜ}}$  die Wärmeaustauschfläche,  $T_{\text{Grenze}}$  die Oberflächentemperatur der Wärmeaustauschfläche sowie  $T$  die Temperatur des Reaktionsgemisches. Aus der Wärmebilanz ergibt sich, daß der experimentell ermittelte Wärmestrom mit dem theoretisch durch die Reaktion verursachten Wärmestrom übereinstimmen muß:

$$\dot{Q}_{\text{ex}}(t) = \varepsilon V (-\Delta H_R) \left( r^{\text{hom}}(t) + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} r^{\text{het}}(t) \right) \quad (9.23)$$

Durch Einfügen der formalkinetischen Ansätze für homogen und heterogen katalysierte Reaktion entsprechend Abschnitt 6.3.3 ergibt sich damit:

$$\dot{Q}_{\text{ex}}(t) = \varepsilon V (-\Delta H_R) \left( k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} c_{\text{H}^+} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} k_{\text{Hin}}^{\text{het}} K_{\text{MF}} \right) \left( c_{\text{MF}}(t) c_{\text{H}_2\text{O}}(t) - \frac{c_{\text{AS}}(t) c_{\text{ME}}(t)}{K_{\text{eq}}^{\text{hom}}} \right) \quad (9.24)$$

Durch die Kopplung der Bilanzen von flüidier und fester Phase über Gleichgewichtsbeziehungen sind in Gleichung 9.24 homogener und heterogener Reaktionsmechanismus mit Hilfe nur eines Triebkrafttermes beschrieben.

Die Abschätzung der kinetischen Parameter  $k_{\text{Hin}}^{\text{hom}}$  und  $k_{\text{Hin}}^{\text{het}}$  erfolgte durch Anpassung der mit Gleichung 9.24 berechneten Wärmestromkurven an die Meßkurven. Die Anpassung erfolgte auch hier mittels der Software PRESTO™. Da mit dem Reaktionskalorimeter Untersuchungen im Temperaturbereich von 15 bis 25 °C durchgeführt wurden, kann in Erweiterung der Festbettreaktorversuche eine Abschätzung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten erfolgen. Diese Temperaturabhängigkeit wird dabei in üblicher Weise mit der Arrhenius-Gleichung beschrieben.

$$k_{\text{Hin}}^{\text{hom/het}} = k_{\text{Hin}}^{\infty, \text{hom/het}} \cdot e^{-\frac{E_A^{\text{hom/het}}}{RT}} \quad (9.25)$$

Durch Umformen kann die Gleichung linearisiert werden, was die bekannte einfache Abschätzung von  $k^{\infty}$  (Stoßfaktor) und  $E_A$  (Aktivierungsenergie) durch lineare Regression ermöglicht.

$$\ln k_{\text{Hin}}^{\text{hom/het}} = -\frac{E_A^{\text{hom/het}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln k_{\text{Hin}}^{\infty, \text{hom/het}} \quad (9.26)$$

### 9.4.2 Ermittlung der Reaktionsenthalpie

Aus den im Reaktionskalorimeter durchgeführten Messungen können weiterhin neben kinetischen auch thermodynamische Daten gewonnen werden. Dies sind einerseits zunächst die Gleichgewichtskonstanten der chemischen Reaktion. Die Ermittlung erfolgte durch Entnahme einer Substanzprobe nach Abklingen des Wärmesignals und Analyse in Gaschromatographen. Die Ergebnisse dieser Analysen wurden bereits im Kapitel 8 vorgestellt und zur Bestimmung der chemischen Gleichgewichtskonstanten verwendet. Die Startkonzentration charakterisiert dabei die insgesamt zu Beginn der Reaktion vorliegende

Menge an Methylformiat. Die für die Auswertung verwendeten, durch Analyse einer Substanzprobe ermittelten Konzentrationen werden hingegen als Anfangskonzentrationen bezeichnet. Die Anfangskonzentrationen der einzelnen Messungen sind im Anhang unter B.4 aufgeführt.

Die Meßkurven enthalten weiterhin Informationen über die während des Gesamtprozesses freigesetzte bzw. verbrauchte Wärmemenge. So kann mit den bekannten Anfangs- und Endkonzentrationen der Umsatz an Methylformiat während des Versuches berechnet werden. Durch Integration der gemessenen Wärmestromkurven über die Zeit läßt sich die durch die chemische Reaktion freigesetzte bzw. verbrauchte Wärmemenge ermitteln. Bezieht man diese absolute Wärmemenge auf die Stoffmenge an umgesetztem Methylformiat, ergibt sich die Reaktionsenthalpie der entsprechenden Reaktion. Tabelle 9.11 zeigt die ermittelten Reaktionsenthalpien in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Anfangskonzentrationen. Die durch Integration der Meßkurven erhaltenen Flächen entsprechen der Summe aller Wärmeeffekte, welche während des Ablaufes der chemischen Reaktion in Erscheinung treten. Im Fall des vorliegenden Stoffsystems wurde vereinfachend davon ausgegangen, daß neben der chemischen Reaktion keine störenden Wärmeeffekte auftreten.

Tabelle 9.11: Reaktionsenthalpien der Methylformiat-Hydrolyse in Abhängigkeit von der Temperatur

| Temperatur [°C] | Startkonzentration MF [mol/l] | Reaktionsenthalpie $\Delta H_R$ [kJ/mol] |
|-----------------|-------------------------------|--|
| 15              | 2,529                         | 3,485                                    |
|                 | 3,206                         | 3,528                                    |
|                 | 3,820                         | 3,623                                    |
|                 | 4,377                         | 3,513                                    |
| 20              | 2,522                         | 3,482                                    |
|                 | 3,199                         | 3,804                                    |
|                 | 3,809                         | 3,437                                    |
|                 | 4,359                         | 3,541                                    |
| 25              | 2,518                         | 3,550                                    |
|                 | 3,190                         | 3,102                                    |
|                 | 3,798                         | 3,771                                    |
|                 | 4,349                         | 3,479                                    |

Eine eindeutige Abhängigkeit der ermittelten Werte für die Reaktionsenthalpie von der Temperatur ist in dem relativ engen untersuchten Temperaturbereich nicht erkennbar. Die Ergebnisse bewegen sich überwiegend im Bereich zwischen ca. 3,4 und 3,7 kJ/mol, ohne jedoch deutliche Tendenzen zu zeigen. Somit kann festgestellt werden, daß es sich bei der Hydrolyse von Methylformiat um eine endotherme Reaktion handelt, wenngleich auch mit verhältnismäßig geringer Wärmetönung. Diese geringe Wärmetönung ist auch für die vergleichsweise großen Schwankungen der einzelnen Meßwerte untereinander mitverantwortlich, da sich ggf. störende Wärmeeffekte und Meßunsicherheiten stärker auswirken können. Aus den Werten in Tabelle 9.11 wurden die Reaktionsenthalpien in Abhängigkeit von den Temperaturen als arithmetische Mittelwerte berechnet. Die resultierenden Ergebnisse zeigt Tabelle 9.12.

Tabelle 9.12: Mittlere Reaktionsenthalpien der Hydrolyse in Abhängigkeit von der Temperatur

| Temperatur [°C] | Reaktionsenthalpie $\Delta H_R$ [kJ/mol] |
|-----------------|--|
| 15              | $3,537 \pm 0,060$                        |
| 20              | $3,566 \pm 0,164$                        |
| 25              | $3,476 \pm 0,278$                        |

Da, wie bereits erwähnt, ein eindeutiger Temperatureffekt bei den vorliegenden Ergebnissen für die Reaktionsenthalpie nicht auszumachen ist, kann als Ergebnis im Temperaturbereich 15 – 25 °C für die Reaktionsenthalpie ein Mittelwert von

$$\Delta H_R = 3,53 \text{ kJ/mol} \quad (9.27)$$

angegeben werden.

### 9.4.3 Auswertung mit dem heterogen katalytischen Modell

Zur Gewinnung reaktionskinetischer Daten wird nun eine Anpassung der experimentell ermittelten Verläufe der Wärmestromkurven durchgeführt. Als Modellgleichung kommt Gleichung 9.24 zunächst unter der Annahme zum Einsatz, nur der heterogen katalytische Mechanismus wirksam ist. Die Parameterschätzung erfolgt, indem die

Geschwindigkeitskonstanten der homogen katalysierten Reaktion auf  $k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} = 0$  fixiert wird. Auf diese Art und Weise kann überprüft werden, ob der Mechanismus der heterogen katalysierten Reaktion allein zu einer befriedigenden Beschreibung des Reaktionsverlaufes im Kalorimeter ausreichend ist. Die erhaltenen Kurven der Anpassung mit den Meßdaten zeigt Abbildung 9.10.

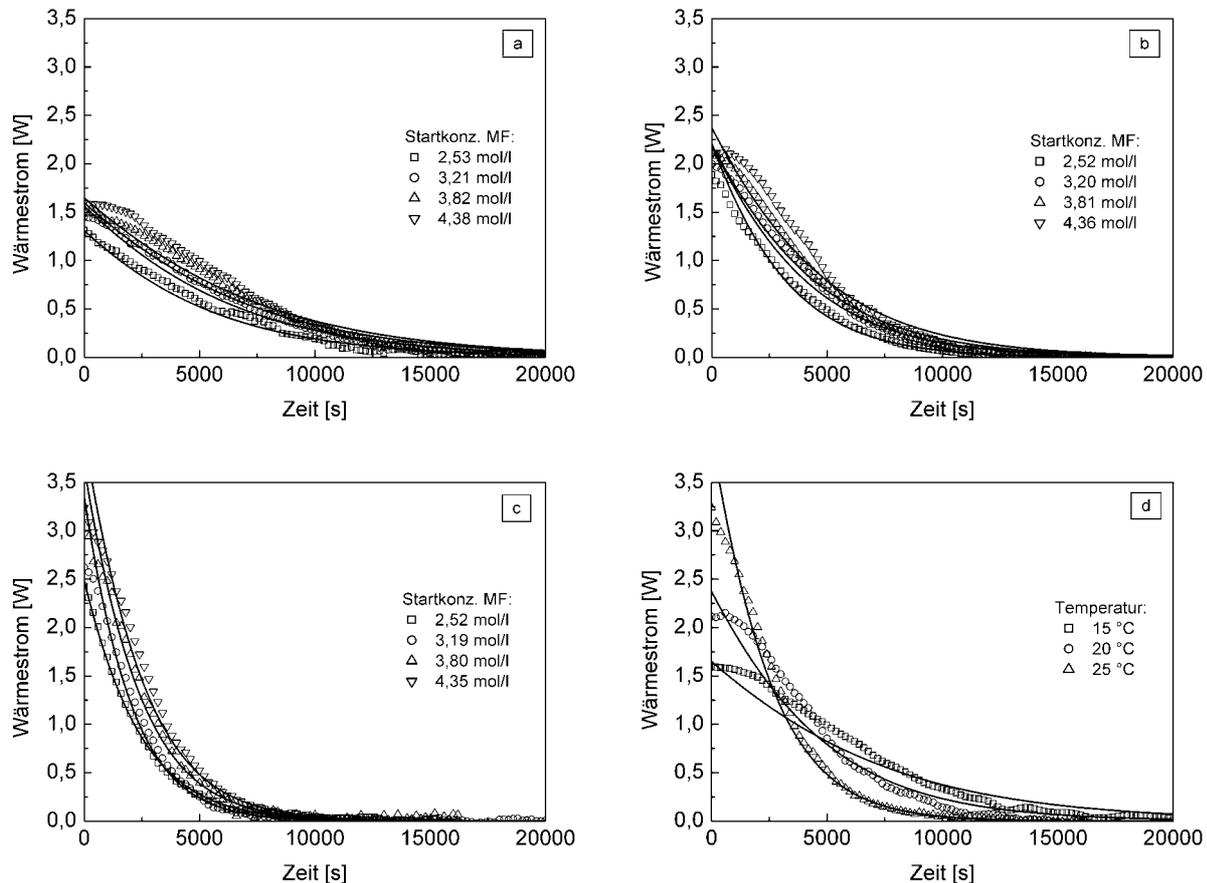


Abbildung 9.10: Anpassung der Wärmestromkurven der Versuche zur Hydrolyse im Reaktionskalorimeter mit dem heterogen katalytischen Modell. Temperaturen: a) 15 °C b) 20 °C c) 25 °C. d) Gegenüberstellung der Anpassungen bei Startkonzentrationen an Methylformiat von 4,35-4,38 mol/l bei unterschiedlichen Temperaturen.

Mit diesem Modell kann eine befriedigende Anpassung der Messungen nur bei niedrigen Methylformiat-Anfangskonzentrationen erzielt werden. Zu den größeren Anfangskonzentrationen hin verstärkt sich jedoch die S-Form der gemessenen Wärmestromkurven, ein Hinweis auf den zusätzlich sich verstärkenden homogen-autokatalytischen Mechanismus. Dieser Effekt kann mit Hilfe des heterogen katalytischen Mechanismus nicht wiedergegeben werden. Als Ursache dieser Erscheinung kommt vor allem die verstärkt in Erscheinung tretende Autokatalyse bei höheren Anfangskonzentrationen an Methylformiat in Frage, welche schließlich auch zu größeren Protonenkonzentrationen in der flüssigen Phase während des Reaktionsverlaufes führen. Den deutlichen Temperatureinfluß zeigt das Diagramm für die Methylformiat-

Anfangskonzentrationen 4,349-4,377 mol/l, der höchsten eingesetzten Anfangskonzentration. Der Temperatureffekt wurde schließlich auch zur Ermittlung des Stoßfaktors sowie der Aktivierungsenergie genutzt. Die durch die Anpassung erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Tabelle 9.13.

Tabelle 9.13: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten der Methylformiat-Hydrolyse aus den Wärmestrom-Messungen mit dem Reaktionskalorimeter, heterogen katalytischer Mechanismus

| Temperatur [°C] | Startkonzentration MF [mol/l] | $k_{\text{Hin}}^{\text{het}} \cdot 10^4$ [l/mol s] | Residuum [ - ]         |
|-----------------|-------------------------------|--|------------------------|
| 15              | 2,529                         | $0,8982 \pm 0,0303$                                | $1,0666 \cdot 10^{-1}$ |
|                 | 3,206                         | $0,8518 \pm 0,0171$                                | $7,8214 \cdot 10^{-2}$ |
|                 | 3,820                         | $0,8044 \pm 0,0140$                                | $4,3778 \cdot 10^{-2}$ |
|                 | 4,377                         | $0,7852 \pm 0,0112$                                | $2,3817 \cdot 10^{-2}$ |
| 20              | 2,522                         | $1,5457 \pm 0,0129$                                | $9,2965 \cdot 10^{-2}$ |
|                 | 3,199                         | $1,2459 \pm 0,0298$                                | $5,8319 \cdot 10^{-2}$ |
|                 | 3,809                         | $1,2085 \pm 0,0237$                                | $3,1796 \cdot 10^{-2}$ |
|                 | 4,359                         | $1,2010 \pm 0,0295$                                | $4,9432 \cdot 10^{-2}$ |
| 25              | 2,518                         | $2,0051 \pm 0,0243$                                | $4,1925 \cdot 10^{-3}$ |
|                 | 3,190                         | $2,5228 \pm 0,0220$                                | $1,0432 \cdot 10^{-1}$ |
|                 | 3,798                         | $2,1821 \pm 0,0370$                                | $8,3239 \cdot 10^{-2}$ |
|                 | 4,349                         | $1,8875 \pm 0,0192$                                | $9,2230 \cdot 10^{-2}$ |

Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur, wie die Werte in Tabelle 9.14 verdeutlichen.

Tabelle 9.14: Gemittelte Geschwindigkeitskonstanten der Methylformiat-Hydrolyse aus den Wärmestrom-Messungen mit dem Reaktionskalorimeter, heterogen katalytischer Mechanismus

| Temperatur [°C] | $k_{\text{Hin}}^{\text{het}} \cdot 10^4$ [l/mol s] |
|-----------------|--|
| 15              | $0,8349 \pm 0,0506$                                |
| 20              | $1,3003 \pm 0,1648$                                |
| 25              | $2,1494 \pm 0,2768$                                |

Mit den Eingangsparametern der Kurvenanpassung bildet die ermittelte Geschwindigkeitskonstante bei 25 °C in Tabelle 9.15 dargestellten Parametersatz 4.

Tabelle 9.15: Parametersatz 4 – Ergebnisse der Kurvenanpassung der Kalorimeterversuche mit dem heterogen katalytischen Modell.

| $K_{MF}$ [-]         | $K_{AS}$ [-]         | $K_{ME}$ [-]         | $b_{MF}$ [l/mol]     | $b_{AS}$ [l/mol]     | $b_{ME}$ [l/mol]     | $k_{Hin}^{het}$ [l/mol s]                          |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--|
| 0,819<br>$\pm 0,158$ | 0,476<br>$\pm 0,005$ | 0,708<br>$\pm 0,012$ | 0,383<br>$\pm 0,140$ | 0,021<br>$\pm 0,009$ | 0,021<br>$\pm 0,013$ | $2,149 \cdot 10^{-4}$<br>$\pm 0,277 \cdot 10^{-4}$ |

Die Geschwindigkeitskonstante bei 25 °C wird bei dieser Auswertung im Kalorimeter deutlich größer bestimmt als im IRC-Reaktor (vergl. Tabelle 9.10). Als Ursache kommt die Vernachlässigung des homogen-katalytischen Mechanismus bei der Auswertung der Kalorimeterversuche in Betracht. Um den Anteil der homogen katalysierten Reaktion an der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit auszugleichen, wird die Geschwindigkeitskonstante der heterogen katalysierten Reaktion zu höheren Werten hin verschoben.

Der deutliche Temperatureinfluß ermöglicht eine Abschätzung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der linearisierten Arrhenius-Gleichung 9.26. Als Ergebnis einer solchen Auswertung werden die Aktivierungsenergie sowie die Geschwindigkeitskonstante bei unendlich hoher Temperatur bzw. der sogenannte Stoßfaktor erhalten.

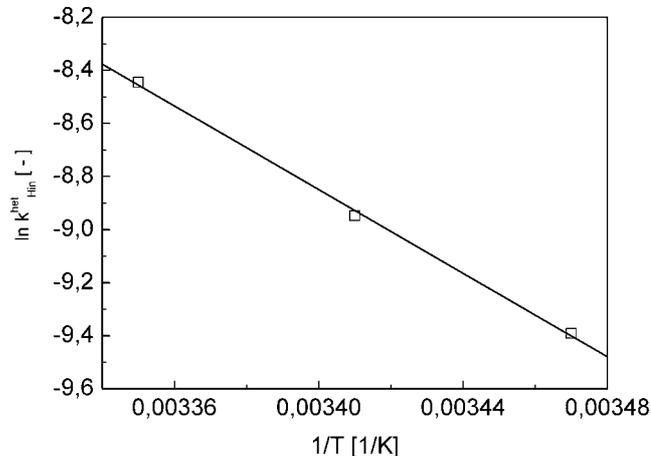


Abbildung 9.11: Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten für die heterogen katalysierte Reaktion im Temperaturbereich von 15 bis 25 °C

Tabelle 9.16 zeigt die Ergebnisse dieser Auswertung für den Temperaturbereich von 15 bis 25 °C.

Tabelle 9.16: Ermittlung von Aktivierungsenergie und Stoßfaktor der heterogen katalysierten Reaktion im Temperaturbereich zwischen 15 und 25 °C

| $k_{\text{Hin}}^{\infty, \text{het}}$ [l/mol s] | $E_A^{\text{het}}$ [J/mol] |
|---|----------------------------|
| $6,203 \cdot 10^7$                              | 65 500                     |

Abbildung 9.12 zeigt den Vergleich von Meßkurven und berechneten Kurven. Auch hier gelingt eine recht gute Wiedergabe der Messung mit Methylformiat-Vorbeladung. Die Messung mit Ameisensäure-Vorbeladung wird jedoch weniger gut mit diesen Parametern beschrieben als mit Parametersatz 3. Insgesamt wird jedoch deutlich, daß die Sensitivität der Festbettreaktor-Messungen in Hinblick auf die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten verhältnismäßig gering ist, eine starke Änderung der Geschwindigkeitskonstanten hat nur eine relativ geringe Auswirkung auf die simulierte Kurve. Andererseits wirken sich bei der Parameteranpassung kleine Ungenauigkeiten in den Meßkurven schon relativ stark auf die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten aus (siehe Parametersatz 1).

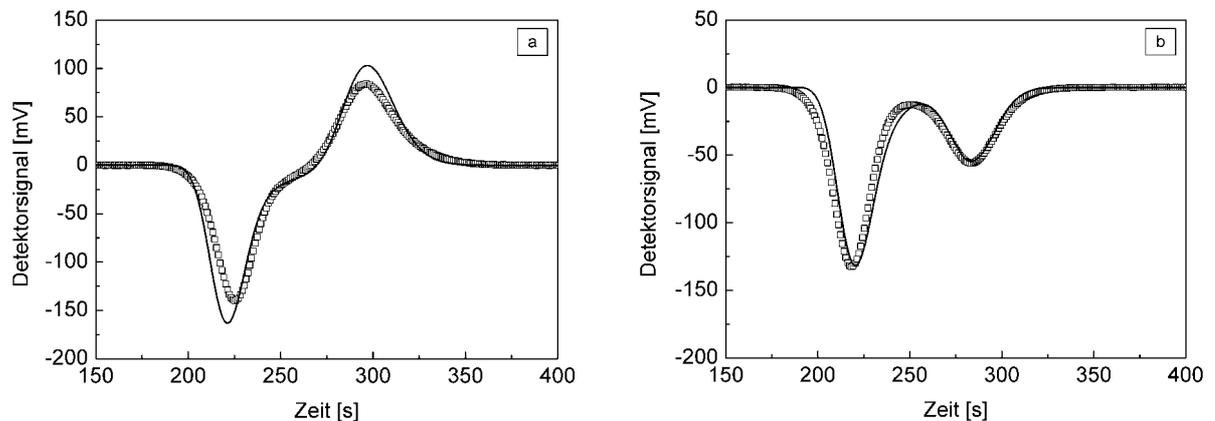


Abbildung 9.12: Vergleich von gemessenen und simulierten Impulsantworten im IRC-Reaktor (Parametersatz 4).

Symbole: Messung, durchgezogene Linie: Simulation

a) Veresterung, Vorbeladung mit 1,182 mol/l Ameisensäure, Volstr. 2,00 ml/min

b) Hydrolyse, Startkonzentration 1,628 mol/l Methylformiat; Vorbeladung mit 0,183 mol/l Methylformiat, 1,344 mol/l Ameisensäure und 1,327 mol/l Methanol; Volstr. 2,00 ml/min

### 9.4.4 Auswertung mit dem homogen und heterogen katalytischen Modell

Da die Anpassung der Wärmestromkurven mit einem Modell, welches die Reaktionsgeschwindigkeit nur über die heterogen katalysierte Reaktion beschreibt, deutliche Unzulänglichkeiten aufweist, soll an dieser Stelle nun zusätzlich der Einfluß der homogen katalysierten Reaktion untersucht werden. Zu diesem Zweck wird in Gleichung 9.24 neben  $k_{\text{Hin}}^{\text{het}}$  auch  $k_{\text{Hin}}^{\text{hom}}$  angepaßt. Die Verwendung eines Modells, welches gemeinsam die heterogen als auch die homogen katalysierte Reaktion berücksichtigt, müßte im Ergebnis zu einer verbesserten Kurvenanpassung führen. Die mit diesem Modell erhaltenen Ergebnisse zeigt Abbildung 9.13.

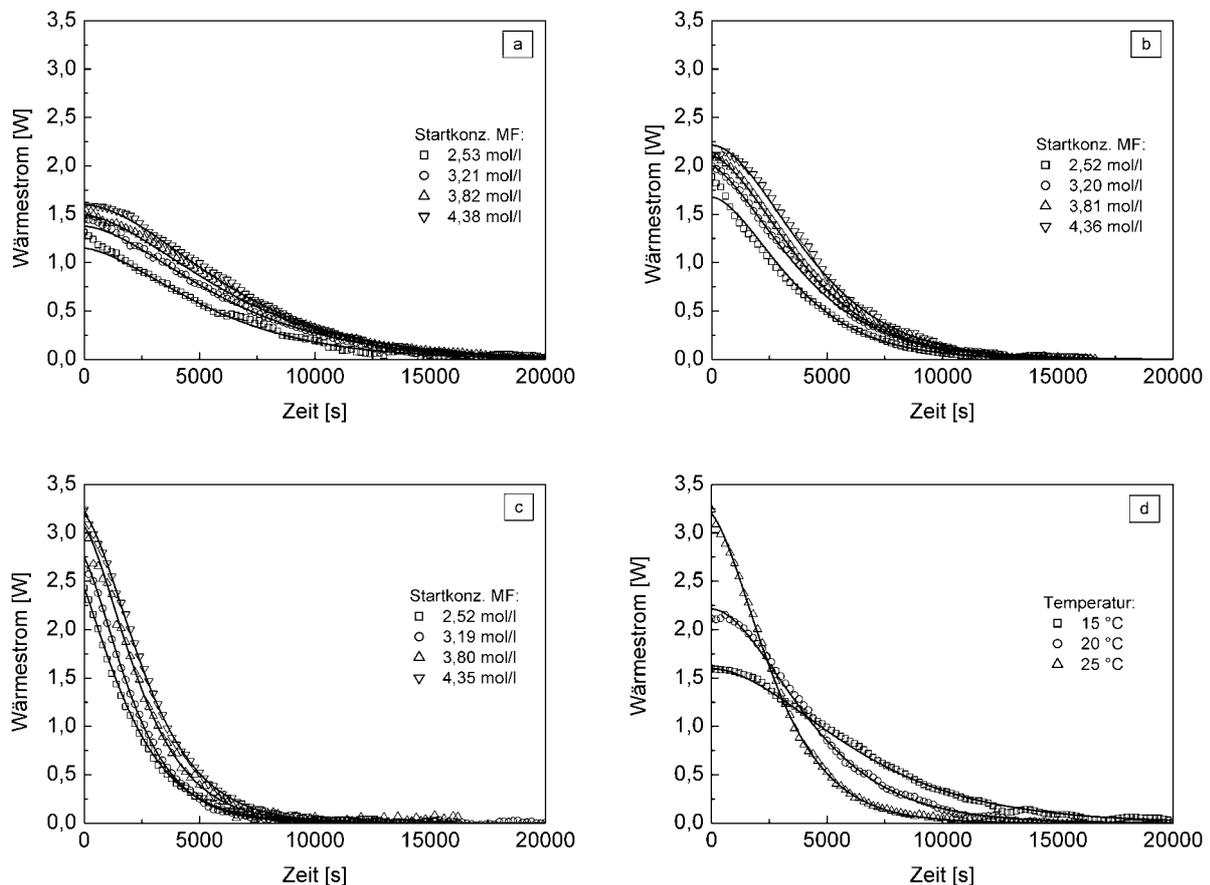


Abbildung 9.13: Anpassung der Wärmestromkurven der Versuche zur Hydrolyse im Reaktionskalorimeter mit dem homogen und heterogen katalytischen Modell. Temperaturen: a) 15 °C b) 20 °C c) 25 °C. d) Gegenüberstellung der Anpassungen bei Startkonzentrationen an Methylformiat von 4,35-4,38 mol/l bei unterschiedlichen Temperaturen.

Dieses Modell ermöglicht eine wesentlich verbesserte Wiedergabe aller Wärmestromkurven im betrachteten Konzentrationsbereich. So können hier insbesondere auch die S-förmigen

Kurven bei höheren Anfangskonzentrationen an Methylformiat gut angepaßt werden. Der zunehmende Einfluß der Autokatalyse wird durch das Modell gut beschrieben.

Die Meßkurven zeigen eine deutliche Sensitivität in Hinsicht auf die homogen katalysierte Reaktion und sind somit zur Bestimmung des Parameters  $k_{\text{Hin}}^{\text{hom}}$  geeignet. Die Ergebnisse der einzelnen Kurvenanpassungen zeigt in Abhängigkeit von der Temperatur Tabelle 9.17.

Tabelle 9.17: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten der Methylformiat-Hydrolyse aus den Wärmestrom-Messungen mit dem Reaktionskalorimeter, heterogen und homogen katalytischer Mechanismus

| Temperatur [°C] | Startkonzentration MF [mol/l] | $k_{\text{Hin}}^{\text{het}} \cdot 10^4$ [l/mol s] | $k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} \cdot 10^4$ [l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> s] | Residuum [ - ]            |
|-----------------|-------------------------------|--|---|---------------------------|
| 15              | 2,529                         | 0,5214 ± 0,0617                                    | 1,1662 ± 0,1950   | 6,9086 · 10 <sup>-2</sup> |
|                 | 3,206                         | 0,5248 ± 0,0197                                    | 0,9146 ± 0,0539   | 2,6930 · 10 <sup>-2</sup> |
|                 | 3,820                         | 0,4164 ± 0,0363                                    | 1,0053 ± 0,0942   | 9,9408 · 10 <sup>-3</sup> |
|                 | 4,377                         | 0,3584 ± 0,0323                                    | 1,0793 ± 0,0821   | 2,1936 · 10 <sup>-3</sup> |
| 20              | 2,522                         | 0,6905 ± 0,0684                                    | 2,0361 ± 0,1600   | 3,9442 · 10 <sup>-2</sup> |
|                 | 3,199                         | 0,6495 ± 0,0240                                    | 1,5519 ± 0,0616   | 5,7555 · 10 <sup>-3</sup> |
|                 | 3,809                         | 0,5586 ± 0,0229                                    | 1,6952 ± 0,0593   | 1,5979 · 10 <sup>-3</sup> |
|                 | 4,359                         | 0,3317 ± 0,0399                                    | 1,9088 ± 0,0890   | 3,5108 · 10 <sup>-3</sup> |
| 25              | 2,518                         | 1,4906 ± 0,0655                                    | 1,5454 ± 0,1953   | 7,7231 · 10 <sup>-4</sup> |
|                 | 3,190                         | 1,1342 ± 0,1689                                    | 2,6720 ± 0,3257   | 6,8398 · 10 <sup>-2</sup> |
|                 | 3,798                         | 0,9887 ± 0,2202                                    | 2,5297 ± 0,4634   | 5,5433 · 10 <sup>-2</sup> |
|                 | 4,349                         | 0,5740 ± 0,0601                                    | 2,4615 ± 0,1142   | 2,6593 · 10 <sup>-2</sup> |

Aus den Meßergebnissen nach Tabelle 9.17 ergeben sich die in Tabelle 9.18 gezeigten Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten bei den einzelnen Temperaturen.

Tabelle 9.18: Gemittelte Geschwindigkeitskonstanten der Methylformiat-Hydrolyse aus den Wärmestrom-Messungen mit dem Reaktionskalorimeter, heterogen und homogen katalytischer Mechanismus

| Temperatur [°C] | $k_{\text{Hin}}^{\text{het}} \cdot 10^4$ [l/mol s] | $k_{\text{Hin}}^{\text{hom}} \cdot 10^4$ [l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> s] |
|-----------------|--|---|
| 15              | 0,4553 ± 0,0409                                    | 1,0414 ± 0,0535   |
| 20              | 0,5576 ± 0,0802                                    | 1,7980 ± 0,1081   |
| 25              | 1,0469 ± 0,1896                                    | 2,3022 ± 0,2560   |

Als Parametersatz 5 werden die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die homogen und heterogen katalysierte Reaktion bei 25 °C zusammen mit den bekannten Adsorptionsparametern zusammengefaßt (Tabelle 9.19).

Tabelle 9.19: Parametersatz 5 – Ergebnisse der Kurvenanpassung der Kalorimeterversuche mit heterogen und homogen katalytischen Modell.

| $K_{MF}$ [-]     | $K_{AS}$ [-]     | $K_{ME}$ [-]     | $b_{MF}$ [l/mol] | $b_{AS}$ [l/mol] | $b_{ME}$ [l/mol] | $k_{Hin}^{hom}$<br>[l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> s]  | $k_{Hin}^{het}$<br>[l/mol s]                             |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--|--|
| 0,819<br>± 0,158 | 0,476<br>± 0,005 | 0,708<br>± 0,012 | 0,383<br>± 0,140 | 0,021<br>± 0,009 | 0,021<br>± 0,013 | <b>2,302·10<sup>-4</sup></b><br>± 0,256·10 <sup>-4</sup> | <b>1,047·10<sup>-4</sup></b><br>± 0,190·10 <sup>-4</sup> |

Sowohl die Geschwindigkeitskonstanten der heterogen als auch der homogen katalysierten Reaktion zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur. Die Streuungen beider Parameter liegen in ähnlicher Größenordnung. Die für die heterogen katalysierte Reaktion ermittelte Geschwindigkeitskonstante bestätigt den im IRC-Reaktor ermittelten Wert. Die Auswertung mit der linearisierten Arrhenius-Gleichung 9.26 liefert die Stoßfaktoren sowie die Aktivierungsenergien für beide Reaktionsmechanismen. Abbildung 9.16 zeigt die Arrhenius-Auftragung für die Geschwindigkeitskonstanten von homogen und heterogen katalysierter Reaktion.

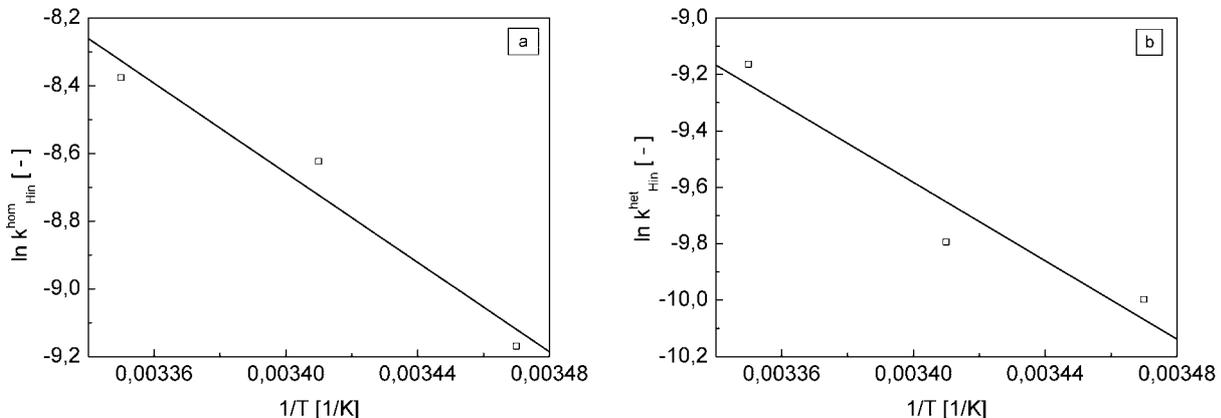


Abbildung 9.14: Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten für homogen und heterogen katalysierte Reaktion im Temperaturbereich von 15 bis 25 °C

Die aus der in Abbildung 9.14 dargestellten linearen Regression erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle 9.20.

Tabelle 9.20: Ermittlung von Aktivierungsenergie und Stoßfaktor von homogen und heterogen katalysierter Reaktion im Temperaturbereich zwischen 15 und 25 °C.

|                                 | $k_{\text{Hin}}^{\infty, \text{het}}$ [l/mol s] bzw.<br>$k_{\text{Hin}}^{\infty, \text{hom}}$ [l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> s] | $E_A^{\text{hom/het}}$ [J/mol] |
|---------------------------------|--|--------------------------------|
| homogen katalysierte Reaktion   | $1,004 \cdot 10^6$   | 55 000                         |
| heterogen katalysierte Reaktion | $1,215 \cdot 10^6$   | 57 700                         |

Die Stoßfaktoren und die Aktivierungsenergien liegen bei beiden Mechanismen in vergleichbarer Größenordnung. Die Simulationen der Antwortkurven des IRC-Reaktors mit Ameisensäure- und Methylformiat-Vorbeladung mit Parametersatz 5 zeigt Abbildung 9.15. Im Vergleich zur Simulation mit Parametersatz 4 wird ein gleichermaßen gutes Ergebnis erzielt, der Unterschied zur Geschwindigkeitskonstante der heterogen katalysierten Reaktion in Parametersatz 4 wirkt sich vor allem auf die Messung zur Veresterung (Abbildung 9.15 a) aus. Mit Parametersatz 5 gelingt hier eine verbesserte Wiedergabe. Abbildung 9.15 b) zeigt nur geringfügige Unterschiede. Die Geschwindigkeitskonstante der homogen katalysierten Reaktion beeinflusst das Simulationsergebnis für den IRC-Reaktor nicht, da unter den Phasenverhältnissen des gut gepackten Festbettes die homogen katalysierte Reaktion nur einen untergeordneten Einfluß hat.

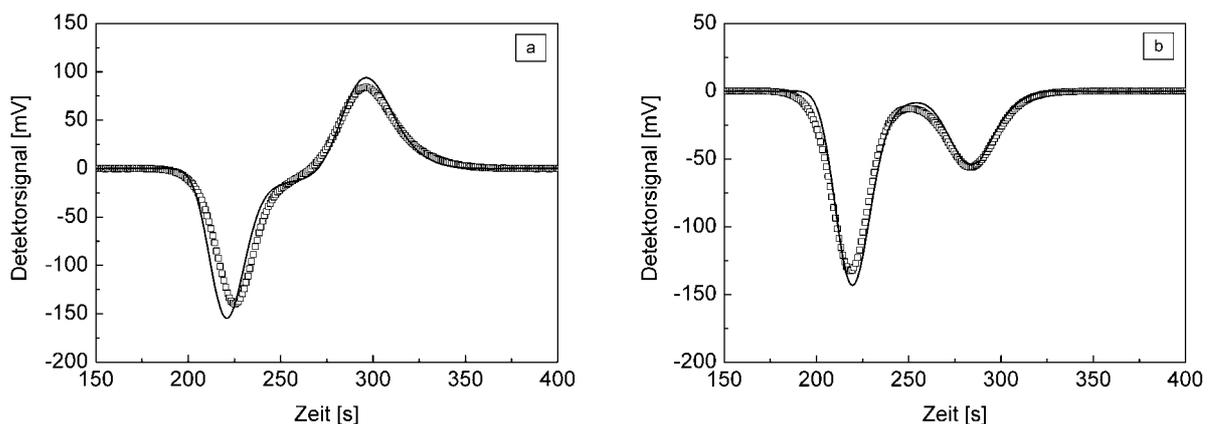


Abbildung 9.15: Vergleich von gemessenen und simulierten Impulsantworten im IRC-Reaktor (Parametersatz 5).

Symbole: Messung, durchgezogene Linie: Simulation

a) Veresterung, Vorbeladung mit 1,182 mol/l Ameisensäure, Volstr. 2,00 ml/min

b) Hydrolyse, Startkonzentration 1,628 mol/l Methylformiat; Vorbeladung mit 0,183 mol/l Methylformiat, 1,344 mol/l Ameisensäure und 1,327 mol/l Methanol; Volstr. 2,00 ml/min

## 9.5 Zusammenfassung der ermittelten Parametersätze

Tabelle 9.21 zeigt alle ermittelten Parametersätze in zusammengefaßter Form. Kursiv gedruckte Parameter wurden aus dem vorherigen Anpassungsschritt als Eingangsparameter übernommen.

Tabelle 9.21: Parametersätze aller durchgeführten Anpassungen zur Bestimmung der Verteilungsgleichgewichts- und reaktionskinetischen Parameter der Methylformiat-Hydrolyse.

| Parameter-satz | $K_{MF}$ [-]            | $K_{AS}$ [-]            | $K_{ME}$ [-]            | $b_{MF}$ [l/mol]        | $b_{AS}$ [l/mol]        | $b_{ME}$ [l/mol]        | $k_{Hin}^{hom}$ [l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> s]     | $k_{Hin}^{het}$ [l/mol s]                                |
|----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--|--|
| 1              | <b>0,755</b><br>± 0,167 | <b>0,458</b><br>± 0,023 | <b>0,685</b><br>± 0,033 | -                       | -                       | -                       | -  | <b>0,871·10<sup>-4</sup></b><br>± 0,691·10 <sup>-4</sup> |
| 2              | <b>0,819</b><br>± 0,158 | <b>0,476</b><br>± 0,005 | <b>0,708</b><br>± 0,012 | -                       | <b>0,013</b><br>± 0,007 | -                       | -  | <b>1,004·10<sup>-4</sup></b><br>± 0,300·10 <sup>-4</sup> |
| 3              | <i>0,819</i><br>± 0,158 | <i>0,476</i><br>± 0,005 | <i>0,708</i><br>± 0,012 | <b>0,383</b><br>± 0,140 | <b>0,021</b><br>± 0,009 | <b>0,021</b><br>± 0,013 | -  | <b>1,161·10<sup>-4</sup></b><br>± 0,179·10 <sup>-4</sup> |
| 4              | <i>0,819</i><br>± 0,158 | <i>0,476</i><br>± 0,005 | <i>0,708</i><br>± 0,012 | <i>0,383</i><br>± 0,140 | <i>0,021</i><br>± 0,009 | <i>0,021</i><br>± 0,013 | -  | <b>2,149·10<sup>-4</sup></b><br>± 0,277·10 <sup>-4</sup> |
| 5              | <i>0,819</i><br>± 0,158 | <i>0,476</i><br>± 0,005 | <i>0,708</i><br>± 0,012 | <i>0,383</i><br>± 0,140 | <i>0,021</i><br>± 0,009 | <i>0,021</i><br>± 0,013 | <b>2,302·10<sup>-4</sup></b><br>± 0,256·10 <sup>-4</sup> | <b>1,047·10<sup>-4</sup></b><br>± 0,190·10 <sup>-4</sup> |

Durch die Auswertung der Kalorimeterversuche konnte die im IRC-Reaktor ermittelte Geschwindigkeitskonstante der heterogen katalysierten Reaktion sehr gut bestätigt werden. Darüber hinaus wurde die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der homogen katalysierten Reaktion ermöglicht und die Temperaturabhängigkeit beider Konstanten im Temperaturbereich zwischen 15 und 25 °C ermittelt. Aus beiden Meßverfahren wurde so abschließend ein Parametersatz gewonnen, welcher in der Lage ist, sowohl den homogen als auch den heterogen katalysierten Reaktionsmechanismus der Hydrolyse von Methylformiat gut zu beschreiben. Aus sämtlichen Parametern, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelt wurden, werden in Tabelle 9.22 noch einmal diejenigen zusammengefaßt dargestellt, welche als am zuverlässigsten einzustufen sind und somit als Kernergebnis dieser Arbeit angesehen werden können.

Tabelle 9.22: Zusammenstellung aller in der vorliegenden Arbeit ermittelten Parameter der Hydrolyse von Methylformiat zu Ameisensäure und Methanol unter Überschuß von Wasser.

| Parameter               | Einheit                            | Wert                         | Modellgleichung | Ermittelt in   |                        |
|-------------------------|------------------------------------|------------------------------|-----------------|--|------------------------|
|                         |                                    |                              |                 | Konzentrationsbereich [mol/l]                                      | Temperaturbereich [°C] |
| $K_{MF}$                | -                                  | <b>0,819</b>                 | 3.27            | MF: 0 – 0,5<br>H <sub>2</sub> O: 47 – 55<br>AS: 0 – 2<br>ME: 0 – 2 | 25                     |
| $b_{MF}$                | l/mol                              | <b>0,383</b>                 |                 |  |                        |
| $K_{AS}$                | -                                  | <b>0,476</b>                 |                 |  |                        |
| $b_{AS}$                | l/mol                              | <b>0,021</b>                 |                 |  |                        |
| $K_{ME}$                | -                                  | <b>0,708</b>                 |                 |  |                        |
| $b_{ME}$                | l/mol                              | <b>0,021</b>                 |                 |  |                        |
| $k_{Hin}^{hom}$         | l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> s | <b>2,302·10<sup>-4</sup></b> | 6.30            | MF: 0 – 4,4<br>H <sub>2</sub> O: 37 – 55<br>AS, ME: 0 – 3          | 15 – 25                |
| $k_{Hin}^{het}$         | l/mol s                            | <b>1,161·10<sup>-4</sup></b> | 6.37            | MF: 0 – 0,5<br>H <sub>2</sub> O: 47 – 55<br>AS, ME: 0 – 2          |                        |
| $K_{eq}^{hom}$          | -                                  | <b>0,188</b>                 | 6.17            | MF: 0 – 0,5<br>H <sub>2</sub> O: 37 – 53<br>AS: 0 – 3<br>ME: 0 – 3 |                        |
| $K_{eq}^{het}$          | -                                  | <b>0,0774</b>                | 6.36            |  |                        |
| $\Delta H_R$            | kJ/mol                             | <b>3,53</b>                  | 9.24            |  |                        |
| $k_{Hin}^{\infty, hom}$ | l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> s | <b>1,004·10<sup>6</sup></b>  | 9.25            | MF: 0 – 4,4<br>H <sub>2</sub> O: 37 – 55<br>AS: 0 – 3<br>ME: 0 – 3 |                        |
| $E_A^{hom}$             | J/mol                              | <b>55 000</b>                |                 |  |                        |
| $k_{Hin}^{\infty, het}$ | l/mol s                            | <b>1,215·10<sup>6</sup></b>  |                 |  |                        |
| $E_A^{het}$             | J/mol                              | <b>57 700</b>                |                 |  |                        |

## 9.6 Überprüfung der ermittelten Parameter

Die Qualität der ermittelten Parameter soll abschließend in diesem Abschnitt durch Simulation von vier ausgewählten Messungen (A, B, C, D) und Vergleich mit den Detektorantwortkurven erfolgen. Verwendet werden für diese Simulationen Messungen mit unterschiedlicher Vorbeladung des Festbettes bei Aufgabe unterschiedlicher Impulse am Eintritt des Reaktors. Bei allen Versuchen lag Wasser im Überschuß vor. Die Messungen entstammen sowohl den Meßreihen der vorliegenden Arbeit als auch von *Falk* durchgeführten Versuchsreihen. Bei den Versuchen wurden die Vorbeladungen als auch Art und Menge der aufgegebenen Störimpulse variiert. Zur Simulationen der unterschiedlichen Messungen werden die in Tabelle 9.22 dargestellten Parameter verwendet. Dieser Gesamt-Parametersatz soll durch die anschließenden Simulationen einer kritischen Überprüfung unterzogen werden. Wichtige Eckdaten der zu simulierenden Messungen zeigt Tabelle 9.23.

Tabelle 9.23: Parameter der zur Überprüfung erstellten Simulationen und Messungen

| Messung/Simulation                       | A            | B   | C ( <i>Falk</i> ) | D ( <i>Falk</i> ) |
|--|--------------|---|-------------------|-------------------|
| Vorbeladung                              | Ameisensäure | Methylformiat<br>Ameisensäure<br>Methanol | Methanol          | Methanol          |
| Anfangs- bzw. Startkonzentration [mol/l] | 1,765        | 2,494                                     | 3,0               | 3,0               |
| Impuls                                   | Methanol     | Wasser                                    | Ameisensäure      | Methylformiat     |
| Konzentration Impuls [mol/l]             | 3,349        | 55,400                                    | 0,7759            | 0,8194            |
| Impuls-Volumen [ $\mu$ l]                | 24,4         | 24,4                                      | 500               | 500               |
| Volumenstrom [ml/min]                    | 0,300        | 5,98                                      | 2,39              | 2,39              |
| Bodenzahl                                | 1400         | 300                                       | 330               | 330               |

Bei den Messungen A und B handelt es sich um im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstellten Meßreihen entnommenen Versuchen, welche auch zur Anpassung verwendet wurden. Durch die Simulationen sollen nun zusätzlich auch die Konzentrationsverläufe der Einzelkomponenten, aus denen sich das Detektorsignal zusammensetzt, sichtbar gemacht werden. Die aufgegebenen Impulse weisen ein Volumen von 24,4  $\mu$ l auf. Die Messungen C und D wurden der Dissertation von *Falk* (2003) entnommen. Bei diesen Messungen wurden große Impulsvolumina von 500  $\mu$ l aufgegeben.

Messung A wurde der zur Anpassung verwendeten Versuchsreihe nach Abschnitt 9.3.2 (Veresterung) entnommen. Dabei wurde das Festbett mit Ameisensäure-Lösung vorbeladen. Der Start der Reaktion erfolgte durch Aufgabe eines Impulses von Methanol-Lösung. Abbildung 9.16 zeigt Meßkurve und Simulation von Messung A.

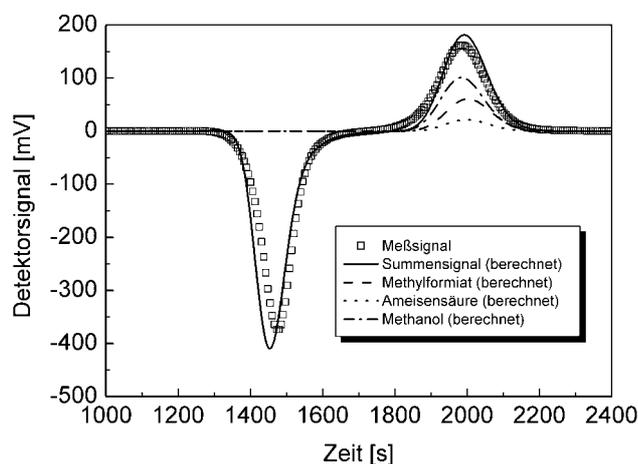


Abbildung 9.16: Simulation von Messung A (Veresterung).  
Vorbeladung des Festbettes mit Ameisensäure-Lösung,  
Impuls: Methanol-Lösung

Die Detektorantwortkurve von Messung A zeigt zwei deutlich getrennte Signale. Die Simulation zeigt, daß sich hinter dem negativen Detektorsignal hauptsächlich Ameisensäure verbirgt, während das positive Detektorsignal primär durch Methylformiat und Methanol gebildet wird. Für Ameisensäure wird in der Simulation eine etwas geringere Retentionszeit als in der Messung erhalten, Methylformiat und Methanol zeigen in diesem Punkt eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis. Für Ameisensäure wird unter dem Methylformiat-Methanol-Peak ein zweites Signal erhalten, dabei handelt es sich um im Verlauf der Reaktion gebildete Ameisensäure.

Bei Messung B handelt es sich um einen Versuch aus der Meßreihe zur Hydrolyse (Abschnitt 9.3.3). Die Vorbeladung des Festbettes erfolgte durch Aufgabe einer Methylformiat-Wasser-Lösung. Nach Einstellung des chemischen Gleichgewichtes ergibt sich daraus eine Vorbeladung mit Methylformiat, Ameisensäure und Methanol. Dieses Gleichgewicht wurde sodann durch Aufgabe einer Wasser-Impulse gestört. Abbildung 9.17 zeigt den Vergleich von Messung B und Simulation. Retentionszeiten und Peakflächen werden durch die Simulation gut wiedergegeben. Die Signale werden in diesem Fall aufgrund der geringeren Trennstufenzahlen (300 anstatt 1400) als bei Messung A weniger gut getrennt. Das größere Detektorsignal wird durch Ameisensäure verursacht, das flächenmäßig kleinere wiederum durch Methanol und Methylformiat. Die Simulation zeigt das

Signal von Methylformiat sogar bei geringerer Retentionszeit als Methanol. Die Ursachen für diesen Effekt sind in Nichtlinearitäten der Verteilungsgleichgewichte sowie dem Einfluß der Reaktion zu suchen. Insgesamt gelingt mit den ermittelten Parametern eine relativ gute Beschreibung der Messungen A und B.

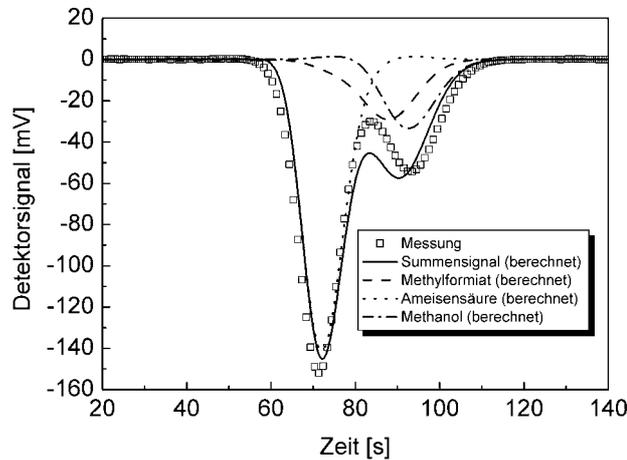


Abbildung 9.17: Simulation von Messung B (Hydrolyse). Vorbeladung des Festbettes mit Methylformiat, Ameisensäure und Methanol, Impuls: Wasser

Messung C zeigt einen von *Falk (2003)* durchgeführten Versuch bei Vorbeladung des Festbettes mit Methanol-Lösung. Als Störimpuls wurde eine Ameisensäure-Lösung aufgegeben. Das Volumen des Störimpulses ist wesentlich größer als bei den Messungen A und B.

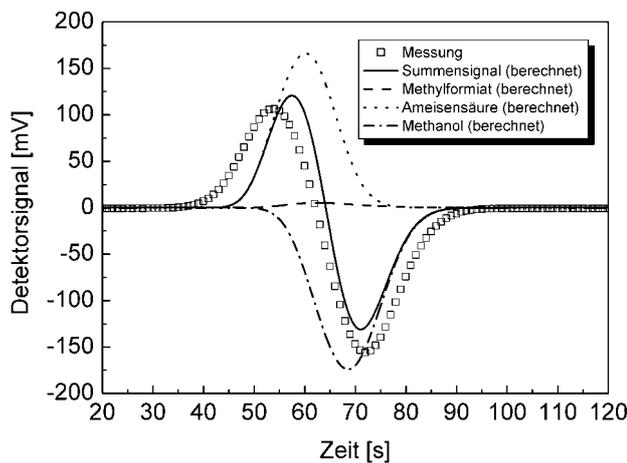


Abbildung 9.18: Simulation von Messung C. Vorbeladung des Festbettes mit Methanol-Lösung, Impuls: Ameisensäure-Lösung

Die Simulation der Messung C (Abbildung 9.18) zeigt, daß es sich bei den detektierten Signalen primär um Ameisensäure und Methanol handelt. Methylformiat wird nur in sehr geringem Maß gebildet. Durch die Überlagerung von Ameisensäure- und Methanol-Signal kommt es zur teilweisen Auslöschung, so daß das Detektorsignal schwächere Ausschläge

zeigt als es den Signalen der Einzelkomponenten entsprechen würde. Die Retentionszeit von Ameisensäure wird in der Simulation geringfügig zu groß vorhergesagt. Dies steht im Gegensatz zur Beobachtung bei der Simulation von Messung A. Insgesamt scheint der simulierte Kurvenverlauf schmäler als die Meßkurve zu sein, was auf mögliche Abweichungen in den Trennstufenzahlen als Ursache schließen läßt.

Bei Messung D handelt es sich ebenfalls um eine Messung aus der Arbeit von *Falk* (2003). Dabei wurde das Festbett mit Methanol-Lösung vorbeladen, als Störimpuls wurde eine Methylformiat-Lösung aufgegeben. Abbildung 9.19 zeigt simulierte Kurve und Meßkurve für diesen Versuch.

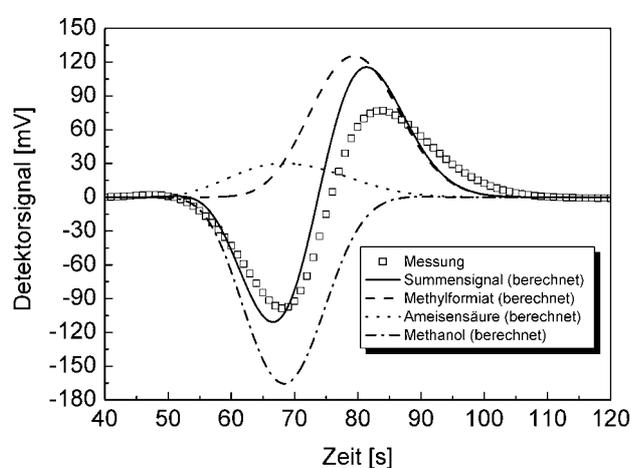


Abbildung 9.19: Simulation von Messung D. Vorbeladung des Festbettes mit Methanol-Lösung, Impuls: Methylformiat-Lösung

In diesem Fall setzt sich das Detektorsignal bei der gewählten Verweilzeit überwiegend aus Methylformiat und Methanol zusammen. Ein schwächeres Signal wird für Ameisensäure erhalten, welche im Verlauf der Reaktion gebildet wird. Das Ameisensäure-Signal ist breit verteilt über den Bereich des Methanol-Signals. Durch Vergleich mit Messung C wird noch einmal der Einfluß der Vorgeschichte der Einzelsignale im Reaktor deutlich. Während das Signal für Ameisensäure bei Messung D ausschließlich durch im Verlauf der Reaktion gebildete Ameisensäure verursacht wird, handelt es sich bei Messung C überwiegend um noch nicht abreagierte Ameisensäure. Diese durchwandert den Reaktor mit der für Ameisensäure typischen Retentionszeit und kann dementsprechend gut über die Verteilungsgleichgewichtsparameter vorhergesagt werden. Im Verlauf der Reaktion gebildete Ameisensäure hat jedoch einen Teil der Wegstrecke durch den Reaktor als Methylformiat zurückgelegt und wird dementsprechend mit einer Retentionszeit detektiert, welche zwischen den Werten der Einzelkomponenten Ameisensäure und Methylformiat liegt.

Anhand dieser Beispiele wurde abschließend noch einmal das komplizierte Zusammenwirken von Verteilungsgleichgewichten und Reaktion verdeutlicht. Die Vorhersage der Messungen C und D erfolgt mit zufriedenstellender Genauigkeit, jedoch wird auch erkennbar, daß es offenbar noch Verbesserungspotentiale hinsichtlich des verwendeten Modells gibt. Eine zuverlässige Vorhersage der dargestellten komplizierten Kurvenverläufe ist nur bei genauer Kenntnis von Verteilungsgleichgewichtsparametern und reaktionskinetischen Parametern und deren Zusammenwirken möglich.

# Kapitel 10

## Zusammenfassung und Ausblick

Die Kenntnis von reaktionskinetischen Daten sowie von Verteilungsgleichgewichtsparametern ist die Grundlage für eine zuverlässige Auslegung von heterogen katalysierten chemischen Prozessen. Insbesondere für die in neuerer Zeit verstärkt untersuchten multifunktionalen Reaktoren, in welchen chemische Reaktionen und Stofftrennprozesse miteinander gekoppelt und gezielt unter Ausnutzung von Synergieeffekten eingesetzt werden, ist eine zuverlässige Bestimmung von thermodynamischen und kinetischen Parametern der relevanten Teilprozesse von fundamentaler Bedeutung. Eine theoretische Vorhersage ist in der Regel schwierig und mit Unsicherheiten behaftet, so daß eine experimentelle Bestimmung im Labormaßstab oftmals unumgänglich ist.

Zur Ermittlung von thermodynamischen und kinetischen Parametern gibt es zahlreiche gut untersuchte Konzepte, welche auf unterschiedlichen Typen von Laborreaktoren basieren. Der Festbettreaktor, etabliert zur Durchführung von stationären als auch instationären Prozessen, bietet sich zur Untersuchung von heterogen katalysierten reversiblen Reaktionen an. In dieser Arbeit wurde die instationäre Betriebsweise eines Festbettreaktors im Labormaßstab gezielt genutzt, um neben reaktionskinetischen Daten auch Verteilungsgleichgewichtsparameter zu ermitteln. Als Besonderheit wurde ein Versuchsaufbau gewählt, bei welchem das den Reaktor verlassende Stoffgemisch über einen Pufferbehälter erneut dem Reaktoreingang zugeführt werden konnte. Mit dieser Versuchsanordnung war es möglich, an allen Stellen innerhalb des Reaktors das thermodynamische Gleichgewicht einzustellen und somit einheitliche und direkt meßbare Anfangsbedingungen zu schaffen. Über den Reaktor verteilte Konzentrationsmeßstellen waren somit nicht erforderlich. Dieser nur über thermodynamische Parameter definierbare Ausgangszustand wurde anschließend durch Aufgabe von Rechteckimpulsen am Reaktoreintritt gestört. Die am Reaktoraustritt detektierbaren Antwortkurven konnten dann zur Ermittlung verschiedener Parameter eingesetzt werden. Der verwendete Versuchsaufbau bot neben der Möglichkeit der gleichzeitigen Bestimmung von thermodynamischen und

kinetischen Parametern den Vorteil einer einstellbaren Vorbeladung des Katalysators und damit der gezielten Untersuchung von gegebenenfalls auftretenden nichtlinearen Einflüssen der Konzentrationen. Darüber hinaus kann der beschriebene Versuchsreaktor leicht automatisiert werden. Neben diesen Vorteilen bietet der beschriebene Versuchsaufbau den Vorzug, mit relativ geringen Probemengen auszukommen, was bei teuren und in der Entwicklungsphase nur in kleinen Mengen vorliegenden Substanzen von großer Bedeutung sein kann.

In der vorliegenden Arbeit wurde die homogen und heterogen katalysierte Hydrolyse von Methylformiat zu Ameisensäure und Methanol untersucht. Als Feststoff-Katalysator kam dabei ein saures Ionenaustauscherharz zum Einsatz. Die Hydrolyse von Methylformiat hat zur Produktion von Ameisensäure in technischem Maßstab Bedeutung erlangt. Die ungünstige Gleichgewichtslage macht diese reversible Reaktion insbesondere für gekoppelte Prozesse in multifunktionalen Reaktoren interessant. Die Untersuchung erfolgte im beschriebenen Festbett-Reaktor zunächst durch Vorbeladung des Katalysators mit Ameisensäure im Kreislauf und Start der Veresterungsreaktion durch Aufgabe von Methanol-Impulsen am Reaktoreintritt. Die am Reaktoraustritt resultierenden Signale der Reaktionspartner wurden detektiert und für die Auswertung herangezogen. Zur Untersuchung der Hydrolysereaktion wurde der Katalysator mit Methylformiat, Ameisensäure und Methanol im Kreislauf vorbeladen, so daß sich sowohl zwischen den Phasen die Verteilungsgleichgewichte als auch innerhalb der einzelnen Phasen das chemische Gleichgewicht einstellen konnten. Diese Gleichgewichtszustände wurden durch Aufgabe von Wasserimpulsen am Reaktoreintritt gestört. Die erhaltenen Signale am Reaktoraustritt dienten wiederum zur Bestimmung der gesuchten Parameter.

Zusätzlich zu den durchgeführten Versuchen im Festbettreaktor wurden Versuche in einem Reaktionskalorimeter mit suspendiertem Katalysator durchgeführt. Durch die geänderten Phasenverhältnisse im Kalorimeter gegenüber dem Festbettreaktor konnten sowohl zusätzliche Parameter bestimmt als auch im Festbettreaktor bereits ermittelte Parameter überprüft werden. Darüber hinaus konnten Aussagen zur Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit abgeleitet werden. Ein Vergleich von mit den beiden unterschiedlichen Reaktortypen erzielten Ergebnissen zeigte eine gute Übereinstimmung. Der erhaltene Gesamtparametersatz (Tabelle 9.22) wurde anschließend zur Nachrechnung von ausgewählten Versuchen aus der vorliegenden Arbeit als auch von Messungen aus anderen Arbeiten verwendet. Die Eignung der ermittelten Parameter zur Vorhersage des Reaktionsverlaufes in unterschiedlichen Reaktortypen konnte nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, daß eine zuverlässige Bestimmung von reaktionskinetischen Daten als auch von Verteilungsgleichgewichtsparametern mit der beschriebenen Versuchsmethode möglich ist. Durch die Vorbeladung des Festbettes konnten die auftretenden Nichtlinearitäten der Verteilungsgleichgewichte bewertet werden. Gleichzeitig wurde jedoch auch deutlich, daß bei einer größeren Anzahl von zu bestimmenden Parametern, wie dies bei gekoppelten Prozessen in der Regel der Fall ist, mehrere Meßreihen und eine sukzessive Anpassung, bei welcher bestimmte Parameter aufbauend auf zuvor bestimmten anderen Parametern ermittelt werden, erforderlich sein können. Die vorgestellte Methode besitzt das Potential, die zur Beschreibung von komplizierten gekoppelten Verfahren erforderlichen Parameter effizient und automatisiert zu bestimmen.

Aufbauend auf der vorgelegten Arbeit ist die Übertragung der Kopplung von Reaktion und Stofftrennung bei der Hydrolyse von Methylformiat auf kontinuierliche Chromatographieverfahren, wie beispielsweise den SMB- (Simulated-Moving-Bed-) Prozeß denkbar.



# Symbolverzeichnis

## Lateinische Symbole

|            |   |   |
|------------|---|---|
| A          | $m^2$   | Fläche  |
| A          | cm  | Parameter der Van-Deemter-Gleichung                     |
| a          | $\frac{\text{mol}}{\text{mV} \cdot \text{min}}$ | Parameter der Kalibrierkurve für den Gaschromatographen |
| a          | $\frac{\text{mol}}{\text{mV} \cdot \text{l}}$   | Parameter der Kalibrierkurve für den RI-Detektor        |
| B          | $\text{cm}^2/\text{min}$                        | Parameter der Van-Deemter-Gleichung                     |
| Bo         | -   | Bodenstein-Zahl   |
| b          | l/mol   | Nichtlinearitätskoeffizient der Langmuir-Gleichung      |
| C          | min   | Parameter der Van-Deemter-Gleichung                     |
| c          | mol/l   | Konzentration   |
| $c_p$      | $\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$    | spezifische isobare Wärmekapazität                      |
| D          | $m^2/s$   | Dispersionskoeffizient                                  |
| $D_{ax}$   | $m^2/s$   | axialer Dispersionskoeffizient                          |
| $D_{eff}$  | $m^2/s$   | effektiver Diffusionskoeffizient                        |
| Da         | -   | Damköhler-Zahl  |
| $Da_{eff}$ | -   | effektive Damköhler-Zahl                                |
| d          | m   | Durchmesser   |
| $E_A$      | J/mol   | Aktivierungsenergie                                     |
| F          | -   | Jacobi-Matrix   |
| G          | J/mol   | freie Enthalpie   |
| $G_B$      | J/mol   | freie Bildungsenthalpie                                 |
| $G_R$      | J/mol   | freie Reaktionsenthalpie                                |
| H          | J/mol   | Enthalpie   |
| $H_B$      | J/mol   | Bildungsenthalpie                                       |
| $H_R$      | J/mol   | Reaktionsenthalpie                                      |
| $H_S$      | J/mol   | Schmelzenthalpie  |
| $H_V$      | J/mol   | Verdampfungsenthalpie                                   |
| i          | -   | Laufvariable Datenpunkte bzw. Komponente                |
| K          | -   | Henry-Konstante, Verteilungsgleichgewichtskonstante     |
| $K^{eff}$  | -   | effektive Henry-Konstante                               |
| $K_{eq}$   | -   | Gleichgewichtskonstante des chemischen Gleichgewichtes  |
| $K_S$      | -   | Dissoziationskonstante der Ameisensäure                 |

|            |              |  |
|------------|--------------|--|
| k          | -            | Laufvariable Parameter   |
| k          | 1/s, l/mol s | Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion                              |
| $k^\infty$ | 1/s, l/mol s | Präexponentieller Faktor der Arrhenius-Gleichung, Häufigkeits- bzw. Stoßfaktor |
| l          | m            | Länge  |
| M          | g/mol        | Molare Masse   |
| $M^n$      | -            | Anfangsmoment n-ter Ordnung  |
| $M_Z^n$    | -            | Zentralmoment n-ter Ordnung  |
| m          | -            | Datenpunkt, gemessen   |
| N          | -            | Bodenzahl  |
| N          | -            | Anzahl Komponenten   |
| $N_D$      | -            | Anzahl Datenpunkte   |
| $N_R$      | -            | Anzahl Reaktionen  |
| n          | mol          | Stoffmenge   |
| p          | -            | Parameter  |
| $pK_S$     | -            | dekadischer Logarithmus des $K_S$ -Wertes                                      |
| $\dot{Q}$  | J/s          | Wärmestrom   |
| q          | mol/l        | Beladung   |
| R          | J/mol K      | allgemeine Gaskonstante  |
| R          | m            | Radius   |
| $R_i$      | mol/l s      | Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der Komponente i                           |
| r          | mol/l s      | Reaktionsgeschwindigkeit   |
| $r_{rel}$  | -            | Residuum   |
| S          | -            | Standardabweichung   |
| $S_p$      | -            | Standardfehler des Parameters p  |
| $SS_E$     | -            | Summe der quadrierten Abweichungen   |
| s          | -            | Datenpunkt, simuliert  |
| T          | K            | Temperatur   |
| $T_S$      | K            | Schmelztemperatur  |
| $T_V$      | -            | Siedetemperatur  |
| t          | s            | Zeit   |
| $t^0$      | s            | hydrodynamische Verweilzeit  |
| $t^{tot}$  | s            | Totzeit  |
| u          | m/s          | Geschwindigkeit  |
| V          | $m^3$        | Volumen  |
| $\dot{V}$  | $m^3/s$      | Volumenstrom   |
| z          | m            | Ortskoordinate in z-Richtung   |

|    |   |                              |
|----|---|------------------------------|
| Z  | - | Anzahl der freien Parameter  |
| ZE | - | Anzahl Einzelmessungen       |
| ze | - | Laufvariable Einzelmessungen |

### Griechische Symbole

|               |                    |  |
|---------------|--------------------|--|
| $\alpha$      | W/m <sup>2</sup> K | Wärmeübergangskoeffizient              |
| $\varepsilon$ | -                  | Porosität                              |
| $\mu^n$       | -                  | normiertes Anfangsmoment n-ter Ordnung |
| $\mu_z^n$     | -                  | normiertes Zentralmoment n-ter Ordnung |
| $\nu$         | -                  | stöchiometrischer Koeffizient          |
| $\rho$        | kg/m <sup>3</sup>  | Dichte                                 |
| $\sigma^2$    | -                  | normiertes 2. Zentralmoment            |
| $\tau$        | s                  | normiertes 1. Anfangsmoment            |
| $\varpi$      | -                  | Wichtungsfaktor                        |

### Indizes, hochgestellt

|          |  |
|----------|--|
| Feed     | Eintritt (offenes System)              |
| fl       | flüssig                                |
| GGW      | Gleichgewicht                          |
| g        | gasförmig                              |
| ges      | gesamt                                 |
| het      | heterogen                              |
| hom      | homogen                                |
| Impuls   | Impuls                                 |
| Inj      | Injektion                              |
| l        | Reaktorlänge                           |
| n        | Reaktionsordnung, Ordnung des Momentes |
| o        | Anfangs- bzw. Standardzustand          |
| R        | Reaktor                                |
| T        | Transformation                         |
| *        | modifiziert                            |
| $\infty$ | unendlich                              |

**Indizes, tiefgestellt**

|        |                              |
|--------|------------------------------|
| A      | Aktivierung                  |
| auto   | autokatalytisch              |
| ax     | axial                        |
| B      | Bulkphase                    |
| eff    | effektiv                     |
| ex     | experimentell                |
| F      | Fluidphase                   |
| fl     | flüssig                      |
| Grenze | Grenze                       |
| g      | gasförmig                    |
| Hin    | Hinreaktion                  |
| i      | Komponente i                 |
| irrev. | irreversibel                 |
| j      | Reaktion j                   |
| Kat    | Katalysator                  |
| K      | Komponente k bzw. Reaktion k |
| N      | Anzahl der Komponenten       |
| P      | Pore                         |
| PS     | Probenschleife               |
| R      | Reaktion                     |
| Rück   | Rückreaktion                 |
| rev.   | reversibel                   |
| S      | Sättigung                    |
| S      | Schmelzen                    |
| S      | Säure                        |
| SÜ     | Stoffübergang                |
| tot    | Totzeit, Totvolumen          |
| V      | Verdampfen                   |
| WÜ     | Wärmeübertragung             |
| x      | x-Koordinate                 |
| y      | y-Koordinate                 |
| Z      | Zentral                      |
| z      | z-Koordinate                 |

**Abkürzungen**

|                   |   |
|-------------------|---|
| A                 | Komponente A                                      |
| AS                | Ameisensäure                                      |
| B                 | Komponente B                                      |
| COOH <sup>-</sup> | Säurerest der Ameisensäure                        |
| fl                | flüssig   |
| g                 | gasförmig   |
| H <sup>+</sup>    | Protonen  |
| H <sub>2</sub> O  | Wasser  |
| HCl               | Salzsäure   |
| IRC               | impulse response with constant initial conditions |
| IRV               | impulse response with variable initial conditions |
| ME                | Methanol  |
| MF                | Methylformiat                                     |



# Literaturverzeichnis

D. W. Agar, The Dos and Don'ts of Adsorptive Reactors aus Integrated Chemical Processes, edited by K. Sundmacher, A. Kienle, A. Seidel-Morgenstern, Wiley-VCH, Weinheim (2005).

D. W. Agar, W. Ruppel, Multifunktionale Reaktoren für die heterogene Katalyse, Chem. Ing. Tech., 60 (1988) 731-741.

A. Aguilo, T. Horlenko, Petrochemical developments – formic acid (chemistry, uses, capacity, manufacture, future trends), Hydrocarbon Processing, 59 (1980) 120-130.

A. R. Alvarez, Untersuchung des instationären Verhaltens eines in Kreislauffahrweise betriebenen Rohrreaktors, Diplomarbeit, Universität Magdeburg (2000).

A. Aroonwilas, A. Veawab, P. Tontiwachwuthikul, Behavior of the mass-transfer coefficient of structured packings in CO<sub>2</sub> adsorbers with chemical reactions, Ind. Eng. Chem. Res., 38 (1999) 2044-2050.

M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1992).

L. Balland, N. Mouhab, S. Alexandrova, J. M. Cosmao, L. Estel, Determination of kinetic and energetic parameters of chemical reactions in a heterogeneous liquid/liquid system, Chem. Eng. Technol., 22 (1999) 321-329.

H.-J. Bart, Reactive Extraction, Springer-Verlag, Heidelberg, 1. Auflage (2001)

H.-J. Bart, Reactive Extraction: Principles and Apparatus Concepts aus Integrated Chemical Processes, edited by K. Sundmacher, A. Kienle, A. Seidel-Morgenstern, Wiley-VCH, Weinheim (2005).

D. W. Bassett, H. W. Habgood, A gas chromatographic study of the catalytic isomerization of cyclopropane, J. Phys. Chem., 64 (1960) 769-773.

R. P. Bell, A. L. Dowding, J. A. Noble, The kinetics of the ester hydrolysis in concentrated aqueous acids, J. Chem. Soc., part III, (1955) 3106-3110.

C. O. Bennett, A dynamic method for the study of heterogeneous catalytic kinetics, *AICHE J.*, 13 (1967) 890-895.

J. M. Berty, Reactor for vapor-phase catalytic studies, *Chem. Eng. Prog.*, 70(5) (1974) 78.

W. A. Blanton jr., C. H. Byers, R. P. Merrill, Quantitative rate coefficients from pulsed microcatalytic reactors, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 7 (1968) 611-617.

C. Blümel, Verwendung der Methode der kleinen Störung im Kreislauf zur Messung von Adsorptionsisothermen gelöster Stoffe an Chromatographieträgern, Diss. Technische Universität Berlin, D 83 (1997).

C. Blümel, P. Hugo, A. Seidel-Morgenstern, Quantification of single solute and competitive adsorption isotherms using a closed-loop perturbation method, *J. Chromatogr. A*, 865 (1999) 51-71.

K. Budde, K. Hertwig, R. Köpsel, H. Rückauf, R. Thiele, F. Turek, *Reaktionstechnik I*, 2. durchgesehene Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1988).

J. J. Carberry, Designing laboratory catalytic reactors, *Ind. Eng. Chem.*, 56 (1964) 39-46.

R. W. Carr, Continuous Reaction Chromatography, aus *Preparative and Production Scale Chromatography* (Hrsg. G. Ganetsos, P.E. Barker), Marcel Dekker, Inc., New York (1993).

Y. Chen, H. D. Wang, X. G. Meng, X. C. Zeng, J. Q. Xie, Thermokinetic research method for simple-order reaction, *J. Therm. Anal. Cal.*, 61 (2000) 219-228.

B. K. Cho, R. W. Carr jr., R. Aris, A continuous chromatographic reactor, *Chem. Eng. Sci.*, 35 (1980) 74-81.

B. K. Cho, R. W. Carr jr., R. Aris, A new continuous flow reactor for simultaneous reaction and separation, *Sep. Sci. Tech.*, 15 (1980) 679-696.

S. Choudhury, L. Utiger, R. Riesen, Wärmetransport in Rührkesseln: Scale-up-Methoden, *Chem. Ing. Tech.*, 62 (1990) 154-155.

E. G. Christoffel, Laboratory reactors and heterogeneous catalytic processes, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* 24(2) (1982) 159-232.

A. Crevatin, F. Mascarello, B. Leuthe, B. Minder, I. Kikic, Kinetic investigations of a ketonization reaction using reaction calorimetry, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999) 4629-4633.

M. P. Czaikowski, A. R. Bayne, Make formic acid from CO, *Hydrocarbon Processing*, 59 (1980) 103-106.

P. V. Danckwerts, Continuous flow systems – distribution of residence times, *Chem. Eng. Sci.*, 2 (1953) 1-13.

J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg, A. Klinkenberg, Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography, *Chem. Eng. Sci.*, 5 (1956) 271.

F. H. M. Dekker, A. Blik, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Analysis of mass and heat transfer in transient experiments over heterogeneous catalysts, *Chem. Eng. Sci.* 50 (1995) 3573-3580.

J. A. Dinwiddie, W. A. Morgan, Fixed Bed Type Reactor, US Patent 2 976 132 (1961).

C. Dittrich, Bewertung eines adsorptiven Reaktors für die direkte Cyanwasserstoff-Synthese aus Ammoniak und Kohlenmonoxid, Diss. Universität Dortmund (2002).

L. K. Doraiswamy, M. M. Sharma, Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples and Reactor Design, Vol.1, Gas-Solid- and Solid-Solid-Reactions, John Wiley and Sons, New York/Chichester, (1984) 186-187

G. Eigenberger, Catalytic Fixed-Bed Reactors, aus *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Hrsg. G. Ertl., H. Knözinger, J. Weitkamp), Vol. 3, Wiley-VCH, Weinheim (1997).

G. Eigenberger, Fixed-Bed Reactors, aus *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Edition, Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim (2001).

T. Falk, Untersuchungen zur Kopplung von Reaktion und Stofftrennung in einem diskontinuierlich betriebenen chromatographischen Reaktor, Diss. Universität Magdeburg (2003).

T. Falk, A. Seidel-Morgenstern, Comparison between a fixed-bed reactor and a chromatographic reactor, *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) 1479-1485.

T. Falk, A. Seidel-Morgenstern, Analysis of a discontinuously operated chromatographic reactor, *Chem. Eng. Sci.*, 57 (2002), 1599-1606.

G. F. Froment, L. H. Hosten, Catalytic kinetics: modeling, *Catal. Sci. Tech.*, 2 (1981) 97-170.

T. Furusawa, M. Suzuki, J. M. Smith, Rate parameters in heterogeneous catalysis by pulse techniques, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 13 (1976) 43-76.

A. R. Garayhi, F. J. Keil, Simulation des instationären Verhaltens von Festbettreaktoren zur Bestimmung kinetischer Gleichungen, *Chem. Ing. Tech.*, 71 (1999) 230-233.

W. Gautschi, Estimating parameters from heatflow measurement, *Diss. ETH Zürich Nr. 5652* (1976).

G. A. Gaziev, V. Y. Filinovskii, M. I. Yanowskii, *Kinetika i Kataliz*, 4 (1963) 688-697.

D. Gelbin, K. H. Radeke, A. Roethe, K. P. Roethe, *Chem. Techn.* 28 (1976) 281 (I), 346 (II).

A. G. Gruznov, A. M. Sharapov, Study of the esterification of formic acid by methanol in aqueous solutions of formaldehyde, *Int. Polym. Sci. Tech.*, 24 (1997) 61-64.

D. Haberland, H. Pscheidl, E.-W. Görß, Zum Verlauf chemischer Reaktionen unter chromatographischen Bedingungen, *Wissenschaftliche Zeitschrift der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald*, Jahrgang XXII (1973) 135-144.

T. Hattori, Y. Murakami, Study on the pulse reaction technique, I. Theoretical study, *J. Catal.*, 10 (1968) 114-122.

T. Hattori, Y. Murakami, Study on the pulse reaction technique, III. Pulse reaction kinetics with Langmuir isotherm, *J. Catal.*, 12 (1968) 166-171.

T. Hattori, Y. Murakami, Study on the pulse reaction technique, IV. Pulse reaction kinetics coupled with a strongly adsorbed reactant, *J. Catal.*, 31 (1973) 127-135.

T. Hattori, Y. Murakami, Study on the pulse reaction technique, V. Pulse reaction kinetics coupled with an irreversibly adsorbed reactant, *J. Catal.*, 33 (1974) 365-375.

C. Heuer, E. Küsters, T. Plattner, A. Seidel-Morgenstern, Design of the simulated moving bed process based on adsorption isotherm measurements using a perturbation method, *J. Chromatogr. A*, 827 (1998) 175-191.

C. Heuer, A. Seidel-Morgenstern, P. Hugo, Experimental investigation and modelling of closed-loop recycling in preparative chromatography, *Chem. Eng. Sci.*, 50 (1995) 1115-1127.

U. Hoffmann, K. Sundmacher, Multifunktionale Reaktoren, *Chem. Ing. Tech.*, 69 (1997) 613-622.

H. Hohenschutz, M. Strohmeier, K. Rauch, D. Hesse, H. Kiefer (BASF AG), Verfahren zur Gewinnung von Ameisensäure, *D. Pat. 2 407 157* (1975).

J. C. Hornel, J. A. V. Butler, The rates of some acid- and base-catalysed reactions, and the dissociation constants of weak acids in "heavy" water, *J. Chem. Soc.*, part II, (1936) 1361-1366.

P. Hugo, J. Leonhardt, S. Wagner, Computer-aided arrhenius-evaluation of kinetic data, *Z. Naturforsch.*, 50a (1995) 549-554.

B. Indu, W. R. Ernst, L. T. Gelbaum, Methanol – formic acid esterification equilibrium in sulfuric acid solutions: influence of sodium salts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993) 981-985.

M. Jakubith, *Chemie und Chemietechnik*, VCH, Weinheim (1992).

H. Kabir, G. Grevillot, D. Tondeur, Equilibria and activity coefficients for non-ideal adsorbed mixtures from perturbation chromatography, *Chem. Eng. Sci.*, 53 (1998) 1639-1654.

G. Kaibel, H. H. Maier, B. Seid, Reaktionen in Destillationskolonnen, *Chem. Ing. Tech.*, 50 (1978) 586-592.

L. J. Kaplan, Formic acid from CO-containing gases, *Chem. Eng.*, 89 (1982) 71-73.

F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Laboratory reactors, aus Handbook of Heterogeneous Catalysis (Hrsg. G. Ertl., H. Knözinger, J. Weitkamp), Vol. 3, Wiley-VCH, Weinheim (1997).

L. G. Karlsen, H. Soeberg, J. Villadsen, Optimal data acquisition for heat flow calorimetry, *Thermochim. Acta*, 72 (1984) 83-89.

N. A. Katsanos, R. Thede, F. Roubani-Kalantzopoulou, Diffusion, adsorption and catalytic studies by gas chromatography, *J. Chrom. A*, 795 (1998) 133-184.

S. Kattanek, Technische Reaktionsführung, aus Lehrbuch der chemischen Verfahrenstechnik (Hrsg. H. Robel, G. Adolphi, P. Käferstein, S. Kattanek, H.-J. Kecke, K.-E. Militzer, M. Mittelstrass, M. Schubert), 5. bearbeitete Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1967).

M. Kawase, Y. Inoue, T. Araki, K. Hashimoto, The simulated moving-bed reactor for production of bisphenol A, *Catal. Today*, 48 (1999) 199-209.

F. Keil, Diffusion und Chemische Reaktionen in der Gas/Feststoff-Katalyse, Springer-Verlag, Heidelberg (1999).

J. Krafczyk, J. Gmehling, Einsatz von Katalysatorpackungen für die Herstellung von Methylacetat durch reaktive Rektifikation, *Chem. Ing. Tech.*, 66 (1994) 1372-1375.

M. Kubin, Beitrag zur Theorie der Chromatographie, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 30 (1965) 1104-1118.

E. T. van der Laan, Notes on the diffusion-type model for the longitudinal mixing in flow, *Chem. Eng. Sci.* 7 (1957) 187-191.

P. G. Lambert, G. Amery, D. J. Watts, Combine reaction calorimetry with gas evolution measurement, *Chem. Eng. Prog.*, 88(10) (1992) 53-59.

R. N. Landau, D. G. Blackmond, Scale up heat transfer based on reaction calorimetry, *Chem. Eng. Prog.*, 90(11) (1994) 43-48.

R. N. Landau, D. G. Blackmond, H. H. Tung, Calorimetric investigation of an exothermic reaction: kinetic and heat flow modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (1994) 814-820.

R. N. Landau, L. R. Williams, Reaction calorimetry: a powerful tool, Chem. Eng. Prog., 87(12) (1991) 65-69

J. Leonhardt, P. Hugo, Comparison of thermokinetic data obtained by isothermal, isoperibolic, adiabatic and temperature programmed measurements, J. Therm. Anal., 49 (1997) 1535-1551.

D. R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 74th Edition, CRC Press, Boca Raton (1993).

W. Litz, The thermokinetic reactor and its possible applications in chemical research and engineering, J. Therm. Anal., 27 (1983) 215.

F. Lode, G. Francesconi, M. Mazzotti, M. Morbidelli, Synthesis of methylacetate in a simulated moving-bed reactor: experiments and modeling, AIChE J., 49 (2003) 1516-1524.

L. Loukov, Zum Einfluß der Reaktionskinetik auf das Betriebsverhalten eines chromatographischen Reaktors, Diplomarbeit, Universität Magdeburg (2000).

A. Lucia, D. Liu, Reverse iteration in chemical process simulation, Ind. Eng. Chem. Res., 37 (1998) 4332-4340.

J. B. Lynn, O. A. Homberg, J. A. Singleton (Bethlehem Steel Corp.), Formic Acid synthesis by alkyl formate hydrolysis, U.S. Pat. 3 907 884 (1975).

E. M. Magee, The course of a reaction in a chromatographic column, Ind. Eng. Chem. Fundam., 2 (1963) 32-36.

P. T. Mai, T. D. Vu, K. X. Mai, A. Seidel-Morgenstern, Analysis of heterogeneously catalyzed ester hydrolysis performed in a chromatographic reactor and in a reaction calorimeter, Ind. Eng. Chem. Res., 43 (2004) 4691-4702.

Y. S. Matros, A. S. Noskov, V. H. Chamachenko, O. V. Goldman, Chem. Eng. Sci., 43 (1988) 2061.

J. M. Matsen, J. W. Harding, E. M. Magee, Chemical reactions in chromatographic columns, J. Phys. Chem., 69 (1965) 522-527.

M. Mazzotti, A. Kruglov, B. Neri, D. Gelosa, M. Morbidelli, A continuous chromatographic reactor, *Chem. Eng. Sci.*, 51 (1996) 1827-1836.

M. Mazzotti, B. Neri, D. Gelosa, M. Morbidelli, Dynamics of a Chromatographic Reactor: Esterification Catalyzed by Acidic Resins, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 3163-3172.

E. Müller-Erlwein, H. Hofmann, Determination of kinetic parameters from dynamic investigations of heterogeneously catalyzed reactions, *Chem. Eng. Sci.*, 43 (1988) 2245-2250.

W. B. S. Newling, C.N. Hinshelwood, The kinetics of the acid and the alkaline hydrolysis of esters, *J. Chem. Soc.*, part II, (1936) 1357-1361.

D. J. O'Rourke, Evaluation of reaction kinetics constants from calorimetric data, *Am. Lab.*, (1995) 34-36.

K. Pearson, Contribution to the mathematical theory of evolution, *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 185 (1894) 71-110.

T. Pöpken, L. Götze, 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 (2000) 2601-2611.

T. Pöpken, S. Steinigeweg, J. Gmehling, Synthesis and Hydrolysis of methyl acetate by reactive distillation using structured catalytic packings: experiments and simulation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1566-1574.

P. S. S. Prasad, K. B. S. Prasad, M. S. Ananth, Parameter estimation in a fixed-bed reactor operating under unsteady state: oxychlorination of ethylene, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 5487-5495.

P. A. Ramachandran, J. M. Smith, Transport rates by moment analysis of dynamic data, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 17 (1978) 148.

W. Regenass, Thermal and kinetic design data from a bench-scale heat flow calorimeter, *ACS Symposium Series*, 65 (1978) 37-42.

W. Regenass, Thermische Methoden zur Bestimmung der Makrokinetik, *Chimia*, 37 (1983) 11-16.

R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, *The properties of gases and liquids*, 4th ed., McGraw-Hill, New York (1987).

A. Renken, Instationäre Reaktionsführung zur Modellierung heterogen katalytischer Reaktionen, *Chem. Ing. Tech.*, 62 (1990) 724-733.

W. Reutemann, H. Kieczka, Formic Acid, aus *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Edition, Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim (2001).

R. Riesen, Reaktionskalorimetrie bei Siedetemperaturen, *Swiss Chem.* 12 (1990) 37-44.

M. Röper, Oxygenated base chemicals from synthesis gas – methyl formate as versatile intermediate, *Erdöl Kohle Erdgas*, 37 (1984) 506-511.

D. M. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*, John Wiley, New York (1984).

T. Sainio, *Ion-Exchange Resins as Stationary Phase in Reactive Chromatography*, Diss. Lappeenranta University of Technology (2005).

E. J. Salmi, Untersuchungen über ätherartige Verbindungen, VI. Mitteilungen: Zur Kenntnis der konstitutiven Faktoren bei der sauren Hydrolyse der Ester aliphatischer Carbonsäuren, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 72 (1939), Teil B, 1767-1777.

P. Salomaa, Ester hydrolysis in strongly acidic media. Part I: The experimental evaluation of kinetic quantities, *Suomen Kemistilehti*, 32 (1959) 81-83.

M. Sardin, D. Schweich, J. Villermaux, Preparative Fixed-Bed Chromatographic Reactor, aus *Preparative and Production Scale Chromatography* (Hrsg. G. Ganetsos, P.E. Barker), Marcel Dekker, Inc., New York (1993).

O. Schramm, Zur Durchführung reversibler Reaktionen in Membranreaktoren, Diss. Universität Magdeburg (2000).

W. Schröter, K.-H. Lautenschläger, J. Teschner, H. Bibrack, Taschenbuch der Chemie, 18., korrigierte Auflage, Verlag Harri Deutsch (2001).

R. F. Schultz, Studies in ester hydrolysis equilibria – formic acid esters, J. Am. Chem. Soc., 61 (1939) 1443-1447.

D. Schweich, J. Villermaux, Model for catalytic dehydrogenation of cyclohexane in a chromatographic reactor: comparison of theory and experience, Ind. Eng. Chem. Fundam., 21 (1982) 47-51.

D. Schweich, J. Villermaux, Evidence for a transient promoting catalytic effect in a chromatographic reactor, Ind. Eng. Chem. Fundam., 21 (1982) 51-55.

D. Schweich, J. Villermaux, The preparative chromatographic reactor revisited, Chem. Eng. J., 24 (1982) 99-109.

A. Seidel-Morgenstern, Mathematische Modellierung der präparativen Flüssigchromatographie, DUV, Wiesbaden (1995).

A. Seidel-Morgenstern, Experimental determination of single solute and competitive adsorption isotherms, J. Chromatogr. A, 1037 (2004) 255-272.

A. Seidel-Morgenstern, Analysis and Experimental Investigation of Catalytic Membrane Reactors aus Integrated Chemical Processes, edited by K. Sundmacher, A. Kienle, A. Seidel-Morgenstern, Wiley-VCH, Weinheim (2005).

A. Seidel-Morgenstern, K. D. Vollgraf, A. Zahn, H. Hofmann, Untersuchung einer heterogen katalysierten Gasphasenreaktion mittels dynamischer Methoden bei erhöhtem Druck, Chem. Ing. Tech., 66 (1994) 207-209.

J. A. C. Silva, A. E. Rodrigues, Fixed-bed adsorption of two linearly adsorbed components in presence of an inert, Chem. Eng. Sci., 53 (1998) 3513-3520.

J. Sheikh, L. S. Kershenbaum, E. Alpay, Analytical basis for separation enhanced reaction in continuous flow processes, Chem. Eng. Sci., 53 (1998) 2933-2939.

F. Stoessel, O. Ubrich, Safety assessment and optimization of semi-batch reactions by calorimetry, *J. Therm. Anal. Cal.*, 64 (2001) 61-74.

G. Ströhlein, M. Mazzotti, M. Morbidelli, Simulated Moving-Bed Reactors aus Integrated Chemical Processes, edited by K. Sundmacher, A. Kienle, A. Seidel-Morgenstern, Wiley-VCH, Weinheim (2005).

K. Sundmacher, A. Kienle, A. Seidel-Morgenstern, Integrated Chemical Processes, Wiley-VCH, Weinheim (2005).

K. Sundmacher, U. Hofmann, Development of a new catalytic distillation process for fuel ethers via a detailed nonequilibrium model, *Chem. Eng. Sci.*, 51 (1996) 2359-2368.

K. Sundmacher, Z. Qi, Y.-S. Huang, E.-U. Schlünder, Thermodynamic and Kinetic Effects on the Feasible Products of Reactive Distillation: Azeotropes and Arheotropes aus Integrated Chemical Processes, edited by K. Sundmacher, A. Kienle, A. Seidel-Morgenstern, Wiley-VCH, Weinheim (2005).

M. Suzuki, J. M. Smith, Kinetic study by chromatography, *Chem. Eng. Sci.*, 26 (1971) 221-235.

M. Suzuki, J. M. Smith, Dynamics of diffusion and adsorption in a single catalyst pellet, *AICHE J.*, 18 (1972) 326-334.

K. Takeuchi, Y. Uruguchi, Experimental studies of a chromatographic moving-bed reactor – catalytic oxidation of carbon monoxide on activated alumina as a model reaction, *J. Chem. Eng. Japan* 10 (1977) 455-460.

R. Taylor, R. Krishna, Modelling reactive distillation, *Chem. Eng. Sci.*, 55 (2000) 5183-5229.

R. Thede, E. Below, Mathematisch-analytische Approximationen reaktionschromatographischer Produktpeaks für einfache und komplexe Reaktionsmechanismen, *Chem. Tech.*, 50 (1998) 72-78.

R. Thede, E. Below, D. Haberland, S. H. Langer, Theoretical treatment of first-order reversible reactions occurring in a chromatographic reactor on the basis of consecutive reactions, *Chromatographia*, 45 (1997) 149-154.

R. Thede, D. Haberland, Z. Deng, S. H. Langer, Second-order kinetics in the liquid chromatographic reactor, *J. Chromatogr. A*, 683 (1994) 279-291.

D. Tondeur, H. Kabir, L. A. Luo, J. Granger, Multicomponent adsorption equilibria from impulse response chromatography, *Chem. Eng. Sci.*, 51 (1996) 3781-3799.

O. Trapp, V. Schurig, Approximation function for the direct calculation of rate constants and Gibbs activation energies of enantiomerization of racemic mixtures from chromatographic parameters in dynamic chromatography, *J. Chromatogr. A*, 911 (2001) 167-175.

E. Tsotsas, E.-U. Schlünder, On axial dispersion in packed beds with fluid flow, *Chem. Eng. Process.*, 24 (1988) 15-31.

A. Tuchlenski, Charakterisierung poröser Membranen und ihre Anwendung in Membranreaktoren, Diss. Universität Magdeburg (1998).

O. Ubrich, B. Srinivasan, P. Lerena, D. Bonvin, F. Stoessel, The use of calorimetry for on-line optimisation of isothermal semi-batch reactors, *Chem. Eng. Sci.*, 56 (2001) 5147-5156.

Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Wärmeatlas, 6. erweiterte Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf (1991).

N. V. Vernikovskaya, A. N. Zagoruiko, N. A. Chumakova, A. S. Noskov, Mathematical modeling of unsteady-state operation taking into account adsorption and chemisorption processes on the catalyst pellet, *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) 4639-4643.

I. L. M. Verschuren, J. G. Wijers, J. T. F. Keurentjes, Effect of mixing on product quality in semibatch stirred tank reactors, *AIChE J.*, 47 (2001) 1731-1738.

T. D. Vu, A. Seidel-Morgenstern, S. Grüner, A. Kienle, Analysis of Ester Hydrolysis Reactions in a Chromatographic Reactor Using Equilibrium Theory and a Rate Model, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 9565-9574.

C. Wagner, K. Hauffe, *Z. Elektrochem.*, 44 (1938) 172.

C. Wagner, K. Hauffe, *Z. Elektrochem.*, 45 (1939) 409.

S. Wang, H. Hofmann, Strategies and methods for the investigation of chemical reaction kinetics, *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) 1639-1647.

S. B. Warrington, G. W. H. Höhne, Thermal Analysis and Calorimetry, aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim (2001).

K. Weissermel, H. J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, Fourth, Completely Revised Edition Wiley-VCH, Weinheim (2003).

K. R. Westerterp, Multifunctional reactors, *Chem. Eng. Sci.*, 47 (1992) 2195-2206.

K. R. Westerterp, W. P. M. van Swaaij, A. C. M. Beenackers, Chemical Reactor Design and Operation, Wiley & Sons, N.Y. 1984.

K. R. Westerterp, R. J. Wijngaarden, Principles of Chemical Reaction Engineering, aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, Electronic Release, Wiley-VCH, Weinheim (2001).

R. G. Wetherold, E. H. Wissler, K. P. Bischoff, An experimental study of the hydrolysis of methyl formate in a chromatographic reactor, *Advances in Chemistry Series*, 133 (1974) 181-190.

R. J. Wijngaarden, A. Kronenberg, K. R. Westerterp, Industrial Catalysis, Optimizing Catalysts and Processes, Wiley-VCH, Weinheim (1998).

H. Wu, R. Rota, M. Morbidelli, A. Varma, Parametric sensitivity in fixed-bed catalytic reactors with reverse flow operation, *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) 4579-4588.

M. Wulkow, Presto – Simulation of kinetic models, Cit GmbH, Rastede (2002).

Z. P. Xu, K. T. Chuang, Effect of internal diffusion on heterogeneous catalytic esterification of acetic acid, *Chem. Eng. Sci.*, 52 (1997) 3011-3017.

R. Yadav, R. G. Rinker, Step-response kinetics of methanation over a nickel/alumina catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31(2) (1992) 502-508.

V. T. Zharov, O. K. Pervukhin, Liquid-vapor equilibrium diagrams in systems with chemical interaction. II: The methanol - formic acid - methyl formate - water system, *Russ. J. Phys. Chem.*, 46 (1972) 1130-1132.

# Anhang A

## Kalibrierungen

In den folgenden Abschnitten werden die Messungen zur Kalibrierung der Gaschromatographen sowie des RI-Detektors erläutert. Die Gaschromatographen wurden zur Bestimmung der Anfangs- bzw. Endkonzentrationen aller beteiligten Reaktionspartner bei den Festbettreaktor- und den Kalorimeterexperimenten verwendet. Mit dem RI-Detektor erfolgte die Aufzeichnung der Konzentrationsverläufe am Austritt des Festbettreaktors nach Aufgabe der Impulse am Reaktoreintritt.

### A.1 Kalibrierung der Gaschromatographen

Der Shimadzu-Gaschromatograph wurde verwendet, um die Initialkonzentrationen im Kreislauf des Festbettreaktors vor Aufgabe der Impulse zu analysieren. Die ermittelten Daten dienten gleichzeitig zur Berechnung der chemischen Gleichgewichtskonstanten. Mit dem Agilent-Gaschromatographen erfolgte die Analyse der Startkonzentrationen sowie der Gleichgewichtskonzentrationen nach Abklingen der chemischen Reaktion im Reaktionskalorimeter. Die ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen wurden ebenfalls zur Berechnung der chemischen Gleichgewichtskonstanten verwendet. Die Kalibrierung der Gaschromatographen erfolgte durch Korrelation der Peakflächen mit den aufgegebenen Konzentrationen der betreffenden Komponente.

## A.1.1 Kalibrierung des Gaschromatographen GC 13 A

Die Kalibrierung erfolgte durch Injektion unterschiedlich konzentrierter Standardlösungen der einzelnen Komponenten. Die Abbildungen A.1 bis A.4 zeigen die Kalibrierkurven aller 4 Reaktionskomponenten.

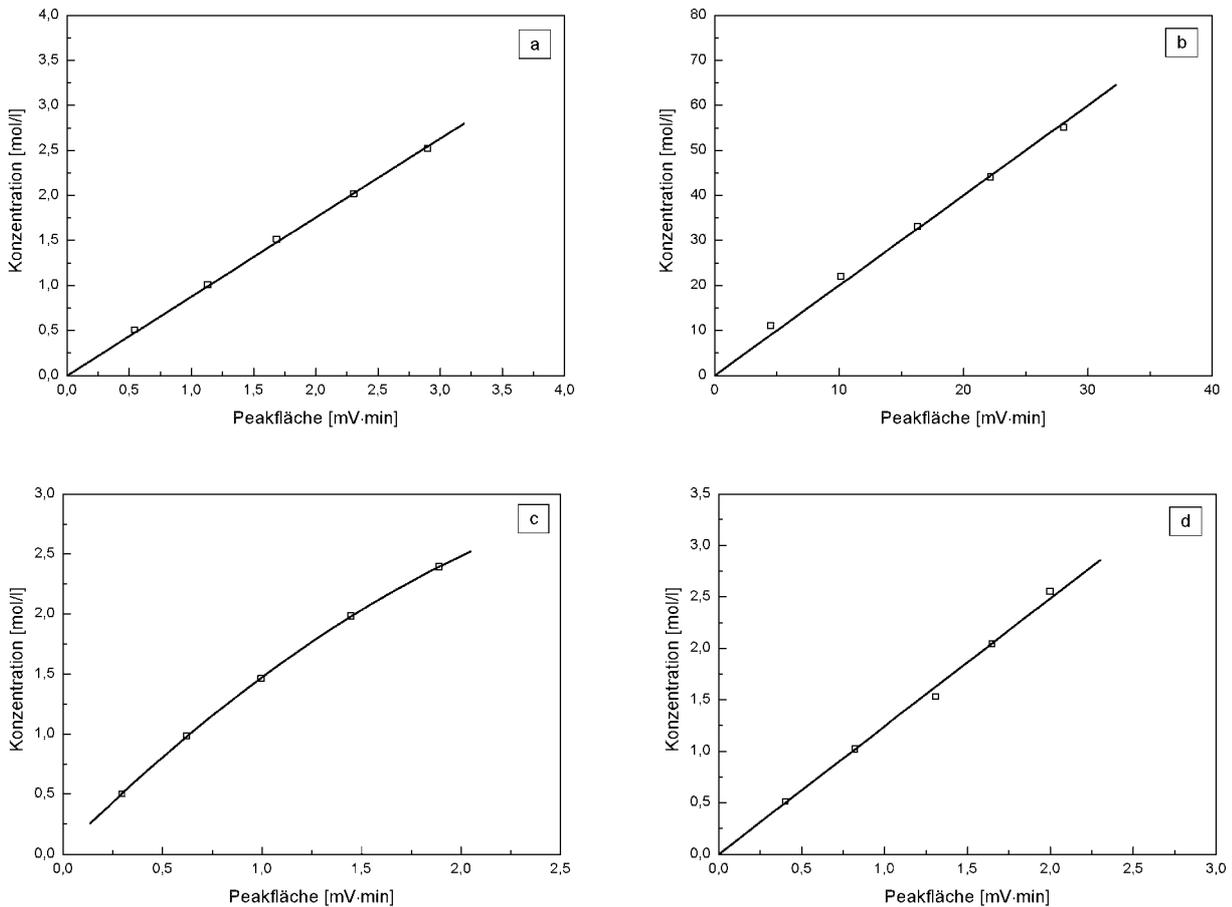


Abbildung A.1: Kalibrierung des Gaschromatographen GC 13 A für die einzelnen Komponenten: a) Methylformiat, b) Wasser, c) Ameisensäure, d) Methanol

## A.1.2 Kalibrierung des Gaschromatographen GC 6890

Die Kalibrierung erfolgte durch Injektion unterschiedlich konzentrierter Standardlösungen der einzelnen Komponenten. Die Abbildungen A.5 bis A.8 zeigen die Kalibrierkurven aller 4 Reaktionskomponenten.

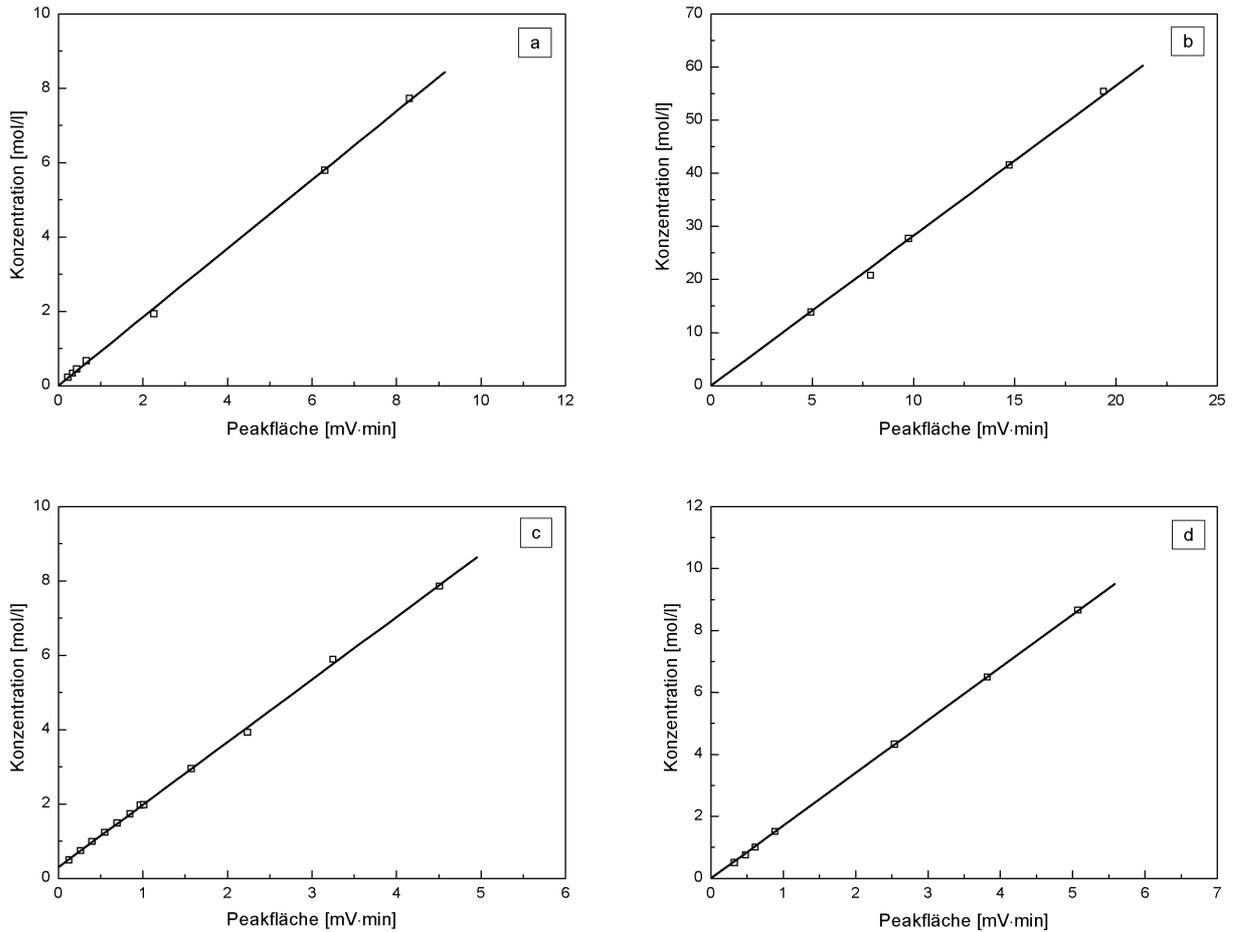


Abbildung A.2: Kalibrierung des Gaschromatographen GC 6890 für die einzelnen Komponenten: a) Methylformiat, b) Wasser, c) Ameisensäure, d) Methanol

## A.2 Kalibrierung des RI-Detektors

Der RI-Detektor (refractive index – Brechungsindex) wurde zur Aufzeichnung der Konzentrationsverläufe am Ausgang des Festbettreaktors verwendet. Die Kalibrierung erfolgte durch Aufgabe unterschiedlich konzentrierter Standardlösungen der einzelnen Komponenten auf den Detektor. Die Abbildungen A.9 bis A.11 zeigen die Kalibrierkurven der Reaktionskomponenten Methylformiat, Ameisensäure und Methanol. Wasser wurde als Referenzsubstanz verwendet, so daß Wasser selbst nicht detektiert werden kann. Die Kalibrierung erfolgte durch Korrelation der erhaltenen Detektorsignale (Signalplateaus) mit den aufgegebenen Konzentrationen der betreffenden Komponente.

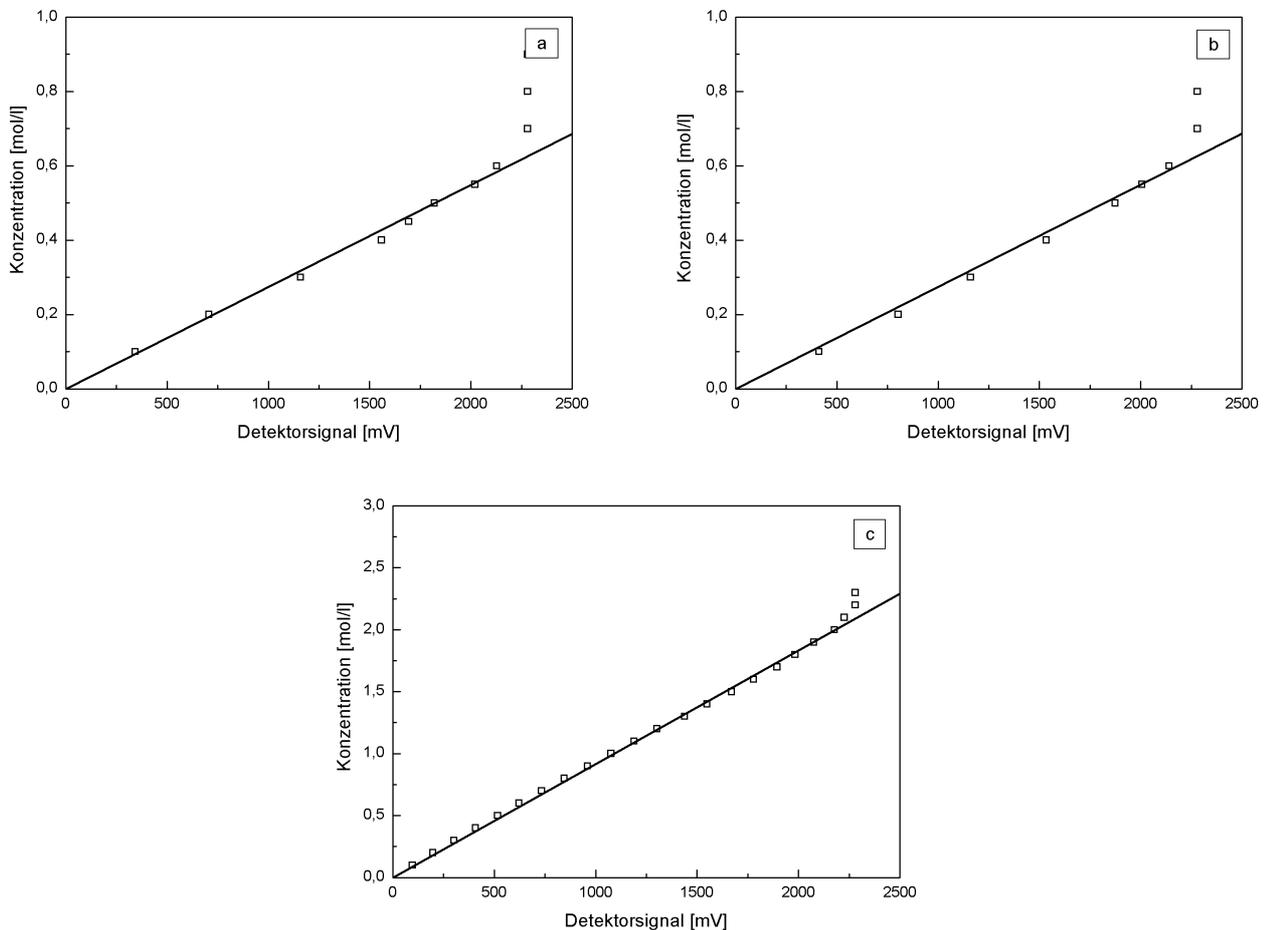


Abbildung A.3: Kalibrierung des RI-Detektors für die einzelnen Komponenten, a) Methylformiat, b) Ameisensäure, c) Methanol

## A.3 Bestimmung des Probenschleifenvolumens

Das Volumen der Probenschleife wurde durch den Hersteller mit 20  $\mu\text{l}$  angegeben. Durch Toträume in den Verschraubungen kann es jedoch zu Abweichungen von diesem Wert kommen. Deshalb wurde das Volumen der Probenschleife in eingebautem Zustand experimentell bestimmt. Mit einer Mikroliterspritze erfolgte dazu eine partielle Füllung der Probenschleife mit bekannten Volumina einer verdünnten Methanol-Lösung sowie abschließend eine komplette Füllung der Probenschleife mit der gleichen Lösung. Die durch den RI-Detektor erhaltenen Flächensignale wurden gegen die injizierten Volumina aufgetragen. Die erhaltenen Wertepaare wurden mittels einer Regressionsgeraden angepaßt. Durch Extrapolation dieser Geraden bis auf den Punkt der vollständigen Füllung der Probenschleife konnte das exakte Volumen der Probenschleife ermittelt werden.

Tabelle A.1: Peakflächen in Abhängigkeit von den injizierten Volumina

| Volumen [ $\mu\text{l}$ ] | Peakfläche [ $\text{mV}\cdot\text{min}$ ] |
|---------------------------|---|
| 1                         | 9,213                                     |
| 3                         | 34,151                                    |
| 5                         | 60,246                                    |
| 7,5                       | 88,227                                    |
| 10                        | 117,847                                   |
| 15                        | 168,880                                   |

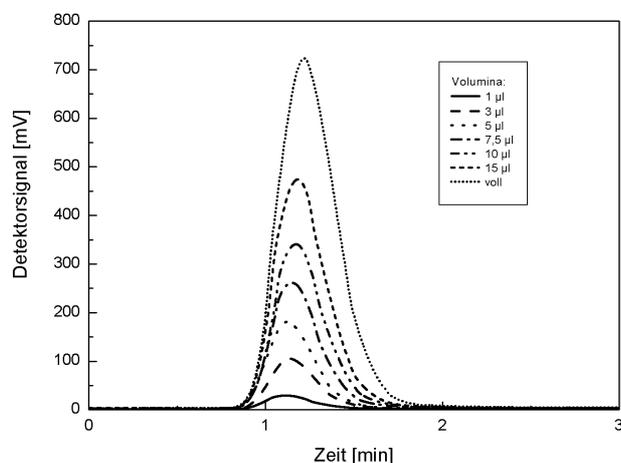


Abbildung A.4: Messungen zur Ermittlung des Probenschleifenvolumens

## A.4 Bestimmung der Totvolumina

Die Totvolumina in den Rohrleitungsverbindungen zwischen Probenschleife, Festbettreaktor und Detektor wurden durch Aufgabe von Impulsen verdünnter Methanol-Lösungen ermittelt. Zuvor wurde der Festbettreaktor entfernt und beide Rohrleitungen durch ein totvolumenfreies Verbindungsstück miteinander verbunden. Es erfolgten jeweils mehrere Messungen bei Volumenströmen von 0,045 ml/min und 0,09 ml/min.

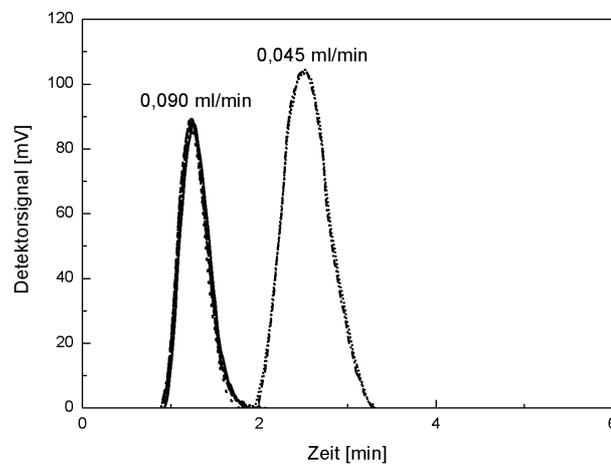


Abbildung A.5: Messungen zur Ermittlung der Totvolumina

## A.5 Bestimmung der Porosität des Festbettes

Die Porosität des Festbettes wurde bestimmt, indem Impulse einer nicht adsorbierbaren Substanz auf den Reaktoreingang aufgegeben und die Laufzeit dieser Impulse mit dem RI-Detektor aufgezeichnet wurden. Als auf dem verwendeten Katalysator nicht adsorbierbare Substanz wurde Dextranblau verwendet. Die Messungen erfolgten bei Volumenströmen von 0,1 ml/min, 0,3 ml/min, 1,0 ml/min und 6,0 ml/min. Aus der Laufzeit des Impulses und dem entsprechenden Volumenstrom wurde das Flüssigkeitsvolumen der Festbettes ermittelt.

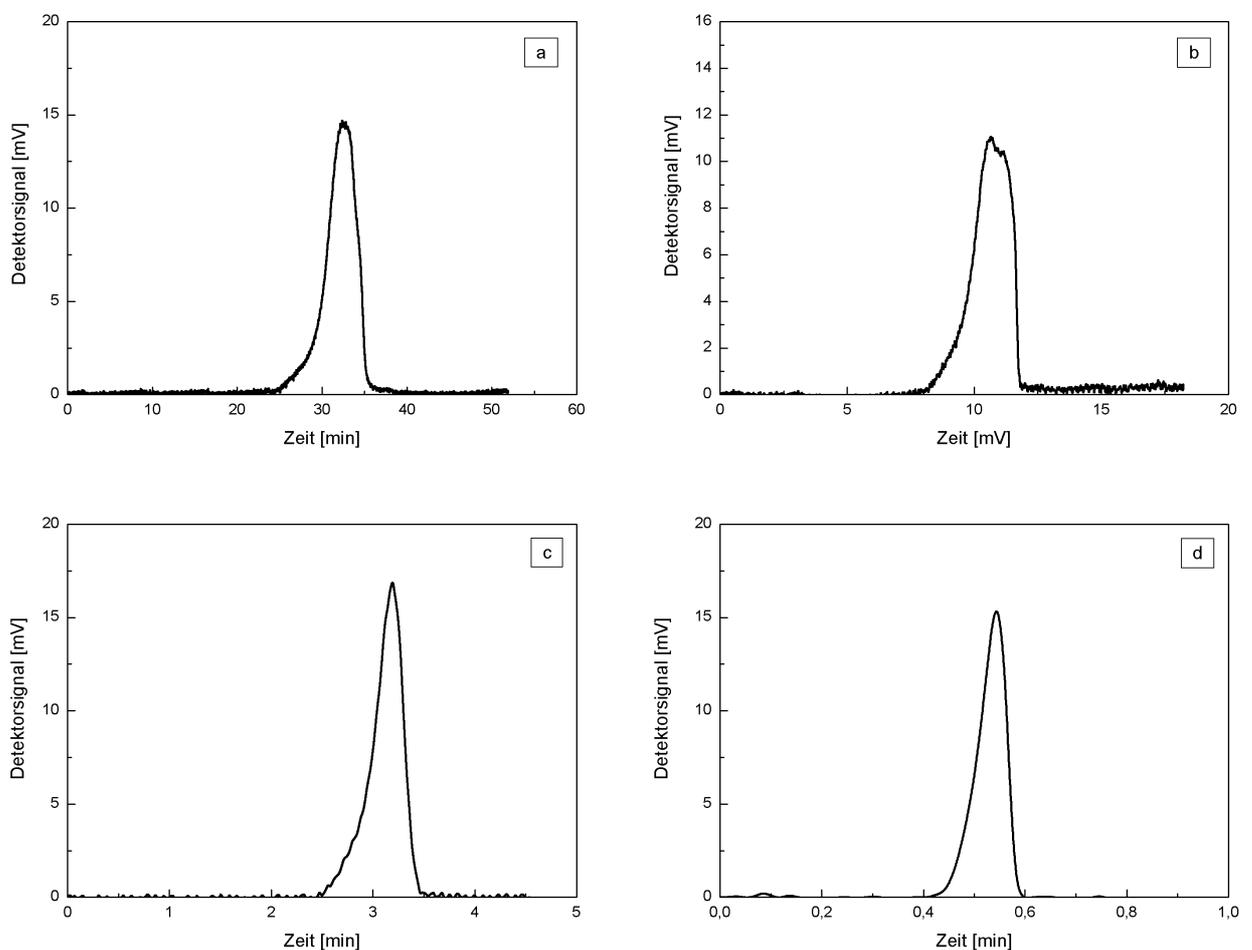


Abbildung A.6: Messungen zur Ermittlung der Porosität des Festbettes bei unterschiedlichen Volumenströmen  
a) 0,10 ml/min, b) 0,30 ml/min, c) 1,00 ml/min, d) 6,00 ml/min

## A.6 Bestimmung der Bodenzahlen des Festbettes in Abhängigkeit vom Volumenstrom

Die Bestimmung der Bodenzahlen des Festbettes erfolgte mit einer 4 % -Methanol-Wasser-Lösung. Die stichprobenartige Überprüfung auf Linearität mit einer 8 % -Methanol-Wasser-Lösung ergab, daß die Messungen mit der 4 % igen Lösung durchgeführt werden konnten. Bei Volumenströmen von 0,30 ml/min, 0,49 ml/min, 0,99 ml/min, 2,00 ml/min, 3,00 ml/min, 4,00 ml/min, 5,01 ml/min und 6,00 ml/min wurden Rechteckimpulse auf den Reaktoreingang aufgegeben und die erhaltenen Antworten am Reaktorausgang detektiert. Die Auswertung der Impulsantworten zur Bestimmung der Bodenzahlen erfolgte mit der Momentenmethode.

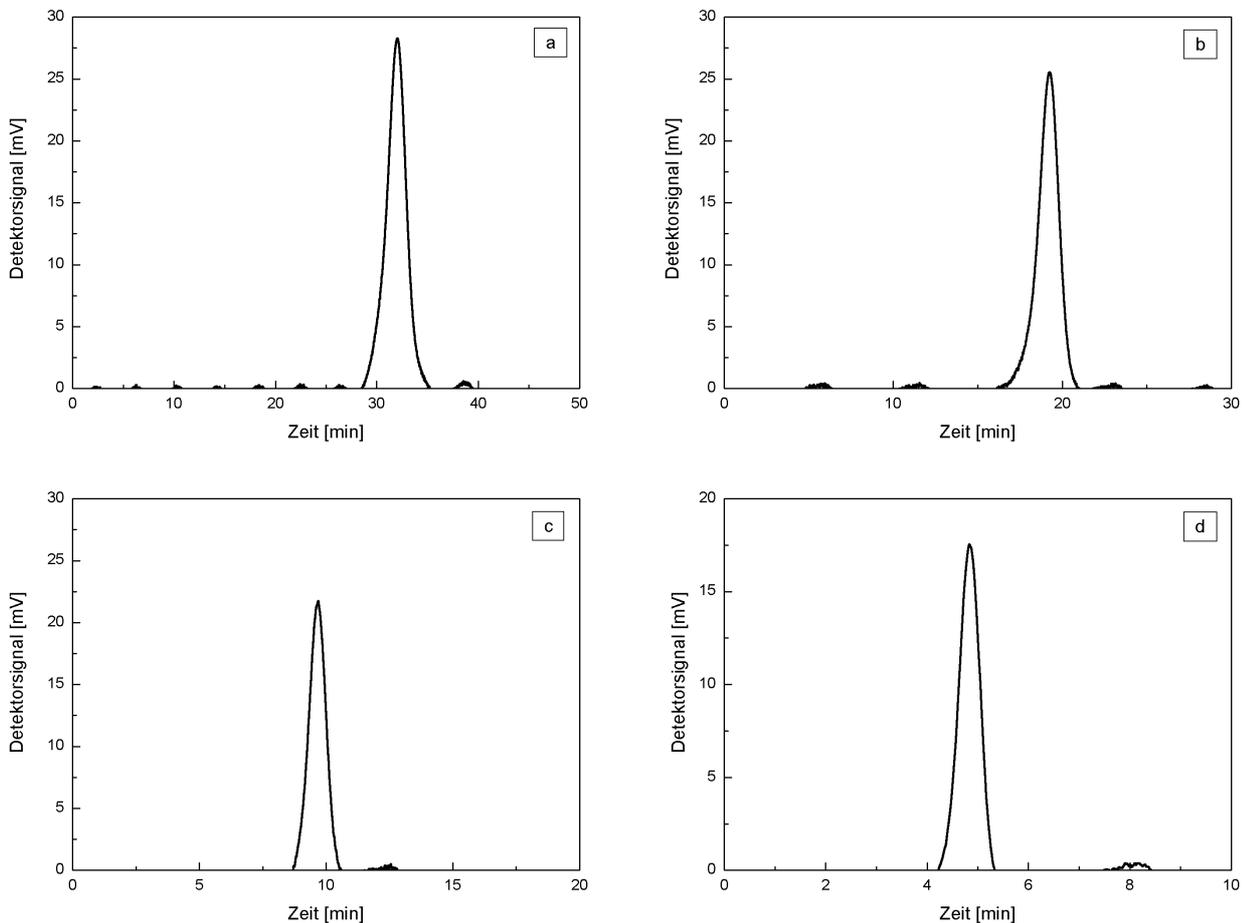


Abbildung A.7: Messungen zur Ermittlung der Bodenzahl des Festbettes in Abhängigkeit vom Volumenstrom: a) 0,30 ml/min, b) 0,49 ml/min, c) 0,99 ml/min, d) 2,00 ml/min

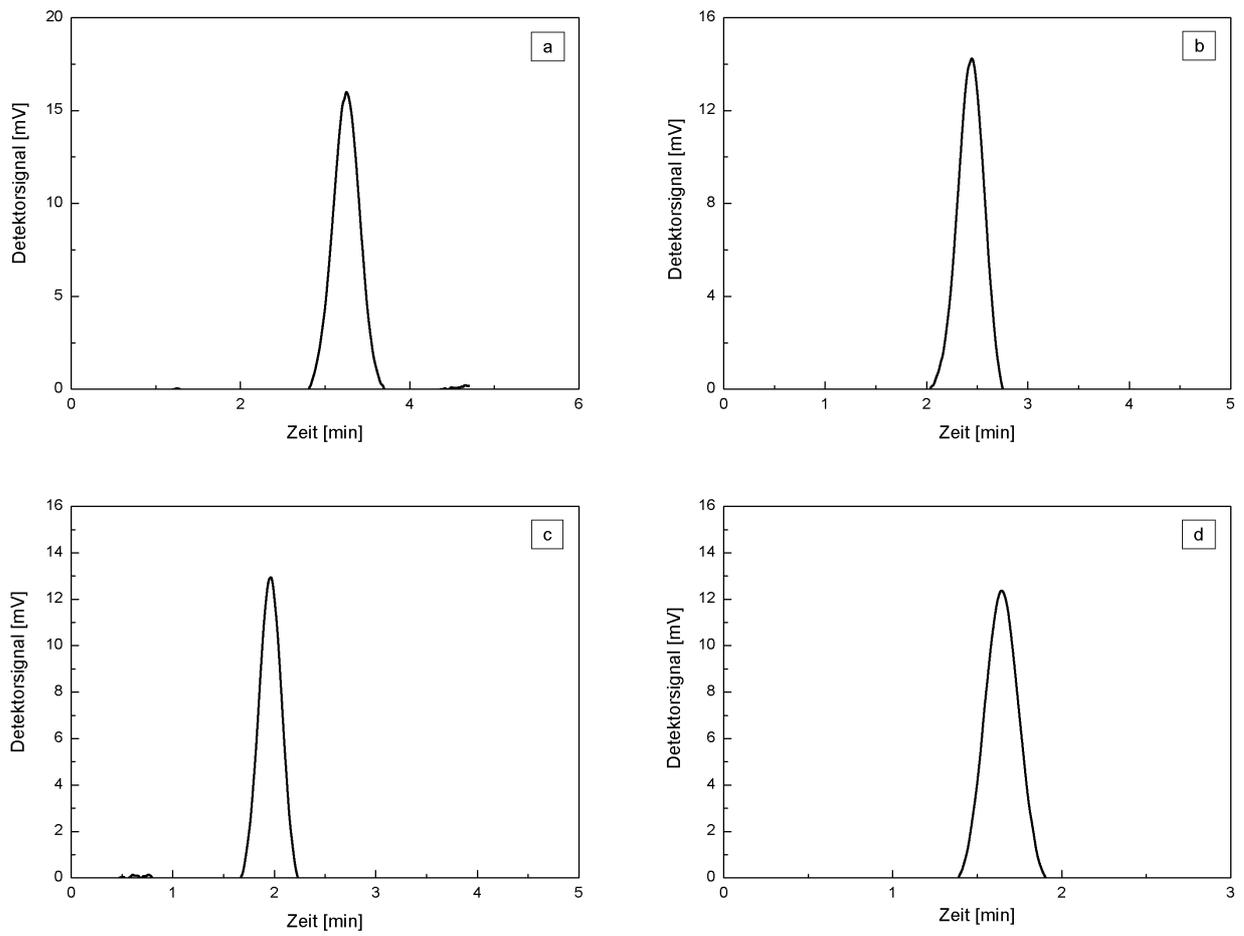


Abbildung A.8: Messungen zur Ermittlung der Bodenzahl des Festbettes in Abhängigkeit vom Volumenstrom: a) 3,00 ml/min, b) 4,00 ml/min, c) 5,01 ml/min, d) 6,00 ml/min



## **Anhang B**

### **Messungen mit dem IRC-Reaktor und dem Reaktionskalorimeter**

Sämtliche Messungen mit dem Festbettreaktor und dem Reaktionskalorimeter, welche zur Ermittlung reaktionskinetischer Parameter und von Adsorptionsparametern in dieser Arbeit verwendet wurden, werden in den folgenden Abschnitten aufgeführt. Bei den Messungen mit dem Festbettreaktor erfolgte eine Vorbeladung des Katalysators mit Ameisensäure sowie durch eine Ausgangslösung von Methylformiat, welche zu einer Vorbeladung des Katalysatorbettes mit Methylformiat, Ameisensäure und Methanol führte. Diese Ausgangskonzentrationsprofile wurden schließlich durch Aufgabe von Konzentrationsimpulsen am Reaktoreintritt gestört. Die Antworten dieser Impulse am Reaktoraustritt wurden detektiert und zur Auswertung verwendet. Im Reaktionskalorimeter wurden Wasser und der Katalysator vorgelegt und die Reaktion durch Zugabe von Methylformiat gestartet. Das während des Reaktionsverlaufes erhaltene Wärmesignal wurde zur Auswertung genutzt.

#### **B.1 Anpassung von Messungen zur Veresterung und Hydrolyse mit dem IRC-Reaktor**

Die Vorbeladung des Festbettes erfolgte bei diesen Messungen durch Aufgabe von Ameisensäurelösungen unterschiedlicher Konzentrationen bzw. von Methylformiatlösungen unterschiedlicher Konzentrationen. Nach Einstellung des Gleichgewichtes ergibt sich aus den Methylformiat-Startlösungen eine Vorbeladung mit Methylformiat, Ameisensäure und Methanol. Bei den Messungen wurde der Volumenstrom variiert. Als Störimpuls wurde bei

den Vorbeladungen mit Ameisensäure eine Methanollösung am Reaktoreintritt aufgegeben. Bei den Messungen mit Methylformiat-Startlösung wurde dagegen Wasser als Störimpuls aufgegeben. Die Abbildungen zeigen die am Reaktorausgang aufgezeichneten Detektorantwortkurven sowie die angepaßten Kurvenverläufe. Die Ergebnisse der Anpassung werden im Kapitel 9.2.1 erläutert.

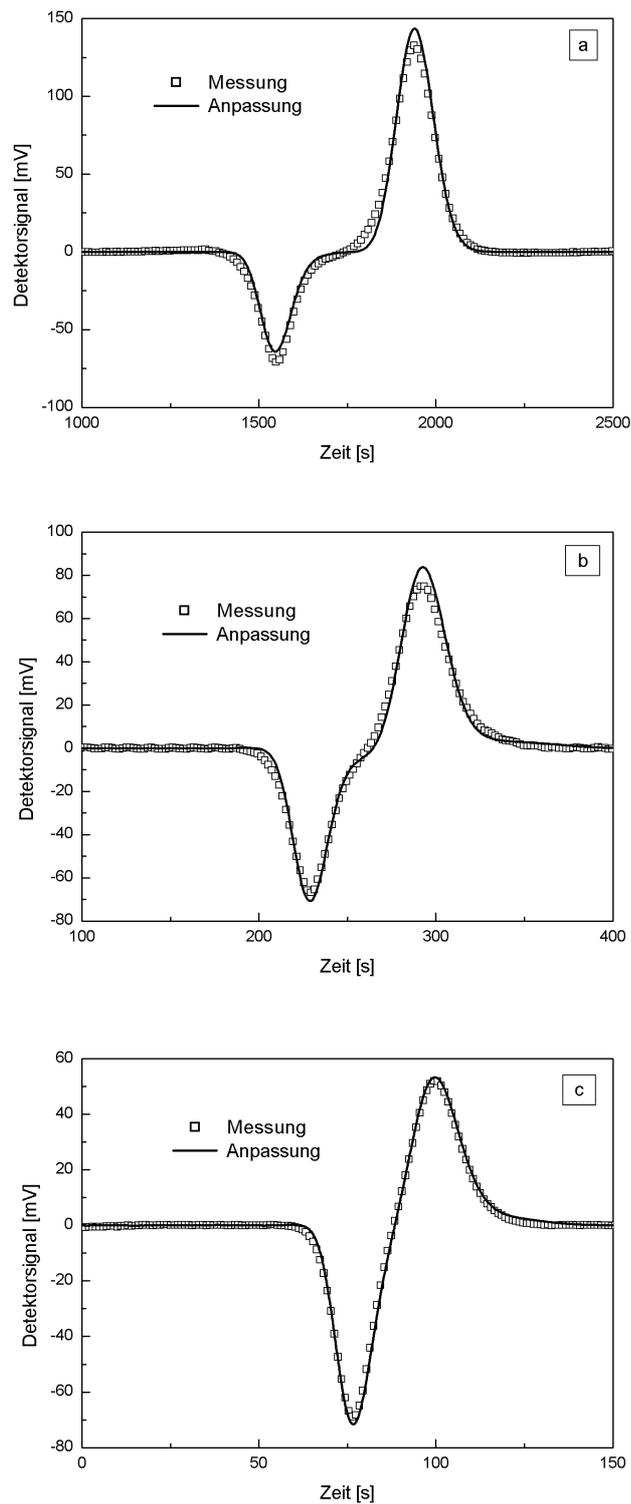


Abbildung B.1: Gemessene und angepasste Detektorsignale der Messungen zur Veresterung.  
Impulskonzentration Methanol 3,349 mol/l  
a) Vorbeladung mit Ameisensäure 0,299 mol/l, Volumenstrom 0,298 ml/min  
b) Vorbeladung mit Ameisensäure 0,586 mol/l, Volumenstrom 2,01 ml/min  
c) Vorbeladung mit Ameisensäure 0,905 mol/l, Volumenstrom 5,92 ml/min

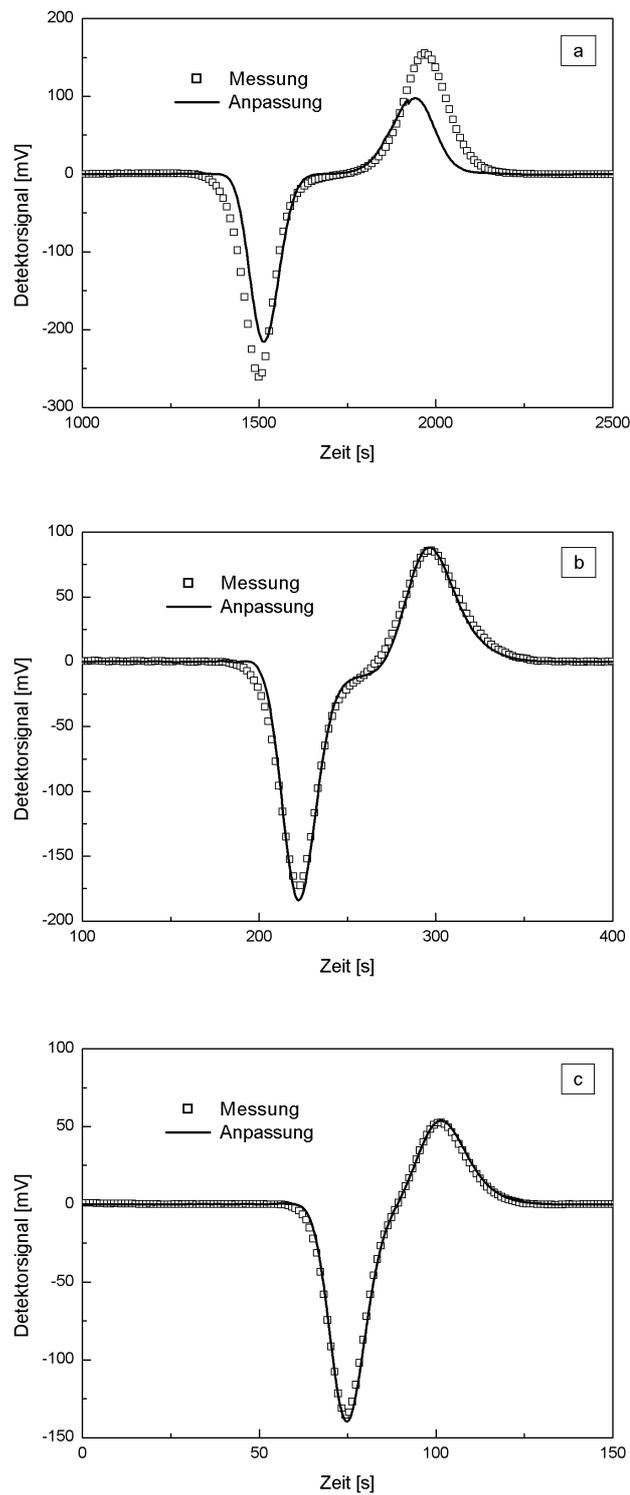


Abbildung B.2: Gemessene und angepaßte Detektorsignale der Messungen zur Veresterung.

Impulskonzentration Methanol 3,349 mol/l

a) Vorbeladung mit Ameisensäure 1,182 mol/l, Volumenstrom 0,296 ml/min

b) Vorbeladung mit Ameisensäure 1,471 mol/l, Volumenstrom 2,00 ml/min

c) Vorbeladung mit Ameisensäure 1,765 mol/l, Volumenstrom 5,95 ml/min

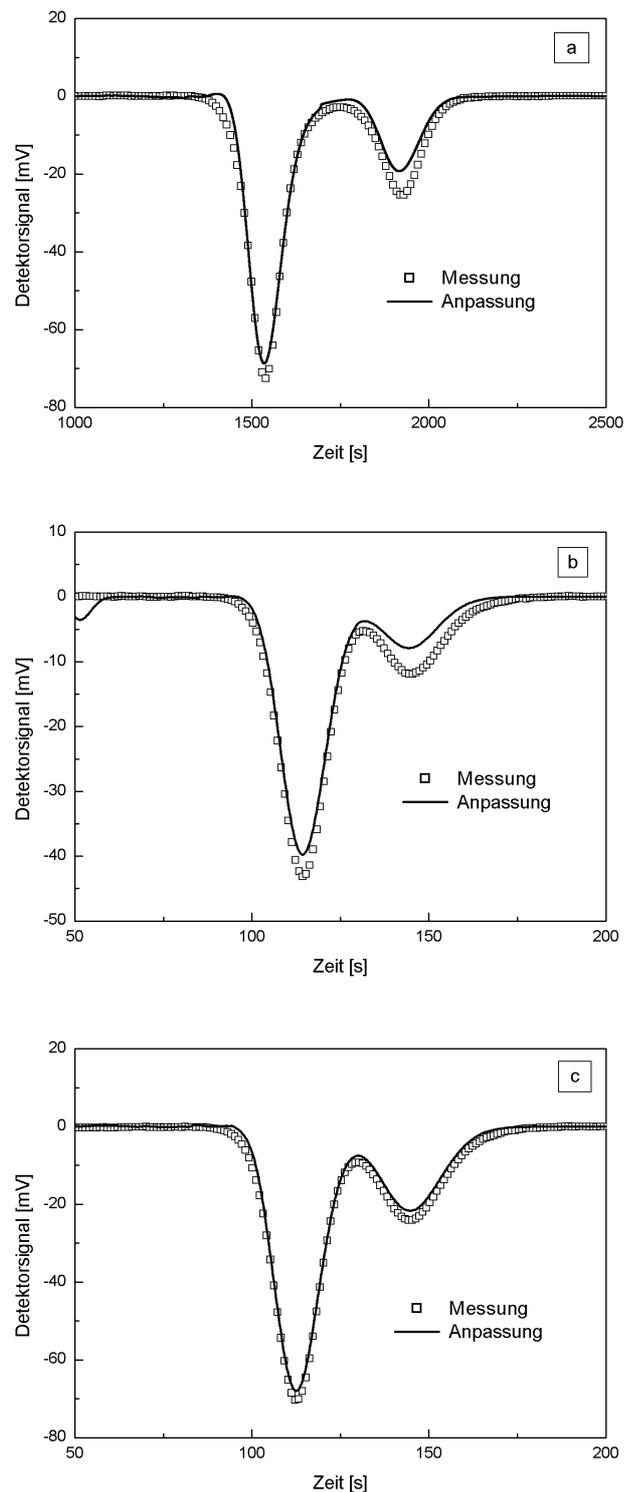


Abbildung B.3: Gemessene und angepasste Detektorsignale der Messungen zur Hydrolyse. Impuls: Wasser.

a) Vorbeladung mit Methylformiat 0,020 mol/l, Ameisensäure 0,446 mol/l, Methanol 0,398 mol/l, Volumenstrom 0,281 ml/min.

b) Vorbeladung mit Methylformiat 0,020 mol/l, Ameisensäure 0,446 mol/l, Methanol 0,398 mol/l, Volumenstrom 4,02 ml/min.

c) Vorbeladung mit Methylformiat 0,029 mol/l, Ameisensäure 0,584 mol/l, Methanol 0,546 mol/l, Volumenstrom 4,02 ml/min.

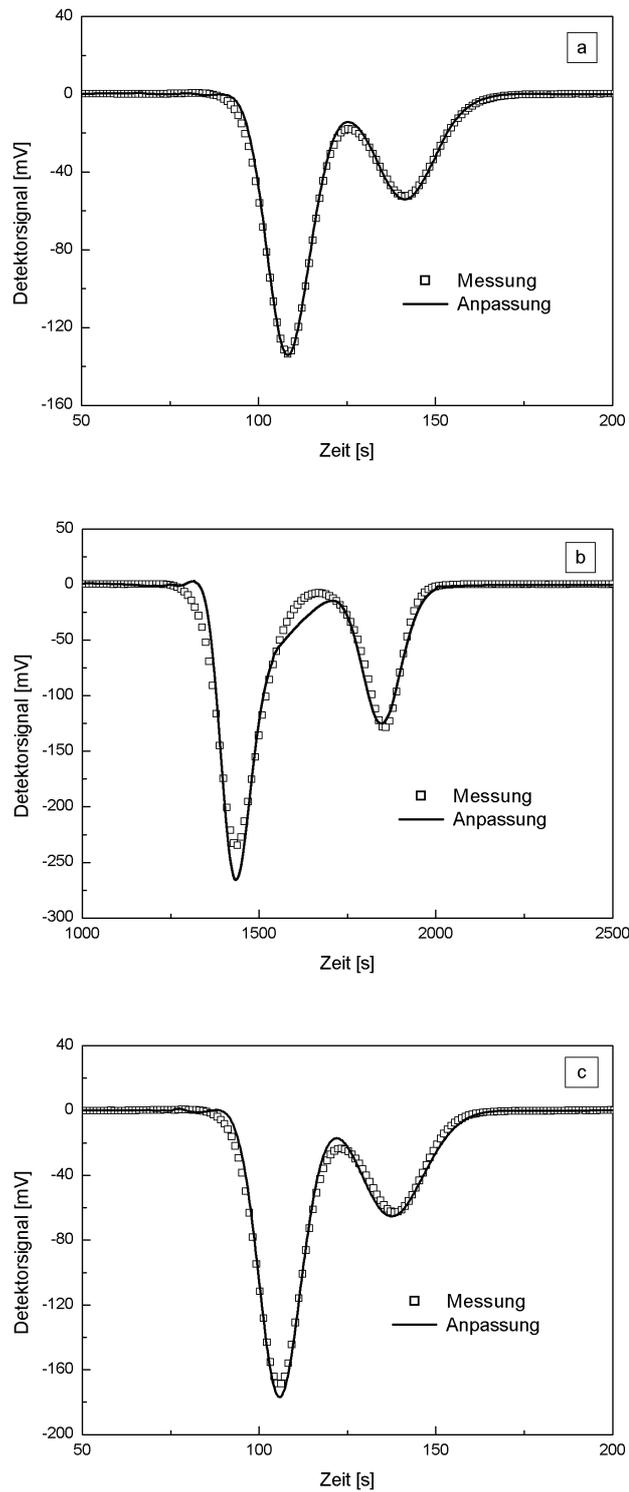


Abbildung B.4: Gemessene und angepaßte Detektorsignale der Messungen zur Hydrolyse. Impuls: Wasser.

a) Vorbeladung mit Methylformiat 0,282 mol/l, Ameisensäure 1,590 mol/l, Methanol 1,600 mol/l, Volumenstrom 4,02 ml/min.

b) Vorbeladung mit Methylformiat 0,435 mol/l, Ameisensäure 1,913 mol/l, Methanol 1,963 mol/l, Volumenstrom 0,298 ml/min.

c) Vorbeladung mit Methylformiat 0,435 mol/l, Ameisensäure 1,913 mol/l, Methanol 1,963 mol/l, Volumenstrom 4,02 ml/min.

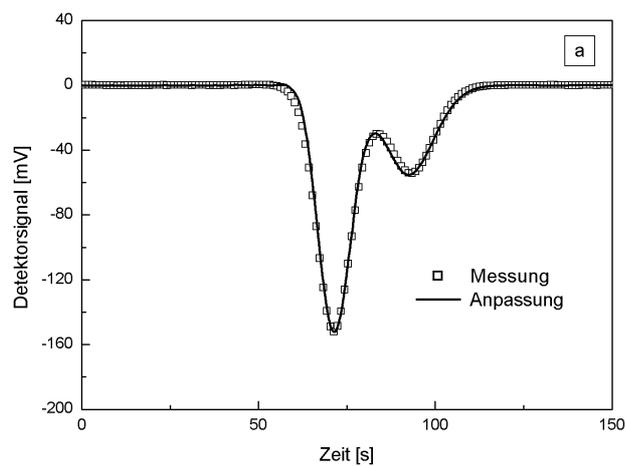


Abbildung B.5: Gemessene und angepasste Detektorsignale der Messungen zur Hydrolyse. Impuls: Wasser.  
a) Vorbeladung mit Methylformiat 0,435 mol/l, Ameisensäure 1,913 mol/l, Methanol 1,963 mol/l, Volumenstrom 5,98 ml/min.

## **B.2 Schrittweise Anpassung von Messungen zur Veresterung mit dem IRC-Reaktor**

Die Vorbeladung des Festbettes erfolgte bei diesen Messungen durch Aufgabe von Ameisensäurelösungen unterschiedlicher Konzentrationen. Zusätzlich wurde der Volumenstrom variiert. Als Störimpuls wurde eine Methanollösung am Reaktoreintritt aufgegeben. Die Abbildungen zeigen die am Reaktorausgang aufgezeichneten Detektorantwortkurven sowie die angepaßten Kurvenverläufe. Die Ergebnisse der Anpassung werden im Kapitel 9.2.2 erläutert.

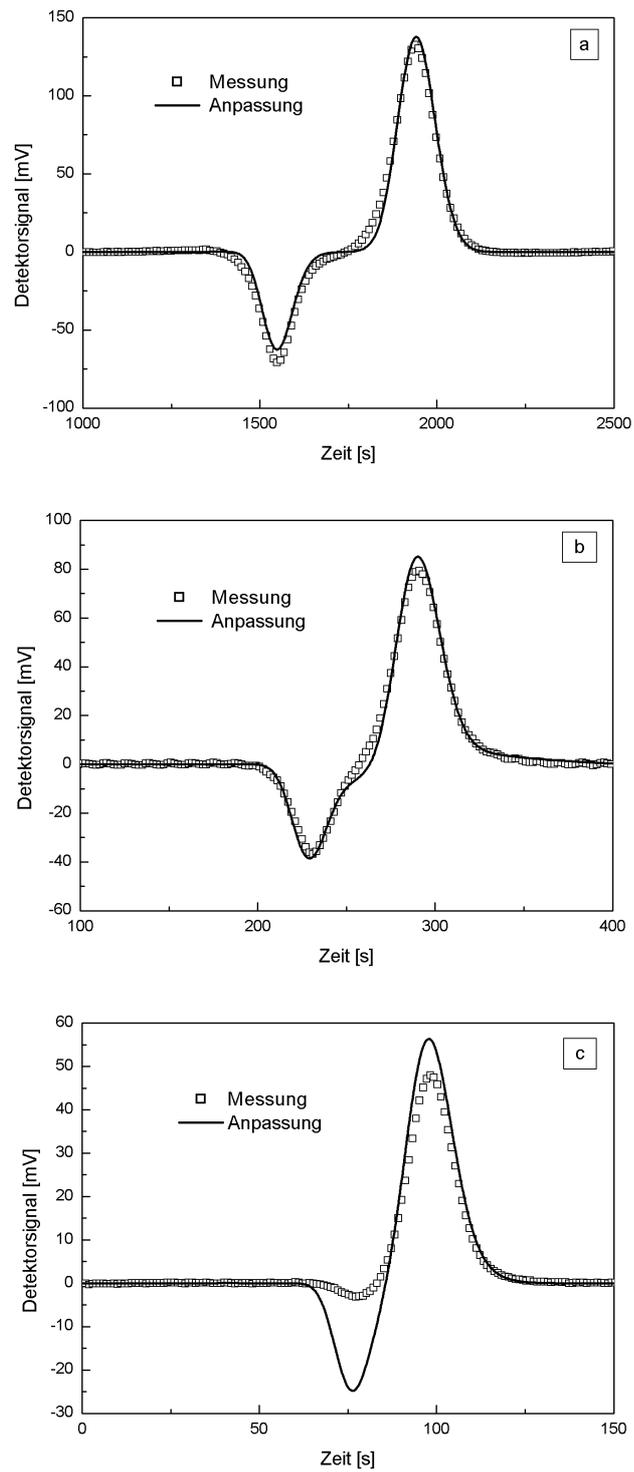


Abbildung B.6: Gemessene und angepasste Detektorsignale bei Vorbeladung des Festbettes mit Ameisensäure; Plateaukonzentration Ameisensäure 0,299 mol/l, Impulskonzentration Methanol 3,349 mol/l  
Volumenstrom a: 0,298 ml/min, b: 2,00 ml/min, c: 5,92 ml/min

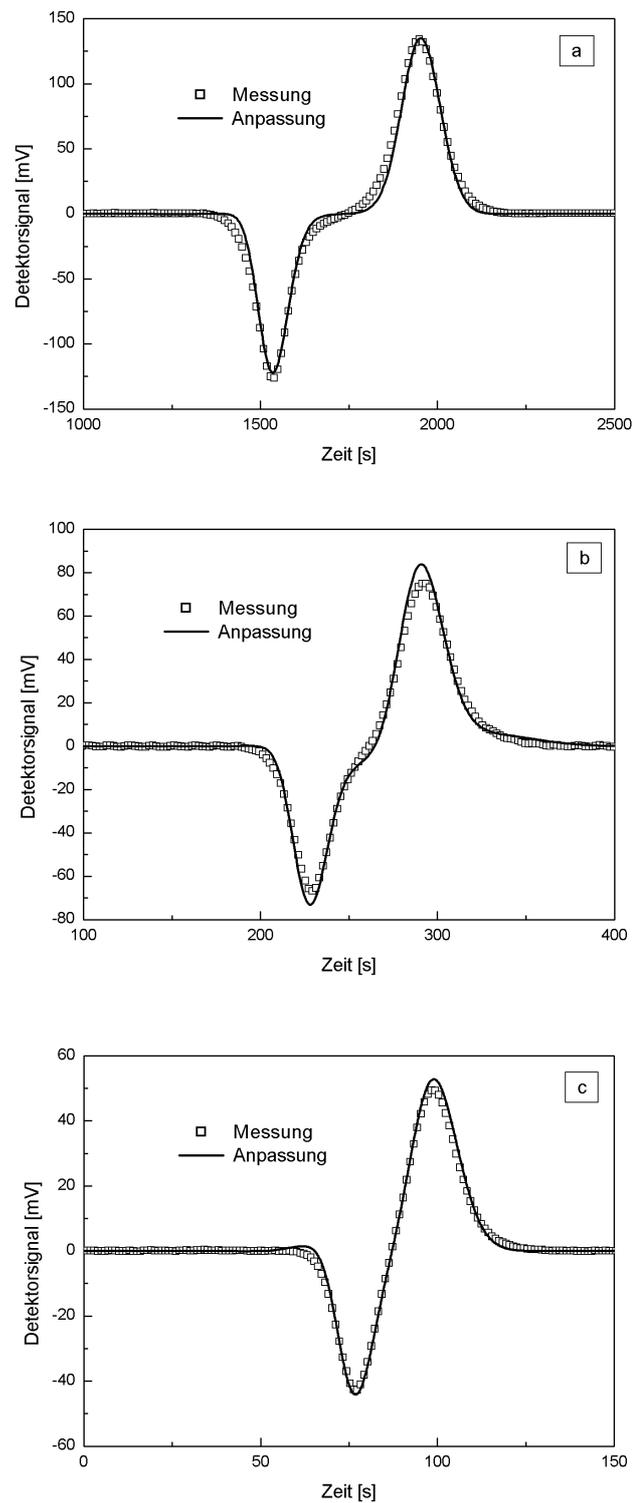


Abbildung B.7: Gemessene und angepaßte Detektorsignale bei Vorbeladung des Festbettes mit Ameisensäure; Plateaukonzentration Ameisensäure 0,586 mol/l, Impulskonzentration Methanol 3,349 mol/l Volumenstrom a: 0,298 ml/min, b: 2,01 ml/min, c: 5,92 ml/min

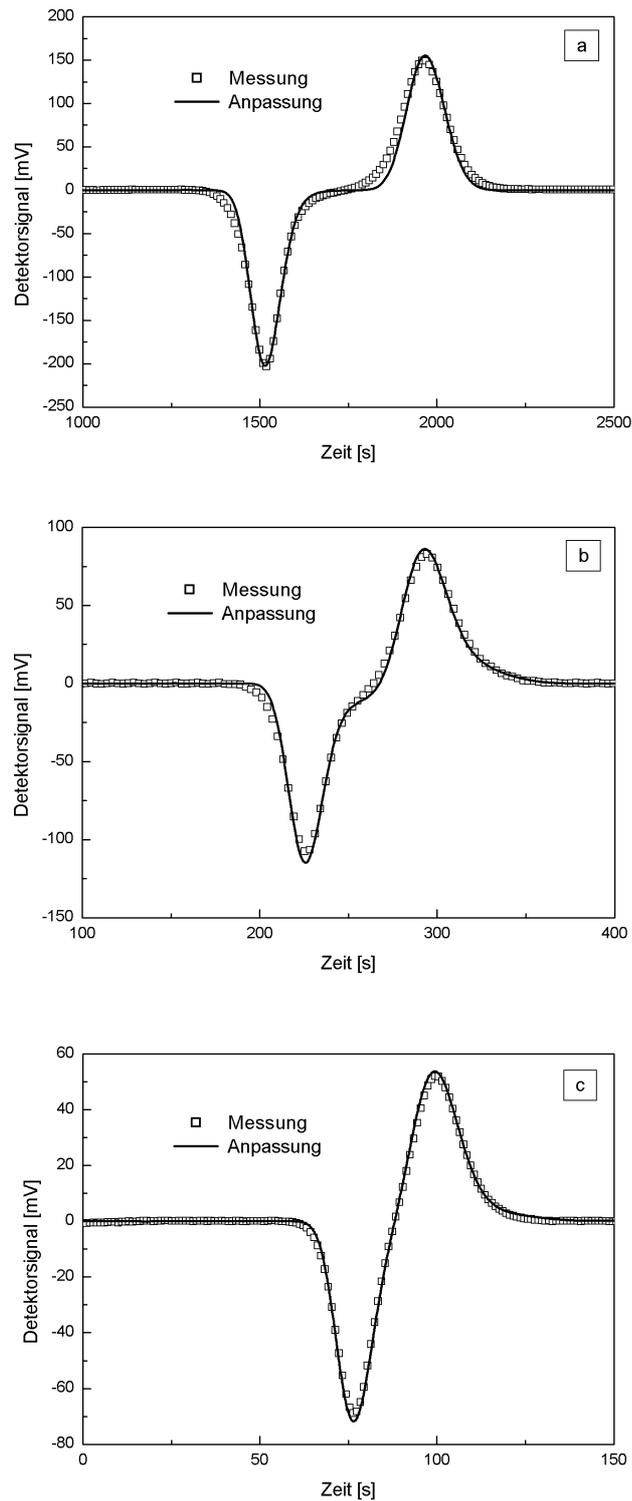


Abbildung B.8: Gemessene und angepasste Detektorsignale bei Vorbeladung des Festbettes mit Ameisensäure; Plateaukonzentration Ameisensäure 0,905 mol/l, Impulskonzentration Methanol 3,349 mol/l Volumenstrom a: 0,298 ml/min, b: 2,00 ml/min, c: 5,92 ml/min

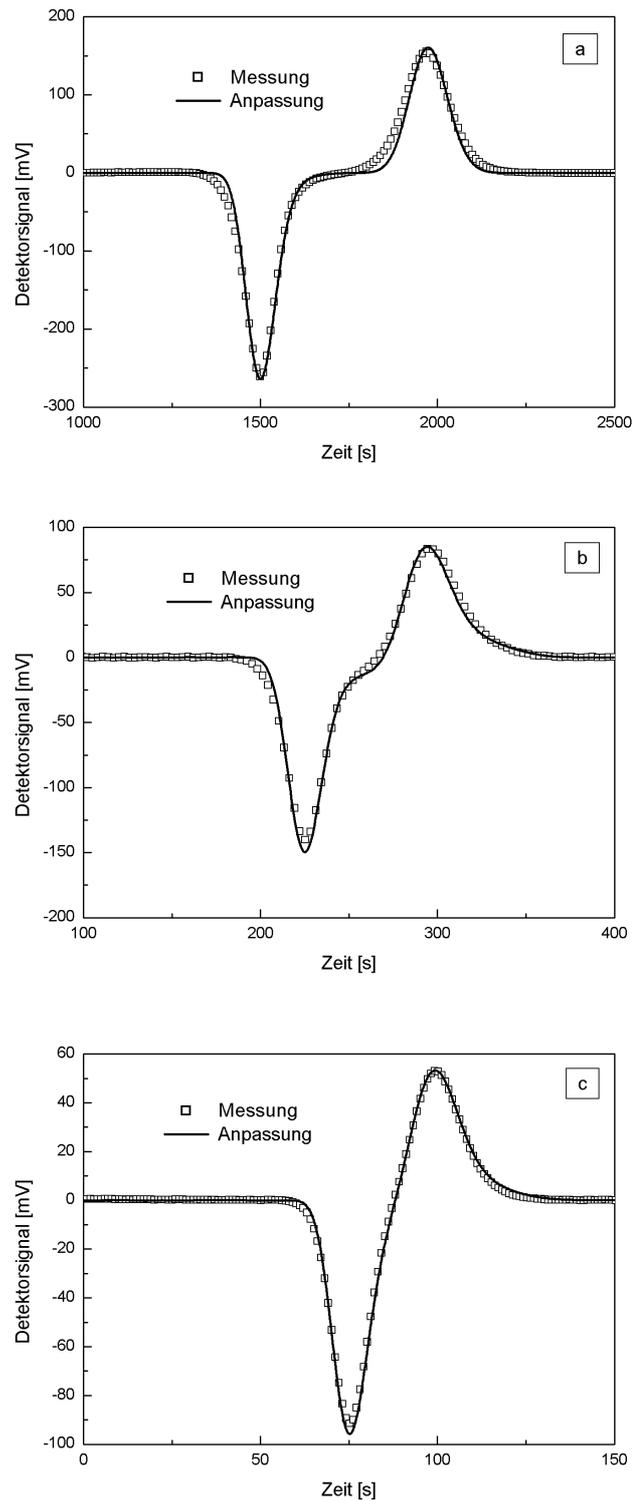


Abbildung B.9: Gemessene und angepaßte Detektorsignale bei Vorbeladung des Festbettes mit Ameisensäure; Plateaukonzentration Ameisensäure 1,182 mol/l, Impulskonzentration Methanol 3,349 mol/l  
Volumenstrom a: 0,296 ml/min, b: 2,00 ml/min, c: 5,96 ml/min

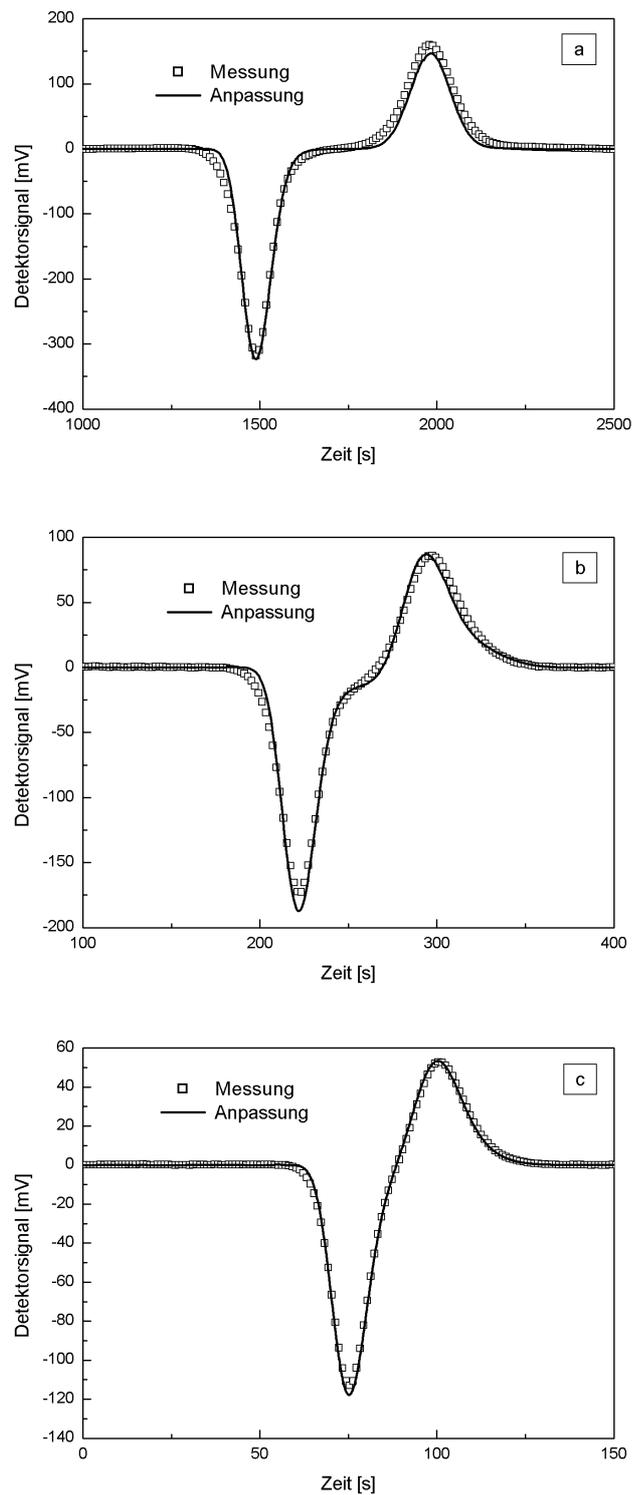


Abbildung B.10: Gemessene und angepasste Detektorsignale bei Vorbeladung des Festbettes mit Ameisensäure; Plateaukonzentration Ameisensäure 1,471 mol/l, Impulskonzentration Methanol 3,349 mol/l  
Volumenstrom a: 0,298 ml/min, b: 2,00 ml/min, c: 5,92 ml/min

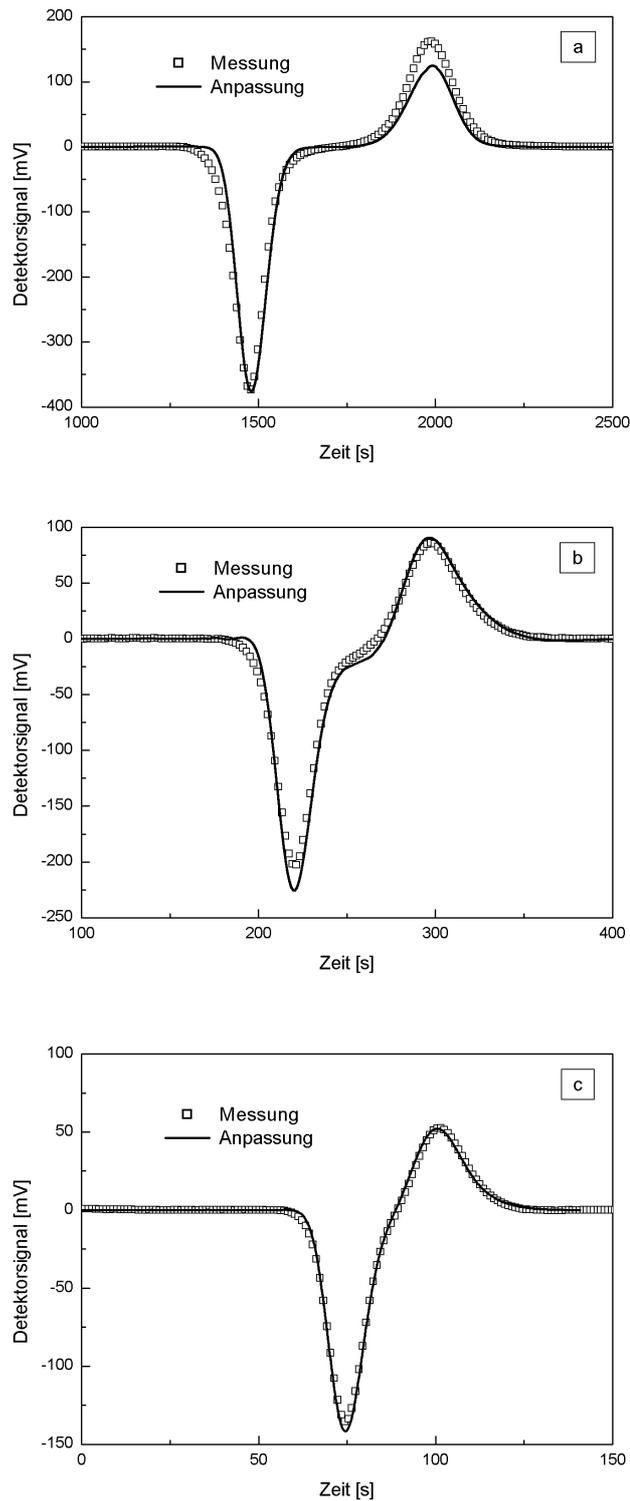


Abbildung B.11: Gemessene und angepasste Detektorsignale bei Vorbeladung des Festbettes mit Ameisensäure; Plateaukonzentration Ameisensäure 1,765 mol/l, Impulskonzentration Methanol 3,349 mol/l  
Volumenstrom a: 0,300 ml/min, b: 2,02 ml/min, c: 5,95 ml/min

## **B.3 Schrittweise Anpassung von Messungen zur Hydrolyse mit dem IRC-Reaktor**

Die Vorbeladung des Festbettes erfolgte bei diesen Messungen durch Aufgabe von Methylformiatlösungen unterschiedlicher Konzentrationen. Nach Einstellung des Gleichgewichtes ergibt sich daraus eine Vorbeladung mit Methylformiat, Ameisensäure und Methanol. Weiterhin wurde der Volumenstrom variiert. Als Störimpuls wurde ein Wasserimpuls am Reaktoreintritt aufgegeben. Die Abbildungen zeigen die am Reaktorausgang aufgezeichneten Detektorantwortkurven sowie die angepaßten Kurvenverläufe. Die Ergebnisse der Anpassung werden im Kapitel 9.2.3 erläutert.

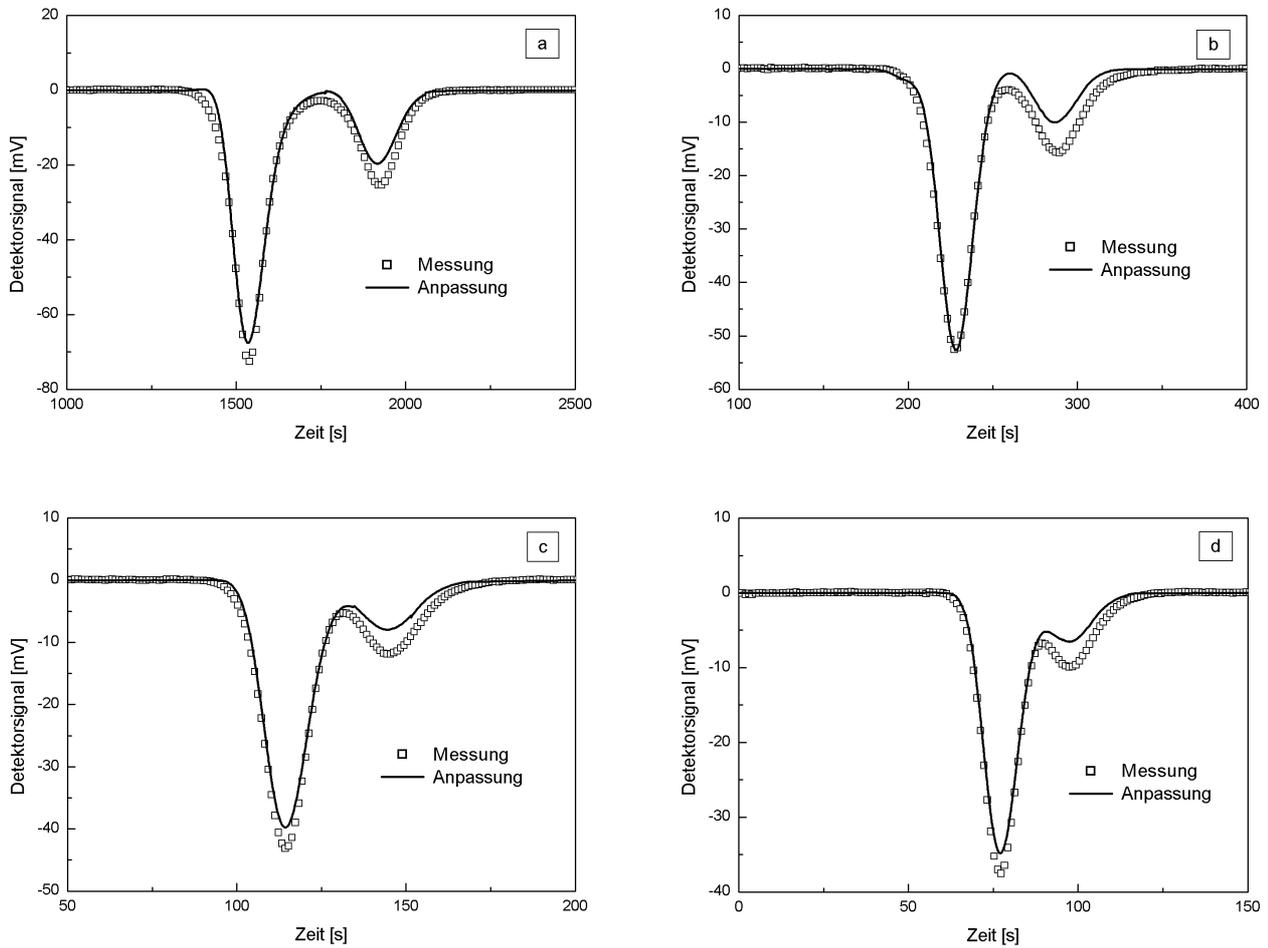


Abbildung B.12: Gemessene und angepasste Detektorsignale bei Vorbeladung des Festbettes mit Methylformiat, Ameisensäure und Methanol; Anfangskonzentration Methylformiat 0,516 mol/l; Plateaukonzentrationen Methylformiat 0,020 mol/l, Ameisensäure 0,446 mol/l, Methanol 0,398 mol/l; Impuls: Wasser  
 Volumenstrom: a) 0,281 ml/min b) 2,00 ml/min c) 4,02 ml/min d) 5,98 ml/min

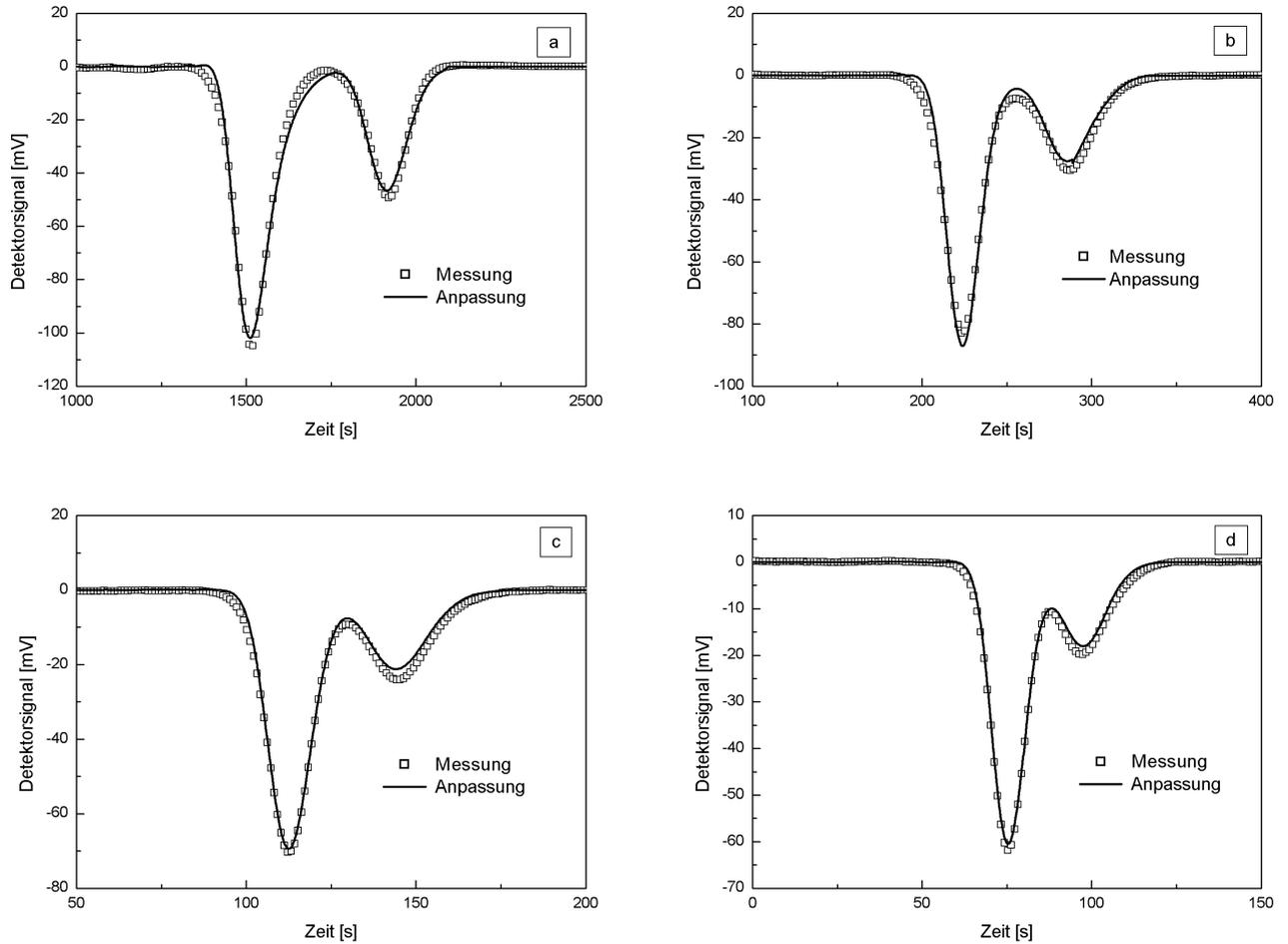


Abbildung B.13: Gemessene und angepaßte Detektorsignale bei Vorbeladung des Festbettes mit Methylformiat, Ameisensäure und Methanol; Anfangskonzentration Methylformiat 0,994 mol/l; Plateaukonzentrationen Methylformiat 0,029 mol/l, Ameisensäure 0,584 mol/l, Methanol 0,546 mol/l; Impuls: Wasser  
Volumenstrom: a) 0,299 ml/min b) 2,02 ml/min c) 4,02 ml/min d) 6,00 ml/min

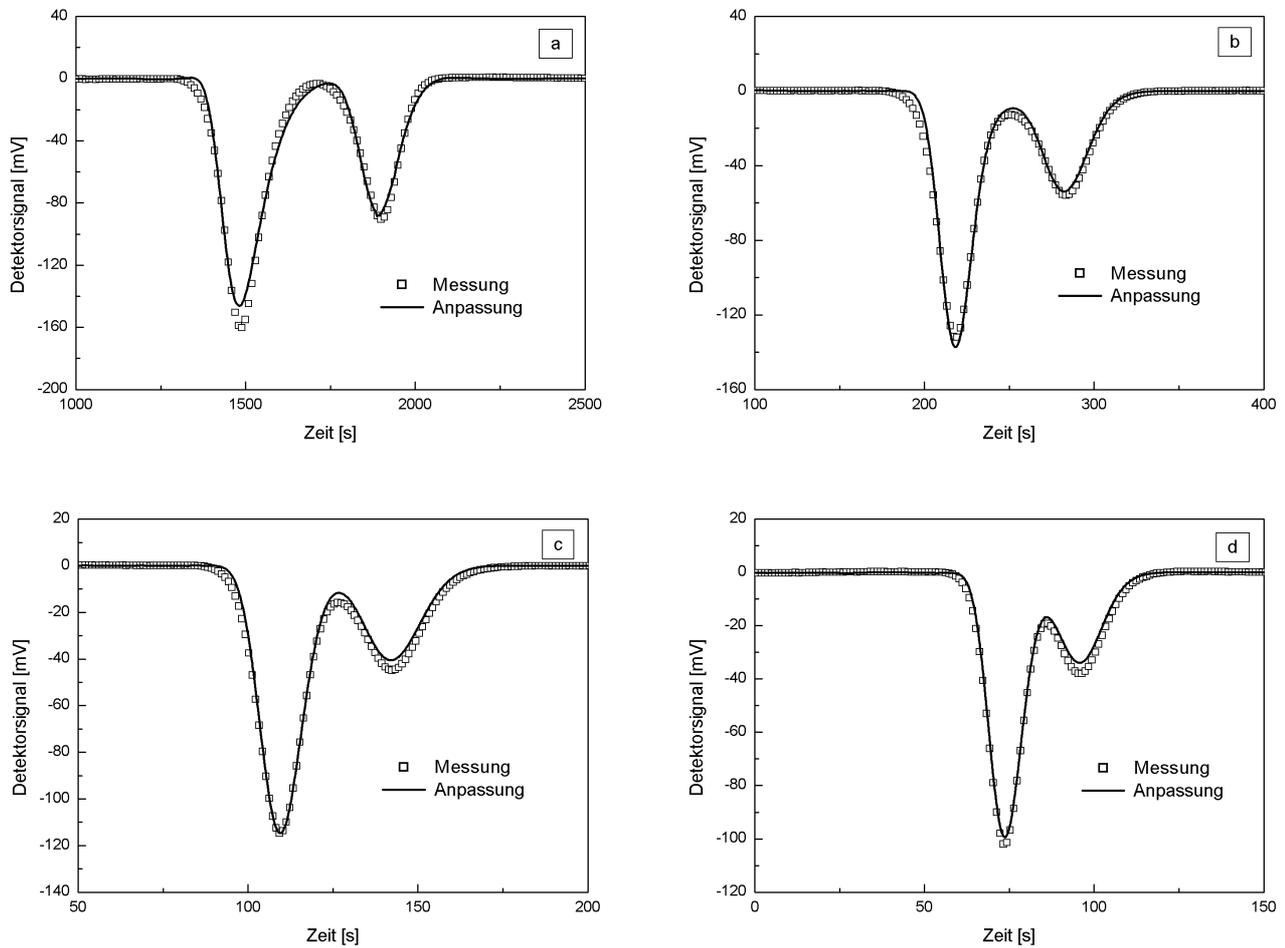


Abbildung B.14: Gemessene und angepasste Detektorsignale bei Vorbeladung des Festbettes mit Methylformiat, Ameisensäure und Methanol; Anfangskonzentration Methylformiat 1,628 mol/l; Plateaukonzentrationen Methylformiat 0,183 mol/l, Ameisensäure 1,344 mol/l, Methanol 1,327 mol/l; Impuls: Wasser  
 Volumenstrom: a) 0,299 ml/min b) 2,00 ml/min c) 4,02 ml/min d) 6,00 ml/min

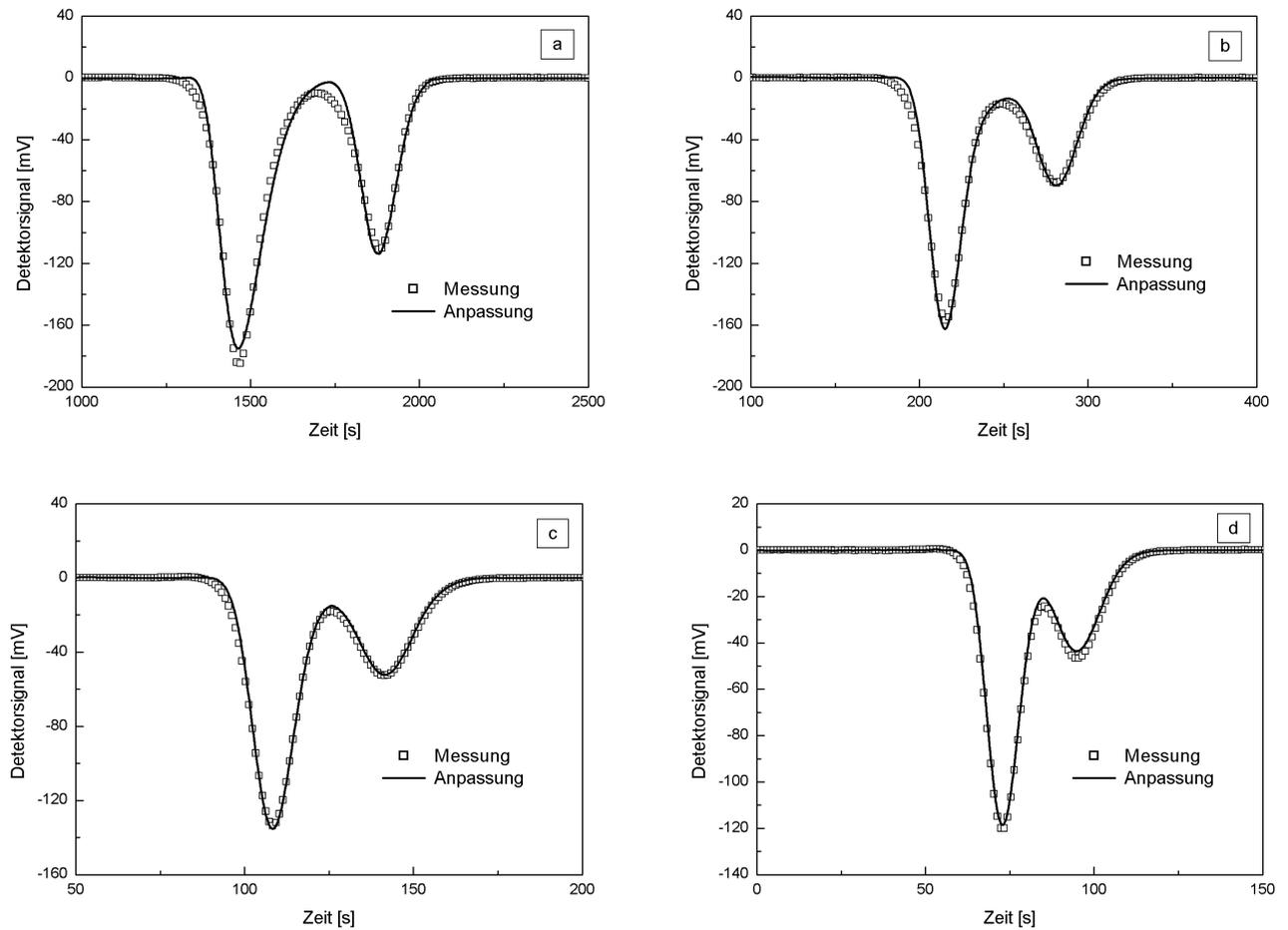


Abbildung B.15: Gemessene und angepaßte Detektorsignale bei Vorbeladung des Festbettes mit Methylformiat, Ameisensäure und Methanol; Anfangskonzentration Methylformiat 1,977 mol/l; Plateaukonzentrationen Methylformiat 0,282 mol/l, Ameisensäure 1,590 mol/l, Methanol 1,600 mol/l; Impuls: Wasser  
 Volumenstrom: a) 0,300 ml/min b) 2,01 ml/min c) 4,02 ml/min d) 6,00 ml/min

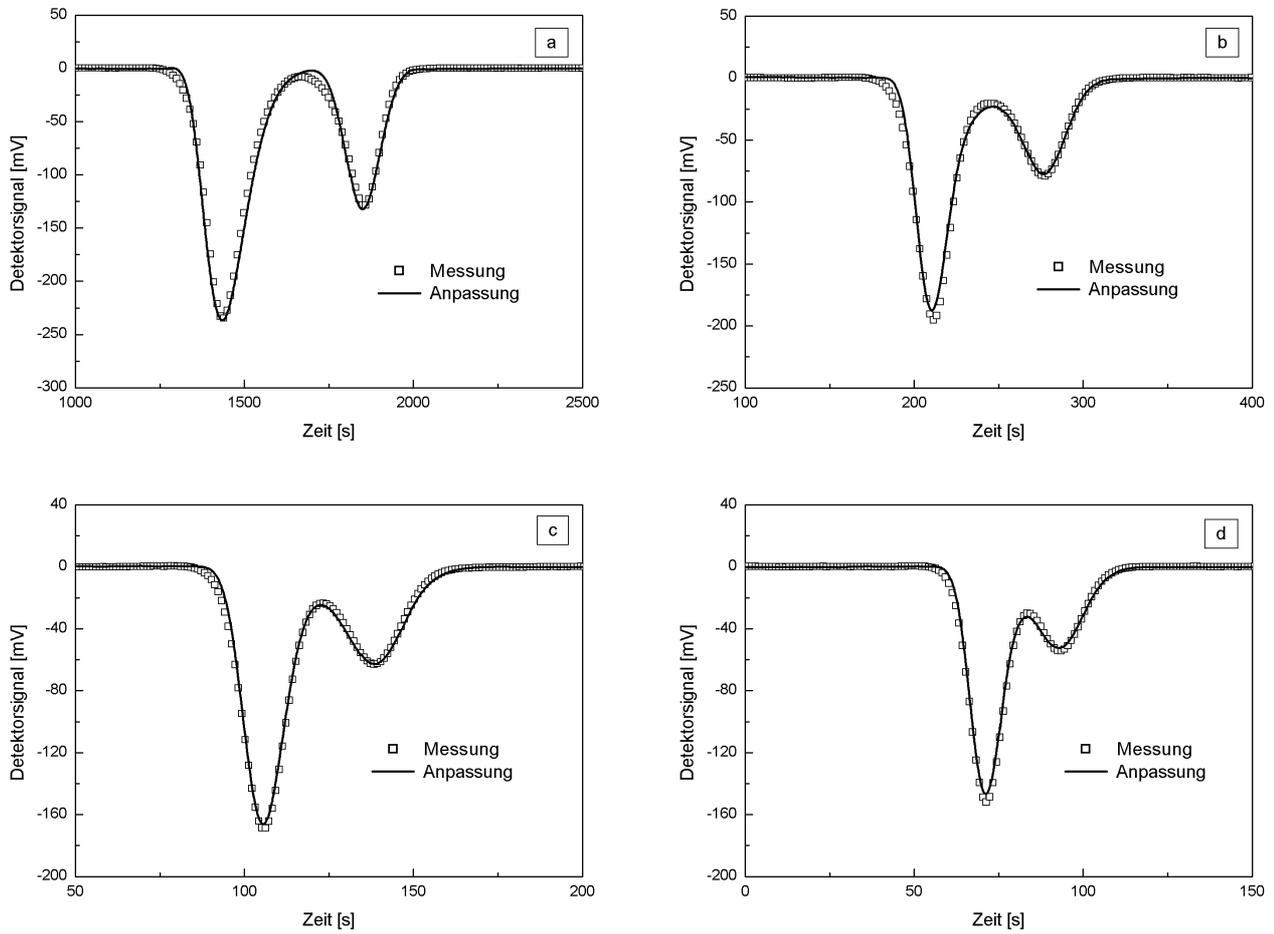


Abbildung B.16: Gemessene und angepasste Detektorsignale bei Vorbeladung des Festbettes mit Methylformiat, Ameisensäure und Methanol; Anfangskonzentration Methylformiat 2,494 mol/l; Plateaukonzentrationen Methylformiat 0,435 mol/l, Ameisensäure 1,913 mol/l, Methanol 1,963 mol/l; Impuls: Wasser  
 Volumenstrom: a) 0,298 ml/min b) 2,01 ml/min c) 4,02 ml/min d) 5,98 ml/min

## **B.4 Anpassung von Messungen mit dem Reaktionskalorimeter**

Im Reaktionskalorimeter wurden eine definierte Menge an Wasser und der Katalysator vorgelegt. Durch Inbetriebnahme des Rührers erfolgte die Suspendierung des Katalysators. Anschließend wurde eine definierte Menge an Methylformiat zugegeben. Nach dem Abklingen der Mischungs-Wärmeeffekte wurde der Reaktionsmischung eine Probe entnommen und mit dem Gaschromatographen analysiert. Der Zeitpunkt der Probenahme wurde als Startpunkt für die Auswertung verwendet. Nach dem Abklingen der Wärmestromkurven wurde dem Gemisch erneut eine Probe entnommen und analysiert. Die ermittelten Konzentrationen wurden als Endpunkt der Messung und zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante verwendet. Es wurden Versuche bei 15, 20 und 25 °C mit jeweils vier unterschiedlichen Anfangskonzentrationen an Methylformiat durchgeführt. In den Abbildungen B.12 - B.14 werden jeweils die Messungen und die Ergebnisse der Anpassungen der entsprechenden Meßkurven aufgetragen. Als Anpassung 1 werden die Ergebnisse der Anpassung der Geschwindigkeitskonstante der heterogen katalysierten Reaktion bezeichnet, als Anpassung 2 die Ergebnisse der Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten von heterogen und homogen katalysierter Reaktion. Die für die Geschwindigkeitskonstanten ermittelten Werte aus den einzelnen Anpassungen sind in den Abschnitten 9.3.3 und 9.3.4 des Kapitels 9 aufgeführt.

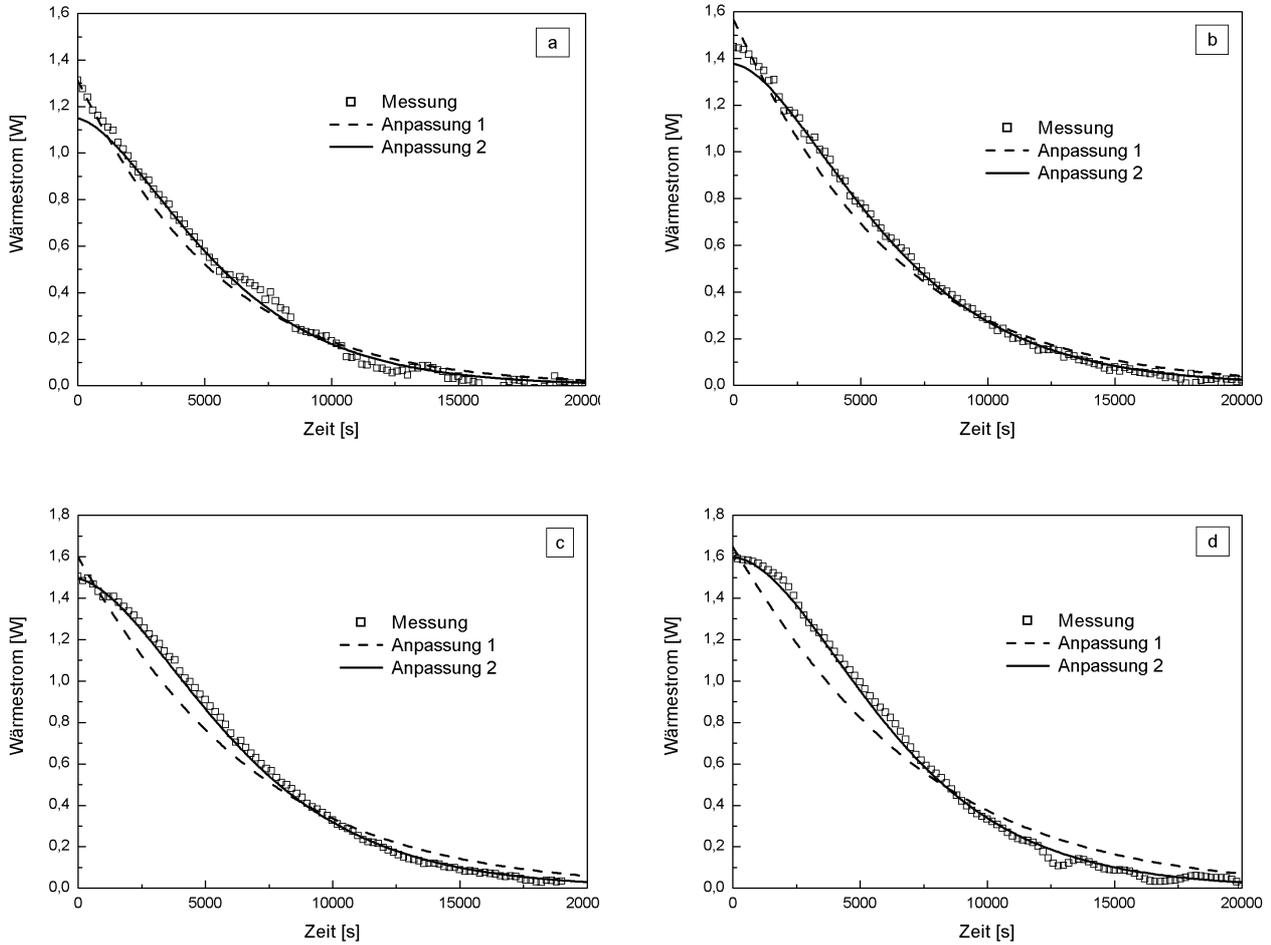


Abbildung B.17: Gemessene und angepasste Wärmestromkurven der Batch-Versuche im Reaktionskalorimeter; Versuchstemperatur 15 °C; Anpassung 1: Anpassung von  $k_{\text{Hin}}^{\text{het}}$ , Anpassung 2: Anpassung von  $k_{\text{Hin}}^{\text{het}}$  und  $k_{\text{Hin}}^{\text{hom}}$ ;  
a) Startkonzentration Methylformiat 2,529 mol/l, Anfangskonzentrationen Methylformiat 2,150 mol/l, Wasser 46,445 mol/l, Ameisensäure/Methanol 0,380 mol/l  
b) Startkonzentration Methylformiat 3,206 mol/l, Anfangskonzentrationen Methylformiat 2,808 mol/l, Wasser 44,125 mol/l, Ameisensäure/Methanol 0,398 mol/l  
c) Startkonzentration Methylformiat 3,820 mol/l, Anfangskonzentrationen Methylformiat 3,155 mol/l, Wasser 41,772 mol/l, Ameisensäure/Methanol 0,665 mol/l  
d) Startkonzentration Methylformiat 4,377 mol/l, Anfangskonzentrationen Methylformiat 3,624 mol/l, Wasser 39,790 mol/l, Ameisensäure/Methanol 0,754 mol/l

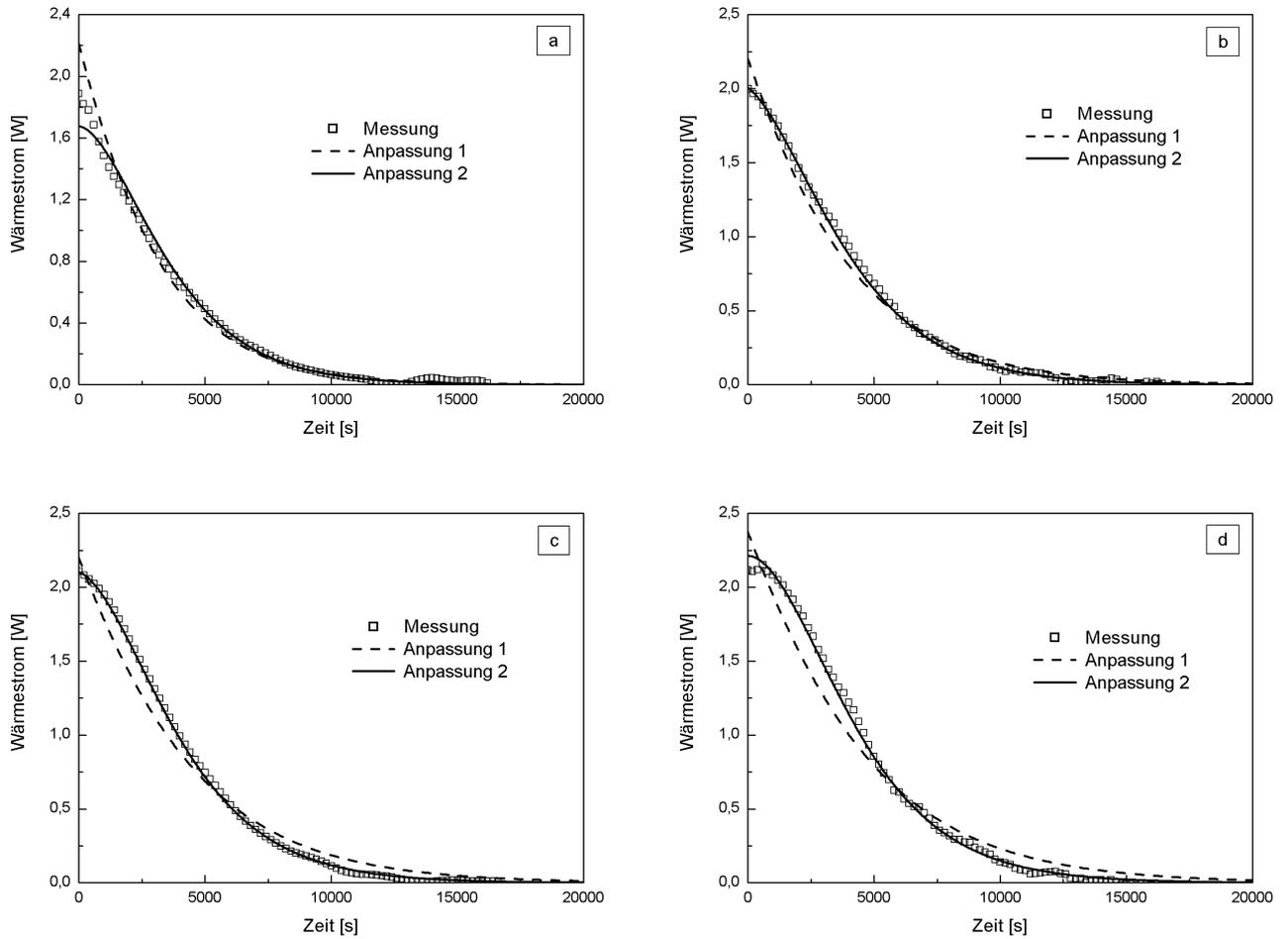


Abbildung B.18: Gemessene und angepasste Wärmestromkurven der Batch-Versuche im Reaktionskalorimeter; Versuchstemperatur 20 °C; Anpassung 1: Anpassung von  $k_{\text{Hin}}^{\text{het}}$ , Anpassung 2: Anpassung von  $k_{\text{Hin}}^{\text{het}}$  und  $k_{\text{Hin}}^{\text{hom}}$ ;  
 a) Startkonzentration Methylformiat 2,523 mol/l, Anfangskonzentrationen Methylformiat 2,116 mol/l, Wasser 46,322 mol/l, Ameisensäure/Methanol 0,406 mol/l  
 b) Startkonzentration Methylformiat 3,199 mol/l, Anfangskonzentrationen Methylformiat 2,559 mol/l, Wasser 43,773 mol/l, Ameisensäure/Methanol 0,639 mol/l  
 c) Startkonzentration Methylformiat 3,809 mol/l, Anfangskonzentrationen Methylformiat 3,075 mol/l, Wasser 41,586 mol/l, Ameisensäure/Methanol 0,735 mol/l  
 d) Startkonzentration Methylformiat 4,359 mol/l, Anfangskonzentrationen Methylformiat 3,444 mol/l, Wasser 39,525 mol/l, Ameisensäure/Methanol 0,914 mol/l

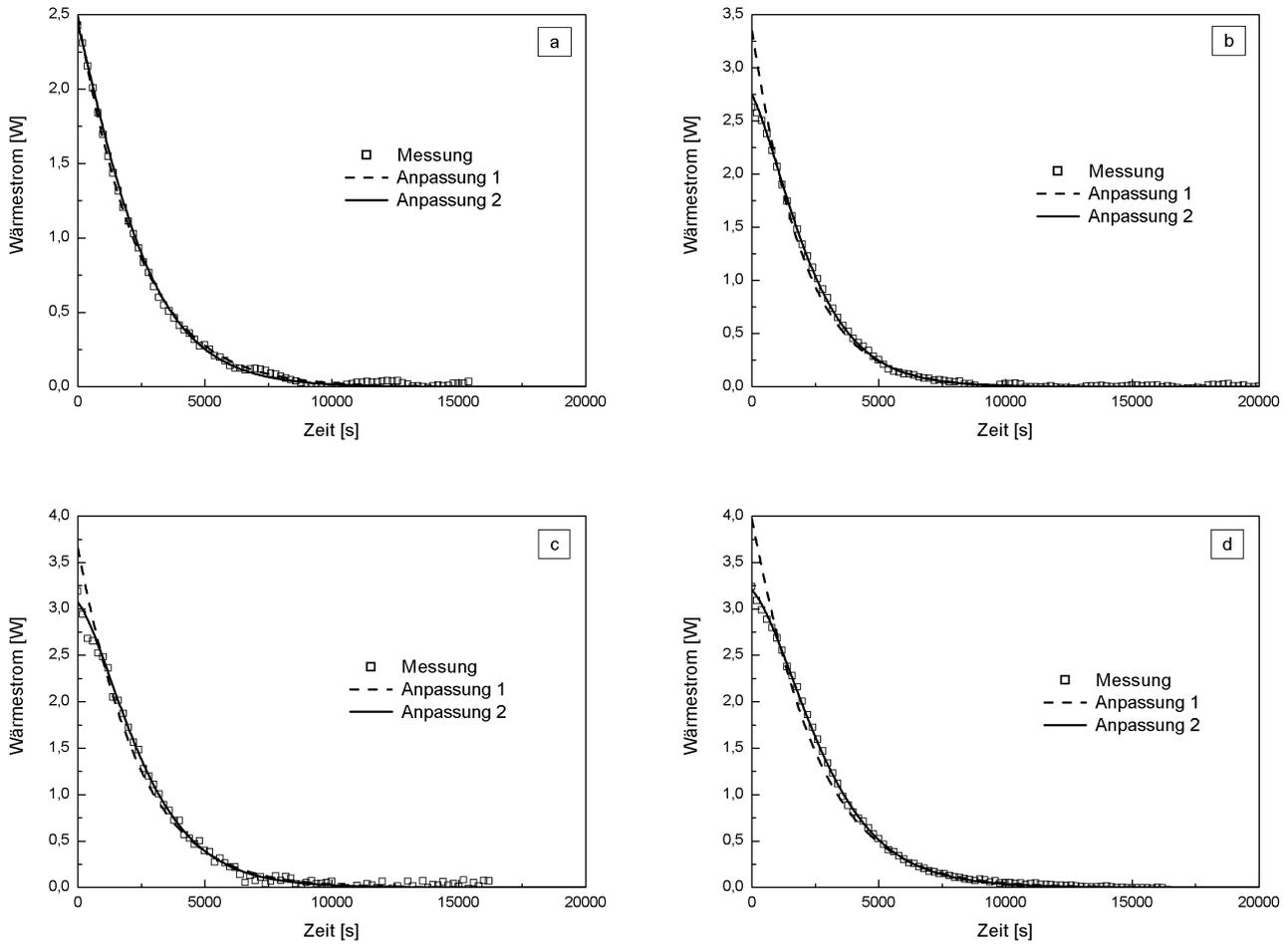


Abbildung B.19: Gemessene und angepaßte Wärmestromkurven der Batch-Versuche im Reaktionskalorimeter; Versuchstemperatur 25 °C; Anpassung 1: Anpassung von  $k_{Hin}^{het}$ , Anpassung 2: Anpassung von  $k_{Hin}^{het}$  und  $k_{Hin}^{hom}$ ;  
a) Startkonzentration Methylformiat 2,518 mol/l, Anfangskonzentrationen Methylformiat 1,849 mol/l, Wasser 45,946 mol/l, Ameisensäure/Methanol 0,669 mol/l  
b) Startkonzentration Methylformiat 3,190 mol/l, Anfangskonzentrationen Methylformiat 2,396 mol/l, Wasser 43,502 mol/l, Ameisensäure/Methanol 0,793 mol/l  
c) Startkonzentration Methylformiat 3,798 mol/l, Anfangskonzentrationen Methylformiat 2,769 mol/l, Wasser 41,166 mol/l, Ameisensäure/Methanol 1,029 mol/l  
d) Startkonzentration Methylformiat 4,349 mol/l, Anfangskonzentrationen Methylformiat 3,284 mol/l, Wasser 39,230 mol/l, Ameisensäure/Methanol 1,064 mol/l