



## Oczyszczanie ścieków technologicznych z kwasu octowego metodą destylacji reaktywnej – modelowanie kinetyki reakcji estryfikacji

*Jan Hehlmann, Marcin Sobiecki, Maksymilian Gądek  
Politechnika Śląska, Gliwice*

### 1. Wprowadzenie

Zainteresowanie ochroną środowiska leży u podstaw zrównoważonej gospodarki światowej. Koncepcja wytrzymałości światowego systemu ekologicznego opiera się na dwóch podstawowych pojęciach: potrzeby i ograniczenia. W myśl tej tezy prowadzone są poszukiwania nowych „ekologicznych” technologii oraz metod modernizacji już istniejących. Destylacja reaktywna jest jednym z tych innowacyjnych trendów.

Pomimo faktu, że w przemyśle chemicznym idea tworzenia procesów hybrydowych nie stanowi novum, to jednak dopiero na przestrzeni ostatnich lat, wskutek wzrostu popytu na dodatki do benzyn bezołowiowych, proces destylacji reaktywnej zaczął cieszyć się zainteresowaniem. W roku 1984 koncern Eastman Kodak Chemicals wykorzystując destylację reaktywną rozpoczął produkcję MTBE na skalę przemysłową. Kombinację dziewięciu kolumn destylacyjnych i reaktora zastąpiono jedną kolumną reaktywną [1, 2].

Istotnym nurtem w destylacji reaktywnej (RD) stało się zastosowanie tej techniki w ochronie środowiska. Jest to poniekąd efekt potrzeby hermetyzacji strumieni procesowych. Atrakcyjnym z punktu widzenia aplikacji w przemyśle jest kwas octowy, występujący w roztworach rozcieńczonych.

Związek ten należy do grupy cennych chemikaliów mających szerokie zastosowanie w produkcji przemysłowej [5, 6]:

- w przemyśle spożywczym i gospodarstwie domowym: ocet (6% – 10% roztwór kwasu octowego), konserwant żywności (E260),
- w przemyśle farbiarsko-lakierniczym do produkcji farb, barwników, substancji zapachowych (estrów, octanów),
- w technice grzewczej do usuwania kamienia kotłowego,
- w przemyśle tworzyw sztucznych,
- ponadto do produkcji sztucznego jedwabiu (octan celulozy), leków (aspiryna), niepalnej taśmy filmowej, esencji octowej,
- składnik roztworów buforowych.

RD staje się interesującym rozwiązaniem dla systemów ochrony środowiska, umożliwiając efektywne usuwanie niepożądanych składników, neutralizację oraz oczyszczanie odpadów strumieni wodnych. Destylacja reaktywna może stanowić ekonomiczną alternatywę dla klasycznych rozwiązań procesowych wykorzystywanych do odzysku/usuwania kwasu z rozcieńczonych roztworów m. in. w [3, 6, 7]:

- przemyśle tworzyw sztucznych do produkcji octanu celulozy (strumień odpadowy 35% mas.),
- synteza kwasu tereftalowego (odzysk rozpuszczalnika), tereftalanu dimetylu (DMT),
- strumień odpadowy w procesie syntezy gliksalu z (13÷20% mas.),
- przemyśle farb i lakierów: estry kwasu octowego,
- syntezie gliksalu,
- suchej destylacji drewna (zawartość 6÷8% obj.),

Kwas etanowy występuje w znacznym rozcieńczeniu również w większości procesów, w których używany jest bezwodnik octowy zarówno jako reagent i rozpuszczalnik (np. acetylacja, nitrowanie).

Działanie kwasu octowego na organizm człowieka jest silnie żrące, zwłaszcza opary. Kwas octowy jest również substancją uciążliwą w laboratorium. Wymaga stosowania szczególnych środków ochrony skóry. Rękawice muszą być wykonane ze specjalnego tworzywa NBR, odporniejszego niż lateks [4]. Reaguje chemicznie z większością znanych tworzyw sztucznych, a jego roztwory oraz opary wykazują działanie silnie korozyjne.

Pomimo, iż kwas octowy w roztworach jest stosunkowo łatwo biodegradowalny, to jego oddziaływanie na organizmy żywe stanowi zagrożenie.

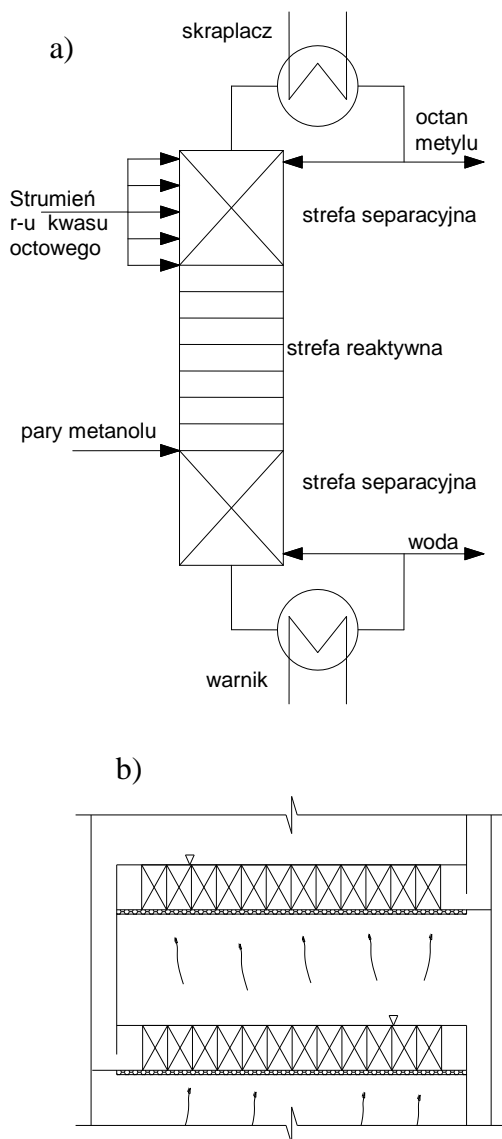
Jednym z zadań stawianych destylacji reaktywnej jest właśnie wykorzystanie jej potencjału do ochrony zdrowia organizmów żywych poprzez hermetyzację technologii wykorzystujących kwas octowy jak rozpuszczalnik.

## **2. Koncepcja kolumny reaktywnej w procesie usuwania kwasu octowego**

Dla wielu procesów separacyjnych najkorzystniejsze warunki można uzyskać w kolumnach półkowych. Półki tradycyjne (kołpakowe, sitowe, zaworkowe itp.) są stosowane w aparatach kolumnowych najczęściej w procesach rektyfikacyjnych. Rozwiązaniem atrakcyjnym jest hybrydowa półka porowata, która aktualnie dzięki destylacji reaktywnej oraz nowoczesnym metodom wytwarzania spieków ma szansę na wysoko sprawne aplikacje. Konstrukcja ta wyróżnia się [2, 8÷10, 15, 16]:

- dużym zatrzymaniem cieczy (holdup),
- dużą, równomierną dyspersją fazy gazowej w fazie ciekłej,
- równomiernym rozwinięciem międzyfazowej powierzchni wymiany masy, nawet przy niskich obciążeniach fazą parową,
- sprawnością procesową ok 8÷30% wyższą niż półki kołpakowe,
- prostotą konstrukcji, wytrzymałością, łatwą –tradycyjną technologią wykonania półki.

Koncepcję półki porowatej zaimplementowanej w kolumnie do odzysku kwasu octowego z roztworu przedstawiono na rys. 1.



**Rys. 1.** a) schemat kolumny RD z różnymi konfiguracjami zasilania kwasem octowym, b) rozwiązanie hybrydowej półki porowatej (lokalizacja katalizatora) [15]

**Fig. 1.** a) scheme of RD column with different acetic acid feed configuration, b) construction of hybrid porous plate (catalyst localisation) [15]

Strefa reaktywna wyposażona jest w hybrydowe półki porowate, zaś strefy separacyjne zaś w półki standardowe lub wypełnienie strukturalne, korzystnie komórkowe [16, 17]. Kolumna o takiej konfiguracji pozwala na otrzymanie produktu finalnego o wysokiej czystości, jednak w postaci mieszaniny azeotropowej octan metylu-woda (twrz = 55,9°C, 97% m/m octanu metylu). Produkt taki może być poddany hydrolizie w drugiej kolumnie celem otrzymania czystego kwasu octowego. W tabeli 1 zestawiono temperatury wrzenia składników oraz mieszanin azeotropowych zaczerpnięte z bazy danych programu Chemcad 6. Odpowiedni rozkład temperatur wrzenia reagentów, ich lotności względnych umożliwi przeprowadzenie reakcję i rozdział mieszaniny produktów w kolumnie RD.

**Tabela 1.** Temperatury wrzenia reagentów

**Table 1.** Boiling point of reagents

Składnik	Ciśnienie [MPa]	Temp. wrzenia [°C]	Skład azeotropu [m/m]
Metanol	0,1	64,5	-
Kwas octowy	0,1	116,8	-
Octan metylu	0,1	56,7	-
Woda	0,1	99,6	-
Octan metylu/metanol	0,1	53,5	0,8127/0,1873
Octan metylu/woda	0,1	55,9	0,9697/0,0303

W sytuacji gdy strumień kwasu octowego jest mocno rozcieńczony do układu trafiają duże ilości wody, na skutek czego niemożliwym staje się otrzymanie czystego octanu metylu [11]. Dodatkowym problemem może być powstawanie azeotropu metanol- octan metylu (twrz = 53,5°C, 81% m/m octanu metylu). Rozcieńczony strumień kwasu octowego podawany w górnej części strefy rektyfikacyjnej (niereaktywnej) kolumny jest jednak w stanie złamać najniżej wrzący azeotrop.

Odzysk kwasu octowego w kolumnie reaktywnej stanowi alternatywę dla energochłonnych procesów destylacji, destylacji azeotropowej czy ekstrakcji (użycie dodatkowych substancji).

### 3. Materiały i metodyka

Do badań modelowych nad zastosowaniem nowego rozwiązania aparaturowego w destylacji reaktywnej zaproponowano reakcję metanolu z kwasem octowym katalizowaną heterogenicznie przez żywicę jonowymienną Amberlyst 15WET. Reakcja estryfikacji kwasu octowego stanowi modelowy układ do badań kinetyki reakcji chemicznej dla potrzeb destylacji reaktywnej. Przed użyciem żywicę płukano w metanolu, po czym suszono przez 72h w temperaturze 35°C. Czystość odczynników stosowanych do badań, tj. kwasu octowego i metanolu, wynosiła odpowiednio: 99,5% i 99,9%. Do analizy ilościowej organicznych związków wykorzystano chromatograf gazowy PerkinElmer z detektorem FID, zawartość wody wyliczono jako dopełnienie bilansowe.

Reakcja chemiczna estryfikacji kwasu octowego z metanolem przebiega według równania:



Badania estryfikacji kwasu octowego w obecności metanolu prowadzono na półce reaktywnej wyposażonej w spiek szklany G2 o wielkości kanałów 40÷100 μm. Podstawowym celem doświadczeń było wyznaczenie optymalnych parametrów ruchowych półki modelowej, przy jednoczesnym zbadaniu wpływu parametrów procesowych na stopień konwersji kwasu octowego. Eksperymenty zrealizowano w układzie z katalizatorem oraz bez katalizatora, na czystym kwasie i jego 30% (m/m) roztworze.

Badania prowadzono na instalacji badawczej przedstawionej na rys. 2. Zasadniczym elementem instalacji badawczej jest modelowy element półki  $\phi_w = 18$  mm wyposażony w cylindryczny perforowany pojemnik katalityczny utrzymujący katalizator w strefie reakcyjnej. Metanol wprowadzany na półkę w postaci par generuje barbotaż, odwzorowując warunki hydrauliczne na półce kolumny.

Podstawowym założeniem realizacji procesu estryfikacji kwasu octowego w prezentowanym rozwiązaniu jest układ temperatur wrzenia zapewniający usuwanie produktów z strefy reakcyjnej. U podstaw leży stwierdzenie, że reakcja chemiczna (1) zachodzi wyłącznie w fazie ciekłej.

#### 4. Modelowanie kinetyki reakcji estryfikacji

Na ostateczny przebieg destylacji reaktywnej ma wpływ szereg parametrów. Znaczna czułość parametryczna procesu wynika ze złożonych interakcji między równowagą fazową, przebiegiem reakcji oraz hydrauliką aparatu. Podejście uwzględniające przebieg reakcji, zwykle o silnie nieliniowej kinetyce, wprowadza zupełnie nowe pojęcia oraz komplikacje natury obliczeniowej. W zależności od stopnia złożoności w opisie procesów destylacji reaktywnej możliwe są różne kombinacje modeli uwzględniających zarówno reakcję chemiczną oraz międzyfazowe przenoszenie masy.

W niniejszej pracy skoncentrowano się na symulacji samej kinetyki reakcji w układzie trójfazowym oraz jej modelowaniu w symulatorze procesowym Chemcad 6.

W układach katalizowanych heterogenicznie do opisu szybkości reakcji zastosowano zasadniczo dwa typy modeli: pseudohomogeniczny oraz heterogeniczny.

Opublikowano wiele prac, w których zgromadzono obszerne bazy danych parametrów kinetycznych zarówno dla samej reakcji chemicznej jak i dla układu fazowego (VLE) [11÷13]. Model pseudohomogeniczny, zapisany równaniem (2), oparty jest na aktywnościach reagentów, co uzasadnia polarny charakter reagentów, zwłaszcza wody i metanolu. Według autorów pracy [8] uwzględnienie tylko nieidealnego charakteru mieszaniny nie pozwala na satysfakcjonujące wyrównanie wyników eksperymentalnych.

$$r = \frac{1}{m_{kat}} \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = k_1 a_{HOAc} a_{MeOH} - k_{-1} a_{MeOAc} a_{H_2O} \quad (2)$$

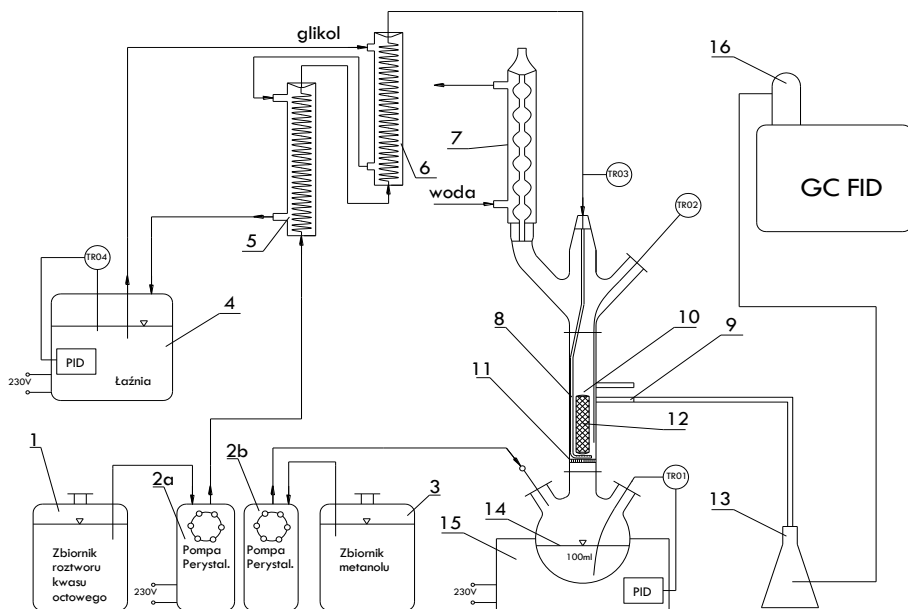
$$k_1 = 2,961 \times 10^4 \exp\left[\frac{E_1}{RT}\right], \quad E_1 = 49190 \text{ J/mol}$$

$$k_{-1} = 1,348 \times 10^6 \exp\left[\frac{E_{-1}}{RT}\right], \quad E_{-1} = 69230 \text{ J/mol}$$

gdzie:

HOAc – kwas octowy,  
MeOH – metanol,

MeOAc – octan metylu,  
H<sub>2</sub>O – woda



**Rys. 2.** Schemat instalacji do badań procesowych hybrydowej półki strukturalnej; 1 – zbiornik r-ru kwasu, 2a-b – zespół dwóch pomp perystaltycznych, 3 – zbiornik metanolu, 4 – łaźnia termostatująca, 5 – podgrzewacz wstępny, 6 – podgrzewacz końcowy, 7 – skraplacz par, 8 – rurka zasilająca, 9 – przelew z półki, 10 – strefa reakcyjna, 11 – spiek szklany, 12 – pojemnik z katalizatorem, 13 – pobór próbek, 14 – parownik, 15 – czasza grzewcza, 16 – chromatograf gazowy

**Fig. 2.** Scheme of installation of process investigation on hybrid structural plate; 1 – acetic acid tank, 2a-b – peristaltic pumps, 3 – methanol tank, 4 – thermostatic bath, 5 – acetic acid pre-heater, 6 – acetic acid heater, 7 – condenser, 8 – feed tube, 9 – outlet weir, 10 – reaction zone, 11 – glass porous, 12 – catalyst container, 13 – sampling, 14 – evaporator, 15 – heating dry baths, 16 – GC analyzer

Niedogodności tych pozbawiony jest model heterogeniczny LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson), oparty o stałe adsorpcji reagentów na powierzchni katalizatora. Żywyce jonowymiennie wykazują selektywne pęcznienie, co ma istotne znaczenie w ujęciu mechanizmu reakcji. Zmodyfikowane równanie dla modelu heterogenicznego przedstawia równanie (3):



$$r = \frac{1}{m_{kat}} \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{k_1 a_{HOAc} a_{MeOH} - k_{-1} a_{MeOAc} a_{H_2O}}{\left( K'_{HOAc} a_{HOAc} + K'_{MeOH} a_{MeOH} + K'_{MeOAc} a_{MeOAc} + K'_{H_2O} a_{H_2O} \right)^2} \quad (3)$$

$$k_1 = 8,497 \times 10^6 \exp\left[\frac{E_1}{RT}\right], \quad E_1 = 60470 \text{ J / mol}$$

$$k_{-1} = 6,127 \times 10^5 \exp\left[\frac{E_{-1}}{RT}\right], \quad E_{-1} = 63730 \text{ J / mol}$$

$$K'_i = \frac{K_i}{M_i}$$

gdzie:

HOAc – kwas octowy,

MeOH – metanol,

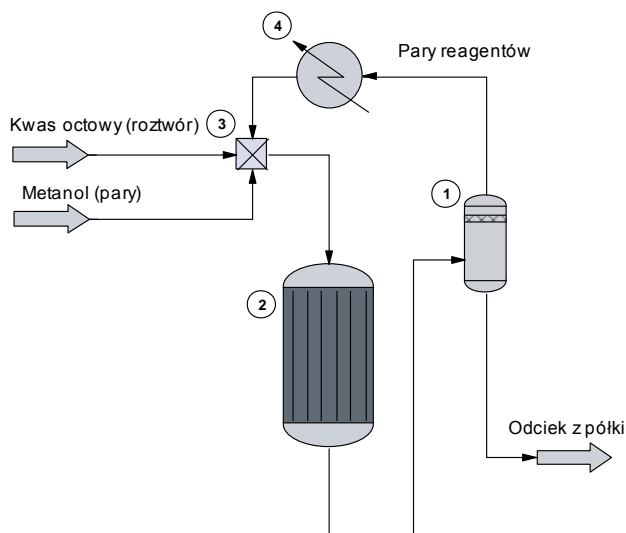
MeOAc – octan metylu,

H<sub>2</sub>O – woda

Zaprezentowane powyżej podejście w rów. (2) i (3) stosowano w symulatorze procesowym Aspen RADFRAC, prowadząc destylację reaktywną dla układu kwas octowy/metanol w kolumnie wyposażonej w reaktywne wypełnienie KATAPAK w pracy [14].

Modelowanie kinetyki reakcji chemicznej w programie Chemcad 6 oparto na otrzymanych, w wyniku przeprowadzonych badań własnych, danych eksperymentalnych, przy jednoczesnym wykorzystaniu danych kinetycznych zaczerpniętych ze źródeł literaturowych opisanych powyżej. Schemat modelu obliczeniowego przedstawia rys. 3. Wybrany symulator procesowy nie ma możliwości odwzorowania warunków hydraulicznych panujących na półce porowatej, toteż strefę reakcyjną zasymulowano przy użyciu reaktora rurowego (PFD) w układzie przepływu dwufazowego, pracującego na pełnym refluksie. Produkty z reaktora odbierane są jedynie w postaci ciekłej. Aktywność reagentów wyznaczono z wykorzystaniem metody UNIFAC, natomiast równowaga fazowa została opisana za pomocą metody SRK.

Wybór typu reaktora (PFD) podyktowany jest odwzorowaniem półki kolumny reaktywnej. Skład cieczy na półce ulega zmianie na drodze przepływu od zasilania aż do przelewu. Pomijając wpływ wymiany masy (absorpcja, destylacja) stężenia składnika w fazie ciekłej wynika z reakcji chemicznej. Istotny wpływ ma tutaj czas przebywania oraz kierunek przepływu medium ciekłego.

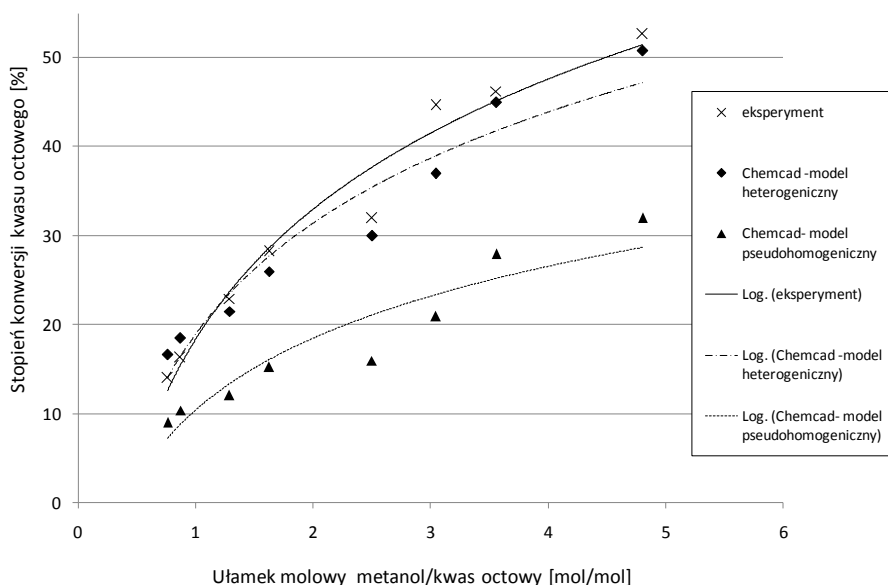


**Rys. 3.** Schemat modelu obliczeniowego strefy reakcyjnej strukturalnej półki reaktywnej, 1 – rozdzielacz faz, 2 – reaktor PFD, 3 – mieszalnik strumieni, 4 – skraplacz

**Fig. 3.** Scheme of calculation model of hybrid structural plate's reaction zone. 1 – phase separator, 2 – PFD reactor, 3 – stream mixer, 4 – condenser

## 5. Wyniki i dyskusja

Podczas prowadzenia reakcji bez użycia katalizatora, przy stosunku molowym zbliżonym do stechiometrycznego stopień konwersji 99,5% r-ru kwasu octowego wynosił około 1%. Prowadzenie reakcji bez katalizatora jest więc nieefektywne. Przy zastosowaniu katalizatora umieszczonego w siatkowym pojemniku w ilości  $m = 1,337$  g, dla stechiometrycznego stosunku molowego otrzymano wyższy stopień konwersji, na poziomie 18% (rys. 4). W doświadczeniach zmieniano natężenie przepływu strumienia kwasu octowego, utrzymując jednocześnie stałe natężenie przepływu strumienia par metanolu. Zaobserwowano, że temperatura reakcji maleje wraz ze wzrostem ilości metanolu w mieszaninie reakcyjnej. Efekt termiczny reakcji jest więc pomniejszany przez chłodniejsze pary alkoholu.



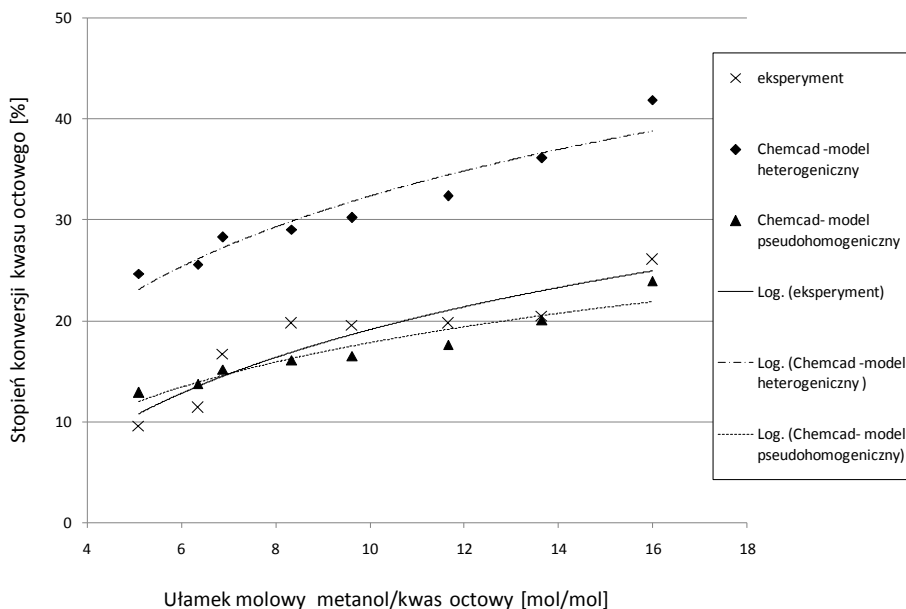
**Rys. 4.** Zależność stopnia konwersji dla 99,5% r-u kwasu octowego od stosunku molowego (ilość katalizatora 1,337g)

**Fig. 4.** Diagram of 99.5% acetic acid solution conversion versus molar ratio (mass of catalyst 1.337 g)

Na wzrost stopnia konwersji substratów w omawianej reakcji estryfikacji istotny wpływ ma dłuższy czas ich przebywania w kolumnie, w konsekwencji intensywniejszy kontakt ze stałym katalizatorem w strefie reakcyjnej. Czas kontaktu reagentów rośnie wraz ze wzrostem stosunku molowego substratów. Poddając estryfikacji 30% roztwór kwasu octowego zaobserwowano niższą temperaturę reakcji niż dla 99,5% r-u, co w przypadku reakcji modelowej ma efekt dodatni. Wyższe temperatury skutkują zwiększeniem prawdopodobieństwa wystąpienia reakcji ubocznych np. metanolu do DME i dimeryzacji kwasu etanowego [13].

Prowadząc reakcję w roztworze wodnym (rys. 5) nie udało się obniżyć stosunku molowego alkohol/kwas do poziomu niższego niż 5 mol/mol, gdyż natężenie przepływu par metanolu musiało być utrzymane na poziomie wywołującym barbotaż. Sytuacja wystąpienia takiego nadmiaru alkoholu nie ma miejsca w kolumnie, gdy półka zasilana jest mieszaniną par reagentów. Należy również uwzględnić fakt, że roztwór 30% kwasu octowego zawiera duży balast wody, który przede wszystkim

utrudnia transport reagentów do porów ziaren katalizatora. Ponadto zgodnie z regułą La Chateliera obecność produktu w roztworze przesuną równowagę reakcji w kierunku substratów. W tej sytuacji umiejscowienie strefy reaktywnej w kolumnie destylacyjnej zaowocuje wzrostem wydajności reakcji, odprowadzając na szczyt kolumny najlotniejszy ester, octan metylu.



**Rys. 5.** Zależność stopnia konwersji dla 30% r-u kwasu octowego od stosunku molowego (ilość katalizatora 1,337 g)

**Fig. 5.** Diagram of 30% acetic acid solution conversion versus molar ratio (mass of catalyst 1.337 g)

Upakowanie żywicy jonowymiennnej w pojemniku z siatki drucianej pozwala niewątpliwie na jej bezpieczną lokalizację i łatwą wymianę. Rozwiązanie takie wydaje się mieć jednak pewną wadę, gdyż oczka siatki mogą tworzyć barierę dyfuzyjną wynikającą z napięcia powierzchniowego ciekłych reagentów. Traci to jednak na znaczeniu, gdy barbotaż intensyfikuje proces wymiany masy, rozrywając błonki cieczy w oczkach pojemnika. Z rys. 4 wynika, że równanie szybkości reakcji w modelu heterogenicznym znajduje odzwierciedlenie w danych eksperymental-

nych. Równanie modelu pseudohomogenicznego nie uwzględnia wpływu adsorpcji na żywicy jonowymiennej i zjawiska selektywnego pęcznienia. Estryfikacja kwasu octowego w rozcieńczonym roztworze symulowana z wykorzystaniem kinetyki pseudohomogenicznej daje zbliżone rezultaty do wartości eksperymentalnych przy użyciu modelu uwzględniającego zjawisko adsorpcji.

Znajomość kinetyki reakcji chemicznej jest jednym z kluczowych parametrów w projektowaniu destylacji reaktywnej. Komplet równań używanych do opisu modelu stopnia równowagi znany jest pod skrótem „MESH” (*material, equilibrium, summation, enthalpy*) Bilans materiałowy destylacji reaktywnej (równanie „M”) wykonany dla jednego stopnia równowagowego przedstawiają równania (4.1÷4.5):

$$\frac{dU_j}{dt} = V_{j+1} + L_{j-1} + F_j - (1+r_j^V)V_j - (1+r_j^L)L_j + \sum_{m=1}^r \sum_{i=1}^c v_{i,m} R_{m,j} \varepsilon_j \quad (4.1)$$

$r_j$  definiuje się jako stosunek strumieni bocznych do międzystopniowych:

$$r_j^V = S_j^V / V_j; \quad r_j^L = S_j^L / L_j \quad (4.2)$$

Symbol  $v_{i,m}$  określa stechiometryczny współczynnik  $i$ -tego komponentu biorącego udział w  $m$ -tej reakcji, zachodzącej z szybkością  $R_{m,j}$ . Objętość reakcyjną reprezentuje  $\varepsilon_j$ . Równanie „E” przedstawia zależność stężeń składników w obu fazach opuszczających rozpatrywany stopień oraz będących w stanie równowagi termodynamicznej:

$$y_{ij} = K_{i,j} x_{i,j} \quad (4.3)$$

Równanie „S” (z ang. *summation equation*) rozumiane jest jako własność ułamków fazy parowej oraz ciekłej:

$$\sum_{i=1}^c x_{i,j} = 1; \quad \sum_{i=1}^c y_{i,j} = 1 \quad (4.4)$$

Bilans entalpii (równanie „H”) układu przedstawia się następująco:

$$\frac{dU_j H_j}{dt} = V_{j+1} H_{j+1}^V + L_{j-1} H_{j-1}^L + F_j H_j^F - (1+r_j^V)V_j H_j^V - (1+r_j^L)L_j H_j^L - Q_j \quad (4.5)$$

## 6. Wnioski

Półka hybrydowa (rys. 1b) jest rozwiązaniem, które pozwala przeprowadzić reakcję estryfikacji kwasu octowego przy użyciu metanolu. Przedstawione badania miały na celu odwzorowanie warunków procesowych kolumny półkowej stosowanej w kolumnie RD. Otrzymano satysfakcjonujący (ok. 50%) stopień konwersji dla 99,5% kwasu octowego. Reakcja w roztworze wodnym przebiega znacznie słabiej, z uwagi na rozcieńczone strumienie reagentów, przesunięcie równowagi reakcji oraz ograniczone wykorzystanie katalizatora skumulowanego w perforowanym pojemniku. Zaprezentowane rozwiązanie konstrukcyjne, z pewnymi modyfikacjami, jest przedmiotem opracowywanego zgłoszenia patentowego [15].

Estryfikacja roztworów stężonych kwasu octowego w aparatach półkowych może być opisywana za pomocą modelu heterogenicznego, rozcieńczonych zaś za pomocą modelu pseudohomogenicznego. Transport masy, przy założeniu idealnego wymieszania, w układzie heterogenicznym jest bardzo skomplikowany i wydaje się mieć nieco inny mechanizm dla układu trójfazowego (para/ciecz/ciało stałe) w reaktywnej kolumnie półkowej pracującej na zasadzie barbotażu, niż katalitycznych wypełnień strukturalnych. Stosowanie równań kinetycznych z modeli pseudohomogenicznych lub heterogenicznych jest prawidłowe dla kolumn RD wyposażonych jedynie w wypełnienia usypane lub strukturalne typu KATAPAK [14], pracujących w reżimie opływowym.

### Wykaz ważniejszych oznaczeń

$r$ , mol $g^{-1}s^{-1}$	szybkość reakcji estryfikacji
$k_f$ , mol $g^{-1}s^{-1}$	stała szybkości reakcji estryfikacji
$k_{-f}$ , mol $g^{-1}s^{-1}$	stała szybkości reakcji hydrolizy
$E_f$ , J/mol	energia aktywacji reakcji estryfikacji
$E_{-f}$ , J/mol	energia aktywacji reakcji hydrolizy
$R$ , Jmol $^{-1}K^{-1}$	stała gazowa
$T$ , K	temperatura reakcji
$a_i$	aktywność reagenta $i$
$K_i$	stała adsorpcji reagenta $i$
$M_i$ , g/mol	masa molowa reagenta $i$
$m_{kat}$ , g	masa katalizatora

### Podziękowania

*Składamy podziękowania: Tridelta Siper GmbH, SK-COSS s.c., Rohm and Haas Polska Sp. z o.o. za współpracę oraz udostępnienie materiałów do badań.*

### Literatura

1. **Stichlmair J., Frey T.:** Chem. Eng. & Tech., 1999, 22, 95÷103.
2. **Hehlmann J., Gądek M.:** Ap. i Inż. Chem., 2009, 3, 138÷145.
3. Kirck-Othmer Encyklopedia of Chemical technology, NY 1991, 124÷178
4. <http://www.npi.gov.au/database/substance-info/profiles/pubs/acetic-acid.pdf>-karta charakterystyki, 20.10.2010.
5. **Neumann R., Sasson Y.:** Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1984, 23, 654÷659.
6. **Sing, Sanjay M., Mahajani M.:** Ind. Eng. Chem. Res., 45, 2017÷2025. 2006.
7. **Rameshwa S.H., Nitin V., Yogesh S., Sanjay M.:** Int. J. of Chem. Reactor Eng. 2004, 2, R1.
8. **Shulman L., Molstad M.:** Ind. Eng. Chem., 1950, 42, 1058-1070
9. **Finch R., van Winkle M.:** Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1964, 3, 106–6.
10. Katalog Tridelta Siper- [www.tridelta.pl](http://www.tridelta.pl) (20.10.2010).
11. **Pöpken T., Goetze L., Gemhling J.:** Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39 (7), 2601÷2611.
12. **Xu Z.P., Chuang T.K.:** The Can. J. of Chem. Eng., 1996, 74, 493÷500.
13. **Song W., Venimadhavan G., Manning J.M., Malone M.F., Doherty M.F.:** Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37, 1917÷1928.
14. **Popken T., Steinigeweg S., Gmheling J.:** Ind. Eng. Chem. Res., 2001, 40, 1566÷1574.
15. Prowadzenie destylacji reaktywnej z wykorzystaniem hybrydowej półki porowatej, Zgłoszenie patentowe Politechniki Śląskiej, 2011
16. Sposób i układ do prowadzenia destylacji reaktywnej w układzie kolumnowym z wykorzystaniem reaktywnego wypełnienia komórkowego, Zgłoszenie patentowe Politechniki Śląskiej, 2011
17. **Pikoń J., Hehlmann J.:** *Wymiennik masy z wypełnieniem komórkowym*, Patent RP nr 101424, USA Patent 4290980.

## **Technological Wastewater Treatment from Acetic Acid by Reactive Distillation – Esterification Reaction Kinetics Modelling**

### **Abstract**

The paper presents possibilities of reactive distillation column application in recovery of acetic acid from waste water and industrial streams. Reaction zone of RD column is equipped with hybrid structural plate. This is new apparatus solution for reactive separation process. There was investigated kinetics of esterification in diluted water solution. Experimental conversion was compared with modeling in process simulator using pseudo homogenous and heterogenous kinetics equation.

Hybrid structural plate (Fig. 1b) is a solution that allows to perform the esterification reaction of acetic acid using methanol. The study aimed at mapping the process conditions used in the plate column used in RD column. Satisfying (ca. 50%) conversion rate of 99.5% acetic acid was obtained. The reaction in aqueous solution runs slower, due to the diluted streams of reagents, shift of the equilibrium of reaction and limited use of catalyst accumulated in the perforated container. Presented construction solution, with some modifications, is the subject of the patent application being developed [15].

Esterification of concentrated solutions of acetic acid in plate devices can be described with a heterogeneous model, and diluted with pseudohomogenic model. Mass transport, assuming ideal mixing in the heterogeneous system is very complicated and seems to have a slightly different mechanism for three-phase system (vapour/liquid/solid) in the reactive column with plates working on the idea barbotage than catalytic structural fills. Application of kinetic equations from pseudohomogenic or heterogeneous models is correct for the RD column equipped with only the dumped or structural fill of KATAPAK type [14], working under the streamlined regime.