Anfahren von Reaktivrektifikationsprozessen in Kolonnen mit unterschiedlichen Einbauten

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Florian Forner
aus Berlin

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Prüfungsausschuss:

Vorsitzende: **Prof. Dr. S. Enders**
Gutachter: **Prof. Dr.-Ing. G. Wozny**
Gutachter: **Prof. Dr. J. Gmehling**

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 13.12.2007

Berlin 2008
D 83

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Dynamik und Betrieb technischer Anlagen an der Technischen Universität Berlin.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Günter Wozny, für die sowohl durch hohe Anforderungen als auch durch große gewährte Freiräume geprägte Betreuung dieser Arbeit. Darüber hinaus möchte ich mich für sein persönliches Engagement, besonders seine ständige Gesprächsbereitschaft bedanken. Herrn Prof. Dr. Jürgen Gmehling danke ich für die Übernahme des Koreferats und die gute Zusammenarbeit im Rahmen des gemeinsamen AiF-Projektes. Bei Frau Prof. Dr. Sabine Enders bedanke ich mich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Prof. Dae Ryook Yang und Dong Kyu Kim von der Korea University in Seoul, Michael Döker von der Universität Oldenburg sowie Michel Meyer, David Rouzineau und Mathias Brehelin von der ENSIACET Toulouse danke ich für die gute und ergebnisreiche Zusammenarbeit in den gemeinsamen Projekten. Bei Herrn Dr. Gutsche bedanke ich mich für die freundliche Begleitung des Projektes seitens der GVT. Allen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen danke ich herzlich für die freundschaftliche Atmosphäre und für die vielen schönen Erinnerungen, die ich aus dieser Zeit mitnehmen kann. Vor allem danke ich Dr. Jens-Uwe Repke, der mit seiner Erfahrung und fachlichen Kompetenz zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Meinen studentischen Mitarbeitern Nikolai Jiltsov, Steve Paschke, Stefan Kuntsche und Frédéric Fanen danke ich für ihre tatkräftige Hilfe. Für die Unterstützung im Technikum und im Labor, bei organisatorischen Fragen und EDV-Problemen möchte ich Inge Habisreitinger, Marita Skupin, Diethmar Plotka, Max Zeidler, Lutz Heise und Daniel Weißmann danken.

Für die finanzielle Förderung dieser Arbeit danke ich der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V., der Karl-Fischer-Stiftung, dem DAAD und dem PIPES-Programm.

Schließlich gilt der größte Dank meiner Frau Bea für ihre Liebe und Geduld und für ihre Bereitschaft, sich mit allen Konsequenzen auf das Leben mit einem Ingenieur einzulassen.

Köln, im September 2007 *Florian Forner*

Für meine Eltern

Abstract

Startup strategies which permit reducing time and thus the costs of column startup are developed for different reactive distillation (RD) processes through simulation and optimisation. For the first time the startup behaviour of RD processes with different column internals, different catalysis and including a decanter have been investigated. The present work is therefore an important contribution for the understanding of reactive distillation dynamics.

A dynamic simulation model for the startup of RD processes from a cold and empty state of the equipment is developed based on a dynamic equilibrium stage model including hydrodynamic correlations for random and structured packing and trays as well as different reaction kinetic models and the description of liquid-liquid equilibrium. The model is successfully validated with own dynamic data from experimental investigations on two lab-scale RD columns.

The startup of reactive distillation is studied exemplarily in three case studies: the esterification for methyl acetate in packed and tray columns (homogeneously and heterogeneously catalysed), the three-phase esterification for propyl acetate in a randomly packed column with a decanter and the etherification for TAME in a catalytic packed column. It is shown that startup strategies for tray columns cannot be applied directly to packed columns so that the consideration of the column internals is crucial for the development of startup strategies due to their influence on the hydrodynamics. Startup time for the methyl acetate synthesis in a tray column can be reduced by 30% by initially charging light boiling product on the column trays, for the packed column on the other hand startup of an empty column with stoichiometric feed leads to the shortest startup time. The study of the propyl acetate process shows the large influence of the initial charge of product to the column bottom or to the decanter on the startup time resulting in a reduction of more than 50%. The TAME synthesis shows multiple steady states which requires a special startup strategy using the reboiler duty as a manipulated variable to avoid the undesired, low conversion steady state. A method to determine the time optimal switching point is presented.

Based on these case studies a mathematical optimisation of the startup of the methyl acetate process is carried out. By considering the whole startup starting from the cold and empty column, optimised trajectories for manipulated variables like reboiler duty and reflux ration as well as the optimal value for the composition of an initial charge can be determined. A reduction of the startup time by 50% is achieved.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis **VIII**

1. Einleitung **1**

2. Stand des Wissens **4**

2.1. Grundlagen der Reaktivrektifikation ... 4
2.1.1. Anwendungen der Reaktivrektifikation ... 6
2.2. Prozessdesign ... 8
2.2.1. Graphische Methoden für Machbarkeitsstudien ... 9
2.2.2. Kolonneneinbauten und Katalyseformen ... 11
2.2.3. Dreiphasige Reaktivrektifikation ... 15
2.3. Mehrfache stationäre Zustände ... 16
2.4. Regelung von RD-Kolonnen ... 20
2.5. Anfahren von Rektifikationskolonnen ... 23
2.6. Modellierungsansätze ... 26
2.6.1. Gleichgewichtsstufenmodell ... 27
2.6.2. Stoffübergangsmodell ... 28
2.6.3. Modellierung der Reaktion ... 29
2.6.4. Beschreibung der Dreiphasigkeit ... 32
2.6.5. Anfahrmodellierung ... 33
2.6.6. Vergleich der Modellansätze und Modellauswahl ... 34
2.7. Schlussfolgerungen ... 39

3. Modellierung **40**

3.1. Dynamisches Modell für den Betriebsbereich ... 40
3.1.1. Modell einer Gleichgewichtsstufe ... 40
3.1.2. Modell des Kolonnensumpfes ... 46
3.1.3. Modell des Kondensators ... 48
3.1.4. Modell der Destillatvorlage ... 50
3.1.5. Modell der Sammler/Verteiler-Einheiten ... 52
3.1.6. Modell des Dekanters ... 54
3.1.7. Gesamtmodell ... 56
3.2. Anfahrmodell ... 57
3.3. Erste Modellvalidierung ... 60

4. Fallstudien 63

4.1. Methylacetatsynthese ... 64
4.1.1. Stoffsystem ... 66
4.1.2. Modellvalidierung ... 68
4.1.3. Simulationsstudie ... 76
4.2. Propylacetatsynthese ... 86
4.2.1. Stoffsystem ... 86
4.2.2. Modellvalidierung ... 87
4.2.3. Simulationsstudie ... 91
4.3. TAME-Synthese ... 98
4.3.1. Stoffsystem ... 99
4.3.2. Modellvalidierung ... 101
4.3.3. Simulationsstudie ... 103

5. Mathematische Optimierung 109

6. Zusammenfassung und Ausblick 114

7. Anhang 117

7.1. Umschaltungen während des Anfahrens ... 117
7.2. Implementierung der Modellgleichungen ... 118
7.3. Hilfsgleichungen ... 119
7.3.1. Modellgleichungen ... 119
7.3.2. Stoffdatenberechnung ... 120
7.3.3. gE-Modelle ... 122
7.3.4. Chemische Theorie ... 122
7.3.5. Enthalpieberechnung ... 123
7.4. Stoffdaten- und VLE-Parameter für die untersuchten Systeme ... 125
7.4.1. Methylacetatsynthese ... 125
7.4.2. Propylacetatsynthese ... 127
7.4.3. TAME-Synthese ... 128
7.5. experimentelle Daten der Modellvalidierung ... 130
7.5.1. Methylacetatsynthese ... 130
7.5.2. Propylacetatsynthese ... 132
7.6. Nichtlinearitäten bei der Methylacetatsynthese ... 133
7.7. Homotopie-Fortsetzung in gPROMS® ... 134

Literaturverzeichnis 136

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole:

Symbol	Einheit	Bedeutung
a	(m^2/m^3)	spezifische Oberfläche
a_i	(-)	Aktivität der Komponente i
A	(m^2)	Fläche
c	(mol/m^3)	molare Konzentration
c	(J/mol/K)	Wärmekapazität
d^L	(m)	Durchmesser eines Fluidpartikels
E_A	(J/mol)	Aktivierungsenergie
F	(mol/s)	molarer Strom
g	(m/s^2)	Erdbeschleunigung
h	(J/mol)	molare Enthalpie
h	(m)	Höhe
h_w	(m)	Wehrhöhe
hu	(m^3/m^3)	spezifischer volumetrischer Holdup
hu^L_{stat}	(m^3/m^3)	statischer Holdup (spezif. volumetr.)
hu^L_{dyn}	(m^3/m^3)	dynamischer Holdup (spezif. volumetr.)
HU	(mol)	Holdup
k	(mol/s/g), (mol/s/eq[H^+]), (1/s), (mol/s/mol H^+), (m^3/mol/s/(ml H+/l)),	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k	($W/m^2/K$)	Wärmeübergangskoeffizient
K	(-)	chemische Gleichgewichtskonstante
$K_{ads,i}$	(-)	Adsorptionskonstante der Komponente i
l_w	(m)	Wehrlänge
m	(kg)	Masse
$\tilde{M}$	(g/mol)	molare Masse des Gemischs
$\tilde{M}_i$	(g/mol)	molare Masse der Komponente i
N_{AZ}	(eq [H^+])	Anzahl aktiver Zentren
NC	(-)	Anzahl der Komponenten
NS	(-)	Anzahl der Stufen
p	(bar)	Druck
p^{LV}_{0i}	(bar)	Dampfdruck der Komponente i
Δp	(bar)	Druckverlust
Δp_{hydro}	(bar)	hydrostatischer Druckverlust
$\Delta p_{trocken}$	(bar)	trockener Druckverlust
Q	(W)	Wärmestrom

r	(mol/s)	Reaktionsrate
R	(J/mol/K)	ideale Gaskonstante
RV	(-)	Rücklaufverhältnis
t	(s)	Zeit
t_{Int}	(s)	Intervalldauer
T	(K)	Temperatur
$T_{C,i}$	(K)	kritische Temperatur der Komponente i
T^{LV}	(K)	Siedetemperatur
T_{ref}	(K)	Referenztemperatur
T_U	(K)	Umgebungstemperatur
ΔT_{sub}	(K)	Unterkühlung
u	(J/mol)	molare innere Energie
V	(m³)	Volumen
w	(m/s)	Geschwindigkeit
x_i	(mol/mol)	Molenbruch der Komponente i in der Flüssigkeit
y_i	(mol/mol)	Molenbruch der Komponente i im Dampf
y_i'	(mol/mol)	Molenbruch der Komponente i im Dampf bei Gleichgewichtszusammensetzung
z_i	(mol/mol)	Molenbruch der Komponente i im Feed

Griechische Symbole:

Symbol	Einheit	Bedeutung
γ_i	(-)	Aktivitätskoeffizient der Komponente i
ε	(m³/m³)	Lückengrad
ε	(mol/mol)	Schranke
ζ	(-)	Widerstandsbeiwert
η	(-)	Wirkungsgrad
η	(kg/m/s)	dynamische Viskosität
ν_i	(-)	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
ρ	(kg/m³)	Dichte
$\tilde{\rho}$	(kmol/m³)	molare Dichte
σ	(ml/l)	Volumenkonzentration
σ	(N/m)	Oberflächenspannung
φ_i	(-)	Fugazitätskoeffizient der Komponente i in der Mischung bei Systemdruck und -temperatur
φ_{0i}^{LV}	(-)	Fugazitätskoeffizient der reinen Komponente i bei deren Dampfdruck und Systemtemperatur

Indices:

Symbol	Beschreibung
0	Wert bei Referenztemperatur
B	Bodenkolonne
C	Kondensator
CW	Kühlwasser
cat	Katalysator
D	Destillat
DC	Dekanter
Drum	Destillatvorlage
F	Feed
i	Komponente
ig	ideales Gas
in	Eingang
I	Phase 1
II	Phase 2
j	Stufe
L	Flüssigkeit
LV	über die Phasengrenzfläche, am Siedepunkt
out	Ausgang
P	Packungskolonne
R	Rücklauf
S	Sumpf, Verdampfer
set	stationärer Arbeitspunkt
st	Stahl
SV	Sammler/Verteiler-Einheit
T	total, Summe
V	Dampf

Abkürzungen:

Abkürzung	Beschreibung
2M1B	2-Methyl-1-buten
2M2B	2-Methyl-2-buten
AEX	heterogenes Temperaturminimumazeotrop
AmOH	Amylalkohol (Pentanol)
AOX	homogenes Temperaturminimumazeotrop
AOX2	homogenes Temperaturminimumazeotrop mit zusätzlicher Mischungslücke
BuOAc	Butylacetat
BuOH	Butanol
DAA	Diacetonalkohol
EG	Ethylenglykol

EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
HexylOAc	Hexylacetat
HETP	Height Equivalent to a Theoretical Plate
H_2O	Wasser
HOAc	Essigsäure
MeOH	Methanol
MeOAc	Methylacetat
MTBE	Methyl-tert-Butylether
PrOAc	n-Propylacetat
PrOH	n-Propanol
PrMy	Isopropylmyristat
TAME	tert-Amylmethylether

1. Einleitung

Mit steigender Wettbewerbsverschärfung in der chemischen Industrie wird es immer schwieriger, Produkte wirtschaftlich herzustellen. Es werden insbesondere an Produktqualität und Sicherheit der verfahrenstechnischen Anlagen zunehmend höhere Anforderungen gestellt. Die Reaktivrektifikation (RD) stellt eine wichtige Möglichkeit zur Prozessintensivierung dar, da die Integration von Reaktion und Rektifikation in einem Apparat eine drastische Verbesserung der Prozesssicherheit und der Raum-Zeit-Ausbeute und somit auch eine erheblich Reduktion der Investitions- und Betriebskosten ermöglichen kann. Vor allem die heterogen katalysierte Reaktivrektifikation, die überwiegend in Packungskolonnen durchgeführt wird, ist hierbei von großer industrieller Bedeutung (KAIBEL ET AL. 2005). Beispiele für den erfolgreichen Einsatz der Reaktivrektifikation sind die Veresterungsreaktion zur Herstellung von Methylacetat und die Veretherungen zur Herstellung von MTBE und TAME, für diverse weitere Systeme wurde das Potential der RD in der Literatur gezeigt (DOHERTY UND MALONE 1992), (SHARMA UND MAHAJANI 2003).

Eine Vielzahl von Forschungsarbeiten wurde zur Entwicklung, dem Design und dem Scale-up von RD-Prozessen veröffentlicht, vergleichsweise wenig Arbeiten befassen sich jedoch mit der Prozessdynamik. Die Kopplungseffekte von Reaktion und Rektifikation haben jedoch nicht nur auf das Prozessdesign sondern auch auf das dynamische Verhalten einen großen Einfluss. Gerade in Hinblick auf die Besonderheiten des Anfahrens katalytischer Rektifikationsprozesse bestehen noch große Lücken im aktuellen Stand des Wissens.

Das Anfahren von Rektifikationskolonnen stellt den Übergang vom kalten und leeren Zustand in den gewünschten Betriebspunkt dar. Hierbei ändern sich alle Zustandsgrößen in einem weiten Bereich, so dass dieser Abschnitt durch eine hohe Komplexität gekennzeichnet ist. Da die Produkte während des Anfahrens nicht den Spezifikationen entsprechen, werden Strategien benötigt, um durch zeitoptimales Anfahren die Dauer dieses unproduktiven Abschnitts zu minimieren. Auch für den Forschungsbetrieb ist eine Reduktion der Anfahrzeit von großer Bedeutung, da dieser Abschnitt hier üblicherweise einen ausgesprochen großen Anteil der gesamten Betriebszeit (hier: Versuchsdauer) darstellt.

Bei der Reaktivrektifikation müssen entsprechende Strategien zur schnellen Einstellung der stationären Produktkonzentrationen nicht nur eine Beschleunigung des Auffüllens und des

Aufheizens der Kolonne sowie der Stofftrennung bewirken, sondern gleichzeitig auf eine Förderung der Reaktion abzielen. So kann beispielsweise die für die nicht-reaktive Rektifikation häufig favorisierte Strategie des totalen Rücklaufs (KISTER 1999), bei der zwar einerseits die Anreicherung des Leichtsieders im Kopfprodukt beschleunigt wird, andererseits auch bewirken, dass sich durch die Rückführung eines Reaktionsproduktes die Lage des chemischen Gleichgewichtes zu den Edukten verschiebt. Die zusätzlichen Nichtlinearitäten, welche aus der Integration der Reaktion in den Rektifikationsprozess resultieren, fördern des Weiteren das Auftreten mehrfacher stationärer Zustände, bei denen sich bei gleichen Stellgrößen unterschiedliche Ausgangsgrößen wie Produktreinheiten und Umsätze einstellen können. Um zu verhindern, dass eine Anlage in einen unerwünschten Arbeitspunkt angefahren wird, werden besondere Prozessführungsstrategien benötigt, zu deren Entwicklung ein vertieftes Verständnis der dynamischen Vorgänge erforderlich ist. Für Veresterungen ist aufgrund der Gleichgewichtslimitierung der Reaktion die Reaktivrektifikation eine interessante Prozessalternative (STEINIGEWEG 2003). Viele dieser Reaktionssysteme weisen heteroazeotropes Verhalten auf, so dass sich in einen RD-Prozess ein Dekanter vorteilhaft zur Abtrennung einer Phase integrieren lässt. Hierdurch wird die Entwicklung von Anfahrstrategien noch komplexer, da zusätzlich die Phasentrennung berücksichtigt werden muss.

Für die zweiphasige, homogen katalysierte Reaktivrektifikation in Bodenkolonnen konnte (REEPMEYER 2004) durch neu entwickelte Anfahrstrategien wie die Vorlage von Produkt auf den Kolonnenböden deutliche Zeiteinsparungen während des Anfahrvorgangs erzielen. Das dynamische Prozessverhalten von Boden- und Packungskolonnen ist jedoch aufgrund der von den Einbauten abhängenden Hydrodynamik stark unterschiedlich. Es ist somit zu prüfen, ob sich die vorgestellten Strategien und Richtlinien für Bodenkolonnen direkt auf die industriell relevanteren Packungskolonnen übertragen lassen.

Das Ziel dieser Arbeit ist daher die Entwicklung geeigneter Anfahrstrategien für ein möglichst breites Spektrum an Reaktivrektifikationsprozessen. Neben unterschiedlichen Kolonnen-einbauten (strukturierte Packungen, Füllkörper, Böden) und unterschiedlichen Katalyseformen (homogen und heterogen) wird auch die Bildung einer zweiten flüssigen Phase im Dekanter berücksichtigt. Der Anfahrvorgang der heterogen katalysierten RD in Packungskolonnen und der dreiphasigen RD wird erstmals detailliert modelliert. Eingehend wird der Einfluss des nichtlinearen Prozessverhaltens auf den Anfahrvorgang untersucht.

Zur Einordnung dieser Arbeit in die aktuellen Forschungstätigkeiten auf dem Gebiet der

Reaktivrektifikation und der Prozessdynamik wird in Kapitel 2 der derzeitige Stand des Wissens in den relevanten Themengebieten dargestellt. Die wesentlichen Anwendungen der Reaktivrektifikation, welche zum Teil im Rahmen dieser Arbeit in Bezug auf das Anfahrverhalten untersucht werden, werden beschrieben und die Grundlagen, die zur Entwicklung der eingesetzten Prozessdesigns führten, dargestellt. Die Theorie mehrfacher stationärer Zustände und die bisherigen Arbeiten zur Prozessdynamik und zum Anfahren von RD-Prozessen werden angegeben. Ausführlich werden die in der Literatur entwickelten Modellierungsansätze für die Reaktivrektifikation diskutiert und der eigene Ansatz motiviert.

Auf dieser Literaturübersicht aufbauend wird in Kapitel 3 das eigene Simulationsmodell vorgestellt und detailliert beschrieben. Eine erste Modellvalidierung mit dynamischen experimentellen Daten aus der Literatur wird zur Bestätigung des gewählten Modellierungsansatzes durchgeführt. Auf eine detailliertere Modellvalidierung mit eigenen experimentellen Daten des gesamten Anfahrvorgangs wird im Rahmen der in Kapitel 4 untersuchten Fallstudien eingegangen. Hierzu erfolgte die Planung, der Bau und die Inbetriebnahme einer 50mm Reaktivrektifikationskolonne mit 4 m katalytischer Packung Katapak®-SP. Anhand der gewählten Beispielprozesse werden wesentliche Charakteristika typischer RD-Prozesse berücksichtigt und in Bezug auf das Anfahrverhalten der jeweiligen Prozesse untersucht. In Simulationsstudien werden verschiedene Strategien hinsichtlich der Anfahrzeit und des Erreichens des gewünschten Arbeitspunktes verglichen. Aufbauend auf den Simulationsergebnissen erfolgt in Kapitel 5 eine mathematische Optimierung des gesamten Anfahrvorgangs ausgehend vom kalten und leeren Zustand. Die Ergebnisse werden in Kapitel 6 zusammengefasst. Dort wird auch ein Ausblick auf mögliche weitere, auf dieser Arbeit aufbauende Untersuchungen gegeben.

2. Stand des Wissens

2.1. Grundlagen der Reaktivrektifikation

Produktionsprozesse in der chemischen Industrie, bei denen fluide Stoffe eingesetzt werden, beinhalten üblicherweise einen Reaktions- und einen Aufbereitungsschritt, wobei die Rektifikation den am häufigsten eingesetzten Trennprozess darstellt. Die Notwendigkeit eines Trennschritts ergibt sich bei nicht-vollständigem Reaktionsumsatz, bei nicht-stöchiometrischem Einsatz der Reaktanden oder generell bei Systemen mit mehr als einem Reaktionsprodukt (in der Hauptreaktion oder bei Auftreten einer Nebenreaktion). In einem konventionellen Verfahren laufen diese Prozessschritte nacheinander in getrennten Apparaten ab, wie beispielhaft für eine reversible Gleichgewichtsreaktion in Abbildung 2.1 (links) dargestellt ist. Die so genannte Reaktivrektifikation [1] (RD, *reactive distillation*) hingegen vereint Stoffumwandlung durch Reaktion und Stofftrennung durch Rektifikation in einem Apparat (Reaktiv-rektifikationskolonne, RD-Kolonne), siehe Abbildung 2.1 (rechts). In dem hier dargestellten Idealfall lässt sich in einer RD-Kolonne ein vollständiger Reaktionsumsatz bei gleichzeitiger hochreiner Abtrennung der Produkte erzielen.

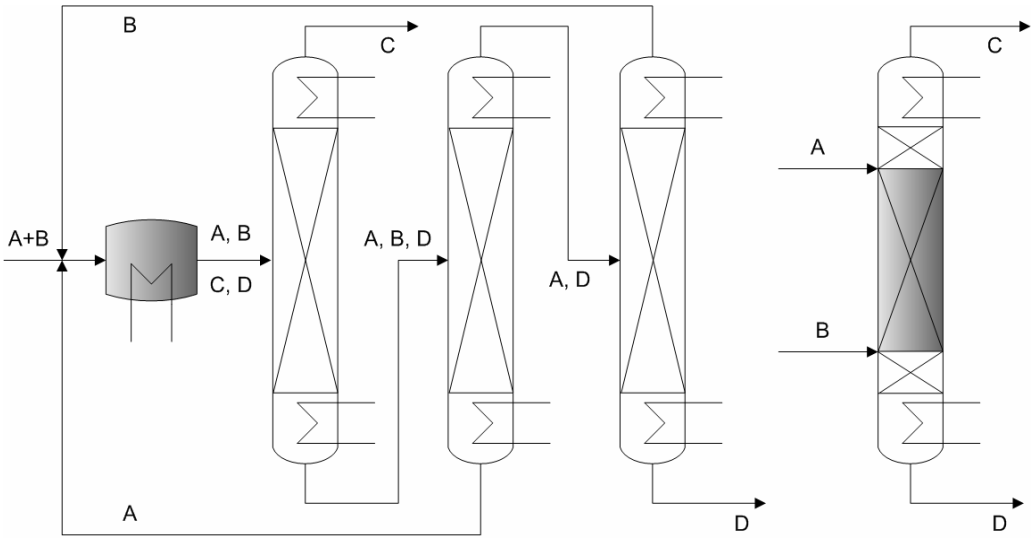

Abbildung 2.1: Vergleich von konventionellem Verfahrensfließbild (links) und Reaktivrektifikation (rechts). Schattiert: reaktive Zonen.

Weitere reaktive Trennprozesse ergeben sich durch Integration von Reaktionen mit der

[1] In Anlehnung an die englische Bezeichnung *reactive distillation* wird auch im Deutschen häufig von Reaktivdestillation gesprochen. In dieser Arbeit wird hingegen unter Berücksichtigung der Definition der Rektifikation als mehrstufige Gegenstromdestillation (SATTLER 1995) der formal korrektere Begriff Reaktivrektifikation verwendet.

gesamten Bandbreite etablierter Trennverfahren (Reaktivextraktion, Reaktivabsorption, Membranreaktoren, chromatographische Reaktoren, reaktive Kristallisation) (KIENLE ET AL. 2005), (STANKIEWICZ 2003), (ULRICH UND HEINRICH 2005). Da die Integration eine drastische Reduktion der Kosten und eine drastische Verbesserung von Prozesssicherheit und Raum-Zeit-Ausbeute ermöglichen kann, werden reaktive Trennprozesse als wichtige Möglichkeit zur Prozessintensivierung angesehen (STANKIEWICZ UND MOULIJN 2002) [2], (STANKIEWICZ 2003).

Die wichtigsten Vorteile der Reaktivrektifikation sind nach (TUCHLENSKI ET AL. 2001) und (TAYLOR UND KRISHNA 2000):

- Überwindung von Gleichgewichtslimitierungen durch kontinuierliches Entfernen der Produkte aus der Reaktionszone, dadurch geringere Kosten aufgrund der Vermeidung externer Recycel-Ströme
- geringere Investitionskosten für Pumpen, Rohrleitungen und Instrumentierung durch Durchführung von zwei Prozessschritten in einem Apparat
- Nutzung der Reaktionsenthalpie bei exothermen Reaktionen für die Verdampfung, wodurch Energie im Verdampfer eingespart und Exergieverlusten vermieden werden können
- Vermeidung von Hot Spots durch Begrenzung der Reaktionstemperatur über den Siedepunkt der Mischung, ebenso erhöhte Prozesssicherheit durch das Verhindern durchgehender Reaktionen
- erhöhte Selektivität durch schnelles Entfernen von Produkten aus der Reaktionszone und dadurch Unterdrückung unerwünschter Folgereaktionen
- Vermeidung von Verunreinigungen im heterogenen Katalysator und dadurch längere Haltbarkeit, wenn die reaktive Zone sich oberhalb des Feeds befindet
- Umgehung bzw. Vermeidung von azeotropen Punkten[3]

Allerdings kann nicht jedes Stoffgemisch oder jede Reaktion in einer Reaktivrektifikation umgesetzt werden. Es müssen bestimmte Anforderungen erfüllt sein (TUCHLENSKI ET AL. 2001),

[2] „That target [of process intensification] is not to squeeze another few percent from an existing plant; the target is to make a quantum leap in process efficiency (with respect to space/energy/raw materials/ environment etc.). Process intensification is about revolution rather than evolution."

[3] Allerdings können bei der Reaktivrektifikation weitere, so genannte reaktive azeotrope Punkte auftreten, an denen sich die Konzentrationsänderungen durch Reaktion und Rektifikation genau aufheben. Ein experimenteller Nachweis erfolgt bei (SONG ET AL. 1997) und (HUANG ET AL. 2005). Diese können jedoch durch eine nicht-reaktive Zone überwunden werden (PÖPKEN 2001), ein Fall von praktischer Relevanz ist nicht bekannt.

(TAYLOR UND KRISHNA 2000), wobei der Übergang zwischen machbar und nicht machbar bzw. zwischen wirtschaftlich und unrentabel fließend ist. Die folgenden Aspekte spielen dabei eine herausragende Rolle:

- optimale Reaktionstemperatur ähnlich der Gemischsiedetemperatur (Beeinflussung in gewissen Grenzen über den Druck möglich)
- günstige Verteilung der Siedepunkte bzw. der relativen Flüchtigkeiten, so dass niedrige Produkt- und hohe Eduktkonzentrationen in der reaktiven Zone gewährleistet werden können
- ausreichend schnelle Reaktion, welche bei einer homogenen Katalyse keine zu hohe Verweilzeit (und somit große Holdups) erfordert bzw. bei heterogener Katalyse keine zu großen Katalysatormengen
- gute Trennbarkeit von homogenem Katalysator und Produkt, lange Haltbarkeit und gute Temperaturbeständigkeit eines heterogenen Katalysators
- Reaktion nur leicht endotherm, besser exotherm

Die Integration von Reaktion und Rektifikation stellt hohe Anforderungen an das Prozessdesign, das Scale-up und an die Prozessführung, auch in Bezug auf die komplexere Modellierung. Die Kopplung der beiden Prozessschritte kann auch nicht-intuitiv erkennbare Effekte zur Folge haben, wie einen abnehmenden Umsatz bei steigender Katalysatoraktivität (HIGLER ET AL. 1999), oder eine abnehmende Sumpftemperatur bei steigender Heizleistung (SNEESBY ET AL. 1998A). (KAIBEL ET AL. 2005) stellen einen exothermen RD-Prozess mit zwei Feedzugabestellen vor, bei dem die Kondensatortemperatur höher ist als die Verdampfertemperatur. Für eine Vielzahl von Prozessen treten darüber hinaus mehrfache stationäre Zustände auf (Kapitel 2.3). Auf Ansätze zur Entwicklung von RD-Prozessen wird in Kapitel 2.2 näher eingegangen. Das Anfahren als bedeutender Teilaspekt der Prozessführung wird im Rahmen dieser Arbeit ausführlich untersucht, ein Überblick über Regelungsansätze wird in Kapitel 2.3 gegeben.

2.1.1. Anwendungen der Reaktivrektifikation

Ein von (BACKHAUS 1921) vorgeschlagenes Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Estern wird häufig als erstes Patent eines Reaktivrektifikationsprozesses angesehen. Die in diesem Patent beispielhaft beschriebene Herstellung von Methylacetat wird jedoch erst durch (AGREDA UND PARTIN 1984) erfolgreich kommerziell umgesetzt. Die Vorteile dieses so genannten Eastman-Kodak-Verfahrens wurden in verschiedenen Veröffentlichungen

dokumentiert (AGREDA 1988), (AGREDA ET AL. 1990). Ebenfalls in den 1980er Jahren wurden RD-Prozesse zur Herstellung von MTBE (Methyl-tert-Butylether) entwickelt (SMITH 1980), (SMITH 1982). Die rasant zunehmende Nachfrage nach diesem Kraftstoffether verhalf der Reaktivrektifikation zum kommerziellen Durchbruch. Diese erfolgreichen Beispiele aus der Industrie bewirkten, verstärkt durch die Veröffentlichungen eines Übersichtsartikels von (DOHERTY UND MALONE 1992), eine starke Zunahme der Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Reaktivrektifikation. Neben den genannten erfolgreichen Beispielen der Synthese von Methylacetat[4] (unter anderem (KRAFCZYK UND GMEHLING 1994), (BESSLING ET AL. 1998)) und MTBE (NIJHUIS ET AL. 1993), (SUNDMACHER 1995)) wurden vor allem weitere Veresterungen und Veretherungen untersucht. Die Veresterungsreaktion von Essigsäure mit verschiedenen Alkoholen wie Ethanol (BOCK ET AL. 1997), (LEE UND DUDUKOVIC 1998), Propanol (OKASINSKI UND DOHERTY 2000), (PÖPKEN 2001), Butanol (SINGH ET AL. 2005A), (STEINIGEWEG UND GMEHLING 2002), Hexanol (SCHMITT ET AL. 2004) wurden intensiv untersucht (TANG ET AL. 2005). Diese Veresterungen bieten sich aufgrund der Gleichgewichtslimitierung der Reaktion zur Umsetzung in einem RD-Prozess an, des Weiteren sind sie wegen der komplexen Thermodynamik auch von großem wissenschaftlichem Interesse bei der Entwicklung von Design- und Prozessführungsstrategien. Neben weiteren Veresterungen von Fettsäuren mit Alkohol (OMOTA ET AL. 2003), (OMOTOA ET AL. 2003A), (VON SCALA ET AL. 2005) wurden auch verschiedene Umesterungen untersucht (REUTER 1995), (STEINIGEWEG 2003), (STEINIGEWEG UND GMEHLING 2004). Als weitere Veretherungsprozesse wurden vor allem Verfahren zur Herstellung alternativer Kraftstoffether wie ETBE (Ethyl-tert-Butylether) und TAME (tert-Amylmethylether) entwickelt und untersucht (SNEESBY 1998), (RAPMUND 1998), (PENG ET AL. 2002). (SHARMA UND MAHAJANI 2003) geben eine Übersicht über weitere Reaktionen, die entweder bereits industriell als RD-Prozess umgesetzt oder in Laborexperimenten untersucht wurden. Zusätzlich werden potentiell interessante Reaktionen genannt. Industrielle Anwendungsbeispiele finden sich auch bei (DOHERTY UND MALONE 1992) und (KAIBEL ET AL. 2005). In den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Fallstudien werden die bekannten Veresterungsreaktionen zur Herstellung von Methylacetat und Propylacetat und die Veretherungsreaktion für TAME unter dem neuen wesentlichen Gesichtspunkt der Entwicklung von Anfahrstrategien betrachtet.

[4] Eine detailliertere Übersicht zu Veröffentlichungen über die RD-Prozesse zur Herstellung von Methylacetat, Propylacetat und TAME findet sich bei den entsprechenden Fallstudien in Kaptitel 4

2.2. Prozessdesign

In diesem Abschnitt werden die wesentlichen Schritte des Designs von Reaktivdestillationsprozessen gezeigt, aufgrund derer die im Rahmen dieser Arbeit in Hinblick auf das Anfahrverhalten untersuchten Beispielprozesse entwickelt wurden. Nach (TUCHLENSKI ET AL. 2001) besteht das Design eines RD-Prozesses aus den folgenden Phasen:

a) Machbarkeitsstudie
b) Experimentelle Voruntersuchungen
c) Stationäre Prozesssimulation
d) Experimentelle Untersuchungen im Labormaßstab
e) Scale-up

(THERY ET AL. 2005) ergänzen eine unabdingbare Bewertung des Prozesses nach ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten, welche auch den Vergleich mit alternativen Verfahrensvarianten beinhaltet. In der Machbarkeitsstudie (*feasibility study*) werden zuerst die in Kapitel 2.1 aufgezählten, für die erfolgreiche Umsetzung als Reaktivrektifikation notwendigen Anforderungen überprüft. Als nächster Schritt wird eine Betrachtung des Prozesses beispielsweise mit graphischen Methoden vorgeschlagen, wobei hier üblicherweise vereinfachende Annahmen wie chemisches Gleichgewicht oder unendlicher Rücklauf getroffen werden (siehe Kapitel 2.2.1). Eine Übersicht weiterer Methoden der Machbarkeitsstudie finden sich bei (THERY ET AL. 2005). Kann eine generelle Machbarkeit gezeigt werden, so schließt sich die experimentelle Bestimmung der Reaktionskinetik (siehe Kapitel 2.6.3) und der Phasengleichgewichte an, sofern diese Daten nicht in der Literatur verfügbar sind. Diese Informationen werden für die rigorose Prozesssimulation benötigt (siehe Kapitel 2.6), welche die Grundlage für experimentelle Untersuchungen im Labormaßstab und das Scale-up bildet. Dieses sollte nach aktuellem Stand weitere Experimente im Pilotmaßstab beinhalten (FREY ET AL. 2003). Für die heterogen katalysierte RD in Packungskolonnen haben (MORITZ 2002) und (HOFFMANN 2005) Scale-up Strategien entwickelt. Die wichtigsten im Prozessdesign zu bestimmenden Größen sind der Kolonnendurchmesser, die Kolonnenhöhe, Anzahl und Position der Feedströme, die Wahl von Einbauten und Katalyseform sowie die Betriebsparameter Rücklaufverhältnis und Heizleistung (TUCHLENSKI ET AL. 2001), (THERY ET AL. 2005). Hierbei muss ständig die Kopplung von Reaktion und Stofftrennung beachtet werden. Bei der Wahl der Einbauten und der Katalyseform besteht die wichtigste Unterscheidung zwischen Boden- und Packungskolonnen einerseits und homogen und heterogen katalysierten Reaktionen

andererseits. Auf diese Hardware-Aspekte wird in Kapitel 2.2.2 eingegangen. Werden in der Kolonne neben reaktiven Stufen auch reine Trennstufen realisiert, spricht man von Hybridkolonnen, bei denen zusätzlich die Lage der reaktiven Zone von Bedeutung ist.

Die bisherigen Ausführungen beziehen sich auf die Umsetzung eines Prozesses in einer einzelnen Reaktivrektifikationskolonne. Ergibt sich im Rahmen der Machbarkeitsstudie hingegen, dass die geforderten Randbedingungen nicht ausreichend erfüllt sind, um einen reinen RD-Prozess mit den geforderten Spezifikationen wirtschaftlich zu betreiben (beispielsweise bei zu langsamen Reaktionen), so kann die Betrachtung alternativer Verknüpfungen von Reaktion und Rektifikation sinnvoll sein (beispielsweise ein Betrieb mit Seitenreaktor). Ein Überblick über entsprechende Verfahrensvarianten und Richtlinien zu deren Auswahl findet sich bei (SCHOENMAKERS UND BESSLING 2003).

Ansätze, welche über die Entwicklung eines machbaren Designs hinausgehen und somit eine weitergehende Bewertung des Prozessdesigns beinhalten, finden sich beispielsweise bei (STICHLMAIR UND FREY 2001), die eine MINLP Optimierung verwenden, wobei die benötigte Superstruktur aus den in Kapitel 2.2.1 aufgeführten graphischen Methoden erhalten wird. (POTH 2005) entwickelt diesen Ansatz weiter und vergleicht optimierte RD-Prozesse mit optimierten sequentiellen Prozessen anhand verschiedener Beispielsysteme. Dort findet sich auch eine ausführliche Literaturübersicht zur Designoptimierung der Reaktivrektifikation.

Die Reaktivrektifikation als diskontinuierlicher Prozess (Batch-Prozess) kommt bisher technisch nicht zum Einsatz (KAIBEL ET AL. 2005), wissenschaftliche Untersuchungen finden sich beispielsweise bei (FERNHOLZ ET AL. 2000), (DEMICOLI 2005), (CARMONA ET AL. 2006).

2.2.1. Graphische Methoden für Machbarkeitsstudien

Zur graphischen Beurteilung der Machbarkeit eines RD-Prozesses und zur ersten konzeptionellen Entwicklung eines Designs werden wie auch bei der nicht-reaktiven Rektifikation Destillationslinien und Rückstandskurven verwendet, wobei Darstellung und Auswertung sehr ähnlich sind[5]. Die grundlegende Theorie zur Berechnung und Darstellung reaktiver Destillationslinien findet sich bei (FREY UND STICHLMAIR 1998). Der Einsatz in

[5] Destillationslinien: Verlauf der Konzentrationen in einer Kolonne bei unendlichem Rücklauf und Einstellung des Phasengleichgewichts auf jeder Stufe, Bestimmung über Siedepunktsberechnung. Rückstandskurve: Änderung der Zusammensetzung der Flüssigkeit in einer Blase bei offener Verdampfung, Bestimmung über Lösen der Rayleigh-Gleichung. Im reaktiven Fall wird bei beiden Arten meist von chemischem Gleichgewicht (in jeder Stufe, bzw. in der Blase) ausgegangen. Der Unterschied zwischen beiden ist sehr gering (FREY UND STICHLMAIR 1998).

Machbarkeitsstudien wird in (STICHLMAIR UND FREY 1998) anhand verschiedener Beispielprozesse demonstriert. In Abbildung 2.2 (links) sind die reaktiven Destillationslinien beispielhaft für die im Rahmen dieser Arbeit betrachtete Methylacetatsynthese dargestellt.

Ausgehend von der erweiterten Gibbs'schen Phasenregel, nach der sich der Freiheitsgrad eines Systems um die Anzahl der unabhängigen Gleichgewichtsreaktionen vermindert, wurde eine Koordinatentransformation entwickelt, mit deren Hilfe sich über eine Dimensionsreduktion die graphische Darstellung vereinfacht oder erst ermöglicht wird (siehe (DOHERTY UND MALONE 2001), (ESPINOSA ET AL. 1995), (ESPINOSA ET AL. 1996), (BREHELIN 2006) für die Herleitung und Anwendungen bei reaktiven Rückstandkurven). Hierbei wird nur die reaktive Fläche (*reactive space*), welche dem Reaktionsgleichgewicht entspricht, dargestellt. (BESSLING ET AL. 1997) wenden diese Transformation auf reaktive Destillationslinien an und stellen grundlegende Heuristiken zum Prozessdesign auf. Die Anwendung auf die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Methylacetatsynthese findet sich in (BESSLING ET AL. 1998) und ist beispielhaft in Abbildung 2.2 (rechts) zu sehen.

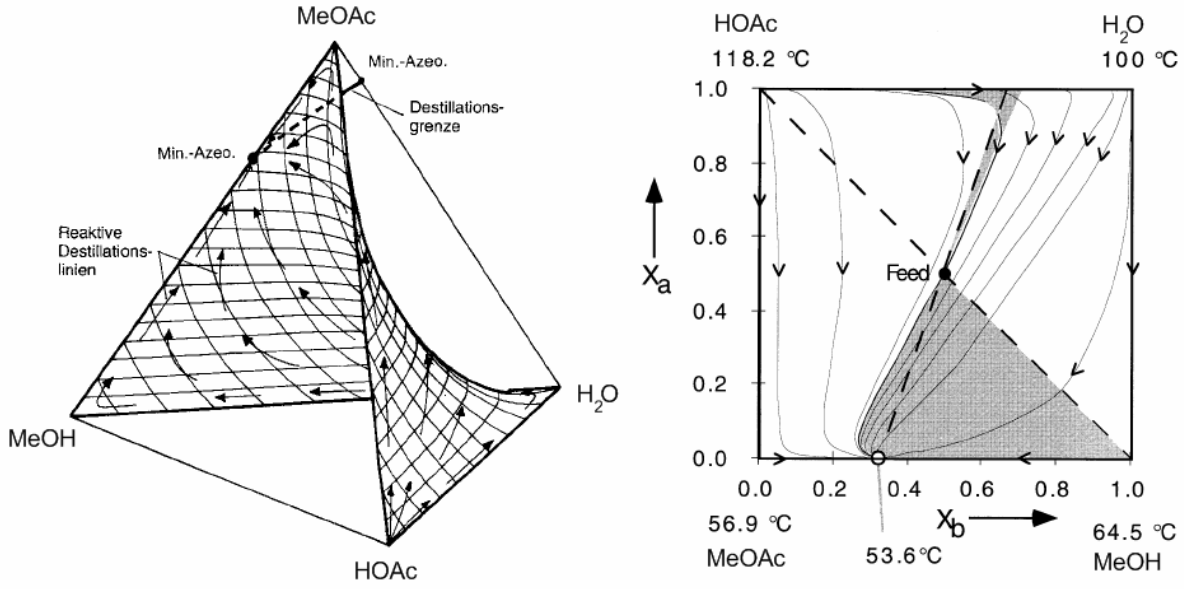

Abbildung 2.2: Reaktive Destillationslinien für die Methylacetatsynthese in molaren Koordinaten (STICHLMAIR UND FREY 1998) (links) und transformierten Koordinaten (BESSLING ET AL. 1998) (rechts).

Der Vergleich der beiden Darstellungen mit molaren und transformierten Koordinaten lässt die wesentlichen Vor- und Nachteile der Koordinatentransformation erkennen: Durch die Dimensionsreduktion gestaltet sich die rechte graphische Darstellung einfacher. Da die Reaktion nach der Transformation in den Stoffbilanzen nicht mehr sichtbar ist, gelten in dieser

Darstellung die Hebelgesetze. Die Bilanzgerade, auf der sich Feed, Sumpf und Destillat befinden müssen, kann somit eingezeichnet werden (gestrichelte Linien), woraus sich die möglichen Produktkonzentrationen (grau schattierter Bereich) ergeben. Die Produkte Methylacetat und Wasser können somit bei Zufuhr eines einzelnen, stöchiometrischen Feeds in einer RD-Kolonne nicht rein gewonnen werden. Durch getrennte Zufuhr der Edukte lässt sich der Produktbereich in Richtung der Sattelpunkte (hier die gewünschten Produkte) erweitern (BESSLING ET AL. 1998). Als nachteilig bei der Darstellung in transformierten Koordinaten ist eine verminderte Anschaulichkeit zu nennen, da sich die Zusammensetzungen nicht einfach ablesen lassen und gewisse Informationen über nicht-reaktive Azeotrope (hier Methylacetat-Wasser) und Reinstoffe (falls diese sich nicht auf der Fläche des Reaktionsgleichgewichts befinden)[6] nicht dargestellt werden. Auch lassen sich im Falle einer Hybridkolonne nur die reaktiven Stufen darstellen, da sich die Zusammensetzungen der nicht-reaktiven Stufen nicht auf der reaktiven Fläche befinden. Die genannten Methoden beinhalten ursprünglich die Annahme chemischen Gleichgewichts, eine Erweiterung für kinetisch kontrollierte Reaktionen wurde von (VENIMADHAVAN ET AL. 1994) vorgestellt. Der Fortschritt der Reaktion wird hierbei über die Damköhler-Zahl erfasst. Das Auftreten einer zweiten flüssigen Phase im System wird beispielsweise von (PÖPKEN 2001), (QI ET AL. 2002) und (BREHELIN 2006) bei der Berechnung der reaktiven Rückstandskurven berücksichtigt.

2.2.2. Kolonneneinbauten und Katalyseformen

Die ersten entwickelten Reaktivrektifikationsprozesse wurden zwar homogen katalysiert betrieben, jedoch spielt heute bei den industriell eingesetzten Verfahren die heterogene Katalyse eine größere Rolle (KAIBEL ET AL. 2005). Als Gründe hierfür sind einerseits die gute Verfügbarkeit heterogener Katalysatoren zu nennen, welche für eine große Zahl von Anwendung direkt von der separaten Reaktion auf die Reaktivrektifikation übertragen werden können, wobei vor allem saure Ionenaustauscher (z.B. Amberlyst™ von Rohm and Haas, Lewatit® von Lanxess) eingesetzt werden. Auf der anderen Seite ist die Auswahl an homogenen Katalysatoren (hauptsächlich Säuren und Laugen) sehr gering. Vorteilhaft bei der heterogenen Katalyse sind des Weiteren die Möglichkeit, beliebige nicht-reaktive Abschnitte in der Kolonne zu realisieren und der Verzicht auf einen weiteren Trennschritt zur Katalysatorabtrennung, da dieser in der Kolonne verbleibt. Nachteilig ist der hohe Aufwand zum Austausch des Katalysators. Bei der Reaktivrektifikation spielt neben der Trennleistung und dem Druckverlust

[6] Dies ist beispielsweise bei Zerfallsreaktionen des Typs A⇔B+C für die Komponente A der Fall, da diese nicht rein existieren kann, sondern in die Komponenten A und B zerfällt (im Reaktionsgleichgewicht).

bei der Auswahl der Kolonneneinbauten auch die Frage eine entscheidende Rolle, wie eine ausreichende Katalysatormenge oder ein ausreichendes Reaktionsvolumen zur Verfügung gestellt werden kann. Bei heterogener Katalyse ist die Reaktionsleistung abhängig vom Volumenanteil bzw. der Oberfläche des Katalysators, bei homogen katalysierten Prozesse vom Reaktionsvolumen und der Katalysatorkonzentration (KENIG ET AL. 2005). Im Folgenden wird auf die Anforderungen an Kolonneneinbauten in Hinblick auf die Reaktion genauer eingegangen, selbstverständlich müssen jedoch immer auch die Wechselwirkungen mit den Anforderungen an Stofftrennung und Hydrodynamik beachtet werden.

Wichtigstes Kriterium bei der Auswahl von Einbauten für die **homogene** RD ist die Bereitstellung des notwendigen Reaktionsvolumens. Bei konstanter Katalysatorkonzentration ist die Reaktionsrate proportional zum Flüssigkeitsholdup auf den reaktiven Stufen. Generell können sowohl Böden als auch Füllköper und strukturierte Packungen eingesetzt werden. Für thermisch empfindliche Stoffe, bei denen die Verweilzeiten möglichst gering sein sollen, werden Füllkörper und Packungen mit einem großen Lückengrad eingesetzt. Bei langsamen Reaktionen müssen größere Flüssigkeitsinhalte bereitgestellt werden, die vor allem über geeignete Bodenkonstruktionen (Glockenböden anstelle von Siebböden, größere Wehrhöhen) realisiert werden können. Die Bodenkolonne wird möglichst bei geringeren Gasbelastungen im Blasenregime betrieben, so dass die Flüssigkeit die kontinuierliche Phase bildet (KRISHNA 2003). Um ein Durchregnen zu verhindern, verwenden (JEROMIN ET AL. 1981) spezielle Doppelglockenböden. Zur Vermeidung eines zu großen Druckverlustes bei hohen Flüssigkeitsständen können Verweilzeitböden, bei denen der Dampfaustritt im oberen Bereich der Kamine angeordnet ist (KAIBEL ET AL. 2005) oder im Wechsel Kaminböden mit großem Flüssigkeitsinhalt für die Reaktion und herkömmliche Stoffaustauschböden eingesetzt werden. Zur Erzielung eines erhöhten Reaktionsvolumens in einer Packungskolonne bei homogener Katalyse stellen (KASHANI ET AL. 2005) eine Anstaupackung (*sandwich packing*) vor, welche aus in vertikaler Richtung alternierenden Lagen von Packungen mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen besteht. Eine entsprechend bestückte RD-Kolonne wird in einem Belastungsbereich betrieben, bei dem es in der Packung mit der hohen spezifischen Oberfläche bereits zum Fluten kommt, wodurch der Flüssigkeitsholdup und somit das Reaktionsvolumen stark ansteigt.

Auch **heterogen** katalysierte RD-Prozesse können sowohl in Boden- als auch in Packungskolonnen durchgeführt werden. In Bodenkolonnen kann der Katalysator zur Vermeidung hoher Druckverluste in einen erweiterten Ablaufschacht am Flüssigkeitszulauf

oder auf Kaminböden, welche sich mit nicht-reaktiven Stoffaustauschböden abwechseln, untergebracht werden (TAYLOR UND KRISHNA 2000). Auch die Unterbringung des Katalysators in Containern direkt auf den Böden ist möglich (YEOMAN ET AL. 1999) Weit verbreitet sind diverse Formen katalytischer Packungen. Die so genannten *catalytic bales* der Firma Chemical Research & Licensing bestehen aus Drahtgewebetaschen, welche den Katalysator enthalten und aufgerollt in der Kolonne gestapelt werden (SMITH 1980), (CROSSLAND ET AL. 1995). Diese Einbauten weisen eine recht geringe Trennleistung auf, werden jedoch gerade bei den von CDTECH lizenzierten Veretherungsprozessen häufig eingesetzt. Eine Weiterentwicklung dieses Konzeptes stellen katalytische Packungen mit Kreuzkanalstruktur dar, welche sich an das Design herkömmlicher strukturierter Packungen anlehnen und von Koch-Glitsch (Katamax®, (GELBEIN UND BUCHHOLZ 1991)) und Sulzer (Katapak®-S, (GHELFI 1996)) patentiert wurden (Abbildung 2.3, links). Zwischen den einzelnen Lagen der Gewebepackung bilden sich Taschen, in denen der partikelförmige Katalysator fixiert wird. Andere katalytische Packungen wie MULTIPAK®[7] (GORÁK UND KREUL 2004) und Sulzer Katapak®-SP weisen eine hybride Struktur auf, bei der sich Katalysatortaschen und Packungslagen abwechseln (Abbildung 2.3, rechts). Durch eine variable Aufteilung lässt sich die Struktur der Packung verändern und somit der Volumenanteil des Katalysators und die Trennleistung der Packung an die Prozessanforderungen anpassen.

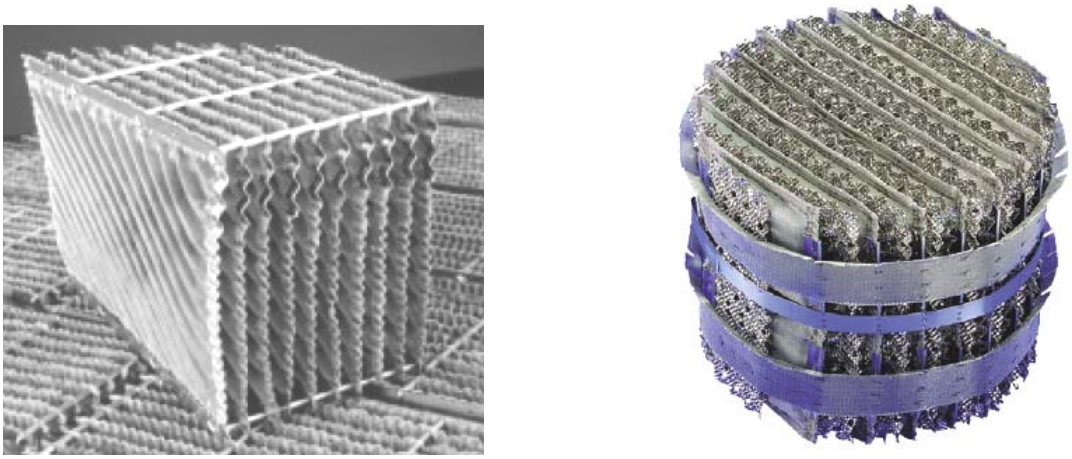

Abbildung 2.3: Katalytische Packungen von Sulzer. Links: Katapak®-S, rechts: Katapak®-SP.

Die hydrodynamischen Eigenschaften und die Trennleistung von Katapak®-S und -SP wurden von (MORITZ UND HASSE 1999) und (MORITZ UND HASSE 2001) ausführlich untersucht und beschrieben, entsprechende Arbeiten wurden von (HOFFMANN 2005) für MULTIPAK®

[7] MULTIPAK® wurde bis 2003 von Montz vertrieben und anschließend von Sulzer übernommen.

durchgeführt. Bei beiden Packungen wird hinsichtlich der Flüssigkeitsbelastung ein Grenzwert beobachtet (Grenzbelastung). Bei kleineren Flüssigkeitsbelastungen strömt die gesamte Flüssigkeit innerhalb der Katalysatortaschen, es bilden sich stagnante Zonen mit höherer Verweilzeit; im Bereich der Grenzbelastung ist das gesamte Leervolumen der Katalysatorschüttung mit fließender Flüssigkeit ausgefüllt. Bei Flüssigkeitsbelastungen oberhalb der Grenzbelastung tritt ein Teil der Flüssigkeit aus der Schüttung aus und fließt außerhalb der Tasche entlang. Die Grenzbelastung bezieht sich hierbei allein auf die Katalysatorschüttung und ist unabhängig von den Belastungsgrenzen der gesamten Packung (MORITZ UND HASSE 2001). Aus reaktionstechnischen Gesichtspunkten wird ein Betrieb im Bereich der Grenzbelastung angestrebt, da hier der Kontakt zwischen Flüssigkeit und Katalysator optimal ist und durch Ausbildung einer Pfropfenströmung die Rückvermischung gering gehalten wird. (KLOEKER ET AL. 2004) und (KOLODZIEJ ET AL. 2004) vergleichen MULTIPAK® und Katapak®-S in experimentellen Untersuchungen und Simulationen und stellen qualitativ vergleichbare Eigenschaften in Bezug auf Trennleistung, Hydrodynamik und Reaktionsumsatz fest.

Eine kostengünstigere Alternative, auch in Hinblick auf den Austausch von verbrauchtem Katalysator, beschreiben (MILLER ET AL. 2004). Bei der so genannten Mehrkanalpackung werden Packungen mit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche in horizontaler Richtung alternierend angeordnet. Der Katalysator wird direkt in die Packung mit dem höheren Lückengrad hinein gerieselt, kann jedoch nicht in die Kanäle der anderen Packung eindringen, so dass sich Gaskanäle und Katalysatorschüttungen abwechseln. Eine Sperrlage hält den Katalysator zurück, welchen man bei Bedarf zum Austausch wieder heraus rieseln lassen kann. Auch das hydrodynamische Verhalten wird als unproblematischer als bei Packungen mit katalysatorgefüllten Gewebetaschen bezeichnet.

(HOFFMANN ET AL. 1992) beschreiben die Möglichkeit, ein saures Ionenaustauscherharz beispielsweise durch Fällungspolymerisation direkt auf ein Trägermaterial (poröses Glas in der Form von Raschig-Ringen) aufzubringen (Abbildung 2.4). Bei Einsatz eines entsprechenden Lösungsmittels entsteht das Polymer direkt in gequollener Form, so dass eine Schädigung des Trägermaterials durch Aufquellen weitgehend vermieden werden kann. Die Verwendung dieser katalytischen Füllkörper für Veretherungsprozesse findet sich unter anderem bei (MOHL ET AL. 1999).

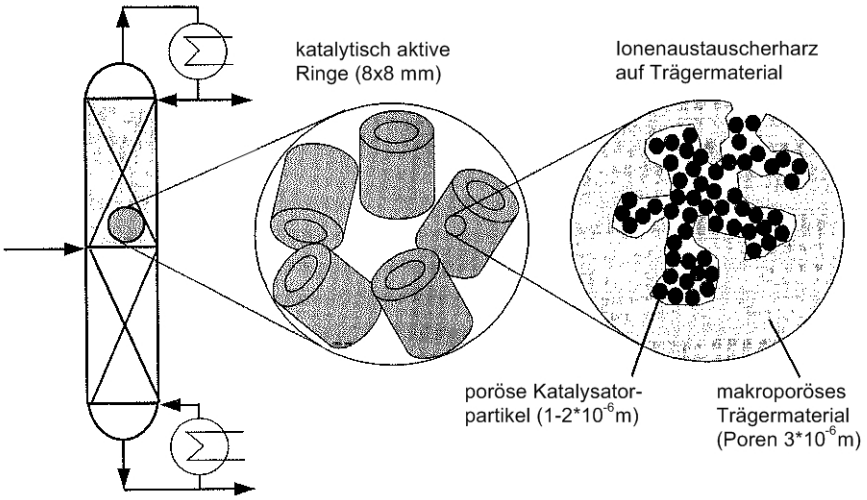

Abbildung 2.4: Katalytische Füllkörper nach (SUNDMACHER UND QI 2003).

Ein wichtiger Punkt bei der technischen Realisierbarkeit der heterogen katalysierten RD sind die erreichbaren Standzeiten des Katalysators, da sich der Austausch bei den vorgestellten Lösungen relativ aufwändig und kostenintensiv darstellt. Zur Vermeidung von Vergiftungen des Katalysators beschränkt sich die Anwendung der heterogen katalysierten RD vor allem auf unempfindliche Reaktionen, gegebenenfalls müssen die Edukte vorgereinigt werden (KAIBEL ET AL. 2005). Für Anwendungen, bei denen die Katalysatoren rasch deaktivieren, kann der heterogene Katalysator in Suspension mit der Flüssigkeit durch die Reaktionszone geführt und zusammen mit der Flüssigkeit abgezogen werden, wodurch eine einfache Abtrennung beispielsweise durch Filtration während des laufenden Betriebs ermöglicht wird. Ein entsprechendes Verfahren in einer Bodenkolonne stellen (EBERHARDT ET AL. 2002) vor, die Umsetzung in Packungskolonnen wird von (MILLER ET AL. 2004) beschrieben.

2.2.3. Dreiphasige Reaktivrektifikation

Eine zusätzliche Designoption ergibt sich bei dreiphasigen RD-Prozessen, bei denen es zum Zerfall der Flüssigkeit in zwei Phasen kommt. Durch Verbindung der RD-Kolonne mit einem Dekanter lässt sich in vielen Fällen ein Reaktionsprodukt aus dem Prozess und somit aus der Reaktionszone entfernen. Vor allem Veresterungsprozesse wurden bisher untersucht. (TANG ET AL. 2005) stellen mögliche Prozessdesigns für die Veresterungen von Essigsäure mit C_1- bis C_5-Alkoholen vor. Sämtliche Systeme weisen eine Mischungslücke auf, welche bei den C_2- bis C_5-Alkoholen genutzt werden kann, um die wässrige Phase über einen Dekanter aus dem Prozess zu ziehen und so höhere Umsätze zu erzielen. In Abhängigkeit der Siedepunkte der einzelnen Alkohole und Ester werden drei Typen von Prozessdesigns vorgeschlagen, mit denen die Ester mit hoher Reinheit hergestellt werden können (Abbildung 2.5).

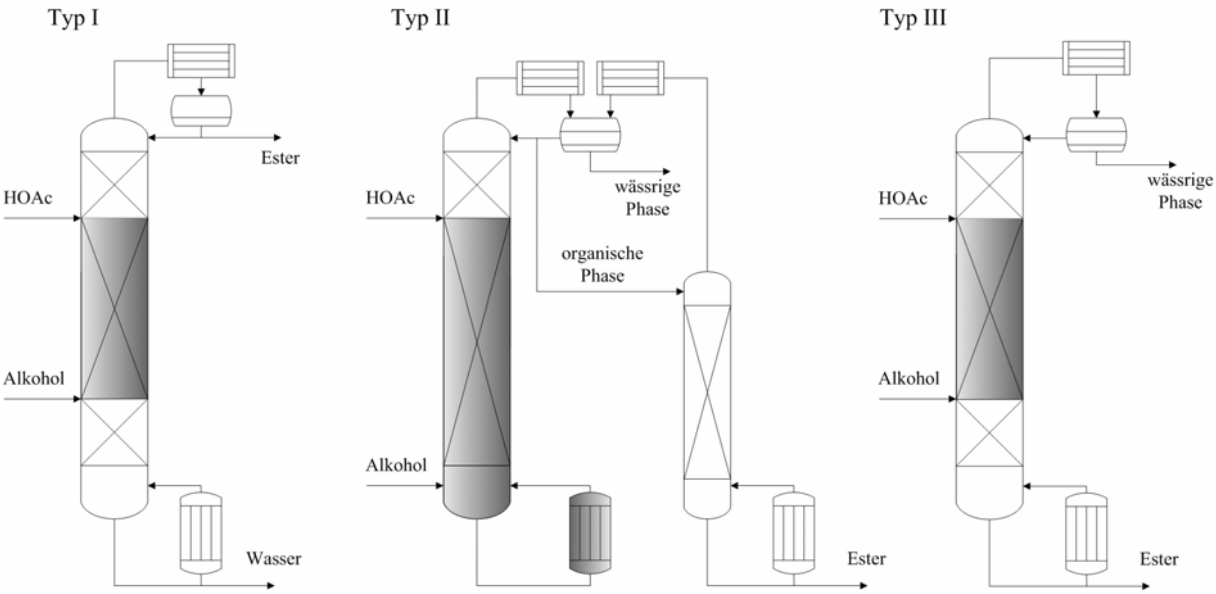

Abbildung 2.5: Mögliche Prozessdesigns für die Veresterung von Essigsäure mit Alkohol. I) HOAc+MeOH, II) HOAc+EtOH/PrOH, III) HOAc+BuOH/AmOH. Schattiert: reaktive Zonen.

Auch (SINGH ET AL. 2005A) zeigen in theoretischen und experimentellen Untersuchungen das Potential der Reaktivrektifikation in Verbindung mit einem Dekanter (ähnlich Typ III, jedoch mit einem Feed aus einem Vorreaktor) zur Produktion von Butylacetat. (STEINIGEWEG 2003) zeigt in Untersuchungen der Veresterungen von Essigsäure mit Pentanol und Butanol, dass in beiden Prozessen bei Einsatz eines Dekanters deutlich höhere Umsätze zu erzielen sind und leitet heuristische Regeln zur Auswahl der Feedböden für diese Prozesse ab.

2.3. Mehrfache stationäre Zustände

Sowohl aus der Reaktionstechnik als auch von der nicht-reaktiven Rektifikation ist das Phänomen mehrfacher stationärer Zustände (*multiple steady states,* MSS) bekannt, welches auch bei diversen RD-Prozessen auftritt. Man unterscheidet hierbei zwischen Eingangsmehrdeutigkeiten (*input multiplicities*), bei denen unterschiedliche Sätze von Eingangs- bzw. Stellgrößen (Feed- oder Produktströme, Rücklaufverhältnis, Heizleistung) die gleichen Ausgangs- bzw. Messgrößen (Temperaturen, Konzentrationen, Umsatz) zur Folge haben, und Ausgangsmehrdeutigkeiten (*output multiplicities*) bei denen sich für identische Eingangsgrößen unterschiedliche Ausgangsgrößen ergeben (SNEESBY ET AL. 1998A)[8]. Eine Darstellung erfolgt üblicherweise im so genannten Bifurkationsdiagramm (Abbildung 2.6). Das Auftreten von Eingangsmehrdeutigkeiten ist abhängig von der gewählten Messgröße, das

[8] Im Folgenden werden unter Mehrdeutigkeiten immer echte Ausgangsmehrdeutigkeiten verstanden, Eingangsmehrdeutigkeiten und Pseudomehrdeutigkeiten (s.u.) werden explizit als solche bezeichnet.

Auftreten von Ausgangsmehrdeutigkeiten ist hiervon unabhängig (KIENLE UND MARQUARDT 2003). Im Folgenden wird anhand einer Literaturübersicht ein Überblick über den aktuellen Stand des Wissens zu mehrfachen stationären Zuständen gegeben, auf die Konsequenzen für den Betrieb einer RD-Kolonne wird in den Kapiteln 2.4 und 2.5 zur Regelung und zum Anfahren eingegangen.

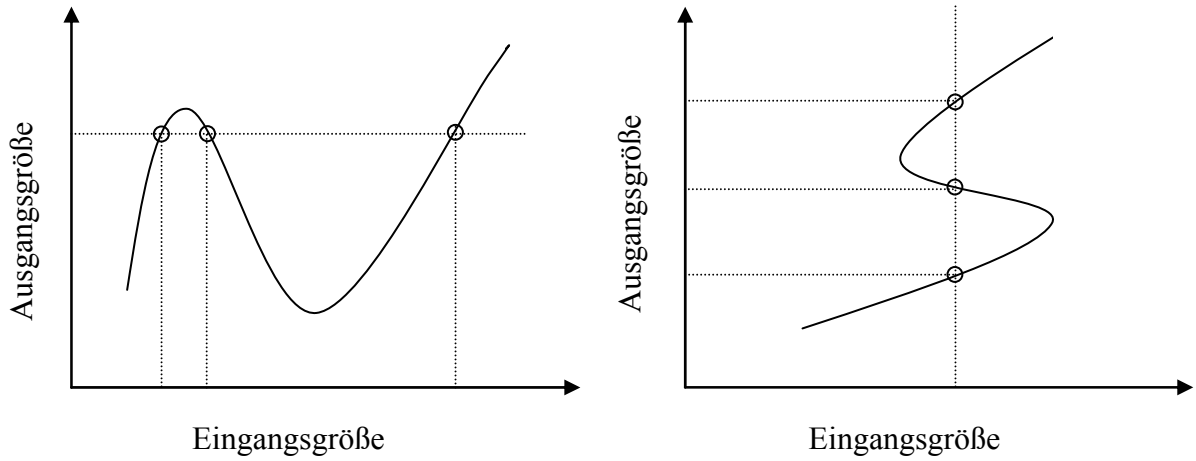

Abbildung 2.6: Eingangsmehrdeutigkeiten (links) und Ausgangsmehrdeutigkeiten (rechts) im Bifurkationsdiagramm.

Das Auftreten von MSS bei der Reaktivrektifikation kann einerseits auf den gleichen Ursachen beruhen wie bei Reaktoren oder nicht-reaktiven Rektifikationsprozessen und andererseits weitere, aus der Kopplung von Reaktion und Rektifikation resultierende Gründe haben. Eine Übersicht über Untersuchungen zu den Ursachen für MSS in Reaktoren geben (RAZÓN UND SCHMITZ 1987). Für kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktoren mit exothermer Reaktion können aufgrund der nichtlinearen Abhängigkeit des Umsatzes von der Reaktortemperatur mehrere stationäre Arbeitspunkte, an denen die Gleichheit von Reaktionswärme und Wärmeabfuhr gegeben ist, auftreten (BAERNS ET AL. 2006). Auch hinsichtlich der Stoffbilanzen können Nichtlinearitäten des Reaktionsterms, beispielsweise bei Selbstinhibierung der Reaktionskinetik, Mehrdeutigkeiten zur Folge haben (MATSUURA UND KATO 1967). Eine große Zahl von Studien beschäftigt sich mit MSS bei unterschiedlichen nicht-reaktiven Rektifikationsprozessen. Selbst für die Rektifikation eines binären Gemischs mit idealer Thermodynamik zeigen (JACOBSEN UND SKOGESTAD 1991) die Existenz mehrfacher stationärer Zustände. Sie begründen das Auftreten einerseits durch die nichtlinearen, konzentrationsabhängigen Zusammenhänge zwischen den volumetrischen oder massenbezogenen Eingangsströmen, welche in der realen Anlage verwendet werden, auf der einen Seite und den Molenströmen, welche in die Bilanzen eingehen, auf der anderen Seite.

Eine weitere Ursache ist bei Berücksichtigung der Energiebilanz die wechselseitige Beeinflussung von Strömen und Konzentrationen über Stoff- und Energiebilanzen. (KIENLE ET AL. 1995) weisen mehrfache stationäre Zustände bei der Rektifikation von Methanol-Propanol nach, sowohl in Simulationsrechnungen als auch in Experimenten in einer Laborkolonne. MSS treten im betrachteten Fall nur bei Verwendung des volumetrischen Rücklaufs als Stellgröße auf, nicht jedoch bei Wahl des Rücklaufverhältnisses. (MÜLLER 1998) und (TRAN 2005) erbringen experimentelle Nachweise für die Existenz mehrfacher stationärer Zustände bei der Dreiphasenrektifikation des Stoffsystems Ethanol-Cyclohexan-Wasser in Laborkolonnen mit Dekanter. Sowohl (JACOBSEN UND SKOGESTAD 1991) als auch (KIENLE ET AL. 1995) zeigen eine deutliche Abhängigkeit des Mehrdeutigkeitsgebiets von den Belastungen in der Kolonne. (BEKIARIS ET AL. 1993) entwickeln die so genannte ∞/∞ Analyse zur Vorhersage von MSS im Grenzfall unendlichen Rücklaufs und unendlicher Stufenzahl. (GÜTTINGER UND MORARI 1997) validieren diese Methode anhand experimenteller Daten der Rektifikation einer ternären azeotropen Mischung und stellen eine Erweiterung für RD-Prozesse vor (GÜTTINGER UND MORARI 1999), (GÜTTINGER UND MORARI 1999A). Bei der Reaktivrektifikation wurden MSS vor allem bei der MTBE-Synthese untersucht (JACOBS UND KRISHNA 1993), (NIJHUIS ET AL. 1993), (HAUAN ET AL. 1995). Als Ursache geben (GÜTTINGER UND MORARI 1997) in diesem Fall Wechselwirkungen zwischen den reaktiven und nicht-reaktiven Kolonnenstufen an. Durch die Wahl geeigneter Stellgrößen (Massenstrom statt Molenstrom) lassen sich die MSS vermeiden. Derartige Mehrdeutigkeiten, die nur bei Verwendung von Molenströmen als Eingangsgrößen auftreten, nicht jedoch bei an einer realen Anlage verwendeten Eingängen wie volumetrische Ströme, Massenströme oder Heizleistung bezeichnen (SNEESBY ET AL. 1998A) als Pseudomehrdeutigkeiten (*pseudo multiplicities*), weisen jedoch zusätzlich auch echte Ausgangsmehrdeutigkeiten für diesen Prozess nach. Für die Methylacetatsynthese weisen (AL-ARFAJ UND LUYBEN 2002) MSS nach, welche jedoch nur in einem sehr engen Bereich der Heizleistung auftreten.

Beim rechnerischen Nachweis von MSS spielt die Wahl des Simulationsmodells eine wichtige Rolle, wie (HUSS ET AL. 2003) am Beispiel der Methylacetatsynthese zeigen. Bei der Annahme chemischen Gleichgewichts wird ein Mehrdeutigkeitsbereich bei realistischen Rücklaufverhältnissen bestimmt, bei Modellierung der Reaktionskinetik hingegen treten Mehrdeutigkeiten nur bei sehr großen, unrealistischen Rücklaufverhältnissen auf. Bei vielen untersuchten Prozessen treten die Mehrdeutigkeiten vor allem bei sehr hohen internen Strömen auf, wie sie im technischen Einsatz nicht auftreten (MONROY-LOPERENA UND ALVAREZ-RAMIREZ 1999), (MOHL 2002). Ein Beispiel für Eingangsmehrdeutigkeiten zeigen (SNEESBY

ET AL. 1998A) bei der ETBE-Synthese. Hier ergeben sich bei unterschiedlichen Vorgaben der Heizleistung gleiche Werte für die Sumpfproduktreinheit, die Sumpftemperatur und den Umsatz. Für die Regelung der Anlage ist die Kenntnis des aktuellen Betriebsbereichs von entscheidender Bedeutung, um die Richtung einer gegebenenfalls notwendigen Stellgrößenänderung korrekt zu wählen, auch beim Anfahren der Kolonne müssen diese Effekte berücksichtigt werden (BISOWARNO UND TADÉ 2000). Als Ursache für die Eingangsmehrdeutigkeiten werden gegenläufige Effekte (z.B. einerseits bessere Trennung bei erhöhter Heizleistung und andererseits Bevorzugung der Rückreaktion bei höheren Temperaturen bei exothermen Reaktionen) genannt, welche sich bei unterschiedlichen Eingangsgrößen gerade bis zur Gleichheit der betrachteten Ausgangsgrößen aufheben können. Ein erster experimenteller Nachweis von Ausgangsmehrdeutigkeiten bei der Reaktivrektifikation erfolgte durch die Arbeiten von (RAPMUND 1998) und (MOHL 2002) für die TAME-Synthese. Die ermittelten stationären Punkte unterscheiden sich deutlich im Temperaturprofil und in der Produktzusammensetzung. (MOHL 2002) führt das Auftreten der MSS bei der TAME-Synthese auf kinetische Instabilitäten zurück, eine vom CSTR bekannte Ursache. Aufgrund der bevorzugten Adsorption des Methanols an den aktiven Zentren des Katalysators ergibt sich eine bezüglich des Methanols selbstinhibierende Kinetik. Als Beleg werden qualitative Übereinstimmungen beim Vergleich der Mehrdeutigkeitsgebiete eines CSTR mit einer reaktiven Einbodenkolonne und RD-Kolonnen unterschiedlicher Stufenzahl gezeigt, wobei die Größe des Gebietes mit der Stufenzahl zunimmt (siehe auch Kapitel 4.3).

Zum theoretischen Nachweis von MSS werden in der Literatur vor allem Homotopie-Fortsetzungsverfahren verwendet. Das Ziel dieser Verfahren war ursprünglich die in Gl. (2.1) dargestellte Lösung eines schwierigeren Problems *f(x)* ausgehend von der bekannten Lösung eines einfacheren Problems *g(x)* durch Variation eines Fortsetzungsparameters *t* von 0 bis 1 (WAYBURN UND SEADER 1987).

$$\begin{aligned} &\mathbf{h}(\mathbf{x},t) = t\,\mathbf{f}(\mathbf{x}) + (1-t)\,\mathbf{g}(\mathbf{x}) \\ &t = [0,1] \end{aligned} \tag{2.1}$$

Diese Verfahren können jedoch ebenfalls angewendet werden, um einen Lösungspfad bei Variation einer Eingangsgröße x_k von x_{k0} bis x_{k1} entsprechend den in Abbildung 2.6 dargestellten Bifurkationsdiagrammen zu berechnen und somit Mehrdeutigkeiten festzustellen (LIN ET AL. 1987), Gl. (2.2).

$$\begin{aligned} 0 &= \mathbf{g}\left(\mathbf{x}, x_k\right) \\ x_k &= t\, x_{k1} + \left(1-t\right) x_{k0} \\ t &= \left[0,1\right] \end{aligned} \tag{2.2}$$

Zur Berechnung des Lösungsverlaufs an den Wendepunkten und zur Stabilitätsuntersuchung der Lösungszweige wurden verschiedene numerische Methoden entwickelt (LIN ET AL. 1987), (MANGOLD ET AL. 2000), (SINGH ET AL. 2005). Derartige Methoden sind jedoch nur selten in verfügbaren Simulationsprogrammen implementiert (beispielsweise in DIVA® (MANGOLD ET AL. 2000)), so dass Bifurkationsdiagramme auch durch eine größere Zahl einzelner stationärer Simulationen bestimmt werden. So benötigt (SNEESBY 1998) etwa 70 Lösungen zur Darstellung eines Bifurkationsdiagramms mit Mehrdeutigkeitsbereich, wobei die Startwerte darüber entscheiden, in welche Lösung die Rechnung konvergiert (HAUAN ET AL. 1995). (SCENNA UND BENZ 2003) verwenden ein dynamisches Modell in HYSYS® um durch Simulationen unterschiedlicher Anfahrstrategien Punkte auf beiden Lösungsästen bei der RD zur Ethylenglykol-Herstellung zu bestimmen. Ausgehend von diesen Punkten werden durch Auslenkung des Eingangsparameters (Heizleistung) dynamisch weitere Punkte auf dem jeweils gleichen Ast berechnet. In der vorliegenden Arbeit werden die genannten Ansätze kombiniert, indem einzelne Punkte auf den unterschiedlichen Lösungsästen über dynamische Simulationen des Anfahrvorgangs berechnet werden und der Verlauf der Äste anschließend durch eine Homotopie-Fortsetzung nach Gl. (2.2) bestimmt wird. Die Umsetzung dieses Ansatzes in dem verwendeten Simulationsprogramm gPROMS® ist in Anhang 7.7 erläutert.

2.4. Regelung von RD-Kolonnen

Ein Großteil der zur Regelung von RD-Kolonnen veröffentlichten Arbeiten befasst sich mit dem Entwurf von Regelungsstrukturen für spezielle Anwendungsfälle (MONROY-LOPERENA ET AL. 2000), (AL-ARFAJ UND LUYBEN 2002A), (AL-ARFAJ UND LUYBEN 2002B), (TIAN ET AL. 2003), (ZENG ET AL. 2006), (HUANG UND WANG 2007). Allgemeinere Untersuchungen und Richtlinien wurden beispielsweise von (SNEESBY ET AL. 1997), (AL-ARFAJ UND LUYBEN 2002), (HUNG ET AL. 2006) veröffentlicht.

Bei der Reaktivrektifikation können im Gegensatz zu einer Hintereinanderschaltung von Reaktor und Rektifikation die Reaktionstemperatur und die Kolonnentemperatur nicht unabhängig voneinander eingestellt werden. Der Freiheitsgrad ist somit gegenüber dem sequentiellen Prozess reduziert und entspricht dem der konventionellen Rektifikation. Es ergibt

sich insgesamt für eine RD-Kolonne mit zwei Produktströmen ein Freiheitsgrad von 5 zuzüglich der Anzahl einstellbarer Feedströme (abhängig vom vorgelagerten Prozess). Wie auch bei der konventionellen Rektifikation müssen auf der untersten Regelungsebene die Level im Kondensator (bzw. in der Destillatvorlage) und im Verdampfer (bzw. im Kolonnensumpf) und der Kolonnendruck geregelt werden (KIENLE UND MARQUARDT 2003). Diese Aufgaben lassen sich üblicherweise leicht realisieren, wobei der Druck beispielsweise über die Kondensatorleistung und die Level über die jeweiligen Produktströme oder den Rücklauf (Kondensator) bzw. die Verdampferleistung (Sumpf) geregelt werden. Es stehen somit bei vorgegebenem Feed zwei Freiheitsgrade zur Verfügung, um die Einhaltung der eigentlichen Prozessziele durch Regelung zu gewährleisten. Generell gestaltet sich die Auswahl der Verknüpfung von Regel- und Stellgrößen analog zur nicht-reaktiven Rektifikation durch Bewertung von Sensitivitäten, Zeitkonstanten und Verkopplungen. Die bekannten Methoden wie die RGA werden erfolgreich eingesetzt (HUNG ET AL. 2006), (SNEESBY ET AL. 1999), (LAI ET AL. 2007). Im Fall einer RD-Kolonne, welche die Funktionalitäten eines Reaktionsschritts und eines Trennschritts vereint, ergeben sich die Prozessziele aus beiden Teiloperationen. Somit muss ein Regelungskonzept garantieren, dass sowohl der vorgegebene Umsatz (Reaktion) als auch die spezifizierten Produktreinheiten (Stofftrennung) eingehalten werden (SNEESBY ET AL. 1997). Das Maximum einer Produktreinheit muss hierbei nicht mit dem Maximum des Umsatzes übereinstimmen, wie (SNEESBY ET AL. 1999) für die ETBE-Synthese zeigen. Sie entwickeln mit Hilfe der dynamischen Simulation einen Softsensor, um aus den Messwerten mehrerer Temperaturen in der Kolonne den nicht direkt messbaren Umsatz zu bestimmen.

Bei vielen RD-Prozessen werden die Reaktanden getrennt im stöchiometrischen Verhältnis in die Kolonne geführt. Um in diesem Fall eine Anreicherung eines der Edukte in der Kolonne zu verhindern, muss eine entsprechende Regelung vorgesehen werden (HUNG ET AL. 2006). (AL-ARFAJ UND LUYBEN 2002A) betonen, dass eine reine Verhältnisregelung der Feedströme aufgrund der bei der Durchflussmessung auftretenden Ungenauigkeiten zu diesem Zweck nicht ausreicht, sondern die Rückführung eines nachgelagerten Messwertes zwingend erforderlich ist. Dies wird am Beispiel eines Prozesses zur Herstellung von Ethylenglykol gezeigt, bei dem der Level der Destillatvorlage als Maß für die Anreichung einer Komponente verwendet werden kann. (HUNG ET AL. 2006) verwenden zu diesem Zweck eine Kaskadenregelung, bei der die Regelung einer Temperatur in der Kolonne der Feedverhältnisregelung überlagert ist. Für eine bessere Regelbarkeit schlagen (ZENG ET AL. 2006) für die Veresterung von Butanol und Acrylsäure vor, die RD-Kolonne nicht im exakten stöchiometrischen Verhältnis zu betreiben, sondern eine Komponente im Überschuss zu fahren. Auch (AL-ARFAJ UND LUYBEN 2002)

nennen diese Möglichkeit, weisen aber auf die höheren Kosten hin, die sich durch eine dann notwendige Aufreinigung eines Produktstroms ergeben.

Da die Online-Messung von Konzentrationen meist sehr aufwändig ist und große Totzeiten beinhaltet, werden als Ersatz üblicherweise Temperaturen gemessen, aus denen die eigentliche Regelgröße berechnet werden kann (*inferential control*). Bei der Auswahl der Messstelle muss neben den Sensitivitäten gerade bei der Reaktivrektifikation berücksichtigt werden, dass der Zusammenhang zwischen Temperatur und Zusammensetzung nicht immer eindeutig ist (SNEESBY ET AL. 1997). Bei Auftreten von Eingangsmehrdeutigkeiten kann eine schlechte Wahl der Messstelle dazu führen, dass zwar die gemessene Temperatur nach einer Störung wieder den Sollwert erreicht, nicht jedoch die eigentlich zu regelnde Konzentration, wie (KIENLE UND MARQUARDT 2003) am Beispiel der Methylacetatsynthese zeigen. In dem betrachteten Fall lässt sich dieses Problem durch Hinzufügen einer weiteren Messstelle lösen.

Am Beispiel der ETBE-Synthese, bei der der Zusammenhang zwischen der Heizleistung einerseits und der Sumpftemperatur, der Produktreinheit oder dem Umsatz andererseits nicht eindeutig ist, zeigen (SNEESBY ET AL. 1998A) weitere Auswirkungen von Eingangsmehrdeutigkeiten auf die Regelbarkeit einer Anlage. Aufgrund des kleinen Bereichs, in dem Umsatz und Produktreinheit gleichzeitig die geforderten Spezifikationen einhalten, werden besonders hohe Anforderungen an die Regelung gestellt. Um die Sumpftemperatur direkt als Regelgröße verwenden zu können, müsste die Reglerverstärkung sowohl positive als auch negative Werte annehmen. Alternativ wird die Verwendung einer Temperatur im Abtriebsteil vorgeschlagen.

Beim Auftreten von Ausgangsmehrdeutigkeiten besteht eine wichtige Aufgabe der Regelung darin, bei einer Störung einen Übergang in einen unerwünschten Arbeitspunkt zu verhindern (SNEESBY ET AL. 1998A). Wenn sich die stationären Lösungen wie bei der MTBE-Synthese deutlich in den Regelgrößen (z.B. Temperaturen in der Kolonne) unterscheiden, so reicht eine mäßig exakte Regelung aus, um dieses Ziel zu erreichen (SNEESBY ET AL. 1998B). (SINGH ET AL. 2005), (MONROY-LOPERENA ET AL. 2000) und (ZENG ET AL. 2006) entwickeln Regelungsstrategien für verschiedene Beispielprozesse mit MSS durch Analyse der Bifurkationsdiagramme. Durch geeignete Wahl der Stellgrößen lässt sich das Auftreten von Ausgangsmehrdeutigkeiten vermeiden (bspw. Verwendung des Rücklaufverhältnisses anstelle des Rücklaufstroms) (SNEESBY ET AL. 1998B), (SINGH ET AL. 2005).

2.5. Anfahren von Rektifikationskolonnen

Das Anfahren von Rektifikationskolonnen stellt den Übergang vom kalten und leeren Zustand in den gewünschten Betriebspunkt dar. Da die Produkte während des Anfahrens nicht den Spezifikationen genügen, werden Strategien benötigt, um ein zeitoptimales Anfahren zu gewährleisten und die Raum-Zeit-Ausbeute des Prozesses zu maximieren. Unter konventionellem Anfahren wird verstanden, dass die Stellgrößen (wie Rücklaufverhältnis, Heizleistung und Feedströme) bereits während des Anfahrens die konstanten Werte des Arbeitspunktes annehmen. Für die nicht-reaktive Rektifikation werden in der Literatur Alternativen wie das Anfahren mit totalem Rücklauf (KISTER 1999), mit totaler Destillatabnahme, d.h. ohne Rücklauf während des Anfahrens, (FLENDER 1999), (KRUSE 1995) oder modifizierte Strategien mit erhöhten Stellgrößen (LÖWE 2001) vorgeschlagen. Allen Strategien, welche mit geänderten Stellgrößen während des Anfahrvorgangs arbeiten, ist gemein, dass ein oder mehrere geeignete Umschaltzeitpunkte ermittelt werden müssen, um eine maximale Reduktion der Anfahrzeit zu erzielen. (YASUOKA ET AL. 1987) definieren hierzu die MX- und MT-Funktionen nach Gln. (2.3) und (2.4) als Summe über alle Stufen *j* der absoluten Differenzen zwischen den aktuellen Konzentrationen bzw. Temperaturen und den entsprechenden Werte am stationären Arbeitspunkt.

$$MX = \sum_{j}^{NS} \left| x_{i,j} - x_{i,j}^{set} \right| \tag{2.3}$$

$$MT = \sum_{j}^{NS} \left| T_j - T_j^{set} \right| \tag{2.4}$$

In Abbildung 2.7 ist ein typischer Verlauf dieser Funktionen während des konventionellen Anfahrens entsprechend den Einstellungen am Arbeitspunkt dargestellt (durchgezogene Linie). Wird die Kolonne mit geänderten Stellgrößen (bspw. höhere Heizleistung, anderes Rücklaufverhältnis) angefahren, so kann sich ohne weitere Umschaltung zu den eigentlichen Sollwerten ein Verlauf ergeben, der ein Minimum aufweist und schließlich einen konstanten Wert annimmt, da der eigentlich betrachtete Arbeitspunkt nicht erreicht wird (gestrichelte Linie). Durch Festlegung einer Schranke ε, welche dauerhaft unterschritten werden muss, kann über die MX- oder MT-Funktion definiert werden, wann der stationäre Zustand erreicht ist. Im Diagramm ergeben sich somit die Anfahrzeiten t_{konv} (konventionell) und t_{opt} (mit Umschaltung).

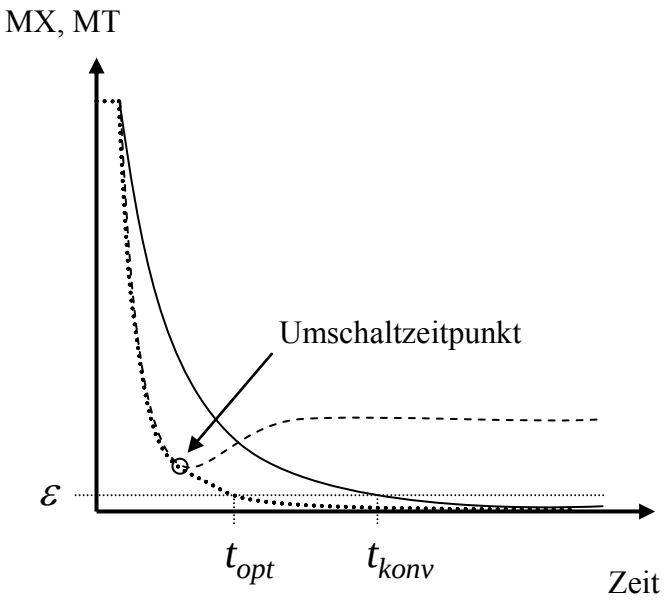

Abbildung 2.7: Wahl des Umschaltpunktes über die MX-Funktion. Konventionelles Anfahren (Anfahrzeit t_{konv}): durchgezogene Linie; Anfahren mit geänderten Stellgrößen, ohne Umschaltung: gestrichelte Linie; optimiertes Anfahren mit Umschaltung (Anfahrzeit t_{opt}): gepunktete Linie. Schranke für stationären Zustand ε.

(YASUOKA ET AL. 1987) zeigen am Beispiel zweier nicht-reaktiver Rektifikationsprozesse, dass eine Umschaltung von totalem auf den endlichen Rücklauf des Arbeitspunktes zum Zeitpunkt des Minimums der MT-Funktion eine minimale Anfahrzeit gewährleistet[9], in Abbildung 2.7 dargestellt als gepunktete Linie. (KRUSE 1995) wendet dieses Kriterium erfolgreich für die Umschaltung von totaler Destillatabnahme auf das stationäre Rücklaufverhältnis an und erzielt bis zu 75% Zeiteinsparungen bei einem Rektifikationsprozess in einer Packungskolonne. (FLENDER 1999) weist die Gültigkeit dieses Ansatzes analytisch anhand eines Modells einer Einstufenkolonne und eines stark vereinfachten Modells einer Mehrstufenkolonne nach. Die Strategie wird sowohl für Anfahrvorgänge als auch für Produktwechselvorgänge erfolgreich angewendet. Alternativ zu diesem einfachen Algorithmus werden in der Literatur auch mathematische Optimierungsverfahren verwendet, um mehrere Umschaltzeitpunkte und somit optimale Stellgrößentrajektorien für das Anfahren von Rektifikationskolonnen zu bestimmen (WOZNY UND LI 2004), (LÓPEZ-NEGRETE UND TLACUAHUAC 2007). Sowohl deterministische Optimierungsverfahren (SQP, (FLENDER 1999)) als auch stochastische (*simulated annealing*, (LI ET AL. 2000)) werden zur Berechnung der optimalen Werte von Rücklaufverhältnis und Heizleistung eingesetzt. (LI ET AL. 1998) wenden das SQP Verfahren für einen Semi-Batch-Reaktor mit aufgesetzter Rektifikationskolonne an, um eine minimale Batchzeit durch optimierte Rücklauf- und Feedstromtrajektorien zu erzielen. Sämtliche genannten Arbeiten

[9] Es wird hierbei nur eine einzelne Umschaltung betrachtet.

setzen die Optimierung erst ab dem Zeitpunkt an, an dem die Kolonne bereits aufgeheizt ist und sich thermodynamisches Gleichgewicht auf allen Stufen ausgebildet hat.

(TRAN 2005) hat die nicht-reaktive Dreiphasenrektifikation in einer Bodenkolonne mit einem Dekanter untersucht. Er konnte in experimentellen Untersuchungen und Simulationsstudien zeigen, dass die Anfahrzeit stark von der Zusammensetzung der anfangs im Dekanter vorgelegten Flüssigkeit abhängt. Überraschenderweise führte beim untersuchten System Ethanol/ Wasser/ Cyclohexan die Vorlage von Ethanol (Sumpfprodukt) im Dekanter zu einer Reduktion der Anfahrzeit um etwa 60%. Die Vorlage einer zweiphasigen Mischung mit einer Zusammensetzung in der Nähe des stationären Wertes hingegen verlängerte die Anfahrzeit. Eine physikalische Erklärung konnte hierfür nicht gefunden werden. Eine Ursache könnte die Existenz eines Mehrdeutigkeitsgebietes um den betrachteten Arbeitspunkt darstellen.

Die Kopplung von Reaktion und Rektifikation erhöht zusätzlich die Komplexität der Prozessdynamik, so dass für das Anfahren von RD Kolonnen spezielle Strategien benötigt werden. Anfahren mit totalem Rücklauf, welcher meist einen hohen Anteil leichtsiedendes Produkt enthält, kann das Reaktionsgleichgewicht negativ beeinflussen (LI ET AL. 1998), bei temperaturempfindlichen Stoffen birgt die erhöhte Verweilzeit das Risiko eine Schädigung der Produkte. (REEPMEYER ET AL. 2004) untersuchen das Anfahren der homogen katalysierten Reaktivrektifikation in Bodenkolonnen. Die von der nicht-reaktiven Rektifikationen bekannten Stellgrößenänderungen (Heizleistung, Rücklaufverhältnis) zeigen hier nur ein sehr geringes Potential zur Reduktion der Anfahrzeit, teilweise ergeben sich beim Anfahren mit totalem Rücklauf oder totaler Destillatabnahme sogar längere Anfahrzeiten. Durch anfängliche Vorlage von Produkt mit unterschiedlicher Zusammensetzung auf den Kolonnenböden hingegen kann in Simulationsstudien die Anfahrzeit gegenüber der konventionellen Strategie deutlich reduziert werden. Die direkte Übertragbarkeit der zeitoptimalen Anfahrstrategien für Bodenkolonnen (REEPMEYER 2004) auf Packungskolonnen kann aufgrund der unterschiedlichen Hydrodynamik nicht vorausgesetzt werden. (WU ET AL. 2006) bestimmen die Anfahrzeit der Ethylacetatsynthese in einer reaktiven Bodenkolonne in Abhängigkeit des Flüssigkeitsinhalts im Kondensator, wobei dieser nicht als Betriebs- sondern als Designgröße betrachtet wird. Es wird ein deutlicher Zusammenhang ermittelt, jedoch ist nicht klar, inwieweit der Einfluss weiterer Parameter wie des Verdampfervolumens bei den Untersuchungen ausgeschlossen werden kann.

Eine entscheidende Rolle spielt die Anfahrstrategie bei Prozessen, welche mehrere stationäre Zustände (siehe Kapitel 2.3) aufweisen, um den gewünschten Betriebspunkt zu erreichen, wie

(SCENNA ET AL. 2004) und (SCENNA ET AL. 2005) am Beispiel der Trennung homogener azeotroper Gemische zeigen. Für verschiedene RD-Prozesse zeigen (SCENNA ET AL. 1998) und (SCENNA UND BENZ 2003) den großen Einfluss einer anfänglichen Kolonnenbefüllung und der Stellgrößentrajektorien auf die Einstellung unterschiedlicher Betriebspunkte im Mehrdeutigkeitsbereich. Auch (MOHL 2002) zeigt für den TAME-Prozess, dass bei unterschiedlicher Produktvorlage im Kolonnensumpf unterschiedliche stationäre Punkte angefahren werden können. (MONROY-LOPERENA UND ALVAREZ-RAMIREZ 1999) untersuchen MSS bei einem RD-Prozess zur Herstellung von Ethylenglykol und verwenden ein Bifurkationsdiagramm zur Entwicklung einer geeigneten Anfahrstrategie. (SVANDOVÁ ET AL. 2006) zeigen am vereinfachten Beispiel der MTBE-Synthese in einer Einstufenkolonne (CSTR mit Verdampfer und Kondensator) die Rolle einer geeigneten Anfahrstrategie für das Erreichen des gewünschten Betriebspunkts.

Die dargestellten Arbeiten zeigen die Bedeutung der Entwicklung von Anfahrstrategien zum Erreichen des gewählten Arbeitspunktes und zur Reduktion der Anfahrzeit. Die Übersicht macht jedoch auch deutlich, dass bisher nur für eine bestimmte Prozesskonfiguration (homogen katalysiert, Bodenkolonne) entsprechende Strategien entwickelt wurden. Für die wirtschaftlich relevantere heterogen katalysierte RD wurden bisher keine Untersuchungen hinsichtlich des Anfahrens durchgeführt, ebenso fehlen entsprechende Arbeiten zur dreiphasigen RD.

2.6. Modellierungsansätze

Zur Berechnung von Reaktivrektifikationsprozessen, wie auch allgemein von Rektifikationsprozessen, werden unterschiedliche Modellierungsansätze eingesetzt. Eine ausführliche Übersicht über die in der Literatur verwendeten Modelle zur Beschreibung der Reaktivrektifikation findet sich bei (TAYLOR UND KRISHNA 2003). Allen Modellen ist gemein, dass die Kolonne zur Berechnung von Konzentrations- und Temperaturprofilen in Stufen unterteilt wird. Die Kernannahme der klassischen Gleichgewichtsstufenmodelle (EQ-Modelle) besteht darin, dass in jeder Stufe ein thermodynamisches und mechanisches Gleichgewicht zwischen der Dampf- und der Flüssigkeitsphase angenommen wird, und diese somit gemeinsam bilanziert werden können (Abbildung 2.8 links). Beim Stoffübergangsmodell (NEQ-Modell) hingegen wird thermodynamisches Gleichgewicht nur direkt an der Phasengrenze vorausgesetzt. Dampf und Flüssigkeit werden getrennt bilanziert, so dass zusätzlich der Stoffübergang zwischen den Phasen betrachtet werden muss (Abbildung 2.8 rechts).

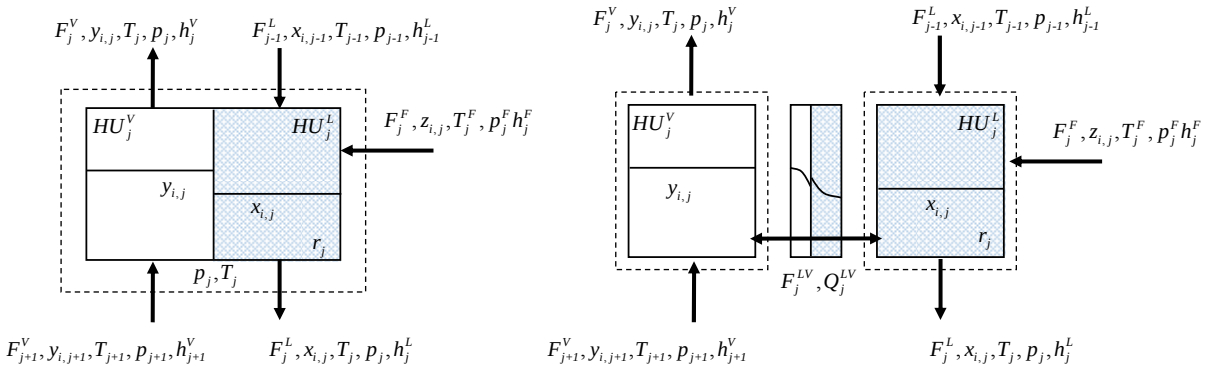

Abbildung 2.8: Schematische Darstellung einer Gleichgewichtsstufe (links) und einer Stoffübergangs- oder Ungleichgewichtsstufe (rechts).

Im Folgenden werden Gleichgewichts- und Stoffübergangsmodelle erläutert und Ansätze zur Modellierung der Reaktion und der Dreiphasigkeit diskutiert. Modelle zur Beschreibung des Anfahrvorgangs werden vorgestellt. In einer Übersicht werden die unterschiedlichen Modellierungsansätze in der Literatur verglichen und bewertet, woraus sich abschließend die Auswahl des in den weiteren Untersuchungen verwendeten Modellierungsansatzes und die Motivation der eigenen Weiterentwicklungen ergeben.

2.6.1. Gleichgewichtsstufenmodell

Gleichgewichtsstufenmodelle sind deutlich einfacher aufgebaut als Stoffübergangsmodelle. Die betrachtete Kolonne wird in Trennstufen unterteilt, welche einzeln modelliert werden. Im Falle einer Bodenkolonne entsprechen diese Trennstufen den Kolonnenböden und werden daher auch als theoretische Böden bezeichnet, bei Packungskolonnen stellen die Stufen Abschnitte der Packung dar. Die Anzahl der modellierten Trennstufen ergibt sich bei Bodenkolonnen somit aus der Anzahl der realen Böden in der Kolonne, bei Packungskolonnen wird die Aufteilung entsprechend des HETP-Wertes (*Heigth Equivalent to a Theoretical Plate*) durchgeführt. Dieser wird experimentell für Testsysteme und unterschiedliche fluiddynamische Parameter bestimmt und kann üblicherweise Herstellerangaben entnommen werden. Für jede Trennstufe werden, wie in Kapitel 3.1.1 detailliert beschrieben wird, die so genannten MESH-Gleichungen (Stoffmengen- und Energiebilanzen, Gleichgewichts- und Summenziehungen) und der Reaktionsansatz aufgestellt. Hierbei wird angenommen, dass Dampf und Flüssigkeit jeweils ideal durchmischt sind. Bei dynamischer Modellierung werden zusätzlich Hydrodynamik-Beziehungen für Holdup und Druckverlust verwendet. Die in der realen Anlage von der Gleichgewichtsannahme auftretenden Abweichungen werden bei Bodenkolonnen durch Einführung von Bodenwirkungsgraden beschrieben, bei Packungskolonnen sind sie bereits im

HETP-Wert erfasst[10]. Aus den genannten Annahmen ergeben sich sowohl die größten Vorteile dieses Modellansatzes als auch die entscheidenden Kritikpunkte. Einerseits lassen sich die Trennstufen so über ein vergleichsweise einfaches Gleichungssystem beschreiben, wodurch das Modell auch für Optimierungsrechnungen und komplexe dynamische Untersuchungen gut geeignet ist. Eine Anpassung des Modells an experimentelle Daten ist häufig über einen einzelnen Parameter, den Wirkungsgrad, möglich. Andererseits ist die prädiktive Abschätzung des Wirkungsgrades sehr schwierig, da dieser theoretisch weder über die Kolonnenhöhe, noch für die einzelnen Komponenten des betrachteten Stoffgemischs konstante Werte besitzt; in Mehrstoffsystemen sind selbst Werte kleiner null und größer als eins möglich (TAYLOR UND KRISHNA 1993).

2.6.2. Stoffübergangsmodell

Ebenso wie beim Gleichgewichtsstufenmodell wird auch beim Stoffübergangsmodell die Kolonne axial unterteil. Für die sich ergebenden Ungleichgewichtsstufen wird jedoch nicht mehr das Erreichen des Phasengleichgewichts angenommen, vielmehr werden beide Phasen einzeln bilanziert und der Stoff- und Wärmeübergang zwischen den Phasen explizit modelliert. Einzig direkt an der Phasengrenze wird die Gleichgewichtsbeziehung aufgestellt, da der hier auftretende Stoffübergangswiderstand als vernachlässigbar klein angenommen werden kann (KRAUME 2004). Eine ausführliche Beschreibung dieses Modellierungsansatzes für die nicht-reaktive Rektifikation findet sich bei (TAYLOR UND KRISHNA 1993). In Anlehnung an die im Gleichgewichtsstufenmodell aufgestellten MESH-Gleichungen werden die wichtigsten Gleichungen des Stoffübergangsmodells als MERQ-Gleichungen (Stoffmengen- und Energiebilanzen, Stoff- und Energietransportgleichungen, Gleichgewichtsbeziehungen) bezeichnet. Hinzu kommen wiederum der Reaktionsansatz und bei dynamischer Betrachtung die Hydrodynamikmodelle. Der Mehrkomponentenstofftransport wird über den Maxwell-Stefan-Ansatz beschrieben (KRISHNA UND WESSELINGH 1997). Die hierzu benötigten Matrizen der Stoffübergangskoeffizienten des Mehrstoffsystems werden in einer häufig angesetzten Methode nach (KRISHNA UND STANDART 1976) durch Verwendung des Film-Modells auf die binären Stoffübergangskoeffizienten zurückgeführt. Zu deren Berechnung wurden verschiedene halb-empirische Ansätze veröffentlicht, welche neben den Diffusionskoeffizienten und weiteren Stoffeigenschaften vor allem die hydrodynamischen Verhältnisse in der Kolonne berücksichtigen (BILLET UND SCHULTES 1999), (ROCHA ET AL. 1996). Diese

[10] Beide werden im Folgenden zusammenfassend als Wirkungsgrade bezeichnet.

Veröffentlichungen enthalten ebenfalls Ansätze zur Bestimmung der zusätzlich benötigten Phasengrenzfläche. Der Verzicht auf Wirkungsgrade beim Stoffübergangsmodell führt somit einerseits zu einer exakteren Beschreibung des Mehrkomponenten-Stofftransports und der Kopplung zwischen Stofftransport und Hydrodynamik, andererseits muss diese höhere Genauigkeit durch ein deutlich komplexeres Simulationsmodell erkauft werden. Die Berechnung der Phasengrenzflächen und der binären Stoffübergangskoeffizienten über halb-empirische Gleichungen erfordert die Kenntnis diverser Modellparameter, welche von den verwendeten Kolonneneinbauten abhängen und teilweise an experimentelle Daten angepasst werden müssen. Zusätzliche Stoffeigenschaften wie die Diffusionskoeffizienten, deren Berechnung nach Modellen erfolgt, die beispielsweise in (POLING ET AL. 2000) aufgeführt sind, werden benötigt. Da diese zusätzlichen Modellgleichungen und die Daten für die Modellparameter fehlerbehaftet sind, ergibt sich eine Vielzahl zusätzlicher Unsicherheiten im Modell. Im vorgestellten Stoffübergangsmodell wird weiterhin von einer idealen Durchmischung der Kernphasen ausgegangen. Zur Überwindung dieser Annahme und zur Berücksichtigung von Effekten wie Randgängigkeit in Packungen und Ausbildung von bevorzugten Strömungsrichtungen auf Kolonnenböden wurde ein so genanntes Zellenmodell entwickelt, welches die Ungleichgewichtsstufe axial und radial weiter in Bilanzräume unterteilt (HIGLER ET AL. 1999A).

2.6.3. Modellierung der Reaktion

Bei der Modellierung der Reaktivrektifikation werden im Vergleich zu nicht-reaktiven Prozessen zusätzliche Ansätze zur Beschreibung der Reaktion benötigt, welche als Quellterm in den Stoffbilanzen der MESH- bzw. MERQ-Gleichungen auftritt. Die Modellierung der Reaktion (d.h. die Berechnung der Reaktionsraten) kann entweder unter Annahme einer sofortigen Einstellung des chemischen Gleichgewichts über die Gleichgewichtskonstante oder durch Berücksichtigung der Reaktionskinetik erfolgen. Die Annahme chemischen Gleichgewichts ist nur für sehr schnelle Reaktionen zulässig und wird vor allem im Rahmen von Machbarkeitsstudien getroffen, weniger hingegen in der vollständigen Prozesssimulation. (BOCK 1999) zeigt am Beispiel der relativ langsamen Veresterung von Ethanol und Essigsäure die Grenzen dieses Ansatzes auch bei der Verwendung in Shortcut-Methoden. Vorteil des Gleichgewichtsansatzes ist die Tatsache, dass die Gleichgewichtskonstante bei 25°C direkt aus den Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien berechenbar ist, die Temperaturabhängigkeit wird durch die van't Hoff-Gleichung beschrieben. Ein kinetischer Ansatz hingegen muss an aufwändige experimentelle Messungen angepasst werden.

Kinetische Ansätze haben die in den Gln. (2.5) angegebene allgemeine Form. Die Reaktionsrate r, welche die auf den stöchiometrischen Koeffizienten bezogene Stoffmengenänderung einer Komponente aufgrund der Reaktion angibt[11], ist bei heterogener Katalyse (2.5a) abhängig von der Geschwindigkeitskonstante k, den Aktivitäten a_i und der Katalysatormasse m_{cat}. Anstelle einer thermodynamisch konsistenten Verwendung der Aktivitäten wird die Reaktionsrate vor allem für homogene Reaktionen (2.5b) häufig auf Basis molarer Konzentrationen oder auf Basis von Molenbrüchen bestimmt. Die Abhängigkeit von der Menge an eingesetztem Katalysator wird bei homogenen Reaktionen nicht direkt über die Masse sondern über das Reaktionsvolumen, welches bei konstanter Katalysatorkonzentration wiederum proportional zur Katalysatormenge ist, berücksichtigt. Teilweise wird die Katalysatorkonzentration nicht explizit in der Gleichung aufgeführt, in diesem Fall ist die Beziehung nur für eine konstante Konzentration gültig.

$$r_{het} = \frac{1}{\nu_i}\left(\frac{dHU_i^L}{dt}\right)_{Reaktion} = r\left(k\left(T\right), a_i, m_{cat}\right) \tag{2.5a}$$

$$r_{hom} = \frac{1}{\nu_i}\left(\frac{dHU_i^L}{dt}\right)_{Reaktion} = r\left(k\left(T\right), c_i, c_{cat}, HU^L\right) \tag{2.5b}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k wird mit dem Arrhenius-Ansatz nach Gl. (2.6) beschrieben. Werte für die Geschwindigkeitskonstante bei Referenztemperatur k_0 und für die Aktivierungsenergie E_A werden durch Anpassung an experimentelle Daten ermittelt.

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \tag{2.6}$$

Das Verhältnis aus einer charakteristischen Verweilzeit in einer RD-Kolonne und einer charakteristischen Reaktionszeit wird mithilfe der Damköhler-Zahl beschrieben. Unterschiedliche Definitionen werden in der Literatur angegeben, im Folgenden wird entsprechend (CHEN ET AL. 2000) die Damköhler-Zahl für den homogenen Fall nach Gl. (2.7) bestimmt und für den heterogenen Fall entsprechend (CHIPLUNKAR ET AL. 2005) nach Gl. (2.8). Die Geschwindigkeitskonstante für die Hinreaktion $k_{1,0}$ wird jeweils bei der Siedetemperatur

[11] In der Literatur wird die Reaktionsrate üblicherweise auf ein Reaktionsvolumen (homogen) oder die Katalysatormasse (heterogen) bezogen (BAERNS ET AL. 2006), (PÖPKEN 2001). In dieser Arbeit wird die Definition nach Gl. (2.5) verwendet, um bei allen Katalyseformen die gleiche Einheit für die Reaktionsrate zu erhalten, wodurch die später aufgeführten Bilanzgleichungen allgemeiner dargestellt werden können.

des Leichtsieders im System berechnet. HU_T ist der Gesamtholdup an Flüssigkeit auf allen reaktiven Stufen, $m_{cat,T}$ die gesamte in die Kolonne eingebrachte Katalysatormasse und F_T^F die Summe der in die Kolonne eintretenden Feedströme. Die oben erläuterten Abhängigkeiten der Reaktionsrate von der Katalysatormasse im heterogenen Fall und von dem Reaktionsvolumen (und somit auch wieder von der Katalysatormenge) im homogenen Fall werden von den Ansätzen für die Damköhler-Zahl wiedergegeben.

$$Da_{hom} = \frac{HU_T / F_T^F}{1 / k_{1,0}(c_{cat})} = \frac{HU_T k_{1,0}(c_{cat})}{F_T^F}, \quad [Da_{hom}] = \frac{mol \cdot s^{-1}}{mol \cdot s^{-1}} \tag{2.7}$$

$$Da_{het} = \frac{HU_T / F_T^F}{HU_T / m_{cat,T} k_{1,0}} = \frac{m_{cat,T} k_{1,0}}{F_T^F}, \quad [Da_{het}] = \frac{kg \cdot mol \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}}{mol \cdot s^{-1}} \tag{2.8}$$

Wird Gl. (2.5a) zur Beschreibung einer heterogen katalysierten Reaktion unter der Annahme verwendet, dass der Katalysator ohne Stofftransportwiderstände und nicht-selektiv mit dem gesamten Reaktionsvolumen in Kontakt steht, so spricht man von einem pseudo-homogenen Ansatz. Eine detailliertere Beschreibung der Kinetik mit Berücksichtigung des selektiven Quellverhaltens von Ionenaustauschern ist mit adsorptions-basierten Modellen möglich, bei denen in Gl. (2.5a) eine zusätzliche Abhängigkeit von der Adsorptionskostante auftritt. Entsprechende Modelle wurden beispielsweise von (SONG ET AL. 1998) und (PÖPKEN ET AL. 2000) für die Methylacetatsynthese entwickelt (siehe Kapitel 4.1.1). Letztere stellen eine deutlich bessere Übereinstimmung des adsorptions-basierten als des pseudo-homogenen Ansatzes mit den eigenen experimentellen Daten fest. Experimente zur Anpassung der reaktionskinetischen Parameter werden üblicherweise in Rührkesselreaktoren durchgeführt. (GÖTZE 1998) untersucht die Übertragbarkeit einer entsprechend ermittelten pseudo-homogenen Kinetik für die Methylacetatsynthese auf Laborversuche mit einem Rieselbettreaktor, welcher mit Katapak®-S Laborpackung bestückt ist und die hydrodynamischen Verhältnisse in einer RD-Kolonne besser repräsentiert. Eine deutliche Abweichung zwischen den berechneten und experimentell bestimmten Umsätzen von bis zu 50% werden auf die deutlich höheren Katalysatorkonzentrationen im Rieselbettreaktor gegenüber dem Rührkesselreaktor zurückgeführt. Zur Anpassung der Ergebnisse wird ein Korrekturfaktor für die Katalysatormasse von 1,76 vorgeschlagen. (MORITZ 2002) folgt diesem

Vorgehen und erzielt durch Verwendung eines Korrekturfaktors von 1,67 für Katapak®-S eine gute Übereinstimmung zwischen Simulationsergebnissen und experimentellen Daten einer RD-Kolonne. Bei Verwendung einer adsorptions-basierten Kinetik hingegen können (PÖPKEN ET AL. 2001) ihre Simulationsergebnisse erfolgreich mit experimentellen RD-Daten validieren, ohne die zuvor in (PÖPKEN ET AL. 2000) in einem Rührkesselreaktor ermittelte Kinetik anzupassen. In vielen weiteren Veröffentlichungen wird die direkte Übertragbarkeit der Kinetik bestätigt (MOHL ET AL. 1999), (SINGH ET AL. 2005), (STEINIGEWEG UND GMEHLING 2002), (BREHELIN ET AL. 2007). Die kinetischen Messungen sollten hierbei in einem Parameterbereich (Temperatur, Zusammensetzung, Katalysatormenge) durchgeführt werden, welcher den Betrieb in der RD-Kolonne möglichst gut abdeckt.

Zur genaueren Beschreibung des Stofftransportes an den Katalysator bei der heterogenen Katalyse wurden so genannte heterogene NEQ-Modelle entwickelt, bei denen neben dem Stofftransport zwischen Dampf und Flüssigkeit auch der Transport zwischen Flüssigkeit und Katalysator berücksichtigt wird (NOERES ET AL. 2004). (HIGLER ET AL. 2000) modellieren zusätzlich die Diffusion innerhalb des porösen Katalysators und vergleichen die Simulationsergebnisse mit denen eines NEQ-Modells mit pseudo-homogener Kinetik. Bei der MTBE-Synthese haben die zusätzlich berücksichtigten Stofftransportwiderstände einen großen Einfluss auf das berechnete Ergebnis, die TAME-Synthese hingegen ist nicht kinetisch kontrolliert, so dass die Unterschiede bei diesem Prozess vernachlässigbar sind. Bei sehr schnellen Reaktionen kann bei Verwendung eines NEQ-Modells die Berücksichtigung der Reaktion im Film genauere Simulationsergebnisse ermöglichen (ROUZINEAU ET AL. 2003), (KENIG ET AL. 2001). In diesem Fall muss der Film diskretisiert werden, da das Konzentrationsprofil hier nicht mehr linear ist.

2.6.4. Beschreibung der Dreiphasigkeit

Bei der Trennung azeotroper Gemische durch die so genannte Azeotroprektifikation wird durch Verwendung eines Zusatzstoffes meist ein Heteroazeotrop gebildet, welches über einen Dekanter mechanisch getrennt werden kann (SATTLER 1995). Zur Beschreibung derartiger dreiphasiger Rektifikationsprozesse werden sowohl Gleichgewichtsstufen- als auch Stoffübergangsmodelle verwendet, ein Überblick findet sich für Packungskolonnen in (REPKE UND WOZNY 2004) und für Bodenkolonnen in (HIGLER ET AL. 2004). Wie in Kapitel 2.2.3 erläutert, kommt es auch bei diversen Reaktivrektifikationsprozessen zur Bildung zweier flüssiger Phasen. In vielen Fällen ist die Beschreibung des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts im

Dekanter ausreichend, da es nur nach Unterkühlung des Kondensats zum Phasenzerfall kommt. (PÖPKEN 2001) untersucht die Veresterung von Isopropanol und Essigsäure in einer Laborkolonne mit getrennten Feedzuläufen und einem Dekanter und stellt fest, dass es nur oberhalb des Essigsäurefeeds (oberer Feed) zum Phasenzerfall kommt. Die Abweichungen zwischen den mit Aspen RADFRAC bestimmten Simulationsergebnissen mit und ohne Berücksichtigung der Mischungslücke in der Kolonne sind sehr gering (<1mol%). (KHALEDI UND BISHNOI 2006) stellen ein Simulationsmodell vor, welches die mögliche Bildung einer zweiten flüssigen Phase in der ganzen Kolonne berücksichtigt und untersuchen verschiedene RD-Prozesse. Bei den betrachteten Veresterungen (Synthese von Butylacetat und Hexylacetat) kommt es nur im Dekanter zum Phasenzerfall. Einzig bei der Herstellung von Cyclohexanol durch Hydratisierung von Cyclohexen wird ein Phasenzerfall in der gesamten Kolonne ermittelt, was mit der Analyse der Rückstandskurvendiagramme von (STEYER ET AL. 2002) für diesen Prozess übereinstimmt. Die Veresterung von Butanol und Essigsäure wird von (STEINIGEWEG UND GMEHLING 2002) und (SINGH ET AL. 2005A) ausführlich untersucht. Beide Gruppen können mit den verwenden Gleichgewichtsstufenmodellen ohne Berücksichtigung des Phasenzerfalls in der Kolonne eine gute Übereinstimmung mit ihren experimentellen Daten erreichen. Veröffentlichungen zur Stoffübergangsmodellierung der dreiphasigen Reaktivrektifikation sind nicht bekannt.

2.6.5. Anfahrmodellierung

Während des Anfahrens einer Rektifikationskolonne treten große Änderungen der hydraulischen Variablen (Übergang der Ströme und Holdups von null auf die stationären Werte) und der thermodynamischen Variablen (Übergang der Temperaturen von Umgebungstemperatur auf Siedetemperatur) auf (RUIZ ET AL. 1988). Da sämtliche vorgestellte Simulationsmodelle die Annahme enthalten, dass sich eine thermodynamisches Gleichgewicht zumindest an der Phasengrenze einstellt, können diese nicht zur Beschreibung des vom kalten und leeren Zustand ausgehenden Anfahrvorgang verwendet werden, sofern nur die im betrachteten Stoffsystem enthaltenen Komponenten im Modell berücksichtigt werden. Einzig bei zusätzlicher Modellierung der Luft bzw. eines Inertgases, welches zu Beginn die Kolonne ausfüllt und anschließend vom aufsteigenden Dampf verdrängt wird, kann weiterhin Phasengleichgewicht angenommen werden (REEPMEYER 2004). Ein gebräuchlicheres, diskontinuierliches Anfahrmodell wurde von (KRUSE 1995) entwickelt. Zur Beschreibung des Anfahrvorgangs einer Rektifikationskolonne werden ausgehend von einem vereinfachten Modell für die Auffüll- und Aufwärmphase, welches keine Gleichgewichtsbeziehung enthält,

Umschaltungen vorgenommen, um die weiteren Gleichungen in das Modell zu integrieren. Um dem Einfluss der sich ändernden hydrodynamischen Bedingungen in der Kolonne auf das Phasengleichgewicht Rechnung zu tragen, wird der Bodenwirkungsgrad während des Anfahrens empirisch bis zum stationären Wert erhöht. (FLENDER 1999) verwendet einen sehr ähnlichen Ansatz zur Beschreibung des Anfahrvorgangs einer nicht-reaktiven Packungskolonne, wobei er unter der Annahme, dass sich bereits während des Anfahrens aufgrund des wilden Rücklaufs bei Kondensation des aufsteigenden Dampfes an den kalten Einbauten ein Phasengleichgewicht einstellt, auf eine Anpassung des Wirkungsgrades verzichtet. Ein Vergleich mit experimentellen Daten zeigt die gute Qualität der Simulationsergebnisse. (REEPMEYER ET AL. 2002) erweitern das diskontinuierliche Anfahrmodell zur Beschreibung der Reaktivrektifikation in Bodenkolonnen und führen eine erfolgreiche experimentelle Validierung durch (REEPMEYER 2004). In weiteren Arbeiten, welche sich mit dem Anfahren von Reaktivrektifikationsprozessen beschäftigen, werden die Modelle nicht detailliert beschrieben, so dass beispielsweise nicht immer ersichtlich ist, ob der gesamte Anfahrvorgang beschrieben wird, oder ob von einer heißen, befüllten Kolonne ausgegangen wird (SCENNA ET AL. 1998), (SCENNA UND BENZ 2003). Weder RD-Prozesse in katalytischen Packungskolonnen, noch RD-Prozesse mit einem Dekanter wurden bisher hinsichtlich des Anfahrvorgangs untersucht oder mit Modellen beschrieben.

2.6.6. Vergleich der Modellansätze und Modellauswahl

Zur Bewertung der verschiedenen Modellansätze wurden in der Literatur sowohl Vergleiche zwischen unterschiedlichen Modellen als auch Vergleiche mit experimentellen Daten veröffentlicht. Selten umfassen Beiträge die gleichzeitige Validierung unterschiedlicher Modelle mit experimentellen Daten. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Synthese von Methylacetat in einer Packungskolonne zeigen (PÖPKEN ET AL. 2001) eine gute Übereinstimmung der mit einem EQ-Modell unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik berechneten stationären Profile mit experimentellen Daten. (MORITZ ET AL. 2002) vergleichen für das gleiche System ein EQ- und NEQ-Modell mit eigenen experimentellen Daten und stellen eine bessere Wiedergabe der Ergebnisse mit dem EQ-Modell fest. (NOERES ET AL. 2004) stellen für die Methylacetatsynthese in einer Semi-Batch-Kolonne ein NEQ-Modell vor, mit dem sich das dynamische Verhalten der Anlage gut beschreiben lässt. Zur Entwicklung von Regelungsstrukturen wird anschließend jedoch ein EQ-Modell verwendet, um den Rechenaufwand zu reduzieren und eine einfachere Linearisierung des Modells zu ermöglichen. Eine Gegenüberstellung der Simulationsergebnisse der beiden Modellansätze zeigt

vergleichbare dynamische Verläufe. Die von (NOERES ET AL. 2004) veröffentlichten dynamischen Daten wurden in einem ersten Schritt zur Validierung des eigenen dynamischen EQ-Modells verwendet (siehe Kapitel 3.3). (PENG ET AL. 2002) verwenden die experimentellen Daten von (PÖPKEN ET AL. 2001) zur vergleichenden Bewertung eines EQ- und eines NEQ-Modells (jeweils mit kinetischem Ansatz für die Reaktion) und finden in beiden Fällen eine gute Wiedergabe der experimentell ermittelten Profile. Auch für den ebenfalls betrachteten TAME-Prozess stimmen die Ergebnisse beider Modelle bei (PENG ET AL. 2002) gut überein, jedoch wird hier kein Vergleich mit experimentellen Daten durchgeführt. In einem weiteren Artikel vergleichen (PENG ET AL. 2003) auch das mit EQ- und NEQ-Modell beschriebene dynamische Verhalten des TAME-Prozesses. Die simulierten Verläufe sind qualitativ sehr ähnlich; da wiederum ein Vergleich mit experimentellen Daten fehlt, lassen sich die auftretenden Abweichungen nicht bewerten. (MOHL 2002) verwendet ein EQ-Modell mit pseudo-homogener Reaktionskinetik zur Untersuchung der Mehrdeutigkeiten des TAME-Prozesses. Die experimentell vermessenen mehrfachen Lösungen stimmen mit den Simulationsergebnissen qualitativ gut überein. Experimentelle Daten des Anfahrvorgangs eines RD-Prozesses finden sich nur bei (REEPMEYER 2004) für einen homogen katalysierten Prozess. Das verwendete diskontinuierliche Anfahrmodell kann die Ergebnisse gut wiedergeben. Eine Übersicht über diese und weitere Veröffentlichungen zur vergleichenden Bewertung von Modellierungsansätzen, auch hinsichtlich der Dreiphasigkeit, ist in Tabelle 2.1 dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass zur Beschreibung der in dieser Arbeit betrachteten Prozesse (Veresterungen und Veretherungen) sowohl EQ- als auch NEQ-Modelle erfolgreich verwendet werden. In den Untersuchungen zur Prozessdynamik kann diese auch mit EQ-Modellen gut wiedergegeben werden. Die Bedeutung einer Beschreibung der Reaktionskinetik wird von mehreren Autoren herausgestellt. Für den Betriebsbereich wird daher im Rahmen dieser Arbeit ein dynamisches EQ-Modell mit adsorptions-basierten und pseudo-homogenen Reaktions-kinetikansätzen verwendet, da so eine ausreichend genaue Vorhersage der zu untersuchenden Vorgänge bei gleichzeitig stabilem Konvergenzverhalten erwartet werden kann. Eine Dreiphasigkeit wird gegebenenfalls im Dekanter berücksichtigt. Zur Beschreibung des Anfahrvorgangs aus dem kalten und leeren Zustand wird ein Modell entwickelt, welches auf den Arbeiten von (REEPMEYER ET AL. 2002) aufbaut und zusätzliche Umschaltungen für Packungskolonnen enthält. Eine ausführliche Beschreibung der Modellgleichungen erfolgt in Kapitel 3. Die Gültigkeit dieses Prozessmodells wird für jeden betrachteten Prozess in den entsprechenden Fallstudien (Kapitel 4) und in einer ersten Modellvalidierung in Kapitel 3.3 gezeigt.

Tabelle 2.1: Übersicht über Veröffentlichungen, welche Ergebnisse zur Modellentwicklung und –validierung vorstellen. EQ: Gleichgewichtsstufenmodell, NEQ: Stoffübergangsmodell, het-NEQ: Stoffübergangsmodell mit Stofftransport zwischen Flüssigkeit und Katalysator, chem. EQ: Annahme chemischen Gleichgewichts. a) Einbauten in der reaktiven Zone. b) Experimentelle Daten von (Pöpken et al. 2001). c) Kinetik wurde später korrigiert (Schmitt und Hasse 2006)

Referenz (P: Prozess, R: Reaktionskinetik), Art der Simulationen	**exp. Daten**	**Prozess (Zielprodukt), Katalyse, Einbauten[a], Kolonnendurchmesser**	**Thermodyn. Ansatz**	**Reaktionsansatz**	**Ergebnis**
P: (MORITZ ET AL. 2002) R: (GÖTZE 1998) stationär	✓	Veresterung (**MeOAc**), heterogen, Katapak®-S, 50mm/ 220mm	a) EQ b) EQ c) NEQ	a) pseudo-homogen b) chem. EQ c) pseudo-homogen	a) beste Übereinstimmung mit Exp.; vorhandene Abweichungen in bestimmten Konzentrationsbereichen werden über die sehr einfache Kinetik erklärt (daraufhin Untersuchungen von (PÖPKEN ET AL. 2000))
P: (PÖPKEN ET AL. 2001) R: (PÖPKEN ET AL. 2000) stationär	✓	Veresterung (**MeOAc**), heterogen, Katapak®-S, 50mm	EQ	a) chem. EQ b) pseudo-homogen c) adsorptions-basiert	a) große Abweichungen zu Exp. b) nur bei kleinen x_{H2O} gute Übereinstimmung mit Exp. c) gute Übereinstimmung mit Exp.
P: (BESSLING ET AL. 1998) stationär	✓	Veresterung (**MeOAc**), heterogen, katalyt. Raschig Ringe, 55mm	EQ	chem. EQ	gute Übereinstimmung mit Exp. hinsichtlich der Abhängigkeit des Umsatzes vom Rücklaufverhältnis (keine Profile)
P,R: (NOERES ET AL. 2004) dynamisch	✓	Veresterung (**MeOAc**), heterogen, MULTIPAK®, 100mm	a) EQ b) het.NEQ	adsorptions-basiert	b) gute Übereinstimmung mit Exp.; gute qualitative Übereinstimmung zwischen a) und b)
P: (PENG ET AL. 2002) R: (PÖPKEN ET AL. 2000) stationär	✓[b]	Veresterung (**MeOAc**), heterogen, Katapak®-S, 50mm	a) EQ b) NEQ	pseudo-homogen	a,b) gute Übereinstimmung mit Exp.
P,R: (LEE UND DUDUKOVIC 1998) stationär	-	Veresterung (**EtOAc**), homogen, Böden, 600mm	a) EQ b) NEQ	homogen	a) und b) liefern ähnliche Ergebnisse nur bei genauer Vorhersage des Wirkungsgrades (zw. 0,5 und 3,4 für die Böden und Komponenten)
P,R: (KENIG ET AL. 2001) stationär	✓	Veresterung (**EtOAc**), homogen, Glockenböden, 50mm	NEQ	homogen, Rkt. im Film	gute Übereinstimmung mit Exp.

Referenz (P: Prozess, R: Reaktionskinetik), Art der Simulationen	**exp. Daten**	**Prozess (Zielprodukt), Katalyse, Einbauten[a], Kolonnendurchmesser**	**Thermodyn. Ansatz**	**Reaktionsansatz**	**Ergebnis**
P,R: (KLOEKER ET AL. 2004) stationär	✓	Veresterung (**EtOAc**) heterogen, Katapak®-S/ MULTIPAK® 50mm/ 162mm	NEQ, LLE im Dekanter	pseudohomogen	gute Übereinstimmungen bei allen Einbauten und Durchmessern mit Exp.
P,R: (ALEJSKI UND DUPRAT 1996) dynamisch	-	Veresterung (**EtOAc**) homogen, Böden, 600mm	EQ	homogen	zufrieden stellende Übereinstimmung bei Modellierung der Hydrodynamik
P: (SINGH ET AL. 2005A) R: (GANGADWALA ET AL. 2003) stationär + dynamisch.	✓	Veresterung (**BuOAc**), heterogen, Katapak®-S, 54mm	EQ, LLE im Dekanter	adsorptions-basiert	stationär: gute Übereinstimmung mit Exp. dynamisch: Trends werden gut wiedergegeben
P,R: (STEINIGEWEG UND GMEHLING 2002) , stationär	✓	Veresterung (**BuOAc**), heterogen, Katapak®-S, 50mm	EQ, LLE im Dekanter	pseudo-homogen	gute Übereinstimmung mit Exp.
P,R: (SCHMITT ET AL. 2004) (SCHMITT ET AL. 2005) stationär	✓	Veresterung (**HexylOAc**), heterogen, Katapak®-S, 162mm	EQ	pseudo-homogen[c]	gute Übereinstimmungen mit Exp. für zwei unterschiedliche Katapak®-Typen
P,R: (REEPMEYER 2004) stationär., dynamisch, Anfahren	✓	Umesterung (**PrMy**), homogen, Glockenböden,100mm	EQ	homogen	gute Übereinstimmung mit Exp. bzgl. des gesamten Anfahrvorgangs
P: (PENG ET AL. 2002) R: (RIHKO ET AL. 1997) stationär	-	Veretherung (**TAME**), heterogen, Katamax®, 162mm	a) EQ b) NEQ	pseudo-homogen	a) und b) liefern ähnliche Ergebnisse
P: (MOHL ET AL. 1999) R: (OOST UND HOFFMANN 1996) stationär	✓	Veretherung (**TAME**), heterogen, katalyt. Raschig Ringe, 76mm	EQ	pseudo-homogen	gute Übereinstimmung mit Exp., auch hinsichtlich der MSS (qualitativ)

Referenz (P: Prozess, R: Reaktionskinetik), Art der Simulationen	**exp. Daten**	**Prozess (Zielprodukt), Katalyse, Einbauten[a], Kolonnendurchmesser**	**Thermodyn. Ansatz**	**Reaktionsansatz**	**Ergebnis**
P: (KOLODZIEJ ET AL. 2004) R: (OOST UND HOFFMANN 1996) stationär	✓	Veretherung (**TAME**), heterogen, MULTIPAK®, 200mm	NEQ	pseudohomogen	gute Übereinstimmung mit Exp.
P: (HIGLER ET AL. 2000) R: (OOST UND HOFFMANN 1996), (RIHKO UND KRAUSE 1995) stationär	-	Veretherung (**TAME**), heterogen, katalyt. Raschig Ringe, 76mm	NEQ	a) pseudo-homogen b) heterogen NEQ	Prozess kinetisch kontrolliert, daher Unterschiede zwischen a) und b) vernachlässigbar
P: (MOHL ET AL. 1999) R: (REHFINGER UND HOFFMANN 1990) stationär	✓	Veretherung (**MTBE**), heterogen, katalyt. Raschig Ringe, 55mm	EQ	pseudo-homogen	gute Übereinstimmung mit Exp.
P: (BAUER ET AL. 2000) R: (SUNDMACHER 1995) stationär	-	Veretherung (**MTBE**), heterogen, katalyt. Raschig Ringe, 6000mm	a) EQ b) NEQ-Cell	pseudo-homogen	deutliche Abweichungen zwischen a) und b), der MSS-Bereich bei b) kleiner
P: (HIGLER ET AL. 2000) R: (REHFINGER UND HOFFMANN 1990), stationär	-	Veretherung (**MTBE**), heterogen, katalyt. Raschig Ringe, 6000mm	a) NEQ b) het-NEQ	pseudo-homogen	Prozess durch Stofftransport limitiert, daher deutliche Unterschiede zwischen a) und b)
P: (BAUER ET AL. 2000) R: (CIRIC UND MIAO 1994), stationär	-	Hydratisierung (**EG**), homogen, Siebböden, 1700m	a) EQ b) NEQ-Cell	homogen	deutliche Abweichungen zwischen a) und b), der MSS Bereich bei b) kleiner
P: (XU ET AL. 2005) R: PODREBARAC ET AL. 1997 dynamisch	✓	Aldolkondensation (**DAA**), heterogen, Katalysatorbeutel, 25,4mm	a) NEQ b) het-NEQ	pseudo-homogen	bei kinetisch kontrollierten Reaktionen liefern a,b) gute Ergebnisse; bei Stofftransport-limitierten Reaktionen nur b)
P, R: (FREY ET AL. 2003) stationär	✓	Etherspaltung (**Isobuten**), heterogen a) Katapak®-S, 80mm b) Katapak®-SP, 316mm	EQ	pseudo-homogen	gute Übereinstimmung der Simulation mit a); zur Anpassung an b) dagegen Korrekturfaktor für Reaktion von 0,12 nötig

2.7. Schlussfolgerungen

In den vorangegangenen Kapiteln wurde eine Übersicht über den aktuellen Stand des Wissens auf dem Gebiet der Reaktivrektifikation und der Prozessdynamik gegeben. Die zahlreichen Vorteile der RD, aus denen sich deutliche Kosteneinsparungen ergeben können, begründen das große Interesse an diesem integrierten Prozess. Anwendungen finden sich vor allem bei Veresterungs- und Veretherungsreaktionen. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen werden daher am Beispiel von Prozessen zur Synthese von Methylacetat, Propylacetat und TAME durchgeführt.

Ein Großteil der bisherigen Forschungsaktivitäten zur Reaktivrektifikation beschäftigt sich mit dem Prozessdesign und der stationären Prozessmodellierung. Wenige Arbeiten untersuchen gezielt das dynamische Prozessverhalten. Gerade bezüglich des Anfahrvorgangs von RD-Prozessen bestehen daher noch große Wissenslücken. Die bisher detaillierteste Arbeit zu diesem Thema von (REEPMEYER 2004) zeigt das große Potential, welches sich hinsichtlich der Reduktion der Anfahrzeit bei einer Optimierung der Anfahrstrategie ergibt. Es werden homogen katalysierte Prozesse in Bodenkolonnen betrachtet, jedoch besitzt gerade die heterogen katalysierte RD eine große industrielle Relevanz (KAIBEL ET AL. 2005). Auch die dreiphasige RD, welche gerade für diverse Veresterungsreaktionen eine interessante Prozessalternative darstellt, wurde bisher nicht unter dem Gesichtspunkt des Anfahrverhaltens untersucht. Wie dargestellt wurde, beschäftigen sich zwar mehrere Veröffentlichungen mit dem Anfahrvorgang bei RD-Prozessen mit mehrfachen stationären Zuständen, jedoch wurde hierbei der Einfluss auf die Anfahrzeit bisher nicht analysiert. Die vorliegende Arbeit setzt an diesen Punkten an und hat zum Ziel, durch experimentelle und theoretische Untersuchungen des Anfahrverhaltens von verschiedenen RD-Prozessen das Verständnis der Prozessdynamik zu erhöhen und geeignete Strategien zur Reduktion der Anfahrzeit zu entwickeln. Der Fokus liegt hierbei auf Prozessen in katalytischen Packungskolonnen, jedoch werden zum Vergleich auch diverse weitere Prozesskonfigurationen betrachtet, einschließlich der dreiphasigen RD mit einem Dekanter.

In einem ersten Schritt muss hierzu ein Simulationsmodell entwickelt werden. Die Übersicht in Kapitel 2.6 zeigt sowohl die in der Literatur verwendeten Modellierungsansätze als auch den Mangel an zur Validierung eines Anfahrmodells geeigneten experimentellen Daten. Zur Modellvalidierung müssen daher eigene experimentelle Untersuchungen durchgeführt werden.

3. Modellierung

Die Grundlagen der Modellierung des Anfahrens und des Betriebs der Reaktivrektifikation sowie eine Übersicht über in der Literatur verwendete Modellansätze wurden in Kapitel 2.6 dargestellt. Die Auswahl eines diskontinuierlichen Anfahrmodells, welches auf einem Gleichgewichtsmodell mit Berücksichtigung der Reaktionskinetik und einer möglichen Dreiphasigkeit im Dekanter basiert, wurde erläutert. Durch Verwendung verschiedener Hydrodynamik- und reaktionskinetischer Ansätze kann das Anfahren homogen und heterogen katalysierter RD-Prozesse in Kolonnen mit unterschiedlichen Einbauten (Böden, Füllkörper, strukturierte Packungen) zum Teil erstmalig beschrieben werden. In diesem Kapitel werden zunächst die Modellgleichungen der einzelnen Units im Betriebszustand und anschließend die Umschaltprozeduren für die Simulationen des Anfahrens detailliert beschrieben.

3.1. Dynamisches Modell für den Betriebsbereich

In der folgenden Darstellung des Simulationsmodells werden die Hilfsgleichungen zur Berechnung der Gleichgewichte (Aktivitätskoeffizienten, Fugazitätskoeffizienten), der kalorischen Daten (Enthalpien) und der Stoffdaten (Dichten, Viskositäten, Oberflächenspannungen) sowie die Gleichungen zur Umrechnung zwischen molaren und volumetrischen Holdups und den Volumina nicht aufgeführt und auch in den Freiheitsgradbetrachtungen nicht berücksichtigt (ebenso wenig Parameter wie die Wehrhöhe, die das Anlagendesign beschreiben). Die entsprechenden Gleichungen werden im Anhang in Kapitel 7.3 aufgeführt. Die Füllstände in Verdampfer, Destillatvorlage und Dekanter werden in der Praxis geregelt; im Modell hingegen sind keine Reglergleichungen implementiert, sondern die Füllstände stellen sich über eine Francis-Wehrformel selbst ein. Die Werte für die Wehrhöhen wurden hierbei so gewählt, dass sich sinnvolle Füllstände ergeben (im Fall der Modellvalidierung die in der Anlage eingestellten Füllstände).

3.1.1. Modell einer Gleichgewichtsstufe

Die RD-Kolonne wird in einzelne Gleichgewichtsstufen unterteilt, eine Stufe j ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Nummerierung erfolgt von oben nach unten. Die folgenden Annahmen werden bei der Modellierung getroffen:

- Dampf und Flüssigkeit sind ideal durchmischt.

- Dampf und Flüssigkeit stehen im thermodynamischen Gleichgewicht, Abweichungen werden über einen Wirkungsgrad erfasst.
- Die Reaktion findet in der Flüssigkeit statt, Stofftransportwiderstände können vernachlässigt werden.
- Kein Mitreißen von Flüssigkeit mit dem Dampf.

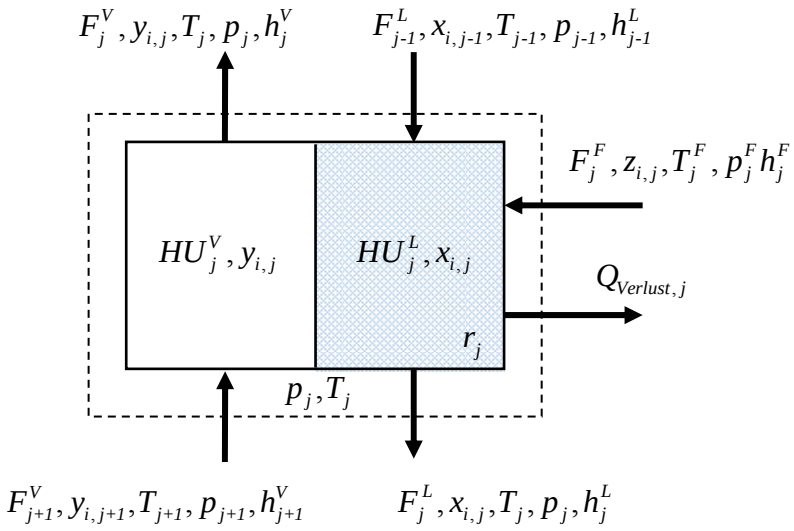

Abbildung 3.1: Modell einer Trennstufe *j*.

Für jede Kolonnenstufe werden die MESH Gleichungen (3.1) - (3.7) aufgestellt[12]. Die Reaktion geht über die Reaktionsrate r_j in die Komponentenbilanz (3.1) ein. Sowohl die flüssige als auch die dampfförmige Phase werden modelliert.

$$\frac{d\left(HU_j^L x_{i,j} + HU_j^V y_{i,j}\right)}{dt} = F_j^F z_{i,j} + F_{j-1}^L x_{i,j-1} + F_{j+1}^V y_{i,j+1} - F_j^L x_{i,j} - F_j^V y_{i,j} + \nu_i r_j \tag{3.1}$$

Das nichtideale Verhalten von Flüssigkeit und Dampf wird in der Gleichgewichtsbeziehung (3.2) über Aktivitätskoeffizienten γ_{ij} und Fugazitätskoeffizienten $\varphi_{0ij}^{LV}, \varphi_{ij}$ berücksichtigt. Da sämtliche Beispielsysteme bei geringen Drücken betrieben werden, kann der Poynting-Faktor vernachlässigt werden (GMEHLING UND KOLBE 1988).

$$x_{i,j}\gamma_{i,j}\varphi_{0i,j}^{LV} p_{0i,j}^{LV} = y'_{i,j}\varphi_{i,j} p_j \;, \quad \text{bei } T_j^{LV} \tag{3.2}$$

Bei Bodenkolonnen wird die Abweichung vom Gleichgewichtszustand über den Murphree-

[12] Hier erweitert um den Bodenwirkungsgrad und um die Gleichheit von Stufen- und Siedetemperatur, welche üblicherweise implizit über die Verwendung nur einer Variablen für beide Temperaturen enthalten ist.

Wirkungsgrad $\eta_{i,j}$ erfasst (3.3), über den sich die Differenz zwischen der Dampfzusammensetzung im Gleichgewicht $y'_{i,j}$ und dem sich in der Realität einstellenden Wert $y_{i,j}$ berechnet. Bei Packungskolonnen ist der HETP-Wert bereits in der Zahl der Stufen enthalten ($\eta_{i,j}$=1).

$$y_{i,j} = \eta_{i,j}\left(y'_{i,j} - y_{i,j+1}\right) + y_{i,j+1} \tag{3.3}$$

Im Gleichgewichtsstufenmodell ist die Temperatur T_j der Stufe gleich der in der Gleichgewichtsbeziehung verwendeten Siedetemperatur T_j^{LV} . Die Unterscheidung zwischen diesen beiden Variablen wird für die Modellierung des Anfahrens benötigt (siehe Kapitel 3.2).

$$T_j = T_j^{LV} \tag{3.4}$$

Die Summenbeziehungen werden für Dampf und Flüssigkeit aufgestellt.

$$\sum_{i=1}^{NC} x_{i,j} = 1 \tag{3.5}$$

$$\sum_{i=1}^{NC} y_{i,j} = 1 \tag{3.6}$$

In der Energiebilanz (3.7) wird im Speicherterm die Energie der Kolonne berücksichtigt. Es wird dabei angenommen, dass die Temperatur der Kolonne (Einbauten und Mantel, mit Masse m_{St} und Wärmekapazität c_{St}) gleich der Stufentemperatur ist; der Wärmeübergangswiderstand innen wird im Vergleich zum Widerstand außen somit als vernachlässigbar klein angenommen. Die Reaktionsenthalpie wird implizit über die Standardbildungsenthalpien berücksichtigt. Da die in der inneren Energie enthaltenen Volumen- und Druckänderungsterme bei den betrachteten Prozessen vernachlässigbar sind, können in Gl. (3.7) die molaren inneren Energien durch die molaren Enthalpien ersetzt werden.

$$\begin{aligned}&\frac{d\left(HU_j^L u_j^L + HU_j^V u_j^V + m_{St,j} c_{St}\left(T_j - T_{ref}\right)\right)}{dt} \\ &= F_j^F h_j^F + F_{j-1}^L h_{j-1}^L + F_{j+1}^V h_{j+1}^V - F_j^L h_j^L - F_j^V h_j^V - Q_{Verlust,j}\end{aligned} \tag{3.7}$$

Der Wärmeverluststrom ist proportional zur Differenz zwischen Stufen- und

Umgebungstemperatur T_U.

$$Q_{Verlust,j} = kA_j \left(T_j - T_U \right) \tag{3.8}$$

Der Holdup des Dampfes wird aus dem freien Stufenvolumen und dem Flüssigkeitsholdup nach Gl. (3.9) berechnet.

$$\varepsilon_j V_j = HU_j^V \frac{\tilde{M}_j^V}{\rho_j^V} + HU_j^L \frac{\tilde{M}_j^L}{\rho_j^L} \tag{3.9}$$

Der Druckverlust ist definiert als Differenz zwischen dem Druck der betrachteten und dem der darunter liegenden Stufe.

$$\Delta p_j = p_{j+1} - p_j \tag{3.10}$$

Die dargestellte Form der Beziehungen (3.1) – (3.10) ist unabhängig vom Prozessdesign. Die Beschreibung der Reaktion über eine Reaktionskinetik hingegen hängt von der Katalyseform und dem betrachteten System ab. Eine allgemeine Form entsprechend der Definition der Reaktion in Gl. (2.5) ist in Gl. (3.11) für heterogen (a) und homogen (b) katalysierte Reaktionen angegeben, die verwendeten Ansätze werden bei der Vorstellung der jeweiligen Beispielsysteme aufgeführt.

$$r_{het,j} = r_j \left(k_j \left(T_j \right), a_{i,j}, m_{cat,j} \right) \tag{3.11a}$$

$$r_{hom,j} = r_j \left(k_j \left(T_j \right), c_{i,j}, c_{cat,j}, HU_j^L \right) \tag{3.11b}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante *k* wird mit dem Arrhenius-Ansatz beschrieben:

$$k_j = k_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT_j} \right) \tag{3.12}$$

Die im Folgenden betrachteten Hydrodynamikmodelle unterscheiden sich bei der Beschreibung von Packungskolonnen (P) und Bodenkolonnen (B). Der Bodendruckverlust setzt sich aus trockenem und hydrostatischem Druckverlust (3.13a) zusammen, die weiteren Anteile können üblicherweise vernachlässigt werden (SATTLER 1995).

$$\Delta p_{B,j} = \Delta p_{trocken,j} + \Delta p_{hydro,j} = \zeta_j \frac{\rho_{j+1}^V}{2}\left(w_{j+1}^V\right)^2 + h_j^L \rho_j^L g \tag{3.13a}$$

Der Flüssigkeitsinhalt auf einem Boden wird über die Francis-Wehrformel beschrieben (3.14a), (PERRY ET AL. 1999).

$$h_j^L = \left(\frac{1}{1,848}\frac{F_j^L \tilde{M}_j^L}{\rho_j^L}\frac{1}{l_{w,j}}\right)^{2/3} + h_{w,j} \tag{3.14a}$$

Zur Bestimmung des Druckverlustes (3.13b) und des Flüssigkeitsinhaltes (3.14b) in einer Packung wird ein von (ENGEL 2000) entwickeltes halb-empirisches Modell verwendet, welches sowohl für strukturierte Packungen als auch für Füllkörperschüttungen gültig ist. Der speziell zur Beschreibung der komplexen Hydrodynamik katalytischer Packungen (siehe Kapitel 2.2.2) entwickelte komplexe Ansatz von (MORITZ UND HASSE 1999) wird nicht verwendet, da Ziel dieser Untersuchungen nicht die exakte Kolonnenauslegung ist, sondern eine hinreichend genaue Beschreibung der dynamischen Vorgänge während des Anfahrens zur Beurteilung von Anfahrstrategien. Das Modell von (ENGEL 2000) enthält nur einen an Messungen des trockenen Druckverlustes anzupassenden Modellparameter (Widerstandsbeiwert ζ_j) und ist in der Lage, die Hydrodynamik unterschiedlicher Packungstypen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, zu beschreiben. Der Druckverlustansatz basiert auf einem Partikelmodell, bei dem die reale Packung und die Flüssigkeit in ein System von Kugeln überführt werden.

$$\Delta p_j = \frac{1}{8}\zeta_j \frac{\left(w_{j+1}^V\right)^2 \rho_{j+1}^V h_j}{\left(\varepsilon_j - hu_{dyn,j}^L\right)^{4,65}}\left(a_j + 6\frac{hu_{dyn,j}^L}{d_j^L}\right) \tag{3.13b}$$

Der Flüssigkeitsinhalt setzt sich hier aus einem Haftinhalt (statisch), welcher aufgrund von Adhäsions- und Kapillarkräften nicht ausrieselt, und einem von der Flüssigkeitsbelastung abhängigen dynamischen Inhalt zusammen.

$$HU_{P,j}^L = \left(hu_{stat,j}^L + hu_{dyn,j}^L\right)\frac{\varepsilon_j V_j \rho_j^L}{\tilde{M}_j^L} \tag{3.14b}$$

$$hu_{dyn,j}^L = 3,6\left(w_j^L\sqrt{\frac{a_j}{g}}\right)^{\frac{2}{3}}\left(\frac{\eta_j^L a_j^{1,5}}{\rho_j^L\sqrt{g}}\right)^{\frac{1}{4}}\left(\frac{\sigma_j a_j^2}{\rho_j^L g}\right)^{\frac{1}{10}} \tag{3.15}$$

$$hu_{stat,j}^{L} = 0,033 \exp\left(\frac{-0,22 g \rho_j^L}{a_j^2 \sigma_j} \right) \tag{3.16}$$

In Gl. (3.13b) ist d_L der Partikeldurchmesser nach Gl. (3.17). Der Parameter C_L nimmt für Füllkörper den Wert 0,4 und für strukturierte Packungen den Wert 0,8 an.

$$d_j^L = C_L \sqrt{\frac{6\sigma_L}{(\rho_L - \rho_V) g}} \tag{3.17}$$

Eine Übersicht über die Variablen und Gleichungen des Gleichgewichtsstufenmodells ist in Tabelle 3.1 angegeben. Für jede Stufe können die Feedeigenschaften spezifiziert werden, was einem Freiheitsgrad von NC+3 entspricht.

Tabelle 3.1: Freiheitsgradanalyse für das Stufenmodell. Größen, die aus anderen Units bekannt sind, sind mit einem Stern markiert und werden nicht gezählt, Designgrößen sind mit zwei Sternen gekennzeichnet.

Variablen		**Anzahl**	**Gleichungen**		**Anzahl**
Zusammensetzungen	$x_{i,j}, y_{i,j}, y'_{i,j}$	3NC	Komponentenbilanz	(3.1)	NC
austretende Ströme	F_j^L, F_j^V	2	Phasengleichgewicht	(3.2)	NC
Holdups	HU_j^L, HU_j^V	2	Wirkungsgradgleichung	(3.3)	NC
Temperatur	T_j	1	Temperaturgleichheit	(3.4)	1
Siedetemperatur	T_j^{LV}	1	Energiebilanz	(3.7)	1
Druck	p_{j+1}	1	Wärmetransport	(3.8)	1
Druckverlust	Δp_j	1	Volumenbeschränkung	(3.9)	1
Reaktionsrate	r_j	1	Druckverlustdefinition	(3.10)	1
Wärmeverlust	$Q_{Verlust,j}$	1	Reaktionskinetik	(3.11)	1
Variablen Feed**	$z_{i,j}, F_j^F$	NC+3	Druckverlustgleichung	(3.13)	1
	T_j^F, p_j^F		Ausflussgleichung	(3.14)	1
Druck*	p_j				
Variablen L_{j-1}*	$x_{i,j-1}, F_{j-1}^L$				
	T_{j-1}, p_{j-1}				
Variablen V_{j+i}*	$y_{i,j+1}, F_{j+1}^V$				
	T_{j+1}				
∑		4NC+13	∑		3NC+10
Freiheitsgrad					**NC+3**

3.1.2. Modell des Kolonnensumpfes

Der Kolonnensumpf wird als Partialverdampfer modelliert (Abbildung 3.2) und stellt eine zusätzliche Trennstufe dar. Die Modellierung erfolgt somit analog zur Gleichgewichtsstufe, allerdings ohne eintretenden Dampfstrom.

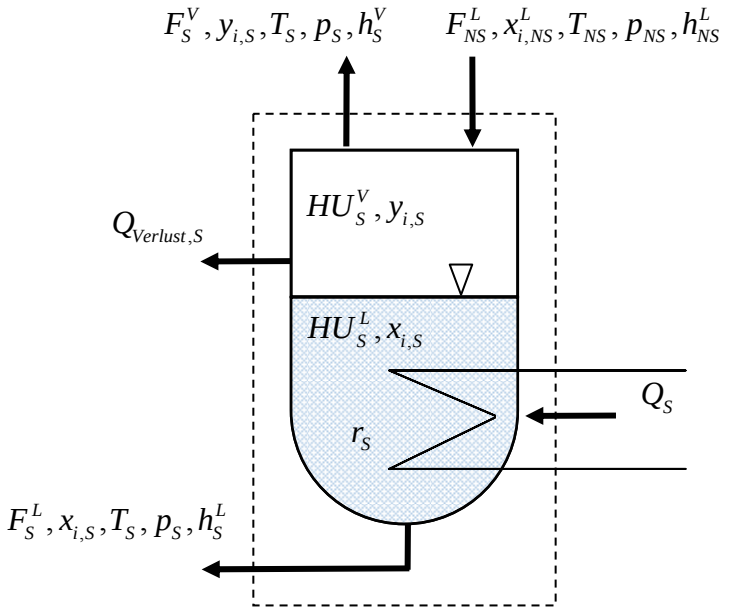

Abbildung 3.2: Modell des Kolonnensumpfes (S).

Der Holdup wird wiederum über eine Ausflussbeziehung als selbstregelnd modelliert (3.26). Eine mögliche Reaktion wird entsprechend Gl. (3.11) beschrieben (mit dem Index S für j). Der Sumpfdruck wird aus der untersten Kolonnenstufe übergeben.

$$\frac{d\left(HU_S^L x_{i,S} + HU_S^V y_{i,S}\right)}{dt} = F_{NS}^L x_{i,NS} - F_S^L x_{i,S} - F_S^V y_{i,S} + \nu_i r_S \tag{3.18}$$

$$x_{i,S}\gamma_{i,S}\varphi_{0i,S}^{LV} p_{0i,S}^{LV} = y_{i,S}\varphi_{i,S} p_S \ , \quad \text{bei } T_S^{LV} \tag{3.19}$$

$$T_S = T_S^{LV} \tag{3.20}$$

$$\sum_{i=1}^{NC} x_{i,S} = 1 \tag{3.21}$$

$$\sum_{i=1}^{NC} y_{i,S} = 1 \tag{3.22}$$

$$\frac{d\left(HU_S^L u_S^L + HU_S^V u_S^V + m_{St,S} c_{St}\left(T_S - T_{ref}\right)\right)}{dt} = F_{NS}^L h_{NS}^L - F_S^L h_S^L - F_S^V h_S^V + Q_S - Q_{Verlust,S} \tag{3.23}$$

$$Q_{Verlust,S} = kA_S\left(T_S - T_U\right) \tag{3.24}$$

$$V_S = HU_S^V \frac{\tilde{M}_S^V}{\rho_S^V} + HU_S^L \frac{\tilde{M}_S^L}{\rho_S^L} \tag{3.25}$$

$$F_S^L = \frac{\rho_S^L}{\tilde{M}_S^L} 1{,}848\ l_{w,S}\left(h_S^L - h_{w,S}\right)^{1,5} \tag{3.26}$$

Aus der Aufstellung von Variablen und Gleichungen des Sumpfmodells in Tabelle 3.2 ergibt sich ein Freiheitsgrad von 1, wodurch die Heizleistung vorgeben werden kann.

Tabelle 3.2: Freiheitsgradanalyse für das Sumpfmodell. Größen, die aus anderen Units bekannt sind, sind mit einem Stern markiert und werden nicht gezählt, Designgrößen sind mit zwei Sternen gekennzeichnet.

Variablen		**Anzahl**	**Gleichungen**		**Anzahl**
Zusammensetzungen	$x_{i,S}, y_{i,S}$	2NC	Komponentenbilanz	(3.18)	NC
austretende Ströme	F_S^L, F_S^V	2	Phasengleichgewicht	(3.19)	NC
Holdups	HU_S^L, HU_S^V	2	Temperaturgleichheit	(3.20)	1
Temperatur	T_S	1	Summenbeziehungen	(3.21) (3.22)	2
Siedetemperatur	T_S^{LV}	1	Energiebilanz	(3.23)	1
Reaktionsrate	r_S	1	Wärmetransport	(3.24)	1
Wärmeverlust	$Q_{Verlust,S}$	1	Volumenbeschränkung	(3.25)	1
Verdampferleistung**	Q_S	1	Ausflussgleichung	(3.26)	1
Druck*	p_S		Reaktionskinetik	(3.11)	1
Variablen L_{NS}*	$x_{i,NS}, F_{NS}^L$ T_{NS}, p_{NS}				
∑		2NC+9	∑		2NC+8
Freiheitsgrad					**1**

3.1.3. Modell des Kondensators

Im Kondensatormodell werden, wie schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt, ein Bilanzraum für die heiße Seite und ein Bilanzraum für das Kühlwasser betrachtet.

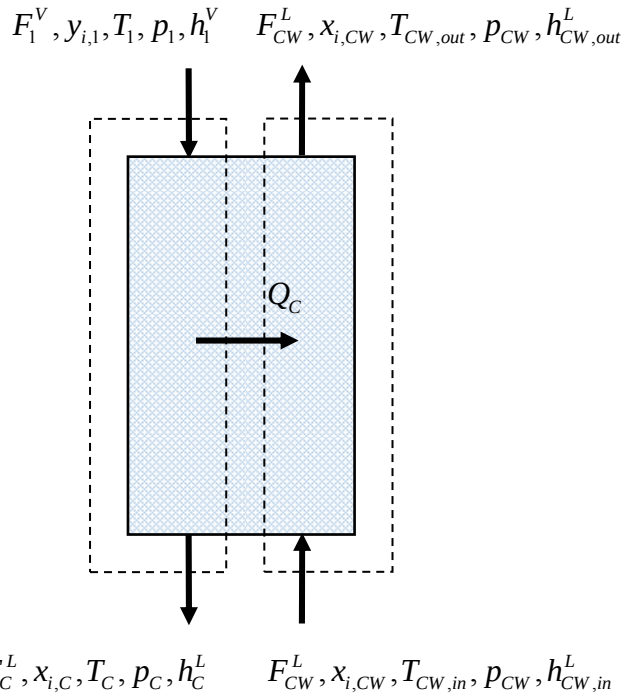

Abbildung 3.3: Modell des Kondensators. C: Kondensator, CW: Kühlwasser.

Das Modell enthält keine Speicherterme, da diese der Destillatvorlage zugerechnet werden (Kapitel 3.1.4). Es wird Totalkondensation angenommen, so dass gilt:

$$y_{i,1} = x_{i,C} \tag{3.27}$$

$$F_1^V = F_C^L \tag{3.28}$$

Die Gleichgewichtsbeziehung wird zur Bestimmung der Kondensationstemperatur angesetzt, die gleichzeitig berechnete Dampfzusammensetzung wird nicht weiter verwendet.

$$x_{i,C}\gamma_{i,C}\varphi_{0i,C}^{LV}p_{0i,C}^{LV} = y_{i,C}\varphi_{i,C}p_C \ , \quad \text{bei } T_C^{LV} \tag{3.29}$$

$$\sum_{i=1}^{NC} y_{i,C} = 1 \tag{3.30}$$

Die Kondensattemperatur T_C kann entweder über eine vorgegebene Unterkühlung ΔT_{sub} in

Abhängigkeit der Kondensationstemperatur berechnet (3.31a), oder alternativ direkt spezifiziert werden (3.31b).

$$T_C = T_C^{LV} - \Delta T_{sub} \tag{3.31a}$$

$$T_C = T_{set} \tag{3.31b}$$

Die stationäre Energiebilanz liefert die abgeführte Kondensationswärme.

$$Q_C = F_1^V h_1^V - F_C^L h_C^L \tag{3.32}$$

Über die Druckverlustgleichung (3.33) ergibt sich mit (3.34) der Druck der obersten Stufe.

$$\Delta p_C = \zeta_C \frac{\rho_1^V}{2} \left(w_C^V \right)^2 \tag{3.33}$$

$$\Delta p_C = p_1 - p_C \tag{3.34}$$

Die Kühlwasseraustrittstemperatur wird entsprechend Gl. (3.35) bestimmt. Die weiteren Gleichungen für den Bilanzraum um die Kühlwasserseite werden hier nicht aufgeführt, da alle weiteren auftretenden Variablen $(F_{CW}^L, x_{i,CW}, p_{CW})$ konstant sind.

$$Q_C = F_{CW}^L h_{CW,out}^L - F_{CW}^L h_{CW,in}^L \tag{3.35}$$

Die Freiheitsgradanalyse in Tabelle 3.3 ergibt einen Freiheitsgrad von 2, im aufgestellten Modell können somit die Kondensattemperatur (bzw. die Unterkühlung) und der Druck festgelegt werden. An dieser Stelle wird somit der Druck für die gesamte Kolonne fixiert, der durch Verschaltung der Modelle über die Druckverlustgleichungen von Stufe zu Stufe bis zum Verdampfer weitergegeben wird.

Tabelle 3.3: Freiheitsgradanalyse für das Kondensatormodell. Größen, die aus anderen Units bekannt sind, sind mit einem Stern markiert und werden nicht gezählt, Designgrößen sind mit zwei Sternen gekennzeichnet.

Variablen		**Anzahl**	**Gleichungen**		**Anzahl**
Zusammensetzungen	$x_{i,C}, y_{i,C}$	2NC	x Gleichheit	(3.27)	NC
austretender Strom	F_C^L	1	F Gleichheit	(3.28)	1
Kondensatortemperaturen	T_C, T_C^{LV}	2	Phasengleichgewicht	(3.29)	NC
Wärmestrom	Q_C	1	Summenbeziehung	(3.30)	1
Druck	p_1	1	Unterkühlung	(3.31)	1
Druckverlust	Δp_C	1	Energiebilanz	(3.32)	1
Kühlwasseraustritt	$T_{CW,out}$	1	Druckverlustgleichung	(3.33)	1
Unterkühlung oder Vorgabe**	$\Delta T_{sub}, T_{set}$	1	Druckverlustdefinition	(3.34)	1
Druck**	p_C	1	Energiebilanz Kühlwasser	(3.35)	1
eintretender Dampf*	$y_{i,1}, F_1^V, T_1$				
eintretendes Kühlwasser*	$F_{CW}^L, x_{i,CW}$ $T_{CW,in}, p_{CW}$				
∑		2NC+9	∑		2NC+7
Freiheitsgrad					**2**

3.1.4. Modell der Destillatvorlage

Die Destillatvorlage wird als Splitter mit einem endlichen Flüssigkeitsinhalt modelliert (Abbildung 3.4).

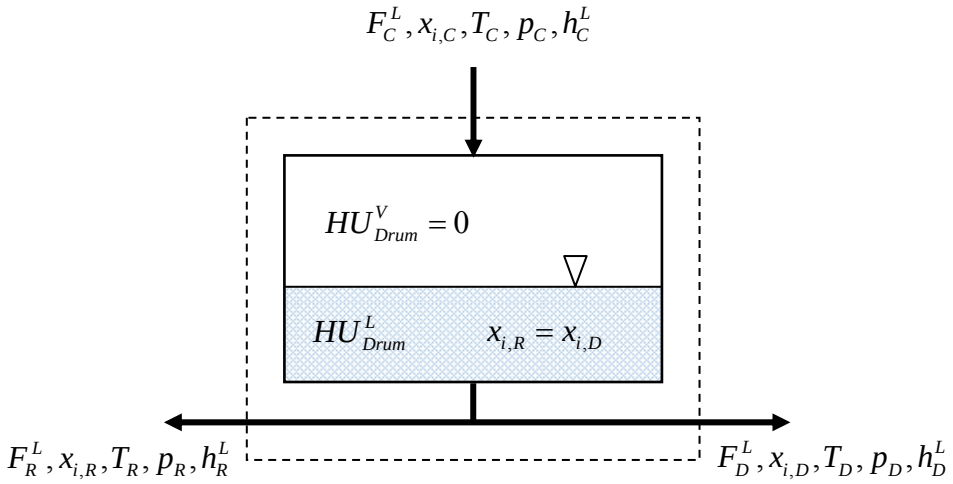

Abbildung 3.4: Modell der Destillatvorlage. R: Rücklauf, D: Destillat, Drum: Destillatvorlage.

Die aus dem Kondensator kommende Flüssigkeit wird im Behälter vorgelegt und in Rücklauf und Kopfprodukt (Destillat) aufgeteilt.

$$\frac{d\left(HU_{Drum}^{L} x_{i,Drum}\right)}{dt} = F_C^L x_{i,C} - F_D^L x_{i,D} - F_R^L x_{i,R} \tag{3.36}$$

$$x_{i,D} = x_{i,R} = x_{i,Drum} \tag{3.37}$$

$$\sum_{i=1}^{NC} x_{i,Drum} = 1 \tag{3.38}$$

Die Temperatur und der Druck von Rücklauf und Kopfprodukt sind gleich den Werten des Kondensateintritts.

$$T_D = T_R = T_C \tag{3.39}$$

$$p_C = p_D = p_R \tag{3.40}$$

Der Holdup wird als über eine Ausflussbeziehung selbstregelnd beschrieben.

$$F_D^L + F_R^L = \frac{\rho_{Drum}^L}{\tilde{M}_{Drum}^L} 1{,}848 \; l_{w,Drum} \left(h_{Drum}^L - h_{w,Drum}\right)^{1,5} \tag{3.41}$$

Das Rücklaufverhältnis *RV* gibt die Aufteilung in Rücklauf und Kopfprodukt an.

$$RV = F_R^L \Big/ F_D^L \tag{3.42}$$

Entsprechend dem Freiheitsgrad von 1 (Tabelle 3.4) wird das Rücklaufverhältnis vorgegeben.

Tabelle 3.4: Freiheitsgradanalyse für das Destillatvorlagenmodell. Größen, die aus anderen Units bekannt sind, sind mit einem Stern markiert und werden nicht gezählt, Designgrößen sind mit zwei Sternen gekennzeichnet.

Variablen		**Anzahl**	**Gleichungen**		**Anzahl**
Zusammensetzungen	$x_{i,Drum}, x_{i,R}, x_{i,D}$	3NC	Komponentenbilanz	(3.36)	NC
Holdup	HU^L_{Drum}	1	x Gleichheit	(3.37)	2NC
austretende Ströme	F^L_D, F^L_R	2	Summenbeziehung	(3.38)	1
Druck	p_D, p_R	2	Temperaturgleichheit	(3.39)	2
Temperaturen	T_D, T_R	2	Druckgleichheit	(3.40)	2
Rücklaufverhältnis**	RV	1	Ausflussbeziehung	(3.41)	1
eintretender Strom*	$F^L_C, x_{i,C}$		Stromaufteilung	(3.42)	1
	T_C, p_C				
∑		3NC+8	∑		3NC+7
Freiheitsgrad					**1**

3.1.5. Modell der Sammler/Verteiler-Einheiten

Die im Fall einer Packungskolonne vorhandenen Sammler/Verteiler-Einheiten stellen im Modell Mischer der Feedströme mit den internen Flüssigkeitsströmen dar (Abbildung 3.5) und besitzen einen Flüssigkeitsinhalt (3.14a), jedoch keine Trennwirkung, da Dampf und Flüssigkeit weitgehend getrennt geführt werden.

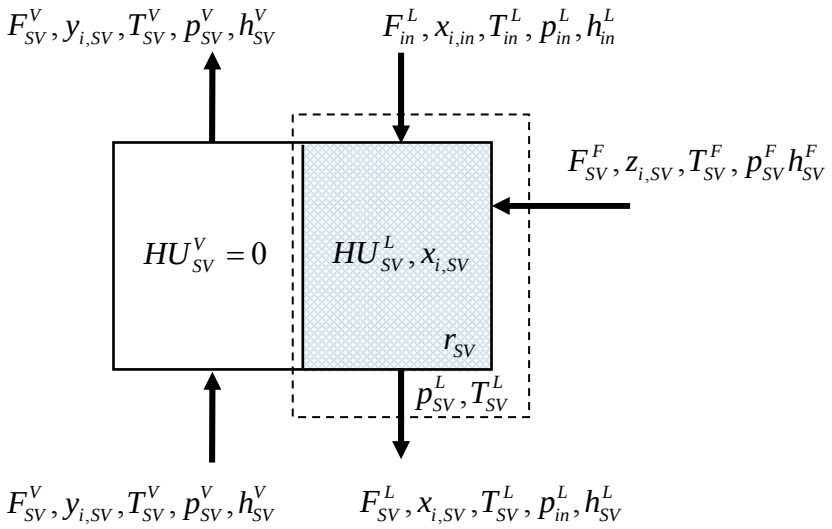

Abbildung 3.5: Modell der Sammler/Verteiler-Einheiten (SV).

Da nur flüssige Feedströme betrachtet werden, werden die Komponentenbilanzen, die Energiebilanz und die Summenbeziehung nur für die flüssige Phase aufgestellt. Die Größen des

Dampfstroms werden nicht geändert, die entsprechenden Gleichungen werden daher hier nicht aufgeführt. Die Wärmeverluste und der Energiespeicher des Stahls werden den angrenzenden Stufen zugerechnet und treten hier somit nicht in der Energiebilanz auf. Die Reaktionsrate berechnet sich nach Gl. (3.11), der Druckverlust wird vernachlässigt.

$$\frac{d\left(HU_{SV}^{L}x_{i,SV}\right)}{dt} = F_{SV}^{F}z_{i,SV} + F_{in}^{L}x_{i,in} - F_{SV}^{L}x_{i,SV} + \upsilon_i r_{SV} \tag{3.43}$$

$$\frac{d\left(HU_{SV}^{L}u_{SV}^{L}\right)}{dt} = F_{SV}^{F}h_{SV}^{F} + F_{in}^{L}h_{in}^{L} - F_{SV}^{L}h_{SV}^{L} \tag{3.44}$$

$$\sum_{i=1}^{NC} x_{i,SV} = 1 \tag{3.45}$$

Zur Kopplung von Flüssigkeitsstrom und Holdup wird wiederum die Francis-Wehrformel verwendet.

$$F_{SV}^{L} = \frac{\rho_{SV}^{L}}{\tilde{M}_{SV}^{L}} 1,848 l_{w,SV}\left(h_{SV}^{L} - h_{w,SV}\right)^{1,5} \tag{3.46}$$

Eine Übersicht über Gleichungen und Variablen findet sich in Tabelle 3.5.

Tabelle 3.5: Freiheitsgradanalyse für das Sammler/Verteiler-Modell. Größen, die aus anderen Units bekannt sind, sind mit einem Stern markiert und werden nicht gezählt.

Variablen		**Anzahl**	**Gleichungen**		**Anzahl**
Zusammensetzungen	$x_{i,SV}$	NC	Komponentenbilanz	(3.43)	NC
austretender Strom	F_{SV}^{L}	1	Energiebilanz	(3.44)	1
Holdup	HU_{SV}^{L}	1	Summenbeziehungen	(3.45)	1
Temperatur	T_{SV}^{L}	1	Ausflussgleichung	(3.46)	1
Reaktionsrate	r_{SV}	1	Reaktionskinetik	(3.11)	1
Variablen L_{in}^{*}	$x_{i,in}, F_{in}^{L}$ T_{in}^{L}, p_{in}^{L}				
Variablen V_{in}^{*}	$y_{i,SV}, F_{SV}^{V}$ T_{SV}^{V}, p_{SV}^{V}				
∑		NC+4	∑		NC+4
Freiheitsgrad					**0**

3.1.6. Modell des Dekanters

Das dynamische Dekantermodell, welches alternativ zum Modell der Destillatvorlage verwendet werden kann, beschreibt die Entmischung des Flüssigkeitsstroms F_C^L aus dem Kondensator und die Aufteilung der beiden Phasen in Kopfprodukt und Rücklauf (Abbildung 3.6).

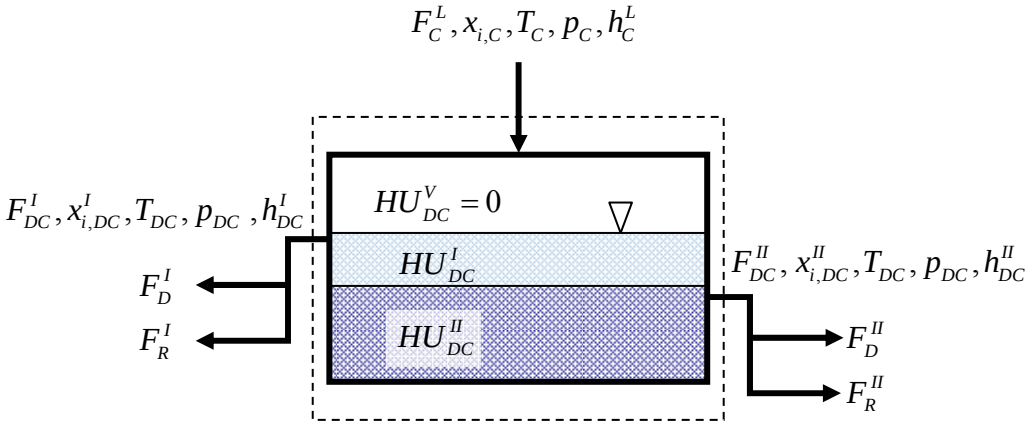

Abbildung 3.6: Modell des Dekanters (DC).

Es besteht aus den Komponentenbilanzen,

$$\frac{d\left(HU_{DC}^L x_{i,DC}\right)}{dt} = F_C^L x_{i,C} - F_{DC}^I x_{i,DC}^I - F_{DC}^{II} x_{i,DC}^{II} \tag{3.47}$$

der Summation der Holdups der beiden flüssigen Phasen,

$$HU_{DC}^L = HU_{DC}^I + HU_{DC}^{II} \tag{3.48}$$

der Aufteilung des gesamten Holdups auf die flüssigen Phasen,

$$HU_{DC}^{II} = \xi_{DC}^{II} HU_{DC}^L \tag{3.49}$$

und der Summation der Molenbrüche.

$$\sum_{i=1}^{NC} x_{i,DC} = 1 \tag{3.50}$$

Die austretenden Flüssigkeitsströme der beiden Phasen werden über die Francis-Wehrformel beschrieben.

$$F_{DC}^I = \frac{\rho_{DC}^I}{\tilde{M}_{DC}^I} 1,848 l_{w,DC}^I \left(h_{DC}^I - h_{w,DC}^I\right)^{1,5} \tag{3.51}$$

$$F_{DC}^{II} = \frac{\rho_{DC}^{II}}{\tilde{M}_{DC}^{II}} 1,848 l_{w,DC}^{II} \left(h_{DC}^{II} - h_{w,DC}^{II} \right)^{1,5} \tag{3.52}$$

Die Wehrhöhen h_w^I, h_w^{II} werden für beide Phasen einzeln definiert und bestimmen den Holdup der jeweiligen Phase im Dekanter. Zur Beschreibung des Zerfalls der flüssigen Phase wird das Programm Muliflash® (Infochem Computer Services Ltd.) verwendet. Dieses Programm stellt über eine Schnittstelle zu gPROMS® Funktionen zur Verfügung, welche die Zusammensetzung der einzelnen Phasen und den Phasenanteil ξ_{DC}^{II} in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und gesamter Zusammensetzung berechnen, siehe Gl. (3.53). Die Nichtidealitäten des Gemischs werden in Multiflash® über ein g^E-Modell berücksichtigt.

$$x_{i,DC}^I, x_{i,DC}^{II}, \xi_{DC}^{II} \leftarrow \text{Multiflash.TPFlash}\left(T_{DC}, p_{DC}, x_{DC} \right) \tag{3.53}$$

Der Druckverlust im Dekanter wird vernachlässigt, die Temperatur entspricht dem Wert am Kondensatoraustritt.

$$p_{DC} = p_C \tag{3.54}$$

$$T_{DC} = T_C \tag{3.55}$$

Die beiden aus dem Dekanter austretenden Ströme F_{DC}^I, F_{DC}^{II} können entweder aus dem Prozess gezogen oder zu einem beliebigen Teil in die Kolonne zurückgeführt werden, so dass im Dekanter zwei Splittergleichungen aufgestellt werden. Da sich Drücke, Temperaturen und Konzentrationen bei der Aufteilung nicht ändern, werden keine zusätzlichen Variablen eingeführt.

$$RV^I = F_R^I / F_D^I \tag{3.56}$$

$$RV^{II} = F_R^{II} / F_D^{II} \tag{3.57}$$

$$F_{DC}^I = F_R^I + F_D^I \tag{3.58}$$

$$F_{DC}^{II} = F_R^{II} + F_D^{II} \tag{3.59}$$

Die Freiheitsgradanalyse in Tabelle 3.6 ergibt einen Wert von 2, so dass die Rücklaufverhältnisse für die beiden Phasen vorgegeben werden können.

Tabelle 3.6: Freiheitsgradanalyse für das Dekantermodell. Größen, die aus anderen Units bekannt sind, sind mit einem Stern markiert und werden nicht gezählt, Designgrößen sind mit zwei Sternen gekennzeichnet.

Variablen		**Anzahl**	**Gleichungen**		**Anzahl**
Zusammensetzungen	$x_{i,DC}, x^{I}_{i,DC}, x^{II}_{i,DC}$	3NC	Komponentenbilanz	(3.47)	NC
Dekanterholdup	HU^{L}_{DC}	1	Holdup Summation	(3.48)	1
Phasenanteil	ξ^{II}_{DC}	1	Phasenaufteilung	(3.49)	1
Strom Phase I und II	F^{I}_{DC}, F^{II}_{DC}	2	Summenbeziehung	(3.50)	1
aufgeteilte Ströme	F^{I}_{D}, F^{II}_{D}	4	Ausflussgleichungen	(3.51)	2
	F^{I}_{R}, F^{II}_{R}			(3.52)	
Holdup Phase 1 und 2	$HU^{I}_{DC}, HU^{II}_{DC}$	2	Multiflash Aufruf	(3.53)	2NC+1
Druck	p_{DC}	1	Druckgleichheit	(3.54)	1
Temperatur	T_{DC}	1	Temperaturgleichheit	(3.55)	1
Teilungsverhältnisse**	RV^{I}, RV^{II}	2	Stromteilung	(3.56) - (3.59)	4
eintretender Strom*	$F^{L}_{C}, x_{i,C}$				
	T_C, p_C				
∑		3NC+14	∑		3NC+12
Freiheitsgrad					**2**

3.1.7. Gesamtmodell

Die in den vorangegangenen Kapiteln dargestellten Modelle der einzelnen Units werden in gPROMS® über Ströme (*streams*) zu einem Gesamtprozessmodell zusammengeschaltet, wie in Abbildung 3.7 für einen Prozess mit Dekanter dargestellt ist. Alternativ kann an der Stelle des Dekanters die Destillatvorlage (Modell *Drum_Split*) treten. Die Feedströme können den Kolonnenstufen oder den Sammler/Verteiler-Einheiten, die beliebig zwischen den Stufen angeordnet werden können, zugeführt werden. Diese Verschaltung zu einem Flowsheet erfolgt in gPROMS® entweder in einem übergeordneten „Modell“ oder einem „Prozess“, in dem auch entsprechend des Freiheitsgrades Designgrößen spezifiziert werden und die Konfiguration der Simulation erfolgt.

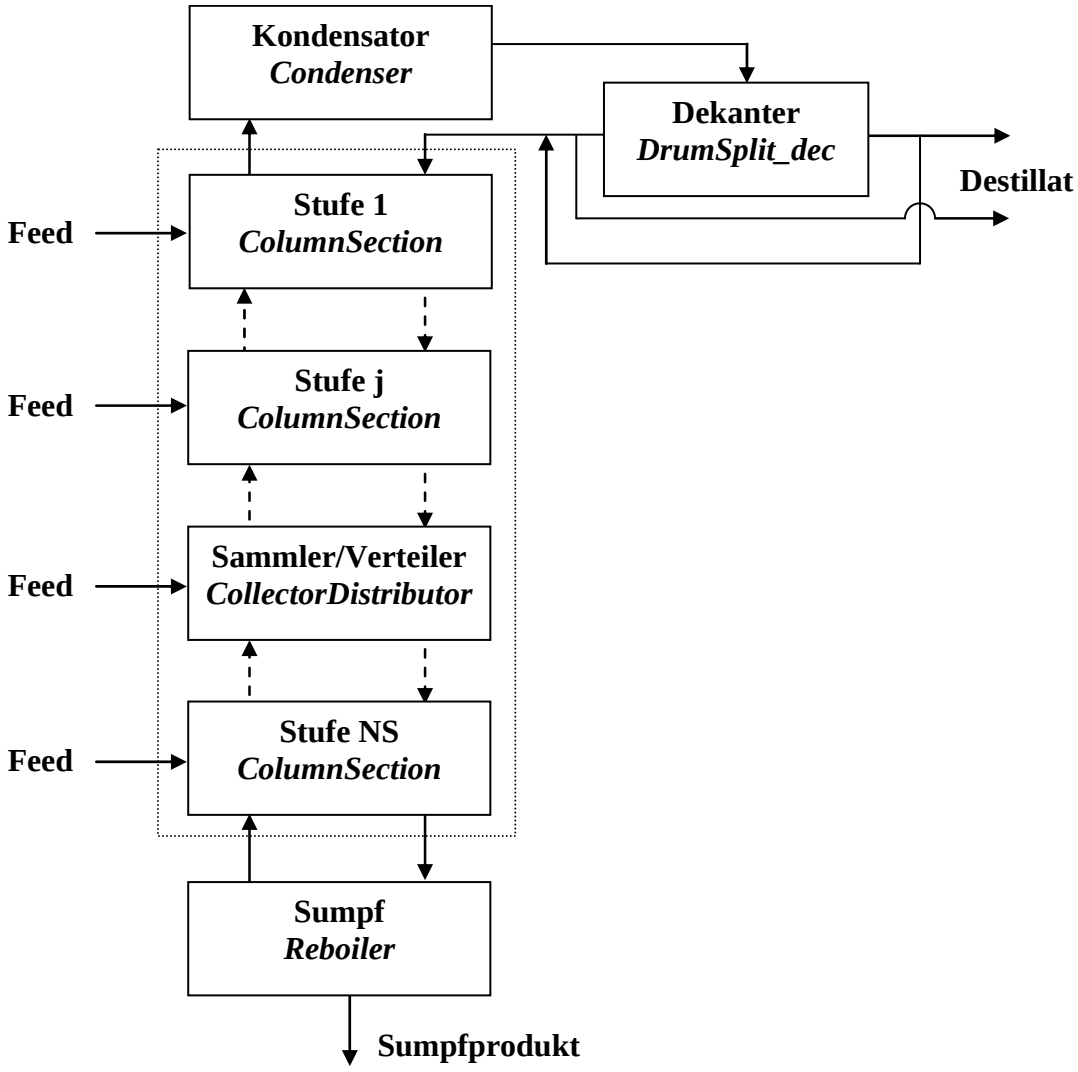

Abbildung 3.7: Verschaltung zum Gesamtmodell. Die Namen der Units und die zugehörigen Modelle (kursiv) sind angegeben.

3.2. Anfahrmodell

Zu Beschreibung des Anfahrvorgangs wird ein diskontinuierliches Modell verwendet, welches zu bestimmten Zeiten Umschaltungen zwischen verschiedenen Modellgleichungen erfordert (siehe Kapitel 2.6.4). Hierzu wird aufbauend auf dem von (REEPMEYER ET AL. 2002) vorgestellten Ansatz für das Anfahren von RD-Prozessen in Bodenkolonnen ein Modell zur Beschreibung heterogen katalysierter Prozess in Packungskolonnen entwickelt. Des Weiteren wird im vorgestellten Modell während des gesamten Anfahrvorgangs die mögliche Bildung einer zweiten flüssigen Phase im Dekanter berücksichtigt.

Der im Folgenden dargestellte Ablauf für die Simulation des Anfahrens aus dem kalten und leeren Zustand in den Arbeitsbereich entsprechend Abbildung 3.8 ist für Packungs- und Bodenkolonnen analog und wird anhand einer Trennstufe *j* dargestellt.

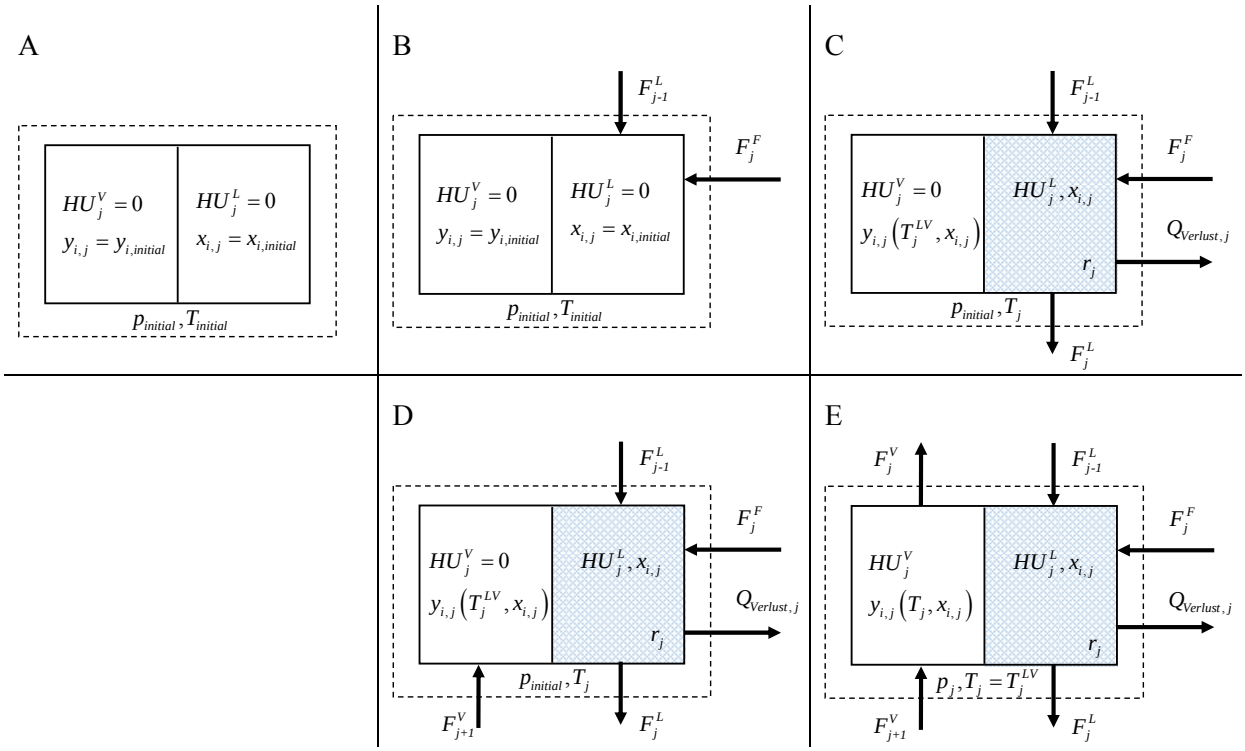

Abbildung 3.8: Darstellung der Phasen des Anfahrvorgangs anhand einer Trennstufe *j*.

Zu Beginn des Anfahrens (Abbildung 3.8, A) sind alle Dampf- und Flüssigkeitsströme in der Kolonne gleich null, so dass die vorgestellten Korrelationen für Druckverlust (3.13) und Flüssigkeitsinhalt (3.14) durch (3.60) und (3.61) ersetzt sind. Die Temperaturen liegen deutlich unterhalb der Siedetemperatur, so dass die Temperaturgleichheit (3.4) nicht angesetzt werden kann. Die Gleichgewichtsbeziehung (3.2) wird lediglich zur Bestimmung der als Umschaltkriterium (siehe unten) benötigten Siedetemperatur verwendet. Die Systemtemperatur ergibt sich allein aus der Energiebilanz $\left(T_j \neq T_j^{LV}\right)$. Der Druck ist daher nicht gleich der Summe der Partialdrücke der betrachteten Komponenten sondern wird auf einen konstanten Wert gesetzt (3.62). Die Dampfphase wird noch nicht betrachtet, (3.63) ersetzt (3.9).

$$F_{j+1}^V = 0 \tag{3.60}$$

$$F_j^L = 0 \tag{3.61}$$

$$p_j = p_{initial} \tag{3.62}$$

$$HU_j^V = 0 \tag{3.63}$$

Drei Umschaltungen sind für jede Stufe notwendig, um das dynamische Modell für den Arbeitsbereich entsprechend Gln. (3.1) bis (3.11) aus dem Gleichungssatz für den Anfangszustand (Gln. (3.60) bis (3.63) ersetzen (3.13), (3.14), (3.4), (3.9)) zu erhalten. Die Anzahl der Gleichungen und Variablen bleibt von den Umschaltungen unberührt. In Abhängigkeit von der Lage einer Stufe relativ zum Feed können die Umschaltbedingungen auf den einzelnen Stufen in unterschiedlicher Reihenfolge erreicht werden. Das Auffüllen beginnt an den Feedzugaben und setzt sich abwärts fort, das Aufheizen beginnt im Verdampfer und bei heißem Feed ebenfalls an den Zugabestellen.

Wenn infolge eines eintretenden Flüssigkeitsstroms (oder eines kondensierenden Dampfstroms) der Flüssigkeitsstand auf einem Boden (B) die Wehrhöhe erreicht bzw. die Packung (P) in einem Abschnitt so weit benetzt ist, dass der Flüssigkeitsinhalt größer als der statische ist, verlässt Flüssigkeit diese Stufe (in Abbildung 3.8 Übergang von B zu C) und es wird entsprechend Gl. (3.64) zu der jeweiligen Flüssigkeitsinhaltskorrelation umgeschaltet.

$$\begin{aligned}&\text{P: WENN} \quad hu_j^L > hu_{stat,j}^L \quad \text{DANN}\\ &\text{Gl. (3.61)} \rightarrow \text{Gl. (3.14b)}\end{aligned} \tag{3.64a}$$

$$\begin{aligned}&\text{B: WENN} \quad h_j^L > h_{w,j}^L \quad \text{DANN}\\ &\text{Gl. (3.61)} \rightarrow \text{Gl. (3.14a)}\end{aligned} \tag{3.64b}$$

Übersteigt der Druck p_{j+1} der darunter liegenden Stufe den Druck der betrachteten Stufe p_j in einer Packungskolonne, so tritt Dampf in diese Stufe ein (Abbildung 3.8, D) und die Druckverlustkorrelation wird entsprechend Gl. (3.65) in das Modell integriert. Für den Fall einer Bodenkolonne muss zusätzlich der hydrostatische Druck überwunden werden (3.66).

$$\begin{aligned}&\text{P: WENN} \quad p_{P,j+1} > p_{P,j} \quad \text{DANN}\\ &\text{Gl. (3.60)} \rightarrow \text{Gl. (3.13b)}\end{aligned} \tag{3.65}$$

$$\begin{aligned}&\text{B: WENN} \quad p_{B,j+1} > p_{B,j} + \Delta p_{hydro,j} \quad \text{DANN}\\ &\text{Gl. (3.60)} \rightarrow \text{Gl. (3.13a)}\end{aligned} \tag{3.66}$$

Durch eintretenden heißen Dampf oder Feed oder durch einen Wärmestrom (Verdampfer) steigt die Temperatur einer Stufe an, bis die parallel berechnete Siedetemperatur erreicht ist. Ab diesem Zeitpunkt werden Druck und Temperatur über die Gleichgewichtsbeziehung gekoppelt und die Dampfphase in das Modell integriert (Abbildung 3.8, E, Gl. (3.67)). Vorher wurde angenommenen, dass der gesamte in die Stufe eintretende Dampf kondensiert.

$$\begin{aligned} &\text{WENN } T_j \geq T_j^{LV}\left(p_{initial}, x_{i,j}\right) \text{ DANN} \\ &\text{Gl. (3.62)} \rightarrow \text{Gl. (3.4)} \\ &\text{Gl. (3.63)} \rightarrow \text{Gl. (3.9)} \end{aligned} \tag{3.67}$$

Die vollständige Modellierungsprozedur wurde in gPROMS® implementiert (siehe Anhänge 7.1 und 7.2). Die vorgestellten Umschaltungen stellen Unstetigkeiten dar, an denen neu initialisiert werden muss.

Die Modelle für die weiteren Units werden analog umgeschaltet, der Kondensator nach (3.65), der Verdampfer nach (3.64) und (3.67) und die Destillatvorlage und der Dekanter nach (3.64).

3.3. Erste Modellvalidierung

In Kapitel 2.6.6 wurde auf die in der Literatur verfügbaren Vergleiche zwischen unterschiedlichen Simulationsmodellen (vor allem EQ – NEQ) eingegangen und die Verwendung eines EQ-Modells im Rahmen dieser Arbeit begründet. Auf die ausführliche Modellvalidierung wird im Zuge der betrachteten Fallstudien in den jeweiligen Kapiteln eingegangen. Hier soll jedoch bereits für eine erste Validierung der Verwendung des EQ-Modells ein Vergleich der eigenen Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten aus der Literatur erfolgen. (NOERES ET AL. 2004) stellen für die Methylacetatsynthese in einer 100 mm Semi-Batch-Kolonne ein heterogenes NEQ-Modell vor (siehe Kapitel 2.6.3), mit dem sich das dynamische Verhalten der Anlage gut beschreiben lässt. Zur Entwicklung von Regelungsstrukturen wird anschließend jedoch ein EQ-Modell verwendet, um den Rechenaufwand zu reduzieren und eine einfachere Linearisierung des Modells zu ermöglichen. Ein Vergleich der beiden Modellansätze zeigt ähnliche dynamische Verläufe. Die in der Simulation verwendeten Spezifikationen der Anlage und des Experiments aus dem zitierten Artikel finden sich in Tabelle 3.7, weitere Daten zur Packung (MULTIPAK® und ROMBOPAK®) wurden (HOFFMANN 2005) entnommen, Spezifikationen des Katalysators Lewatit® K 2621 stammen vom Hersteller (BAYER CHEMICALS 2004). In der eigenen Simulation mit dem EQ-Modell wird die Reaktionskinetik mit dem adsorptions-basierten Ansatz von (NOERES ET AL. 2004) ohne Berücksichtigung des Stofftransportes an den Katalysator beschrieben, die verwendeten thermodynamischen Modelle werden in Kapitel 7.4.1 aufgeführt, sämtliche weiteren Spezifikationen wurden den genannten Quellen entnommen. Eine Anpassung von Modellparametern an die experimentellen Daten wurde nicht vorgenommen.

Tabelle 3.7: Parameter der Semi-Batch-Kolonne (NOERES ET AL. 2004), (HOFFMANN 2005), (BAYER CHEMICALS 2004).

Parameter		**Wert**
Kolonnendurchmesser (mm)		100
Kolonnenhöhe (m)		3
Stufe Essigsäurefeed		5
Feedstrom (mol/s)		0,024
Verdampferleistung (kW)		6
Wärmeverluste (kW)		0 (Heizmantel)
anfänglicher Verdampferholdup (mol MeOH)		1248
	ROMBOPAK®	**MULTIPAK®**
Stufen (von oben)	1-4	5-12
HETP (m)	0,25	0,25
Lückengrad (m^3/m^3)	0,95	0,654
spezifische Oberfläche (m^2/m^3)	230	370
Masse Lewatit™ K 2621 (g/m)	0	925

Bei dem in Abbildung 3.9 dargestellten Experiment wird im Sumpf der Kolonne Methanol vorgelegt, und die Kolonne wird bei totalem Rücklauf angefahren. Erst dann wird der Essigsäurefeed zugegeben (im Diagramm bei t=0h). In den nächsten sechs Stunden wird das Rücklaufverhältnis in zwei Schritten auf zehn (t=1,3h) und dann auf eins (t=2,9h) reduziert. Die aufgetragenen Konzentrationsverläufe im Sumpf und an einer Probenahmestelle in der Packung werden durch die eigene Simulation mit dem EQ-Modell sehr gut wiedergegeben. Die Übereinstimmung ist vergleichbar mit der von (NOERES ET AL. 2004) mit dem heterogenen NEQ-Modell erzielten.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen dieser Arbeit liegt auf dem Anfahrverhalten von Packungskolonnen, wobei vergleichend auch Bodenkolonnen untersucht werden. Eine Modellvalidierung wurde in diesem Fall bereits von (REEPMEYER 2004) anhand experimenteller Daten der homogen katalysierten Umesterung von Methylmyristat und Isopropanol inklusive des Anfahrens durchgeführt.

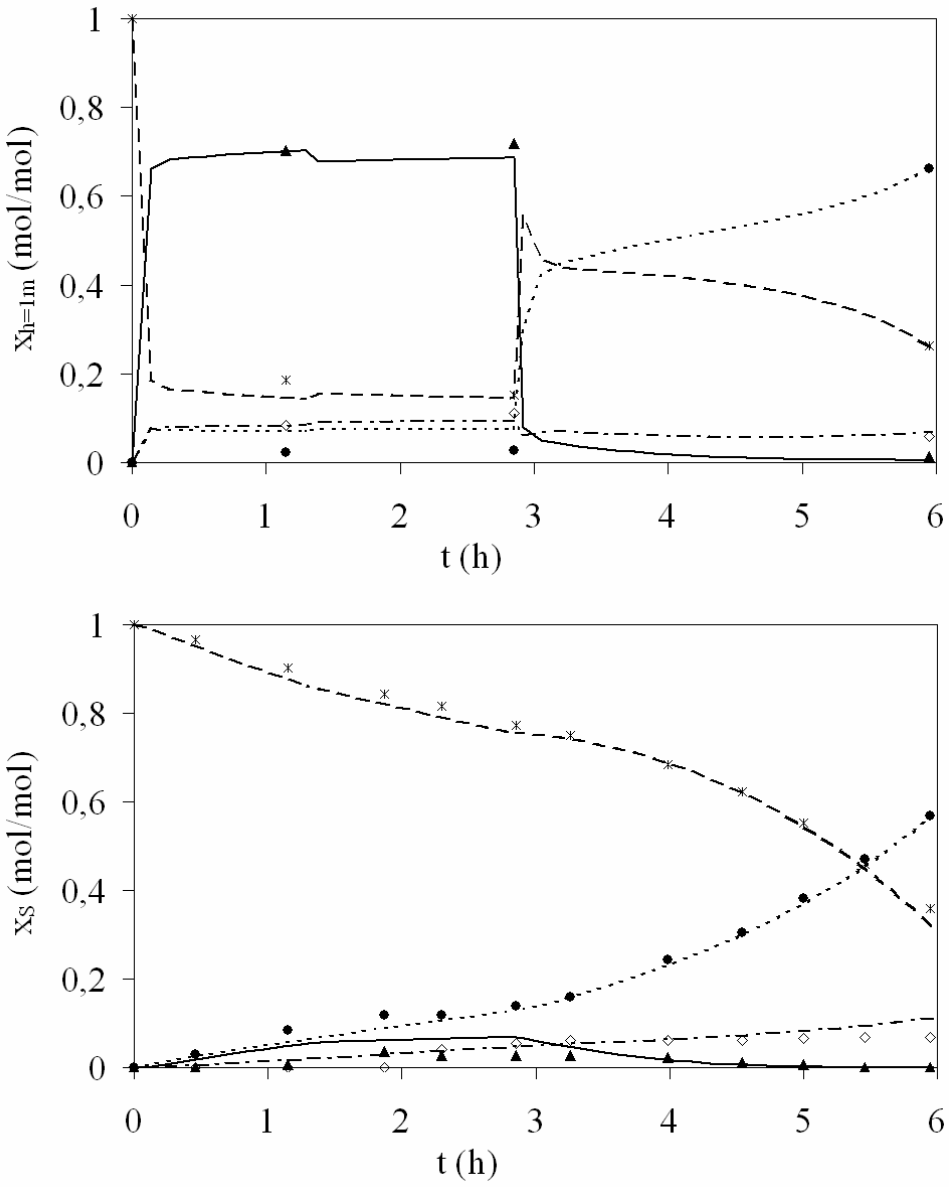

Abbildung 3.9: Dynamische Konzentrationsverläufe. Experimentelle Daten von (NOERES ET AL. 2004) (MeOH:∗, HOAc:◇, MeOAc:▲, H_2O:●), eigene Simulationsergebnisse mit EQ-Modell (MeOH: gestrichelt, HOAc: Strich-Punkt, MeOAc: durchgezogen, H_2O: gepunktet). Oben: bei h=1m, unten: Sumpf.

4. Fallstudien

Zur Untersuchung des Anfahrvorgangs von homogen und heterogen katalysierten Reaktivrektifikationsprozessen in Kolonnen mit unterschiedlichen Einbauten werden drei Beispielsprozesse betrachtet. Mit der Methylacetatsynthese (FORNER ET AL. 2007) und der TAME-Synthese wurden zwei Prozesse ausgewählt, die eine hohe wirtschaftliche und wissenschaftliche Bedeutung besitzen, wie in den Grundlagen in den Kapiteln 2.1.1 und 2.3 dargelegt wurde. Beide Prozesse weisen ein stark nichtlineares Verhalten auf, was das Auftreten von Mehrdeutigkeitsbereichen zur Folge haben kann. Des Weiteren wird die Propylacetatsynthese untersucht (FORNER ET AL. 2007A), bei der es zur Ausbildung einer zweiten flüssigen Phase kommt, wodurch sich eine Prozessverbesserung durch Kombination der RD-Kolonne mit einem Dekanter ergibt. Erster Schritt jeder Fallstudie ist die Validierung des Simulationsmodells nach Implementierung des jeweiligen Prozesses. Für die beiden Veresterungen wurden hierfür eigene experimentelle Untersuchungen durchgeführt, für die TAME-Synthese wurde auf Daten aus der Literatur zurückgegriffen. Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über die wichtigsten Prozessmerkmale der untersuchten RD-Prozesse.

Tabelle 4.1: Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Beispielprozesse für die RD.

	Fallstudie 1	**Fallstudie 2**	**Fallstudie 3**
Reaktionstyp	Veresterung	Veresterung	Veretherung
Zielprodukt	Methylacetat	Propylacetat	TAME
Validierung	eigene exp. Daten, inkl. Anfahren	eigene exp. Daten, inkl. Anfahren	Literaturdaten, stationär
Experimente			
untersuchte Einbauten	katalytische Packung	Raschig Ringe	-
Katalyse	heterogen	homogen	-
Simulationsstudie			
Einbauten	Boden, katalytische Packung	Füllkörper	Packung
Katalyse	homogen, heterogen	homogen	heterogen
Fokus	Vergleich Boden – Packung	Anfahren mit Dekanter	Anfahren bei MSS

Anhand der Methylacetatsynthese wird das Anfahrverhalten des homogen katalysierten Prozesses in einer Bodenkolonne mit dem Prozess in einer katalytischen Packungskolonne verglichen. Unterschiedliche Anfahrstrategien wie eine anfängliche Befüllung der Böden und

das Anfahren mit unterschiedlichen Feedkonzentrationen werden untersucht. Der betrachtete Prozess zur Propylacetatsynthese wird homogen katalysiert in einer Füllkörperkolonne betrieben. Der Fokus dieser Untersuchungen liegt auf der Beeinflussung des Anfahrens durch anfängliche Befüllung von Dekanter und Kolonnensumpf. Die TAME-Synthese wird im untersuchten Fall in einer katalytischen Füllkörperkolonne durchgeführt. Anhand von Simulationsstudien wird die Bedeutung einer geeigneten Anfahrstrategie für einen Prozess, der in einem Mehrdeutigkeitsgebiet betrieben wird, gezeigt. Durch die unterschiedlichen Reaktionssysteme und Kolonnenkonfigurationen wird ein großes Spektrum industriell relevanter Verfahrensalternativen mit den Untersuchungen abgedeckt.

In den Fallstudien wird jeweils zuerst das Stoffsystem vorgestellt und anschließend die Validierung des Simulationsmodells anhand des entsprechenden Systems gezeigt. Anschließend werden die durchgeführten Simulationsstudien erläutert und die Ergebnisse vorgestellt.

4.1. Methylacetatsynthese

Die gleichgewichtslimitierte Veresterung von Essigsäure (HOAc) und Methanol (MeOH) zu Methylacetat (MeOAc) und Wasser (H_2O) nach Gl. (4.1) stellt ein besonders eindrucksvolles Beispiel für den erfolgreichen Einsatz der RD dar.

$$\mathrm{MeOH + HOAc \rightleftharpoons MeOAc + H_2O} \tag{4.1}$$

Im konventionellen Prozess werden mehrere Reaktoren betrieben, in denen ein Edukt im Überschuss gefahren wird. Durch das Auftreten von zwei homogenen binären Temperaturminimum-Azeotropen (MeOAc-MeOH; MeOAc-H_2O) im System wären für die anschließende Aufreinigung des Methylacetatproduktes mehrere Rektifikationsschritte und der Einsatz eines Entrainers notwendig (AGREDA ET AL. 1990). In dem von (AGREDA UND PARTIN 1984) patentierten Eastman-Kodak-Verfahren hingegen, welches eine der ersten industriellen Umsetzungen der Reaktivrektifikation darstellt, kann in einer einzigen RD-Kolonne hochreines Methylacetat gewonnen werden, wobei zur Abtrennung von Verunreinigungen zwei weitere einfache Rektifikationskolonnen benötigt werden. Die Reaktivrektifikation stellt hier einen Prozessschritt eines Verfahrens zur Herstellung von Essigsäureanhydrid aus Kohle dar, wobei das Methylacetat mit Kohlenstoffmonoxid zum gewünschten Produkt umgesetzt wird (AGREDA 1988). Der prinzipielle Aufbau der RD-Kolonne ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Der Prozess wird mit Schwefelsäure homogen katalysiert, die beiden Edukte werden getrennt zugeführt. Hierdurch entsteht oberhalb der

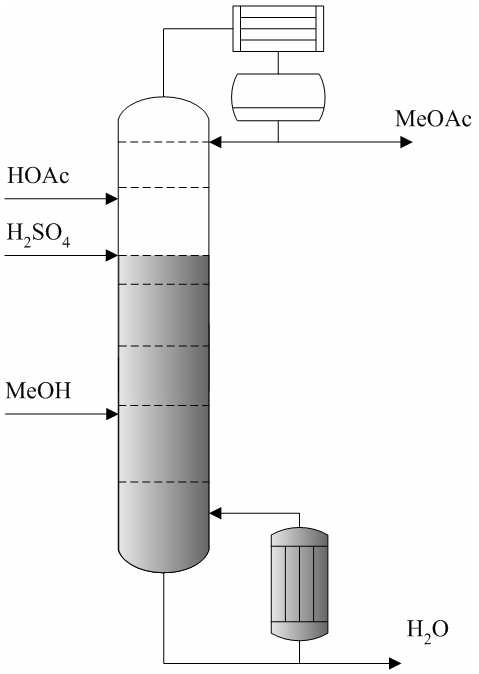

Abbildung 4.1: Prinzip des RD-Prozesses zur Methylacetatsynthese nach (AGREDA ET AL. 1990). Schattiert: reaktive Zone.

reaktiven Zone ein Bereich, in dem das Azeotrop MeOAc-H_2O extraktiv durch die Essigsäure überwunden wird. Zwischen den beiden Feedzugabestellen findet der Großteil der Reaktion statt, hierdurch wird das Azeotrop MeOAc-MeOH gebrochen. In der Zone oberhalb des Essigsäurefeeds werden Methylacetat und Essigsäure getrennt, so dass hochreines Methylacetat als Kopfprodukt gewonnen wird. Unterhalb des Methanolfeeds werden Wasser und Methanol getrennt. (KRAFCZYK UND GMEHLING 1994) zeigen in experimentellen und theoretischen Untersuchungen, dass hohe Umsätze und Reinheiten auch durch eine heterogen katalysierte Verfahrensvariante erreicht werden können, wobei die reaktive Zone hier in einer Sulzer Katapak®-S realisiert wird. Vergleichbare Setups wurden in der Folge experimentell im Labor- und Pilotmaßstab von (BESSLING ET AL. 1998), (PÖPKEN ET AL. 2001), (MORITZ ET AL. 2002), (NOERES ET AL. 2004) und (HOFFMANN 2005) mit unterschiedlichen katalytischen Packungen untersucht. Ziel der Untersuchungen ist vor allem die Entwicklung von Design- und Scale-up-Strategien. Die Veresterungsreaktion zu Methylacetat wird auch als Zwischenschritt zur Rückgewinnung von Essigsäure aus einer wässrigen Lösung untersucht (SINGH ET AL. 2006A). Neben der Synthese von Methylacetat zur weiteren Herstellung von Essigsäureanhydrid ist auch die Rückreaktion, die Hydrolyse von Methylacetat, welches bei der Herstellung von Polyvinylalkohol entsteht, von Interesse. Eine Übersicht über hierzu durchgeführte Untersuchungen findet sich bei (PÖPKEN 2001).

Das stark nichtlineare Prozessverhalten wird von (SINGH ET AL. 2005) und (AL-ARFAJ UND LUYBEN 2002) untersucht, die pseudo-stationäre Zustände und in einem sehr kleinen Bereich der Heizleistung auch echte Mehrdeutigkeiten feststellen. Die Prozessdynamik wurde von (NOERES ET AL. 2004) abgebildet und experimentell zur Entwicklung von Regelungsstrukturen untersucht

4.1.1. Stoffsystem

Eine Übersicht über das betrachtete Stoffsystem befindet sich in Tabelle 4.2. Die binären Untersysteme weisen zwei homogene Temperaturminimum-Azeotrope (MeOH-MeOAc; MeOAc-H_2O) und eine Mischungslücke (MeOAc-H_2O) auf. Die verwendeten Ansätze und Parameter zur Berechnung der Stoffdaten und zur Beschreibung der Gleichgewichte finden sich im Anhang in Kapitel 7.4.1.

Tabelle 4.2**:** Übersicht über das Methylacetat-System; Reinstoffdaten aus (DIPPR 2001); Azeotrope aus (GMEHLING ET AL. 2004). A: Azeotrop; O: homogen; X: Temperaturminimum; 2: zusätzliche Mischungslücke

Stoff	**Abkürzung**	**CAS-Nummer**	**Summenformel**	**Molmasse (g/mol)**	**T^{LV} (°C) bei 1,013 bar**
Methanol	MeOH	67-56-1	CH_4O	32,0	64,7
Essigsäure	HOAc	64-19-7	$C_2H_4O_2$	60,1	117,9
Methylacetat	MeOAc	79-20-9	$C_3H_6O_2$	74,1	56,9
Wasser	H_2O	7732-18-5	H_2O	18,0	100,0
Azeotroper Punkt		**y_1 (mol/mol) bei 1,013**		**T^{LV} (°C) bei 1,013 bar**	
MeOH – MeOAc (AOX)		0,32…0,352		53,48…54,3	
H_2O – MeOAc (AOX2)		0,096…0,1298		55,8…56,5	

Kinetik

Die mit Schwefelsäure homogen katalysierte Reaktion wurde von (ROUZINEAU ET AL. 2003) experimentell untersucht und auf Basis von molaren Konzentrationen c_i abhängig von der volumetrischen H^+-Ionen-Konzentration $\sigma_{H^+,j}$ modelliert (4.2a). (SONG ET AL. 1998) haben für die heterogen mit Amberlyst™ 15 katalysierte Reaktion ein Langmuir-Hinshelwood/Hougen-Watson Modell entwickelt, welches selektive Adsorptionseffekte am Katalysator berücksichtigt. Die Modellparameter wurden an eigene experimentelle Daten angepasst. (PÖPKEN ET AL. 2000) entwickeln dieses Modell für den gleichen Katalysator weiter und vergleichen die Ergebnisse mit einem einfacheren pseudo-homogenen Ansatz, wobei der adsorptions-basierte Ansatz eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefert. Beide Gruppen unterstreichen die Bedeutung der Verwendung von Aktivitäten im Kinetikansatz aufgrund des stark nichtidealen Mischungsverhaltens der Flüssigkeit. (SINGH ET AL. 2006A) verwenden das Ionenaustauscher-Harz Amberlyst™ CSP2 und konzentrieren sich auf Reaktionen mit verdünnter Essigsäure, wofür ein pseudo-homogenes Modell vorgestellt wird. In den folgenden Untersuchungen wird das adsorptions-basierte Modell von (PÖPKEN ET AL. 2000) zur

Beschreibung der heterogen katalysierten Reaktion verwendet, siehe Gl. (4.2b). Die gleichen Autoren stellen auch ein homogenes Kinetikmodell für die durch Essigsäure autokatalysierte Reaktion vor (4.2c), welches im Folgenden zur Beschreibung der Reaktion in den Stufen verwendet wird, in denen kein Katalysator vorhanden ist. Der Einfluss dieser Reaktion ist aufgrund der deutlich niedrigeren Geschwindigkeitskonstante jedoch sehr gering. Die Modellparameter der verwendeten Kinetikansätze sind in Tabelle 4.3 angegeben. Da in Voruntersuchungen im Rührkesselreaktor bei unterschiedlichen Temperaturen, Zusammensetzungen und Katalysatormassen gezeigt wurde, dass der Unterschied in der Reaktionskinetik zwischen der Verwendung von Amberlyst™ 15 und Amberlyst™ 36, welcher in den Katalysatortaschen der Katapak®-SP der eigenen Pilotanlage enthalten ist, vernachlässigbar gering ist, konnten die Modellparameter direkt aus der angegebenen Quelle übernommen werden. Werte für die Adsorptionskonstanten $K_{ads,i}$ finden sich in Anhang 7.4.1.

$$r_{hom,j} = \frac{1}{\nu_i}\left(\frac{dHU_j^L x_{i,j}}{dt}\right)_{Reaktion} = V_j^L \sigma_{H^+,j}\left(k_{1,j} c_{MeOH,j} c_{HOAc,j} - k_{-1,j} c_{MeOAc,j} c_{H_2O,j}\right) \tag{4.2a}$$

$$r_{het,j} = \frac{1}{\nu_i}\left(\frac{dHU_j^L x_{i,j}}{dt}\right)_{Reaktion} = m_{cat,j} \frac{k_{1,j} a'_{MeOH,j} a'_{HOAc,j} - k_{-1,j} a'_{MeOAC,j} a'_{H_2O,j}}{\left(a'_{MeOH,j} + a'_{HOAc,j} + a'_{MeOAC,j} + a'_{H_2O,j}\right)^2} \tag{4.2b}$$

$$\text{mit } a'_{i,j} = \frac{K_{ads,i} a_{i,j}}{\tilde{M}_{i,j}^L}$$

$$r_{auto,j} = \frac{1}{\nu_i}\left(\frac{dHU_j^L x_{i,j}}{dt}\right)_{Reaktion} = HU_j^L a_{MeOH,j}\left(k_{1,j} a_{MeOH,j} a_{HOAc,j} - k_{-1,j} a_{MeOAC,j} a_{H_2O,j}\right) \tag{4.2c}$$

Tabelle 4.3: Kinetik-Parameter für das System MeOH – HOAc – MeOAc – H_2O, nach Arrhenius-Ansatz (3.12)

	+1 (Hinreaktion)		**-1 (Rückreaktion)**	
	k_0	**E_A (kJ/mol)**	**k_0**	**E_A (kJ/mol)**
homogene Kinetik, H_2SO_4, Gl. (4.2a) (ROUZINEAU ET AL. 2003)	$333{,}33 \cdot 10^{-3}$ $m^3/mol/s/(ml\ H^+/l)$	41,87	$64{,}10 \cdot 10^{-3}$ $m^3/mol/s/(ml\ H^+/l)$	41,87
adsorptionsbasierte Kinetik, Amberlyst™ 15, Gl. (4.2b) (PÖPKEN ET AL. 2000)	$8{,}497 \cdot 10^6$ mol/s/g	60,47	$6{,}127 \cdot 10^5$ mol/s/g	63,73
homogene Kinetik, autokatalysiert, Gl. (4.2c) (PÖPKEN ET AL. 2000)	$5{,}11 \cdot 10^5$ s^{-1}	63,5	$9{,}83 \cdot 10^6$ s-1	80,2

4.1.2. Modellvalidierung

Zur Validierung des entwickelten Simulationsmodells und der Implementierung des Prozesses inklusive aller enthaltenen Stoff-, Gleichgewichts- und Kinetikdaten werden experimentelle dynamische Daten insbesondere des Anfahrvorgangs benötigt, welche in der Literatur nicht zugänglich sind. Ein erster Vergleich ohne Betrachtung des Anfahrens wurde bereits in Abbildung 3.9 gezeigt, zur Validierung des Anfahrmodells hingegen ist die Durchführung eigener experimenteller Untersuchungen notwendig. Hierfür wurde im Rahmen der Arbeit am Fachgebiet DBTA der TU Berlin eine Pilotanlage aufgebaut, welche im Folgenden beschrieben wird. Anschließend werden die Ergebnisse der Modellvalidierung erläutert.

Pilotanlage

Die Edelstahlkolonne hat einen Durchmesser von 52,5 mm und besteht aus 5 Packungsschüssen mit einer Höhe von jeweils 80 cm (siehe R&I-Fließbild, Abbildung 4.2); die drei mittleren Schüsse sind mit der katalytischen Packung Katapak®-SP, die anderen mit BX® Packung bestückt (beide Sulzer). Die Katapak® enthalten als Katalysator das saure Ionenaustauscherharz Amberlyst™ 36. Zwischen den Packungsschüssen befinden sich Sammler/Verteiler-Schüsse, in denen die herabströmende Flüssigkeit gesammelt und neu über den gesamten Kolonnenquerschnitt verteilt wird. Neben der Verminderung der Ungleichverteilung dienen diese Schüsse des Weiteren dazu, ein definiertes Flüssigkeitsvolumen zur Probenahme bereitzustellen und eine Feedzufuhr zu ermöglichen. Der Aufbau ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Kolonnenparameter befindet sich in Tabelle 4.4.

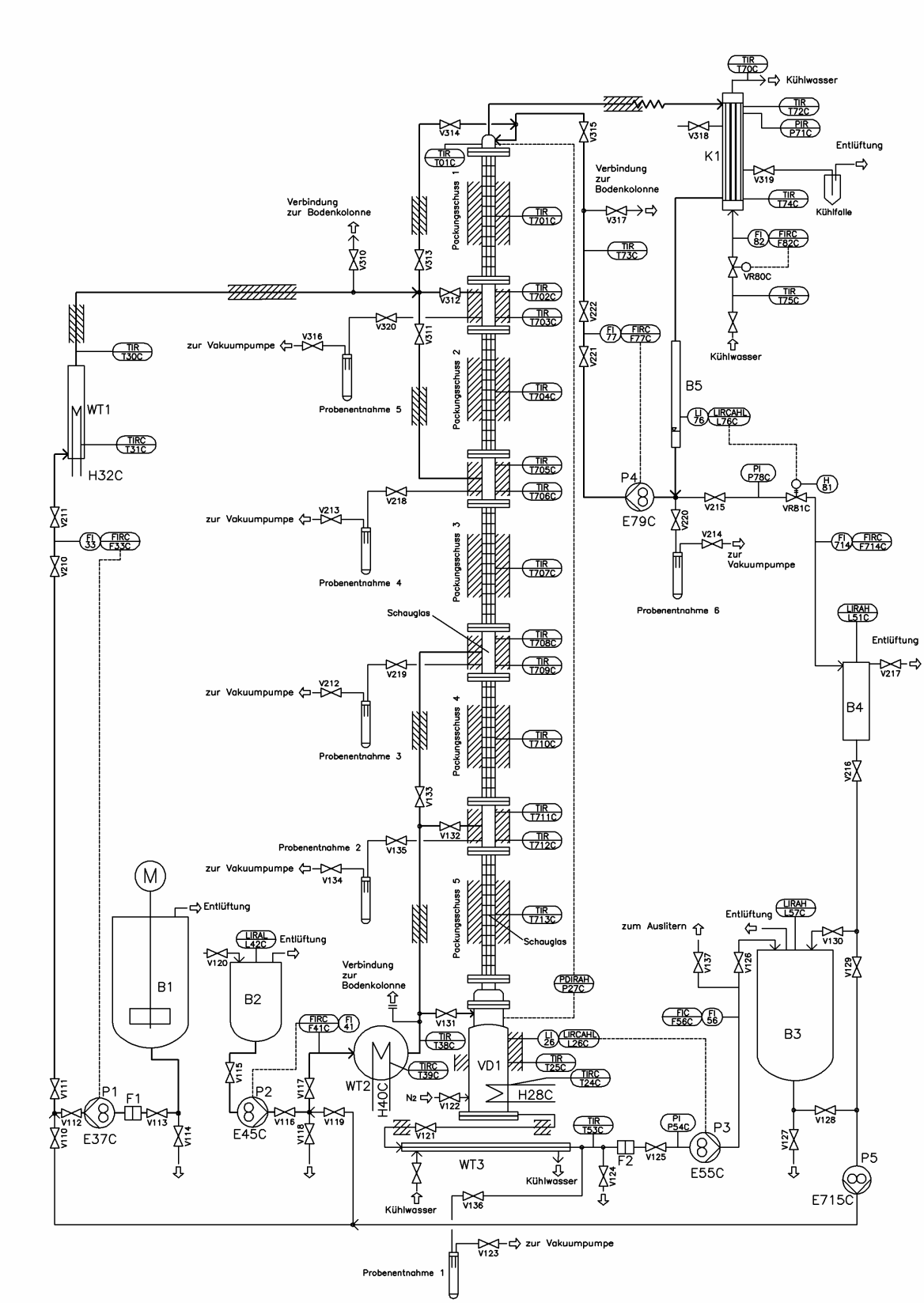

Abbildung 4.2: R&I-Fließbild der Pilotanlage zur Reaktivrektifikation am Fachgebiet DBTA, TU Berlin.

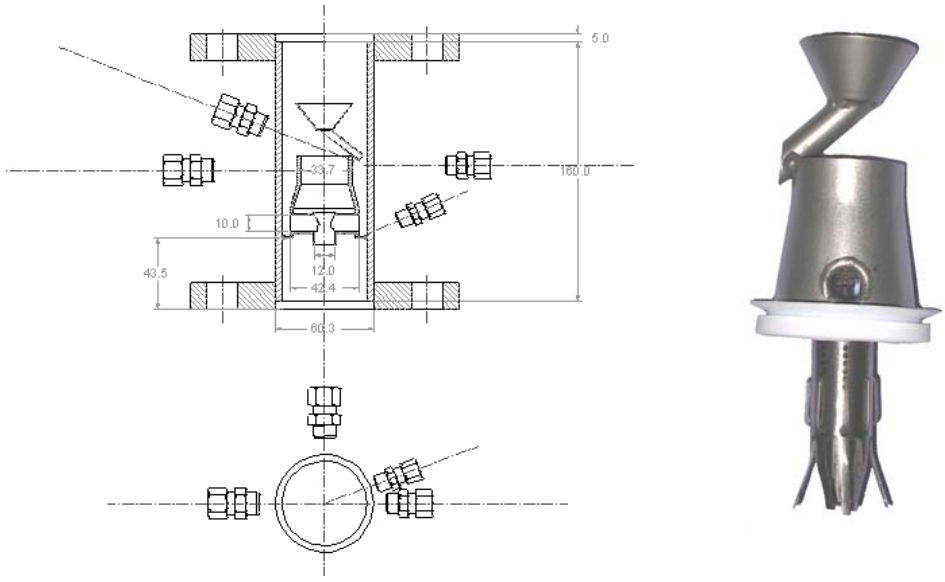

Abbildung 4.3: Aufbau eines Sammler/Verteiler-Schusses. Links: Konstruktionszeichnung mit Kolonnenmantel und Messstellen (Temperatur von Dampf und Flüssigkeit, Probenahme) und Feedzulauf, ohne Verteiler. Rechts: Foto der Sammler/Verteiler-Einheit. Auf dem Teflon-Dichtring bildet sich Flüssigkeitsstand, aus dem eine Probe genommen werden kann. Aufbau mit Unterstützung der Julius Montz GmbH entwickelt.

Der Feed wird aus zwei getrennten Behältern in die Kolonne geführt und kann über zwei elektrische 1 kW Wärmeübertrager vorgeheizt werden. Weitere Feedzugabestellen befinden sich am Kopf der Kolonne und oberhalb des Verdampfers. Der Kondensator wird als Totalkondensator betrieben, der elektrische Verdampfer ist direkt an den Kolonnenkörper geflanscht und hat eine Maximalleistung von 4,5 kW.

Tabelle 4.4: Parameter der RD-Kolonne am FG DBTA.

Parameter		**Wert**
Innendurchmesser Kolonne (mm)		52,5
Außendurchmesser Kolonne (mm)		60,3
Höhe der Sammler/Verteiler-Schüsse (mm)		170
Innendurchmesser Verdampfer (mm)		113,7
Außendurchmesser Verdampfer (mm)		139,7
	BX®	**Katapak®-SP**
Packungshöhe (m)	0,8+0,8	3*0,8
HETP (m)	0,2	0,5
Lückengrad (m^3/m^3)	0,9	0,65
spezifische Oberfläche (m^2/m^3)	500	500 (Packung) 237 (Schüttung)
Masse Amberlyst™ 36 (g/m)	0	150

Sämtliche heißen Teile der Kolonne (Rohrleitungen, Behälter) sind zur Minimierung von Wärmeverlusten mit dem Dämmstoff Aeroflex® versehen. Das Destillat wird in der Destillatvorlage gesammelt und zum Teil als Rücklauf in die Kolonne zurückgepumpt, zum Teil über ein Stellventil in einen Produktbehälter abgeführt. Das Sumpfprodukt wird aus dem Verdampfer gepumpt und in einem Produktbehälter gesammelt. Sämtliche Pumpen der Anlage sind Zahnradpumpen der Firma Verder. Pt100-Temperaturmessstellen (Genauigkeit 1/10 DIN) befinden sich in den Zu- und Ableitungen, in den Sammler/Verteiler-Schüssen und mittig in jedem Packungsschuss. Der Durchfluss in den beiden Feedleitungen und in den Produktleitungen wird mit Schwebekörper-Durchflussmessgeräten der Firma Krohne vom Type DK37 (Genauigkeitsklasse 2.5 nach VDI/VDE Richtlinie 3513 Bl.2) gemessen. Die stationären Produktströme werden zusätzlich durch wiegen der Produktmenge erfasst, um die großen Messfehler der Durchflussmessgeräte aufgrund der Konzentrationsabhängigkeit der Kalibrierung zu vermeiden. Der Rücklaufstrom wird mit einem Massedurchflussmessgerät Siemens Sitrans F C MASSFLO MASS 2100 erfasst (Messfehler < 0,1%). Flüssigkeitsproben werden außer aus den Sammler/Verteiler-Schüssen auch aus den Produktströmen durch Anlegen eines Unterdrucks genommen und anschließend gaschromatographisch analysiert (siehe unten). Die komplette Anlage wird mit dem Prozessleitsystem Freelance 2000 von ABB betrieben, in welchem auch die Regelkreise realisiert wurden (siehe auch R&I-Fließbild, Abbildung 4.2). Eine Übersicht über mögliche Verknüpfungen von Regel- und Stellgrößen ist in Tabelle 4.5 gegeben. Die verwendeten Regelkreise werden bei der Beschreibung des Anfahrexperiments genannt.

Tabelle 4.5: Im Prozessleitsystem implementierte Verknüpfungen von Regelgrößen und Stellgrößen der Pilotanlage.

Regelgröße	**Stellgröße**
Level im Verdampfer	Pumpenleistung Sumpfprodukt
Level in der Destillatvorlage	Stellventil Destillat, Pumpenleistung Rücklauf
Rücklaufstrom	Pumpenleistung Rücklauf
Feedströme 1/2	Pumpenleistung Feed 1/2
Destillatstrom	Stellventil Destillat
Sumpfproduktstrom	Pumpenleistung Sumpfprodukt
Temperatur Sumpf	Verdampferleistung
Temperatur Feed 1/2	Leistung Vorwärmer 1/2

Der Wärmeverlust der Kolonne wurde im Betrieb mit reinem Wasser ohne Rücklauf durch Bilanzierung der Kolonne und Messung der ein- und austretenden Ströme und Temperaturen bestimmt und mit Gl. (3.8) beschrieben. Es ergibt sich für die Gesamtkolonne ein Wert von $kA = 2{,}67$ W/K, welcher im Modell auf die einzelnen Stufen aufgeteilt wird [13]. Die Hydrodynamik der Packungskolonne (Flüssigkeitsinhalt und Druckverlust) wurde in Luft-Wasser-Versuchen mit Flüssigkeitsbelastungen von 0 bis 6 m³/m²/h und F-Faktoren von 0,5 bis 3,5 $Pa^{0,5}$ untersucht. Die Messwerte wurden zur Bestimmung des Widerstandsbeiwertes entsprechend dem Modell von Engel (3.13b) verwendet, wobei sich $\zeta = 0{,}173$ ergab. Für die spezifische Oberfläche wurde hierbei der Wert für die reine Packung (Tabelle 4.4) angesetzt. Eine ausführliche Beschreibung dieser Voruntersuchungen findet sich bei (PASCHKE 2005).

Analytik

Zur Unterbindung einer autokatalytischen Reaktion werden die Probengläser direkt nach der Probenahme in ein Eisbad gestellt. Die Analyse erfolgt mit einem HP6890 Gaschromatographen mit HP-INNOWax Polyethylenglykol Säule (30m x 0,53mm) über einen Flammenionisationsdetektor, hierzu werden die Flüssigkeitsproben zuerst mit Wasser verdünnt. Als Trägergas wird Wasserstoff mit 30 ml/min verwendet. Die Anfangstemperatur des Ofens von 70°C wird 3 min. gehalten, dann wird mit 40°C/min. bis 180°C aufgeheizt und diese Temperatur 1,5 min. gehalten. Typische Retentionszeiten betragen 2,60 min. (Methylacetat), 2,96 min. (Methanol), 4,10 min. (n-Propanol), 6,50 min. (Essigsäure). Der Wasseranteil wird über die Verwendung eines internen Standards (n-Propanol) zurückgerechnet. Jede Probe wird dreimal analysiert. Die Kalibrierung erfolgte anhand neun ausgewählter Zusammensetzung. Eine Überprüfung der Kalibrierung mit vier weiteren Proben ergab mittlere Abweichungen zwischen 0,34 mol% (Methanol) und 2,7 mol% (Wasser). Die um die Kontrollproben erweiterten Kalibrierproben sind in Abbildung 7.2 im Anhang 7.5.1 dargestellt.

Ergebnisse

Als erster Schritt der Modellvalidierung muss zunächst ein Arbeitspunkt bestimmt und validiert werden. Dieser ist in Abbildung 4.4 zusammen mit dem stationären Konzentrationsprofil (Experiment und Simulation) dargestellt. Der bekannten Kolonnenkonfiguration für diesen Prozess folgend wird die Essigsäure oberhalb der reaktiven Zone und das Methanol unterhalb zugeführt. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Die Abweichungen der Ströme befinden sich im Bereich der Messungenauigkeiten (Tabelle 4.6).

[13] Ohne Wärmedämmung ergibt sich ein Wert von $kA = 17{,}5$ W/K.

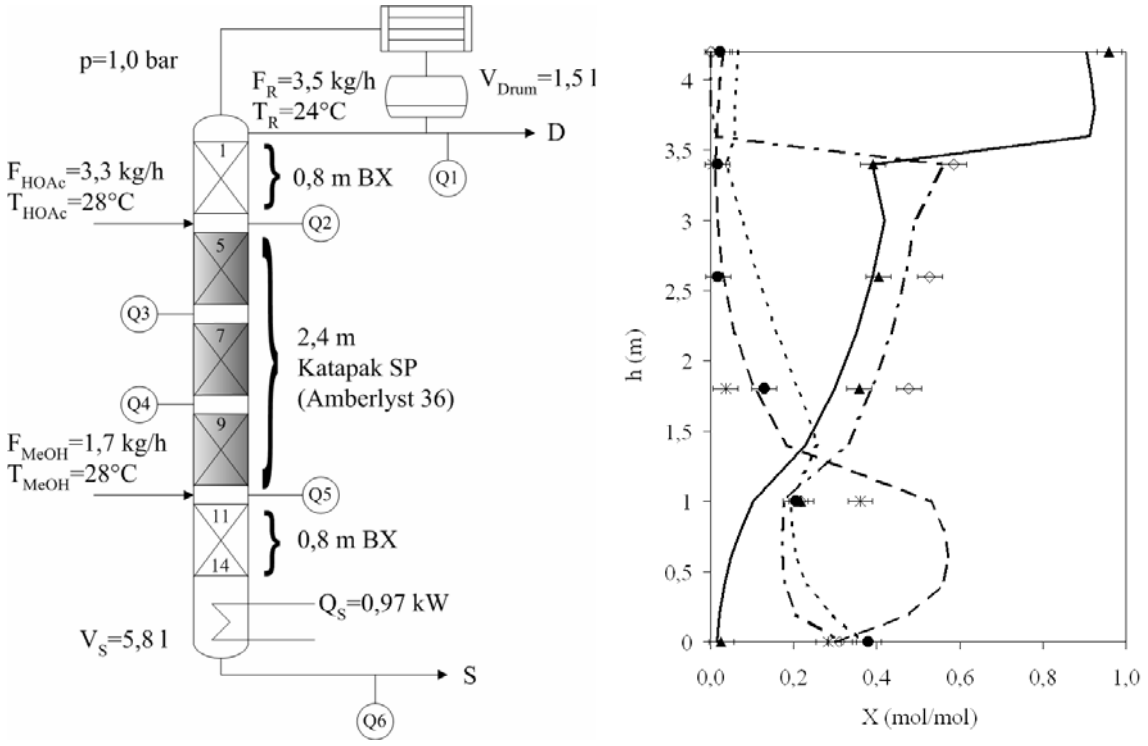

Abbildung 4.4: Links: Arbeitspunkt für die Modellvalidierung, Q: Probenahmen, Schattiert: reaktive Zone. Rechts: stationäres Konzentrationsprofil. Vergleich von Experiment (MeOH:∗, HOAc:◇, MeOAc:▲, H_2O:●) und Simulation (MeOH: gestrichelt, HOAc: Strich-Punkt, MeOAc: durchgezogen, H_2O: gepunktet).

Tabelle 4.6: Vergleich der Massenströme und Überprüfung der Massenbilanz.

	Experiment	**Simulation**	**relative Abweichung**
F_{MeOH} (kg/h)	1,7		-
F_{HOAC} (kg/h)	3,3		-
F^D (kg/h)	2,1	2,2	5%
F^R (kg/h)	3,5		-
F^S (kg/h)	2,7	2,8	4%
$\sum F_{in} - \sum F_{out} / \sum F_{in}$	4 %	0 %	-

Zur vollständigen Validierung wird der gesamte Anfahrvorgang bis zum Erreichen dieses Arbeitspunktes betrachtet. Der Kolonnensumpf ist anfänglich mit einem Gemisch aller vier Komponenten gefüllt. Ab dem Zeitpunkt t=0 werden beide Feedströme geregelt zugeführt. Die Heizleistung wird anfangs zum schnelleren Aufheizen der Kolonne auf einen höheren Wert gestellt (Q_S=1,8 KW von t=9 min. bis t=69 min.). Sobald ein ausreichender Level in der

Destillatvorlage vorhanden ist, wird der Rücklauf mit einem geregelten Massenstrom von 3,5 kg/h in die Kolonne geführt (t=57 min.). Der Level in der Destillatvorlage wird über den Destillatstrom geregelt, der Level im Kolonnensumpf über den Sumpfproduktstrom. Alle Regler sind als PI-Regler im Prozessleitsystem realisiert. Abbildung 4.5 und Abbildung 4.6 vergleichen die experimentellen mit den durch Simulation ermittelten Konzentrationsverläufen während des Anfahrens. Die experimentellen Messwerte finden sich in Tabelle 7.12 im Anhang 7.5.1. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der dynamischen Verläufe und der stationären Endwerte. Auch die schnelleren Änderungen der Temperaturen während des Anfahrens werden durch das Modell gut wiedergegeben (Abbildung 4.7). Die charakteristischen Zeitpunkte während des Anfahrens sind in der Abbildung gekennzeichnet und zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Die größten Abweichungen bei den Temperatur- und Konzentrationsverläufen ergibt sich im Sumpf der Kolonne zwischen ca. 1,5 und 4 h. Die Ursache liegt hier wahrscheinlich in der Annahme begründet, dass in der Simulation die gesamte Stahlmasse der Kolonne und der Einbauten zu jedem Zeitpunkt die gleiche Temperatur aufweist wie der Dampf und die Flüssigkeit an dieser Stelle (siehe die Energiebilanzen in Gln. (3.7) und (3.23)). Hierdurch wird der Einfluss des unterkühlten Rücklaufs nicht ganz korrekt erfasst. Dieser Effekt spielt bei dieser Pilotanlage deswegen eine größere Rolle, da die Masse des Stahls im Verhältnis zum Flüssigkeitsholdup und zu den Strömen in der Kolonne sehr groß ist. In einer Laborkolonne aus Glas oder einer Anlage industriellen Maßstabs wäre dieses Verhältnis deutlich geringer. Auf eine detailliertere Modellierung des Wärmeübergangs mit getrennter Bilanzierung von Stahl und Flüssigkeit wird daher verzichtet (siehe hierzu auch Kapitel 4.2.2). Das Modell kann somit zur Durchführung der im Folgenden dargestellten Simulationsstudien verwendet werden.

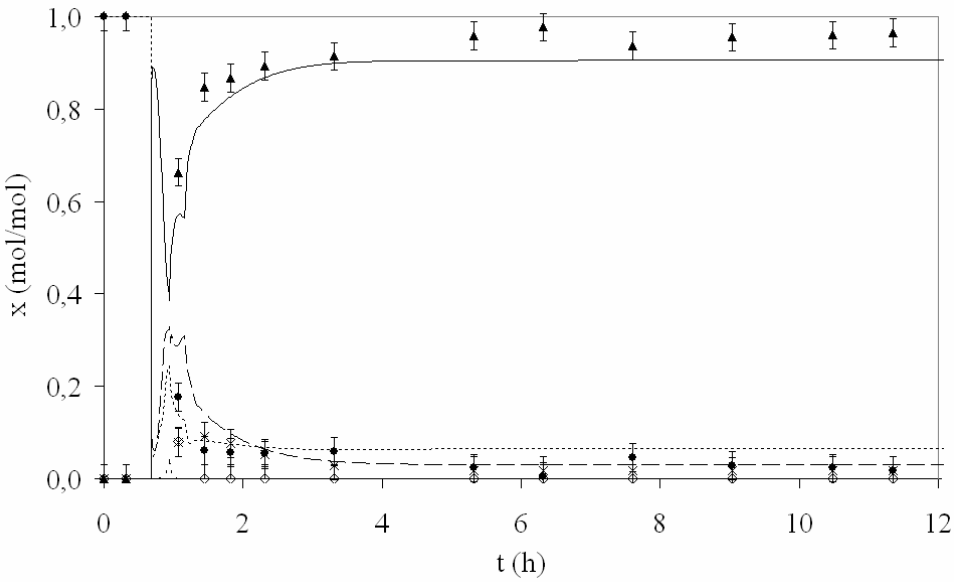

Abbildung 4.5: Konzentrationsverläufe im Destillat während des Anfahrens. Vergleich von Experiment (MeOH:∗, HOAc:◇, MeOAc:▲, H_2O:●) und Simulation (MeOH: gestrichelt, HOAc: Strich-Punkt, MeOAc: durchgezogen, H_2O: gepunktet).

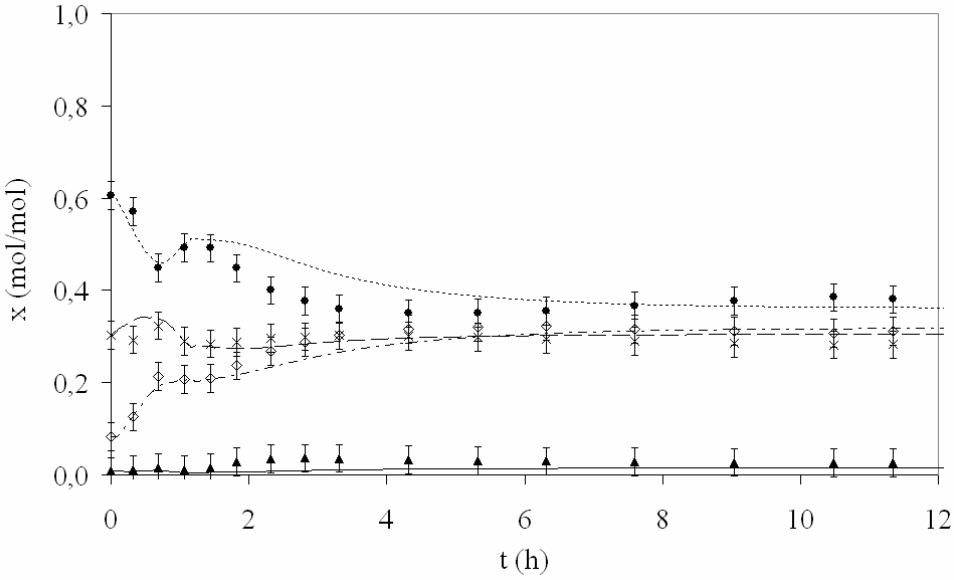

Abbildung 4.6: Konzentrationsverläufe im Sumpfprodukt während des Anfahrens. Vergleich von Experiment (MeOH:∗, HOAc:◇, MeOAc:▲, H_2O:●) und Simulation (MeOH: gestrichelt, HOAc: Strich-Punkt, MeOAc: durchgezogen, H_2O: gepunktet).

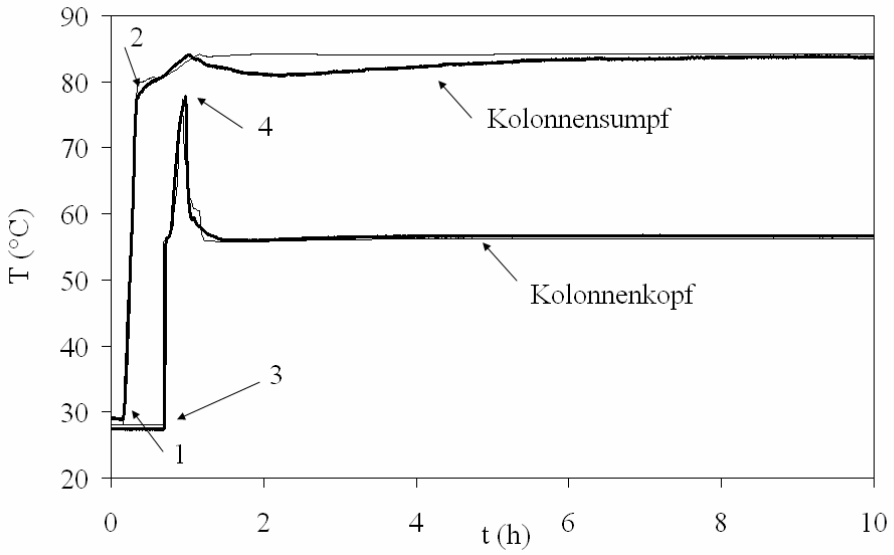

Abbildung 4.7: Temperaturverläufe in Kopf und Sumpf der Kolonne von Experiment (dicke Linie) und Simulation (dünne Linie) während des Anfahrens. 1: Beginn des Aufheizens, 2: Beginn der Verdampfung im Sumpf; 3: Dampf am Kopf, 4: Zuschalten des Rücklaufs

4.1.3. Simulationsstudie

Ziel dieser Simulationsstudie ist der Vergleich des Anfahrens von Boden- und Packungskolonnen am Beispiel der Methylacetatsynthese unter besonderer Berücksichtigung des nichtlinearen Prozessverhaltens im Arbeitsbereich. Zur Bestimmung der Anfahrzeit wird die in Gl. (2.3) definierte MX-Funktion betrachtet, wobei für die betrachteten Mehrkomponenten-Fälle zusätzlich über alle Komponenten summiert wird (siehe Kapitel 2.5). Der Anfahrvorgang ist beendet, wenn der Wert der MX-Funktion dauerhaft unterhalb einer bestimmten Schranke (hier 0,001 mol/mol) bleibt. Alternativ wird die Funktion anstatt für die ganze Kolonne nur für die beiden Produktströme bestimmt (Destillat, Sumpf).

Setup

Es wird ein an (AL-ARFAJ UND LUYBEN 2002) angelehntes industrielles Prozessdesign betrachtet. Die Spezifikationen von Boden- und Packungskolonne und der untersuchte Betriebspunkt sind in Abbildung 4.8 (links) und Tabelle 4.7 dargestellt.

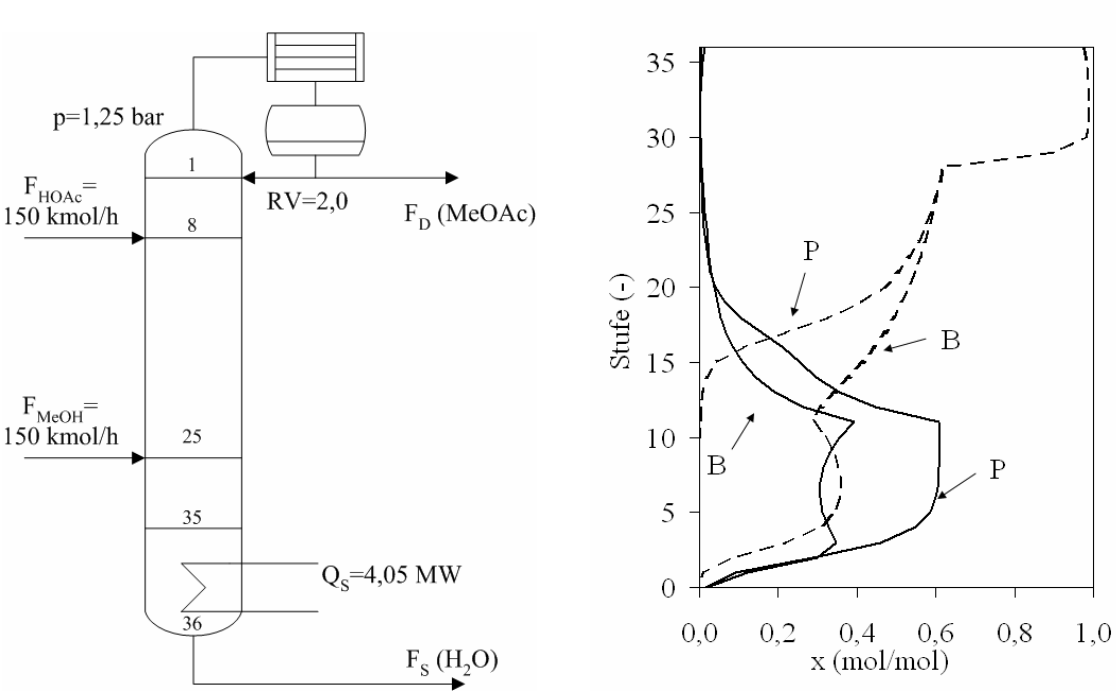

Abbildung 4.8: links: Untersuchtes Prozessdesign für die Methylacetatsynthese. rechts: Vergleich der Konzentrationsprofile der Packungskolonne (P) und der Bodenkolonne (B) am Beispiel von Methanol (durchgezogen) und Methylacetat (gestrichelt).

Die Volumina der Sümpfe beider Kolonnen und der Destillatvorlagen sind jeweils gleich groß, so dass der Einfluss der Hydrodynamik von Böden und Packungen untersucht werden kann. Sammler und Verteiler, welche sich bezüglich der Ausbildung eines Flüssigkeitsinhaltes eher wie Kolonnenböden verhalten (abhängig von der konstruktiven Ausführung), werden nicht berücksichtigt, um die Unterschiede zwischen Böden und Packungen zu verdeutlichen.

Tabelle 4.7: Konfiguration und Simulationsergebnisse für die Methylacetatsynthese.

	Bodenkolonne	**Packungskolonne**
Durchmesser	2 m	2 m
reaktive Stufen	8-36	8-25
Katalysator	H_2SO_4 (5ml/l)	Amberlyst™ 15 (107 kg/m³)
Umsatz	97,0 %	97,8 %
$X_{D,MeOAc}$ (mol/mol)	97,3 %	97,5 %
$X_{S,H2O}$ (mol/mol)	95,1 %	96,2 %

In der Bodenkolonne wird der Prozess mit Schwefelsäure homogen katalysiert (mit der Essigsäure zugeführt), die Packungskolonne ist zwischen den Feedzuläufen mit der

katalytischen Packung Katapak®-SP mit Amberlyst™ 15 bestückt, in der die Reaktion abläuft; in den reinen Trennstufen befindet sich BX® Packung. Die beiden Feeds werden der Kolonne bei Umgebungstemperatur zugeführt, der Rücklauf ist nicht unterkühlt. Zum besseren Vergleich des Anfahrverhaltens wurde der gleiche Arbeitspunkt für beide Designs gewählt und nicht der jeweils optimale. Die Simulationsergebnisse in Tabelle 4.7 zeigen, dass beide Konfigurationen ähnliche Umsätze und Produktreinheiten erzielen. Die Konzentrationsprofile in den Kolonnen weichen außer an den Rändern (Kopf und Sumpf) jedoch aufgrund der unterschiedlichen reaktiven Zonen relativ stark voneinander ab (Abbildung 4.8, rechts).

Untersuchte Strategien

Entsprechend den Ergebnissen von (REEPMEYER ET AL. 2004) werden für die Bodenkolonne vor allem Anfahrstrategien mit unterschiedlicher Anfangsbefüllung der Kolonnenböden betrachtet. Eine anfängliche Befüllung von Packungskolonnen mit einem signifikanten Flüssigkeitsholdup in der Packung ist jedoch nicht möglich. Alternativ wird hier das Anfahren mit unterschiedlichen Feedzusammensetzungen untersucht, was eine Benetzung der Packung und die gezielte Vorlage eines Produktes im Kolonnensumpf zur Folge hat. Hierzu wird der gesamte Feed mit vorgegebener Zusammensetzung über die obere Zugabestelle zugeführt. Nach Beendigung der Aufheizphase, wenn Dampf in den Kondensator eintritt, wird auf die stöchiometrische Feedzusammensetzung umgeschaltet. Des Weiteren wird der Einfluss der anfänglichen Befüllung von Sumpf und Destillatvorlage untersucht.

Diskussion der Ergebnisse

Eine Zusammenfassung der in den Simulationsstudien ermittelten Anfahrzeiten ist in Tabelle 4.8 gegeben. Zusätzlich ist für einige charakteristische Simulationen der zeitliche Verlauf der MX-Funktion in Abbildung 4.9 dargestellt.

Tabelle 4.8: Anfahrzeiten der Boden- und Packungskolonne im Basisfall und prozentuale Abweichungen bei alternativen Strategien

Fall Boden-kolonne	**Anfangszustand (Befüllung)**			**MX Destillat <0,001**	**MX Sumpf <0,001**	**MX Kolonne <0,001**	**MeOAc Destillat soll – ist <0,001**
	Böden	**Sumpf**	**Destillat-vorlage**				
B1	leer	leer	leer	108 min.	655 min.	865 min.	104 min.
B2	MeOH	leer	leer	+ 161 %	+ 1 %	- 6 %	+ 110 %
B3	HOAc	leer	leer	+ 402 %	+ 63 %	+ 47 %	+ 348 %
B4	MeOAc	leer	leer	- 27 %	- 39 %	- 29 %	- 27 %
B5	H2O	leer	leer	+ 251 %	+ 39 %	+ 29 %	+ 183 %
B6	leer	MeOAc	MeOAc	-7%	-21%	-16%	- 8 %
B7	leer	MeOAc	leer	-6%	-19%	-15%	- 6 %
Fall Packungs-kolonne	**Feed (Anfahren)**	**Anfangszustand (Befüllung)**		**MX Destillat <0,001**	**MX Sumpf <0,001**	**MX Kolonne <0,001**	**MeOAc Destillat soll – ist <0,001**
		Sumpf	**Destillat-vorlage**				
P1	stöch.	leer	leer	41 min.	261 min.	359 min.	40 min.
P2	MeOH	leer	leer	+ 224 %	+ 23 %	+ 31 %	+ 190 %
P3	HOAc	leer	leer	+ 302 %	+ 109 %	+ 94 %	+ 115 %
P4	MeOAc	leer	leer	+ 88 %	+ 10 %	+ 13 %	- 58 %
P5	H2O	leer	leer	+ 215 %	+ 75 %	+ 69 %	+ 108 %
P6	stöch.	leer	MeOAc	+ 37 %	+ 1 %	+ 2 %	- 15 %
P7	stöch.	MeOAc	MeOAc	+ 54 %	+ 5 %	+ 9 %	- 58 %
P8	stöch.	Feed	MeOAc	- 24 %	- 1 %	+ 4 %	- 25 %

Aus den Zahlenwerten in der Tabelle 4.8 ist ersichtlich, dass eine hohe Sensitivität der Anfahrzeit bezüglich des Stationäritäts-Kriteriums besteht. In Abhängigkeit davon, ob die MX-Funktion für die gesamte Kolonne oder nur für ein Produkt betrachtet wird, ergeben sich unterschiedliche Resultate. Ein anderes Bild ergibt sich nochmals, wenn betrachtet wird, ab welchem Zeitpunkt alleine der Anteil des Produkts MeOAc im Destillat weniger als 0,1 mol%

unterhalb des stationären Wertes liegt. In den folgenden Untersuchungen wird vor allem die über alle Stufen und Komponenten berechnete MX-Funktion betrachtet, da diese ein Maß für das Erreichen des stationären Punktes für die gesamte Kolonne darstellt. Wie aus den unterschiedlichen Zahlenwerten in Tabelle 4.8 ersichtlich ist, kann es durchaus in einem Teil der Kolonne noch zu deutlichen Konzentrations- und Temperaturänderungen kommen, wenn ein anderer Teil der Kolonne bereits quasi stationär geworden ist.

Aufgrund der unterschiedlichen Fluiddynamik der Kolonnen weichen die Anfahrzeiten von Boden- und Packungskolonne stark voneinander ab (Abbildung 4.9). Das Anfahren der anfangs leeren Bodenkolonne (B1) mit konstanter Heizleistung erfordert einen großen Sumpfholdup, da das Befüllen der Böden oberhalb des Feedzulaufs mehr Zeit benötigt und somit viel Gemisch aus dem Kolonnensumpf mit einem hohen Schwersiederanteil (Wasser) verdampft wird, bevor der Rücklauf den Sumpf erreicht. Dies führt zu höheren Wasserkonzentrationen im unteren Kolonnenabschnitt und verzögert die Einstellung der stationären Konzentrationen (Abbildung 4.10). Dieses Verhalten tritt bei der Packungskolonne nicht auf (P1), da in diesem Fall durch den geringeren Flüssigkeitsinhalt der Packung der Rücklauf schneller den Sumpf erreicht.

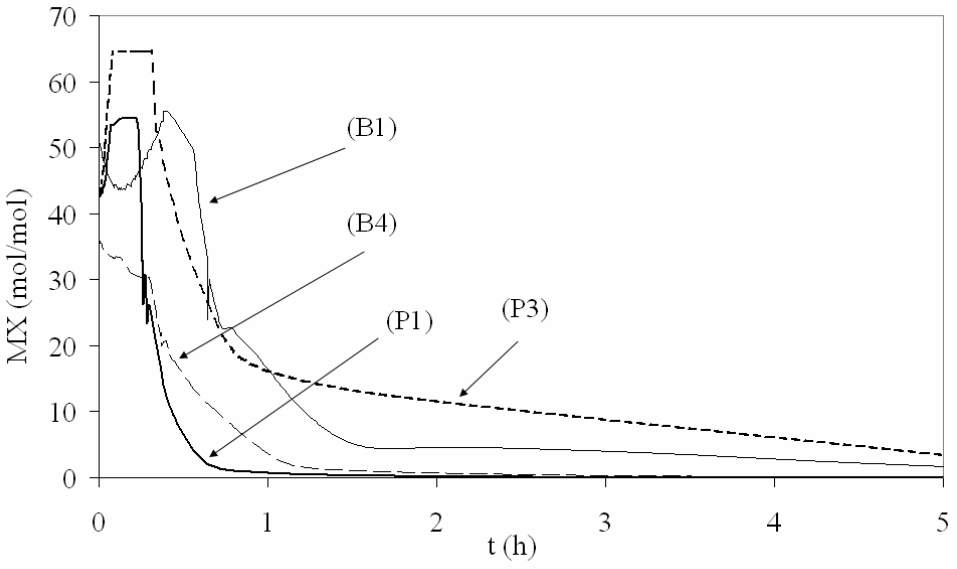

Abbildung 4.9: Verlauf der MX-Funktion (gesamte Kolonne) bei ausgesuchten Anfahrstrategien (s. Tabelle 4.8).

Des Weiteren ist aufgrund des auch im Arbeitspunkt höheren Wasseranteils im unteren Teil der Packungskolonne (s. Abbildung 4.8, rechts) der Einfluss von aufsteigendem Schwersieder auf die Anfahrzeit deutlich geringer. Die Anfahrzeit der Bodenkolonne kann deutlich reduziert werden, indem anfänglich Methylacetat auf den Böden vorgelegt wird (B4). Aufgrund der während des Anfahrens höheren Methylacetatkonzentration in der Kolonne wird weniger

Wasser produziert, gleichzeitig erreicht der Rücklauf durch die Befüllung der Böden schneller den Kolonnensumpf und das Aufsteigen des Schwersieders wird unterdrückt.

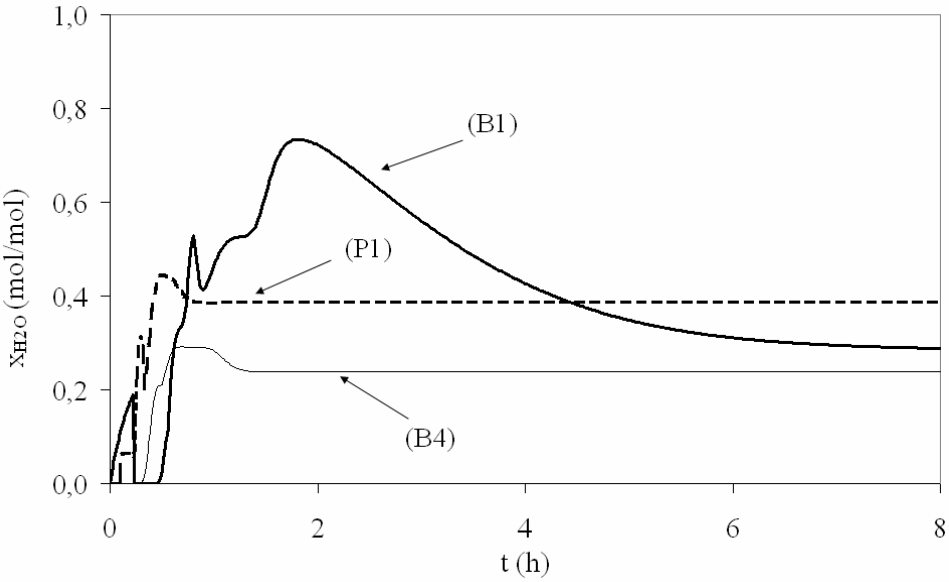

Abbildung 4.10: Verlauf des Wasseranteil in der 4. Stufe bei unterschiedlichen Anfahrstrategien (s. Tabelle 4.8).

Für die Packungskolonne zeigt sich, dass von den untersuchten Strategien das Anfahren mit konstantem, stöchiometrischem Feed (P1) am schnellsten ist. Weder ein Anfahren mit MeOAc-Feed (P4) noch die zusätzliche Vorlage von Methylacetat in Sumpf und Destillatvorlage (P6) kann die Anfahrzeit (bezogen auf die gesamte Kolonne) weiter verkürzen. Lediglich bezüglich des Kopfproduktes kann die MX Funktion durch Vorlage von Produkt mit Feedkonzentration im Kolonnensumpf und Methylacetat in der Destillatvorlage schneller minimiert werden. Eine direkte Analogie zwischen Boden- und Packungskolonne lässt sich somit für den untersuchten Fall nicht herstellen. Die deutliche Verlängerung der Anfahrzeit bei Zugabe eines aus schwersiedendem Edukt (P3) oder Produkt (P5) bestehenden Feeds erklärt sich aus dem stark nichtlinearen Prozessverhalten. In Abbildung 4.11 sind für verschiedene Stufen der Kolonne die Temperaturen am stationären Arbeitspunkt in Abhängigkeit der Verdampferleistung (bei konstanten Feeds und konstantem Rücklaufverhältnis) dargestellt[14]. Die Kurven stimmen qualitativ gut mit den von (SINGH ET AL. 2005) für einen ähnlichen Arbeitspunkt veröffentlichten überein. Es zeigt sich, dass sich bereits bei ca. 3% höherer Heizleistung ein deutlich anderes Temperaturprofil in der Kolonne einstellt. Da hier die höchsten Umsätze erzielt werden, ist es jedoch notwendig, die Kolonne in diesem Bereich zu betreiben (Abbildung 4.12).

[14] Zur Berechnung dieser Diagramm über Homotopie-Fortsetzung siehe die Grundlagen in Kapitel 2.3 und Kapitel 7.7 im Anhang.

Bei Betrachtung der Sumpfzusammensetzung (hier dargestellt ist der Wasseranteil) und des Umsatzes sind Eingangsmehrdeutigkeiten zu erkennen. Bei einer genaueren Auflösung zeigt sich auch ein sehr kleiner Ausgangsmehrdeutigkeitsbereich, der jedoch keine praktische Relevanz besitzt (Anhang 7.6). Bei Anfahren mit schwersiedendem Feed heizt sich die Kolonne dem höheren Siedpunkt entsprechend auf eine höhere Temperatur auf. Das dargestellte Prozessverhalten führt in diesem Fall dazu, dass ein Teil der Kolonne viel Zeit benötigt, um von dem auf einem höheren Temperaturniveau befindlichen „quasistationären“ Punkt (entsprechend einer Heizleistung > 4150 kW) auf den eigentlichen Arbeitspunkt auf niedrigerem Temperaturniveau über zu gehen (s. Abbildung 4.13). Dieses Verhalten lässt sich in vergleichbarer Form auch bei der Bodenkolonne feststellen (siehe Kapitel 7.6 im Anhang). Die Verlängerungen der Anfahrzeit sind bei den Strategien B3 und B5 geringer als bei der Packungskolonne (P3 und P5), allerdings lediglich aufgrund der bereits im Basisfall sehr langen Anfahrzeit.

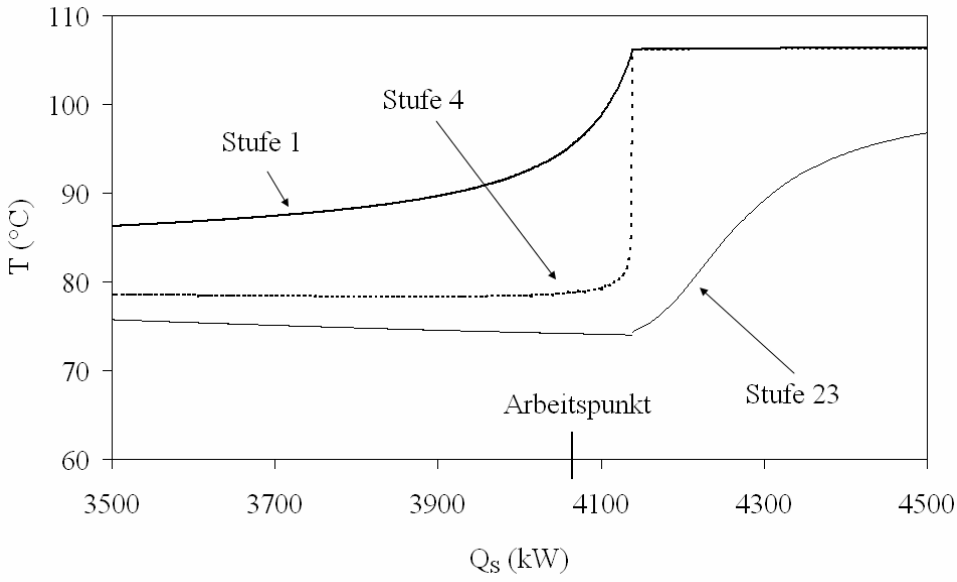

Abbildung 4.11: Nichtlineares Prozessverhalten, Packungskolonne. Abhängigkeit der Temperaturen in der Packungskolonne von der Heizleistung bei konstanten Feeds und konstantem Rücklaufverhältnis entsprechend dem Arbeitspunkt.

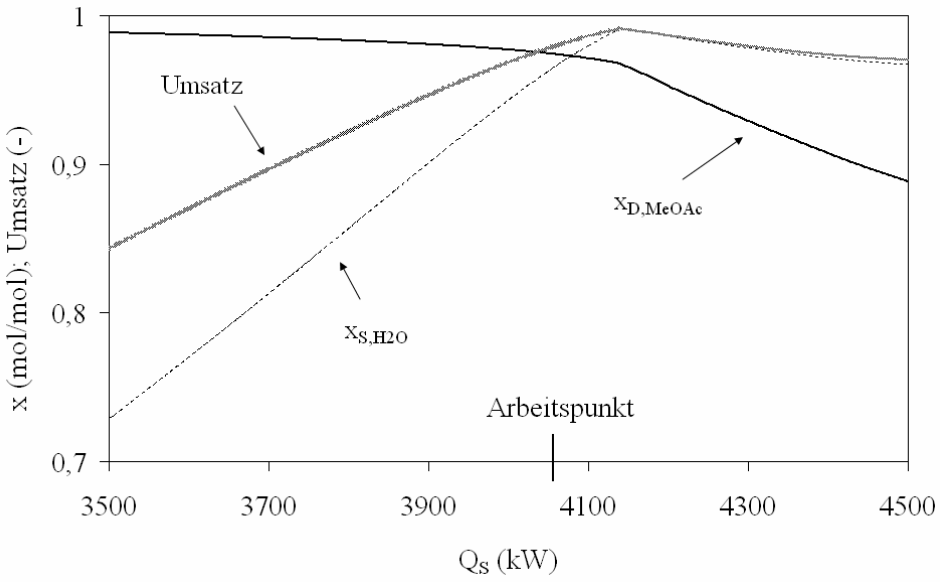

Abbildung 4.12: Nichtlineares Prozessverhalten, Packungskolonne. Abhängigkeit der Produktreinheiten und des Umsatzes in der Packungskolonne von der Heizleistung bei konstanten Feeds und konstantem Rücklaufverhältnis entsprechend dem Arbeitspunkt.

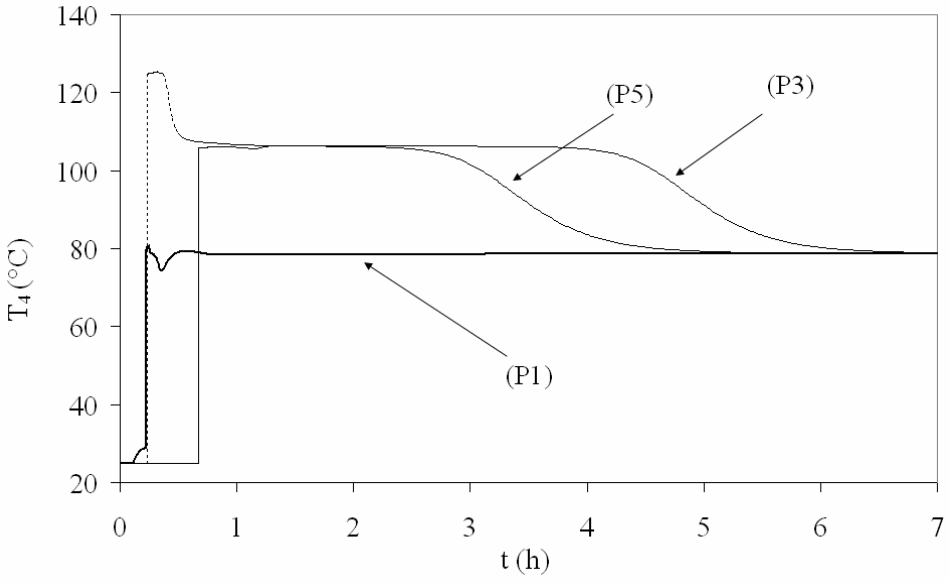

Abbildung 4.13: Nichtlineares Prozessverhalten, Packungskolonne. Verlauf der Temperatur der 4. Stufe während des Anfahrens mit unterschiedlichen Strategien.

In der Literatur werden für das zeitoptimale Anfahren von nichtreaktiven Rektifikationskolonnen Strategien vorgeschlagen, bei denen die Stellgröße Rücklaufverhältnis umgeschaltet werden muss (KRUSE 1995), (KISTER 1999), (FLENDER 1999), (LÖWE 2001). (KRUSE 1995) und (FLENDER 1999) leiten aufbauend auf (YASUOKA ET AL. 1987) als

optimalen Zeitpunkt für die Umschaltung von totaler Destillatentnahme (*RV=0*) auf stationären Rücklauf das Minimum der MX-Funktion ab (Kapitel 2.5). Bei Reaktivrektifikationskolonnen wird jedoch aufgrund des häufig verwendeten zweiten Feedzulaufs und der bereits während des Anfahrens einsetzenden Reaktion das Minimum der MX-Funktion oft sehr früh erreicht, eventuell sogar bevor Destillat in der Vorlage anfällt, so dass mit dieser Strategie nur wenig Einflussnahme auf die Anfahrzeit möglich ist. Für das Umschalten zwischen unterschiedlichen Feedkonzentrationen kann das Kriterium nicht verwendet werden, da hier bei Anfahren mit reinem Feed keine Konzentrationsänderungen auftreten, und somit die MX-Funktion konstant ist.

(REEPMEYER 2004) konnte für die in ihrer Arbeit untersuchten RD-Systeme einen Zusammenhang zwischen der optimalen Anfahrstrategie und der Damköhler-Zahl des Prozesses feststellen. Es wurden hierbei homogen katalysierte Prozesse in Bodenkolonnen betrachtet, bei denen die Vorlage von Produkt auf den Kolonnenböden einen entscheidenden Einfluss auf die Anfahrzeit hatte. Bei den betrachteten Systemen zeigte sich in Simulationsstudien, dass bei Prozessen mit einer Damköhler-Zahl kleiner 1 (langsame Reaktionen) die Vorlage von Kopfprodukt in der Kolonne zu den größten Zeiteinsparungen führte, bei Damköhler-Zahlen größer 1 (schnelle Reaktionen, die sich dem Gleichgewicht annähern) hingegen die Vorlage des schwersiedenden Eduktes. Zur systematischen Überprüfung dieses durch Untersuchung einiger Beispielprozesse abgeleiteten Zusammenhangs wird anhand der Methylacetatsynthese hier eine Studie zur Abhängigkeit der Wahl der Anfahrstrategie von der Damköhler-Zahl durchgeführt. Hierzu werden ausgehend von den in Tabelle 4.7 angegebenen Prozessparametern die Katalysatormasse (Packungskolonne) bzw. die Katalysatorkonzentration (Bodenkolonne) über einen weiten Bereich variiert. Da die Damköhler-Zahl nach Gl. (2.7) und Gl. (2.8) proportional der Katalysatormenge ist, lässt sich somit anhand jeweils eines Prozessdesigns und somit unter weitgehendem Ausschluss anderer Einflussgrößen der Einfluss der Damköhler-Zahl auf das Anfahrverhalten untersuchen. Die Damköhler-Zahl wird dabei wie in Tabelle 4.9 dargestellt variiert. Neben der Damköhler-Zahl Da_1, welche entsprechend der genannten Definition bei der Siedetemperatur der leichtsiedenden Komponente berechnet wird, ist zusätzlich ein Wert Da_2 bei einer Referenztemperatur von 25°C angegeben, was der von (REEPMEYER 2004) verwendeten Definition entspricht.

Tabelle 4.9: Parametervariation zur Untersuchungen des Einflusses der Damköhler-Zahl auf das Anfahren. Alle weiteren Parameter entsprechend Tabelle 4.7. Da_1: Damköhler-Zahl entsprechend Gln. (2.7) und Gl. (2.8). Da_2: Damköhler-Zahl bestimmt bei T=25°C

Bodenkolonne			**Packungskolonne**		
$\sigma_{H^+,j}\ (ml/l)$	Da_1 (-)	Da_2 (-)	$m_{cat,j}/V_j^L\ (kg/m^3)$	Da_1 (-)	Da_2 (-)
0,05	0,292	0,0856	10,7	2,94	0,308
0,5	2,92	0,856	107	29,4	3,08
5,0	29,2	8,56	1070	294	30,8
50	292	85,6			
500	2920	856			

Für jeden dargestellten Fall werden die Anfahrzeiten der Bodenkolonne mit unterschiedlichen Vorlagen auf den Kolonnenböden und der Packungskolonne mit unterschiedlichen Feedkonzentrationen während des Anfahrens berechnet. Zwar ändert sich die Anfahrzeit erwartungsgemäß mit der Damköhler-Zahl, da sich andere stationäre Punkte einstellen, jedoch nicht die zeitoptimale Anfahrstrategie, die immer den Ergebnissen aus Tabelle 4.8 entspricht.[15] Der von (REEPMEYER 2004) für die betrachteten Beispiele gefundene Zusammenhang zwischen Anfahrstrategie und Damköhler-Zahl lässt sich somit nicht verallgemeinern. Wie sich generell in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigt, beeinflusst eine Vielzahl von Parametern das Anfahrverhalten von RD-Prozessen und somit auch die Anfahrzeit, was sich nicht in einer einzigen Kennzahl erfassen lässt.

Fazit

Die Analyse des Anfahrvorgangs der Methylacetatsynthese zeigt die Unterschiede in der Prozessdynamik der Reaktivrektifikation in Boden- und Packungskolonnen. Anfahrstrategien müssen somit unter Berücksichtigung der jeweiligen Einbauten entwickelt werden. Durch die dynamische Simulation kann die Anfahrzeit der Bodenkolonne um etwa 30% reduziert werden, bei der Packungskolonne ist das Anfahren mit stöchiometrischem Feed am schnellsten. Diese Resultate lassen sich durch eine Analyse der Simulationsergebnisse physikalisch erklären und unter anderem auf das in Bifurkationsdiagrammen dargestellte, stark nichtlineare Prozessverhalten zurückführen. Die Auswahl der optimalen Anfahrstrategie anhand einer einzelnen Kennzahl scheint nicht möglich (FORNER ET AL. 2007).

[15] Bei kleineren Damköhler-Zahlen wurde bei der optimalen Strategie B4 nicht reines MeOAc vorgelegt, da dieses dann aufgrund der langsameren Reaktion nicht mehr dem Kopfprodukt entspricht, sondern ein Produkt mit der Konzentration des Destillats.

4.2. Propylacetatsynthese

Mit der Propylacetatsynthese [16] wird eine weitere Veresterungsreaktion eines Alkohols (Propanol) mit Essigsäure entsprechend Gl. (4.3) betrachtet. Die Besonderheit dieses Stoffsystems im Vergleich zur Methylacetatsynthese ist die größere Mischungslücke zwischen dem Ester (Propylacetat) und Wasser und das bei diesem binären Paar auftretende Heteroazeotrop. Es wird somit erstmalig der Anfahrvorgang eines dreiphasigen Reaktivrektifikationsprozesses untersucht.

$$\mathrm{PrOH + HOAc \rightleftharpoons PrOAc + H_2O} \tag{4.3}$$

Die Durchführung dieser Synthesereaktion in einem RD-Prozess wurde von (BREHELIN 2006) erstmalig ausführlich untersucht. Aufbauend auf Studien der reaktiven Rückstandskurven und der Messung der Reaktionskinetik werden unterschiedliche Prozessdesigns entwickelt. Weitere Veröffentlichungen befassen sich mit der Veresterung von Essigsäure mit dem Isomer Isopropylalkohol (TANG ET AL. 2005), (PÖPKEN 2001) und zeigen für diesen Prozess das Potential der Reaktivrektifikation.

4.2.1. Stoffsystem

Eine Übersicht über das betrachtete Stoffsystem befindet sich in Tabelle 4.10. Die Thermodynamik ist stark nichtideal, mehrere homogene und heteroazeotrope Punkte sind im System vorhanden. Zusätzlich existiert im System ein quaternäres reaktives Azeotrop (OKASINSKI UND DOHERTY 2000), (BREHELIN 2006), welches von (HUANG ET AL. 2005) auch experimentell nachgewiesen wurde und abhängig vom Systemdruck und dem Wert der chemischen Gleichgewichtskonstanten auch heterogen werden kann. Die verwendeten Ansätze und Parameter zur Berechnung der Stoffdaten und zur Beschreibung der Phasengleichgewichte finden sich im Anhang in Kapitel 7.4.2.

[16] Im Folgenden stehen Propanol und Propylacetat für n-Propanol (1-Propanol) und n-Propylacetat (1-Propylacetat), siehe Tabelle 4.10.

Tabelle 4.10: Übersicht über das Propylacetat-System; Reinstoffdaten aus (DIPPR 2001); Azeotrope aus (GMEHLING ET AL. 2004). A: Azeotrop; E: heterogen; O: homogen; X: Temperaturminimum.

Stoff	**Abkürzung**	**CAS-Nummer**	**Summenformel**	**Molmasse (g/mol)**	**T^{LV} (°C) bei 1,013 bar**
n-Propanol	PrOH	71-23-8	C_3H_8O	60,1	97,2
Essigsäure	HOAc	64-19-7	$C_2H_4O_2$	60,1	117,9
n-Propylacetat	PrOAc	109-60-4	$C_5H_{10}O_2$	102,1	101,5
Wasser	H_2O	79-20-9	$C_3H_6O_2$	74,1	100,0
Azeotroper Punkt		**y_1 (mol/mol) bei 1,013**		**T^{LV} (°C) bei 1,013 bar**	
H2O – PrOH (AOX)		0,562…0,582		87,53…87,80	
H2O – PrOAc (AEX)		0,4629…0,4799		81,67…82,4	
PrOH – PrOAc (AOX)		0,61…0,63		94,0…94,85	
H2O – PrOH – PrOAc (AEX)		y_1=0,5623; y_2=0,1566		82,2	

Kinetik

Die Veresterungsreaktion wird homogen katalysiert betrachtet, als Katalysator wird Schwefelsäure verwendet. Die Kinetik wurde von (BREHELIN ET AL. 2007) in einem diskontinuierlichen Rührkesselreaktor vermessen. Die Reaktionsrate wird mit Gl. (4.4) in Abhängigkeit der H^+-Ionen Konzentration $c_j^{H^+}$ und des Reaktionsvolumens V_j^L berechnet. Die Modellparameter sind in Tabelle 4.11 aufgeführt.

$$r_j = \frac{1}{\nu_i}\left(\frac{dHU_j^L x_{i,j}}{dt}\right)_{Reaktion} = V_j^L c_j^{H^+}\left(k_{1,j} a_{HOAc,j} a_{PrOH,j} - k_{-1,j} a_{PrOAc,j} a_{H_2 0,j}\right) \tag{4.4}$$

Tabelle 4.11: Kinetik Parameter für das System PrOH – HOAc – PrOAc – H_2O, nach Arrhenius-Ansatz (3.12) nach (BREHELIN ET AL. 2007).

	k_0 (mol/s/mol H^+)	**E_A (kJ/mol)**
+1 (Hinreaktion)	$7{,}699 \cdot 10^4$	37,084
-1 (Rückreaktion)	$4{,}394 \cdot 10^3$	37,450

4.2.2. Modellvalidierung

Für die Reaktivrektifikation zur Synthese von Propylacetat sind in der Literatur keine experimentellen Daten vorhanden. Zur Modellvalidierung wurden daher im Rahmen eines

DAAD-Kooperationsprojektes mit der ENSIACET im Laboratoire de Génie Chimique (LGC) in Toulouse gemeinsam experimentelle Untersuchungen zum Anfahren der Propylacetatsynthese durchgeführt (BREHELIN ET AL. 2007), (FORNER ET AL. 2007A).

Pilotanlage

Die verwendete Glaskolonne hat einen Durchmesser von 80 mm und besteht aus 4 Abschnitten mit einer Höhe von jeweils 1 m, wobei die unteren drei mit 8x8 mm Raschig Ringen bestückt sind und der oberste mit einer Sulzer CY® Packung. Der HETP-Wert wurde in früheren Untersuchungen zu jeweils 0,2 m ermittelt. Der Verdampfer besitzt einen Flüssigkeitsinhalt von ca. 10 l und wird mit einem Wärmeöl beheizt (maximale Heizleistung 3 kW). Zur Minimierung von Wärmeverlusten ist der Verdampfer mit Mineralwolle gedämmt, die Kolonnenschüsse verfügen über einen regelbaren Heizmantel. Essigsäure wird der Kolonne zusammen mit dem homogenen Katalysator Schwefelsäure zwischen dem ersten und dem zweiten Schuss zugeführt (vorgeheizt auf 65°C) und das Propanol unterhalb des vierten Schusses (vorgeheizt auf 71°C). Das unterkühlte Destillat (15°C) wird in einem Dekanter gesammelt, wo es in zwei Phasen zerfällt; die organische Phase wird als Rücklauf in die Kolonne geführt, die wässrige Phase wird als Kopfprodukt entnommen. Die Temperatur wird an fünf Positionen in der Kolonne, im Dekanter und in den Feedströmen gemessen. Aus dem Verdampfer und beiden Phasen im Dekanter werden Proben genommen und gaschromatographisch analysiert. Um eine Schädigung des GC durch Schwefelsäure zu vermeiden, werden die Sumpfproben aus der Dampfphase entnommen. Zum Vergleich der Ergebnisse mit der Simulation wird anschließend durch Annahme eines Phasengleichgewichts im Verdampfer die Zusammensetzung der Flüssigkeit aus den Analyseergebnissen zurück gerechnet. Es wird ein Varian 3800 GC mit einer cross-linked Polyethylenglykol-Säule (CP-WAX 52 CB 30m x 0.32mm) mit FID Detektor verwendet. Zusätzlich wird zur Bestimmung des Wasseranteils in den Proben eine Karl-Fischer-Titration (METTLER DL 35) durchgeführt (siehe (BREHELIN 2006) für eine ausführliche Beschreibung der Analytik). Die wichtigsten Anlagen- und Betriebsparameter sind in Tabelle 4.12 angegeben.

Tabelle 4.12: Spezifikationen für die Modellvalidierung.

Parameter	Wert
Durchmesser (mm)	80
Packungshöhe (m)	4
HETP Raschig, CY (m)	0,2
Anzahl theoretischer Stufen	20
Stufe für HOAc Feed	6
Stufe für PrOH Feed	20
Wärmeverlust (W/K/m)	0
Verdampfervolumen (l)	10
Dekantervolumen (l)	3,5
Heizleistung (kW)	2,0
Druck (bar)	1,013
Temperatur HOAc Feed (°C)	65
Temperatur PrOH Feed (°C)	71
Temperatur Rücklauf (°C)	15

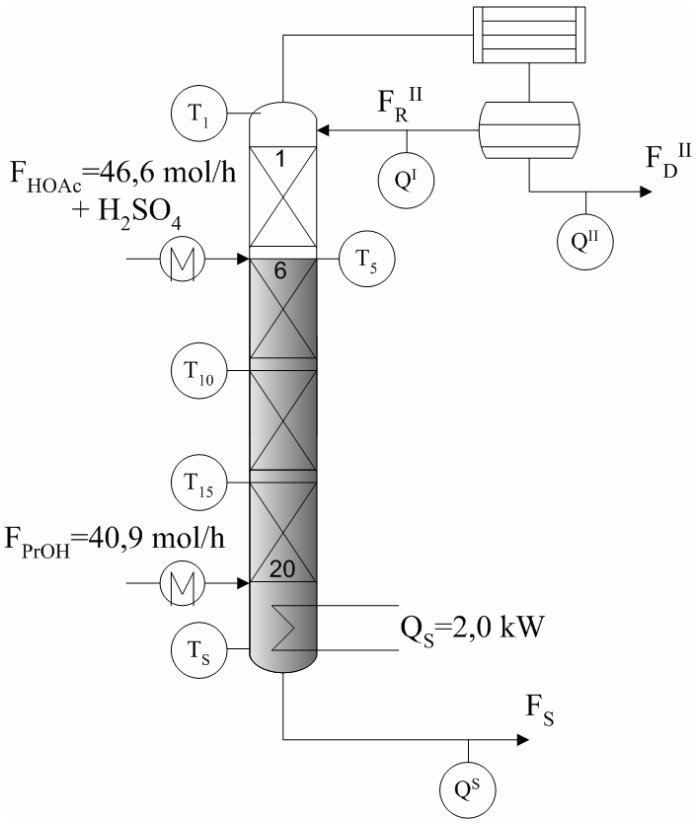

Abbildung 4.14: Schematische Darstellung der RD-Kolonne am LGC Toulouse. Schattiert: reaktive Zone.

Ergebnisse

Das zur Modellvalidierung verwendete Anfahrexperiment wurde mit den in Tabelle 4.12 und Abbildung 4.14 angegebenen Spezifikationen durchgeführt. Zu Beginn des Anfahrens sind Sumpf und Dekanter leer und werden durch eintretenden Feed bzw. eintretendes Destillat bis zum anschließend konstant gehaltenen Volumen gefüllt. Die gesamte organische Phase wird in die Kolonne zurückgeführt, die gesamte wässrige Phase wird dem Prozess entnommen. Die Heizleistung wird einer Rampe folgend während des ersten 1,5 Stunden von 0 auf 2 kW erhöht. Der Vergleich der am Kopf und Sumpf der Kolonne gemessenen Temperaturen mit den Simulationswerten in Abbildung 4.15 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung sowohl des dynamischen Verhaltens als auch der stationären Werte. In Abbildung 4.16 und Abbildung 4.17 ist ein Vergleich der simulierten Konzentrationsverläufe in der organischen Phase des Dekanters und im Sumpf mit den entsprechenden experimentellen Werten dargestellt. Der gesamte Anfahrvorgang wurde simuliert, die Zeitachse beginnt jedoch mit der Entnahme der ersten Proben nach Auffüllen von Sumpf und Dekanter. Die Prozessdynamik wird durch das Simulationsmodell in beiden Fällen sehr gut wiedergegeben. Die Abweichungen der

dynamischen Verläufe sind bei der betrachteten Glaskolonne geringer als bei der Methylacetatsynthese in der Stahlkolonne, was die dort angeführten Annahmen über die vereinfachte Betrachtung des Wärmeübergangs stützt. Die wässrige Phase ist nicht dargestellt, da sich hier in Experiment und Simulation übereinstimmend die sehr hohe Wasserkonzentration sofort beim Zerfall einstellt. Die experimentellen Werte zu Abbildung 4.15 bis Abbildung 4.17 finden sich im Anhang in Tabelle 7.13 und Tabelle 7.14.

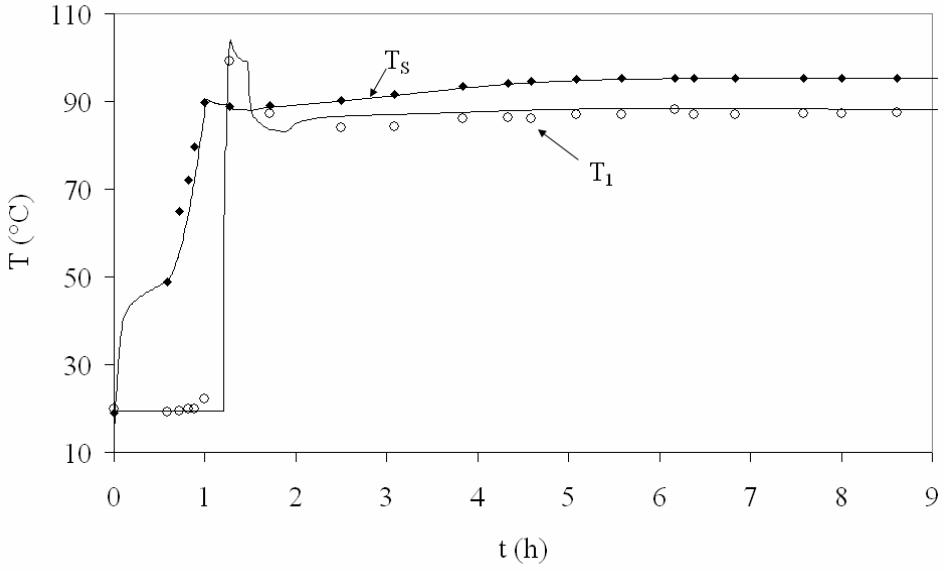

Abbildung 4.15: Vergleich der experimentell gemessenen und simulierten Temperaturverläufe am Kopf und im Sumpf der Kolonne während des Anfahrens.

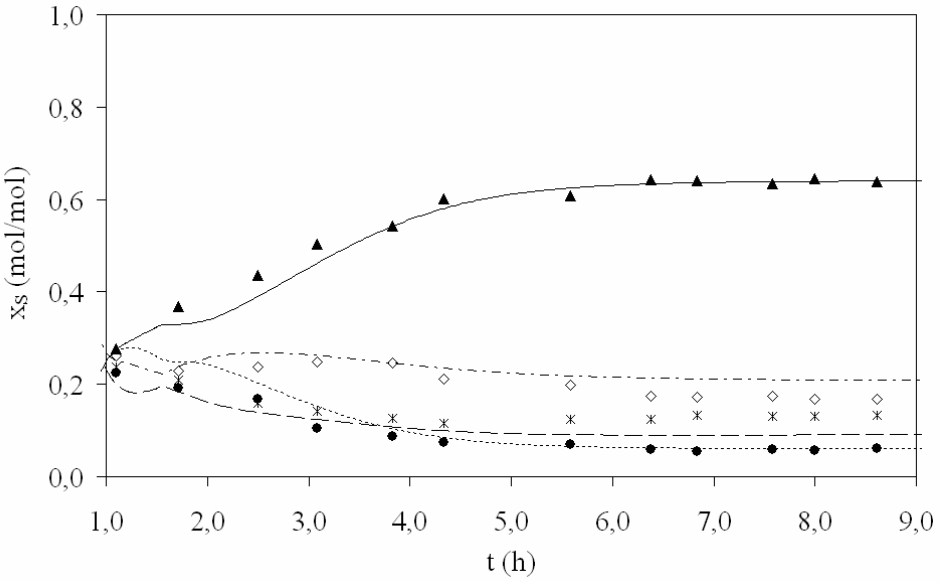

Abbildung 4.16: Vergleich der Konzentrationsverläufe im Kolonnensumpf während des Anfahrens von Experiment (PrOH: ∗, HOAc◇:, PrOAc: ▲, H2O: ●) und Simulation (PrOH: gestrichelte Linie, HOAc: Strich-Punkt-Linie, PrOAc: durchgezogene Linie, H2O: gepunktete Linie).

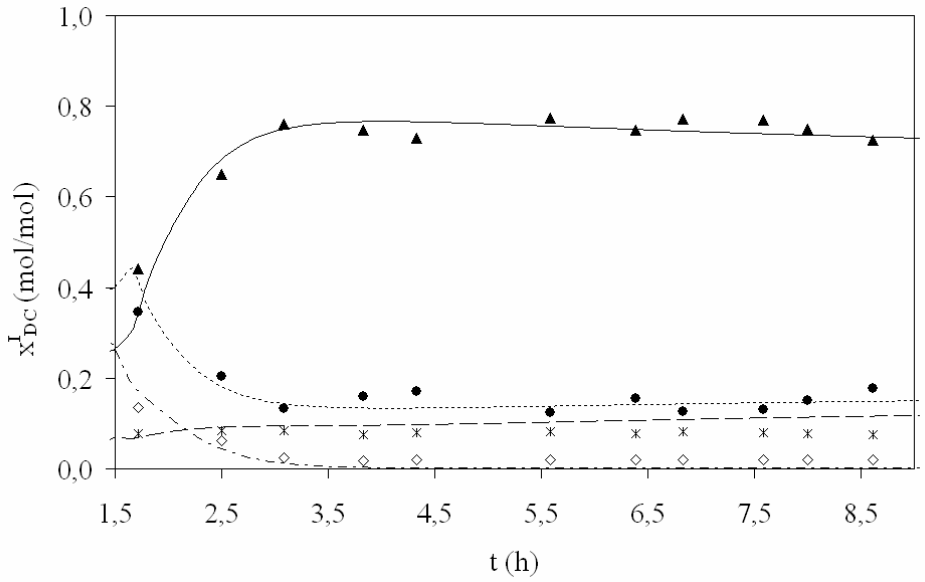

Abbildung 4.17: Vergleich der Konzentrationsverläufe in der organischen Phase im Dekanter während des Anfahrens von Experiment (PrOH: ∗, HOAc◇:, PrOAc: ▲, H2O: ●) und Simulation (PrOH: gestrichelte Linie, HOAc: Strich-Punkt-Linie, PrOAc: durchgezogene Linie, H2O: gepunktete Linie).

4.2.3. Simulationsstudie

Setup

Zur Untersuchung des Anfahrens des RD-Prozesses zur Produktion von Propylacetat werden zwei unterschiedliche Prozessdesigns aufbauend auf (TANG ET AL. 2005) (siehe Abbildung 2.5, Typ II und III) mit jeweils 25 Trennstufen betrachtet, welche eine höhere Produktreinheit ermöglichen als bei den experimentellen Untersuchungen (ca. 85% PrOAc). Somit kann das Anfahrverhalten von zwei Designalternativen für das gleiche Prozessziel verglichen werden. Bei Prozessdesign A wird das Propylacetat-reiche Produkt am Kolonnensumpf abgezogen und die gesamte organische Phase des Dekanters wird in die Kolonne zurückgeführt; bei Design B wird das Produkt hingegen der organischen Phase im Dekanter entnommen (Abbildung 4.18). In beiden Fällen wird die gesamte wässrige Phase als Kopfprodukt aus dem Prozess entfernt. Um eine Anreicherung von nicht-reagierter Essigsäure in der Kolonne zu verhindern, muss im Design B ein geringer Purge-Strom aus dem Kolonnensumpf entnommen werden, der eine relativ hohe Essigsäurekonzentration aufweist. Dieser könnte über den Essigsäurefeed in den Prozess zurückgeführt werden (hier nicht betrachtet). Die weiteren Prozessparameter (Durchmesser, Packungstyp, Volumen von Verdampfer und Dekanter) entsprechen den Daten der Pilotanlage in Tabelle 4.12.

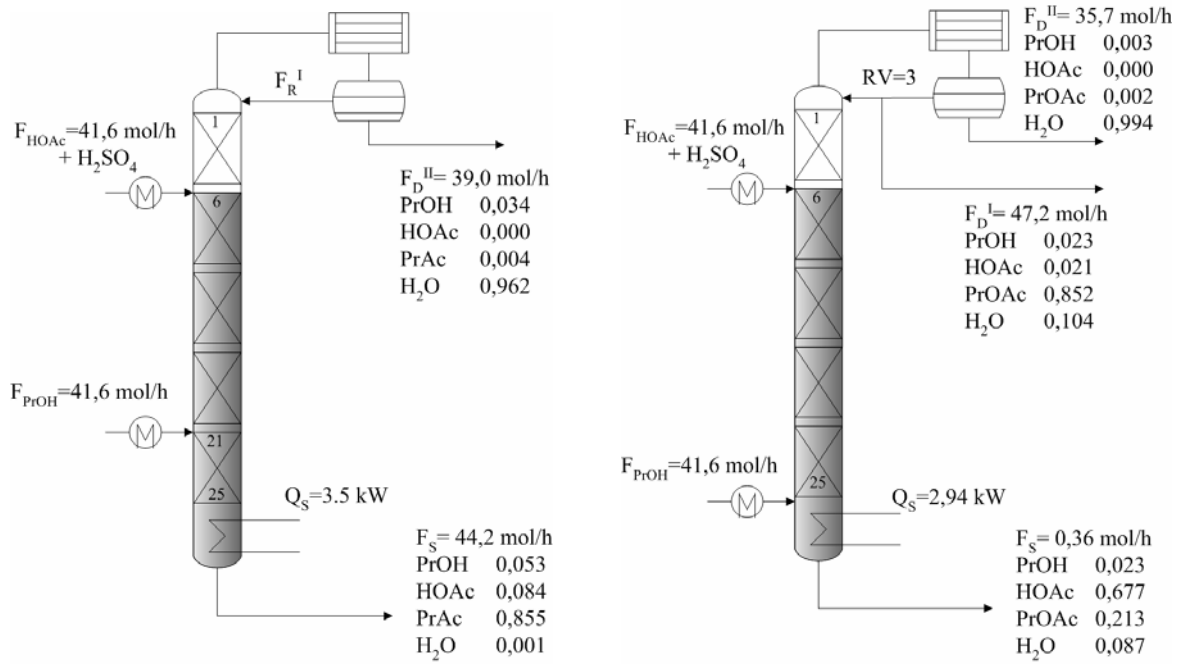

Abbildung 4.18: Design A (links) und Design B (rechts) für die Simulationsstudien (Zusammensetzungen in Molenbrüchen). Schattiert: reaktive Zone.

Die berechneten Konzentrationsprofile am Arbeitspunkt sind für beide Designs in Abbildung 4.19 dargestellt. Die Profile weisen deutliche Unterschiede auf, hervorzuheben ist der bei Design B in der ganzen Kolonne deutlich höhere Essigsäureanteil. In beiden Fällen ist die RD-Kolonne Teil eines Gesamtprozesses, der zur Gewinnung reinen Acetats zumindest eine weitere Trennstufe beinhalten muss. Hier wird jedoch allein die RD Kolonne betrachtet, weitere Untersuchungen zum Prozessdesign finden sich in (BREHELIN ET AL. 2007).

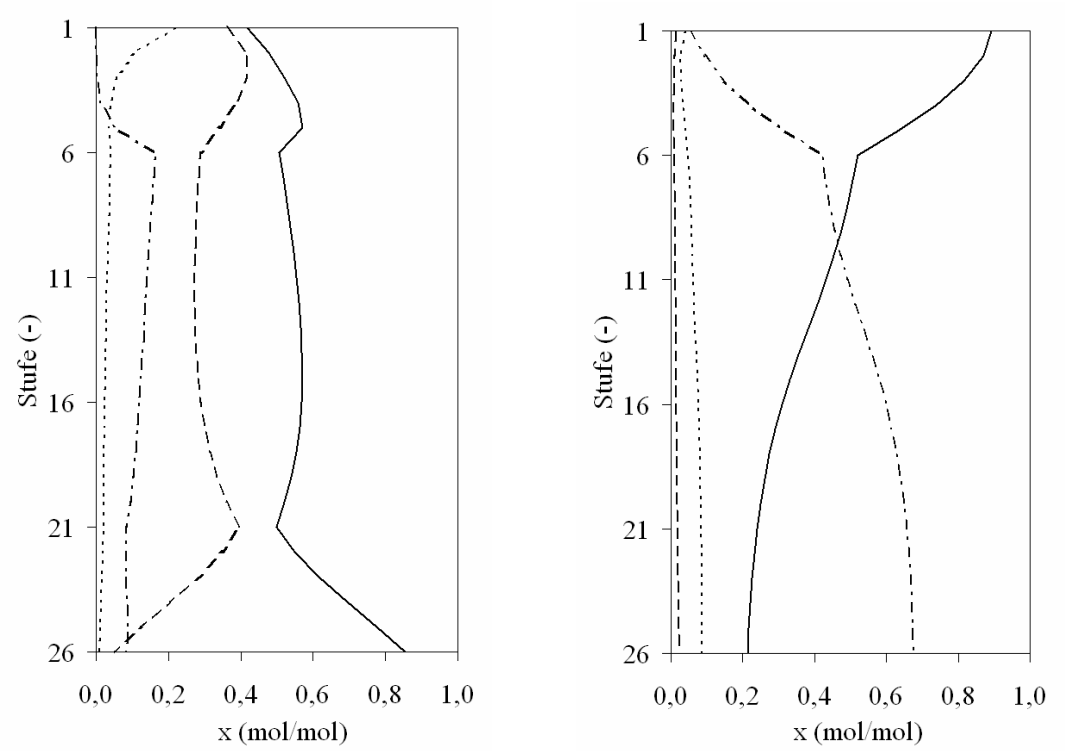

Abbildung 4.19**:** Stationäre Konzentrationsprofile bei Design A (links) und Design B (rechts). PrOH: gestrichelt, HOAc: Strich-Punkt, PrOAc: durchgezogen, H_2O: gepunktet).

Untersuchte Strategien

Das experimentell validierte Modell wird verwendet, um anhand von Simulationsstudien Anfahrstrategien miteinander zu vergleichen. (TRAN 2005) hat für die nicht-reaktive dreiphasige Rektifikation die Bedeutung der Produktvorlage im Dekanter gezeigt (siehe Kapitel 2.5). Es wird daher untersucht, ob auch bei der dreiphasigen RD eine entsprechende Beeinflussung möglich ist. Zusätzlich wird in Anlehnung an die Ergebnisse von (REEPMEYER ET AL. 2004), welche eine Zeitreduktion des Anfahrvorgangs der zweiphasigen, homogen katalysierten RD in Bodenkolonnen durch Vorlage von Produkt auf den Kolonnenböden erzielen konnten, eine anfängliche Befüllung des Kolonnensumpfes untersucht. Es wird somit bei den hier behandelten Füllkörperkolonnen alternativ die Anfahrzeit bei Befüllung von Verdampfer und Dekanter für beide Designs betrachtet. Hierbei werden Produkte mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und einer Temperatur von 25°C vorgelegt. Die Molenströme und Zusammensetzungen der vorgeheizten Feeds und die Heizleistung des Verdampfers werden während des Anfahrens gegenüber den stationären Werten nicht geändert. Zur Bewertung der Simulationsergebnisse wird die MX-Funktion (siehe Gl. (2.3)) aufsummiert über alle Komponenten sowohl für die organische Phase im Dekanter und für das Sumpfprodukt als auch für die gesamte Kolonne berechnet.

Diskussion der Ergebnisse

Eine Übersicht der in den Simulationsstudien betrachteten Fälle findet sich in Tabelle 4.13. Von der für den Basisfall (Fall A1 und B1, anfänglich leere Behälter) bestimmten Anfahrzeit wurde für eine bessere Vergleichbarkeit die Zeit, die zum Befüllen des Verdampfers (Design A: 110 min., B: 109 min.) und des Dekanters (Design A: 9 min., B: 11 min.) benötigt wird, abgezogen, da diese Zeiten nicht in den anderen Fällen enthalten sind. Für drei weitere untersuchte Fälle (A2 bis A4 und B2 bis B4) ist die Reduzierung oder Verlängerung der Anfahrzeit gegenüber dem Basisfall angegeben.

Tabelle 4.13: Anfängliche Befüllung und Anfahrzeit (bis MX<0,01) der unterschiedlichen Simulationen. Die zur Befüllung von Verdampfer und Dekanter benötigte Zeit, wurde vom Basisfall (A1, B1) abgezogen. Für die Fälle A2 bis A4 und B2 bis B4 wird die Abweichung der Anfahrzeit vom Basisfall angegeben.

	anfängliche Sumpfbefüllung	**anfängliche Dekanterbefüllung**	**Sumpf stationär**	**Kopf stationär**	**Kolonne stationär**
Design A, Fall:					
A1	leer	leer	448 min.	151 min.	656 min.
A2	stationäre Zusammensetzung	stationäre Zusammensetzung	-41%	-52%	-28%
A3	leer	HOAc	+33%	+25%	+23%
A4	PrOAc	stationäre Zusammensetzung	-66%	-69%	-45%
Design B, Fall:					
B1	leer	leer	6330 min.	4740 min.	8840 min.
B2	stationäre Zusammensetzung	stationäre Zusammensetzung	-69%	-91%	-36%
B3	HOAc	stationäre Zusammensetzung	-92%	-88%	-56%
B4	HOAc	HOAc	-92%	-88%	-56%

Es zeigt sich der große Einfluss der anfänglichen Befüllung auf die Anfahrzeit. Für Design A führt die Vorlage von reinem PrOAc im Verdampfer und von Produkt mit der stationären Zusammensetzung im Dekanter im Fall A4 zu einer Reduktion der Anfahrzeit von 66% (bezogen auf das Sumpfprodukt), beziehungsweise 45% bis die gesamte Kolonne den stationären Zustand erreicht. Dieses Ergebnis ist im Verlauf der MX-Funktionen für Sumpf und Kopf in Abbildung 4.20 und Abbildung 4.21 dargestellt. Bei Vorlage von Produkt mit stationärer Zusammensetzung in Verdampfer und Dekanter (Fall A2) bleibt der Wert der MX-Funktionen während des gesamten Anfahrens nahe null, weder der in den Verdampfer

eintretende Feed noch das in den Dekanter eintretende Destillat führen zu großen Störungen. Bei dem ebenfalls betrachteten Anfahren mit einem anfangs leeren Verdampfer und der Vorlage von Essigsäure im Dekanter (Fall A3) hingegen verlängert sich die Anfahrzeit um 33% (MX im Sumpfprodukt).

Bei Betrachtung des Designs B ergeben sich erheblich längere Anfahrzeiten. Dies lässt sich durch die Notwendigkeit, Essigsäure aus dem Kolonnensumpf zu entfernen, erklären, da sich hierfür die Essigsäure bis zu relativ hohen Konzentrationen (67,7%) im Sumpf anreichern muss. Hierfür wird, wie in Abbildung 4.22 dargestellt, im Basisfall eine längere Zeit benötigt. Durch die Vorlage von Produkt mit einem hohen Essigsäureanteil im Verdampfer kann daher die Anfahrzeit drastisch reduziert werden (Fälle B2 bis B4). Das Kopfprodukt in Abbildung 4.23 erreicht am schnellsten die stationären Werte, wenn sowohl der Verdampfer als auch der Dekanter zu Beginn mit Produkt mit stationärer Zusammensetzung befüllt sind (91% Zeitersparnis bei Fall B2). Da die Anreicherung der Essigsäure im Sumpf der dominierende Vorgang ist, ist die Anfahrzeit der gesamten Kolonne am kürzesten, wenn reine Essigsäure im Sumpf vorgelegt wird (56% Reduktion bei Fällen B3 und B4). Das von (TRAN 2005) beschriebene Phänomen der Verlängerung der Anfahrzeit bei Vorlage von Produkt mit stationärer Zusammensetzung im Dekanter konnte für den betrachteten Prozess nicht reproduziert werden.

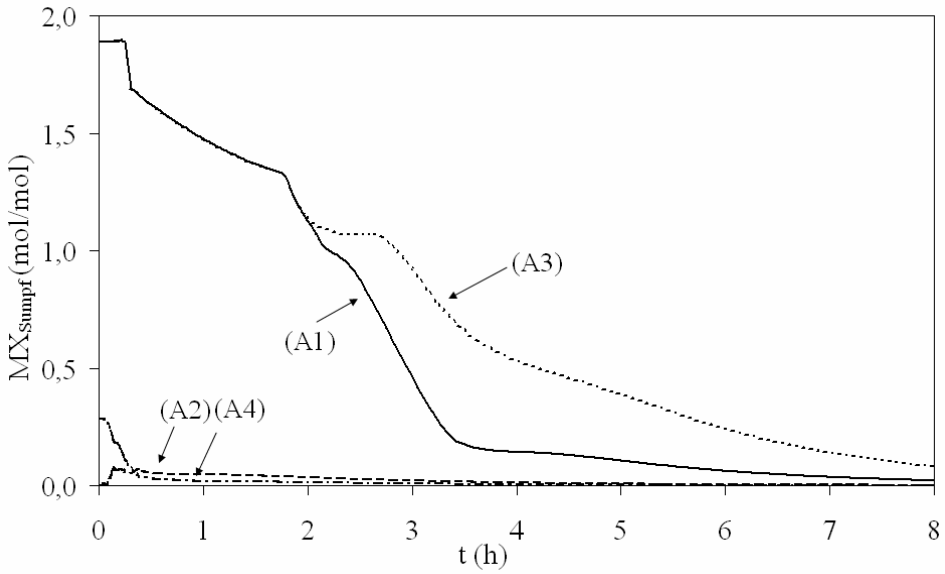

Abbildung 4.20: MX-Funktion im Sumpf während des Anfahrens von Design A. Fall A1: durchgezogen, Fall A2: gestrichelt, Fall A3: gepunktet, Fall A4: Strich-Punkt.

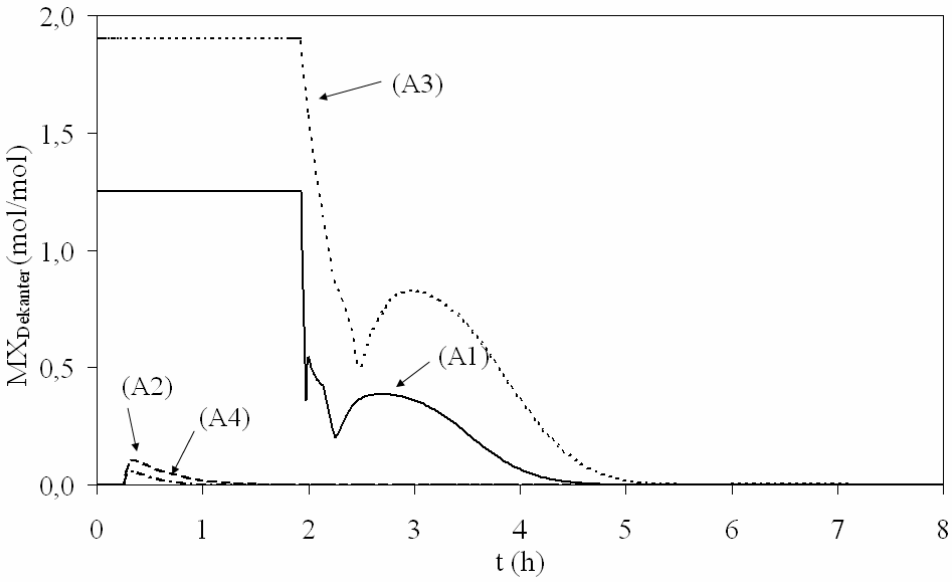

Abbildung 4.21: MX-Funktion im Dekanter (organische Phase) während des Anfahrens von Design A. Fall A1: durchgezogen, Fall A2: gestrichelt, Fall A3: gepunktet, Fall A4: Strich-Punkt.

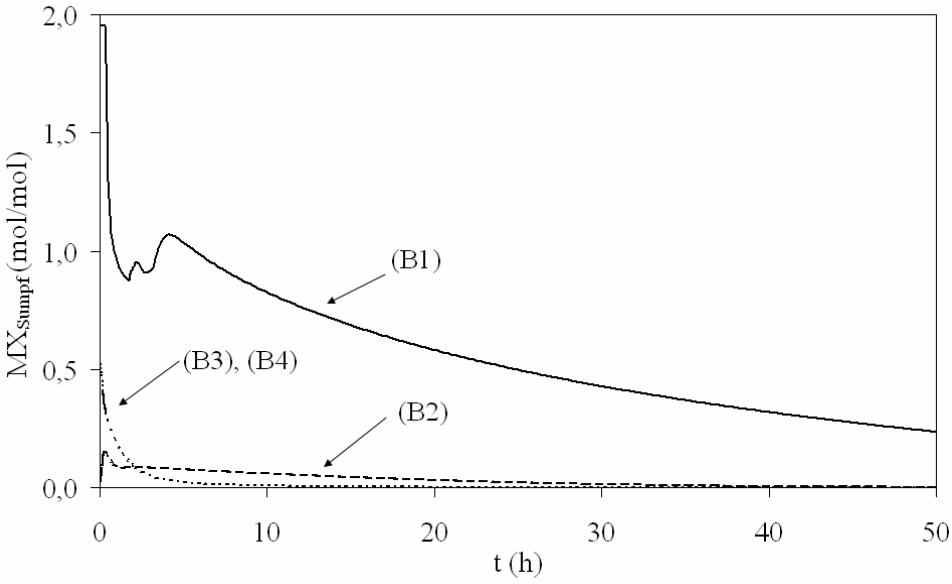

Abbildung 4.22: MX-Funktion im Sumpf während des Anfahrens von Design B. Fall B1: durchgezogen, Fall B2: gestrichelt, Fall B3: gepunktet, Fall B4: Strich-Punkt.

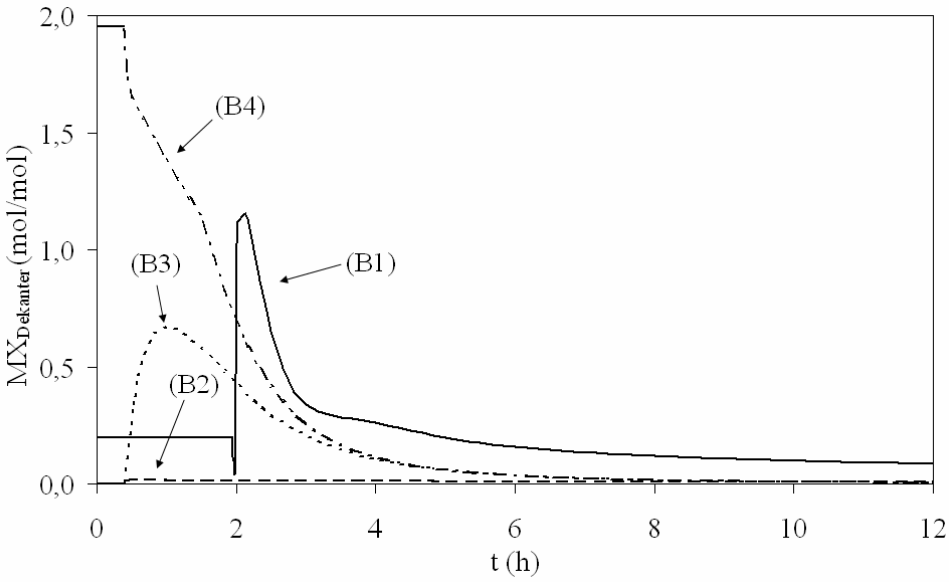

Abbildung 4.23: MX-Funktion im Dekanter (organische Phase) während des Anfahrens von Design B. Fall B1: durchgezogen, Fall B2: gestrichelt, Fall B3: gepunktet, Fall B4: Strich-Punkt.

Fazit

Im Rahmen dieser Fallstudie wurde erstmals das Anfahrverhalten eines RD-Prozesses mit einem Dekanter untersucht. Das Simulationsmodell konnte anhand der Propylacetatsynthese mit einem im Vergleich zur ersten Fallstudie deutlich verschiedenen Prozessdesign erfolgreich validiert werden (FORNER ET AL. 2007A). In den Simulationsstudien wurde eine Reduktion der Anfahrzeit um bis zu 56% erzielt. Der Vergleich zweier Prozessdesigns, welche sich in vielen wesentlichen Kenngrößen gleichen (Reaktion, Kolonnengeometrie, Feedströme), jedoch sehr unterschiedliche Anfahrverhalten aufweisen, zeigt erneut, dass nur durch eine genaue Prozessanalyse mittels der dynamischen Simulation alle für das Anfahrverhalten wesentlichen Einflussparameter erfasst und die entscheidenden physikalischen Vorgänge erklärt werden können. Eine vereinfachte Betrachtung über Kennzahlen wäre nicht in der Lage, die in diesem Fall wesentlichen Unterschiede der Konzentrationsprofile zu erfassen. Des Weiteren zeigt sich, dass sich durch eine Berücksichtigung der Prozessdynamik in der Designphase die Betreibbarkeit deutlich verbessern lässt, denn die für die lange Anfahrzeit des Prozessdesign B verantwortlichen, aus dem geringen Sumpfstrom resultierenden großen Zeitkonstanten beeinflussen auch die Regelbarkeit des Prozesses negativ. Aus alleiniger Sicht der Prozessführung wäre somit das Design A vorzuziehen, wobei für eine vollständige Bewertung der Designalternativen natürlich die Wirtschaftlichkeit des Prozesses eine entscheidende Rolle spielt.

4.3. TAME-Synthese

In dieser Fallstudie wird als Beispiel für die wirtschaftlich bedeutenden Veretherungen mittels Reaktivrektifikation die Synthese von TAME betrachtet, um anhand dieses Prozesses den Einfluss mehrfacher stationärer Zustände auf das Anfahrverhalten zu untersuchen. TAME (tert-Amylmethylether) gehört zu den so genannten Kraftstoffethern, wie beispielsweise auch MTBE (Methyl tert-Butylether) und ETBE (Ethyl tert-Butylether). Durch die Zugabe zum Kraftstoff ergeben sich verschiedene Vorteile wie die Erhöhung der Oktanzahl und die aufgrund des zusätzlichen Sauerstoffeintrags über den Ether niedrigeren Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoff-Emissionen (RAPMUND 1998). Die Synthese von TAME durch RD-Prozesse wird industriell in großem Umfang eingesetzt (KAIBEL ET AL. 2005).

TAME wird durch die Veretherungsreaktion von Methanol und Methylbuten (sowohl 2-Methyl-1-buten als auch 2-Methyl-2-buten) entsprechend Gln. (4.5a,b) hergestellt. Das Methylbuten wird der Reaktion nicht rein zugeführt, sondern als aus einem Steamcracker oder einem katalytischen Cracker stammender C_5-Schnitt. Die weiteren in diesem Strom enthaltenen inerten Komponenten werden im Folgenden durch Isopentan repräsentiert.

Reaktion 1: $2M1B + MeOH \rightleftharpoons TAME$ (4.5a)

Reaktion 2: $2M2B + MeOH \rightleftharpoons TAME$ (4.5b)

Die TAME-Synthese wurde in einer Vielzahl von Veröffentlichungen untersucht. (SUBAWALLA UND FAIR 1999) präsentieren eine Designstrategie für heterogene RD-Prozesse und wenden diese exemplarisch auf die Herstellung von TAME an. Das so entwickelte Prozessdesign besteht aus einem Vorreaktor, in dem Methanol mit einem C_5-Schnitt aus einem Cracker bis zu einem TAME Anteil von 13% reagiert (Methylbutenumsatz: 62,7%). Der Produktstrom aus dem Reaktor und reines Methanol werden der anschließenden RD-Kolonne getrennt zugeführt. Um im Sumpf reines TAME zu gewinnen (mit Reinheiten oberhalb des chemischen Gleichgewichts), wird unterhalb der Reaktionszone ein reiner Abtriebsteil vorgesehen. Am Kopf der Kolonne wird ein Gemisch aus Methanol und den inerten Komponenten abgezogen. (BAUR UND KRISHNA 2002) beziehen sich auf dieses Kolonnendesign und untersuchen den Einfluss unterschiedlicher Kolonneneinbauten (katalytische Raschig Ringe, *catalytic bales*) auf den Kolonnendurchmesser (über den Druckverlust) und die Kolonnenhöhe (über die Trennleistung). Die Simulationsergebnisse aus diesem Artikel werden in der vorliegenden Arbeit zur Modellvalidierung verwendet (Kapitel 4.3.2.). (KATARIYA ET AL. 2006) untersuchen

für dieses Kolonnendesign das Auftreten mehrfacher stationärer Zustände und Oszillationen bei Feedstörungen. Ein weiteres Prozessdesign, bei dem ein einzelner Feedstrom aus einem Vorreaktor in die RD-Kolonne gefahren wird, wird von (HOFFMANN ET AL. 1997) vorgeschlagen und auch experimentell untersucht. In weiteren Arbeiten dieser Gruppe werden mehrfache stationäre Zustände sowohl in der Simulation als auch experimentell nachgewiesen (RAPMUND 1998), (MOHL 2002). Durch unterschiedliches Anfahren der Laborkolonne und die Aufgabe von Störungen werden in den Experimenten bei nahezu identischen Stellgrößen zwei Betriebspunkte erreicht. Das verwendete Gleichgewichtsmodell wird anhand der experimentellen Daten erfolgreich validiert, im Mehrdeutigkeitsgebiet wird jedoch nur eine qualitative Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell bestimmten stationären Punkten erzielt. Auch (BAUR ET AL. 2003) erzielen mit dem von ihnen verwendeten NEQ-Modell nur eine qualitative Übereinstimmung mit den Experimenten von (RAPMUND 1998), die simulierten Temperaturwerte weichen relativ stark von den gemessenen ab. Weitere Modellvergleiche und Modellvalidierungen anhand dieses Prozesses sind in Tabelle 2.1 aufgeführt (KOLODZIEJ ET AL. 2004), (PENG ET AL. 2002), (PENG ET AL. 2003).

4.3.1. Stoffsystem

Eine Übersicht über das betrachtete Stoffsystem befindet sich in Tabelle 4.14. Sämtliche binäre Untersysteme mit Methanol weisen homogene Temperaturminimum-Azeotrope auf.

Tabelle 4.14: Übersicht über das TAME-System; Reinstoffdaten aus (DIPPR 2001); Azeotrope aus (GMEHLING ET AL. 2004). A: azeotrop; O: homogen; X: Temperaturminimum.

Stoff	**Abkürzung**	**CAS-Nummer**	**Summenformel**	**Molmasse (g/mol)**	**Siedepunkt (°C)**	
					bei 1 bar	**bei 4,5 bar**
Methanol	MeOH	67-56-1	CH_4O	32,0	64,7	107,8
tert-Amylmethylether	TAME	994-05-8	$C_6H_{14}O$	120,2	86,3	144,4
2-Methyl-1-buten	2M1B	563-46-2	C_5H_{10}	70,1	31,2	82,2
2-Methyl-2-buten	2M2B	513-35-9	C_5H_{10}	70,1	38,6	90,5
Isopentan	i-Pentan	78-78-4	C_5H_{12}	72,2	27,8	79,1
Azeotroper Punkt		**y_1 (mol/mol) bei 1,013**		**T^{LV} (°C) bei 1,013 bar**		
MeOH – TAME (AOX)		0,749…0,771		62,1…62,4		
MeOH – 2M1B (AOX)		0,172; 0,1321		27,4; 27,6		
MeOH – 2M2B (AOX)		0,19…0,22		30,75…33,55		
MeOH – i-Pentan (AOX)		0,1315…0,143		23,75…24,7		

Die verwendeten Ansätze zur Berechnung der Stoffdaten und zur Beschreibung der Gleichgewichte finden sich im Anhang in Kapitel 7.4.3.

Kinetik

Die beiden Veretherungsreaktionen (4.5a,b) werden zusammengefasst betrachteten (4.5). Als weitere Reaktion im System tritt die Isomerisierung der Methylbutene entsprechend Gl. (4.6) auf. Nebenreaktionen können außer bei sehr geringen Methanolkonzentrationen im Feed vernachlässigt werden (MOHL 2002).

Reaktion 1 & 2: 2M1B + 2M2B + 2 MeOH $\rightleftharpoons$ 2 TAME (4.5)

Reaktion 3: 2M1B $\rightleftharpoons$ 2M2B (4.6)

Die Kinetik der TAME-Synthese wurde unter anderem von (OOST UND HOFFMANN 1996) und (RIHKO UND KRAUSE 1995) detailliert untersucht. Die entwickelten Ansätze wurden später zur Modellierung der Reaktivrektifikation verwendet (BAUR UND KRISHNA 2002), (MOHL 2002), (SUBAWALLA UND FAIR 1999), (PENG ET AL. 2002). Den Simulationen von (BAUR UND KRISHNA 2002) folgend, mit denen die eigenen Ergebnisse in einem ersten Schritt validiert werden, wird die Reaktionskinetik nach (OOST UND HOFFMANN 1996) beschrieben und die Reaktionsgleichgewichte nach (RIHKO UND KRAUSE 1995)[17]. Es handelt sich um einen pseudo-homogenen Kinetikansatz auf Basis von Aktivitäten, die Reaktionsrate ist proportional zur Anzahl der durch den Katalysator zur Verfügung gestellten aktiven Zentren. Die von (MOHL 2002) für die TAME-Synthese zur Erklärung der mehrfachen stationären Zustände herangezogenen kinetischen Instabilitäten durch die bezüglich des Methanols selbstinhibierende Kinetik (siehe Kapitel 2.3) zeigen sich im verwendeten Kinetikansatz (4.7) am Auftreten der Aktivität von Methanol im Nenner, wodurch die Reaktionsrate bei steigender Methanolkonzentration abnimmt.

$$r_{1/2,j} = \frac{1}{\nu_i}\left(\frac{dHU_j^L x_{i,j}}{dt}\right)_{Reaktion\ 1,2} = N_{AZ,j} k_{1/2,j}\left(\frac{a_{2M1B,j} + a_{2M2B,j}}{a_{MeOH,j}} - \left(\frac{1}{K_{1,j}} + \frac{1}{K_{2,j}}\right)\frac{a_{TAME,j}}{a_{MeOH,j}^2}\right) \tag{4.7}$$

$$r_{3,j} = \frac{1}{\nu_i}\left(\frac{dHU_j^L x_{i,j}}{dt}\right)_{Reaktion\ 3} = N_{AZ,j} k_{3,j}\left(\frac{a_{2M1B,j}}{a_{MeOH,j}} - \frac{1}{K_{3,j}}\frac{a_{2M2B,j}}{a_{MeOH,j}}\right) \tag{4.8}$$

[17] Die nach den beiden Ansätzen berechneten temperaturabhängigen Gleichgewichtslagen unterscheiden sich nur geringfügig, so dass die Kombination dieser Ansätze thermodynamisch konsistent ist.

Die Werte für die Modellparameter sind in Tabelle 4.15 angegeben, wobei die Temperaturabhängigkeit sowohl der Geschwindigkeitskonstanten als auch der Gleichgewichtskonstanten dem Arrhenius-Ansatz in Gl.(3.12) folgt.

Tabelle 4.15: Kinetik-Parameter für das System MeOH – TAME – 2M1B – 2M2B nach (OOST UND HOFFMANN 1996), und Gleichgewichtskonstanten nach (RIHKO UND KRAUSE 1995). Alle folgen dem Arrhenius-Ansatz (3.12).

	k_0	E_A
$k_{1/2}$	$2{,}781 \cdot 10^{8}$ mol/s/eq[H^+]	89,50 kJ/mol
k_3	$1{,}553 \cdot 10^{14}$ mol/s/eq[H^+]	90,30 kJ/mol
K_1	$2{,}276 \cdot 10^{-4}$	33,60 kJ/mol
K_2	$2{,}620 \cdot 10^{-4}$	26,82 kJ/mol
K_3	$8{,}286 \cdot 10^{-1}$	6,928 kJ/mol

4.3.2. Modellvalidierung

Für das Beispiel der Synthese von TAME wurde das Simulationsmodell anhand von stationären Simulationsdaten aus der Literatur validiert (BAUR UND KRISHNA 2002), da hier keine eigenen Experimente durchgeführt wurden. Das verwendete Prozessdesign ist in Abbildung 4.24 (links) und in Tabelle 4.16 dargestellt. Es folgt weitgehend den Designvorschlägen von (SUBAWALLA UND FAIR 1999) (siehe oben). Abweichend von der in der Literatur angegebenen Heizleistung von 17,6 MW wurde in den eigenen Simulationen mit einem um 6% höheren Wert von 18,67 MW gerechnet. Die erzielte gute Übereinstimmung der Konzentrationsprofile ist in Abbildung 4.24 (rechts) dargestellt, wobei sich die hierzu notwendige Abweichung der Heizleistung durch die unterschiedlichen verwendeten Ansätzen zur Beschreibung der Enthalpien erklären lässt.

Tabelle 4.16: Kolonnenparameter für die TAME-Synthese. i) nach (BAUR UND KRISHNA 2002), ii) (SUBAWALLA UND FAIR 1999), iii) eigene Annahmen. Die Werte für den Reibungsbeiwert wurden an die bei (BAUR UND KRISHNA 2002) gegebenen Druckverlustwerte angepasst

Kolonne		**Wert**
Wärmeverlust [iii)]		0
Innendurchmesser Kolonne (m) [i)]		4,5
Außendurchmesser Kolonne (m) [iii)]		4,51
Durchmesser Destillatvorlage (m) [iii)]		0,5
Füllstand Destillatvorlage (m) [iii)]		0,5
Innendurchmesser Sumpf (m) [iii)]		4,5
Außendurchmesser Sumpf (m) [iii)]		4,51
Füllstand Sumpf (m) [iii)]		1,0
Unterkühlung Rücklauf (°C) [iii)]		1
Temperatur Methanol Feed (°C) [ii)]		377
Temperatur Feed vom Vorreaktor (°C) [ii)]		343
	Sulzer BX®	**Raschig Ringe (1 inch)**
Lückengrad [i)]	0,9	0,68
spezifische Oberfläche (m^2/m^3) [i)]	492	190
Engel Reibungsbeiwert [iii)]	0,45	4,5
Katalysatorvolumen pro Stufe (eq(H+)) [i)]	0	1705,26

Trotz der Beschränkung auf den Vergleich mit stationären Daten kann das Modell aufgrund der erfolgten dynamischen Validierung für die beiden Veresterungen (Kapitel 4.1.2 und 4.2.2) auch zur Untersuchung des Anfahrens der TAME-Synthese verwendet werden. Beim zusätzlichen Vergleich mit den von (RAPMUND 1998) und später von (MOHL 2002) publizierten experimentellen stationären Daten konnte lediglich eine qualitative Übereinstimmung hinsichtlich der Existenz eines Mehrdeutigkeitsgebietes bezüglich der Heizleistung erzielt werden. Quantitativ betrachtet traten größere Abweichungen bei Temperatur- und Konzentrationsprofilen auf. Es ist jedoch anzumerken, dass entsprechende Abweichungen auch bei dem von (BAUR ET AL. 2003) publizierten Vergleich gezeigt wurden. Sowohl (KATARIYA ET AL. 2006) als auch (SUBAWALLA UND FAIR 1999) wiederum erzielen Ergebnisse, welche mit denen von (BAUR UND KRISHNA 2002) übereinstimmen.

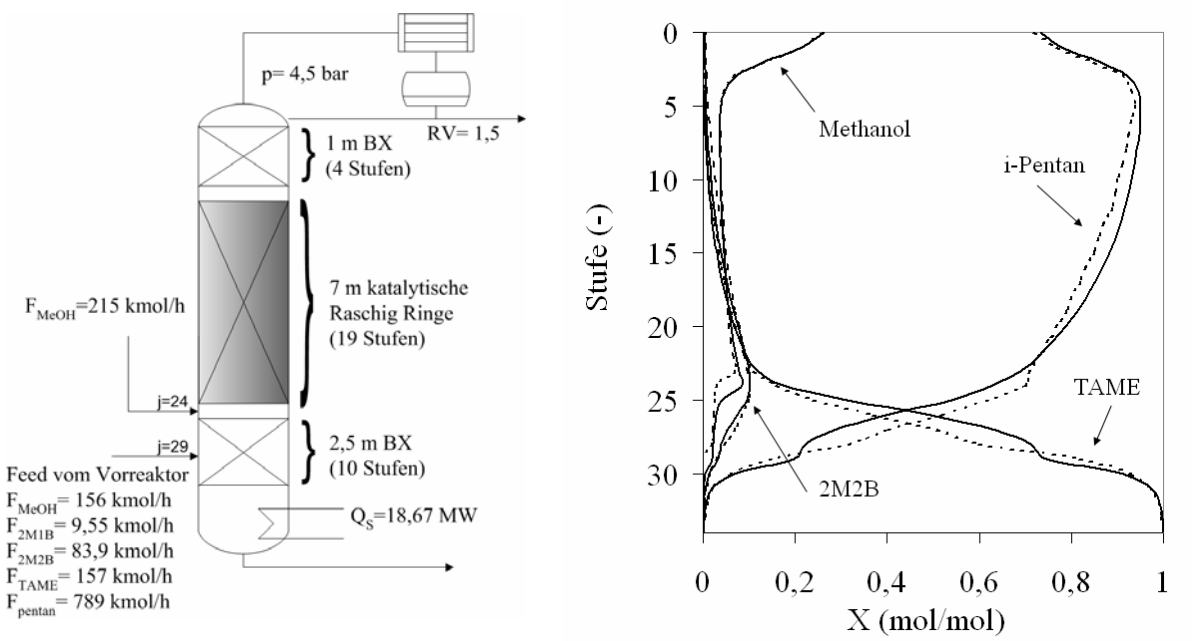

Abbildung 4.24: Arbeitspunkt für die TAME-Synthese zur Modellvalidierung (BAUR UND KRISHNA 2002). Schattiert: reaktive Zone. Eigene Simulationswerte: durchgezogenen Linie, (BAUR UND KRISHNA 2002) : gestrichelte Linie (bei Q_S=17,6MW).

4.3.3. Simulationsstudie

Die große Sensitivität der Simulationsergebnisse bezüglich der Heizleistung ist in den Parameterstudien in Abbildung 4.25 und Abbildung 4.26 dargestellt.

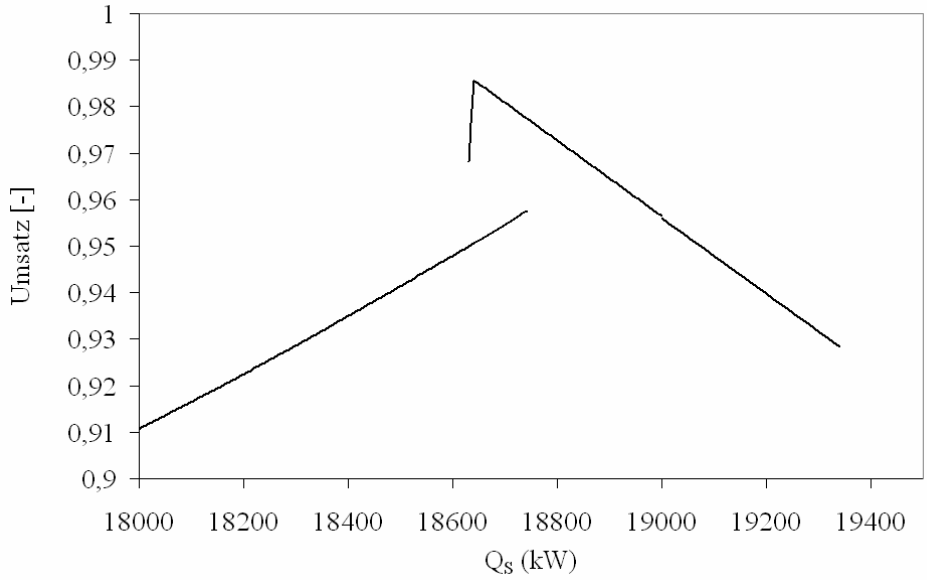

Abbildung 4.25: Mehrdeutigkeitsgebiet bei der TAME-Synthese. Umsatz von 2M1B und 2M2B (inklusive Vorreaktor) in Abhängigkeit der Heizleistung.

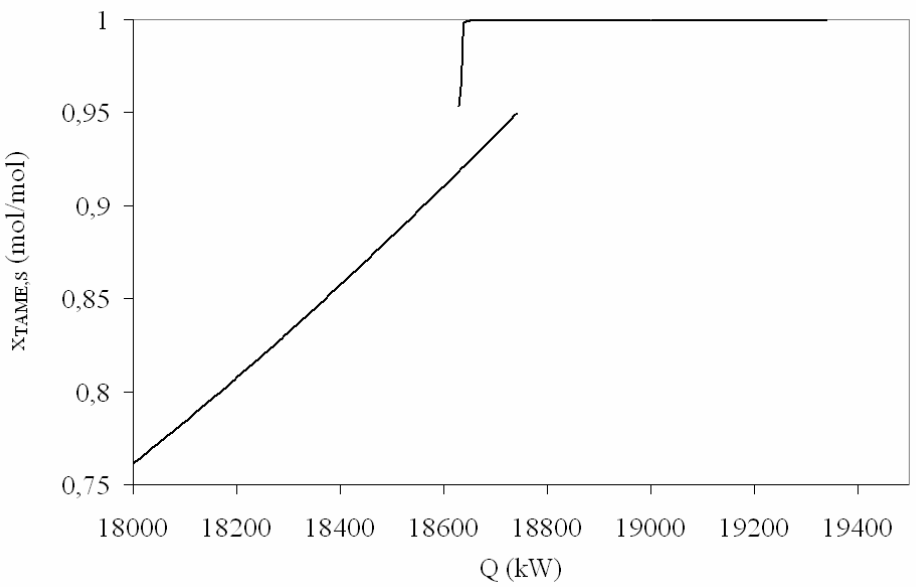

Abbildung 4.26: Mehrdeutigkeitsgebiet bei der TAME-Synthese. TAME Molanteil im Verdampfer in Abhängigkeit der Heizleistung.

Es zeigt sich in den Darstellung des Weiteren, dass sich der betrachtete Arbeitspunkt in einem Gebiet mit Ausgangs- und Eingangsmehrdeutigkeiten befindet. Ein Betrieb der Kolonne in diesem hinsichtlich der Prozessführung problematischen Bereich ist wünschenswert, da sich hier die höchsten Umsätze erzielen lassen. Für die beiden berechneten stationären Lösungen, im Folgenden „unterer stationärer Punkt“ (niedrigerer Umsatz, niedrigere Produktreinheit) und „oberer stationärer Punkt“ genannt, sind die Temperatur- und Konzentrationsprofile in Abbildung 4.27 dargestellt. Aufgrund der höheren Schwersiederkonzentration (TAME), befindet sich der obere stationäre Punkt vor allem im unteren Bereich der Kolonne auf einem deutlich höheren Temperaturniveau (49°C Differenz bei T_{32}).

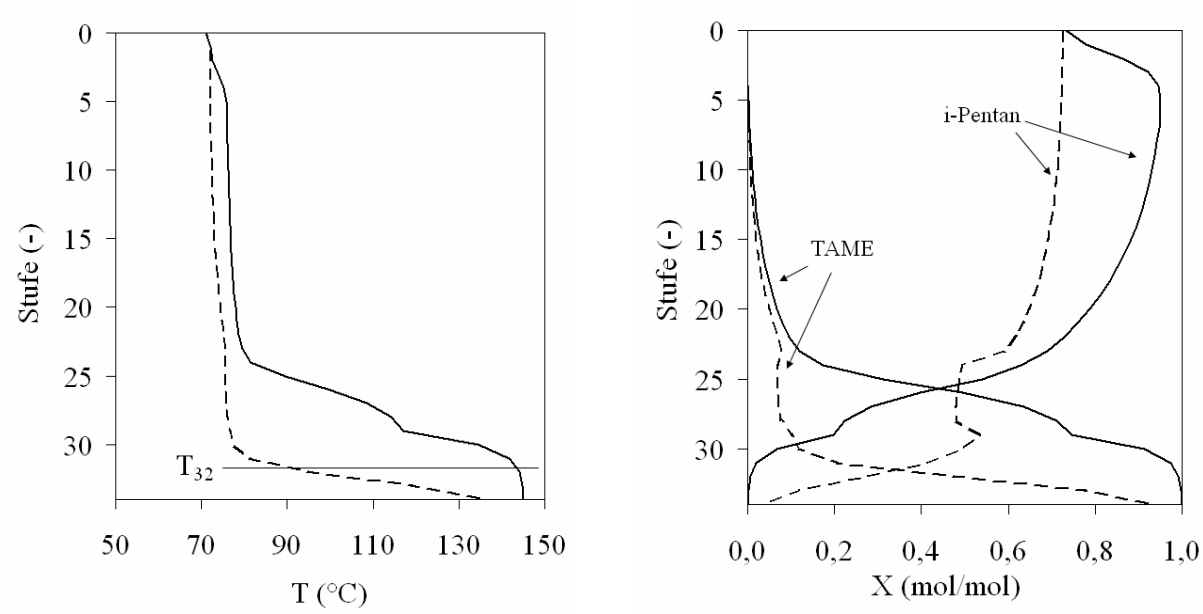

Abbildung 4.27: Vergleich der beiden stationären Punkte bei RV=1,5 und Q_S=18,67MW (oberer Punkt: durchgezogene Linie, unterer Punkt: gestrichelte Linie). Links: Temperaturprofil, rechts: Konzentrationsprofil von TAME und i-Pentan.

Der Vergleich der Zahlenwerte von Umsatz und Produktreinheit in Tabelle 4.17 zeigt ebenso wie Abbildung 4.25 die deutlich größeren Zielwerte beim oberen stationären Punkt. Es ist daher von großer Bedeutung, durch eine geeignete Prozessführung die Kolonne im oberen Arbeitspunkt zu betreiben.

Tabelle 4.17: Vergleich von Methylbutenumsatz (gesamter Prozess inklusive Vorreaktor) und Produktreinheit bei den beiden stationären Punkten.

	Methylbutenumsatz	$x_{TAME,Sumpf}$
oberer stationärer Punkt	98,3%	99,9%
unterer stationärer Punkt	95,3%	92,3%

Wie in Abbildung 4.28 anhand der besonders sensitiven Temperatur der 32. Stufe dargestellt ist, führt ein konventionelles Anfahren mit den konstanten Stellgrößen des stationären Betriebs jedoch in den unerwünschten, unteren Arbeitspunkt (unterste Kurve). Als Stellgröße zur Entwicklung einer geeigneten Anfahrstrategie bietet sich aufgrund der unterschiedlichen Temperaturniveaus besonders die Heizleistung an. Wird die Kolonne mit einer höheren Heizleistung (19,0 MW) angefahren und anschließend auf den stationären Wert von 18,67 MW umgeschaltet, so kann, abhängig vom Umschaltzeitpunkt, der obere Arbeitspunkt erreicht werden. In Abbildung 4.28 sind die Verläufe der Temperatur der 32. Stufe neben dem Anfahren mit 18,67 MW ohne Umschaltung (konventionell) auch für verschiedene Umschaltzeitpunkte

(Umschaltzeit steigend in Pfeilrichtung) dargestellt. Wird zu früh umgeschaltet, so steuert die Kolonne wiederum den unteren stationären Punkt an, erst ab einem gewissen Wert für die Umschaltzeit (im betrachteten Prozess bei ca. 2,8 h) kann der obere stationäre Punkt erreicht werden.

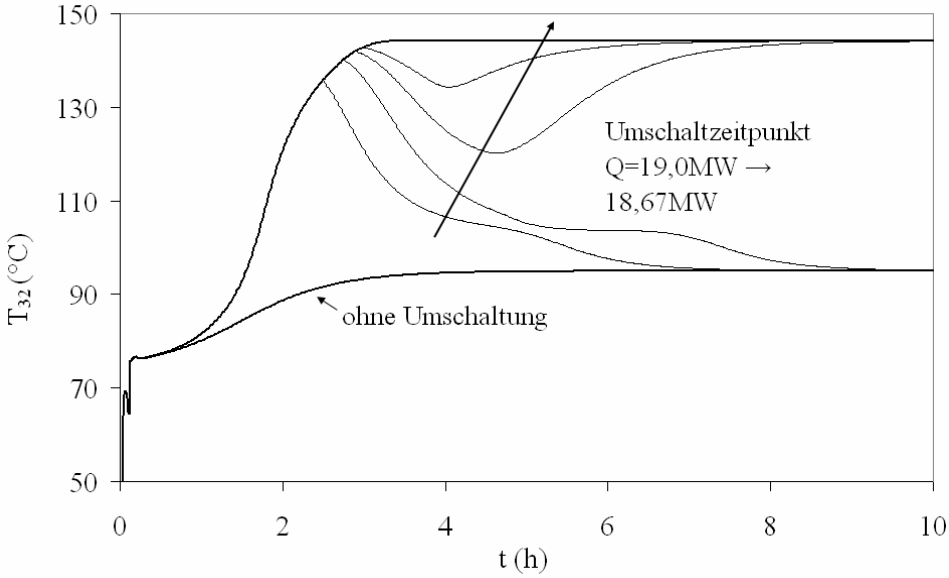

Abbildung 4.28: Einfluss des Umschaltzeitpunktes auf das Erreichen der beiden stationären Lösungen.

Wie in Abbildung 4.29 dargestellt ist, ändert sich in Abhängigkeit des gewählten Umschaltzeitpunktes die Anfahrzeit. Hierbei entspricht jeder einzelne Punkt der Anfahrzeitkurve (oberste Linie) einer vollständigen Simulation des Anfahrens. Die Kurve durchläuft bei der optimalen Umschaltzeit ein Minimum. Der Wert entspricht sehr genau dem Minimum der ebenfalls dargestellten MX-Funktion, welches sich ohne Umschaltung bei einer Heizleistung von 19 MW ergibt (vergleiche Kapitel 2.3). Die MX-Funktion kann bei diesem Beispielprozess somit analog zu den Ergebnissen für die nicht-reaktive Rektifikation von (YASUOKA ET AL. 1987), (KRUSE 1995), (FLENDER 1999) verwendet werden, um einen zeitoptimalen Umschaltpunkt zu bestimmen. Der sich bei dieser Umschaltung ergebende Verlauf der MX-Funktion in Abbildung 4.29 zeigt, dass die Umschaltung keine Störung der Konzentrationen zur Folge hat, sondern die MX-Funktion monoton fallend gegen null strebt.

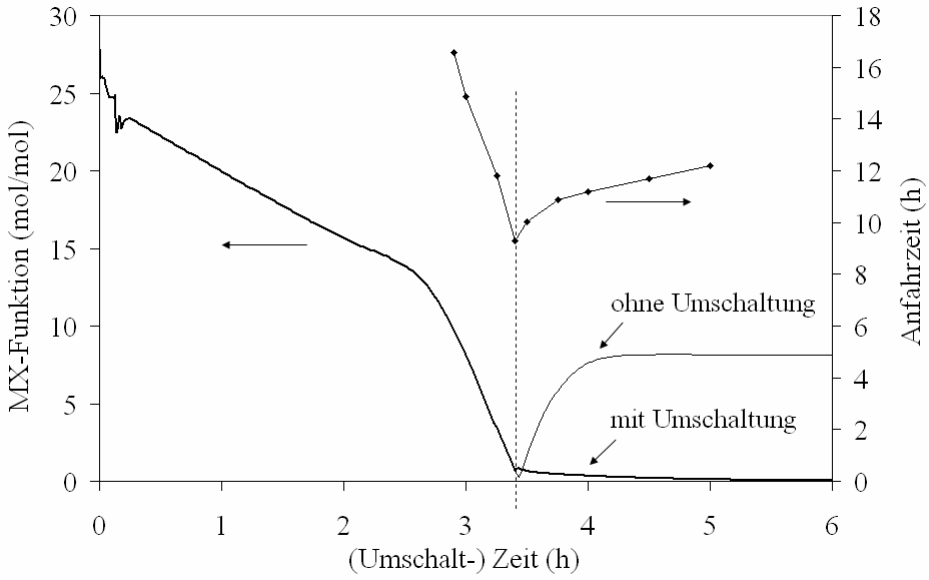

Abbildung 4.29: Wahl des optimalen Umschaltzeitpunktes in Abhängigkeit der MX-Funktion. Dargestellt sind die Anfahrzeit in Abhängigkeit des Umschaltzeitpunktes (oberste Kurve) und die MX-Funktionen während des Anfahrens mit und ohne Umschaltung von 19,0 MW auf 18,67 MW.

Zur praktischen Umsetzung im Rahmen der Prozessführung ist es nicht möglich, die MX-Funktion zu verwenden, da die Konzentrationswerte in der Kolonne üblicherweise nicht online zur Verfügung stehen. Alternativ wurde daher auch die MT-Funktion für 4 sensitive Stufen[18] betrachtet und in Abbildung 4.30 mit der MX-Funktion verglichen.

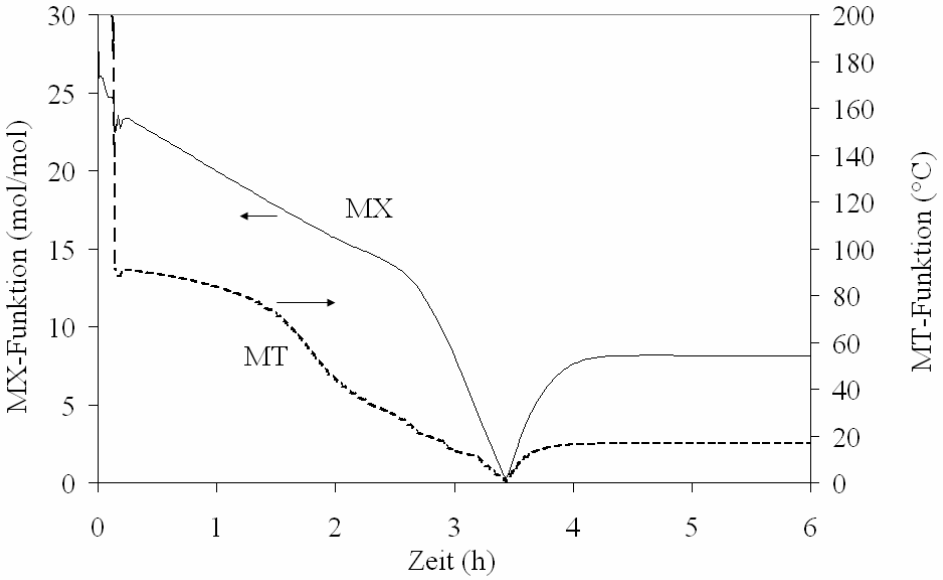

Abbildung 4.30: Vergleich von MX-Funktion (gesamte Kolonne) und MT-Funktion (4 Temperaturmessstellen) beim Anfahren mit 19,0 MW ohne Umschaltung.

[18] beispielhaft Temperaturen der Stufen 5, 15, 25, 32

Die Kurven ähneln sich qualitativ sehr und weisen zum gleichen Zeitpunkt ein Minimum auf, so dass in der Praxis zur Wahl des Umschaltzeitpunktes auch die üblicherweise vorhandenen Temperaturmessstellen verwendete werden können.

Fazit

In der durchgeführten Simulationsstudie konnte anhand der TAME-Synthese die Bedeutung einer geeigneten Anfahrstrategie bei Auftreten mehrfacher stationärer Lösungen gezeigt werden. Durch ein geeignetes Umschalten der Heizleistung während des Anfahrens lässt sich der Arbeitspunkt mit hoher Produktreinheit und hohem Umsatz erreichen, welcher mit der konventionellen Strategie nicht angefahren werden kann. Es wurde gezeigt, dass das Minimum der MX- oder der MT-Funktion im Rahmen der Prozessführung verwendet werden kann, um einen Umschaltpunkt zu bestimmen, bei dem sich eine minimale Anfahrzeit ergibt.

5. Mathematische Optimierung

Der Fokus der vorgestellten Fallstudien lag auf der Durchführung von Simulationsstudien, anhand derer ein vertieftes Prozessverständnis erworben und die entscheidenden Parameter zur Beeinflussung des Anfahrens von RD-Kolonnen herausgearbeitet werden konnten. Sowohl bei der Vorlage von Produkt im Kolonnensumpf, auf den Böden oder im Dekanter (Veresterungsprozesse), als auch bei der Umschaltung der Heizleistung (Veretherungsprozess) können jedoch nur eine begrenzte Anzahl von Fällen untersucht werden, so dass zwar ein verbessertes Ergebnis (Zeiteinsparung) erzielt werden kann, jedoch kein echtes Optimum. Um ein solches optimales Ergebnis zu erreichen, wurde in einem weiteren Schritt, aufbauend auf den Ergebnissen der Simulationsstudien, ein mathematisches Optimierungsverfahren verwendet.

Eine besondere Schwierigkeit bei der dynamischen Optimierung von Anfahrvorgängen stellen die Diskontinuitäten aufgrund der im Simulationsmodell enthaltenen Umschaltungen zwischen verschiedenen Gleichungen dar (siehe Kapitel 3.2). Die bisher in der Literatur veröffentlichten Ansätze beginnen daher die mathematische Optimierung zur Vermeidung dieser Umschaltungen erst ab dem Zeitpunkt, an dem die gesamte Kolonne aufgeheizt ist und auf allen Stufen das Phasengleichgewicht gilt (LI ET AL. 2000), (REEPMEYER 2004), (LÓPEZ-NEGRETE UND TLACUAHUAC 2007). Da in der vorliegenden Arbeit jedoch vor allem der Einfluss der anfänglichen Befüllung untersucht wird, ist eine Berücksichtigung des gesamten Anfahrvorgangs unerlässlich. Die durchgeführten Optimierungsrechnungen beginnen daher wie die vorgestellten Simulationsstudien beim kalten und leeren Zustand der Anlage.

Als Steuergrößen für die Optimierung werden neben dem Rücklaufverhältnis und der Heizleistung auch die Zusammensetzungen der anfänglichen Befüllung des Kolonnensumpfes bis zu einem bestimmten Level verwendet. Da es sich bei dieser Zusammensetzung um einen Anfangswert handelt ($x_{i,S}$ bei t=0) ist dieser Wert dem Optimierungsalgorithmus jedoch nicht ohne weiteres als Steuergröße zugänglich. Als Ersatzsteuergröße wird daher die Feedzusammensetzung während eines ersten Zeitintervalls verwendet, in dem der Sumpf aufgefüllt wird. Dieser Ansatz entspricht gleichzeitig der praktischen Umsetzung in einer realen Anlage.

Grundlage der Optimierungsrechnungen ist das entwickelte Anfahrmodell in gPROMS®, welches für die Durchführung der dynamischen Simulationsrechnungen zur Berechnung der

Zielfunktionswerte verwendet wird. Für den Optimierungsschritt wird die Optimization Toolbox von MATLAB® zur Berechnung neuer Steuergrößenwerte verwendet. Der eingesetzte Optimierungsalgorithmus (MATLAB® Funktion fmincon) beruht auf dem deterministischen SQP-Verfahren. Die Schnittstelle gO:MATLAB® zur Übergabe von Werten zwischen gPROMS® und MATLAB® wird von gPROMS® zur Verfügung gestellt. Der Aufbau ist schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt.

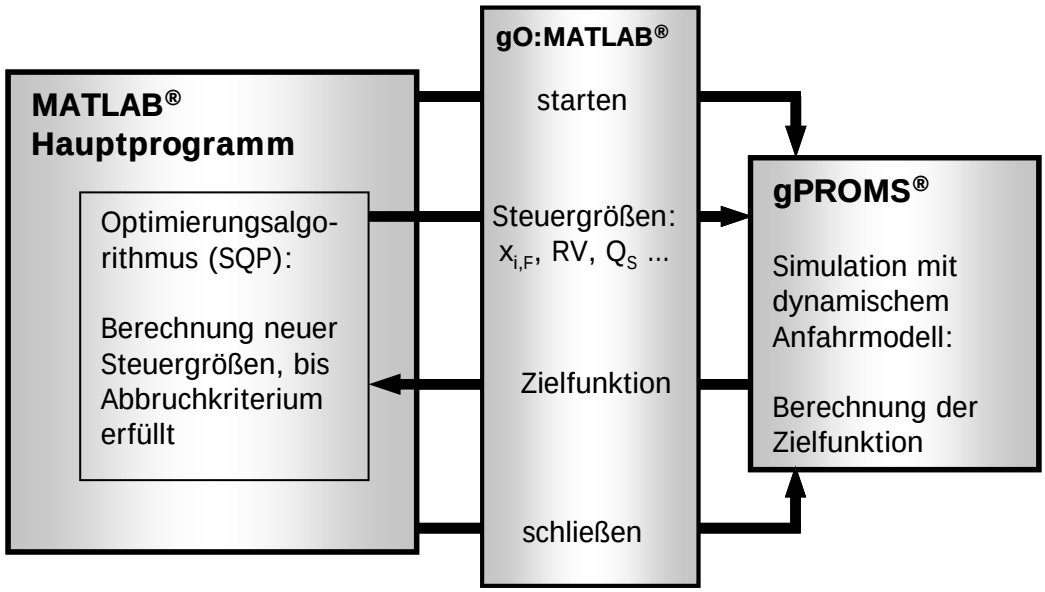

Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Verknüpfung von MATLAB® und gPROMS® zur Durchführung von Optimierungsrechnungen.

Das betrachtete Optimierungsproblem lässt sich allgemein folgendermaßen darstellen:

$$\begin{aligned} &\min f\left(\mathbf{x},\mathbf{u},t\right) \\ &s.t. \quad \mathbf{g}\left(\dot{\mathbf{x}},\mathbf{x},\mathbf{u},t\right)=0 \\ &\qquad \mathbf{x}_{\min} \le \mathbf{x} \le \mathbf{x}_{\max} \\ &\qquad \mathbf{u}_{\min} \le \mathbf{u} \le \mathbf{u}_{\max} \\ &\qquad \mathbf{x}\left(t_0\right)=\mathbf{x}_0 \end{aligned} \tag{5.1}$$

Hierbei ist f die zu minimierende Zielfunktion, $\mathbf{x}$ bezeichnet die Zustandsgrößen, $\mathbf{u}$ die Steuergrößen, $\mathbf{g}$ die Modellgleichungen, die erfüllt werden müssen, und $\mathbf{x}_0$ den Anfangszustand. Die Indices min und max bezeichnen jeweils die unteren und oberen Grenzen. Eine Übersicht über die Steuergrößen mit den oberen und unteren Grenzen und die Aufteilung in Intervalle ist in Tabelle 5.1 dargestellt. Für das erste Intervall ist eine feste Zeit vorgegeben, innerhalb derer der Verdampfer bis zu einem bestimmten Füllstand aufgefüllt wird, Heizleistung und Rücklaufverhältnis sind hier null. Zur Optimierung der Anfangskonzentration der Sumpfvorlage

werden in diesem Intervall die Feedzusammensetzungen $x_{i,F1}$ und $x_{i,F2}$ als Steuergrößen verwendet. Die Intervalle 2 bis 5 dienen der Optimierung der Trajektorien der Heizleistung Q_S und des Rücklaufverhältnisses RV. Die Intervalllängen t_{Int} stellen ebenfalls Steuergrößen dar. Um zu gewährleisten, dass der gewünschte Arbeitspunkt erreicht wird, wird ein letztes Intervall vorgegeben, in dem die Steuergrößen die Werte des Arbeitspunktes annehmen und keine Optimierung mehr stattfindet.[19]

Tabelle 5.1: Übersicht über die Aufteilung der gesamten Simulationszeit in Intervalle und über die Steuergrößen Intervalllänge t_{Int}, Feedkonzentrationen $x_{i,F1}$ und $x_{i,F2}$, Heizleistung Q_S und Rücklaufverhältnis RV mit den jeweiligen unteren und oberen Grenzen. Die gesamte Simulationszeit beträgt 35.000 s.

Intervall	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
t_{Int} (s)	5000	[60;5000]	[60;5000]	[60;5000]	[60;5000]	25000
Zweck	Auffüllen des Verdampfers mit bestimmter Konzentration	Optimierung der Steuergrößen Q,R				Erreichen des gewünschten Arbeitspunktes
$x_{i,F1}$	[0,1], $\sum_i x_{i,F1} = 1$	$x_{HOAc} = 1$				
$x_{i,F2}$	[0,1], $\sum_i x_{i,F2} = 1$	$x_{MeOH} = 1$				
Q_S (kW)	0	[0,1;4]	[0,1;4]	[0,1;4]	[0,1;4]	0,966
RV	0	[0,1;3]	[0,1;3]	[0,1;3]	[0,1;3]	1,611

Die verwendete Zielfunktion f summiert die Zeiten auf, in denen sich die MX-Funktion (bezogen auf die gesamte Kolonne) unterhalb von 1% befindet, Gl.(5.2). Die Zeit t_{final} wird hierbei so gewählt, dass auch ohne Optimierung innerhalb dieser Zeit der stationäre Zustand erreicht wird. Durch das vorangestellte Minuszeichen bedeutet die Minimierung der Zielfunktion somit eine Maximierung des Anteils an der Simulationszeit, während dem sich die Anlage im stationären Zustand befindet. Die Zeit, bis die MX-Funktion eine bestimmte Schwelle unterschreitet, kann nicht direkt als Zielfunktion verwendet werden, da in diesem Fall nicht sichergestellt wäre, dass die Kolonne auch wirklich im stationären Zustand verbleibt.

[19] Bei den durchgeführten Optimierungsrechnungen wurde eine relativ große Sensitivität des Konvergenzverhaltens bezüglich der oberen und unteren Grenzen und der jeweiligen Schätzwerte der Steuergrößen festgestellt. Zur Erzielung einer konvergierten Rechnung waren teilweise mehrere Simulationen notwendig. Im Fall dass die gPROMS®-Simulation nicht konvergiert, wird dies von gPROMS® über eine Statusvariable angezeigt, woraufhin der Zielfunktion in MATLAB® ein hoher Strafwert zugeordnet wird.

$$f\left(\mathbf{x},\mathbf{u},t\right)=-\int_{t}^{t_{final}}\kappa\,dt\,,\quad \kappa=\begin{cases}1 & \forall\ \text{t mit } MX<1\%\\ 0 & \forall\ \text{t mit } MX\geq 1\%\end{cases} \tag{5.2}$$

Im Rahmen der Optimierungsrechnungen wurde die Methylacetatsynthese mit dem Prozessdesign der Pilotanlage an der TU Berlin betrachtet. Sämtliche Parameterwerte entsprechen den in Kapitel 4.1.2 angegebenen Zahlenwerten. In den verschiedenen betrachteten Fällen wurden die optimalen Werte der Steuergrößen einzeln und gemeinsam berechnet, um den Einfluss der einzelnen Parameter deutlich zu machen. Die berechneten Anfahrzeiten der einzelnen Fälle sind in Tabelle 5.2 angegeben. Fall 0 stellt hierbei den Basisfall des konventionellen Anfahrens dar, auf den sich die Reduktionen beziehen. Es zeigt sich, dass bei mehrfacher Umschaltung auch die direkten Steuergrößen Q_S und RV ein großes Optimierungspotential bieten. Die deutlichsten Einsparungen lassen sich jedoch wie auch bei den Simulationsstudien durch die Vorlage von Produkt in der Kolonne erzielen.

Tabelle 5.2: Durchgeführte Optimierungen mit Steuergrößen und Ergebnissen für die Anfahrzeit.

	Steuergrößen	**Anfahrzeit (s), (MX<0,01)**	**Reduktion**
Fall 0	-	24527	-
Fall 1	Q_S	17858	27 %
Fall 2	Q_S ,RV	14297	42 %
Fall 3	$x_{i,F1}$, $x_{i,F2}$	11435	53 %
Fall 4	Q_S ,RV, $x_{i,F1}$, $x_{i,F2}$	11251	54 %

Die zugehörigen Steuergrößentrajektorien sind für die jeweils relevanten Fälle in der Abbildung 5.2 dargestellt. In den Fällen, in denen nur die direkten Steuergrößen geändert werden (Fall 1 und 2) zeigen sich sehr deutliche Änderungen der Werte in den einzelnen Intervallen, im Fall 4 hingegen, bei dem zusätzlich die Zusammensetzung der Vorlage im Sumpf variiert wird hingegen, werden Heizleistung und Rücklauf nur leicht angepasst, hier ist nur noch eine geringe zusätzliche Verbesserung gegenüber dem Fall 3 möglich.

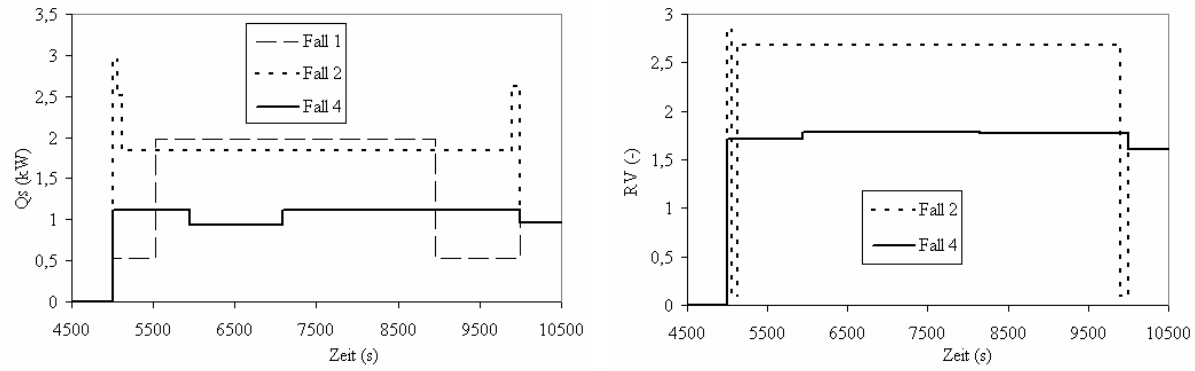

Abbildung 5.2: Steuergrößentrajektorien von Heizleistung (links) und Rücklaufverhältnis (rechts) während des Anfahrens. Im ersten Intervall (bis 5000s) ist jeweils der feste Wert 0 vorgegeben, im letzten Intervall (ab 10.000s) jeweils der stationäre Wert. Bei den nicht dargestellten Fällen wird die jeweilige Steuergröße nicht verändert.

In Tabelle 5.3 ist die Zusammensetzung der Vorlage im Sumpf bei den verschiedenen Fällen angegeben. Bei Befüllung des Sumpfes durch Feedströme mit der Zusammensetzung des Arbeitspunktes ergibt sich eine etwa stöchiometrische Mischung der Reaktanden (Fall 0 bis 2). Leichte Abweichungen sind dadurch begründet, dass die Komponenten an unterschiedlichen Stellen der Kolonne zugeführt werden und somit der obere Feed (Essigsäure) verzögert in den Sumpf eintritt. Bei Optimierung der Zusammensetzung wird eine Mischung vorgelegt, welche einen Wasseranteil von ca. 50% und jeweils ca. 25% Essigsäure und Methanol enthält (Fall 3 und 4). Es sind somit die drei hauptsächlich im stationären Sumpfprodukt enthaltenen Komponenten vorhanden. Der im Vergleich zum stationären Zustand niedrigere Anteil der Edukte MeOH und HOAc lässt sich dadurch erklären, dass diese vor Beginn der Verdampfung noch weiter dem Sumpf zugeführt werden, da zum betrachteten Zeitpunkt (t=5000), wenn auf den stöchiometrischen Feed umgeschaltet wird, auch der Verdampfer gerade erst eingeschaltet wird. Entsprechend wird Wasser mit einem höheren Anteil als am Arbeitspunkt vorgelegt. Das MeOAc, welche im Arbeitspunkt zu 1,6% im Sumpfprodukt enthalten ist, wird nicht vorgelegt, da es im weiteren Verlauf des Anfahrens durch die Reaktion entsteht.

Tabelle 5.3: Molare Zusammensetzung im Sumpf im stationären Zustand und bei den betrachteten Optimierungsfällen bei t=5000s (Sumpf befüllt, einschalten des Verdampfers).

	$x_{MeOH,S}$	$x_{HOAc,S}$	$x_{MeOAc,S}$	$x_{H2O,S}$
stationäre Zusammensetzung	30,9%	31,6%	1,6%	35,9%
Fall 0,1,2	51,1%	48,7%	0,1%	0,1%
Fall 3	24,3%	25,7%	0,0%	50,0%
Fall 4	24,9%	25,6%	0,0%	50,1%

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden durch Simulationsstudien und Optimierungsrechnungen Anfahrstrategien für unterschiedliche Reaktivrektifikationsprozesse entwickelt, mit denen sich die benötigte Zeit und somit die Kosten zum Anfahren einer Anlage reduzieren lassen. Erstmalig wurde der Anfahrvorgang von RD-Prozessen in Kolonnen mit unterschiedlichen Einbauten, unterschiedlichen Katalyseformen und unter Berücksichtigung eines Dekanters untersucht. Diese Arbeit leistet somit einen wichtigen Beitrag zu einem erhöhten Prozessverständnis der RD, gerade auch bezüglich der dynamischen Vorgänge. Da die Reaktivrektifikation als innovatives Verfahren immer in der Konkurrenz zu konventionellen Prozessen steht, für die auf einen größeren Erfahrungsschatz zurückgegriffen werden kann, muss sie durch besonders deutliche wirtschaftliche, sicherheitstechnische und ökologische Vorteile überzeugen, da im Zweifelsfall auf die etablierte Lösung zurückgegriffen wird. Die Ergebnisse dieses Projektes tragen dazu bei, diese Barriere durch zusätzliches Prozesswissen abzubauen und somit die Verbreitung dieses intensivierten Prozesses zu unterstützen.

In einem ersten Schritt wurde aufbauend auf dem aktuellen Stand der Forschung ein dynamisches Simulationsmodell entwickelt, welches das Anfahren eines großen Spektrums an RD-Prozessen ausgehend vom kalten und leeren Zustand beschreibt. Die notwendigen Ansätze zur Beschreibung der Hydrodynamik unterschiedlicher Einbauten (Packungen, Böden, Füllkörper) und verschiedener Katalyseformen (homogen, heterogen) sowie zur Beschreibung der Dreiphasigkeit wurden in das Modell implementiert. Da die zur Validierung des Modells notwendigen experimentellen Daten des Anfahrens entsprechender RD-Prozesse in der Literatur nicht verfügbar waren, wurde eine katalytische Packungskolonne aufgebaut und zur Untersuchung der Methylacetatsynthese in Betrieb genommen. Ein Vergleich der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Messwerten der Temperaturen und Konzentrationen in der Kolonne während des Anfahrens zeigte die Gültigkeit des entwickelten Modellierungsansatzes. Durch Vergleich mit experimentellen Daten eines weiteren Prozesses und mit Daten aus der Literatur wurde die Validierung auf eine breite Datenbasis gestellt, so dass sämtlich in dieser Arbeit betrachtete Beispielprozesse mit diesem Modell hinreichend genau beschrieben werden können. Auf die Verwendung eines komplexeren NEQ-Modells konnte somit verzichtet werden.

Anhand von Simulationsstudien wurde das Anfahrverhalten verschiedener RD-Prozesse untersucht. Im einzelnen wurden die Veresterung von Essigsäure und Methanol zur Herstellung

von Methylacetat in Boden- und Packungskolonnen (homogen und heterogen katalysiert), die dreiphasige Veresterung von Essigsäure und Propanol in einer Füllkörperkolonne mit Dekanter (homogen katalysiert) und die Veretherung von Methylbuten mit Methanol zur Produktion von TAME in einer katalytischen Packungskolonne betrachtet.

Es konnte gezeigt werden, dass sich Anfahrstrategien für reaktive Bodenkolonnen nicht direkt auf reaktive Packungskolonnen übertragen lassen. Bei der Methylacetatsynthese in einer Bodenkolonne ließ sich durch Vorlage des leichtsiedenden Produktes auf den Böden bis zu 30% der Anfahrzeit einsparen, bei Umsetzung in einer Packungskolonne hingegen führte das Anfahren der anfänglich leeren Kolonne mit stöchiometrischem Feed zu der kürzesten Anfahrzeit. Eine Betrachtung unter Berücksichtigung der jeweiligen Einbauten ist somit zur Entwicklung von Anfahrstrategien erforderlich. Anhand der dreiphasigen Propylacetatsynthese wurde der Einfluss einer Vorlage von Produkt im Kolonnensumpf und im Dekanter gezeigt. Mehr als 50% der Anfahrzeit ließ sich durch geeignete Einstellung der Vorlagenzusammensetzung einsparen. Anhand der TAME-Synthese wurde die Bedeutung der Wahl der Anfahrstrategie bei Existenz mehrfacher stationärer Zustände gezeigt. Im Gegensatz zum konventionellen Anfahren, bei dem ein unerwünschter Arbeitspunkt erreicht wird, kann durch Umschalten der Heizleistung während des Anfahrvorgangs in reduzierter Zeit der gewünschte Arbeitspunkt mit höherer Produktreinheit und höherem Umsatz angefahren werden.

Die Verwendung des entwickelten Simulationsmodells führt somit zu wichtigen Erkenntnissen bezüglich der Prozessdynamik. Durch Analyse der Verläufe der Zustandsgrößen während des Anfahrens lassen sich die genannten Ergebnisse physikalisch erklären. Das Anfahrverhalten und die Anfahrzeit werden neben den vorgegebenen Stellgrößenverläufen unter anderem durch die Apparategeometrie, die Phasengleichgewichte, die Reaktionskinetik und die Hydrodynamik bestimmt. Diese Vielzahl an Einflussfaktoren lässt sich durch das entwickelte Anfahrmodell gut erfassen, eine Beschreibung durch deutlich reduzierte Modelle oder eine Ableitung von Anfahrstrategien aufgrund von Kennzahlen wie der Damköhler-Zahl scheint jedoch nicht möglich. Die Sensitivität der Ergebnisse bezüglich des Stationäritäts-Kriteriums zeigt, dass eine gründliche Analyse der Simulationsergebnisse erforderlich ist.

Auf Grundlage der Simulationsstudien wurde unter Verwendung der aufgezeigten entscheidenden Parameter eine mathematische Optimierung des Anfahrvorgangs am Beispiel des Methylacetatprozesses durchgeführt. Durch Berücksichtigung des gesamten Anfahrvorgangs ist neben der Bestimmung von Stellgrößentrajektorien auch die Optimierung

der Vorlagezusammensetzung möglich. Durch mehrfaches optimiertes Umschalten kann auch über die herkömmlichen Stellgrößen Heizleistung und Rücklaufverhältnis die Anfahrzeit erheblich reduziert werden. Die mathematische Optimierung bestätigt den großen Einfluss der Zusammensetzung einer Produktvorlage auf die Anfahrzeit. Einsparungen von über 50 % können erzielt werden.

Im Zuge der Prozessintensivierung werden zunehmend auch stärker integrierte Prozesse betrachtet, wie die Kombination von Reaktivrektifikation und Extraktivrektifikation oder reaktive Prozesse in Trennwandkolonnen. Bei jedem zusätzlichen Integrationsschritt treten weitere Kopplungseffekte im Prozess auf, welche die Prozessdynamik immer komplexer werden lassen. Eine optimale Gestaltung des Anfahrprozesses unter Beachtung der sich beispielsweise bei reaktiven Trennwandkolonnen ergebenden zusätzlichen Effekte und Freiheitsgrade wurde bisher noch nicht untersucht. Entsprechende Arbeiten könnten gezielt das Prozessverständnis erhöhen. Hierzu kann auf das in dieser Arbeit vorgestellte Simulationsmodell aufgebaut werden.

7. Anhang

7.1. Umschaltungen während des Anfahrens

Die Umschaltung entsprechend Gl. (3.67) von Gl. (3.63) nach Gl. (3.9) bei Erreichen der Siedetemperatur bewirkt, dass der Dampfholdup von null auf den korrekten Wert springt. Da gleichzeitig die Erhaltungsgleichungen für Stoffmenge und Energie erfüllt sein müssen, führt dieses Umschalten im Modell zum einen zu einer sprunghaften Abnahme des Flüssigkeitsholdups und zum andern auch zu einer Temperaturabnahme zum Ausgleich der Verdampfungsenthalpie. Um diesen Effekt, der im realen Prozess keine physikalische Entsprechung hat, zu vermeiden, wurde der Dampfholdup für $T_j < T_j^{LV}$ in gPROMS® nicht mit Gl. (3.63) direkt auf null gesetzt, sondern nach Gl. (7.1) berechnet, welche der Gl. (3.9) für den Arbeitsbereich entspricht, allerdings mit einem zusätzlichen Faktor vor der Differenz der Volumina. Dieser Faktor ω ergibt sich nach Gl. (7.2) aus dem Tangens Hyperbolicus der Differenz zwischen Stufen- und Siedetemperatur (KLINGBERG 2000). Ist diese Differenz groß, so geht ω gegen null, wobei der Verlauf über den Parameter β beeinflusst werden kann (siehe Abbildung 7.1). Wenn die Temperatur der Stufe gegen die Siedetemperatur geht, so läuft der Dampfholdup gegen den mit Gl. (3.9) berechneten Wert, wodurch ein sprunghafter Übergang und somit auch eine daraus resultierende, kurzfristige Temperaturerniedrigung vermieden werden.

$$HU_j^V = \omega\left(\varepsilon_j V_j - \frac{HU_j^L \tilde{M}_j^L}{\rho_j^L}\right)\frac{\rho_j^V}{\tilde{M}_j^V} \tag{7.1}$$

$$\omega = 1 + \tanh\left(\beta\left(T_j - T_j^{LV}\right)\right) \tag{7.2}$$

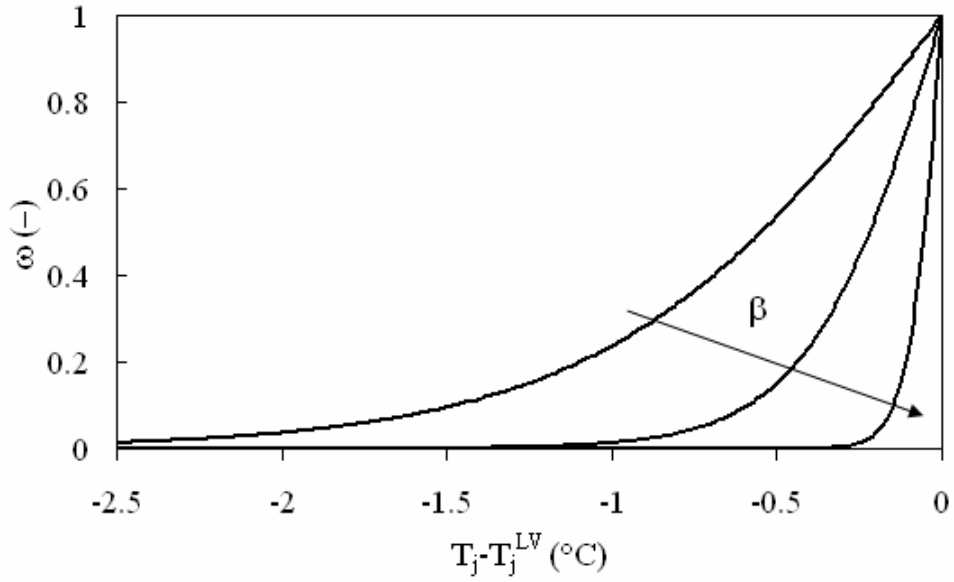

Abbildung 7.1: Verlauf des Faktors ω bei unterschiedlichen Werten des Parameters β.

7.2. Implementierung der Modellgleichungen

In diesem Kapitel wird die Implementierung der in Kapitel 3 dargestellten Modellgleichungen in gPROMS® erläutert. Über die CASE Schleifen werden einerseits die Umschaltungen während des Anfahrens realisiert, zusätzlich werden sie zur Auswahl der jeweiligen Modellgleichungen für unterschiedliche Einbauten oder Katalyseformen verwendet. Die Umschaltung entsprechend Gl. (3.64) wird aus Konvergenzgründen über eine IF-Schleife realisiert.

CASE SetOfEquations OF

Umschaltung entsprechend Gl. (3.67) zwischen **FillUp** $\left(T_j < T_j^{LV} \right)$ und **VLE** $\left(T_j \geq T_j^{LV} \right)$

CASE VapIn OF

Umschaltung entsprechend Gln. (3.65) und (3.66) zwischen

CASE Equilibrium OF

Auswahl des Modellansatzes zur Beschreibung des Phasengleichgewichts

- **RealVapourLiquid**: Gleichgewicht nach Gl. (3.2), beide Phasen real
- **RealLiquid**: Gleichgewicht mit idealer Dampfphase: $\varphi_{i,j} \Big/ \varphi_{0i,j}^{LV} = 1$

- **Ideal**: Raoultsches Gesetz: $\varphi_{i,j} / \varphi_{0i,j}^{LV} = 1, \gamma_{i,j} = 1$ (damit gilt auch in der Reaktionskinetik $a_{i,j} = x_{i,j}$)

CASE ReactionModel OF

Auswahl des kinetischen Ansatzes

- **homogen**: homogener Kinetikansatz entsprechend Gl. (4.2a)
- **pseudohom**: pseudohomogener Ansatz entsprechend (PÖPKEN ET AL. 2000) (Gl. hier nicht aufgeführt)
- **adsorption**: adsorptions-basierter Ansatz, entsprechend Gl. (4.2b)
- **noCat**: Ansatz für die autokatalysierte Reaktion, entsprechend Gl. (4.2c)
- **Toulouse_Final**: homogener Kinetikansatz entsprechend Gl. (4.4)
- **TAME**: pseudo-homogener Ansatz entsprechend Gln. (4.7), (4.8)

CASE Internals OF

Auswahl der Einbauten

- **Trays**: Hydrodynamikbeziehungen für eine Bodenkolonne, Gln. (3.13a), (3.14a)
- **Packing**: Hydrodynamikbeziehungen für eine Packungskolonne, Gln. (3.13b), (3.14b)

CASE Dynamics OF

- **Dynamic**: Sämtliche Bilanzen werden in der dynamischen Form (mit Speicherterm) verwendet (Standard)
- **SteadyState**: Sämtliche Bilanzen werden stationär verwendet (notwendig für Homotopie-Fortsetzung)

7.3. Hilfsgleichungen

7.3.1. Modellgleichungen

Der molare flüssige Holdup einer Stufe HU_j^L berechnet sich aus dem Flüssigkeitsstand h_j^L über die Querschnittsfläche A_j, die Flüssigkeitsdichte ρ_j^L und die molare Masse der Flüssigkeit $\tilde{M}_j^L$.

$$HU_j^L = \frac{h_j^L A_j \rho_j^L}{\tilde{M}_j^L} \tag{7.3}$$

Der molare flüssige Holdup einer Stufe HU_j^L berechnet sich aus dem spezifischen volumetrischen Holdup hu_j^L über das freie Stufenvolumen $\varepsilon_j V_j$, die Flüssigkeitsdichte ρ_j^L und die molare Masse der Flüssigkeit $\tilde{M}_j^L$.

$$HU_j^L = \frac{hu_j^L \varepsilon_j V_j \rho_j^L}{\tilde{M}_j^L} \tag{7.4}$$

Für die Volumina der Flüssigkeit und der Stufe gelten die folgenden Zusammenhänge:

$$V_j^L = hu_j^L \varepsilon_j V_j \tag{7.5}$$

$$\varepsilon_j V_j = V_j^L + V_j^V \tag{7.6}$$

$$V_j = A_j h_h \tag{7.7}$$

7.3.2. Stoffdatenberechnung

Die verwendeten Gleichungen stammen aus der Stoffdatenbank von CHEMCAD®, welche wiederum der DIPPR Datenbank entspricht (DIPPR 2001).

Dampfdruck

Der Dampfdruck der reinen Komponenten wird mit der Antoine-Gleichung berechnet.

$$p_i^{LV} = 133,3 \frac{Pa}{mmHG} \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \right) \tag{7.8}$$

Dichte und molares Volumen

Die molare Dichte der reinen Flüssigkeiten wird über ein Polynom 4.Ordnung berechnet.

$$\tilde{\rho}_i^L = \left(A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 + E_i T^4 \right) \tag{7.9}$$

$$\tilde{\rho}^L = \frac{1}{\sum_i \frac{x_i}{\tilde{\rho}_i^L}} \tag{7.10}$$

Die molare Dampfdichte wird über die ideale Gasgleichung bestimmt.

$$\tilde{\rho}_i^V = \tilde{\rho}^V = \frac{p}{RT} \tag{7.11}$$

Die Dichte in kg/m³ wird aus der molaren Dichte mit der Molmasse des Gemischs bestimmt.

$$\rho = \frac{\tilde{\rho}\tilde{M}}{1000 g/kg} \tag{7.12}$$

Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung wird mit einem Polynom 3. Ordnung bestimmt.

$$\sigma_i = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 \tag{7.13}$$

$$\sigma_i = \sum_i x_i \sigma_i \tag{7.14}$$

Wärmekapazität

Die Wärmekapazitäten gehen in die Enthalpieberechnungen ein (Kapitel 7.3.5). Die Wärmekapazität der Flüssigkeit wird mit einem Polynom 4. Ordnung berechnet.

$$c_{P,i}^L = \left(A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 + E_i T^4 \right) \tag{7.15}$$

Zur Berechnung der Wärmekapazität des Dampfes wird dieser als ideales Gas betrachtet. Es wird entweder ein Polynom 5. Ordnung oder die DIPPR Gleichung 107 verwendet.

$$c_{P,i}^V = 4{,}1868 \frac{J}{cal} \left(A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 + E_i T^4 + F_i T^5 \right) \tag{7.16}$$

$$c_{P,i}^V = A_i + B_i \left(\frac{C_i / T}{\sinh\left(C_i / T \right)} \right)^2 + D_i \left(\frac{E_i / T}{\cosh\left(E_i / T \right)} \right)^2 \tag{7.17}$$

Dynamische Viskosität

Die dynamische Viskosität der Flüssigkeit wird über DIPPR Gleichung 101 berechnet, die des Dampfes mit Gleichung 102. Die Werte für das Gemisch werden über den Logarithmus gemittelt.

$$\eta_i^L = \exp\left(A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \ln(T) + D_i T^{E_i} \right) \tag{7.18}$$

$$\eta_i^V = \frac{A_i T^{B_i}}{\left(1 + \frac{C_i}{T} + \frac{D_i}{T^2} \right)} \tag{7.19}$$

$$\ln\left(\eta\right) = \ln\left(x_i \eta_i\right) \tag{7.20}$$

7.3.3. gE-Modelle

Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten sind im Simulationsmodell der UNIQUAC-Ansatz und der NRTL-Ansatz implementiert. Die benötigten Parameter werden entsprechend Gln. (7.21) bis (7.23) in die Modelle eingesetzt. Hierbei gilt $R = 1{,}98721$ cal/mol/K.

UNIQUAC

$$\Delta u_{ij} = a_{ij} + b_{ij} T + c_{ij} T^2 \tag{7.21}$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(\frac{-\Delta u_{ij}}{T} \right) \tag{7.22}$$

NRTL

$$\tau_{ij} = \exp\left(\frac{-\alpha_{ij} a_{ij}}{RT} \right) \tag{7.23}$$

7.3.4. Chemische Theorie

Die Dampfphase von Gemischen, welche assoziierende Stoffe wie die Essigsäure enthalten, weicht stark vom idealen Verhalten ab. (MAREK UND STANDART 1954) und (MAREK 1955) stellen eine Methode zur Berechnung des Einflusses der Assoziation auf das Phasengleichgewicht über Fugazitätskoeffizienten vor, bei der die Bildung von Dimeren über

das chemische Gleichgewicht bestimmt wird (die Bildung von Oligomeren wird vernachlässigt). Der Fugazitätskoeffizient für die assoziierende Komponente (Essigsäure) φ_A und die Fugazitätskoeffizienten für die nicht-assoziierenden Komponenten φ_B berechnen sich folgendermaßen:

$$\varphi_A = \frac{\sqrt{1+4K_D^* y_A\left(2-y_A\right)}-1}{2K_D^*\left(2-y_A\right)y_A} \tag{7.24}$$

$$\varphi_B = \frac{1+4K_D^*\left(2-y_A\right)-\sqrt{1+4K_D^* y_A\left(2-y_A\right)}}{2K_D^*\left(2-y_A\right)^2 y_B} \tag{7.25}$$

Hierbei berechnet sich K_D^* aus der Dimerisationskonstante K_D, mit der Standardfugazität f_0.

$$K_D^* = \frac{K_D p}{f_0} = \exp\left(A_{ii} - \frac{B_{ii}}{T}\right)\frac{p}{f_0} \tag{7.26}$$

Zur Verwendung in der Gleichgewichtsbeziehung des Simulationsmodells (3.2) werden die Fugazitätskoeffizienten φ_i bei Systemtemperatur und -druck und die φ_{0i}^{LV} bei Systemtemperatur und Dampfdruck der reinen Komponente benötigt.

7.3.5. Enthalpieberechnung

Enthalpien von Dampf und Flüssigkeit werden ausgehend von einem Referenzzustand durch Integration der spezifischen Wärmekapazitäten zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit und unter Verwendung der Verdampfungsenthalpie bestimmt. Mischungsenthalpien (klein im Vergleich zur Verdampfungsenthalpie) und die Druckabhängigkeit (erst relevant bei hohen Drücken) werden vernachlässigt. Die Dampfphase wird als ideales Gas betrachtet. Der Übergang zwischen Flüssigkeit und Dampf wird am Siedpunkt vorgenommen. Als Referenzzustand wird die Bildungsenthalpie der reinen Flüssigkeit bei 25°C verwendet, da sich in diesem Fall die Reaktionsenthalpie der hier betrachteten Flüssigphasenreaktionen direkt aus diesen Referenzwerten ergibt und somit unabhängig von den weiteren zur Enthalpieberechnung verwendeten Korrelationen ist. Auch das Auftreten assoziierender Komponenten muss, im Gegensatz zum Referenzzustand des idealen Gases, nicht gesondert berücksichtigt werden, da die Assoziationsenergie bereits in der Verdampfungsenthalpie enthalten ist. Es ergeben sich die folgenden im Modell verwendeten

Korrelationen:

$$h^L\left(x,T\right)=\sum_{i=1}^{NC}\left[x_i\left(h_{f,i}^L\left(T_{ref}\right)+\int_{T_{ref}}^{T}c_{p,i}^L dT\right)\right] \tag{7.27}$$

$$h^V\left(y,T\right)=\sum_{i=1}^{NC}\left[y_i\left(h_{f,i}^L\left(T_{ref}\right)+\int_{T_{ref}}^{T_i^{LV}}c_{p,i}^L dT+\Delta h_i^{LV}\left(T_i^{LV}\right)+\int_{T_i^{LV}}^{T}c_{p,i}^V dT\right)\right] \tag{7.28}$$

Die Verdampfungsenthalpie wird nach DIPPR Gleichung 106 berechnet:

$$\Delta h_i^{LV}=A_i\left(1-T_{R,i}\right)^{B_i+C_iT_{R,i}+D_iT_{R,i}^2+E_iT_{R,i}^3},\ T_{R,i}=\frac{T}{T_{C,i}} \tag{7.29}$$

Für den Fall der TAME-Synthese wurden die gleichen Enthalpieansätze wie bei (MOHL 2002) verwendet, welche sich auf den Referenzzustand des idealen Gases bei T_{ref} = 25°C beziehen.

$$h^L\left(x,T\right)=h^V\left(x,T\right)-\sum_{i=1}^{NC}\left(x_i\Delta h_i^{LV}\left(T\right)\right) \tag{7.30}$$

$$h^V\left(y,T\right)=\sum_{i=1}^{NC}\left[y_i\left(h_{f,i}^{ig}\left(T_{ref}\right)+\int_{T_{ref}}^{T}c_{p,i}^V dT\right)\right] \tag{7.31}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie $\Delta h_i^{LV}(T)$ wird in diesem Fall nach der Methode von Watson berechnet (7.32), (POLING ET AL. 2000).

$$\Delta h_i^{LV}(T)=\Delta h_i^{LV}(T_i^{LV})\left(\frac{1-T/T_{C,i}}{1-T_i^{LV}/T_{C,i}}\right)^{0,38}\quad \textit{für}\ \ T<T_{C,i} \tag{7.32a}$$

$$\Delta h_{V,i}(T)=0\quad \textit{für}\ \ T\geq T_{C,i} \tag{7.32b}$$

Die Reaktionsenthalpie Δh_R wird in allen Fällen implizit über die in den spezifischen Enthalpien der ein- und austretenden Ströme enthaltenen Standardbildungsenthalpien berücksichtigt und tritt somit nicht explizit in den Energiebilanzen auf.

$$\Delta h_R = \sum_i \nu_i h_{f,i}^L \tag{7.33}$$

7.4. Stoffdaten- und VLE-Parameter für die untersuchten Systeme

7.4.1. Methylacetatsynthese

Tabelle 7.1: UNIQUAC-Parameter für das System MeOH – HOAc – MeOAc – H_2O zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten für die Reaktionskinetik und das VLE, siehe Gln. (7.21), (7.22). Nach (HORSTMANN ET AL. 2001).

i	j	a_{ij} (K)	b_{ij} (-)	c_{ij} (K^{-1})
MeOH	HOAc	65,245	-2,0346	3,1570 e-3
HOAc	MeOH	390,26	0,97039	−3,0613 e-3
MeOH	MeOAc	-86,020	0,13943	-
MeOAc	MeOH	620,11	-0,96715	-
MeOH	H_2O	-235,52	0,41274	−1,5415 e-3
H_2O	MeOH	-761,48	5,2418	−4,3663 e-3
HOAc	MeOAc	-76,614	-0,33388	-
MeOAc	HOAc	195,08	0,40148	-
HOAc	H_2O	422,38	-0,051007	−2,4019 e-4
H_2O	HOAc	-98,120	-0,29355	−7,6741 e-5
MeOAc	H_2O	593,70	0,010143	−2,1609 e-3
H_2O	MeOAc	265,83	0,96295	2,0113 e-4

Tabelle 7.2: Antoine Parameter A_i, B_i, C_i für das System MeOH – HOAc – MeOAc – H_2O zur Berechnung der Dampfdrücke, siehe Gl. (7.8). Van der Waals Volumen r_i und Van der Waals Oberfläche q_i für den UNIQUAC Ansatz. Nach (HORSTMANN ET AL. 2001).

i	A_i (-)	B_i (K)	C_i (K)	r_i (-)	q_i (-)
MeOH	18,6073	3643,3113	-33,4240	1,4311	1,432
HOAc	17,4068	3785,565	-39,626	2,2024	2,072
MeOAc	16,2685	2665,5416	-53,424	2,8042	2,576
H_2O	18,5850	3984,9228	-39,724	0,92	1,4

Tabelle 7.3: Standardbildungsenthalpien der Flüssigkeit bei 25°C für das System MeOH – HOAc – MeOAc – H_2O zur Berechnung der molaren Enthalpien, siehe Gl.(7.27), (7.28).

i	$h_{f,i}^{L}$ **(J/mol)**	**Referenz**
MeOH	-238572	(BARIN 1995)
HOAc	-484089	(BARIN 1995)
MeOAc	-442790	(DOMALSKI UND HEARING 1993)
H_2O	-285830	(BARIN 1995)

Tabelle 7.4: Adsorptionskonstanten des Systems MeOH – HOAc – MeOAc – H_2O für Amberlyst 15 bei 298K zur Berechnung der Reaktionsrate nach Gl. (4.2b). Nach (PÖPKEN ET AL. 2000).

i	**Adsorptionskonstante (-)**
MeOH	5,64
HOAc	3,15
MeOAc	4,15
H_2O	5,24

Die Assoziation der Essigsäure in der Dampfphase wird durch Berechnung von Fugazitätskoeffizienten nach der chemischen Theorie (Gl. (7.24) für Essigsäure und Gl. (7.25) für die nicht-assoziierenden Stoffe) berücksichtigt. Hierfür werden in Gl. (7.26) bei einer Standardfugazität f_0=1bar die experimentell bestimmten Koeffizienten A_{ii}= -17,374 und B_{ii}= -7290K eingesetzt (GMEHLING UND KOLBE 1988).

Alle weiteren Stoffdatenparameter werden der DIPPR Datenbank entnommen (DIPPR 2001).

7.4.2. Propylacetatsynthese

Eine Übersicht über die für dieses System veröffentlichten gE-Modell Parameter findet sich bei (BREHELIN 2006).

Tabelle 7.5: NRTL-Parameter für das System PrOH – HOAc – PrOAc – H_2O zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten für die Reaktionskinetik und das VLE, siehe Gl. (7.23). Nach (GMEHLING UND ONKEN 1977).

i	j	a_{ij} (cal/mol)	a_{ji}(cal/mol)	α (-)
HOAc	PrOH	-327,52	256,90	0,3044
HOAc	PrOAc	-410,39	1050,56	0,2970
HOAc	H_2O	-342,20	1175,72	0,2952
PrOH	PrOAc	340,02	111,74	0,3005
PrOH	H_2O	152,51	1866,34	0,3747
PrOAc	H_2O	667,45	3280,60	0,2564

Tabelle 7.6: NRTL-Parameter für das System PrOH – HOAc – PrOAc – H_2O zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten für das LLE im Dekanter, siehe Gl. (7.23). PrOH – HOAc: (GMEHLING UND ONKEN 1977); HOAc – PrOAc, HOAc – H_2O: Parameter angepasst an experimentelle Daten von (ARLT ET AL. 1979) und (XIAO ET AL. 2006); andere: (GMEHLING UND ONKEN 1977).

i	j	a_{ij} (cal/mol)	a_{ji}(cal/mol)	α (-)
HOAc	PrOH	-327,52	256,90	0,3044
HOAc	PrOAc	-1971,49	1483,89	0,2000
HOAc	H_2O	1971,01	-993,17	0,2000
PrOH	PrOAc	-86,17	467,23	0,2000
PrOH	H_2O	-1102,19	2949,22	0,2000
PrOAc	H_2O	602,82	3023,94	0,2000

Tabelle 7.7: Antoine Parameter A_i, B_i, C_i für das System PrOH – HOAc – PrOAc – H_2O zur Berechnung der Dampfdrücke, siehe Gl.(7.8).

i	A_i (-)	B_i (K)	C_i (K)	Referenz
PrOH	17,2320	3008,30	-86,4910	(DIPPR 2001)
HOAc	17,4068	3785,565	-39,626	(HORSTMANN ET AL. 2001)
PrOAc	16,1619	2956,1992	-64,3780	(POLAK UND MERTL 1965)
H_2O	18,5850	3984,9228	-39,724	(HORSTMANN ET AL. 2001)

Tabelle 7.8: Standardbildungsenthalpien der Flüssigkeit bei 25°C für das System PrOH – HOAc – PrOAc – H_2O zur Berechnung der molaren Enthalpien, siehe Gl.(7.27), (7.28).

i	$h_{f,i}^{L}$ (J/mol)	Referenz
PrOH	-304010	(RIDDICK ET AL. 1986)
HOAc	-484089	(BARIN 1995)
PrOAc	-502140	(DOMALSKI UND HEARING 1993)
H_2O	-285830	(BARIN 1995)

Wie bei der Methylacetatsynthese wird die Assoziation der Essigsäure mit den in Kapitel 7.4.1 angegebenen Parametern über die Fugazitätskoeffizienten berücksichtigt. Alle weiteren Stoffdatenparameter werden der DIPPR Datenbank entnommen (DIPPR 2001).

7.4.3. TAME-Synthese

Tabelle 7.9: UNIQUAC-Parameter für das System MeOH – TAME – 2M1B – 2M2B – i-Pentan zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten für die Reaktionskinetik und das VLE, siehe Gln. (7.21), (7.22). Nach (SUBAWALLA UND FAIR 1999).

i	j	Δu_{ij} (K)	Δu_{ji} (K)
MeOH	TAME	-75,15	511,92
MeOH	2M1B	-54,4	788,85
MeOH	2M2B	-28,82	757,37
MeOH	i-pentan	9,34	670,42
TAME	2M1B	-20,71	41,65
TAME	2M2B	-1,042	16,61
TAME	i-Pentan	-107,92	144,72
2M1B	2M2B	6,85	-3,8
2M1B	i-Pentan	-82,98	98,81
2M2B	i-Pentan	-63,71	81,44

Tabelle 7.10: Antoine Parameter A_i, B_i, C_i für das System MeOH – TAME – 2M1B – 2M2B – i-Pentan zur Berechnung der Dampfdrücke, siehe Gl. (7.8), nach (DIPPR 2001). Van der Waals Volumen r_i und Van der Waals Oberfläche q_i für den UNIQUAC-Ansatz. Nach (DIPPR 2001).

i	A_i **(-)**	B_i **(K)**	C_i **(K)**	r_i **(-)**	q_i **(-)**
MeOH	18,6073	3643,3113	-33,4240	1,4311	1,4320
TAME	16,686	3294,3	-32,812	4,7422	4,1720
2M1B	15,844	2435,1	-39,927	3,5938	3,2239
2M2B	15,916	2517,6	-40,505	3,5919	3,2200
i-Pentan	15,625	2345,1	-40,213	3,8245	3,3120

Tabelle 7.11: Standardbildungsenthalpien des idealen Gases bei 25°C für das System MeOH – TAME – 2M1B – 2M2B – i-Pentan zur Berechnung der molaren Enthalpien, siehe Gln. (7.30), (7.31). Verdampfungsenthalpie bei der jeweiligen Siedetemperatur des Reinstoffs bei p=1,013 bar zur Berechnung des temperaturabhängigen Wertes nach Gl. (7.32). Nach (DAUBERT UND DANNER 1989).

i	$h^V_{f,i}$ **(J/mol)**	$\Delta h_i^{LV}(T_i^{LV})$ **(J/mol)**
MeOH	-201137	35280
TAME	-312000	33300
2M1B	-36334,5	25540
2M2B	-42571,6	26350
i-Pentan	-152970	24688

Alle weiteren Stoffdatenparameter werden der DIPPR Datenbank entnommen, wobei die Parameterwerte für Dichten, Viskositäten und Oberflächenspannung aus (DIPPR 2001) stammen, die Parameterwerte für die Wärmekapazitäten des Dampfes zur Berechnung der molaren Enthalpien nach Gl. (7.17) werden wie in (MOHL 2002) aus (DAUBERT UND DANNER 1989) entnommen.

7.5. experimentelle Daten der Modellvalidierung

7.5.1. Methylacetatsynthese

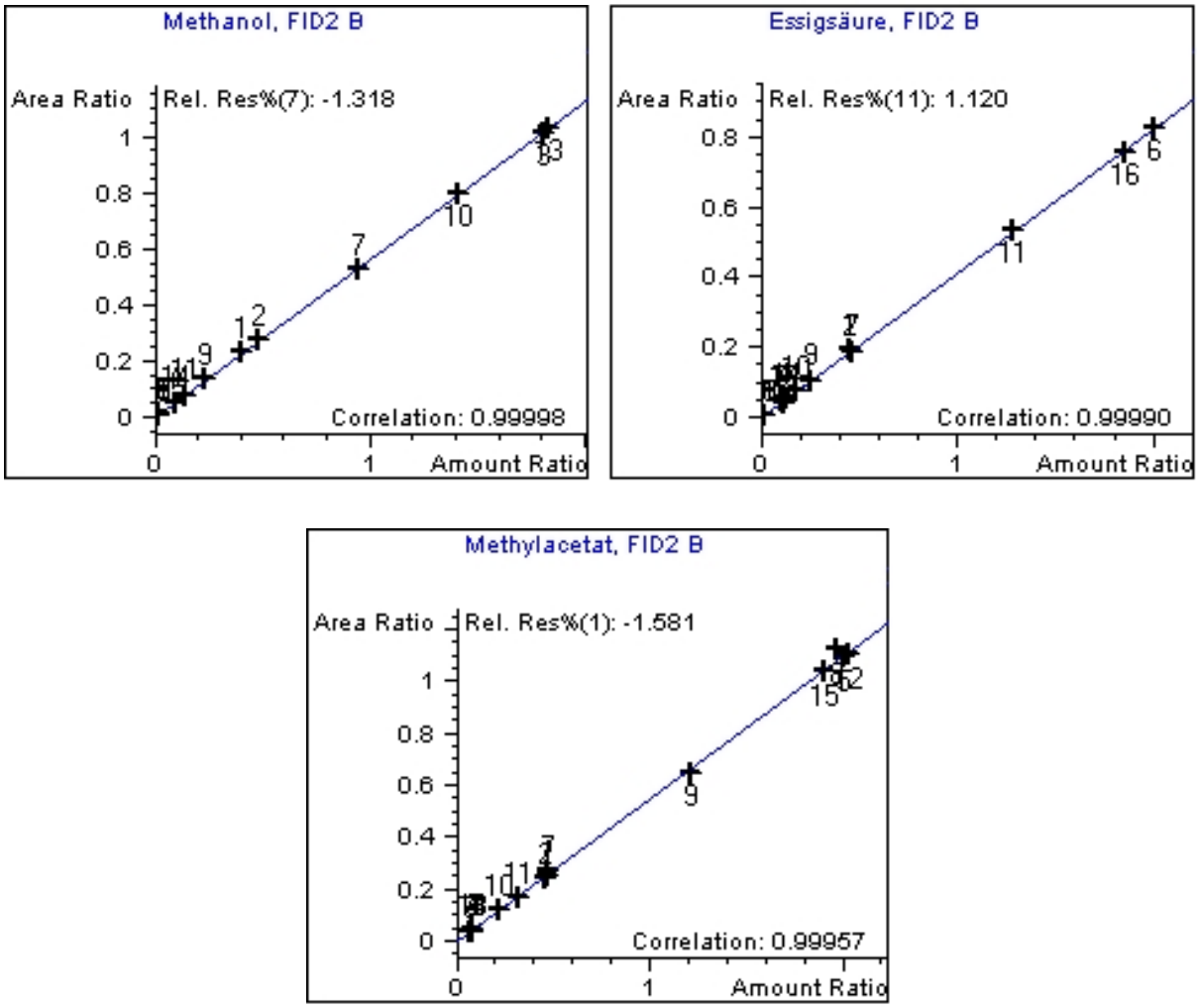

Abbildung 7.2: Kalibrierkurven für Methanol, Essigsäure und Methylacetat zur Analyse der Proben des Methylacetatsystems mit dem HP6890 GC mit HP_INNOWAx Polyethylenglykol Säule.

Tabelle 7.12: Experimentell gemessene Verläufe der Molanteile der einzelnen Komponenten.

Zeit (h)		**0**	**0,32**	**0,68**	**1,07**	**1,45**	**1,82**	**2,32**	**2,82**	**3,32**	**4,32**	**5,32**	**6,32**	**7,6**	**9,03**	**10,48**	**11,35**
Sumpf	MeOH	0,3025	0,2927	0,3232	0,2895	0,2838	0,2875	0,2969	0,2993	0,3019	0,3004	0,2982	0,2936	0,2893	0,2849	0,2819	0,2822
	HOAc	0,0832	0,1256	0,2132	0,2067	0,2094	0,2366	0,2679	0,2873	0,3022	0,3165	0,3205	0,3217	0,3159	0,3113	0,3075	0,3117
	MeOAc	0,0081	0,0108	0,0151	0,0112	0,0154	0,0279	0,0354	0,0360	0,0358	0,0330	0,0305	0,0298	0,0281	0,0270	0,0257	0,0258
	H_2O	0,6062	0,5710	0,4485	0,4926	0,4914	0,4480	0,3999	0,3774	0,3600	0,3501	0,3508	0,3549	0,3667	0,3768	0,3849	0,3804
0,8m	MeOH				0,6415	0,3258	0,2668	0,2677	0,3188	0,3423	0,3324	0,3768	0,3677	0,3891	0,3520	0,3727	0,3567
	HOAc				0,0463	0,2265	0,2430	0,2475	0,2339	0,2283	0,2190	0,2142	0,2138	0,2105	0,2209	0,2144	0,2181
	MeOAc				0,0450	0,2459	0,3175	0,3118	0,2812	0,2692	0,2376	0,2279	0,2261	0,2122	0,2174	0,2133	0,2208
	H_2O				0,2672	0,2018	0,1726	0,1729	0,1662	0,1602	0,2110	0,1811	0,1924	0,1881	0,2097	0,1996	0,2044
1,6m	MeOH				0,2350	0,0400	0,0333	0,0326	0,0348	0,0329	0,0334	0,0349	0,0345	0,0390	0,0372	0,0370	0,0336
	HOAc				0,2275	0,4131	0,4151	0,4314	0,4523	0,4418	0,4736	0,4678	0,4762	0,4763	0,4793	0,4751	0,4759
	MeOAc				0,1581	0,4019	0,4418	0,4283	0,4192	0,3805	0,4016	0,3747	0,3811	0,3627	0,3520	0,3547	0,3669
	H_2O				0,3794	0,1450	0,1098	0,1076	0,0936	0,1447	0,0914	0,1226	0,1082	0,1220	0,1314	0,1331	0,1236
2,4m	MeOH				0,1110	0,0218	0,0168	0,0172	0,0192	0,0171	0,0154	0,0176	0,0166	0,0203	0,0190	0,0178	0,0159
	HOAc				0,3444	0,4423	0,4430	0,4636	0,4939	0,4923	0,5127	0,5181	0,5209	0,5308	0,5311	0,5282	0,5236
	MeOAc				0,1690	0,4638	0,4512	0,4696	0,4576	0,4412	0,4448	0,4181	0,4322	0,4027	0,3982	0,4014	0,4133
	H_2O				0,3756	0,0721	0,0889	0,0496	0,0294	0,0495	0,0271	0,0462	0,0302	0,0462	0,0517	0,0526	0,0471
3,2	MeOH				0,0597	0,0130	0,0092	0,0089	0,0099	0,0086	0,0000	0,0087	0,0026	0,0119	0,0097	0,0080	0,0000
	HOAc				0,3907	0,4988	0,4750	0,5207	0,5365	0,5765	0,5619	0,5651	0,5908	0,5916	0,5939	0,5785	0,5840
	MeOAc				0,0800	0,4559	0,4601	0,4478	0,4166	0,4176	0,4248	0,3860	0,3990	0,4064	0,3928	0,3933	0,3876
	H_2O				0,4696	0,0323	0,0557	0,0225	0,0370	0,0000	0,0133	0,0402	0,0076	0,0000	0,0037	0,0201	0,0283
Destillat	MeOH				0,0786	0,0913	0,0762	0,0514	0,0303	0,0277		0,0180	0,0176	0,0168	0,0168	0,0170	0,0170
	HOAc				0,0812	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	MeOA				0,6632	0,8472	0,8670	0,8933	0,7305	0,9140		0,9590	0,9772	0,9372	0,9553	0,9600	0,9649
	H_2O				0,1770	0,0615	0,0568	0,0553	0,2392	0,0583		0,0230	0,0052	0,0460	0,0278	0,0230	0,0180

7.5.2. Propylacetatsynthese

Tabelle 7.13: Experimentell gemessene Temperaturen im Sumpf und am Kopf der Kolonne während des Anfahrens

Zeit (h)	T_B (°C)	T_1 (°C)	Zeit (h)	T_B (°C)	T_1 (°C)
0,00	20,0	19,9	4,33	94,2	86,3
0,58	48,9	19,1	4,58	94,6	86,1
0,72	65,0	19,5	5,08	95,1	87,1
0,82	72,0	20,0	5,58	95,3	87,1
0,88	79,6	20,0	6,17	95,2	88,1
1,00	89,7	22,2	6,38	95,3	87,1
1,27	88,9	99,3	6,83	95,2	86,9
1,72	89,0	87,2	7,58	95,3	87,2
2,50	90,3	84,0	8,00	95,2	87,3
3,08	91,5	84,2	8,62	95,2	87,4
3,83	93,4	86,2			

Tabelle 7.14: Experimentell gemessene Molanteile der einzelnen Komponenten im Sumpfprodukt und in beiden Phasen im Dekanter. Die dargestellte Zusammensetzung der Flüssigkeit im Sumpf ergibt sich aus einer Flashrechnung ausgehen von der durchgeführten Analyse der Dampfzusammensetzung.

Zeit (h)	1,10	1,72	2,50	3,08	3,83	4,33	5,58	6,38	6,83	7,58	8,00	8,62
Sumpf												
PrOH	0,238	0,210	0,158	0,142	0,126	0,115	0,124	0,124	0,132	0,131	0,131	0,134
HOAc	0,261	0,229	0,237	0,248	0,245	0,210	0,199	0,174	0,172	0,174	0,167	0,167
PrOAc	0,277	0,369	0,436	0,504	0,543	0,601	0,607	0,644	0,641	0,635	0,644	0,638
H2O	0,224	0,192	0,168	0,106	0,087	0,074	0,069	0,059	0,054	0,060	0,057	0,061
Dekanter, organische Phase												
PrOH		0,078	0,083	0,083	0,075	0,079	0,082	0,078	0,081	0,080	0,078	0,076
HOAc		0,135	0,063	0,025	0,018	0,020	0,020	0,020	0,021	0,021	0,021	0,021
PrOAc		0,442	0,649	0,760	0,747	0,730	0,773	0,748	0,771	0,769	0,750	0,725
H2O		0,346	0,204	0,133	0,160	0,171	0,125	0,154	0,127	0,130	0,152	0,178
Dekanter, wässrige Phase												
PrOH		0,014	0,011	0,010	0,008	0,012	0,006	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008
HOAc		0,048	0,016	0,007	0,006	0,013	0,010	0,019	0,017	0,017	0,017	0,018
PrOAc		0,008	0,004	0,004	0,004	0,005	0,003	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
H2O		0,930	0,968	0,979	0,981	0,970	0,980	0,969	0,971	0,970	0,971	0,970

7.6. Nichtlinearitäten bei der Methylacetatsynthese

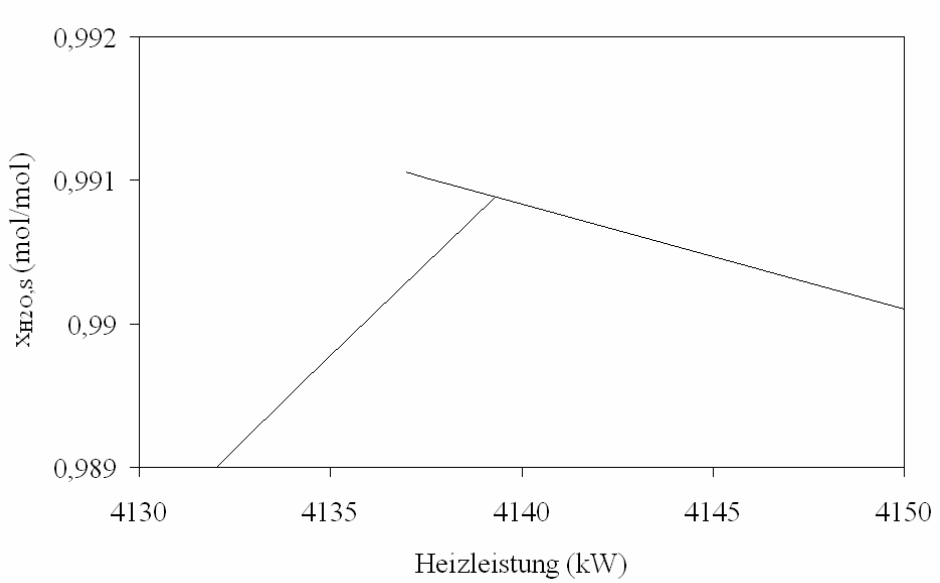

Abbildung 7.3: Mehrdeutigkeitsbereich bei der Methylacetatsynthese (Packungskolonne entsprechend Kapitel 4.1.3, weitere Stellgrößen sind konstant)

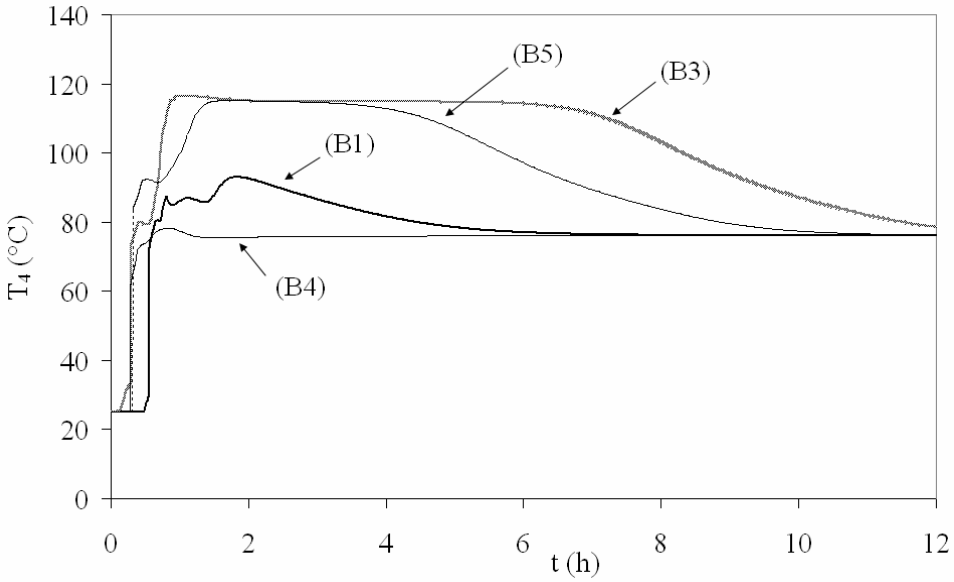

Abbildung 7.4: Nichtlineares Prozessverhalten, Bodenkolonne. Abhängigkeit der Temperaturen in der Packungskolonne von der Heizleistung bei konstanten Feeds und konstantem Rücklaufverhältnis entsprechend dem Arbeitspunkt.

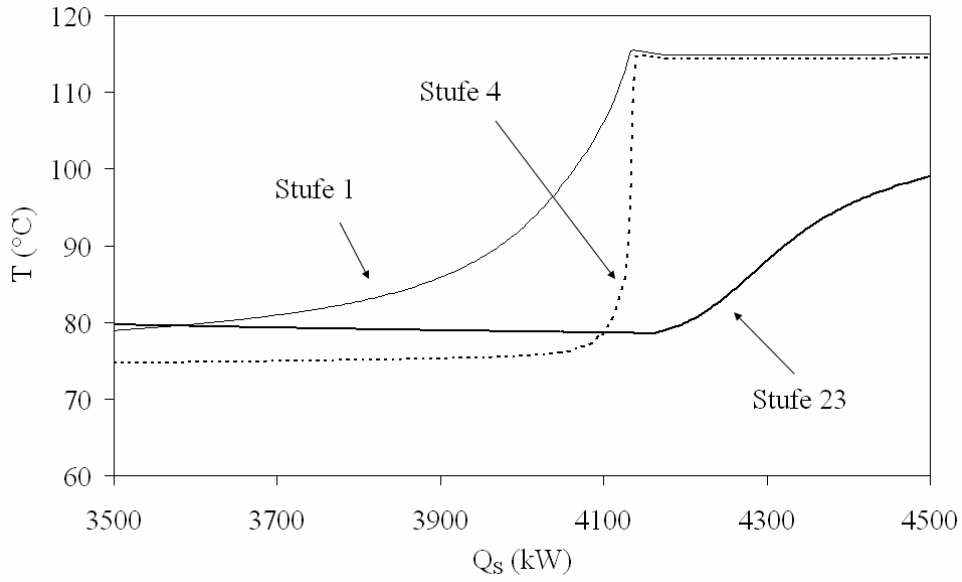

Abbildung 7.5: Nichtlineares Prozessverhalten, Bodenkolonne. Verlauf der Temperatur der 4. Stufe während des Anfahrens mit unterschiedlichen Strategien.

7.7. Homotopie-Fortsetzung in gPROMS®

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Durchführung von Homotopie-Fortsetzungsrechnungen in gPROMS® auf die Systemvariable *time* zurückgegriffen, welche der abgelaufenen Simulationszeit entspricht. Wird in gPROMS® bei Verwendung eines stationären Modells eine „dynamische" Simulation über den Zeitraum *time* = [0,1] entsprechend Gl. (2.2) mit t=*time* durchgeführt, so entsprechen alle errechneten Punkte der Simulation Lösungen des stationären Modells $\mathbf{g}(\mathbf{x},x_k)$ ausgehend vom Anfangswert des Fortsetzungsparameters x_{k0} bis zum Endwert x_{k1}, wobei alle Stellgrößen außer x_k konstant bleiben (Abbildung 7.6). Die Ausgangslösungen $\mathbf{g}(\mathbf{x},x_{k0})$ auf den gegebenenfalls mehreren Lösungsästen (' und '') werden mit Simulation des gesamten Anfahrens berechnet. Der große Vorteil dieses Ansatzes liegt darin, dass nicht mit festgelegten Sprungweiten Δt des Fortsetzungsparameters gearbeitet werden muss, sondern die automatische Schrittweitensteuerung von gPROMS® verwendet wird, wodurch Konvergenzprobleme vermieden werden (OTTENBACHER UND HASSE 2006). Die Berechnung von Wendepunkten ist mit dieser Methode allerdings nicht möglich, da entsprechende numerische Methoden nicht in gPROMS® implementiert sind und die Rechnung somit an diesen Punkten nicht konvergiert. Da das Ziel der Untersuchungen keine detaillierten Stabilitätsaussagen sondern die Bestimmung von Mehrdeutigkeitsbereichen ist, reicht diese Methodik jedoch völlig aus.

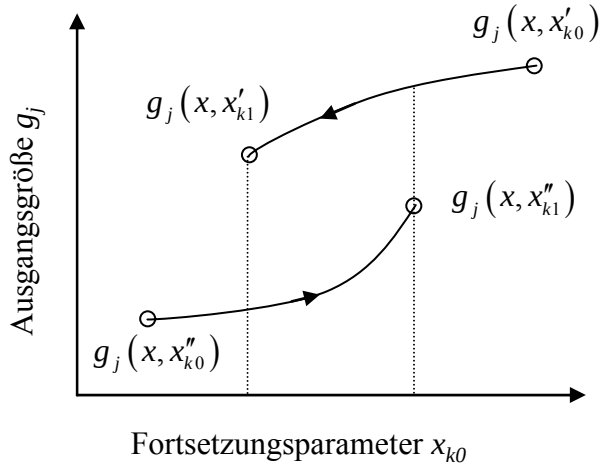

Abbildung 7.6: Veranschaulichung der Berechnung eines Bifurkationsdiagramms mit gPROMS®, zwei Lösungsäste ’ und ’’ für die Ausgangsgröße g_k werden ausgehend von zwei mit Anfahrsimulationen bestimmten Lösungen $\mathbf{g}\left(\mathbf{x}, x'_{k0}\right)$ und $\mathbf{g}\left(\mathbf{x}, x''_{k0}\right)$ durch Variation des Fortsetzungsparameters t bestimmt.

Literaturverzeichnis

(AGREDA 1988)
AGREDA, V.H.: Acetic anhydride from coal. *Chemtech*, *86* (1988), 4, 250-253

(AGREDA UND PARTIN 1984)
AGREDA, V.H.; PARTIN, L.R.: Reactive distillation process for the production of methyl acetate. *United States Patent* 4,435,595 (1984)

(AGREDA ET AL. 1990)
AGREDA, V.H.; PARTIN, L.R.; HEISE, W.H.: High Purity methyl acetate via reactive distillation. *Chemical Engineering Progress*, 86 (1990), 2, 40-46

(AL-ARFAJ UND LUYBEN 2002)
AL-ARFAJ, M.A.; LUYBEN, W.L.: Comparative control study of ideal and methyl acetate reactive distillation. *Chemical Engineering Science*, 57 (2002), 24, 5039-5050

(AL-ARFAJ UND LUYBEN 2002A)
AL-ARFAJ, M.A.; LUYBEN, W.L.: Control of Ethylene Glycol Reactive Distillation Column. *AIChE Journal*, 48 (2002), 4, 905-908

(AL-ARFAJ UND LUYBEN 2002B)
AL-ARFAJ, M.A.; LUYBEN, W.L.: Design and control of an olefin metathesis reactive distillation column. *Chemical Engineering Science*, 57 (2002), 5, 715-733

(ALEJSKI UND DUPRAT 1996)
ALEJSKI, K.; DUPRAT, F.: Dynamic Simulation of the Multicomponent Reactive Distillation. *Chemical Engineering Science*, 51 (1996), 18, 4237-4252

(ARLT ET AL. 1979)
ARLT, W.; MACEDO, M.E.A.; RASMUSSEN, P.; SORENSEN, J.M.: Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series. Frankfurt am Main: DECHEMA, 1979

(BACKHAUS 1921)
BACKHAUS, A.A.: Continuous Process for the Manufacture of Esters. *United States Patent* 1,400,849 (1921)

(BARIN 1995)
BARIN, I.: Thermochemical data of pure substances. 3 ed. VCH Weinheim. 1995

(BAERNS ET AL. 2006)
BAERNS, M.; BEHR, A.; BREHM, A.; GMEHLING, J.; HOFMANN, H.; ONKEN, U.; RENKEN, A.: Technische Chemie. Weinheim: WILEY-VCH. 2006

(BAUER ET AL. 2000)
BAUR, R.; HIGLER, A.P.; TAYLOR, R.; KRISHNA, R.: Comparison of equilibrium stage and nonequilibrium stage models for reactive distillation. *Chemical Engineering Journal*, 76 (2000) 1, 33-47

(BAUR UND KRISHNA 2002)
BAUR, R.; KRISHNA, R.: Hardware selection and design aspects for reactive distillation columns. A case study on synthesis of TAME. *Chemical Engineering and Processing*, 41 (2002), 5, 445-462

(BAUR ET AL. 2003)
BAUR, R.; TAYLOR, R.; KRISHNA, R.: Bifurcation analysis for TAME synthesis in a reactive distillation column: comparison of pseudo-homogeneous and heterogeneous reaction kinetics models. *Chemical Engineering and Processing*, 42 (2003) 3, 211-221

(BAYER CHEMICALS 2004)
BAYER CHEMICALS: Lewatit K 2621. Product Information. Edition 05. Feb. 2004 (2004)

(BEKIARIS ET AL. 1993)
BEKIARIS, N.; MESKI, G.A.; RADU, C.M.; MORARI, M.: Multiple Steady States in Homogeneous Azeotropic Distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32 (1993), 9, 2023-2038

(BESSLING ET AL. 1997)
BESSLING, B.; SCHEMBECKER, G.; SIMMROCK, K.H.: Design of Processes with Reactive Distillation Line Diagrams. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1997), 8, 3032-3042

(BESSLING ET AL. 1998)
BESSLING, B.; LÖNING, J.-M..; OHLIGSCHLÄGER, A.; SCHEMBECKER, G.; SUNDMACHER, K.: Investigations on the Synthesis of Methyl Acetate in a Heterogeneous Reactive Distillation Process. *Chemical Engineering & Technology*, 21 (1998), 5, 393-400

(BILLET UND SCHULTES 1999)
BILLET, R.; SCHULTES, M.: Prediction of Mass Transfer Columns with Dumped and Arranged Packings. Updated Summary of the Calculation Method of Billet and Schultes. *Chemical Engineering Research and Design*, 77 (1999) A6, 498-504

(BISOWARNO UND TADÉ 2000)
BISOWARNO, B.H.; TADÉ, M.O.: Dynamic Simulation of Startup in Ethyl tert-Butyl Ether Reactive Distillation with Input Multilpicity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (2000), 6, 1950-1954

(BOCK 1999)
BOCK, H.: Theoretische und experimentelle Analyse der Reaktivrektifikation. Düsseldorf: VDI Verlag, 1999, ISBN: 3-18-358803-x

(BOCK ET AL. 1997)
BOCK, H.; JIMOH, M..; WOZNY, G.: Analysis of Reactive Distillation Using the Esterification of Acetic Acid as an Example. *Chemical Engineering & Technology*, 20 (1997), 3, 182-191

(BREHELIN 2006)
BREHELIN, M.: Analyse de faisabilité, conception et simulation de la distillation réactive liquide-liquide-vapeur. Application et validation expérimentale sur la production de l'acétate de n-propyle. Toulouse: Doktorarbeit, 2006

(BREHELIN ET AL. 2007)
BREHELIN, M.; FORNER, F.; ROUZINEAU, D.; REPKE, J.-U.; MEYER, X.; MEYER, M., WOZNY, G.: Production of n-Propyl Acetate by Reactive Distillation: Experimental and Theoretical Study. *Chemical Engineering Research and Design*, 85 (2007) A1, 109-117

(CARMONA ET AL. 2006)
CARMONA, I.; ARELLANO-GARCIA, H.; WOZNY, G.: A New Operation Mode for Reactive Batch Distillation: Start-up and Operation. *Computer-Aided Chemical Engineering (ESCAPE-16, 2006)*, 21B (2006), 321-326

(CHEN ET AL. 2000)
CHEN, F.; HUSS, R.S.; MALONE, M.F.; DOHERTY, M.F.: Simulation of kinetic effects in reactive distillation. *Computers & Chemical Engineering*, 24 (2000) 11, 2457-2472

(CHIPLUNKAR ET AL. 2005)
CHIPLUNKAR, M.; HONG, M.; MALONE, M.F.; DOHERTY, M.F.: Experimental Study of Feasibility in Kinetically-Controlled Reactive Distillation. *AIChE Journal*, 51 (2005) 2, 464-479

(CIRIC UND MIAO 1994)
CIRIC, A.R.; MIAO, P.: Steady State Multiplicities in an Ethylene Glycol Reactive Distillation Column. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33 (1994), 11, 853-861

(CROSSLAND ET AL. 1995)
CROSSLAND, C.S.; GILDERT, G.R. HEARN, D.: Catalytic distillation structure. *United States Patent* 5,431,890 (1995)

(DAUBERT UND DANNER 1989)
DAUBERT, T.E.; DANNER, R.P.: Physical and thermodynamic properties of pure chemicals. New York: Hemisphere Publ. Co, 1989

(DEMICOLI 2005)
DEMICOLI, D.: Novel Batch Distillation Processes for the Separation of Systems with or without Chemical Reaction. Technische Universität München: Doktorarbeit, 2005

(DIPPR 2001)
DIPPR Datenbank aus CHEMCAD® 5.1.3, Chemstations Inc.
(DOHERTY UND MALONE 1992)
DOHERTY, M.F.; BUZAD, G.: Reactive distillation by design. *Chemical Engineering Research and Design*, 70 (1992), *A2*, 448-458

(DOHERTY UND MALONE 2001)
DOHERTY, M.F.; MALONE, M.F.: Conceptual Design of Distillation Systems. New York: McGraw-Hill, 2001

(DOMALSKI UND HEARING 1993)
DOMALSKI, E.S.; HEARING, E.D.: Estimation of the Thermodynamic Properties of C-H-N-O-S-Halogen Compounds at 298.15 K. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 22 (1993), 4, 805-1159

(EBERHARDT ET AL. 2002)
EBERHARDT, J.; BOLL, W. DROPSCH, H.: Verfahren zum katalytischen Umsetzen von Isoparaffinen mit Olefinen zu Alkylaten. *Offenlegungsschrift* DE 101 25 230 A1 (2002)

(ENGEL 2000)
ENGEL, V.: Fluiddynamik in Füllkörper- und Packungskolonnen für Gas/Flüssig-Systeme. *Chemie Ingenieur Technik*, 72 (2000) 7, 700-703

(ESPINOSA ET AL. 1995)
ESPINOSA, J.; AGUIRRE, P.A.; PÉREZ, A.: Product Composition Regions of Single-Feed Reactive Distillation Columns: Mixtures Containing Inerts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34 (1995), 3, 853-861

(ESPINOSA ET AL. 1996)
ESPINOSA, J.; AGUIRRE, P.A.; PÉREZ, A.: Some Aspects in the Design of Multicomponent Reactive Distillation Columns: Mixtures Containing Inerts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (1996), 12, 4537-4549

(FERNHOLZ ET AL. 2000)
FERNHOLZ, G.; ENGELL, S.; KREUL, L.-U.; GORÁK, A.: Optimal operation of a semi-batch reactive distillation column. *Computers & Chemical Engineering*, 24 (2000) 2-7, 1569-1575

(FLENDER 1999)
FLENDER, M.: Zeitoptimale Strategien für Anfahr- und Produktwechselvorgänge an Rektifizieranlagen VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3: Verfahrenstechnik, Nr. 610, Düsseldorf: VDI-Verlag, 1999, ISBN: 3-18-361009-5

(FORNER ET AL. 2007)
FORNER, F.; DÖKER, M; REPKE, J.-U.; GMEHLING, J.; WOZNY, G.: Anfahrstrategien für die Reaktivrektifikation in Boden- und Packungskolonnen. *Chemie Ingenieur Technik*, 79 (2007), 4, 367-376

(FORNER ET AL. 2007A)
FORNER, F.; BREHELIN, M; ROUZINEAU, D.; MEYER, M.; REPKE, J.-U.: Startup of a reactive distillation process with a decanter. *Chemical Engineering and Processing*, eingereicht

(FREY UND STICHLMAIR 1998)
FREY, TH.; STICHLMAIR, J.: Thermodynamische Grundlagen der Reaktivdestillation. *Chemie Ingenieur Technik*, 70 (1998), 11, 1373-1381

(FREY ET AL. 2003)
FREY, T.; NIERLICH, F.; PÖPKEN, T.; REUSCH, D.; STICHLMAIR, J.; TUCHLENSKI, A.: Application of Reactive Distillation and Strategies in Process Design. In Sundmacher, K.; Kienle, A. : *Reactive Distillation.* Weinheim: Wiley-VCH, 2003, ISBN: 3-527-30579-3, 49-61

(GANGADWALA ET AL. 2003)
GANGADWALA, J.; MANKAR, S.; MAHAJANI, S.M.; KIENLE, A.; STEIN, E.: Esterification of Acetic Acid with Butanol in the Presence of Ion-Exchange Resins as Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (2003), 9, 2146-2155

(GELBEIN UND BUCHHOLZ 1991)
GELBEIN, A.P.; BUCHHOLZ, M.: Process and Structure for Effecting Catalytic Reactions in Distillation Structure. *United States Patent* 5,073,236 (1991)

(GHELFI 1996)
GHELFI, L.: Packung mit katalytischen oder adsorbierenden Medien. *Europäische Patentschritft* EP 0 640 385 B1 (1996)

(GMEHLING UND BREHM 1996)
GMEHLING, J.; BREHM, A.: Grundoperationen. Lehrbuch der technischen Chemie, Band 2. Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag, 1996, ISBN: 3-13-687401-3

(GMEHLING UND KOLBE 1988)
GMEHLING, J.; KOLBE, B.: Thermodynamik. Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag, 1988, ISBN: 3-13-712101-9

(GMEHLING UND ONKEN 1977)
GMEHLING, J.; ONKEN, U.: Vapour-Liquid Equilibrium Data Collection, Chemistry Data Series. Frankfurt am Main: DECHEMA, 1977

(GMEHLING ET AL. 2004)
GMEHLING, J.; MENKE, J.; KRAFCYK, J.; FISCHER, J.: Azeotropic Date. Weinheim: WILEY-VCH, 2004, ISBN: 3-527-30833-4

(GORÁK UND KREUL 2004)
GORÁK, A.; KREUL, L.U.: Packung für Stoffaustausch-Kolonnen. *Europäische Patentschritft* EP 0 950 433 B1 (2004)

(GÖTZE 1998)
GÖTZE, L.: Makrokinetik der heterogen katalysierten Veresterung von Methanol und Essigsäure sowie der Hydrolyse von Methylacetat in strukturierten Packungselementen. Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 1998

(GÜTTINGER UND MORARI 1997)
GÜTTINGER, T.E.; MORARI, M.: Predicting Multiple Steady States in Distillation: Singularity Analysis and Reactive Systems. *Computers & Chemical Engineering*, 21 (1997), Suppl., S995-S1000

(GÜTTINGER UND MORARI 1999)
GÜTTINGER, T.E.; MORARI, M.: Predicting Multiple Steady States in Equilibrium Reactive Distillation. 1. Analysis of Nonhybrid Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (1999), 4, 1633-1648

(GÜTTINGER UND MORARI 1999A)
GÜTTINGER, T.E.; MORARI, M.: Predicting Multiple Steady States in Equilibrium Reactive Distillation. 2. Analysis of Hybrid Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (1999), 4, 1649-1665

(HAUAN ET AL. 1995)
HAUAN, S.; HERTZBERG, T.; LIEN, K.M.: Why Methyl tert-Butyl Ether Production by Reactive Distillation May Yield Multiple Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34 (1995), 3, 987-991

(HIGLER ET AL. 1999)
HIGLER, A.; TAYLOR, R.; KRISHNA, R.: Nonequilibrium Modelling of Reactive Distillation: Multiple steady-states in MTBE synthesis. *Chemical Engineering Science*, 54 (1999), 10, 1389-1395

(HIGLER ET AL. 1999A)
HIGLER, A.; KRISHNA, R.; TAYLOR, R.: Nonequilibrium Cell Modelling for Multicomponent (Reactive) Separation Processes. *AIChE Journal*, 54 (1999), 11, 2357-2370

(HIGLER ET AL. 2000)
HIGLER, A.; KRISHNA, R.; TAYLOR, R.: Nonequilibrium Modeling of Reactive Distillation: A Dusty Fluid Model for Heterogeneously Catalyzed Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (2000), 6, 1596-1607

(HIGLER ET AL. 2004)
HIGLER, A.; CHANDE, R.; TAYLOR, R.; BAUR, R.; KRISHNA, R.: A Nonequilibrium modelling of three-phase distillation. *Computers & Chemical Engineering*, 28 (2004) 10, 2021-2036

(HOFFMANN 2005)
HOFFMANN, A.: Scale-up von Reaktivrektifikationskolonnen mit katalytischen Packungen., Aachen: Shaker Verlag, 2005, ISBN: 3-8322-3779-8

(HOFFMANN ET AL. 1992)
HOFFMANN, U.; KUNZ, U.; BRUDERRECK, H.; GOTTLIEB, K.; SCHÄDLICH, K.; BECKER, S.: Trägerkatalysator und Verwendung desselben. *Offenlegungsschrift* DE 4234 779 A1 (1992)

(HOFFMANN ET AL. 1997)
HOFFMANN, U.; KRUMMRADT, H.; RAPMUND, P.; SUNDMACHER, K.: Erzeugung des Krafstoffethers TAME durch Reaktivdestillation. *Chemie Ingenieur Technik*, 69 (1997) 4, 483-487

(HORSTMANN ET AL. 2001)
HORSTMANN, S.; PÖPKEN, T.; GMEHLING, J.: Phase Equilibria and Excess Properties for Binary Systems in Reactive Distillation Processes. Part I: Methyl Acetate Synthesis. *Fluid Phase Equilibria*, 180 (2001), 1-2, 221

(HUANG ET AL. 2005)
HUANG, Y.-S.; SUNDMACHER, K.; TULASHIE, S.; SCHLÜNDER, E.-U.: Theoretical and experimental study on residue curve maps of propyl acetate synthesis reaction. *Chemical Engineering Science*, 60 (2005), 12, 3363-3371

(HUANG UND WANG 2007)
HUANG, K.; WANG, S.-J.: Design and Control of a Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE) Decomposition Reactive Distillation Column. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007), 8, 2508-2519

(HUNG ET AL. 2006)
HUNG, S.-B.; LEE, M.-J.; TANG, Y.-T.; CHEN, Y.-W.; LAI, I.-K.; HUNG, W.-J.; HUANG, H.-P.; YU, C.-C.: Control of Different Reactive Distillation Configurations. *AIChE Journal*, 52 (2006), 4, 1423-1440

(HUSS ET AL. 2003)
HUSS, R.S.; CHEN, F.; MALONE, M.F.; DOHERTY, M.F.: Reactive distillation for methyl acetate production. *Computers & Chemical Engineering*, 27 (2003), 12, 1855-1866

(JACOBS UND KRISHNA 1993)
JACOBS, R.; KRISHNA, R.: Multiple Solutions in Reactive Distillation for Methyl tert-Butyl Ether Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32 (1993), 8, 1706-1709

(JACOBSEN UND SKOGESTAD 1991)
JACOBSEN, E.W.; SKOGESTAD, S.: Multiple Steady States in Ideal Two-Product Distillation. *AIChE Journal*, 37 (1991), 4, 499-511

(JEROMIN ET AL. 1981)
JEROMIN, L.; BREMUS, N.; PEUKERT, E.: Kontinuierliche Veresterung in Reaktionskolonnen. *Fette Seifen Anstrichmittel*, 83 (1981), Sonderheft, 493-504

(KAIBEL ET AL. 2005)
KAIBEL, G.; MILLER, C.; HOLTMANN, T.; SCHOENMAKERS, H.: Reaktivdestillation. *Chemie Ingenieur Technik*, 77 (2005) 11, 1749-1758

(KASHANI ET AL. 2005)
KASHANI, N.; SIEGERT, M..; SIRCH, T.: A New Kind of Column Packing for Conventional and Reactive Distillation – The Sandwich Packing. *Chemical Engineering & Technology*, 28 (2005), 5, 549-552

(KATARIYA ET AL. 2006)
KATARIYA, A.M.; MOUDGALYA, K.M.; MAHAJANI, S.M.: Nonlinear Dynamic Effects in Reactive Distillation for Synthesis of TAME. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 12, 4233-4242

(KHALEDI UND BISHNOI 2006)
KHALEDI, R.; BISHNOI, P.R.: A Method for Modeling Two- and Three-Phase Reactive Distillation Columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 17, 6007-6020

(KENIG ET AL. 2001)
KENIG, E.Y.; BÄDER, H.; GÓRAK, A.; BEßLING, B.; ADRIAN, T.; SCHOENMAKERS, H.: Investigation of ethyl acetate reactive distillation process. *Chemical Engineering Science*, 56 (2001), 21-22, 6185-6193

(KENIG ET AL. 2005)
KENIG, E.Y.; KLÖKER, M.; GÓRAK, A.: Ein innovativer Ansatz zur Optimierung reaktiver Trennverfahren. *Chemie Ingenieur Technik*, 77 (2005) 1-2, 46-53

(KIENLE ET AL. 1995)
KIENLE, A.; GROEBEL, M.; GILLES, E.D.: Multiple steady-states in binary distillation – theoretical and experimental results. *Chemical Engineering Science*, 50 (1995), 17, 2691-2703

(KIENLE UND MARQUARDT 2003)
KIENLE, A.; MARQUARDT, W.: Nonlinear Dynamics and Control of Reactive Distillation Processes. In Sundmacher, K.; Kienle, A. : *Reactive Distillation.* Weinheim: Wiley-VCH, 2003, ISBN: 3-527-30579-3, 241-281

(KIENLE ET AL. 2005)
KIENLE, A.; SUNDMACHER, K.; SEIDEL-MORGENSTERN, A.: Zur Integration von Reaktion und Stofftrennung. *Chemie Ingenieur Technik*, 77 (2005) 9, 1417-1428

(KISTER 1999)
KISTER, H.Z.: Distillation Operation. New York: McGraw Hill, 1990, ISBN: 007034910X

(KLINGBERG 2000)
KLINGBERG, A.: Modeling and Optimisation of Batch Distillation, Master Thesis, Department of Automatic and Control, Lund Institute of Technology, 2000, ISSN: 0280-5316

(KLOEKER ET AL. 2004)
KLOEKER, M.; KENIG, E.Y.; GÓRAK, A.; MARKUSSE, A.P.; KWANT, G.; MORITZ, P.: Investigation of different column configurations for the ethyl acetate synthesis via reactive distillation. *Chemical Engineering and Processing*, 43 (2004), 6, 791-801

(KOLODZIEJ ET AL. 2004)
KOLODZIEJ, A.; JAROSZYNSKI, M.; SALACKI, W.; ORLIKOWSKI, W.; FRACZEK, K.; KLÖKER, M.; KENIG, E.Y.; GÓRAK, A.: Catalytic Distillation for TAME Synthesis with Structured Catalytic Packings. *Chemical Engineering Research and Design*, 82 (2004), A2, 175-184

(KRAFCZYK UND GMEHLING 1994)
KRAFCZYK, J.; GMEHLING, J.: Einsatz von Katalysatorpackungen für die Herstellung von Methylacetat durch reaktive Rektifikation. *Chemie Ingenieur Technik*, 66 (1994) 10, 1372-1375

(KRAUME 2004)
KRAUME, M.: Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik. Grundlagen und apparative Umsetzungen. Berlin: Springer, 2004, ISBN: 3-540-40105-9

(KRISHNA 2003)
KRISHNA, R.: Hardware Selection and Design Aspects for Reactive Distillation Columns. In Sundmacher, K.; Kienle, A. : *Reactive Distillation.* Weinheim: Wiley-VCH, 2003, ISBN: 3-527-30579-3, 241-281

(KRISHNA UND WESSELINGH 1997)
KRISHNA, R.; WESSELINGH, J.A.: The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 52 (1997) 6, 861-911

(KRISHNA UND STANDART 1976)
KRISHNA, R.; STANDART, G.L.: A Multicomponent Film Model Incorporating an Exact Matrix Method of Solution to the Mawell-Stefan Equations. *AIChE Journal*, 22 (1976) 2, 383-389

(KRUSE 1995)
KRUSE, C.: Entwicklung zeitoptimaler Anfahr- und Produktwechselstrategien für die Rektifikation. VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3: Verfahrenstechnik, Nr. 420, Düsseldorf: VDI-Verlag, 1995, ISBN: 3-18-342 003-1

(LAI ET AL. 2007)
LAI, I.-K.; HUNG, S.-B.; HUNG, W.J.; YU, C.-C.; LEE, M.-J.; HUANG, H.-P.: Design and control of reactive distillation for ethyl and isopropyl acetates production with azeotropic feeds. *Chemical Engineering Science*, 62 (2007) 3, 878-898

(LEE UND DUDUKOVIC 1998)
LEE, J.H.; DUDOKOVIC, M.P.: A comparison of the equilibrium and nonequilibrium models for a multicomponent reactive distillation column. *Computers & Chemical Engineering*, 23 (1998), 1, 159-172

(LI ET AL. 1998)
LI, P.; ARELLANO-GARCIA, H.; WOZNY, G.; REUTER, E.: Optimization of a Semibatch Distillation Process with Model Validation on the Industrial Site. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37 (1998), 4, 1341-1350

(LI ET AL. 2000)
LI, P.; LÖWE, K.; ARELLANO-GARCIA, H.; WOZNY, G.: Integration of simulated annealing to a simulation tool for dynamic optimization of chemical processes. *Chemical Engineering and Processing*, 39 (2000), 4, 357-363

(LIN ET AL. 1987)
LIN, W.-J.; SEADER, J.D.; WAYBURN, T.L.: Computing Multiple Solutions to Systems of Interlinked Separation Columns. *AIChE Journal*, 33 (1987) 6, 886-897

(LÓPEZ-NEGRETE UND TLACUAHUAC 2007)
LÓPEZ-NEGRETE DE LA FUENTE, R.; TLACUAHUAC, A.F.: Optimal Start-Up and Product Transition Policies of a Reactive Distillation Column. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007), 7, 2092-2111

(LÖWE 2001)
LÖWE, K.: Theoretische und experimentelle Untersuchungen über das Anfahren und die Prozessführung energetisch und stofflich gekoppelter Destillationskolonnen. VDI Fortschritt-Berichte, Reihe 3: Verfahrenstechnik, Nr. 678, Düsseldorf: VDI-Verlag, 2001, ISBN: 3-18-367 803-9

(MANGOLD ET AL. 2000)
MANGOLD, M.; KIENLE, A.; GILLES, E.D.; MOHL, K.D.: Nonlinear computation in DIVA – methods and applications. *Chemical Engineering Science*, 55 (2000), 2, 441-454

(MAREK 1955)
MAREK, J.: Vapor-liquid equilibria in mixtures containing an associating substance. II. Binary mixtures of acetic acid at atmospheric pressure. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 20 (1955), 1490-1502

(MAREK UND STANDART 1954)
MAREK, J.; STANDART, G.: Vapor-liquid equilibria in mixtures containing an associating substance. I. Equilibrium relationships for systems with an associating component. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 19 (1954), 1074-1084

(MATSUURA UND KATO 1967)
MATSUURA, T.; KATO, M.: Concentration stability of the isothermal reactor. *Chemical Engineering Science*, 22 (1967), 171-184

(MILLER ET AL. 2004)
MILLER, CH.; KAIBEL, G.; BENFER, R.: Packungseinbauten - Neue Anwendungen bei Reaktivdestillation und in Reaktoren. *Chemie Ingenieur Technik*, 76 (2004), 6, 730-733

(MOHL 2002)
MOHL, K.-D.: Nichtlineare Dynamik von Reaktivdestillationsprozessen. Fortschritt-Berichte VDI, Verfahrenstechnik Nr. 747 Düsseldorf: VDI Verlag, 2002, ISBN: 3-18-374703-0

(MOHL ET AL. 1999)
MOHL, K.; KIENLE, A.; GILLES, E.; RAPMUND, P.; SUNDMACHER, K.; HOFFMANN, U.: Steady state multiplicities in reactive distillation columns for the production of fuel ethers MTBE and TAME: theoretical analysis and experimental verification. *Chemical Engineering Science*, 54 (1999), 8, 1029-1043

(MONROY-LOPERENA UND ALVAREZ-RAMIREZ 1999)
MONROY-LOPERENA, R.; ALVARREZ-RAMIREZ, J.: On the Steady-State Multiplicities for an Ethylene Glycol Reactive Distillation Column. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (1999) 2, 451-455

(MONROY-LOPERENA ET AL. 2000)
MONROY-LOPERENA, R.; PEREZ-CISNEROS, E.; ALVARREZ-RAMIREZ, J.: A robust PI control configuration for a high-purity ethylene glycol reactive distillation column. *Chemical Engineering Science*, 55 (2000) 21, 4925-4937

(MORITZ 2002)
MORITZ, P.: Scale-up der Reaktivdestillation mit Sulzer Katapak-S. Aachen: Shaker Verlag, 2002, ISBN: 3-8322-0122-X

(MORITZ ET AL. 2002)
MORITZ, P.; BLAGOV, S.; HASSE, H.: Heterogen katalysierte Reaktivdestillation: Design und Scale-Up am Beispiel von Methylacetat. *Chemie Ingenieur Technik*, 74 (2002) 9, 1207-1218

(MORITZ UND HASSE 1999)
MORITZ, P.; HASSE, H.: Fluid Dynamics in Reactive Distillation Packing Katapak®-S. *Chemical Engineering Science*, 54 (1999), 10, 1367-1374

(MORITZ UND HASSE 2001)
MORITZ, P.; HASSE, H.: Fluiddynamische Auslegung von Reaktivdestillationspackungen. *Chemie Ingenieur Technik*, 73 (2001) 129, 1554-1559

(MÜLLER 1998)
MÜLLER, D.G.: Modellierung und Analyse der Heteroazeotrop-Rektifikation im Wechselspiel zwischen Simulation und Experiment. Fortschritt-Berichte VDI, Verfahrenstechnik Nr. 559 Düsseldorf: VDI Verlag, 1998, ISBN: 3-18-355903-X

(NIJHUIS ET AL. 1993)
NIJHUIS, S.A.; KERKHOF, F.P.J.M.; MAK, A.N.S.: Multiple Steady States during Reactive Distillation of Methyl tert-Butyl Ether. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32 (1993) 11, 2767-2774

(NOERES ET AL. 2004)
NOERES, C.; DADHE, K.; GESTHUISEN, R.; ENGELL, S.; GÓRAK, A.: Model-based design, control and optimisation of catalytic distillation processes. *Chemical Engineering and Processing*, 43 (2004), 3, 421-434

(OKASINSKI UND DOHERTY 2000)
OKASINSKI, M.J.; DOHERTY, M.F.: Prediction of heterogeneous reactive azeotropes in esterification systems. *Chemical Engineering Science*, 55 (2000), 22, 5263-5271

(OMOTA ET AL. 2003)
OMOTA, F.; DIMIAN, A.C.; BLIEK, A.: Fatty acid esterification by reactive distillation. Part 1: equilibrium-based design. *Chemical Engineering Science*, 58 (2003), 14, 3159-3174

(OMOTOA ET AL. 2003A)
OMOTA, F.; DIMIAN, A.C.; BLIEK, A.: Fatty acid esterification by reactive distillation: Part 2 – kinetics-based design for sulphated zirconia catalytics. *Chemical Engineering Science*, 58 (2003), 14, 3175-3185

(OOST UND HOFFMANN 1996)
OOST, C.; HOFFMANN, U.: The Synthesis of Tertiary Amyl Methyl Ether (TAME): Microkinetics of the Reactions. *Chemical Engineering Science*, 51 (1996), 3, 329-340

(OTTENBACHER UND HASSE 2006)
OTTENBACHER, M.; HASSE, H.: Continuous three phase distillation: a process for separating thermally instable substances. *Institution of Chemical Engineers Symposium Series* (2006), 152, 840-850

(PASCHKE 2005)
PASCHKE, S.: Analyse der heterogen katalysierten Reaktivdestillation in Packungskolonnen. Anlageninbetriebnahme und erste Modellvalidierung. Berlin: Diplomarbeit TU Berlin, 2005

(PENG ET AL. 2002)
PENG, J.; LEXTRAIT, S.; EDGAR, T.F., ELDRIDGE, R.B.: A Comparison of Steady-State Equilibrium and Rate-Based Models for Packed Reactive Distillation Columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41 (2002) 11, 2735-2744

(PENG ET AL. 2003)
PENG, J.; EDGAR, T.F.; ELDRIDGE, R.B.: Dynamic rate-based and equilibrium models for a packed reactive distillation column. *Chemical Engineering Science,* 58 (2003), 2671-2680

(PERRY ET AL. 1999)
PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O.: Perry's Chemical Engineers' Handbook. New York: McGraw-Hill, 1999, ISBN: 0-07-049841-5

(POTH 2005)
POTH, N.: Optimale Prozessgestaltung mittels Reaktivrektifikation. Aachen: Shaker Verlag, 2005, ISBN: 3-8322-4604-5

(POLAK UND MERTL 1965)
POLAK, J.; MERTL, I.: Saturated Vapour Pressure of Methyl Acetate, Ethyl Acetate, n-Propyl Acetate, Methyl Propionate, and Ethyl Propionate. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 30 (1965), 3526-3528

(PÖPKEN 2001)
PÖPKEN, T.: Reaktive Rektifikation unter besonderer Berücksichtigung der Reaktionskinetik am Beispiel von Veresterungsreaktionen. Aachen: Shaker Verlag, 2005, ISBN: 3-8265-8638-7

(PÖPKEN ET AL. 2000)
PÖPKEN, T.; GÖTZE, L.; GMEHLING, J.: Reaction kinetics and chemical equilibrium of homogeneously and heterogeneously catalyzed acetic acid esterification with methanol and methyl acetate hydrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39 (2000) 7, 2601-2611

(PÖPKEN ET AL. 2001)
PÖPKEN, T.; STEINIGEWEG, S.; GMEHLING, J.: Synthesis and Hydrolysis of methyl acetate by reactive distillation using structured catalytic packings: Experiments and simulation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (2001) 6, 1566-1574

(POLING ET AL. 2000)
POLING, B.; PRAUSNITZ, J.; O'CONNEL, J.: The properties of gases and liquids. New York: McGraw Hill, 2000

PODREBARAC ET AL. 1997
PODREBARAC, G.G.; NG, F.T.T; REMPEL, G.L.: A kinetic study of the aldol condensation of acetone using an anion-exchange resin catalyst. *Chemical Engineering Science*, 52 (1997), 17, 2991-3002

(QI ET AL. 2002)
QI, Z.; KOLAH, A; SUNDMACHER, K.: Residue curve maps for reactive distillation systems with liquid-phase splitting. *Chemical Engineering Science*, 57 (2002), 1, 163-178

(RAPMUND 1998)
RAPMUND, P.: Heterogen katalysierte Synthese des Kraftstoffethers TAME in einer reaktiven Destillationskolonne. Clausthal-Zellerfeld: Papierflieger, 1998, ISBN: 3-89720-118-6

(RAZÓN UND SCHMITZ 1987)
RAZÓN, L.F.; SCHMITZ, R.A.: Multiplicities and Instabilities in Chemical Reacting Systems – A Review. *Chemical Engineering Science*, 42 (1987) 5, 1005-1047

(REEPMEYER 2004)
REEPMEYER, F.: Dynamik und Anfahrverhalten reaktiver Trennprozesse. Aachen: Shaker Verlag, 2004, ISBN: 3-8322-3327-X

(REEPMEYER ET AL. 2002)
REEPMEYER, F.; REPKE, J.-U.; WOZNY, G.: Analyse des Anfahrprozesses bei der Reaktivrektifikation. *Chemie Ingenieur Technik*, 74 (2002) 9, 1253-1258

(REEPMEYER ET AL. 2004)
REEPMEYER, F.; REPKE, J.-U.; WOZNY, G.: Time optimal start-up strategies for reactive distillation columns. *Chemical Engineering Science*, 59 (2004) 20, 4339-4347

(REHFINGER UND HOFFMANN 1990)
REHFINGER, A.; HOFFMANN, U.: Kinetics of methyl tertiary butyl ether liquid phase synthesis catalysed by ion exchange resin – I. Intrinsic rate expression in liquid phase activities. *Chemical Engineering Science*, 45 (1990) 6, 1605-1617

(REPKE UND WOZNY 2004)
REPKE, J.U.; WOZNY, G.: A Short Story of Modeling and Operation of Three-Phase Distillation in Packed Columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (2004), 24, 7850-7860

(REUTER 1995)
REUTER, E.: Simulation und Optimierung einer chemischen Reaktion mit überlagerter Rektifikation. Düsseldorf: VDI Verlag, 1995, ISBN: 3-18-339403-0

(RIDDICK ET AL. 1986)
RIDDICK, J.A.; BUNGER, W.A.; SAKANO, T.S.: Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification. New York: Wiley, 1986, ISBN: 0-471-08467-0

(RIHKO UND KRAUSE 1995)
RIHKO, L.K.; KRAUSE, A.O.I.: Kinetics of Heterogeneously Catalyzed tert-Amyl Methyl Ether Reactions in the Liquid Phase. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34 (1995), 4, 1172-1180

(RIHKO ET AL. 1997)
RIHKO, L.K.; KIVIRANTA-PÄÄKKÖNEN, P.K.; KRAUSE, A.O.I.: Kinetic Model for the Etherification of Isoamylenes with Methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1997), 3, 614-621

(ROCHA ET AL. 1996)
ROCHA, J.A.; BRAVO, J.L.; FAIR, J.R.: Distillation Columns Containing Structured Packings: A Comprehensive Model for Their Performance. 2. Mass-Transfer Model *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35 (1996), 5, 1660-1667

(ROUZINEAU ET AL. 2003)
ROUZINEAU, D.; MEYER, M.; PREVOST, M.: Non equilibrium model and experimental validation for reactive distillation. *Computer-Aided Chemical Engineering (ESCAPE-13, 2003),* 14 (2003), 893-898

(RUIZ ET AL. 1988)
RUIZ, C.A.; CAMERON, I.T.; GANI, R.: A generalized dynamic model for distillation columns - III. Study of startup operations. *Computers and Chemical Engineering*, 12 (1988) 1, 1-14

(SATTLER 1995)
SATTLER, K.: Thermische Trennverfahren. Grundlagen, Auslegung, Apparate. Weinheim: VCH, 1995, ISBN: 3-527-28729-9

(VON SCALA ET AL. 2005)
VON SCALA, C.; FÄSSLER, P.; GERLA, J.; MAUS, E.: Kontinuierliche Herstellung von kosmetischen Fettsäureestern mittels Reaktivdestillation und Pervaporation. *Chemie Ingenieur Technik*, 77 (2005), 11, 1809-1813

(SCENNA ET AL. 1998)
SCENNA, N.; RUIZ, C.; BENZ, S.: Dynamic simulation of start-up procedures of reactive distillation columns. *Computers and Chemical Engineering*, 22 (1998), Suppl., S719-S722

(SCENNA UND BENZ 2003)
SCENNA, N.J.; BENZ, S.J.: Start-up Operation of Reactive Columns with Multiple Steady States: The Ethylene Glycol Case. *Industrial & Engineering Chemistry Research,* 42 (2003), 4, 873-882

(SCENNA ET AL. 2004)
SCENNA, N.J.; BENZ, S.J.; FRANCESCONI, J.A.; RODRÍGUEZ, N.H.: Startup of Homogeneous Azeotropic Distillation Columns with Multiple Steady States. *Industrial & Engineering Chemistry Research,* 44 (2005), 44, 9208-9220

(SCENNA ET AL. 2005)
SCENNA, N.J.; BENZ, S.J.; RODRÍGUEZ, N.H.; KLARIC, J.I.: Startup of Homogeneous Azeotropic Distillation Sequences with Multiple Steady States. *Industrial & Engineering Chemistry Research,* 44 (2005), 44, 9208-9220

(SCHMITT ET AL. 2004)
SCHMITT, M.; HASSE, H.; ALTHAUS, K.; SCHOENMAKERS, H.; GÖTZE, L.; MORITZ, P.: Synthesis – of n-hexyl acetate by reactive distillation. *Chemical Engineering and Processing*, 43 (2004), 3, 397-409

(SCHMITT ET AL. 2005)
SCHMITT, M.; VON SCALA, C.; MORITZ, P.; HASSE, H.: n-Hexyl acetate pilot plant reactive distillation with modified internals. *Chemical Engineering and Processing*, 44 (2005), 6, 667-685

(SCHMITT UND HASSE 2006)
SCHMITT, M.; HASSE, H.: Chemical Equilibrium and Reaction Kinetics of Heterogeneously Catalyzed n-Hexyl Acetate Esterification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (2006), 12, 4123-4132

(SCHOENMAKERS UND BESSLING 2003)
SCHOENMAKERS, H.G.; BESSLING, B.: Reactive Distillation Process development in the Chemical Process Industries. In Sundmacher, K.; Kienle, A. : *Reactive Distillation.* Weinheim: Wiley-VCH, 2003, ISBN: 3-527-30579-3, 49-61

(SHARMA UND MAHAJANI 2003)
SHARMA, M.M.; MAHAJANI, S.M.: Industrial Applications of Reactive Distillation. In Sundmacher, K.; Kienle, A. : *Reactive Distillation.* Weinheim: Wiley-VCH, 2003, ISBN: 3-527-30579-3, 3-29

(SINGH ET AL. 2005)
SINGH, B.P.; SINGH, R.; KUMAR, M.V.P.; KAISTAHA, N.: Steady state analysis of reactive distillation using homotopy continuation. *Chemical Engineering Research and Design*, 83 (2005), A8, 959-968

(SINGH ET AL. 2005A)
SINGH, A.; HIWALE, R.; MAHAJANI, S.M.; GUDI, R.D.; GANGADWALA, J.; KIENLE, A.: Production of Butyl Acetate by Catalytic Distillation. Theoretical and Experimental Studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (2005), 9, 3042-3052

(SINGH ET AL. 2006A)
SINGH, A.; TIWARI, A.; MAHAJANI, S.M.; GUDI, R.D.: Recovery of Acetic Acid from Aqueous Solutions by Reactive Distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (2006), 6, 2017-2025

(SMITH 1980)
SMITH, L.A.: Process for separating isobutene from C.sub.4 streams. *United States Patent* 4,242,530 (1980)

(SMITH 1982)
SMITH, L.A.: Catalytic distillation process. *United States Patent* 4,336,407 (1982)

(SNEESBY ET AL. 1997)
SNEESBY, M.G.; TADÉ, M.O.; DATTA, R.; SMITH, T.-N: ETBE Synthesis via Reactive Distillation. 2. Dynamic Simulation and Control Aspects. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36 (1997) 5, 1870-1881

(SNEESBY ET AL. 1998)
SNEESBY, M.G.; TADÉ, M.O.; DATTA, R.; SMITH, T.-N.: Detrimental Influence of Excessive Fractionation on Reactive Distillation. *AIChE Journal*, 44 (1998), 2, 388-393

(SNEESBY ET AL. 1998A)
SNEESBY, M.G.; TADÉ, M.O.; SMITH, T.-N.: Multiplicity and pseudo-multiplicity in MTBE and ETBE reactive distillation. *Chemical Engineering Research and Design*, 76 (1998), A4, 525-531

(SNEESBY ET AL. 1998B)
SNEESBY, M.G.; TADÉ, M.O.; SMITH, T.-N.: Steady-state transitions in the reactive distillation of MTBE. *Computers & Chemical Engineering*, 22 (1998), 7-8, 879-892

(SNEESBY 1998)
SNEESBY, M.G.: Simulation and Control of Reactive Distillation. Diss. Curtin University of Technology, 1998

(SNEESBY ET AL. 1999)
SNEESBY, M.G.; TADÉ, M.O.; SMITH, T.-N.: Two-point control of a reactive distillation column for composition and conversion. *Journal of Process Control*, 9 (1999), 1, 19-31

(SONG ET AL. 1997)
SONG, W.; HUSS, R.S.; DOHERTY, M.F.; MALONE, M.F.: Discovery of a reactive azeotrope. *Nature*, 388 (1997) 6642, 561-563

(SONG ET AL. 1998)
SONG, W.; VENIMADHAVAN, G.; MANNING, J.M.; MALONE, M.F.; DOHERTY, M.F.: Measurement of Residue Curve Maps and Heterogeneous Kinetics in Methyl Acetate Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37 (1998) 5, 1917-1928

(STANKIEWICZ 2003)
STANKIEWICZ, A.: Reactive separations for process intensification: an industrial perspective. *Chemical Engineering and Processing*, 42 (2003), 3, 137-144

(STANKIEWICZ UND MOULIJN 2002)
STANKIEWICZ, A.; MOULIJN, J.A.: Process Intensification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41 (2002), 8, 1920-1924

(STEINIGEWEG 2003)
STEINIGEWEG, S.: Zur Entwicklung von Reaktivrektifikationsprozessen am Beispiel gleichgewichtslimitierter Reaktionen. Aachen: Shaker Verlag, 2003, ISBN 3-8322-2104-2

(STEINIGEWEG UND GMEHLING 2004)
STEINIGEWEG, S.; GMEHLING, J.: Transesterification processes by combination of reactive distillation and pervaporation. *Chemical Engineering and Processing*, 43 (2004), 3, 447-456

(STEINIGEWEG UND GMEHLING 2002)
STEINIGEWEG, S.; GMEHLING, J.: n-Butyl Acetate Synthesis via Reactive Distillation: Thermodynamic Aspects, Reaction Kinetics, Pilot-Plant Experiments, and Simulation Studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41 (2002), 22, 5483-5490

(STEYER ET AL. 2002)
STEYER, F.; QI, Z; SUNDMACHER, K.: Synthesis of cyclohexanol by three-phase reactive distillation: influence of kinetics on phase equilibria. *Chemical Engineering Science*, 57 (2002), 9, 1511-1520

(STICHLMAIR UND FREY 1998)
STICHLMAIR, J.; FREY, TH.: Prozesse der Reaktivdestillation. *Chemie Ingenieur Technik*, 70 (1998), 12, 1507-1516

(STICHLMAIR UND FREY 2001)
STICHLMAIR, J.; FREY, TH.: Mixed-Integer Nonlinear Programming Optimization of Reactive Distillation Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (2001), 25, 5978-5982

(SUBAWALLA UND FAIR 1999)
SUBAWALLA, H.; FAIR, J.R.: Design Guidelines for Solid-Catalyzed Reactive Distillation Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (1999), 10, 3696-3709

(SUNDMACHER 1995)
SUNDMACHER, K.: Reaktivdestillation mit katalytischen Füllkörperpackungen – ein neuer Prozess zur Herstellung der Kraftstoffkomponente MTBE, Clausthal-Zellerfeld: Papierflieger, 1995, ISBN: 3-930697-86-6

(SUNDMACHER UND QI 2003)
SUNDMACHER, K.; QI, Z.: Importance of Reaction Kinetics for Catalytic Distillation Processes. In Sundmacher, K.; Kienle, A. : *Reactive Distillation.* Weinheim: Wiley-VCH, 2003, ISBN: 3-527-30579-3, 97-142

(SVANDOVÁ ET AL. 2006)
SVANDOVÁ, Z; KOTORA, M.; MARKOS, J.; JELEMENSKY, L.: Dynamic behaviour of a CSTR with reactive distillation. *Chemical Engineering Journal*, 119 (2006) 2-3, 113-120

(TANG ET AL. 2005)
TANG, Y.-T.; CHEN, Y.-W.; HUANG, H.-P. UND YU, C.-C.: Design of Reactive Distillations for Acetic Acid Esterification. *AIChE Journal*, 51 (2005) 6, 1683-1699

(TAYLOR UND KRISHNA 1993)
TAYLOR, R. UND KRISHNA, R.: Multicomponent mass transfer. New York: John Wiley & Sons, 1993, ISBN: 0-471-57417-1

(TAYLOR UND KRISHNA 2000)
TAYLOR, R. UND KRISHNA, R.: Modelling reactive distillation. *Chemical Engineering Science*, 55 (2000), 22, 5183-5229

(TAYLOR UND KRISHNA 2003)
TAYLOR, R.; KRISHNA, R.: Modeling of Homogeneous and Heterogeneous Reactive Distillation Processes. In Sundmacher, K.; Kienle, A. : *Reactive Distillation.* Weinheim: Wiley-VCH, 2003, ISBN: 3-527-30579-3, 217-240

(THERY ET AL. 2005)
THERY, R.; MEYER, X.M.; JOULIA, X.; MEYER, M.: Preliminary Design of Reactive Distillation Columns. *Chemical Engineering Research and Design*, 83 (2005), A4, 379-400

(TIAN ET AL. 2003)
TIAN, Y.-C; ZHAO, F.; BISOWARNO, B.H.; TADÉ, M.O.: Pattern-based predictive control for ETBE reactive distillation. *Journal of Process Control*, 13 (2003), 1, 57-67

(TRAN 2005)
TRAN, T.K.: Analyse des Anfahrens von Dreiphasenrektifikationskolonnen. Aachen: Shaker Verlag, 2005, ISBN: 3-8322-2623-6

(TUCHLENSKI ET AL. 2001)
TUCHLENSKI, A.; BECKMANN, A.; REUSCH, D.; DÜSSEL, R.; WEIDLICH, U.; JANOWSKY, R.: Reactive distillation - industrial applications, process design & scale-up. *Chemical Engineering Science*, 56 (2001), 2, 387-394

(ULRICH UND HEINRICH 2005)
ULRICH, J.; HEINRICH, J.: Reaktivkristallisation. *Chemie Ingenieur Technik*, 77 (2005), 11, 1759-1772

(VENIMADHAVAN ET AL. 1994)
VENIMADHAVAN, G.; BUZAD, G.; DOHERTY, M. F.; MALONE, M.F.: Effect of Kinetics on Residue Curve Maps for Reactive Distillation. *AIChE Journal*, 40 (1994) 11, 1814-1824

(WAYBURN UND SEADER 1987)
WAYBURN, T.L.; SEADER, J.D.: Homotopy continuation methods for computer-aided process design. *Computers & Chemical Engineering*, 11 (1987), 1, 7-25

(WOZNY UND LI 2004)
WOZNY, G.; LI, P.: Optimisation and experimental verification of startup policies for distillation columns. *Computers & Chemical Engineering*, 28 (2004), 1-2, 253-265

(WU ET AL. 2006)
WU, H.-X.; TANG, Z.-G.; GAO, H.-B.; HU, H.; LU, X.-C.; LI, S.-Y.: Effects of Liquid Holdup in Condensers on the Start-Up of Reactive Distillation Columns. *Chemical Engineering & Technology*, 29 (2006), 11, 1316-1322

(XIAO ET AL. 2006)
XIAO, X.; WANG, L.; DING, G.; LI, X.: Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary System Water + Acetic Acid + Propyl Acetate. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51 (2006), 582-583

(XU ET AL. 2005)
XU, Y.; NG, F.T.T.; REMPEL, G. L.: Comparison of a Pseudo-homogeneous Nonequilibrium Dynamic Model and a Three-phase Nonequilibrium Dynamic Model for Catalytic Distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (2005), 16, 6171-6180

(YEOMAN ET AL. 1999)
YEOMAN, N.; PINAIRE, R.; ULOWETZ, M.A.; BERVEN, O.J; NACE, T.P.; FURSE, D.A.: Catalytic Reaction and Mass Transfer Structure. *United States Patent* 5,914,011 (1999)

(YASUOKA ET AL. 1987)
YASUOKA, H.; NAKANISHI, E.; KUNIGITA, E.: Design of an on-line startup system for a distillation column based on a simple algorithm. *International Chemical Engineering*, 27 (1987), 3, 466-472

(ZENG ET AL. 2006)
ZENG, K.L-; KUO, C.-L.; CHIEN, I-L.: Design and control of butyl acrylate reactive distillation column system. *Chemical Engineering Science*, 61 (2006), 13, 4417-4431