

Verfahrenstechnik

Peter Moritz

**Scale-up der Reaktivdestillation
mit Sulzer Katapak-S**

Shaker Verlag

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mirrored and includes phrases such as "Handwritten text", "Handwritten text", "Handwritten text", "Handwritten text", and "Handwritten text".

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mirrored and includes the phrase "Handwritten text".

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is mirrored and includes the word "Handwritten".

Scale-up der Reaktivdestillation mit Sulzer Katapak-S

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

vorgelegt von

Peter Moritz

aus Stadtoldendorf

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. H. Hasse
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. G. Eigenberger
Tag der mündlichen Prüfung: 23.08.2001

Institut für Technische Thermodynamik
und Thermische Verfahrenstechnik
der Universität Stuttgart
2002

Berichte aus der Verfahrenstechnik

Peter Moritz

Scale-up der Reaktivdestillation mit Sulzer Katapak-S

D 93 (Diss. Universität Stuttgart)

Shaker Verlag
Aachen 2002

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Moritz, Peter:

Scale-up der Reaktivdestillation mit Sulzer Katapak-S/

Peter Moritz. Aachen : Shaker, 2002

(Berichte aus der Verfahrenstechnik)

Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 2001

ISBN 3-8322-0122-X

Copyright Shaker Verlag 2002

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8322-0122-X

ISSN 0945-1021

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • eMail: info@shaker.de

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen 1996 und 2000 während meiner Tätigkeit als Ingenieur der Sulzer Chemtech AG, Schweiz.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Hasse, der die stets intensive Betreuung dieser Arbeit ohne Zögern übernommen hat. Sein starkes Interesse, zahlreiche Diskussionen und wertvolle Anregungen haben entscheidend zum Gelingen beigetragen. Er hat mir in allen Phasen mit Rat und Tat zur Seite gestanden.

Herrn Dr.-Ing. S. Blagov danke ich für die hervorragende Zusammenarbeit und die kritische Auseinandersetzung mit dem Thema. Sein Verständnis von Reaktivdestillation hat die Arbeit entscheidend geprägt.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Eigenberger für das Interesse an dieser Arbeit und die Übernahme des Korreferats.

Ich möchte mich ferner für die intensive Kooperation auf dem Gebiet der Reaktivdestillation beim Lehrstuhl für Technische Chemie der Universität Oldenburg - Prof. Dr. J. Gmehling und Herrn Dr. T. Pöpken bedanken.

Der Sulzer Chemtech AG danke ich dafür, dass ich eine Arbeit mit diesem für die Firma wichtigen Thema neben meiner Tätigkeit als Ingenieur durchführen durfte. Ich weiss es zu schätzen, die Erlaubnis erhalten zu haben, Ergebnisse, die im Zusammenhang mit meiner beruflichen Tätigkeit erarbeitet wurden, in die Dissertation einbeziehen zu dürfen. Insbesondere möchte ich mich bei den Herren K. Breu, R.C. Plüss und W.W. Levering für die fortwährende Unterstützung bedanken. Weiterhin danke ich Frau Dr.-Ing. C. von Scala und den Herren O. Bailer, Dr. L. Götze, Z. Mandic, C. Flisch und Dr. L. Spiegel für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die vielen wertvollen Diskussionen. Frau S. Mühlheim und Herrn W. Bürge möchte ich für die Anfertigung zahlreicher technischer Zeichnungen und Grafiken danken.

Der grösste Dank gebührt meiner Familie, ohne deren Verständnis und Unterstützung ich diese Arbeit nicht hätte vollenden können.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Formelzeichen	ix
Zusammenfassung.....	xv
Summary.....	xvii
1. Problemstellung.....	1
2. Grundlagen der Reaktivdestillation	3
2.1. Reaktivdestillation	3
2.2. Prozesse zur Herstellung und Hydrolyse von Acetaten	4
2.3. Modellreaktion: Synthese von Methylacetat	12
2.4. Rückstandskurvenanalyse für das System der Methylacetatherstellung	13
2.5. Reaktivdestillationspackung Katapak-S.....	16
2.6. Scale-up der Reaktivdestillation mit Katapak-S.....	17
2.6.1. Scale-up mit dimensionslosen Kennzahlen	18
2.6.2. Entwicklung einer Prozedur zum Scale-up der Reaktivdestillation mit Katapak-S	18
2.6.3. Einflussgrößen beim Scale-up der Reaktivdestillation mit Katapak-S..	19
3. Experimente.....	23
3.1. Strömungsregimes in Katapak-S.....	23
3.2. Modellexperimente.....	26
3.3. Strömungsvisualisierung.....	27

3.4. Fluiddynamik der Katapak-S Laborpackung.....	31
3.4.1. Kolonnenaufbau	31
3.4.2. Hold-up	33
3.4.3. Druckverlust	35
3.4.4. Verweilzeitverhalten	36
3.5. Trennleistung der Katapak-S Laborpackung	38
3.5.1. Messung und Resultate	39
3.6. Fluiddynamik der industriellen Katapak-S.....	40
3.6.1. Kolonnenaufbau	40
3.6.2. Hold-up	41
3.6.3. Druckverlust	41
3.6.4. Verweilzeitverhalten.....	42
3.7. Trennleistung der industriellen Katapak-S.....	44
3.7.1. Kolonnenaufbau	44
3.7.2. Messung und Resultate	45
3.8. Reaktionskinetische Experimente mit Katapak-S.....	47
3.8.1. Kolonnenaufbau	48
3.8.2. Messung und Resultate	52
3.9. Reaktivdestillation mit Katapak-S	54
4. Modellierung und Simulation.....	56
4.1. Grenzbelastung W_L^*	56
4.2. Fluiddynamik von Katapak-S	59
4.2.1. Hold-up	60
4.2.2. Druckverlust	63
4.2.3. Verweilzeitverhalten.....	70

4.3. Reaktionskinetik mit Katapak-S	77
4.4. Reaktivdestillation mit Katapak-S	79
4.4.1. Gleichgewichtsstufenmodell	80
4.4.2. Stoffübergangsmodell	80
4.4.3. Modellierungstiefe für die Reaktivdestillation mit Katapak-S.....	82
4.4.4. Modellierung und Simulation der Reaktivdestillation mit Katapak-S....	84
4.4.5. Vergleich Simulation / Experiment	88
4.4.6. Fehlerbertachtung	97
4.4.7. Ergebnisse für das Stoffübergangsmodell	102
4.4.8. Parameterstudien	104
4.4.8. Mehrfach stationäre Zustände	107
5. Scale-up Prozedur und Verfahrensentwicklung.....	110
6. Literaturverzeichnis.....	113
Anhang.....	125
Anhang A. Thermodynamische Daten	125
Anhang B. Reaktionskinetik	129
Anhang C. Experimentelle Daten.....	130
Anhang C.1. Modelleexperimente	130
Anhang C.2. Fluidodynamik Katapak-S Laborpackung	130
Anhang C.3. Trennleistung Katapak-S Laborpackung	134
Anhang C.4. Fluidodynamik Katapak-S 170.Y	135
Anhang C.5. Trennleistung Katapak-S 170.Y	138
Anhang C.6. Kinetische Experimenten Katapak-S 170.Y	138
Anhang C.7. Reaktivdestillation Katapak-S Laborpackung.....	139

Anhang C.8. Reaktivdestillation Katapak-S 170.Y	151
Anhang D. Apparatelisten.....	159
Anhang D.1. Fluiddynamik Katapak-S Laborpackung	159
Anhang D.2. Trennleistung Katapak-S Laborpackung	159
Anhang D.3. Fluiddynamik Katapak-S 170.Y	160
Anhang D.4. Trennleistung Katapak-S 170.Y	160
Anhang D.5. Kinetische Experimente und Reaktivdestillation Katapak-S 170.Y	160
Anhang E. Fehlerabschätzung für experimentelle Daten.....	162
Anhang E.1. Fluiddynamik Labormassstab.....	162
Anhang E.2. Trennleistung Labormassstab.....	162
Anhang E.3. Fluiddynamik Katapak-S 170.Y.....	162
Anhang E.4. Trennleistung Katapak-S 170.Y	162
Anhang E.5. Reaktionskinetik und Reaktivdestillation Katapak-S 170.Y	163
Anhang F: Auswertung Trennleistung	164
Anhang G. Ergebnisse Modellierung	167
Anhang G.1. Hold-up / Druckverlust	167
Anhang G.2. Verweilzeitverhalten	168
Anhang G.3. Reaktivdestillation	169

Abkürzungen und Formelzeichen

Lateinische Symbole

a	$[m^2/m^3]$	spezifische Oberfläche
a		Aktivität
a	[K]	UNIQUAC-Parameter
A	$[m^2]$	Querschnitts- oder Austauschfläche
A		Strömungsregime A
A		Antoine-Parameter
b		UNIQUAC-Parameter
B		Strömungsregime B
B		Antoine-Parameter
c	$[mol/m^3]$	Konzentration des Tracers
c	$[m/s]$	Belastungsfaktor
c	$[K^{-1}]$	UNIQUAC-Parameter
c_p	$[J/mol K]$	molare Wärmekapazität
\bar{c}_p	$[J/mol K]$	mittlere molare Wärmekapazität
C		Anpassungsparameter für Druckverlust
C		Antoine-Parameter
C_1, C_2, C_3		Parameter für Friction-Faktor
d	[m]	Durchmesser
D		Anpassungsparameter für Druckverlust
D	[m]	Kolonnen- oder Rohrdurchmesser
D	$[m^2/s]$	axialer Dispersionskoeffizient
D	$[mol/s, kg/s]$	Destillatstrom
E	$[m^3/m^3]$	Anpassungsparameter für Hold-up
E		Verteilungsfunktion
E_A	$[J/mol]$	Aktivierungsenergie
f		Friction-Faktor
F		Anpassungsparameter für Hold-up
F		Korrekturfaktor für Rieselbettkinetik
F	$[Pa^{0.5}]$	F-Faktor
F	$[mol/s]$	Feedstrom
g	$[m/s^2]$	Erdbeschleunigung
g	$[kg/m^2s]$	spezifische Gasbelastung
G		Anpassungsparameter für Hold-up

G	[kg/s]	Gasbelastung
h	[J/mol]	molare Enthalpie
$\Delta \bar{h}_v$	[J/mol]	mittlere Verdampfungsenthalpie
h	[m ³ /m ³]	Hold-up
H	[m]	Höhe
j	[mol/m ² s]	Diffusionsstromdichte
k	[mol/kg s]	Geschwindigkeitskonstante
k	[m/s]	effektiver Stofftransportkoeffizient
k_w	[W/m ² K]	Wärmedurchgangszahl
K		Gleichgewichtskonstante
K		Anpassungsparameter für Druckverlust
L		Anpassungsparameter für Druckverlust
L		Laplace-Transformation
m	[kg]	Masse
M	[m ³ /m ³]	Anpassungsparameter für Hold-up
n		Molzahl
n		Anzahl Austauschseinheiten
N		Anpassungsparameter für Hold-up
N		Anzahl Komponenten
N		Anzahl Trennstufen
\dot{n}	[mol/s]	Molenstrom
p	[Pa]	Druck
P		Anpassungsparameter für Hold-up
q		Trennfaktor
Q		Anpassungsparameter für Druckverlust
\dot{Q}	[W]	Wärmestrom
s	[m]	Seitenlänge
s		Laplace-Variable
S	[m ² /m]	Stoffaustauschfläche pro Längeneinheit
r	[mol/m ³ s, mol/g s]	Reaktionsgeschwindigkeit
r		Rücklaufverhältnis
R		Anpassungsparameter für Druckverlust
R	[J/mol K]	allgemeine Gaskonstante
t	[s]	Zeit
T	[K]	Temperatur
\bar{t}	[s]	mittlere Verweilzeit
u		UNIQUAC-Wechselwirkungsparameter

V	[m ³]	Volumen
\dot{V}	[m ³ /s]	Volumenstrom
w	[m/s]	Geschwindigkeit
w	[kg/kg]	Massenanteil
W	[m ³ /m ² s]	Flüssigkeitsbelastung
x	[mol/mol]	Molanteil in der Flüssigphase
X	[Pa s ³ /m ⁴]	Anpassungsparameter für Druckverlust
X		Reaktionsumsatz
y	[mol/mol]	Molanteil in der Dampfphase
Y	[Pa s/m ²]	Steigung der Druckverlustkurve bei $w_{G,max}$
z	[m]	Strecke
Z	[Pa/m]	Druckverlust bei $w_{G,max}$
Z	[m]	Gesamtlänge des betrachteten Systems

Griechische Symbole

α	[°]	Plissierwinkel zur vertikalen Achse
α		relative Flüchtigkeit
δ	[m]	Filmdicke
Δ		Differenz
ε	[m ³ /m ³]	Lückengrad oder Anteil
η	[Pa s]	dynamische Viskosität
η		Bodenwirkungsgrad
ν	[m ² /s]	kinematische Viskosität
ν_i		stöchiometrischer Faktor der Komponente i
π		Anzahl der Phasen
φ	[m ³ /m ³]	dynamischer Anteil
ρ	[kg/m ³]	Dichte
σ	[s]	Varianz
σ	[N/m]	Oberflächenspannung
θ		dimensionslose Zeit
$\bar{\theta}$		mittlere dimensionslose Zeit
τ	[s]	hydrodynamische Verweilzeit
ψ		Widerstandsbeiwert

Indizes (tiefgestellt)

I	Region I, unterhalb Flutbereich
---	---------------------------------

II	Region II, Flutbereich
I	Hinreaktion
-I	Rückreaktion
aus	Ausgang
a	Basis Aktivitäten
A	Strömungsregime A
ber.	berechnet
B	Strömungsregime B
B	Bildung
CB	Schüttung in der Packung
dry	trocken
dyn	die dynamische Zone betreffend
ein	Eingang
eff	effektiv
exp.	experimentell
F	Feed
G	gasseitig
G	Gleichgewicht
h	hydraulisch
i, j	die Komponente i, j betreffend
K	Katapak-S
kat	Katalysator
KW	Kühlwasser
L	flüssigkeitsseitig
max	maximal
n	die Stufe n betreffend
P	Produkt
P	Partikel, Korn
R	Reaktion
stag	die stagnante Zone betreffend
S	Austausch stagnante/dynamische Zone
v	Verdampfung
W	Drahtgitter
Wand	Wand
x	Basis Molanteil

Indizes (hochgestellt)

0	Standardbedingungen
*	Grenzfall
*	Gleichgewichtszustand
S	gesättigt

Abkürzungen

Bo		Bodensteinzahl
DBE		Dibutylether
DDBST		Dortmunder Datenbank Software & Separation Technology GmbH
F		Feed
Fr		Froudezahl
HAc		Essigsäure
H ₂ O		Wasser
H ₂ SO ₄		Schwefelsäure
ID		Innendurchmesser
L		Flüssigphase
NSTM	[1/m]	Anzahl Rührkessel pro Meter
NTS		Anzahl theoretischer Trennstufen
NTSM	[1/m]	Anzahl theoretischer Trennstufen pro Meter
MeAc		Methylacetat
MeOH		Methanol
MePr		Methanolester
MTBE		Methyl-tert.-Butyl-Ether
P		Produkt
PVA		Polyvinylalkohol
Re		Reynoldszahl
V		Dampfphase
TAME		tert.-Amyl-Methyl-Ether
TS		Trennstufe

Zusammenfassung

Die *heterogen* katalysierte Reaktivdestillation kombiniert die *heterogen* katalysierte chemische Reaktion und die destillative Stofftrennung in einem Apparat. Der feste Katalysator kann dabei zum Beispiel in Form von Granulat in einer Packung wie Katapak[®]-S¹ in der Reaktivdestillationskolonne immobilisiert werden. Der Einsatz der heterogen katalysierten Reaktivdestillation ermöglicht häufig eine Vereinfachung von Prozessen und damit eine Verbesserung von deren Wirtschaftlichkeit. Diesem Anreiz standen bislang insbesondere Unsicherheiten im Scale-up der heterogen katalysierten Reaktivdestillation gegenüber.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird eine Methodik zum sicheren Scale-up der heterogen katalysierten Reaktivdestillation am Beispiel der Herstellung von Methylacetat mit Katapak-S entwickelt. Ausgehend von gezielten Experimenten im Labormassstab ermöglicht die vorgeschlagene Vorgehensweise die modellgestützte Auslegung einer Reaktivdestillationskolonne im industriellen Massstab. Die Scale-up Prozedur wird in folgenden Schritten entwickelt:

- *Festlegung der Modellreaktion:* Als Modellreaktion wird die Synthese von Methylacetat gewählt. Die Veresterung von Methanol mit Essigsäure gehört zur Klasse der Gleichgewichtsreaktionen und ist damit eine für die Reaktivdestillation relevante Reaktion. Daneben ist das Reaktionssystem thermodynamisch anspruchsvoll.
- *Definition der relevanten Einflussgrößen:* Es werden die wesentlichen Grössen definiert, welche die heterogen katalysierte Reaktivdestillation mit Katapak-S beeinflussen.
- *Experimentelle Untersuchung der Einflussgrößen:* Experimentelle Untersuchungen der Strömungsregimes, des dynamischen Hold-ups, des Druckverlusts, des Verweilzeitverhaltens und der Trennleistung von Katapak-S in zwei verschiedenen Massstäben dienen der Entwicklung sowie der Verifizierung der Modelle.
- *Experimentelle Untersuchung der Reaktivdestillation mit Katapak-S für die Modellreaktion:* Zur Verifizierung des Modells zur Simulation der Reaktivdestillation mit Katapak-S werden Experimente zur Herstellung von Methylacetat in Reaktionskolonnen mit zwei unterschiedlichen Durchmessern (50 und 220 mm) durchgeführt.

¹ Katapak[®]-S ist ein eingetragenes Warenzeichen der Sulzer Chemtech AG, Schweiz

- *Modellentwicklung zur Beschreibung der Einflussgrößen:* Ausgehend von einer einfachen fluiddynamischen Modellvorstellung zur Beschreibung der Strömungsregimes in Katapak-S werden Modelle zur Voraussage der Grenzbelastung (Wechsel im Strömungsregime), des dynamischen Hold-ups, des Druckverlustes, des Verweilzeitverhaltens und der Reaktionskinetik in Katapak-S entwickelt.
- *Modellentwicklung und Simulation der Reaktivdestillation mit Katapak-S für die Modellreaktion:* Unter Nutzung der Erkenntnisse über die Einflussgrößen wird ein Modell zur Simulation der Reaktivdestillation mit Katapak-S entwickelt. Zur Festlegung der erforderlichen Modellierungstiefe werden vergleichende Simulationen mit verschiedenen Gleichgewichtsstufenmodellen sowie einem Stoffübergangsmodell durchgeführt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulation haben voraussagenden Charakter. Die verwendeten Modelle werden nicht an experimentelle Daten der Reaktivdestillation angepasst.
- *Vergleich von Simulation und Experiment:* Berechnungen mit den hier entwickelten Modellen werden den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt und diskutiert. Die Grenzbelastung, der dynamische Hold-up, der Druckverlust, das Verweilzeitverhalten und die Reaktionskinetik in Katapak-S werden mit den Modellen gut korreliert. Die Modellierung der Reaktivdestillation mit einem Gleichgewichtsstufenmodell unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik ist für die hier betrachtete Herstellung von Methylacetat gut geeignet, aufwendigere Modelle bringen keine eindeutigen Vorteile.
- *Zusammenfassung der Ergebnisse zu einer Scale-up Prozedur:* Die hier erzielten Ergebnisse werden zu einer Scale-up Prozedur für die Reaktivdestillation mit Katapak-S zusammengefasst. Auf dieser Basis birgt die Entwicklung von Reaktivdestillationsprozessen mit Katapak-S keine wesentlich höheren Risiken als die Entwicklung konventioneller Prozesse.

Die hier entwickelte Scale-up Prozedur wird von den Prozessingenieuren der Abteilung Trenn- und Reaktionstechnologie der Sulzer Chemtech AG bei der Prozessentwicklung und der Auslegung von industriellen Reaktivdestillationskolonnen bereits erfolgreich verwendet.

Summary

In *heterogeneously* catalyzed reactive distillation, chemical reaction and distillative separation are combined in one column. The solid catalyst can be immobilized in that column in a packing like Katapak[®]-S¹, for example as catalyst granules. Applying heterogeneously catalyzed reactive distillation allows in many cases to simplify processes, so that economic benefits can be achieved. Despite this, up to now, heterogeneously catalyzed reactive distillation is not widely used in the process industries. One of the main reasons for this are uncertainties in the scale-up of this complex process.

In the present work, a method for the reliable design and scale-up of heterogeneously catalyzed reactive distillation is developed using Methyl Acetate synthesis with Katapak-S as example. Using that method, based on selected laboratory scale experiments a model-based design of an industrial scale reactive distillation column is possible.

The work is organized as follows:

- *Model reaction:* The synthesis of methyl acetate was chosen as model reaction. The conversion in the esterification of Methanol with Acetic Acid is limited by an unfavorable chemical equilibrium. The reaction is, therefore, relevant for reactive distillation. The mixture encountered in that reactive distillation is strongly non-ideal, so that its thermodynamic description is not trivial.
- *Process parameters:* As prerequisite of the model development, the parameters, which influence the heterogeneously catalyzed reactive distillation with Katapak-S, are defined.
- *Experimental investigations and modeling of fluid dynamics and separation efficiency:* Experimental investigations of the flow regimes, the dynamic liquid hold-up, the pressure drop, the residence time behavior and the separation efficiency of Katapak-S in two different scales are presented. Correlations for these properties are developed.
- *Modeling and simulation of reactive distillation with Katapak-S for the model reaction:* Based on the information obtained in the previous steps, models of different complexity for the reactive distillation with Katapak-S are developed. Three types of stage models and a rate-based model are compared. The simulation

¹ Katapak[®]-S is a registered trademark of Sulzer Chemtech Ltd, Switzerland

results are predictions and are not adjusted to the experimental reactive distillation data.

- *Reactive distillation experiments with Katapak-S:* The synthesis of Methyl Acetate is carried out in reactive distillation columns of two different diameters: laboratory scale (50 mm) and semi-industrial scale (220 mm). These experiments are used for the verification of the model for the reactive distillation with Katapak-S.
- *Comparison of simulation and experiment:* Simulations with the different models are compared to the experimental data and discussed. An equilibrium stage model accounting for reaction kinetics is the best choice for the Methyl Acetate reactive distillation. No clear improvements are found using more detailed models.
- *Scale-up procedure:* The achieved results are combined to a scale-up procedure for the reactive distillation with Katapak-S. Using that procedure, the risks in the development of a reactive distillation process with Katapak-S are not necessarily higher than those for a conventional process.

The scale-up procedure developed in the present work is successfully used by Sulzer Chemtech's process engineers for the development and design of industrial scale reactive distillation processes.

1. Problemstellung

Die Überlagerung von chemischer Reaktion und thermischer Stofftrennung in einem Apparat hat in den letzten Jahren wachsendes Interesse gefunden, sowohl in der industriellen Anwendung als auch in der Forschung. Beispiele für die Kombination dieser beiden Prozessschritte sind u.a. Membranreaktoren, die Reaktivabsorption und die Reaktivdestillation. Durch die simultane Durchführung von Reaktion und Stofftrennung können sich gegenüber der sequentiellen Anordnung der Grundoperationen wirtschaftliche Vorteile ergeben.

Die Reaktivdestillation kombiniert die chemische Reaktion und die destillative Stofftrennung. Diese hybride Prozessvariante hat in der Vergangenheit hauptsächlich bei der homogen katalysierten Herstellung von Acetaten (Agreda und Partin, 1984; Agreda et al., 1990) und der heterogen katalysierten Produktion von Kraftstoffadditiven (Smith, 1978; Hutchings et al., 1992; DeGarmo et al., 1992; Shelden und Stringaro, 1995) industrielle Anwendung gefunden. Einen Überblick über weitere realisierte Reaktivdestillationsprozesse geben Sundmacher (1995) und Doherty und Buzad (1992).

Der Vorteil der heterogen katalysierten Reaktivdestillation gegenüber der homogenen liegt darin, dass der Katalysator in Form von Granulat in einer Packung wie Katapak-S in der Reaktivdestillationskolonne immobilisiert ist und nicht in einem nachgeschalteten Aufarbeitungsschritt von der Reaktionsmischung abgetrennt werden muss. Weiterhin kann bei der heterogenen Verfahrensvariante die Lage der Reaktionszone(n) in einer Kolonne exakt definiert werden. Die damit verbundene, einfachere Prozessführung reduziert insgesamt die Investitions- und Betriebskosten deutlich.

Der Scale-up der Reaktivdestillation wurde von der Arbeitsgruppe um Agreda für den homogen katalysierten Fall am Beispiel der Herstellung von Methylacetat ausführlich beschrieben (Agreda und Partin, 1984; Agreda et al., 1990). Die heterogen katalysierte Reaktivdestillation zur Herstellung und Hydrolyse von Acetaten hat im Vergleich zur homogenen Verfahrensvariante bis heute noch keine breite Anwendung gefunden, obwohl ihr Potential als hoch eingeschätzt wird. Die wichtigsten Argumente, die gegen diese Verfahrensvariante angeführt werden, waren bislang die Unsicherheiten beim Scale-up, fehlende Auslegungskriterien für katalytisch wirksame Einbauten und, damit untrennbar verbunden, mangelnde Betriebserfahrung. Daneben wurde der Scale-up für die heterogen katalysierte Variante in der Literatur bislang nicht diskutiert.

Die Prozessentwicklung eines heterogen katalysierten Reaktivdestillationsprozesses wird im Labormassstab durchgeführt. Der Pilot- oder semi-industrielle Massstab muss dann zumeist aus Kostengründen übersprungen werden, so dass die im Labor gewonnenen Erkenntnisse direkt auf den industriellen Massstab übertragen werden müssen. Bei der Destillation bereitet diese Übertragung mittlerweile kaum noch Schwierigkeiten. Die wichtigste Einflussgrösse ist hier die Trennleistung. In Zukunft soll dabei sogar auf Versuche in Laborkolonnen mit einem Durchmesser von 30 mm zurückgegriffen werden (Herguijuela et al., 1999).

Bei der heterogen katalysierten Reaktivdestillation bestanden beim Scale-up bislang erhebliche Unsicherheiten, da hier ein Scale-up sowohl bezüglich der Trennleistung als auch bezüglich der Reaktionskapazität erfolgen muss. Aufgrund der Komplexität war die Absicherung des Scale-ups dieser Prozessvariante in der Vergangenheit nur durch sehr grossen experimentellen Aufwand möglich.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird eine Prozedur entwickelt, die es ermöglicht, ausgehend von Simulationen und Experimenten zur Reaktivdestillation mit Katapak-S in einer Laborkolonne, eine Reaktivdestillationskolonne im industriellen Massstab sicher auszuliegen.

Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Entwicklung eines methodischen Vorgehens für den Scale-up der heterogen katalysierten Reaktivdestillation mit Katapak-S am Beispiel der Herstellung von Methylacetat. Die wichtigsten Ergebnisse lassen sich jedoch auch auf andere Fälle übertragen.

2. Grundlagen der Reaktivdestillation

2.1. Reaktivdestillation

Die Kombination von chemischer Reaktion und destillativer Stofftrennung kann bei geeigneten Prozessen, wie zum Beispiel Veresterungen, Umesterungen, Veretherungen, Isomerisierungen und Alkylierungen, erhebliche Vorteile gegenüber der konventionellen Prozessführung ergeben: (a) Verlagerung des Gleichgewichtes und damit Erhöhung des Umsatzes bei Gleichgewichtsreaktionen durch gleichzeitige Abtrennung aller oder eines der Produkte nach dem Prinzip von Le Chatelier, (b) Unterdrückung von unerwünschten Nebenreaktionen durch selektive Entfernung des Wertproduktes, (c) Nutzung der Reaktionswärme zur Stofftrennung, (d) Einsatz von nahezu stöchiometrischem Feed bei hohem Reaktionsumsatz. Daraus resultieren im Vergleich mit konventionellen Prozessen geringere Investitions- und Betriebskosten, welche die Reaktivdestillation attraktiv machen.

Die Verfahrensvariante Reaktivdestillation ist im Grunde eine altbekannte Technologie. Die ersten Patente gehen bis ins Jahr 1921 zurück. Backhaus (1921, 1922, 1923a,b) befasste sich mit homogen katalysierten Veresterungsprozessen und legte damit den Grundstock für die Entwicklung der Reaktivdestillation zur Herstellung von Acetaten. Sehr umfassend wurde die homogen katalysierte Reaktivdestillation in den siebziger Jahren von Hartig und Regner (1971) und von Block und Hegner (1977) an Verfahren zur Herstellung von Butylacetat und Ethylglycolacetat diskutiert. Über die Durchführung von heterogen katalysierten Destillationsprozessen wurde dagegen erst Mitte der sechziger Jahre das erste Mal berichtet (Spes, 1966). Im Jahre 1978 patentierte die Firma Chemical Research & Licensing ein Verfahren zur Herstellung von Methyltertiärbutylether (MTBE) und setzte dabei erstmals eine strukturierte Katalysatorpackung ein (Smith, 1978).

Bis heute hat jedoch die heterogen katalysierte Reaktivdestillation keine all zu breite Verwendung gefunden. Die Verfahren beschränken sich hauptsächlich auf die Herstellung von MTBE (Smith, 1978; Hutchings et al., 1992; DeGarmo et al., 1992; Shelden und Stringaro, 1995) und wenige Alkylierungsprozesse (Schoemaker und Jones, 1987; Crossland et al., 1993; Smith, et al., 1994).

2.2. Prozesse zur Herstellung und Hydrolyse von Acetaten

Die Reaktivdestillation ist bei Reaktionen von Vorteil, die aufgrund ihrer Gleichgewichtslage nicht vollständig ablaufen. Dies trifft auch auf die Verfahren zur **Herstellung und Hydrolyse von Acetaten** zu, welche bereits mit der homogen katalysierten Reaktivdestillation kommerzielle Anwendung gefunden haben. Bei der Reaktivdestillation werden die Produkte laufend aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Daher kann sich das chemische Gleichgewicht nicht einstellen und eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit wird aufrecht erhalten. Der erzielbare Umsatz ist deshalb wesentlich höher als bei konventionellen Verfahren, bei denen Reaktion und Stofftrennung nacheinander erfolgen.

Bei der **Synthese von Methylacetat** konnten durch die Einführung der Reaktivdestillation starke Vereinfachungen erzielt werden. Methylacetat wird durch Veresterung von Methanol mit Essigsäure hergestellt. Beim konventionellen Verfahren enthält das den Reaktor verlassene Reaktionsgemisch alle vier Komponenten. Um Methylacetat als Wertprodukt rein zu gewinnen, muss es von den übrigen drei Komponenten abgetrennt werden. Dies ist destillativ sehr aufwendig, da Methylacetat mit Wasser und mit Methanol zwei Leichtsiederazeotrope bildet. Ferner ist die Trennung von Essigsäure und Wasser bekanntlich wegen der kleinen Trennfaktoren sehr energieintensiv. Eastman Kodak konnte durch die Einführung der Reaktivdestillation ihren Methylacetat-Prozess von zwei Reaktoren und acht Destillationskolonnen (Agreda, 1988) auf eine Reaktionskolonne und zwei weitere Destillationskolonnen reduzieren (Agreda und Partin, 1984; Agreda et al., 1990). Dieser Prozess ist in Abbildung 2.2.-1 dargestellt.

Der Aufbau und damit die Funktion der Reaktivdestillationskolonne wird anhand der Abbildung 2.2.-2 erläutert. Die Kolonne besteht aus vier Bereichen. Im Reaktionsteil werden die Edukte Methanol und Essigsäure zu Methylacetat und Wasser umgesetzt. Die Reaktion wird dabei homogen mit Schwefelsäure katalysiert. Darüber ist ein Extraktivdestillationsteil angeordnet, in dem die extraktive Wirkung von Essigsäure, die oberhalb dieses Teils gespeist wird, ausgenutzt wird, um die Azeotrope Methylacetat/Wasser und Methylacetat/Methanol zu brechen und Methanol und Wasser in den Reaktionsteil zu befördern. Oberhalb des Essigsäure-Feeds und unterhalb des Methanol-Feeds ist je ein destillativer Teil angeordnet. Im oberen Teil wird Methylacetat von Essigsäure getrennt, im unteren Teil Methanol von Wasser (Agreda et al., 1990).

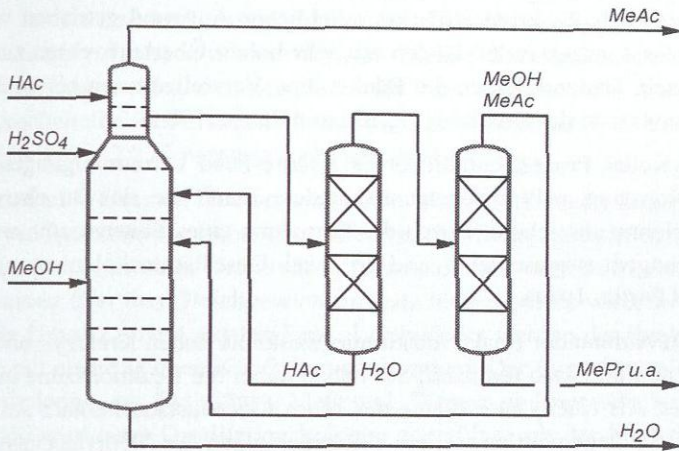


Abbildung 2.2.-1: Methylacetat-Prozess mit Reaktivdestillation von Eastman Kodak (nach Agreda et al., 1990)

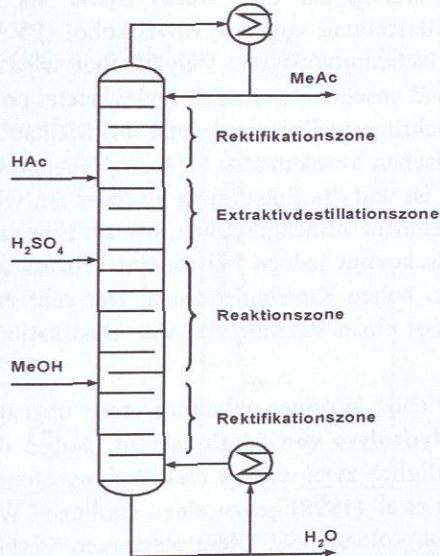


Abbildung 2.2.-2: Reaktivdestillationskolonne im Methylacetat-Prozess von Eastman Kodak (nach Agreda et al., 1990)

Durch diese Anordnung kann eine sehr hohe Methylacetatreinheit erreicht werden. Jedoch muss in der Reaktivdestillation erheblicher Aufwand getrieben werden. Die Kolonne umfasst insgesamt 60 Böden mit sehr hohen Überlaufwehren zur Erhöhung der Verweilzeit. Dadurch haben die Edukte eine Verweilzeit von bis zu 2.4 Stunden in der Reaktionszone der Kolonne (Agreda und Partin, 1984).

Im Eastman Kodak Prozess enthält der Essigsäure-Feed Verunreinigungen wie Ethylacetat, Propionsäure, n-Propylacetat und andere Ester, die sich im oberen Teil der Reaktionskolonne anreichern. Durch die Entnahme eines Seitenstroms werden diese Verunreinigungen ausgeschleust und in zwei Destillationskolonnen aufgearbeitet (Agreda und Partin, 1984).

Den gleichen Aufbau der Reaktivdestillationskolonne haben Krafczyk und Gmehling (1994) im Labormassstab realisiert. Sie haben dabei die Reaktionszone mit Katapak-S ausgerüstet. Als Katalysator diente das saure Ionenaustauscherharz Amberlyst 15. Auf dieser Grundlage wurden weitere Untersuchungen der Methylacetatsynthese von Pöpken et al. (2000a) mit Katapak-S Laborpackungen sowie im Rahmen dieser Arbeit mit dem industriellen Katapak-S Typ durchgeführt (Moritz et al., 2000).

Methylacetat wird grösstenteils als Einsatzstoff für die Herstellung von Acetanhydrid verwendet, die Verwendung auf dem freien Markt als Lösungsmittel ist sehr beschränkt. Bei der Herstellung von Polyvinylalkohol (PVA) fällt Methylacetat in grossen Mengen als Nebenprodukt an. Vinylalkohol wird in diesem Prozess mit Essigsäure verestert und anschliessend zu Polyvinylacetat polymerisiert. Im nachfolgenden Umesterungsschritt von Polyvinylacetat mit Methanol zu PVA fällt Methylacetat im stöchiometrischen Verhältnis zu PVA als Nebenprodukt an. Da der Methylacetat-Markt zu klein ist und die Entsorgung zu teuer ist, wird Methylacetat wieder zu Essigsäure und Methanol zurückgespalten, die als Einsatzstoffe im PVA-Prozess verwendet werden. Es kommt jedoch bei diesem Prozess aufgrund der schlechten Gleichgewichtslage zu hohen Kreislaufströmen. Der sehr energieintensive konventionelle Prozess umfasst einen Reaktor und vier Destillationskolonnen (Fuchigami, 1990).

Fuchigami (1990) berichtet in seiner Arbeit als erster über den Einsatz der Reaktivdestillation bei der **Hydrolyse von Methylacetat**. Neben der Reaktivdestillationskolonne sind dabei lediglich zwei weitere Destillationskolonnen erforderlich. Palmer et al. (1992) und Kim et al. (1998) gehen einen ähnlichen Weg und setzen ebenfalls eine Reaktivdestillationskolonne ein. Diese genannten Verfahren leiden daran, dass Methylacetat nur teilweise zu Methanol und Essigsäure umgesetzt wird. Die Menge an Methylacetat im Produktstrom der Reaktivdestillationskolonne macht den Einsatz

von mindestens einer zusätzlichen Reinigungsstufe bei grossen Recycle-Strömen nötig, was zu zusätzlichen Investitions- und Betriebskosten führt. Die Sulzer Chemtech AG hat zusammen mit der Wacker Chemie GmbH ein neuartiges Verfahren zum Patent angemeldet, das sich durch die Kombination eines Vorreaktors mit einer nachgeschalteten Reaktivdestillationskolonne auszeichnet. Das Verfahrenskonzept ist in Abbildung 2.2.-3 dargestellt (Moritz et al., 1999a).

Methylacetat und Wasser im Überschuss werden einem Vorreaktor zugeführt, in dem die Hydrolyse-Reaktion bis nahe dem chemischen Gleichgewicht stattfindet. Der Reaktorausgang ist mit einer Reaktivdestillationskolonne verbunden, in welcher der Reaktionsumsatz über den Gleichgewichtsumsatz hinaus erhöht wird, so dass nahezu vollständiger Umsatz erzielt werden kann. Leichtsieder werden der Reaktivdestillationskolonne mit einem kleinen Kopfstrom entnommen. Der Sumpfstrom der Reaktivdestillationskolonne, der Essigsäure, Methanol, Wasser und nur sehr wenig Methylacetat enthält, wird einer Destillationskolonne zugeführt, mit der Methanol im Kopf zurückgewonnen wird. Der Sumpfstrom der Destillationskolonne enthält abhängig vom Methylacetat/ Wasser-Einsatzverhältnis ein Essigsäure/Wasser-Gemisch mit Essigsäure-Konzentrationen von 35-60 Gew. %. Dieser Strom wird in einer weiteren Kolonne destillativ getrennt.

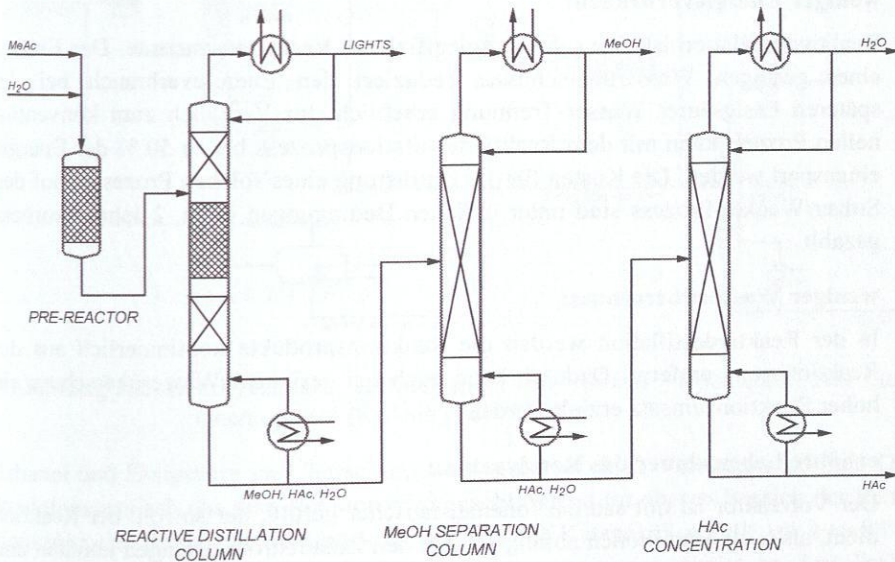


Abbildung 2.2.-3: Hydrolyse von Methylacetat (Moritz et al., 1999a)

Je nach Fahrweise der Kolonnen kann im Sumpf der zweiten Kolonne auch reine Essigsäure gewonnen werden. Der Kopfstrom dieser Kolonne enthält dann Wasser, Methanol und einen Methylacetatanteil, der vom Wasser/Methylacetat Einsatzverhältnis abhängt. Dieser Strom muss anschliessend weiter aufgetrennt werden. Die Hauptmerkmale des Prozesses sind im folgenden aufgelistet:

- **hoher Umsatz:**

Der Methylacetat-Umsatz beträgt durch die Kombination von Vorreaktor und Reaktivdestillationskolonne bis zu 99 %.

- **weniger Destillationskolonnen:**

Methanol kann mit nur einer Kolonne zurückgewonnen werden. Es ist keine aufwendige Extraktivdestillation notwendig.

- **keine Kreislaufströme:**

Durch das Erzielen eines nahezu methylacetat-freien Sumpfstroms der Reaktivdestillationskolonne entfällt bei der Methanol-Rückgewinnung das Rezyklieren von azeotropen Gemischen zum Hydrolysereaktor.

- **weniger Energieverbrauch:**

Reaktivdestillation ist eine sehr energieeffiziente Verfahrensvariante. Der Einsatz eines geringen Wasserüberschusses reduziert den Energieverbrauch bei der späteren Essigsäure/ Wasser-Trennung erheblich. Im Vergleich zum konventionellen Prozess kann mit dem Reaktivdestillationsprozess bis zu 50 % der Energie eingespart werden. Die Kosten für die Umrüstung eines solchen Prozesses auf den Sulzer/Wacker-Prozess sind unter üblichen Bedingungen in ca. 2 Jahren zurückgezahlt.

- **weniger Wasserüberschuss:**

In der Reaktivdestillation werden die Reaktionsprodukte kontinuierlich aus der Reaktionszone entfernt. Dadurch kann auch bei geringem Wasserüberschuss ein hoher Reaktionsumsatz erzielt werden.

- **erhöhte Lebensdauer des Katalysators:**

Der Vorreaktor ist mit saurem Ionenaustauscher gefüllt, der sowohl der Reaktion dient, als auch Metallionen abfängt, die in den Zulaufstrom gelangen könnten und den Katalysator deaktivieren würden. Daher erhöht der Vorreaktor die Lebensdauer des in Katapak-S enthaltenen, sauren Ionenaustauschers, der sich in der

Reaktivdestillationskolonne befindet. Der Ersatz des Katalysatormaterials in der Reaktivdestillationskolonne durch frisches wäre aufwendiger und teurer.

Die **Herstellung von Ethylacetat** durch Veresterung von Ethanol mit Essigsäure ist ein weiteres Verfahren, bei dem die heterogen katalysierte Reaktivdestillation Anwendung gefunden hat. Kolena et al. (1999) und Wu und Lin (1999) schlagen beide eine Kombination aus Vorreaktor und Reaktivdestillationskolonne zur Durchführung der Reaktion vor. Die beiden Prozesse unterscheiden sich lediglich in der Anordnung von Vorreaktor und Feedstellen der Reaktionskolonne. Als Beispiel ist das Verfahren von Kolena et al. (1999), das von der Sulzer Chemtech AG zusammen mit Chemopetrol entwickelt wurde, in Abbildung 2.2.-4 dargestellt.

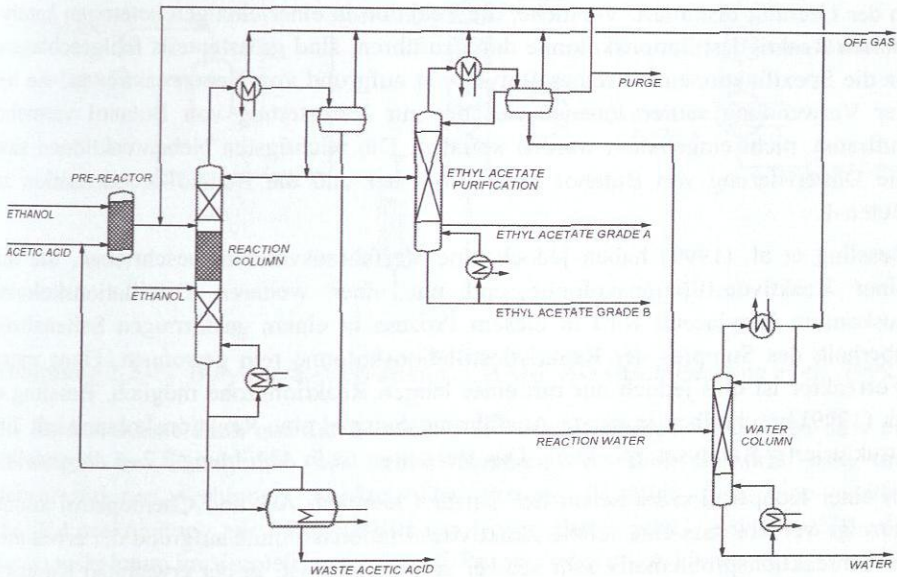


Abbildung 2.2.-4: Ethylacetat Technologie von Sulzer Chemtech AG und Chemopetrol (Kolena et al., 1999)

Ethanol und Essigsäure im Überschuss werden durch einen Vorreaktor geleitet. Das Reaktionsgemisch aus dem Reaktor wird anschliessend im oberen Bereich der Reaktionszone der Reaktivdestillationskolonne, die mit Katapak-S gefüllt ist, zugeführt. Zusätzliches Ethanol wird unterhalb der Reaktionszone eingespeist, so dass Essigsäure und Ethanol im Gegenstrom zueinander durch die Reaktionszone geleitet

werden. Dem Sumpf der Kolonne wird ein kleiner Strom aus Essigsäure und Wasser entnommen und in einer Verdampfungsstufe getrennt. Am Kopf der Reaktivdestillationskolonne wird ein azeotropes Gemisch aus Ethylacetat, Ethanol und Wasser erhalten, das in einem Dekanter in eine wässrige und eine organische Phase getrennt wird. Die organische Phase, vorzugsweise ohne Ethanol, wird zu einem kleinen Teil als Rücklauf in die Reaktionskolonne geleitet, der grössere Teil wird in einer Destillationskolonne rein destilliert, so dass Ethylacetat als Sumpfprodukt erhalten wird. Die wässrige Phase wird in eine weitere Destillationskolonne geleitet, in der organische Bestandteile vom Prozesswasser abgetrennt werden.

Ähnlich verläuft die **Synthese von Butylacetat**. Hartig und Regner (1971) und Block und Hegner (1977) haben den Prozess mit homogener Reaktivdestillation ausführlich in der Literatur diskutiert. Versuche, die Reaktion in einer einzigen heterogen katalysierten Reaktivdestillationskolonne durchzuführen, sind grösstenteils fehlgeschlagen, da die Spezifikationen für reines Butylacetat aufgrund von Nebenreaktionen, die bei der Verwendung saurer Ionenaustauscher zur Veresterung von Butanol vermehrt auftreten, nicht eingehalten werden konnten. Die wichtigsten Nebenreaktionen sind die Dimerisierung von Butanol zu Dibutylether und die Butanol-Kondensation zu Buten-1.

Bessling et al. (1999) haben jedoch eine Verfahrensvariante beschrieben, die mit einer Reaktivdestillationskolonne und nur einer weiteren Destillationskolonne auskommt. Butylacetat wird in diesem Prozess in einem gasförmigen Seitenabzug oberhalb des Sumpfes der Reaktivdestillationskolonne rein gewonnen. Ohne einen Vorreaktor ist dies jedoch nur mit einer langen Reaktionszone möglich. Bessling et al. (1999) beschreiben in einem Ausführungsbeispiel eine Reaktionskolonne mit 7 m strukturierter Katalysatorpackung. Das Verfahren ist in Abbildung 2.2.-5 dargestellt.

In einer Kooperation zwischen der Sulzer Chemtech AG und Chemopetrol konnte gezeigt werden, dass eine solche Reaktivdestillationskolonne aufgrund der erwähnten Nebenreaktionsproblematik sehr schwer zu betreiben ist. In der erwähnten Kooperation wurde daher ein anderes Verfahren entwickelt, bei dem die Reaktionszone der Reaktivdestillationskolonne erheblich kürzer ist (Hanika et al., 1998; Lederer et al., 1999). Anders als im BASF-Verfahren kommt im Sulzer/Chemopetrol-Verfahren, das in Abbildung 2.2.-6 zu sehen ist, dem Vorreaktor eine entscheidende Rolle zu.

Durch die Verwendung eines Vorreaktors wird der Grossteil der Reaktion von Butanol und Essigsäure zu Butylacetat und Wasser bei moderaten Bedingungen (ca. 75 °C) durchgeführt. Das Reaktionsgemisch wird dann mit Gleichgewichtszusammen-

setzung oberhalb der Reaktionszone, die mit Katapak-S gefüllt ist, in die Reaktivdestillationskolonne eingespeist.

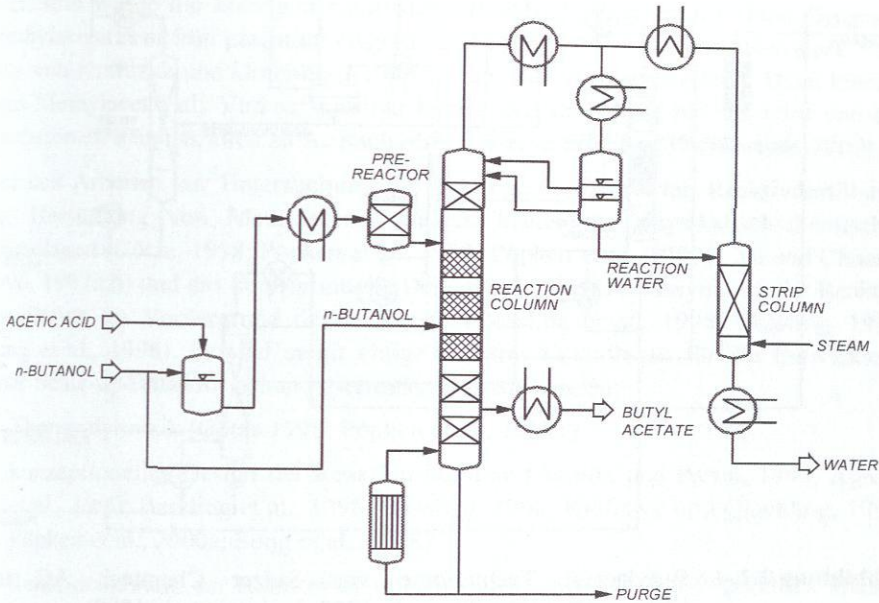


Abbildung 2.2.-5: Butylacetat-Verfahren der BASF AG (nach Bessling et al., 1999)

Die Reaktionszone kann auf diese Weise viel kürzer gehalten werden, so dass die Verweilzeit am Katalysator bei hohen Temperaturen stark verkürzt wird und Nebenreaktionen verhindert werden. Der Prozess benötigt zwar eine weitere Destillationskolonne zur Reindestillation von Butylacetat, jedoch fällt die Reaktionskolonne im Vergleich zum BASF-Prozess wesentlich kleiner aus.

Die dritte in Abbildung 2.2.-6 gezeigte Kolonne (ORGANIC COLUMN) dient der Abtrennung von Leichtsiedern und wird abhängig von der Feedzusammensetzung auch im BASF-Verfahren notwendig.

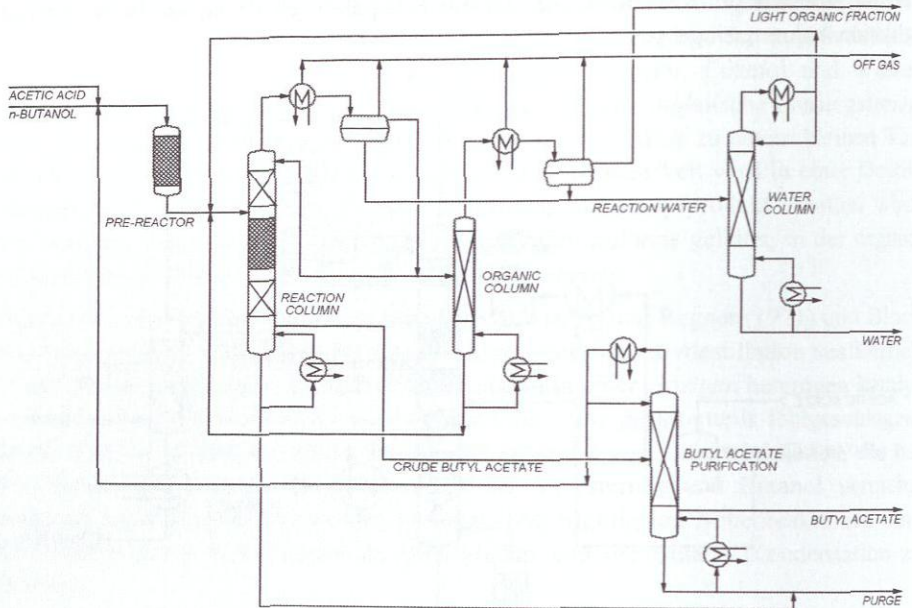


Abbildung 2.2.-6: Butylacetat Technologie von Sulzer Chemtech AG und Chemopetrol (Hanika et al., 1998; Lederer et al., 1999)

2.3. Modellreaktion: Synthese von Methylacetat

Die industrielle Synthese von Methylacetat wurde bereits in Kapitel 2.2. vorgestellt. In einer Gleichgewichtsreaktion wird **Methanol** mit **Essigsäure** zu **Methylacetat** und **Wasser** umgesetzt. Die Gleichgewichtskonstante beträgt bei 50 °C $K_x=5.8$ (Pöpken et al., 2000a).

Das System Methanol/Essigsäure/Methylacetat/Wasser ist in den letzten Jahren sowohl in der Industrie als auch an den Hochschulen weltweit intensiv als Testsystem für die Reaktivdestillation untersucht worden. Dies liegt daran, dass einerseits die Veresterung von Methanol mit Essigsäure eine Gleichgewichtsreaktion ist, bei der keine Nebenreaktionen auftreten. Andererseits ist das Reaktionssystem thermodynamisch anspruchsvoll. Es ist stark nicht-ideal, im nicht-reaktiven Fall treten zwei Leichtsiederazeotrope zwischen Methylacetat und Wasser und Methylacetat und Methanol auf, das Dreikomponentensystem Methylacetat/Methanol/Wasser weist

eine kleine Mischungslücke auf und Essigsäure neigt in der Gasphase zu Dimerisierung.

Weiterhin wurde die homogen katalysierte Reaktivdestillation zur Herstellung von Methylacetat sehr früh patentiert (Agreda und Partin, 1984) und die heterogene Variante von Krafczyk und Gmehling (1994) in der Literatur beschrieben. Dazu kommt, dass Methylacetat als Verkaufsprodukt keinen grossen Markt hat. Es wird von den Produzenten hauptsächlich zu Acetanhydrid weiterverarbeitet (Moritz et al., 2000).

Bei den Arbeiten zur Untersuchung der heterogen katalysierten Reaktivdestillation zur Herstellung von Methylacetat standen bisher die physikalisch-chemischen Grundlagen (Götze, 1998; Pöpken et al., 1999; Pöpken et al., 2000b; Xu und Chuang, 1996, 1997a,b) und das konzeptionelle Design bzw. die Prozesssynthese der Reaktivdestillation im Vordergrund des Interesses (Bessling et al., 1998; Bessling, 1998; Song et al., 1998). Es sind damit einige wichtige Grundlagen für die Entwicklung einer Scale-up Prozedur anhand dieses Systems vorhanden:

- Thermodynamik (Götze 1998; Pöpken et al., 2000b)
- konzeptionelles Design der Reaktionskolonne (Agreda und Partin, 1984; Agreda et al., 1990; Bessling et al., 1998; Bessling, 1998; Krafczyk und Gmehling, 1994; Pöpken et al., 2000a; Song et al., 1998)
- Reaktionskinetik im Rührkessel und in einem mit Katapak-S gefüllten Rieseltreaktor im Labormassstab (Götze 1998; Pöpken et al., 2000b)
- Reaktivdestillationsexperimente mit Katapak-S im Labormassstab (Krafczyk und Gmehling, 1994; Pöpken et al., 2000a)

2.4. Rückstandskurvenanalyse für das System der Methylacetat-herstellung

Zur Synthese von reaktiven Trennprozessen haben sich in den letzten Jahren verstärkt Methoden etabliert, die auf der Rückstandskurvenanalyse für reaktive Systeme basieren. Von Barbosa (1987) und Barbosa und Doherty (1988a,b,c) wurden diese Methoden ausführlich diskutiert. Neuere Arbeiten aus dem deutschsprachigen Raum lehnen sich an die Vorgehensweise von Barbosa und Doherty an (Bessling, 1998; Frey und Stichlmair, 1998; Götze, 1998; Stichlmair und Frey, 1998a,b). Die in den genannten Arbeiten entwickelte Methodik ist auf Gleichgewichtsreaktionen beschränkt. Durch Annahme chemischen Gleichgewichts reduziert sich der Freiheitsgrad des betrachteten Systems um die Anzahl der berücksichtigten Reaktionen,

üblicherweise um eins. Auf eine nähere Diskussion dieser gut dokumentierten Methoden wird hier verzichtet.

Mit Hilfe der DDBST (Dortmunder Datenbank Software & Separation Technology GmbH) wurde sowohl für den nicht-reaktiven als auch für den reaktiven Fall eine Rückstandskurvenanalyse für das betrachtete Reaktionssystem der Methylacetherstellung durchgeführt. In Abbildung 2.4.-1 ist das quaternäre System ohne Reaktion in der Form eines Tetraeders dargestellt (DDBST, 1999).

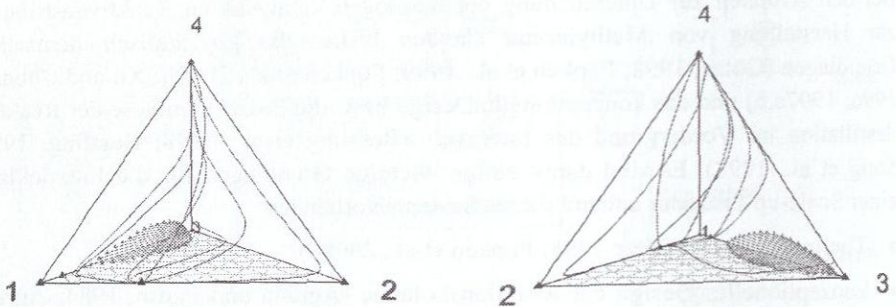


Abbildung 2.4.-1: Quaternäres Rückstandskurviendiagramm im System Methylacetat (1), Methanol (2), Wasser (3), Essigsäure (4) ohne Reaktion (verschiedene Ansichten, Δ - Δ Mischungslücke)

Im quaternären System treten Leichtsiederazeotrope in den Binärsystemen Methylacetat/Wasser und Methylacetat/Methanol auf. Das Azeotrop Methylacetat/Methanol ist der globale Leichtsieder im quaternären System, d.h. von ihm starten die Rückstandskurven. Die beiden Produkte Methylacetat und Wasser sind im quaternären System Sattelpunkte, d.h. sie stellen keinen Extremwert der Temperatur dar und sind somit weder Anfangs- noch Endpunkte von Rückstandslinien. Im konventionellen Verfahren ist es also nicht möglich, nach der Reaktion Methylacetat direkt rein zu gewinnen, da es im quaternären System keinen stabilen Knoten darstellt. Die im System vorhandene Mischungslücke ist schraffiert dargestellt.

Im reaktiven Fall ändert sich das Bild. Die Abbildung 2.4.-2 zeigt, dass unter der Annahme chemischen Gleichgewichts das Azeotrop Methylacetat/Wasser keine Bedeutung mehr hat. Bessling (1998) sowie Stichlmair und Frey (1998a,b) kommen zum gleichen Ergebnis.

Die Produkte Methylacetat und Wasser liegen auf der Gleichgewichtsfläche, die zwischen den Edukten und den Produkten aufgespannt wird. Sie sind also rein theoretisch mit einer Reaktivdestillation als Reinstoffe zu gewinnen. Aufgrund des

Minimumazeotrops Methylacetat/Methanol sind jedoch die Produkte nur Sättel, d.h. sie liegen nicht im Zerlegungsbereich einer Destillation und können somit mit einer Ein-Feed-Kolonne nicht rein gewonnen werden. Aus diesem Grund ist eine Gegenstromfahrweise der Edukte in der Reaktivdestillationskolonne notwendig, um die Produkte rein zu gewinnen.

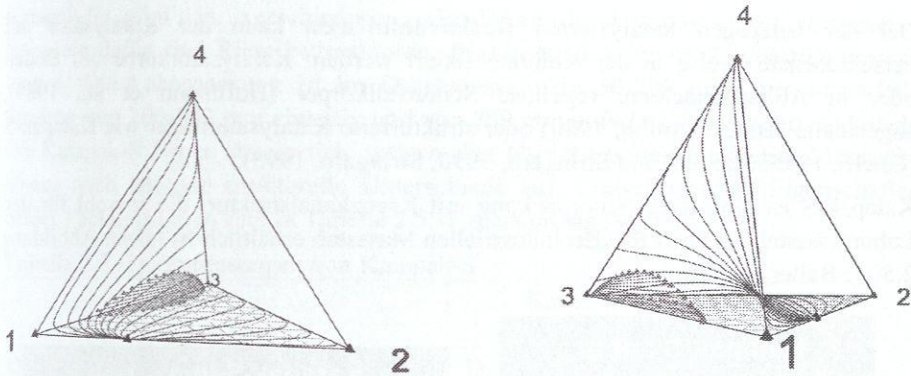


Abbildung 2.4.-2: Quaternäres Rückstandskurvendiagramm im System Methylacetat (1), Methanol (2), Wasser (3), Essigsäure (4) mit Reaktion (verschiedene Ansichten, Δ - Δ Mischungslücke)

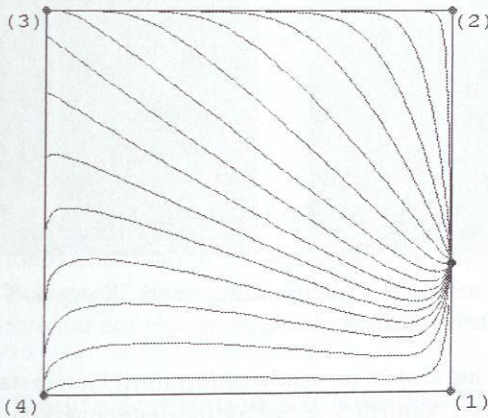


Abbildung 2.4.-3: Quaternäres Rückstandskurvendiagramm im System Methylacetat (1), Methanol (2), Wasser (3), Essigsäure (4) mit Reaktion in transformierten Koordinaten

In Abbildung 2.4.-3 ist ergänzend zur Abbildung 2.4.-2 die Projektion der Gleichgewichtsfläche in eine Ebene dargestellt. Die Koordinatentransformation wurde dabei nach Barbosa (1987) durchgeführt.

2.5. Reaktivdestillationspackung Katapak-S

Bei der heterogen katalysierten Reaktivdestillation kann der Katalysator auf verschiedenste Weise in der Kolonne fixiert werden: Katalysatorkörbe auf Böden oder in Ablaufschächten, regellose Schüttfüllkörper (Hoffmann et al., 1989), sogenannte "Bales" (Smith, 1980) oder strukturierte Katalysatorträger wie Katapak-S (Ghelfi, 1995; Sheldon und Stringaro, 1990; Stringaro, 1995).

Katapak-S ist eine Katalysatorpackung mit Kreuzkanalstruktur, die sowohl für den Labormassstab als auch für den industriellen Massstab erhältlich ist (siehe Abbildung 2.5.-1; Bailer, 1999).

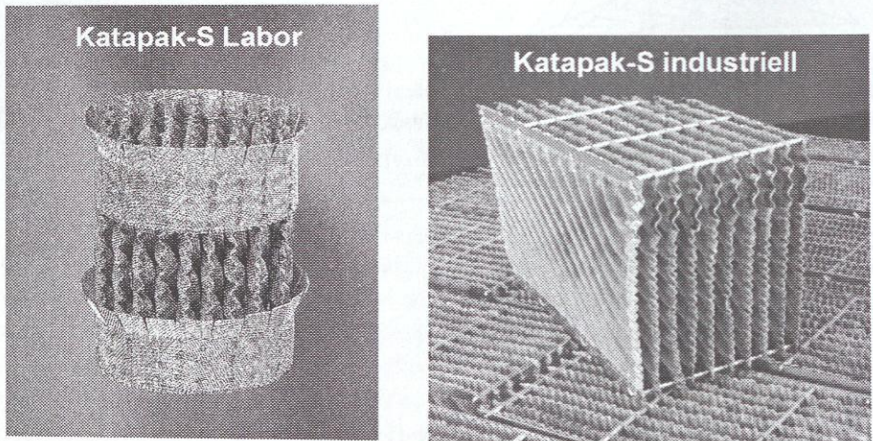


Abbildung 2.5.-1: Katapak-S Laborpackung und Katapak-S für kommerzielle Anwendungen

Die Packung besteht aus einzelnen, sandwichförmigen Gewebetaschen aus Maschen Draht, die durch Kragen, ähnlich wie bei Stoffaustauschpackungen, fixiert sind. Die Taschen, in denen der Katalysator immobilisiert ist, werden aus zwei Gewebelagen gebildet, die formtechnisch so gestaltet sind, dass sie Strömungskanäle mit definiertem Winkel und hydraulischem Durchmesser bilden. Die einzelnen Taschen sind in unterschiedlicher Orientierung angeordnet, so dass sich eine Kreuzkanalstruktur

ergibt (Stringaro et al., 1998). Durch diese Formgebung wird ein Element erhalten, das als Träger für schüttfähige Katalysatoren dient und das gleichzeitig die für Stoffaustauschpackungen übliche Struktur aufweist, somit also aufgrund der Stoffführung und der hohen spezifischen Oberfläche günstige Trenneigenschaften besitzt (Moritz et al., 1999b).

Katapak-S wird in verschiedenen Gas-Flüssig-Reaktionssystemen eingesetzt. Beispiele dafür sind Rieselbettreaktoren, Blasensäulen oder Reaktivdestillationskolonnen. Die Laborpackung ist im Durchmesser von 50-200 mm, die industrielle Struktur von 200-700 mm einteilig und von 700 mm aufwärts segmentiert erhältlich. Die Katapak-S Typen ähneln sich, weisen aber über die unterschiedlichen Masstäbe hinaus auch gewisse strukturelle Unterschiede auf. Einige wichtige Eigenschaften beider Packungstypen sind in Tabelle 2.5.-1 zusammengefasst:

Tabelle 2.5.-1: Abmessungen von Katapak-S

		Katapak-S Labor	Katapak-S 170.Y
Durchmesser [mm]	D	50 - 200	> 200
Höhe [mm]	L	100 - 200	210 - 290
Lagenhöhe [mm]		4	14.9
Plissierwinkel zur vertikalen Achse [°]		45	42.5
hydraulischer Durchmesser [mm]	d_h	6.4	22.5
spezifische Oberfläche [m^2/m^3]	a	270	85
Material		Quadratmaschengewebe	
Werkstoff		1.4401, 1.4539, Hastelloy etc.	
Maschenweite [mm]		0.5 mm	
Drahtstärke [mm]		0.25 mm	
Volumenanteil des Katalysators [Vol.%]	ϵ_{CB}	18 - 23	25 - 35

Der Scale-up einer Reaktivdestillation mit Katapak-S ist daher nicht nur eine Übertragung von einem kleinen auf einen grossen Durchmesser, sondern auch von einer bestimmten kleinen Struktur auf eine andere, lediglich ähnliche, grössere Struktur.

2.6. Scale-up der Reaktivdestillation mit Katapak-S

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Prozedur zum Scale-up der Reaktivdestillation mit Katapak-S entwickelt. Dazu wird zunächst auf einige Grundlagen des Scale-ups eingegangen, bevor die Methodik bei der Entwicklung der Scale-up Prozedur erläutert wird.

2.6.1. Scale-up mit dimensionslosen Kennzahlen

Die Beschreibung vieler natur- und ingenieurwissenschaftlicher Sachverhalte wird durch die Verwendung von dimensionslosen Kennzahlen stark vereinfacht. Dimensionslose Kennzahlen sind Potenzprodukte von physikalischen Grössen, die sich nicht in weitere dimensionslose Gruppen zerlegen lassen. Ein Beispiel für eine solche Kennzahl ist die zur Beschreibung von Fluidströmungen wichtige Reynoldszahl.

$$\text{Re} = \frac{w \cdot L}{\nu} \quad \text{Gl. 2.6.1.-1}$$

Dimensionslose Kennzahlen können unter anderem aus der Analyse von Modellgleichungen (algebraische Gleichungen, Differentialgleichungen), aus sogenannten Relevanzlisten oder auch intuitiv gewonnen werden. Durch Einführung dimensionsloser Kennzahlen lässt sich die Zahl der bei der Beschreibung eines bestimmten Sachverhalts verwendeten Variablen im allgemeinen erheblich reduzieren. Die Beschreibung vereinfacht sich. Ein umfassender Überblick über Kennzahlen und Ähnlichkeitsgesetze findet sich zum Beispiel bei Stichlmair (1990) und Zlokarnik (2000).

Mit Hilfe der Ähnlichkeitstheorie können bei Verwendung von dimensionslosen Kennzahlen Experimente in einem kleinen Massstab durchgeführt und auf einen grösseren Massstab übertragen werden. Dabei müssen jedoch *alle* Kennzahlen für beide Massstäbe gleich gross sein.

Diese klassische Vorgehensweise des Scale-ups ist bei der heterogen katalysierten Reaktivdestillation mit Katapak-S aufgrund der grossen Anzahl von Einflussgrössen aussichtslos, da es sich als unmöglich erweist, alle relevanten Kennzahlen beim Scale-up zu ermitteln und konstant zu halten.

Dimensionslose Kennzahlen werden daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur bei der Korrelation der Experimente zur Fluiddynamik eingesetzt.

2.6.2. Entwicklung einer Prozedur zum Scale-up der Reaktivdestillation mit Katapak-S

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine Prozedur zum Scale-up einer Reaktivdestillationskolonne mit Katapak-S am Beispiel der Herstellung von Methylacetat entwickelt. Die gewählte Strategie ist im folgenden aufgelistet. Die einzelnen Punkte dieser Strategie werden im Verlauf der vorliegenden Arbeit nacheinander abgearbeitet:

- Festlegung der Modellreaktion: Synthese von Methylacetat (siehe Kapitel 2.3.)

- Definition der relevanten Einflussgrößen (siehe Kapitel 2.6.3.)
- Experimentelle Untersuchung der Einflussgrößen unabhängig voneinander für zwei verschiedene Massstäbe (siehe Kapitel 3.)
- Experimentelle Untersuchung der Reaktivdestillation mit Katapak-S für die Modellreaktion in zwei verschiedenen Massstäben (siehe Kapitel 3.9.)
- Modellentwicklung zur Beschreibung der Einflussgrößen (siehe Kapitel 4.)
- Modellentwicklung zur Reaktivdestillation mit Katapak-S für die Modellreaktion in zwei verschiedenen Massstäben (siehe Kapitel 4.4)
- Simulation der Reaktivdestillation mit Katapak-S für die Modellreaktion in zwei verschiedenen Massstäben (siehe Kapitel 4.4.4.)
- Vergleich von Simulation und Experiment (siehe Kapitel 4.)
- Anwendung der Scale-up Prozedur bei der Verfahrensentwicklung (siehe Kapitel 5.)

Für die Entwicklung dieser Prozedur anhand der gewählten Modellreaktion ist der Aufwand erheblich grösser als für eine spätere Anwendung auf andere Reaktionen, da der Grossteil der hier durchzuführenden Arbeiten bei der späteren Anwendung nicht mehr notwendig ist.

2.6.3. Einflussgrößen beim Scale-up der Reaktivdestillation mit Katapak-S

In diesem Abschnitt sollen die Größen definiert und erläutert werden, die Einfluss auf die Reaktivdestillation mit Katapak-S haben. Erst wenn alle relevanten Einflussgrößen bekannt und untersucht sind, kann ein Scale-up erfolgreich durchgeführt werden. Die in Abbildung 2.6.3.-1 dargestellten Einflussgrößen werden im folgenden definiert.

Im Zentrum der Scale-up Prozedur steht ein Modell zur Simulation der Reaktivdestillation mit Katapak-S, das Spezifikationen wie z.B. Druck, Feedströme etc. erfordert. Weiterhin benötigt das Modell Stoffdaten, wie reaktionskinetische und thermodynamische Daten. Daneben wirken packungsspezifische Eigenschaften und fluiddynamische Einflussgrößen, wie z.B. Hold-up, Druckverlust, Trennleistung etc., auf das Modell ein.

Die Ergebnisse einer Simulation mit dem Modell sind Massenströme, die verbunden mit den fluiddynamischen Eigenschaften der jeweiligen Packung das Design der Kolonne festlegen. Über die Flüssigkeitsbelastung und das Strömungsregime wird der Querschnitt der Kolonne erhalten, über die Gasbelastung der Druckverlust und

über die Kombination von Trennleistung und Verweilzeit die Höhe der Reaktionszone bzw. der Kolonne.

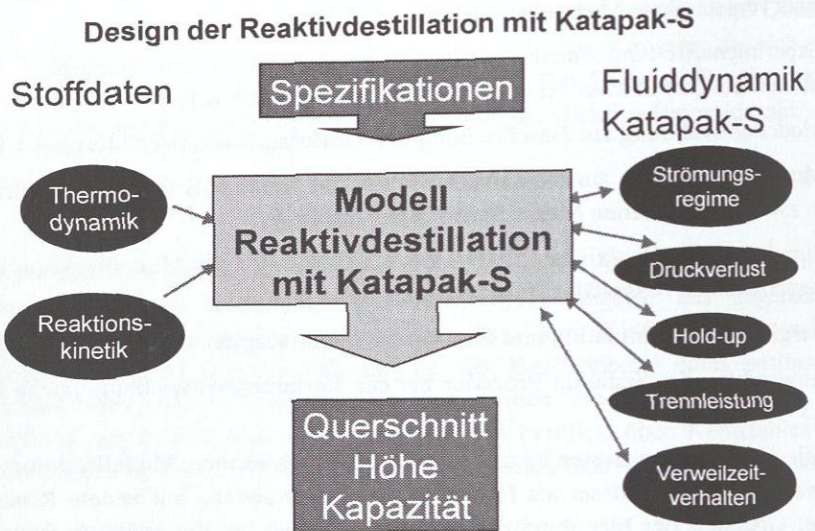


Abbildung 2.6.3.-1: Einflussgrößen beim Scale-up der Reaktivdestillation mit Katapak-S

Zur Entwicklung einer Scale-up Prozedur müssen alle Einflussgrößen für beide Massstäbe untersucht werden, d.h. die Reaktionskinetik, die Fluiddynamik und schliesslich die Reaktivdestillation.

Kinetik des reaktiven Systems

Die Kinetik einer Gleichgewichtsreaktion und insbesondere die Lage des chemischen Gleichgewichts beeinflusst die Reaktivdestillation in grossem Masse. So liegt zum Beispiel bei der Rückreaktion des ausgewählten Systems, der Hydrolyse von Methylacetat mit Wasser zu Methanol und Essigsäure, das chemische Gleichgewicht weit auf der Seite der Edukte. Ohne Reaktivdestillation sind bei dieser Reaktion hohe Umsätze nur mit einem hohen Überschuss eines Edukts möglich. In der Reaktivdestillation wird durch Abtrennen der Produkte die Reaktion ständig auf die Seite der Produkte verschoben, so dass diese Verfahrensvariante gegenüber der konventionellen grosse Vorteile birgt.

Die mit Ionenaustauscher heterogen katalysierte Reaktion von Methanol und Essigsäure zu Methylacetat und Wasser wurde ausführlich an der Universität Oldenburg untersucht. Aufbauend auf ersten kinetischen Messungen von Krafczyk und Gmehling (1994) befassten sich Götze (1998) und Pöpken et al. (1999) mit Untersuchungen der Reaktion im Rührkessel und in einem mit Katapak-S gefüllten Rieselbettreaktor. Dabei wurden Experimente zum chemischen Gleichgewicht und zur Mikrokinetik mit und ohne Zugabe von Lösungsmitteln für die Hin- und die Rückreaktion durchgeführt. An einem mit Katapak-S Laborpackungen gefüllten Rieselbettreaktor wurden makrokinetische Experimente für die Hin- und die Rückreaktion über einen weiten Temperaturbereich, insbesondere auch bei Siedebedingungen, durchgeführt. Dabei wurde auch die Katalysatorausnutzung innerhalb der Taschen von Katapak-S untersucht. Schliesslich wurde eine Methodik entwickelt, mit der eine im Rührkessel gemessene Reaktionskinetik auf einen mit Katapak-S gefüllten Rieselbettreaktor, der einer Reaktivdestillation sehr ähnlich ist, übertragen werden kann.

Aus den Arbeiten von Götze (1998) und Pöpken et al. (1999) wird hier die **Reaktionskinetik** der heterogen katalysierten Veresterung von Methanol und Essigsäure (siehe Anhang B.) sowie der **Faktor zur Übertragung der Rührkesselkinetik** auf einen **Rieselbettreaktor** (Labormassstab) übernommen.

Reaktionskinetische Experimente mit der industriellen Katapak-S wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt.

Thermodynamische Daten des reaktiven Systems

Zuverlässige Kenntnisse der **thermodynamischen Daten** des ausgewählten Stoffsystems sind unbedingt erforderlich. Das thermodynamische Verhalten bestimmt massgeblich den Aufbau einer Reaktivdestillationskolonne, die Lage der Feedstellen sowie die Betriebsbedingungen der Kolonne, die erforderlich sind, um die gewünschten Spezifikationen zu erreichen.

Die thermodynamischen Daten für das System Methanol/Essigsäure/Methylacetat/Wasser sind hinreichend aus der Literatur bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wird auf Daten aus der DDBST zurückgegriffen. Das thermodynamische Verhalten des Systems wird mit dem **UNIQUAC-Modell** beschrieben (siehe Anhang A.). Das nicht-ideale Verhalten der Gasphase wird mit der **chemischen Theorie** erfasst (Gmehling und Kolbe, 1992).

Packungsspezifische Eigenschaften von Katapak-S

In Kapitel 2.5. wurden die in dieser Arbeit untersuchten Katapak-S Typen hinsichtlich ihrer Geometrie und ihrer packungsspezifischen Eigenschaften charakterisiert. Katapak-S Laborpackungen unterscheiden sich von Packungen im industriellen Massstab in ihrer Struktur. Diese Tatsache hat einerseits einen wesentlichen Einfluss auf packungsspezifische Eigenschaften wie **Lagenhöhe**, **Plissierwinkel**, **spezifische Oberfläche**, **hydraulischer Durchmesser** und **Katalysatoranteil**. Andererseits werden auch die reaktionskinetischen und fluiddynamischen Eigenschaften durch die verschiedenen Strukturen beeinflusst.

Fluiddynamik von Katapak-S

Die Kenntnis der Fluiddynamik von Katapak-S ist der Schlüssel für die Nutzung von Resultaten aus Prozesssimulationen zur Auslegung von Reaktionskolonnen und damit ein wesentlicher Bestandteil der Methodik zur Massstabsübertragung von Reaktivdestillationskolonnen mit Katapak-S. Die Untersuchung der **Strömungsregimes** bei unterschiedlichen Flüssigkeitsbelastungen lässt Aussagen über relevante Betriebsbereiche einer Reaktionskolonne zu. Der **Hold-up** der jeweiligen Reaktivdestillationspackung gibt das für die Reaktion zur Verfügung stehende Reaktionsvolumen an. Eine weitere Einflussgrösse ist das **Verweilzeitverhalten** der jeweiligen Packung. Es gibt Auskunft über die Verweilzeit in der Packung, d.h. über die für die Reaktion zur Verfügung stehende Zeit, und über reaktionstechnisch relevante Betriebsbereiche der Packung.

Die **Trennleistung** ist eine weitere wichtige Kenngrösse einer Stoffaustauschpackung. Schliesslich gibt der **Druckverlust** in Abhängigkeit der Gas- und der Flüssigkeitsbelastung Auskunft über die **Kapazität** einer Packung für einen ausgewählten Betriebsbereich und darüber hinaus über die **Kapazitätsgrenzen**.

3. Experimente

Für die Entwicklung einer Prozedur zum Scale-up der Reaktivdestillation mit Katapak-S wurden Experimente zur Untersuchung sämtlicher im Kapitel 2.6.3. angegebenen Einflussgrößen in beiden Massstäben, Labor- und industriellem Massstab, durchgeführt. Diese Experimente dienen der Erforschung der jeweiligen Einflüsse sowie der Entwicklung der im Kapitel 4. skizzierten Modelle. Ausgehend von Modellversuchen zur Bestimmung der Grenzbelastung von Katapak-S (vgl. Kapitel 3.2.) wurden Experimente zur Fluidodynamik, zur Reaktionskinetik in einem mit Katapak-S gepackten Rieselbettreaktor und schliesslich zur Reaktivdestillation durchgeführt. Visualisierungsversuche an einer einzelnen Katapak-S Tasche zeigen ausserdem das Verweilzeit- und Verteilungsverhalten von Katapak-S und dienen gleichzeitig der Untersuchung der auftretenden Strömungsregimes.

3.1. Strömungsregimes in Katapak-S

Die Reaktivdestillation mit strukturierten Katalysatorpackungen wie Katapak-S kann gegenseitig wie eine übliche Destillation betrachtet werden. Der Dampf durchströmt die freien Kanäle der Struktur, wobei der Stoffaustausch mit der flüssigen Phase hauptsächlich an der Oberfläche der Packung stattfindet. Die Gasphase übt dabei auf die Flüssigphase im normalen Betriebsbereich nahezu keinen Einfluss aus (Moritz et al., 1999a,b).

Flüssigkeitsseitig ist eine Reaktionskolonne mit strukturierten Katalysatorpackungen einem Rieselbettreaktor ähnlich, bei dem das Katalysatorbett nicht als lose Füllkörperschüttung in einem Kolonnenrohr vorliegt, sondern in Gewebetaschen fixiert ist. Der Katalysator in den Kanälen dieser Taschen kann vereinfacht als rohrförmige Schüttung betrachtet werden, die mit einem Winkel α gegen die Vertikale geneigt ist. Abbildung 3.1.-1 zeigt die Prinzipskizze eines Längsschnitts durch einen Katalysatorkanal und eine daraus entwickelte Ersatzschaltung. Wird die Schüttung mit einer Flüssigkeit berieselt, so kann diese im stationären Fall folgende drei Strömungsregimes annehmen, die mit Erhöhung der Flüssigkeitsbelastung W_L (Gleichung 3.1.-1) durchlaufen werden:

Strömungsregime A: Flüssigkeitsbelastung unterhalb der Grenzbelastung, $W_L < W_L^*$

Strömungsregime A*: Flüssigkeitsbelastung gleich der Grenzbelastung, $W_L = W_L^*$

Strömungsregime B: Flüssigkeitsbelastung oberhalb der Grenzbelastung, $W_L > W_L'$
 Als Grenzbelastung sei diejenige Flüssigkeitsbelastung definiert, bei welcher der Leerraum der Schüttung vollständig mit fließender Flüssigkeit ausgefüllt ist.

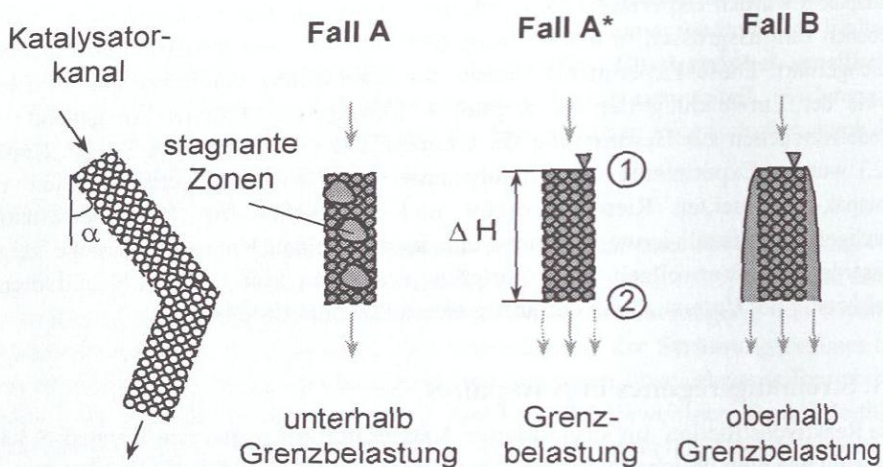


Abbildung 3.1.-1: Strömungsregimes in Katapak-S

Für die Flüssigkeitsbelastung W_L gilt:

$$W_L = \frac{\dot{V}_L}{A} \quad \text{Gl. 3.1.-1}$$

In Gleichung 3.1.-1 ist \dot{V}_L der Flüssigkeitsvolumenstrom und A die Querschnittsfläche der Kolonne.

Der Vollständigkeit halber wird schon hier darauf verwiesen, dass in der vorliegenden Arbeit auch teilweise ein anderer Bezugsquerschnitt gewählt wird.

$$w_L = \frac{\dot{V}_L}{A_{CB}} \quad \text{Gl. 3.1.-2}$$

Dabei ist A_{CB} die Querschnittsfläche der Katalysatorschüttung in der jeweiligen Packung. Das Verhältnis A_{CB}/A entspricht dem Lückengrad ε_{CB} der Schüttung.

Im folgenden werden die drei in Abbildung 3.1.-1 gezeigten Fälle kurz beschrieben.

Strömungsregime A: Flüssigkeitsbelastung unterhalb der Grenzbelastung, $W_L < W_L^*$

Liegt die Flüssigkeitsbelastung unterhalb der Grenzbelastung W_L^* , so sind die Katalysatorpartikel in den Gewebetaschen aufgrund des kleinen mittleren Korndurchmessers zwar üblicherweise vollständig mit Flüssigkeit benetzt, jedoch ist das Lückenvolumen des Katalysators nicht vollständig mit fließender Flüssigkeit ausgefüllt. Kapillareffekte ziehen die aufgegebene Flüssigkeit in die mit Katalysator gefüllten Gewebetaschen. Die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bestimmt dabei die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme. Die eingezogene Flüssigkeit verbleibt in den Taschen, bis sie am unteren Ende aufgrund der Schwerkraft austritt. Durch die vergleichsweise kleine Flüssigkeitsbelastung können stagnante Flüssigkeitszonen mit höherer Verweilzeit in der Struktur entstehen, die zu Nebenreaktionen führen können.

Mit steigender Flüssigkeitsbelastung nimmt die Relativgeschwindigkeit zwischen der Flüssigkeit und den Katalysatorpartikeln zu, was zu einem erhöhten flüssigkeitsseitigen Stofftransport führt. Da der Flüssigkeits-Hold-Up der Schüttung mit zunehmender Flüssigkeitsbelastung ansteigt, nimmt die Katalysatorkonzentration in der Schüttung, d.h. die Katalysatormasse pro Menge Reaktionsflüssigkeit ab.

Strömungsregime A*: Flüssigkeitsbelastung gleich der Grenzbelastung, $W_L = W_L^*$

Wenn die Flüssigkeitsbelastung denjenigen Wert erreicht hat, bei dem das gesamte Leervolumen der Schüttung mit fließender Flüssigkeit ausgefüllt ist, wird die Schüttung voll durchströmt. Die Oberflächenkraft zwischen der Flüssigkeit und dem Drahtgewebe hindert die Flüssigkeit am seitlichen Austritt. Der zugehörige Wert der Flüssigkeitsbelastung W_L^* wird hier als Grenzbelastung bezeichnet, da sich bei diesem Wert das Strömungsregime ändert. Der Wert ist jedoch keine Belastungsgrenze von Katapak-S. Im Bereich um die Grenzbelastung liegt vom reaktionstechnischen Gesichtspunkt aus gesehen der optimale Betriebsbereich der strukturierten Katalysatorpackung, denn hier wird der Katalysator in den Gewebetaschen voll ausgenutzt.

Strömungsregime B: Flüssigkeitsbelastung oberhalb der Grenzbelastung, $W_L > W_L^*$

Wird der Wert W_L^* überschritten, so ist der Leerraum der Schüttung vollständig mit Flüssigkeit gefüllt. Überschüssige Flüssigkeit fließt als Bypass-Strömung auf der Aussenseite der Gewebetasche. Der Volumenstrom, der durch die Schüttung fließt, ist der gleiche wie im Strömungsregime A*.

Da das Gewebe vollständig benetzt ist, spielen Kapillarkräfte keine Rolle mehr. Die Flüssigkeit kann aus dem Gewebe ungehindert austreten, sich mit dem Bypass-Strom vermischen und ebenso wieder in die Taschen eintreten.

Der Grenzwert der Flüssigkeitsbelastung W_L^* kann sowohl experimentell als auch rechnerisch ermittelt werden, wie im weiteren Verlauf erläutert wird.

3.2. Modellexperimente

Zur Ermittlung der Grenzbelastung W_L^* einer Katalysatorschüttung wurde das in Abbildung 3.1.-1 dargestellte Gedankenexperiment im Labor nachgestellt (Moritz et al., 1999b). Dazu ist ein am unteren Ende verschlossenes Rohr aus dem gleichen Drahtgewebe wie bei Katapak-S gefertigt worden. Dieses Geweberohr wurde zunächst mit einer Gleichkornschüttung aus Glaskugeln gefüllt und mit temperiertem Wasser berieselt, wobei die Flüssigkeitsbelastung nach vorherigem Fluten der Schüttung langsam gesteigert wurde. Weiterhin sind Experimente mit einer Mehrkornschüttung aus saurem Kationenaustauscherharz und mit n-Butanol durchgeführt worden. Der mittlere Lückengrad der jeweiligen Schüttung wurde experimentell bestimmt.

Mit diesem Aufbau war es möglich, die im Kapitel 3.1. beschriebenen Strömungsregimes, die mit zunehmender Flüssigkeitsbelastung der Schüttung durchlaufen werden, zu beobachten.

In Tabelle 3.2.-1 sind die Parameter aufgeführt, unter denen die Grenzbelastungen experimentell ermittelt wurden.

Tabelle 3.2.-1: Parameter für Modellexperimente

Druck	atmosphärisch
Durchmesser Rohr D [mm]	ca. 30
Durchmesser Glaskugeln d_p [mm]	1
Lückengrad Glaskugeln ϵ_p	0.362
mittlere Durchmesser Ionenaustauscher d_p [mm]	0.86
Lückengrad Ionenaustauscher ϵ_p	0.359

Die Ergebnisse der Modellexperimente zur Bestimmung der Grenzbelastung sind im Anhang C.1. dokumentiert. Sie werden im Kapitel 4.1. den Modellrechnungen gegenübergestellt.

3.3. Strömungsvisualisierung

Methoden der Visualisierung von Strömungen in Kreuzkanalstrukturen sind unter anderem am Institut für Chemische Verfahrenstechnik der Universität Stuttgart, Prof. G. Eigenberger, entwickelt worden. Dabei wurden zum einen Experimente mit Flüssigkeitsströmungen in Kreuzkanalstrukturen aus Kunststoff in einem Wasserkanal durchgeführt. Zur Visualisierung wurde Tinte als Tracer verwendet. Aufschluss über die Strömungsverhältnisse geben auch semi-quantitative Stoffübergangsmessungen. Die Methode besteht darin, dass ammoniakhaltige Luft über Löschpapier geleitet wird, das mit einer wässrigen Lösung aus Manganchlorid und Wasserstoffperoxid getränkt ist und in die zu untersuchende Struktur eingelegt wird. Durch eine chemische Reaktion wird Manganchlorid in Braunstein umgewandelt. Die Färbung (Helligkeit) des Löschpapiers lässt direkte Rückschlüsse auf die örtlich übergegangene Stoffmenge zu (Eigenberger et al., 1991; Gaiser und Kottke, 1989 und 1990; Gaiser, 1990).

Die drei verschiedenen Strömungsregimes A, A* und B im Rieselbetrieb von Katapak-S können sehr leicht mit Visualisierungsexperimenten aufgezeigt werden (Moritz und Hasse, 1999). Dazu wurde ein Prüfstand aufgebaut, in den eine einzelne Katapak-S Tasche im industriellen Massstab eingebracht wurde. Die Katapak-S Tasche war mit einer Gleichkornschüttung bestehend aus Glaskugeln mit einem mittleren Durchmesser von $d_p=1$ mm gefüllt. Zur Verteilung der Flüssigkeit wurde ein Grundloch-Verteiler verwendet. Abbildung 3.3.-1 zeigt eine Prinzipskizze des Prüfstandes.

Die Katapak-S Tasche wurde mit Wasser bei definierter Flüssigkeitsbelastung berieselt. Die Injektion von Tinte diente zur Visualisierung der Strömung. Ein Tracer-Impuls wurde an der oberen Seite der Tasche aufgegeben. Für die verschiedenen Strömungsregimes sind in den folgenden Abbildungen repräsentative Strömungsformen dargestellt.

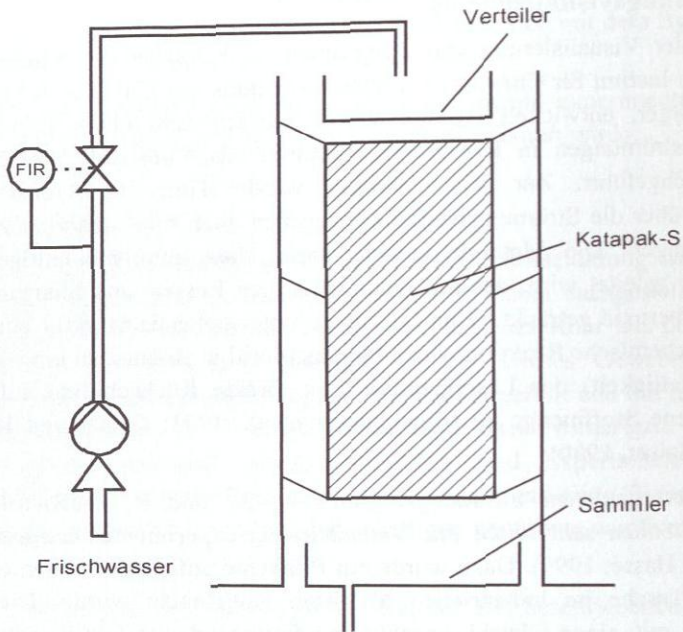


Abbildung 3.3.-1: Prüfstand Strömungsvisualisierung

Strömungsregime A:

In Abbildung 3.3.-2 ist mit drei Bildern, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach der Injektion aufgenommen wurden, die Strömungsform in Katapak-S im Strömungsregime A festgehalten.

Bei kleiner Flüssigkeitslast fließt die Flüssigkeit vollständig im Innern der Tasche. Das Gewebe sieht von aussen trocken aus, auch bei Berührung tritt keine Flüssigkeit aus diesem aus. Kapillareffekte ziehen die Flüssigkeit ins Innere der Schüttung. Sie wird dabei von der Tasche regelrecht aufgesogen, wie bei einem Schwamm. Die Flüssigkeit tritt am unteren Ende des Geweberohres aufgrund der Schwerkraft wieder aus. Durch die kleine Flüssigkeitslast bilden sich stagnante Zonen mit höherer Verweilzeit. Auf dem mittleren Foto in Abbildung 3.3.-2 ist ersichtlich, wie die Tinte in diesen stagnanten oder sogenannten Totzonen verbleibt. Die Strömungsform weicht deutlich von der einer Propfenströmung ab.

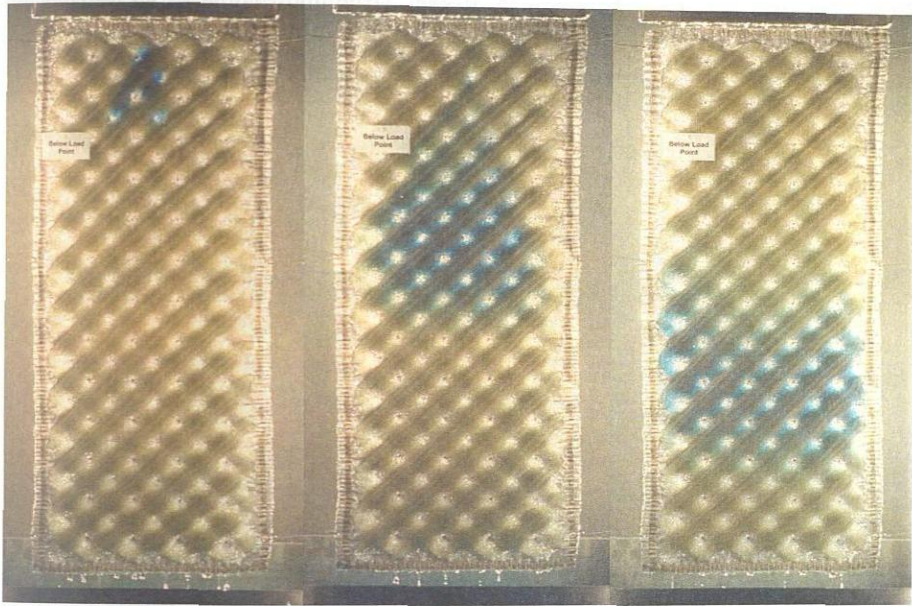


Abbildung 3.3.-2: Visualisierung von Strömungsregime A (Flüssigkeitsbelastung unterhalb der Grenzbelastung, $W_L < W_L^*$)

Strömungsregime A^{*}:

Bei einer Flüssigkeitsbelastung im Bereich der Grenzbelastung ist das gesamte Leervolumen der Schüttung mit fließender Flüssigkeit ausgefüllt. Die Flüssigkeit tritt gerade noch nicht aus dem Gewebe aus, sondern fließt im Innern der Tasche. Bei dieser Flüssigkeitsbelastung sieht die Tasche von aussen nass aus. Da die Struktur des Gewebes so gewählt ist, dass es selbst nicht benetzend ist, muss dieser Nasseffekt daher rühren, dass ein Flüssigkeitsfilm an der Katalysatorschüttung zwischen Gewebe und Katalysator oder sogar im Gewebe selbst herunterfließt und durch die Oberflächenspannung auf der Innenseite zurückgehalten wird. Wird das Gewebe berührt, so wird die Oberflächenkraft, welche die Flüssigkeit innerhalb der Tasche festhält, überwunden. Es tritt an dieser Stelle Flüssigkeit aus, die aber nach einer kurzen Strecke wieder eingesogen wird.

Auf dem rechten Foto in Abbildung 3.3.-3 ist ersichtlich, wie gut sich die Flüssigkeit über die gesamte Tasche ausbreitet. Es bildet sich eine pleilspitzenförmige

Strömungsform aus. Die Strömung in diesem Strömungsregime ist im wesentlichen eine Pfropfenströmung.

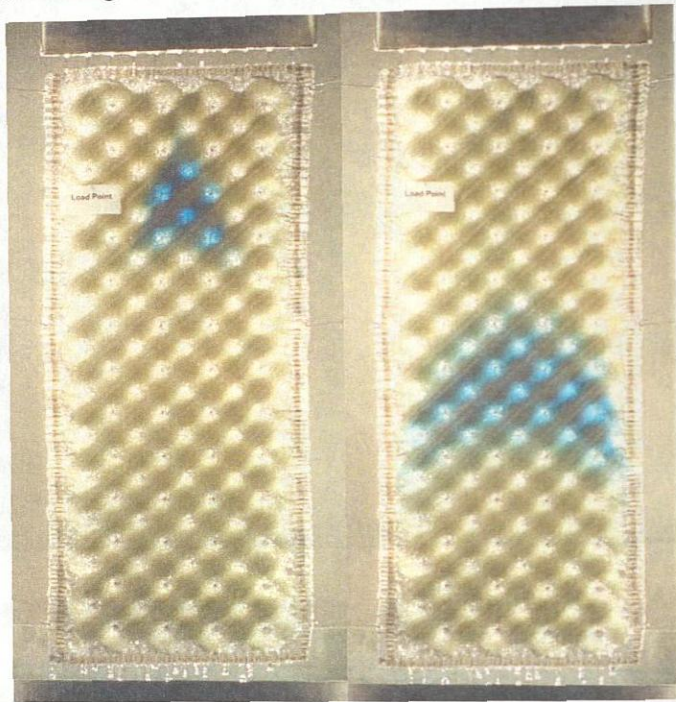


Abbildung 3.3.-3: Visualisierung von Strömungsregime A* (Flüssigkeitsbelastung im Bereich der Grenzbelastung W_L^*)

Strömungsregime B:

Abbildung 3.3.-4 zeigt, wie im Strömungsregime B oberhalb der Grenzbelastung sofort nach Injektion des Tracers eine Bypass-Strömung auf der Aussenseite des Gewebes sichtbar wird. Die Tinte, die in die Schüttung gespritzt wurde, tritt teilweise unmittelbar wieder nach aussen und fließt mit der Bypass-Strömung zum Rand der Tasche. Das rechte Bild in Abbildung 3.3.-4 zeigt, dass am unteren Teil der Tasche trotzdem eine gute Vermischung stattgefunden hat. Da sich auf dem Gewebe ein Flüssigkeitsfilm ausbildet, kommt es zu ungehindertem Austausch zwischen der Flüssigkeit im Film und der im Innern der Tasche.

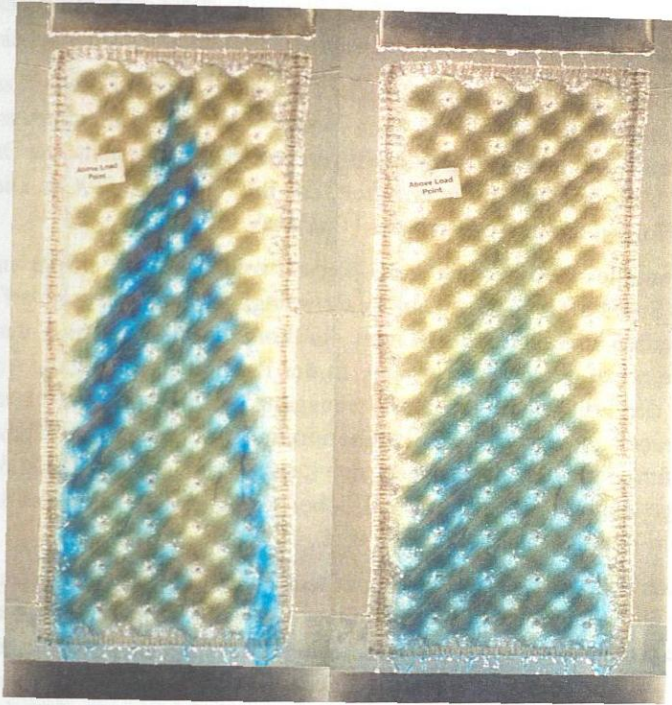


Abbildung 3.3.-4: Visualisierung von Strömungsregime B (Flüssigkeitsbelastung oberhalb der Grenzbelastung, $W_L > W_L^*$)

3.4. Fluiddynamik der Katapak-S Laborpackung

3.4.1. Kolonnenaufbau

Die Glaskolonne, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Untersuchung der Fluiddynamik von Katapak-S Laborpackungen verwendet wurde, besteht aus einem Kolonnenschuss (Durchmesser 70 mm, Höhe 1.500 mm), einem Kopfstück mit Flüssigkeitsverteiler, einem Sumpfstück mit Flüssigkeitssammler und zwei Flanschen, mit denen die drei Elemente miteinander verbunden sind (Moritz, 1996a).

Die Flüssigkeit wird mit einer Zahnradschleuse entweder im Kreislauf gefahren oder aus einem Vorlagegefäß zugeführt, wobei der Volumenstrom unter Verwendung eines Schwebekörperdurchflussmessgerätes gezielt eingestellt werden kann. Die

Flüssigkeit kann sowohl elektrisch als auch mit einem Thermostaten beheizt werden. Der Flüssigkeitsstand im Sumpf der Kolonne wird durch einen Überlauf eingestellt.

Die Luft wird im Gegenstrom zur Flüssigkeit gefahren, wobei Frischluft zum Einsatz kommt, die einer Druckluftleitung entnommen wird. Der Luftvolumenstrom wird ebenfalls mit einem Schwebekörperdurchflussmessgerät eingestellt. Der Druckverlust wird über ein U-Rohr-Manometer ermittelt, das mit Wasser gefüllt ist. Die Hold-Up-Messungen erfolgen durch Auslitern des Überlaufs.

Die experimentelle Bestimmung des Verweilzeitverhaltens erfolgt meist durch Zugabe eines Spurstoffes (Tracer) am Reaktoreingang. Dieser Tracer darf sich in den Stoffeigenschaften nicht wesentlich von der kontinuierlichen Phase unterscheiden, muss jedoch eindeutig nachweisbar sein. In der Praxis wird häufig die Änderung der Leitfähigkeit der Flüssigkeit am Reaktorausgang bei Verwendung einer Elektrolytlösung als Tracer gemessen. Die Eingabefunktion des Tracers hat häufig die Form einer Impulsfunktion, die idealerweise der Diracschen Impulsfunktion δ entspricht. Die stossartige Zugabe des Tracers soll dabei weniger als ein Prozent der mittleren Verweilzeit im Reaktor dauern (Baerns et al., 1992).

Zur Untersuchung des Verweilzeitverhaltens wird die Tracersubstanz in einen Schlauch am unteren Ende des Flüssigkeitsverteilers (1 Tropfstelle) mit einer Spritze injiziert. Die Tracersubstanz wird durch eine Leitfähigkeitsmessung unterhalb der Packung nachgewiesen. Dazu wird die Flüssigkeit in einem Trichter gesammelt, in dem eine Eintauchmesszelle fixiert ist. Das Leitfähigkeitsmessgerät ist über eine Messdatenerfassungskarte mit einem PC verbunden. Die Messdatenerfassung wird mit dem Softwarepaket TestPoint (TestPoint, 1996) gesteuert. Die Anlage wurde atmosphärisch offen und bei Umgebungstemperatur (ca. 25 °C) betrieben (Apparate-Liste im Anhang D.1.).

In die Kolonne waren 7 Elemente der Katapak-S Laborpackung um 90° versetzt zueinander eingebaut, womit sich eine effektive Packungshöhe von 1355 mm ergab. Die Packungen waren mit einer Gleichkornschüttung aus Glaskugeln gefüllt. Die geometrischen Daten sind in Tabelle 3.4.1.-1 zusammengestellt.

Tabelle 3.4.1.-1: Daten der Katapak-S Laborpackung

Durchmesser (ID) [mm]	D	70
Packungshöhe [mm]	H	193.5
Durchmesser Glaskugeln [mm]	d_p	1
Volumenanteil der Glaskugeln	ϵ_{CB}	0.21
Lückengrad der Packung	ϵ_K	0.43

Abbildung 3.4.1.-1 zeigt die Kolonne in einer Prinzipskizze.

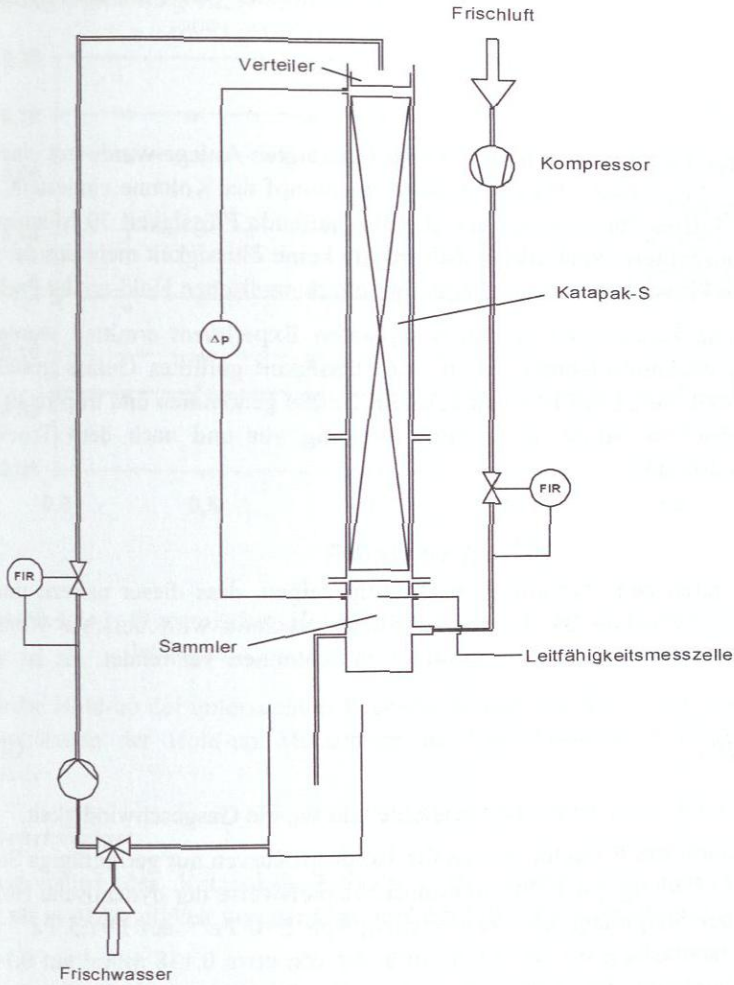


Abbildung 3.4.1.-1: Experimenteller Aufbau für die Hold-up-, Druckverlust- und Verweilzeitmessungen

3.4.2. Hold-up

Da der Hold-up von Katapak-S abhängig vom Stoffsystem ist, wurde er in dieser Arbeit sowohl für das Testsystem Wasser/Luft als auch für das organische Test-

system Isopar L (Exxon)/Luft ermittelt. Götze fand in seiner Dissertation ebenfalls eine Abhängigkeit vom Stoffsystem und bestimmte den Hold-up von Katapak-S Laborpackungen für Wasser und Methylacetat (Götze, 1998).

Messungen:

Bei Stationarität der in Abbildung 3.4.1.-1 gezeigten Anlage wurde mit einem Überlaufrohr ein konstanter Flüssigkeitsstand im Sumpf der Kolonne eingestellt, Flüssigkeits- und Luftzufuhr gestoppt und die überlaufende Flüssigkeit 30 Minuten gesammelt und ausgelitert. Nach dieser Zeit tropfte keine Flüssigkeit mehr aus der Packung heraus. Die Flüssigkeitsmenge entspricht dem dynamischen Hold-up der Packung.

Der statische Hold-up ist in einem separaten Experiment ermittelt worden. Dazu wurde ein Packungselement in ein mit Flüssigkeit gefülltes Gefäß gestellt. Nach geraumer Zeit wurde das Element aus dem Gefäß genommen und tropfte 30 Minuten ab. Der Hold-up wurde dann durch Wägung vor und nach dem Trocknen des Elementes ermittelt.

Resultate:

Die Messungen zum dynamischen Hold-up zeigen, dass dieser nahezu unabhängig von der Gasbelastung ist. In der Destillationstechnik wird üblicher Weise der F-Faktor als Mass für die Gasbelastung in Kolonnen verwendet. Er ist wie folgt definiert:

$$F = w_G \cdot \sqrt{\rho_G} \quad \text{Gl. 3.1.2.-1}$$

In Gleichung 3.1.2.-1 ist ρ_G die Gasdichte und w_G die Gasgeschwindigkeit.

Mit zunehmendem F-Faktor weisen die Hold-up-Kurven nur geringfügige Steigungen auf (vgl. Abbildung 3.4.2.-1). So nimmt beispielsweise der dynamische Hold-up der Packung bei Steigerung der Gasbelastung von $F=0 \text{ Pa}^{0.5}$ auf $F=1.5 \text{ Pa}^{0.5}$ bei einer Flüssigkeitsbelastung von $w_1=11 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ nur von etwa $0.138 \text{ m}^3/\text{m}^3$ auf $0.142 \text{ m}^3/\text{m}^3$ zu. Die Streuung der Messwerte ist in der Regel grösser als der Anstieg der Ausgleichsgeraden.

Der Einfluss der Gasbelastung auf den dynamischen Hold-up der Packung ist demnach vernachlässigbar. Die Ergebnisse der Untersuchungen zum dynamischen Hold-up von Katapak-S Laborpackungen sind im Anhang C.2. dokumentiert. Sie werden im Kapitel 4.2.1. mit Modellrechnungen verglichen. Dort findet sich auch

eine graphische Darstellung des dynamischen Hold-ups als Funktion der Flüssigkeitsbelastung (Abbildung 4.2.1.-1).

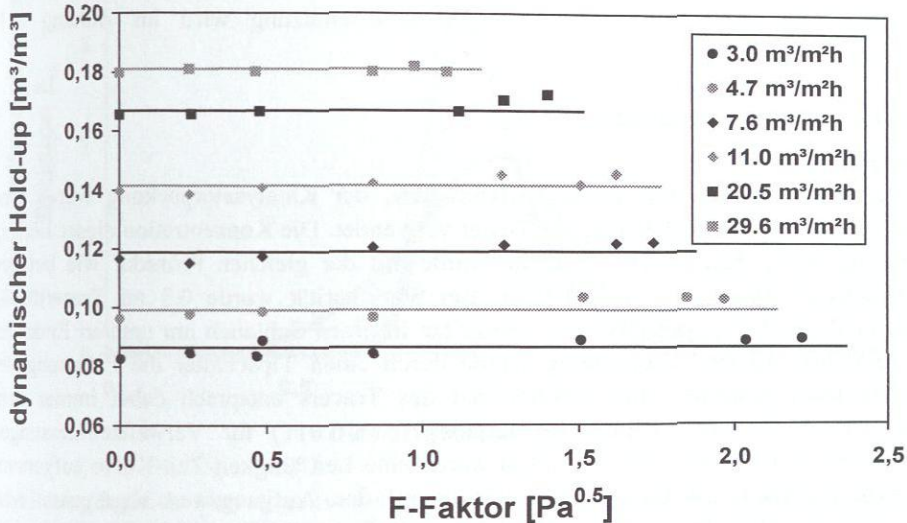


Abbildung 3.4.2.-1: Dynamischer Hold-up als Funktion der Gas- und Flüssigkeitsbelastung

Der statische Hold-up der untersuchten Packung beträgt 7.8 Vol.% für Wasser. Eine Fehlerabschätzung der Hold-up Messungen im Labormassstab befindet sich im Anhang E.1.

3.4.3. Druckverlust

Der Druckverlust der Katapak-S Laborpackung wurde mit dem Testsystem Wasser/Luft in Abhängigkeit von der Gas- und der Flüssigkeitsbelastung bestimmt.

Messung:

Zunächst wurde die Katalysatorpackung bei maximal erreichbarer Flüssigkeitsbelastung berieselt. Anschliessend wurde die Gaszufuhr gestartet und die Kolonne geflutet. Dadurch konnte gewährleistet werden, dass die Packung und die darin befindliche Glaskornschtüttung vollständig benetzt war und für alle Versuche die gleichen Ausgangsbedingungen vorherrschten. Dann wurde der Betriebspunkt der Kolonne eingestellt und bei Stationarität der Druckverlust ermittelt.

Resultate:

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Druckverlust von Katapak-S Laborpackungen sind im Anhang C.2. dokumentiert. Sie werden im Kapitel 4.2.2. Modellrechnungen gegenübergestellt. Eine Fehlerabschätzung wird im Anhang E.1. gegeben.

3.4.4. Verweilzeitverhalten**Messung:**

Zur Untersuchung des Verweilzeitverhaltens der Katalysatorpackung wurde eine konzentrierte Kochsalzlösung als Tracer verwendet. Die Konzentration dieser Lösung betrug 300 g NaCl/l. Die Kolonne wurde mit der gleichen Prozedur wie bei den Druckverlustmessungen angefahren. Bei Stationarität wurde 0.3 ml Tracerlösung schnell (ca. 0.2 s) mit einer Einwegspritze in einen Schlauch am unteren Ende des Verteilers injiziert. Gleichzeitig wurde durch einen Tipschalter die Erfassung der Messdaten gestartet. Die Injektionszeit des Tracers entsprach dabei immer dem Kriterium für den "Diracschen Impuls" ($\Delta t \leq 0.01 t$) für Verweilzeitmessungen (Baerns et al., 1992). Anschliessend wurde eine Leitfähigkeit-Zeit-Kurve aufgenommen. Nachdem die Leitfähigkeit wieder auf den Ausgangswert abgesunken war, wurde die Messung gestoppt. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden für jeden Betriebspunkt drei Messungen aufgenommen.

Nach Durchführung der Messungen an der Kolonne wurde die Anlage demontiert und das Verweilzeitverhalten der Messvorrichtung untersucht. Der "Diracsche Impuls" wurde durch diese nicht wesentlich verändert.

Zur Untersuchung des Einflusses der Gasbelastung auf das Verweilzeitverhalten wurden Stichversuche mit Luft im Gegenstrom durchgeführt. Der Hauptteil der Versuche fand jedoch ohne Gasbelastung statt.

Resultate:

Analog zum Hold-up zeigte sich, dass die Gasbelastung keinen signifikanten Einfluss auf das Verweilzeitverhalten der Katapak-S Laborpackung hat, solange sie nicht im Bereich des Flutens betrieben wird. Daher wird im folgenden nur der Einfluss der Flüssigkeitsbelastung betrachtet.

Die im Kapitel 3.1. diskutierten Strömungsregimes A, A* und B haben auf das Verweilzeitverhalten von Katapak-S einen grossen Einfluss. Abbildung 3.4.4.-1 gibt den Verlauf der Verweilzeitverteilungsfunktion am Kolonnenausgang für drei repräsentative Flüssigkeitsbelastungen in dimensionsloser Form wieder.

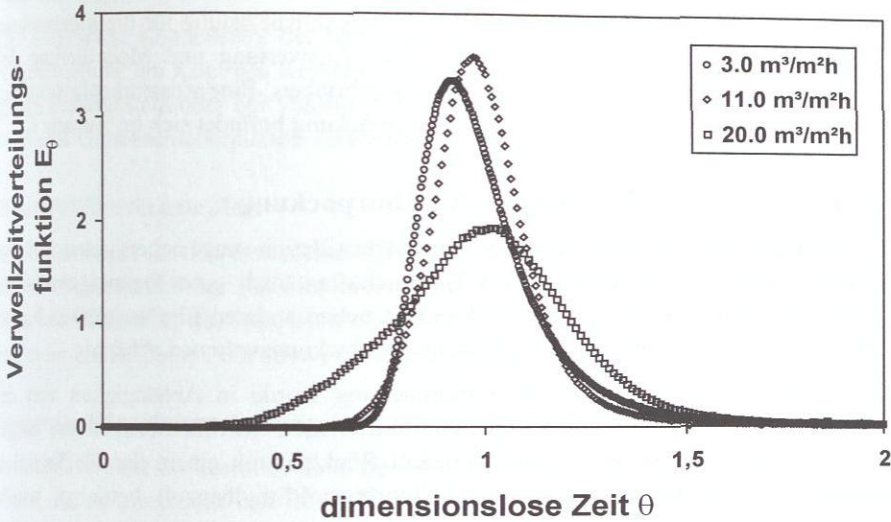


Abbildung 3.4.4.-1: Verweilzeitverteilung bei verschiedenen Flüssigkeitsbelastungen. Die Grenzbelastung liegt bei etwa $W_L^* = 9 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$.

Bei sehr kleinen Flüssigkeitsbelastungen, weit unterhalb der Grenzbelastung, ist die Verweilzeitverteilung vergleichsweise eng, jedoch weist sie ein langes Tailing auf, welches daraus resultiert, dass die Packung bei sehr kleinen Flüssigkeitsbelastungen im Strömungsregime A nicht vollständig mit fließender Flüssigkeit ausgefüllt ist. In den Bereichen schlechten Flüssigkeitsaustauschs (stagnante Zonen) wird Tracersubstanz zurückgehalten und nur langsam ausgespült ($W_L = 3 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ in Abbildung 3.4.4.-1).

Bei einer Flüssigkeitsbelastung in der Nähe der Grenzbelastung (Strömungsregime A^{*}) ist die Kurve ebenfalls recht eng und fast symmetrisch ($W_L = 11 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ in Abbildung 3.4.4.-1). Das Tailing der Verteilungsfunktion wird kleiner, da bei dieser Belastung die Katalysatoraschen komplett mit fließender Flüssigkeit ausgefüllt sind.

Bei hohen Flüssigkeitsbelastungen wird erkennbar, dass die Verteilung sehr breit und asymmetrisch verläuft ($W_L = 20 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ in Abbildung 3.4.4.-1). Die Asymmetrie rührt von einem starken Anstieg der Verteilungsfunktion auf der Seite kurzer Verweilzeiten her. Dies ist dadurch zu erklären, dass bei hohen Flüssigkeitsbelastungen im Strömungsregime B eine Bypass-Strömung auf der Aussenseite der Packung auftritt. Durch den Bypass wird die Kurve verbreitert, die Varianz steigt.

Im Kapitel 3.6.4. wird die Varianz, die ein Ausdruck für die Breite der Verweilzeitverteilungen ist, in Abhängigkeit von der Flüssigkeitsbelastung für die untersuchten Katapak-S Typen gemeinsam diskutiert. Die Auswertung und Modellierung des Verweilzeitverhaltens ist in Kapitel 4.2.3. beschrieben. Eine Zusammenfassung der Verweilzeitversuche mit der Katapak-S Laborpackung befindet sich im Anhang C.2.

3.5. Trennleistung der Katapak-S Laborpackung

Eine Packung für den Einsatz in der Reaktivdestillation muss neben guten fluidodynamischen und reaktionstechnischen Eigenschaften auch gute Trenneigenschaften besitzen. Die Trennleistung einer Packung ist neben anderen Einflussgrößen hauptsächlich von der geometrischen Oberfläche pro Packungsvolumen abhängig.

Die Trennleistung der Katapak-S Laborpackung wurde in Abhängigkeit von der Gasbelastung und dem Druck in einer kontinuierlichen Rektifikationskolonne ausgemessen, die für diesen Zweck unter totalem Rücklauf mit einem der für Trennleistungsversuche üblichen Testsysteme (Chlorbenzol/Ethylbenzol) betrieben wurde (Gerking, 1996).

Kolonnenmantel/Packung:

Die Kolonne hat einen inneren Durchmesser von 70 mm und besteht aus drei mantelbeheizten Kolonnenschüssen, die mit insgesamt 23 Packungselementen (siehe Tabelle 3.5.1.-1) gefüllt waren.

Tabelle 3.5.1.-1: Daten der Katapak-S Laborelemente für Trennleistungstests

Durchmesser (ID) [mm]	D	70
Packungshöhe [mm]	H	200
Füllung		Quarzsand
mittlerer Durchmesser der Schüttung [mm]	d_p	0.7
Volumenanteil der Schüttung	ϵ_{CB}	0.21

Die Packungselemente wurden um 90° versetzt zueinander in die Kolonne eingebaut. Bei der Kolonne handelt es sich um eine Mehrzweckanlage, bei der die Kolonnenschüsse mit Zwischenstücken untereinander verbunden sind, die normalerweise zum Speisen der Kolonne bzw. zum Sammeln und Wiederverteilen von Flüssigkeit benötigt werden. Aus diesem Grund konnte die Kolonne nicht durchgängig gepackt werden. Die Flüssigkeit wurde also in der Mitte der Kolonne gesammelt und wiederverteilt (Apparateliste im Anhang D.2.).

Kondensator:

Der aufgesetzte Kondensator der Kolonne wird mit Kühlwasser betrieben. Über eine Vakuumleitung am Kopf des Kondensators wird bei Umgebungsdruck der Druckausgleich sichergestellt oder bei Vakuumbetrieb die Kolonne evakuiert. Zum Evakuieren wird eine Öldrehschieberpumpe verwendet.

Blase/Fallfilmverdampfer:

Die Kolonne ist für den diskontinuierlichen Betrieb mit einer Blase ausgerüstet, auf der die Schüsse und der Fallfilmverdampfer befestigt sind. Der Fallfilmverdampfer wird mit Öl beheizt, das wiederum elektrisch erhitzt wird. Der Kolonnensumpf wird mit einer Kreiselpumpe über den Fallfilmverdampfer umgewälzt.

Steuerung/Messdatenerfassung:

Im Schaltschrank der Kolonne sind die für die Versuche benötigten Regler für Kopfdruck, Kühlwasserstrom und Mantelheizung sowie ein Hybriddrucker untergebracht sind. Verschiedene Gasbelastungen in der Kolonne werden über die Wärmezufuhr im Fallfilmverdampfer gesteuert. Zur Druckmessung werden zwei U-Rohr-Manometer verwendet, die mit Dibutylphthalat gefüllt sind. Die Messwertaufzeichnung erfolgt sowohl mit einem Hybriddrucker als auch mit einem PC.

3.5.1. Messung und Resultate

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zur Bestimmung der Trennleistung der Katapak-S Laborpackung eine Messreihe bei Umgebungsdruck erstellt. Zusätzlich liegen Ergebnisse einer weiteren Messreihe bei niedrigerem Druck vor, die hier nur qualitativ diskutiert werden. Es wurden insgesamt 35 Betriebszustände angefahren. Die Reihenfolge des Anfahrens der Betriebspunkte wurde nach dem Zufallsprinzip gewählt, um systematische Messfehler auszuschließen. Bei Stationarität der Anlage wurden die Messdaten erfasst, Proben vom Kopf und Sumpf der Kolonne genommen und gaschromatographisch untersucht.

Die Auswertung der Trennleistung erfolgte mit dem Sulzer-internen Programm PADAT auf Grundlage der Fenske-Gleichung, die für den vorliegenden Anwendungsfall hinreichend genaue Ergebnisse liefert (Kessler, 1997). Die für die Auswertung verwendeten Gleichungen sind im Anhang F. dokumentiert. Eine Zusammenfassung der Trennleistungsversuche mit Katapak-S Laborpackungen befindet sich im Anhang C.3., eine Fehlerabschätzung im Anhang E.2.

Die Ergebnisse der Trennleistungsversuche mit der Katapak-S Laborpackung und Katapak-S 170.Y werden im Kapitel 3.7.2. gemeinsam diskutiert.

3.6. Fluiddynamik der industriellen Katapak-S

3.6.1. Kolonnenaufbau

Die Kolonne zur Untersuchung der fluiddynamischen Packungseigenschaften von Katapak-S 170.Y hat einen Innendurchmesser von 250 mm und besteht aus einem 1 m Glasschuss, einem 2.5 m Stahlschuss, der bei Bedarf an den Glasschuss geflanscht werden kann, einem mehrstufigen Flüssigkeitsverteiler, einem Sumpfstück mit Flüssigkeitssammler und einem Vorlagebehälter. Die Kolonne hat prinzipiell den gleichen Aufbau wie die in Abbildung 3.4.1.-1 dargestellte Kolonne zur Untersuchung der Fluidodynamik der Katapak-S Laborpackung (Apparateliste im Anhang D.3.).

Die Flüssigkeit wird mit einer Kreiselpumpe im Kreislauf gefahren, wobei der Volumenstrom durch ein Schwebekörperdurchflussmessgerät eingestellt wird. Der Flüssigkeitsstand im Sumpf der Kolonne wird durch einen Überlauf sichergestellt. Weiterhin ist es möglich, die Anlage entweder mit Frischwasser oder mit entmineralisiertem Wasser zu betreiben.

Die Luft wird im Gegenstrom zur Flüssigkeit gefahren, wobei ein Ventilator zum Einsatz kommt. Der Luftvolumenstrom wird durch ein Ventil eingestellt und durch ein Pitotrohr, das an einem Mikromanometer angeschlossen ist, gemessen. Die Anlage kann gasseitig sowohl offen als auch im Kreislauf betrieben werden.

Der Druckverlust wird über ein U-Rohr-Manometer ermittelt, das mit Dibutylphthalat gefüllt ist. Die Hold-up-Messungen erfolgen wiederum durch Auslitern.

Der Tracer zur Untersuchung der Verweilzeit wird mit einer Spritze in ein zentrales Rohr des Flüssigkeitsverters injiziert und durch Leitfähigkeitsmessung unterhalb der Packung nachgewiesen. Die Leitfähigkeitsmesszelle ist in einem Trichter unterhalb des Packungsbetts zentriert. Das Leitfähigkeitsmessgerät ist über eine Messdatenerfassungskarte mit einem PC verbunden. Die Messdatenerfassung wird wiederum mit dem Softwarepaket TestPoint gesteuert.

In die Kolonne wurden 11 Elemente Katapak-S 170.Y eingebaut, womit sich eine effektive Packungshöhe von 3.13 m ergab. Die Daten der Packung sind in Tabelle 3.6.1.-1 aufgelistet.

Tabelle 3.6.1.-1: Daten der Katapak-S 170.Y Elemente für die fluiddynamischen Tests

Durchmesser (ID) [mm]	D	250
Packungshöhe [mm]	H	290
Durchmesser Glaskugeln [mm]	d_p	1
Volumenanteil der Glaskugeln	ϵ_{CB}	0.28
Lückengrad der Packung	ϵ_K	0.48

Die Experimente zur Untersuchung des fluiddynamischen Verhaltens von Katapak-S 170.Y wurden analog zu den Experimenten mit der Katapak-S Laborpackung (vgl. Kapitel 3.4.) durchgeführt (vgl. Moritz, 1998).

3.6.2. Hold-up

Die Messungen zum dynamischen Hold-up zeigen, dass dieser wie auch für die Laborpackung nahezu unabhängig von der Gasbelastung ist. Mit zunehmendem F-Faktor weisen die Hold-up-Kurven nur geringfügige Steigungen (vgl. Abbildung 3.4.2.-1) auf. Daher wird an dieser Stelle auf eine graphische Darstellung verzichtet. Der statische Hold-up von Katapak-S 170.Y beträgt 2.1 Vol.%.

Die Ergebnisse der Experimente zum dynamischen Hold-up von Katapak-S 170.Y sind im Anhang C.4. dokumentiert. Sie werden im Kapitel 4.2.1. mit Modellrechnungen verglichen. Eine Fehlerabschätzung befindet sich im Anhang E.3.

3.6.3. Druckverlust

Die Resultate der Druckverlustversuche mit Katapak-S 170.Y sind im Anhang C.4. dokumentiert. Sie werden im Kapitel 4.2.2. Modellrechnungen gegenübergestellt. Eine Fehlerabschätzung wird im Anhang E.3. gegeben.

Aus den Druckverlust-Diagrammen (vgl. Abbildungen 4.2.2.-3 bis -5) kann ein Belastungsdiagramm, das sogenannte Wallis-Diagramm, abgeleitet werden. Darin werden die Wurzeln der Belastungsfaktoren c_g und c_l gegeneinander aufgetragen. Daraus können bei vorgegebener Gas- oder Flüssigkeitsbelastung die entsprechende maximale Flüssigkeits- bzw. Gasbelastung ermittelt werden. Die Belastungsfaktoren werden wie folgt berechnet:

$$c_l = w_L \cdot \left(\frac{\rho_L}{\rho_L - \rho_G} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Gl.3.6.3.-1

$$c_G = w_G \cdot \left(\frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Gl.3.6.3.-2

Das Belastungsdiagramm der verwendeten Katapak-S Typen ist in Abbildung 3.6.3.-1 dargestellt.

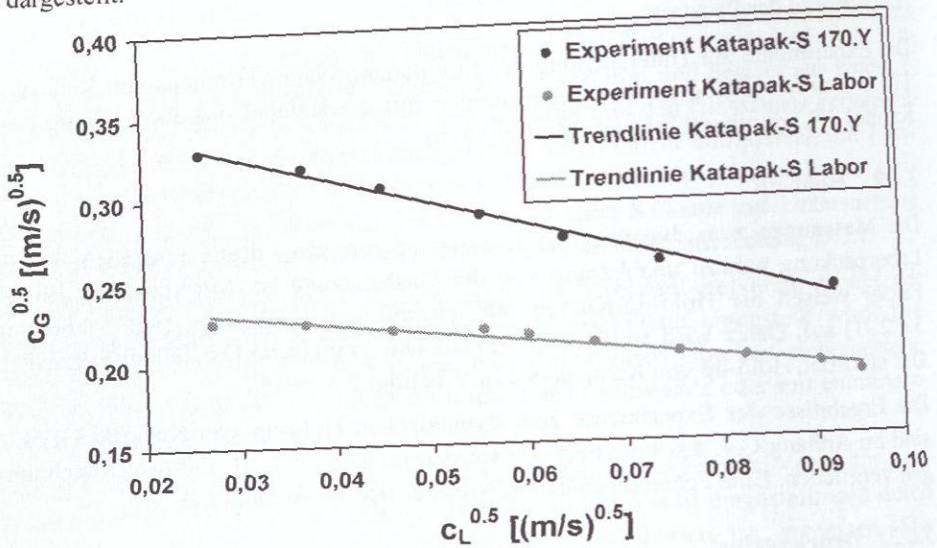


Abbildung 3.6.3.-1: Wallis-Diagramm Katapak-S: Vergleich Labor- und industrielle Packung

Der Druckverlust der Laborpackung ist aufgrund der dichteren Struktur erwartungsgemäss deutlich höher als bei der industriellen Packung, der Graph für die Laborpackung liegt daher im Wallis-Diagramm bedeutend tiefer.

3.6.4. Verweilzeitverhalten

Katapak-S 170.Y zeigt ein ähnliches Verweilzeitverhalten wie die Laborpackung. Die Verweilzeit ist ebenfalls unabhängig von der Gasbelastung, solange sich der Betriebspunkt nicht im Flutbereich der Packung befindet. Eine Gegenüberstellung von Verweilzeitverteilungen bei drei unterschiedlichen Flüssigkeitsbelastungen für Katapak-S 170.Y wird im Kapitel 4.2.3. zusammen mit Ergebnissen von Modellrechnungen diskutiert. Eine Zusammenfassung der Verweilzeitversuche mit Katapak-S 170.Y befindet sich im Anhang G.2.

Abbildung 3.6.4.-1 gibt den Verlauf der dimensionslosen Varianz σ_0 als Funktion der Flüssigkeitsbelastung für beide Katapak-S Typen wieder.

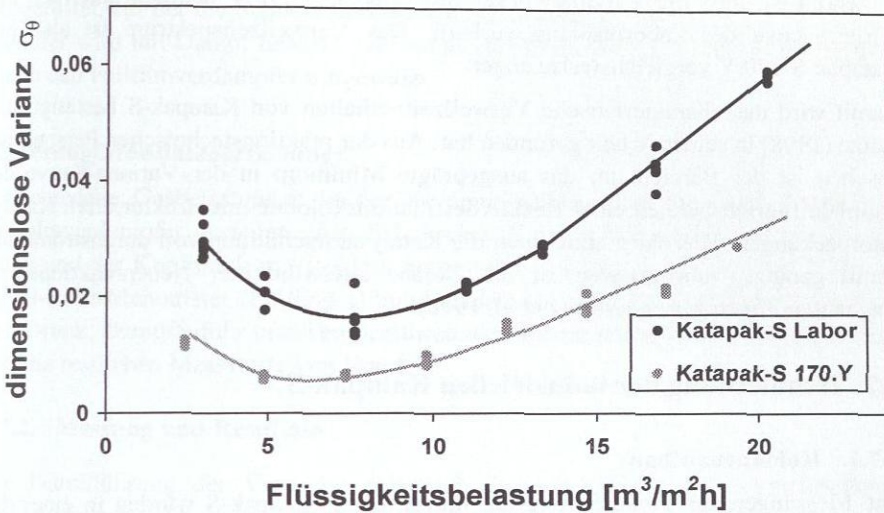


Abbildung 3.6.4.-1: Dimensionslose Varianz als Funktion der Flüssigkeitsbelastung

Für die Laborpackung sind hier eindeutig drei Bereiche zu erkennen, die mit steigender Flüssigkeitsbelastung durchlaufen werden. Im Strömungsregime A ($W_L < 5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$) sinkt die Varianz mit zunehmender Flüssigkeitsbelastung zunächst ab. Es gibt in der Packung stagnante Zonen, in denen der Flüssigkeitsaustausch nur unzureichend stattfindet. Mit zunehmender Flüssigkeitsbelastung wird der Einfluss dieser Zonen geringer, die Varianz sinkt. Ein zweiter Bereich ist bei Flüssigkeitsbelastungen von $W_L = 5-11 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ (Strömungsregime A*) zu sehen, in dem die dimensionslose Varianz niedrige Werte aufweist und kaum von der Flüssigkeitsbelastung abhängt. Die Flüssigkeit durchströmt dabei gleichmässig die Schüttung innerhalb der Gewebetaschen und wird ständig ausgetauscht. Aus der Konstanz der Varianz kann geschlossen werden, dass in diesem Betriebsbereich keine stagnanten Zonen mehr in der Packung vorhanden sind.

Im Strömungsregime B steigt die Varianz mit zunehmender Flüssigkeitsbelastung stark an. Die Flüssigkeit strömt nun nicht mehr ausschliesslich im Innern der Gewebetaschen, sondern ein mit der Flüssigkeitsbelastung steigender Anteil fliesst als Bypass-Strom schneller an der Aussenseite der Gewebetaschen nach unten. Dieser Anteil führt zur Zunahme der Varianz.

Für Katapak-S 170.Y ergibt sich ein ähnliches Bild: Ein Abfall der Varianz unterhalb der Grenzbelastung ($7 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$) und ein Anstieg oberhalb der Grenzbelastung. Zu bemerken ist, dass die Varianz-Kurve von Katapak-S 170.Y deutlich unterhalb der Varianz-Kurve der Laborpackung verläuft. Das Verweilzeitspektrum ist also bei Katapak-S 170.Y vergleichsweise enger.

Damit wird das charakteristische Verweilzeitverhalten von Katapak-S bestätigt, das Götze (1998) in seiner Arbeit gefunden hat. Aus der reaktionstechnischen Perspektive gesehen ist der Bereich um das ausgeprägte Minimum in der Varianz-Kurve der optimale Betriebsbereich einer Reaktivdestillationskolonne mit strukturierten Katalysatorpackungen. Hier wird zum einen die Katalysatorschüttung voll durchströmt und damit genutzt, zum anderen ist die Gefahr unerwünschter Nebenreaktionen in stagnanten Zonen gering (Moritz et al. 1998).

3.7. Trennleistung der industriellen Katapak-S

3.7.1. Kolonnenaufbau

Die Messungen zur Trennleistung der industriellen Katapak-S wurden in einer diskontinuierlichen Destillationskolonne mit einem Innendurchmesser von 250 mm bei totalem Rücklauf mit dem schon zur Untersuchung der Laborpackung verwendeten Testsystem durchgeführt (Apparateliste im Anhang D.4.). Die Kolonne besteht aus drei Schüssen (maximale Packungshöhe ca. 6.5 m), Kondensator, Notkühler und Fallfilmverdampfer. Zur Flüssigkeitsverteilung wird ein mehrstufiger Verteiler mit einer Verteildichte von 330 m^{-2} verwendet. Der Flüssigkeitssammler unterhalb der Packungszone ist in der Einbauhöhe variabel, so dass die Packungshöhe frei wählbar ist.

In die Kolonne wurden 11 Elemente Katapak-S 170.Y um 90° versetzt zueinander eingebaut, womit sich eine effektive Packungshöhe von 3.12 m ergab. Es wurden dieselben Packungselemente verwendet, wie bei den fluiddynamischen Untersuchungen (vgl. Moritz, 1996b).

Kondensator:

Der aufgesetzte Kondensator der Kolonne wird mit Kühlwasser betrieben. Dem Kondensator ist ein Notkühler aufgesetzt, an dem ein Vakuumsystem angeschlossen ist. Für den Vakuumbetrieb stehen eine Wasserringpumpe für mittleres Vakuum und eine Drehschiebervakuumpumpe für tiefes Vakuum zur Verfügung.

Blase/Fallfilmverdampfer:

Wie für den diskontinuierlichen Betrieb üblich, ist die Kolonne mit einer Blase ausgerüstet, auf der die Schüsse und der Fallfilmverdampfer stehen. Der Fallfilmverdampfer wird mit Dampf beheizt. Der Inhalt der Blase wird mit einer Kreiselpumpe durch den Fallfilmverdampfer umgewälzt.

Steuerung/Messdatenerfassung:

Verschiedene Gasbelastungen in der Kolonne werden über die Wärmezufuhr im Fallfilmverdampfer gesteuert. Am Schaltschrank der Kolonne werden die Heizleistung und der Kopfdruck mit Reglern eingestellt. Zur Druckmessung wurde sowohl ein U-Rohr-Manometer (Füllung Dibutylphtalat) als auch Druckaufnehmer verwendet. Druck, Dampfungabe und Temperaturen werden mit einem Schreiber aufgezeichnet, die restlichen Messwerte von Hand.

3.7.2. Messung und Resultate

Die Durchführung der Versuche entsprach der im Kapitel 3.5.2. beschriebenen Vorgehensweise. Es wurden Betriebspunkte von ca. $F=0.5 \text{ Pa}^{0.5}$ bis zum Fluten der Kolonne aufgenommen, wobei die Reihenfolge des Anfahrens der Betriebspunkte wieder nach dem Zufallsprinzip gewählt wurde. Eine Zusammenfassung der Trennleistungsmessungen befindet sich im Anhang C.3. und C.5., eine Fehlerabschätzung für die Messwerte im Anhang E.2. und E.4.

Die Abbildungen 3.7.2.-1 und -2 zeigen als Resultate die Trennleistung und den Druckverlust bei atmosphärischem Druck in Abhängigkeit von der Gasbelastung.

Wie schon im Kapitel 3.5.1. erwähnt, werden hier zusammen mit den Ergebnissen der Messungen an der industriellen Packung auch die Ergebnisse der Messungen an der Laborpackung diskutiert.

Da die Gasbelastung in einer Kolonne bei Betrieb unter totalem Rücklauf direkt mit der Flüssigkeitsbelastung gekoppelt ist, können in die Abbildungen die berechneten Grenzbelastungen für das Testsystem Chlorbenzol/Ethylbenzol eingezeichnet werden. Sie betragen für die Laborpackung $11 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ (entspricht $F=1.5 \text{ Pa}^{0.5}$) und für Katapak-S 170.Y $17 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ (entspricht $F=2.0 \text{ Pa}^{0.5}$).

Abbildung 3.7.2.-1 zeigt den signifikanten Einfluss des Strömungsregimes auf die Trenneigenschaften von Katapak-S. Die Trennleistung der Laborpackung ist bis zu $F=1.5 \text{ Pa}^{0.5}$ (Grenzbelastung W_L^*) nahezu konstant. Oberhalb der Grenzbelastung steigt sie schnell an. Die Bypass-Strömung, die oberhalb der Grenzbelastung auftritt,

erzeugt einen Film auf der Oberfläche der Packung. Dadurch wird der Stofftransport zwischen Gas- und Flüssigphase erhöht.

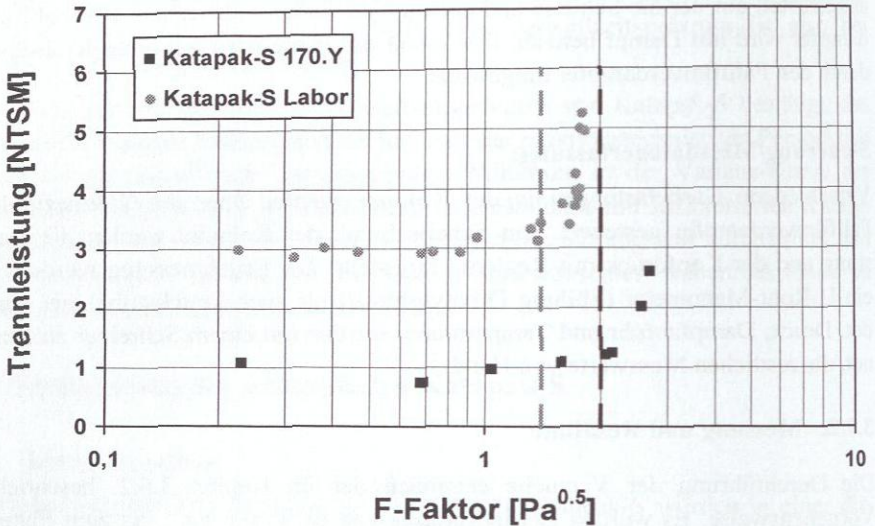


Abbildung 3.7.2.-1: Trennleistung von Katapak-S in Abhängigkeit von der Gasbelastung (gestrichelt: Grenzbelastung W_1^*)

Bei Umgebungsdruck wurde ein maximaler stabiler F-Faktor von $F=1.83 \text{ Pa}^{0.5}$ bei einem Druckabfall von $\Delta p=14.9 \text{ mbar/m}$ gemessen. Das Fluten der Packung beginnt ab $F=1.9 \text{ Pa}^{0.5}$. Katapak-S 170.Y zeigt tendenziell den gleichen Verlauf der Trennleistung wie die Laborpackung. Sie liegt im mittleren Belastungsbereich bei etwa $\text{NTSM}=1$. Bei Umgebungsdruck konnte ein maximaler stabiler F-Faktor von $F=2.7 \text{ Pa}^{0.5}$ bei einem Druckabfall von 12.4 mbar/m gemessen werden.

Die Ergebnisse der zweiten, hier nicht näher diskutierten Messreihe bei erniedrigtem Druck, zeigt den charakteristischen Anstieg der Trennleistung bei höherer Gasbelastung als bei Umgebungsdruck, da hier die Gasdichte erheblich kleiner ist. Der Verlauf der Trennleistungs- und Druckverlustkurven unterscheidet sich von dem in den Abbildungen 3.7.2.-1 und -2 dargestellten nicht wesentlich, so dass der besseren Übersicht halber auf die Darstellung dieser Werte verzichtet wird.

Werden die Ergebnisse der Trennleistungsexperimente der Katapak-S Laborpackung mit denjenigen der Katapak-S 170.Y verglichen, so kann festgestellt werden, dass die

Trennleistung von Katapak-S in etwa proportional zur spezifischen Oberfläche der Packung ist (Tabelle 3.7.2.-1).

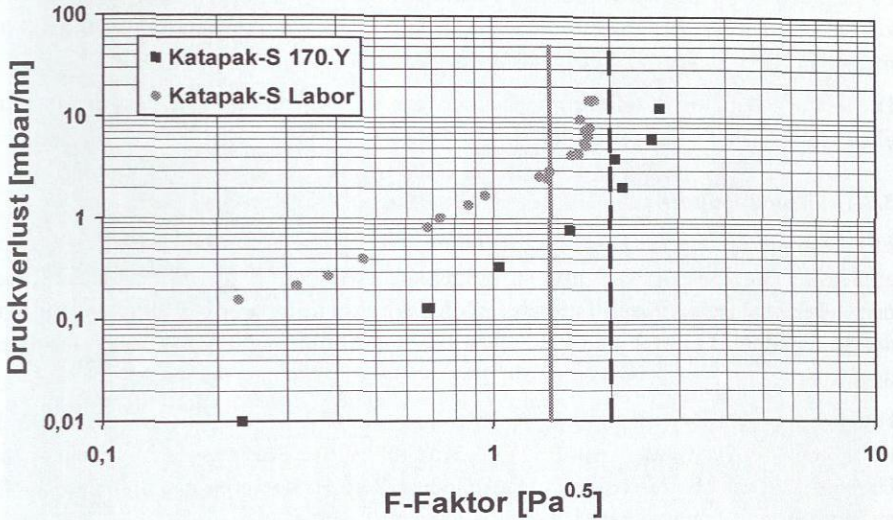


Abbildung 3.7.2.-2: Druckverlust von Katapak-S in Abhängigkeit von der Gasbelastung (gestrichelt: Grenzbelastung W_L^*)

Tabelle 3.7.2.-1: Trennleistung von Katapak-S im Vergleich

Packung	spezifische Oberfläche [m ² /m ³]	mittlere Trennleistung NTSM	spez. Oberfläche / Trennleistung NTSM
Katapak-S Labor	270	3	90
Katapak-S 170.Y	85	1	85

3.8. Reaktionskinetische Experimente mit Katapak-S

Aus den Arbeiten zur Untersuchung der Makrokinetik der heterogen katalysierten Veresterung von Methanol und Essigsäure mit der Katapak-S Laborpackung (Götze, 1998, Pöpkén et al., 1999) ist bekannt, dass eine im Rührreaktor vermessene Reaktionskinetik nicht ohne weiteres auf einen mit Katapak-S gefüllten Rohrreaktor übertragen werden kann. In den genannten Arbeiten wurden Experimente mit einem solchen Rohrreaktor für den Labormassstab mit Katapak-S durchgeführt. Dabei wurde der Rohrreaktor nicht voll durchströmt, sondern wie bei einer Reaktivdestilla-

tionskolonne als Rieselbettreaktor betrieben. Die Rührkesselkinetik wurde mit dem Verweilzeitverhalten der Katapak-S Laborpackung verknüpft und mit kinetischen Experimenten im Rieselbettreaktor verglichen. Dabei wurde gezeigt, dass die Rührkesselkinetik mit einem konstanten Faktor korrigiert werden musste, um die Experimente im Rieselbettreaktor beschreiben zu können (näheres, siehe Kapitel 4.3.).

Diese Vorgehensweise wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf den industriellen Katapak-S Typ angewendet.

3.8.1. Kolonnenaufbau

Für die Experimente zur Reaktivdestillation wurde eine kontinuierliche Destillationsanlage im Durchmesser 220 mm so umgebaut, dass damit sowohl kinetische Rieselbett- als auch Reaktivdestillationsversuche durchgeführt werden konnten. Ein Foto der Kolonne wird in Abbildung 3.8.1.-1 gezeigt. Abbildung 3.8.1.-2 zeigt eine Skizze der Anlage.

Hier wird gleich der vollständige Aufbau beschrieben, wie er für die Reaktivdestillationsversuche verwendet wurde (vgl. Kapitel 3.9.). Für die reaktionskinetischen Untersuchungen blieben bestimmte Anlagenteile (z.B. Kondensator und Verdampfer) ausser Betrieb (Apparateliste im Anhang D.5.).

Kolonnenmantel/Packung:

Die Kolonne besteht aus 7 mantelbeheizten Kolonnenschüssen, die im Verstärkungs- und im Abtriebsteil mit Sulzer Mellapak 250.Y und im Reaktionsteil mit Katapak-S gepackt waren (siehe Tabelle 3.8.1.-1).

Tabelle 3.8.1.-1: Daten der Katapak-S-Elemente für kinetische Rieselbett- und Reaktivdestillationsversuche

Durchmesser (ID) [mm]	D	220
Packungshöhe [mm]	H	290
Füllung		Amberlyst CSP 2
mittlerer Durchmesser der Schüttung [mm]	d_p	0.83
Trockenmasse der Schüttung [kg]	m_{kat}	3.8
Schüttdichte [kg/m^3]	ρ_{CB}	740
Volumenanteil der Schüttung	ϵ_{CB}	0.25

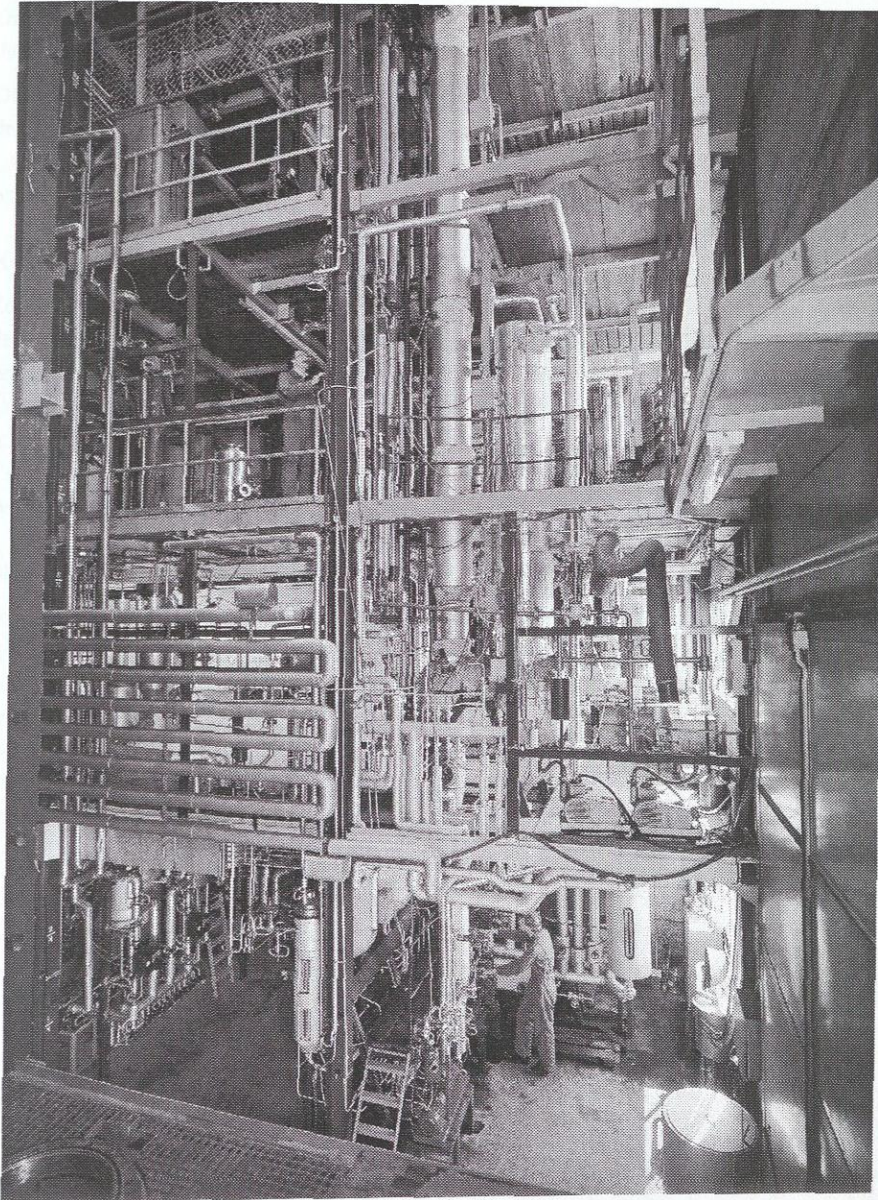


Abbildung 3.8.1.-1: Reaktivdestillationskolonne für den semi-industriellen Massstab

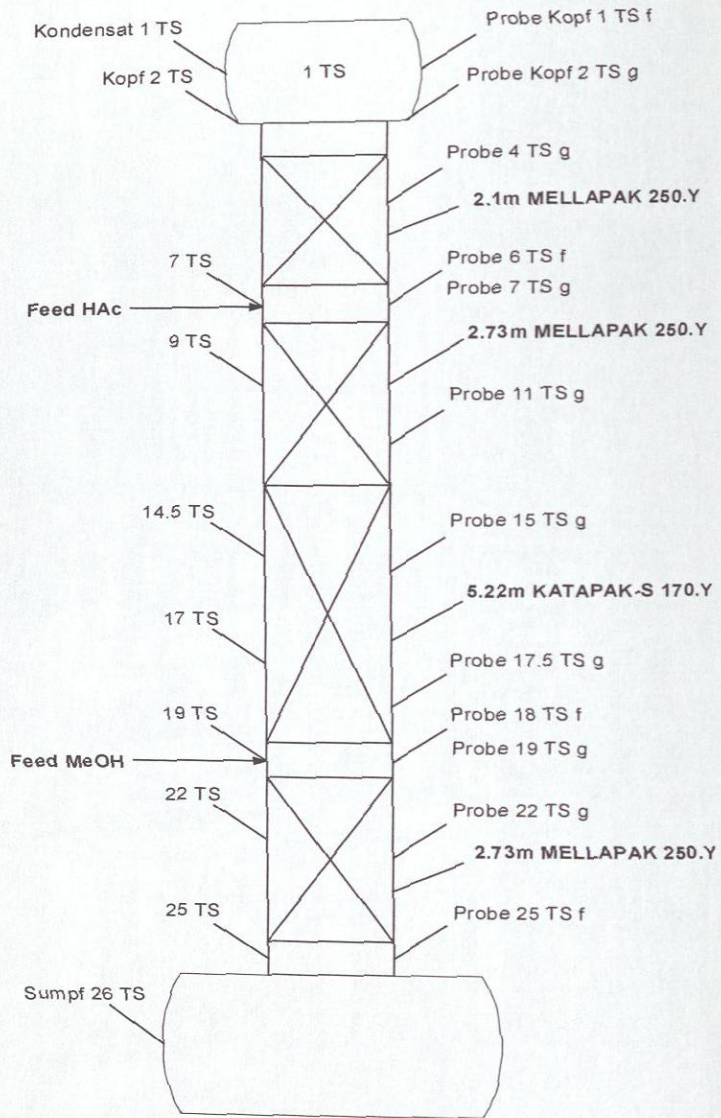


Abbildung 3.8.1.-2: Aufbau der Kolonne für kinetische Rieselfett- und Reaktivdestillationsversuche (f: flüssig, g: gasförmig)

Die Kolonne wurde mit zwei Feedstellen betrieben, wobei der in Abbildung 3.8.1.-2 dargestellte Aufbau verwendet wurde.

Die angegebenen Werte, z.B. 4TS (vierte theoretische Trennstufe), geben die Lage der Probeentnahme- bzw. Temperaturmessstelle an, wobei zur Kennzeichnung der Lage die Zahl zu erwartender theoretischer Trennstufen zwischen Kopfkondensator und Probeentnahmestelle verwendet wurde.

Kondensator:

Zum Kondensieren der Brüden wird ein aufgesetzter Spiralkondensator verwendet, der wahlweise mit Kühlwasser oder Kühlsole betrieben werden kann. Eine Kühlfalle verhindert das Austreten von nicht kondensierten Dämpfen. Der Druckausgleich wird über das Vakuumsystem der Kolonne sichergestellt, das bei den unter atmosphärischem Druck durchgeführten Experimenten gegen die Umgebung offen ist. Das Vakuumsystem wurde lediglich zur Überprüfung der Dichtheit der Kolonne verwendet.

Blase/Fallfilmverdampfer:

Die Kolonne ist mit einem Fallfilmverdampfer und für diskontinuierliche Experimente mit einer Blase (ca. 450 l) ausgerüstet. Der Sumpfinhalt wird mit einer mehrstufigen Pumpe, die ebenfalls dem Sumpfaustrag dient, über den Fallfilmverdampfer umgewälzt. Der Fallfilmverdampfer wird mit Öl beheizt, das wiederum elektrisch erhitzt wird.

Steuerung/Messdatenerfassung:

Die Destillationsanlage ist mit einem Steuerschrank ausgerüstet, in dem sämtliche für den Betrieb der Anlage notwendigen Schalter und Regler untergebracht sind. Die Zuläufe und der Destillatstrom sind geregelt und werden über Massendurchfluss nach dem Coriolis-Prinzip erfasst. Der Sumpfstrom ist über den Füllstand des Sumpfes geregelt und wird ebenfalls mit einem Massendurchflussmessgerät (Coriolis) erfasst. Die Regelung der Ströme erfolgt über mit Druckluft betriebene Regelventile. Die Temperaturen der Zulaufströme werden mit elektrischen Feedvorwärmern geregelt. Der Kühlwasserstrom wird mit einem Volumenstromzähler ermittelt. Die Kolonne wird adiabatisch betrieben, d.h. die Mantelheizungen der Kolonnenschüsse werden so geregelt, dass kein Wärmeverlust über den Kolonnenmantel auftritt. Zur Druckmessung werden Druckaufnehmer verwendet. Die Messwerterfassung erfolgt sowohl mit einem Hybriddrucker als auch mit einem PC. Auf dem Hybriddrucker werden

sämtliche Temperaturen der Kolonne mitgeschrieben, die Massenströme, der Druck und der Druckverlust auf separaten Schreibern.

Probeentnahme/Temperaturmessung:

Entlang der Kolonne waren acht Stutzen für die Entnahme von Gasproben und fünf Stutzen für die Entnahme von Flüssigkeitsproben angebracht. Folgende Temperaturen wurden erfasst:

Verdampfer: Öl Ein-/Austritt, Produkt Ein-/Austritt, Öl Feedvorwärmer,
Kondensator: Wasser Ein-/Austritt,
Kolonne: Kondensat, Kopf, Sumpf und sieben weitere Temperaturen
Feed: zwei Feedstellen

Sämtliche Temperaturen werden mit PT100 Widerstandsthermometern erfasst.

3.8.2. Messung und Resultate

Die reaktionskinetischen Experimente wurden sowohl im kontinuierlichen als auch im diskontinuierlichen Betrieb durchgeführt. Dabei wurde die Kolonne als Rieselbettreaktor respektive als Kreislaufreaktor betrieben.

Eine äquimolare Mischung aus Methanol und Essigsäure wurde in einem Container angesetzt. Im kontinuierlichen Betrieb wurde die Kolonne mit dem Produkt des vorherigen Versuchs, das in der Blase der Kolonne zurückgehalten wurde, im Kreislaufbetrieb auf Betriebstemperatur gebracht. Anschliessend wurde der Inhalt der Blase ausgetragen und der Feed der Kolonne durch die obere Feedstelle mit einem definierten Massenstrom zugeführt. Die Messung des Massenstroms erfolgte sowohl im Zulauf als auch im Sumpfaustrag. Bei Stationarität der Messstrecke, die beim vorliegenden Reaktionssystem über die Temperaturstationarität überprüft werden konnte, wurden die Massenströme und Temperaturen erfasst und Flüssigkeitsproben vom Feed und unterhalb der Reaktionszone genommen. Es wurden insgesamt fünf kontinuierliche Experimente bei drei verschiedenen Flüssigkeitsbelastungen durchgeführt.

Im diskontinuierlichen Betrieb wurde der Sumpfaustrag der Kolonne auf die obere Zulaufstelle gelegt. Die Anlage wurde wie im kontinuierlichen Fall angefahren. Anschliessend wurde eine äquimolare Mischung aus Methanol und Essigsäure in der Blase der Kolonne vorgelegt und der Kreislaufbetrieb gestartet. Es wurden fortlaufend die Massenströme und Temperaturen erfasst und Flüssigkeitsproben oberhalb und unterhalb der Reaktionszone genommen. Es wurden Experimente bei drei

verschiedenen Flüssigkeitsbelastungen durchgeführt, wobei sich insgesamt 15 Datensätze ergaben.

Die Analyse der Proben erfolgte in beiden Fällen gaschromatographisch. Dabei wurden die Konzentrationen [kg/kg] aller vier Komponenten bestimmt und auf eins normiert.

Für den diskontinuierlichen Betrieb ist in Abbildung 3.8.2.-1 der Verlauf der Zusammensetzung von Edukt und Produkt für eine Flüssigkeitsbelastung von ca. 10 m³/m²h dargestellt.

Es sind deutlich mit der Zeit abnehmende Essigsäure/Methanol- und zunehmende Methylacetat/ Wasser-Konzentrationen zu erkennen. Als Endpunkt wurde jeweils die Gleichgewichtszusammensetzung der Mischung durch Probeentnahme am folgenden Versuchstag ermittelt. Diese Zusammensetzung ist in Abbildung 3.8.2.-1 als Datensatz 4 eingetragen.

Alle Ergebnisse der reaktionskinetischen Untersuchungen mit Katapak-S 170.Y sind im Anhang C.6. dokumentiert. Eine Fehlerabschätzung der experimentellen Daten befindet sich im Anhang E.5.

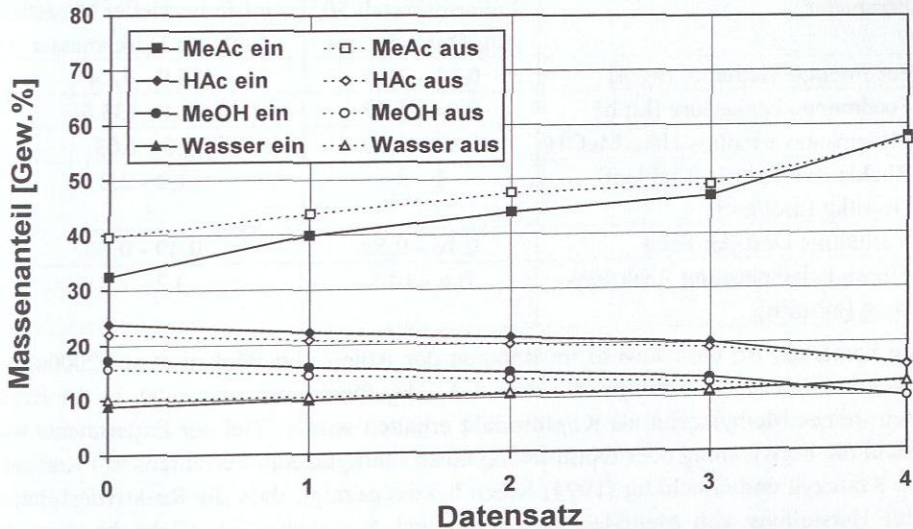


Abbildung 3.8.2.-1: Konzentrationsverlauf bei diskontinuierlichen Untersuchungen zur Reaktionskinetik in Katapak-S 170.Y (ein: oberhalb der Reaktionszone, aus: unterhalb der Reaktionszone)

3.9. Reaktivdestillation mit Katapak-S

Zur Verifizierung des Modells der Reaktivdestillation mit Katapak-S sind sowohl Reaktivdestillationsexperimente im Labor als auch im semi-industriellen Masstab notwendig. Am Beispiel der Synthese von Methylacetat wurden im Rahmen dieser Arbeit insgesamt sieben Betriebspunkte in der oben beschriebenen 220 mm Pilotkolonne vermessen. Für den Labormasstab wird auf insgesamt elf Experimente von Pöpken et al. (2000a) zurückgegriffen, die in einer Glaskolonne mit einem Durchmesser von 50mm durchgeführt wurden. Diese Kolonne war mit 1 m Sulzer BX im Verstärkungsteil, 1 m Sulzer BX im Extraktionsteil, 2 m Katapak-S Laborpackung im Reaktionsteil und 1 m Sulzer BX im Abtriebsteil gepackt (vgl. Abbildung 2.2.-2).

Tabelle 3.9.-1 gibt einen Überblick über den Bereich, in dem die Betriebspunkte bei den durchgeführten Untersuchungen lagen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur Reaktivdestillation mit Katapak-S sind im Anhang C.7. und C.8. dokumentiert, eine Fehlerabschätzung der experimentellen Daten befindet sich im Anhang E.5.

Tabelle 3.9.-1: Betriebspunkte Reaktivdestillation

Parameter	Labormasstab 50 mm Durchmesser	semi-industrieller Masstab 220 mm Durchmesser
Feedmenge Methanol [kg/h]	0.68 - 3.46	26.9 - 72.4
Feedmenge Essigsäure [kg/h]	0.74 - 6.47	50.4 - 135.6
Moleinsatzverhältnis HAc/MeOH	0.63 - 1.59	1.0 - 1.03
Rücklaufverhältnis Rücklauf/ Destillat [mol/mol]	1 - 3	1.2 - 2.2
Verhältnis Destillat/Feed	0.16 - 0.52	0.49 - 0.66
Flüssigkeitsbelastung Reaktionszone [m ³ /m ² h]	0.6 - 10.5	3.2 - 7.8

Zu bemerken ist, dass sowohl im Rahmen der Arbeit von Pöpken et al. (2000a) als auch bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimenten in der Regel kein reines Methylacetat als Kopfprodukt erhalten wurde. Ziel der Experimente war nicht die Entwicklung oder Optimierung eines Methylacetat-Verfahrens mit Katapak-S. Krafczyk und Gmehling (1994) haben bereits gezeigt, dass die Reaktivdestillation zur Herstellung von Methylacetat mit Katapak-S machbar ist. Vielmehr stand die Schaffung einer Datenbasis zur Verifizierung eines Modells zur Reaktivdestillation mit Katapak-S im Vordergrund des Interesses. Dabei ist es sinnvoll, Experimente mit niedrigem Umsatz und niedriger Methylacetatqualität für die Überprüfung des

Modells durchzuführen, denn gerade diese Experimente erweisen sich als empfindlich im Hinblick auf Änderungen der Modellstruktur und -parameter.

4. Modellierung und Simulation

Für Simulationen zur Auslegung von Reaktivdestillationskolonnen mit Katapak-S werden Modelle benötigt, mit denen hinreichend genaue Voraussagen gemacht werden können. Basierend auf den unterschiedlichen Strömungsregimes beim Betrieb einer Reaktivdestillationskolonne mit Katapak-S werden im folgenden Modelle für die im Kapitel 2.6.3. definierten Einflussgrössen entwickelt.

4.1. Grenzbelastung W_L^*

Im folgenden wird ein einfaches physikalisches Modell zur Vorhersage der flüssigkeitsseitigen Grenzbelastung W_L^* vorgestellt. Für die Strömung entlang eines Stromfadens von 1 nach 2 kann die Bernoulli-Gleichung aufgestellt werden (siehe Abbildung 3.1.-1; Moritz et al., 1999b):

$$p_1 + \rho_L \cdot g \cdot H_1 = p_2 + \rho_L \cdot g \cdot H_2 + \Delta p_{CB} + \Delta p_w \quad \text{Gl. 4.1.-1}$$

Hierbei bezeichnet Δp_{CB} den Druckverlust bei der Strömung durch die Schüttung und Δp_w den Druckverlust bei der Strömung durch das Drahtgitter beim Eintritt in die Schüttung bzw. beim Austritt aus dieser.

Unter der Annahme vernachlässigbaren gaseitigen Druckverlusts ausserhalb der Schüttung ist $p_1 = p_2$. Weiterhin ist der Druckverlust beim Durchströmen der Schüttung Δp wesentlich grösser als der Druckverlust am Drahtgitter Δp_w . Bei Vernachlässigung von Δp_w folgt:

$$\rho_L \cdot g \cdot \Delta H = \Delta p_{CB} \quad \text{Gl. 4.1.-2}$$

Wenn also der Druckverlust beim Durchströmen der Schüttung gleich der statischen Druckdifferenz der Flüssigkeitssäule im Leervolumen wird, ist die Belastungsgrenze der Schüttung erreicht. Die Schüttung ist dann vollständig mit fliessender Flüssigkeit ausgefüllt und ein grösserer Volumenstrom kann aufgrund der Gravitationskraft nicht durch die Schüttung fließen. Der Volumenstrom könnte nur durch Aufprägung einer zusätzlichen Kraft erhöht werden.

Für eine voll durchströmte Füllkörperschüttung kann der Druckverlust Δp_{CB} , den die Flüssigkeit beim Durchströmen erfährt, mit den Gleichungen 4.1.-3 bis -6 berechnet werden (Brauer, 1971):

$$\Delta p_{CB} = \Psi \cdot \frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p^3} \cdot \rho_L \cdot w_{L,eff}^2 \frac{\Delta H}{d_p} \quad \text{Gl. 4.1.-3}$$

mit

$$\Psi = \frac{160}{Re_L} + \frac{3.1}{Re_L^{0.1}}, \quad \text{Gl. 4.1.-4}$$

$$Re_L = \frac{1}{1 - \varepsilon_p} \cdot \frac{w_{L,eff} \cdot d_p}{\nu_L} \quad \text{Gl. 4.1.-5}$$

und

$$w_{L,eff} = \frac{w_L}{\cos \alpha}, \quad \text{Gl. 4.1.-6}$$

wobei hier $w_L = w_L^*$ ist.

Der Ausdruck für den Reibungsbeiwert Ψ stammt aus Brauer (1960).

Gleichung 4.1.-3 kann in einer berieselten Füllkörperschüttung nur für den Fall angewendet werden, bei dem das gesamte Leervolumen der Schüttung mit Flüssigkeit gefüllt ist. Durch Lösen der Gleichungen 4.1.-3 bis -6 wird die Geschwindigkeit der Flüssigkeit w_L bei der Grenzbelastung und damit die maximal in der Schüttung erreichbare Flüssigkeitsgeschwindigkeit erhalten. Der Volumenstrom V_L^* der Flüssigkeit ergibt sich gemäss Gleichung 3.1.-2 durch Multiplikation von w_L^* mit der Querschnittsfläche der Packung.

w_L^* ist im wesentlichen eine Funktion der temperaturabhängigen Stoffgrössen Dichte und Viskosität, des charakteristischen Korndurchmessers d_p und des Lückengrads der betrachteten Schüttung ε_p . Der Lückengrad der Schüttung kann nach Jeschar (1964) berechnet werden:

$$\varepsilon_p = 0.375 + 0.34 \cdot \frac{d_p}{D} \quad \text{Gl. 4.1.-7}$$

Das Modell ermöglicht die Voraussage der Grenzbelastung für beliebige Stoffsysteme. Es kann leicht auf Katapak-S angewendet werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich die Flüssigkeitsbelastung W_L^* nach Gleichung 3.1.-1 auf die Querschnittsfläche A der leeren Kolonne und nicht auf die effektive Querschnittsfläche der Packungsstruktur A_{CB} nach Gleichung 3.1.-2 bezieht.

Vergleich Simulation / Experiment:

Auf Grundlage des hier entwickelten Modells zur Bestimmung der Grenzbelastung W_L^* wurden Berechnungen für Wasser und n-Butanol durchgeführt. Die Ergebnisse der Experimente (Kapitel 3.2.) sind in Abbildung 4.1.-1 den Simulationen gegenübergestellt. Sowohl für Wasser als auch für n-Butanol ist eine sehr gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment mit einem maximalen relativen Fehler von 5.2 % zu erkennen. Da W_L^* bei laminarer Strömung umgekehrt proportional zur dynamischen Viskosität und diese in dem betrachteten Temperaturbereich ebenfalls umgekehrt proportional zur Temperatur ist, resultiert eine in erster Näherung lineare Abhängigkeit der Grenzbelastung von der Temperatur.

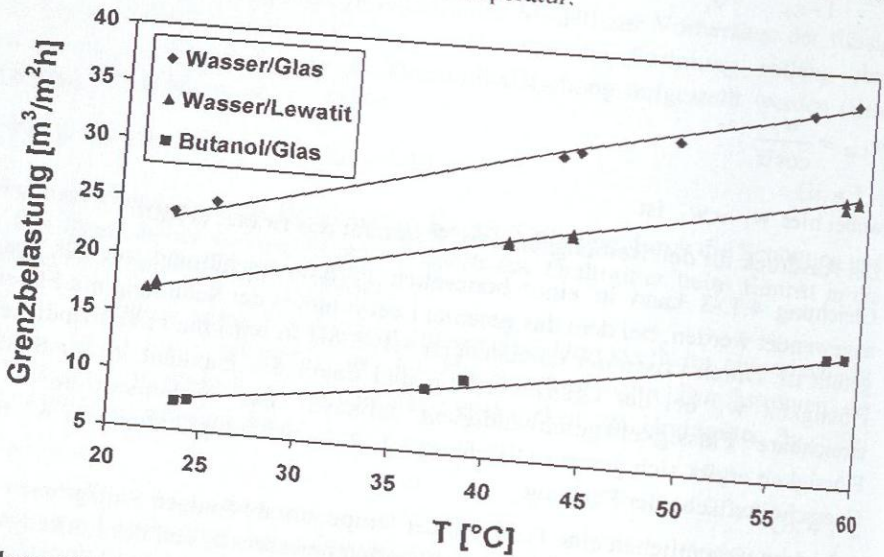


Abbildung 4.1.-1: Vergleich Simulation - Experiment: Grenzbelastung W_L^*

Ellenberger und Krishna (1999) verwenden eine andere Methode zur Ermittlung der Grenzbelastung von Katapak-S. Sie verfolgen den Druckverlust der Packung in Abhängigkeit der Flüssigkeitsbelastung bei konstanter Gasbelastung für das Testsystem Wasser/Luft. Für die Katapak-S Laborpackung wurde dabei eine Gasgeschwindigkeit von $w_G=0.5$ m/s und für die industrielle Packung $w_G=1.2$ m/s gewählt. Durch langsame Erhöhung der Flüssigkeitsbelastung wurde dann graphisch der Punkt ermittelt, an dem der Druckverlust zu steigen beginnt. Dieser Punkt wird als Grenzbelastung definiert. Für die Laborpackung ergibt sich $w_L^*=3$ mm/s, für die industrielle

Packung $w_L^* = 5$ mm/s. Diese Werte liegen deutlich über den in der vorliegenden Arbeit bestimmten.

Die Methode von Ellenberger und Krishna ist bislang nur auf das Testsystem Wasser/Luft angewendet worden. Für reale Stoffsysteme ist die Methode nur schwer anwendbar, weil die Grenzbelastung dabei experimentell bestimmt wird.

4.2. Fluidynamik von Katapak-S

Bei der Modellierung der Fluidynamik von Katapak-S werden die im Kapitel 3.1. diskutierten Strömungsregimes berücksichtigt, die bei der Modellbildung unabhängig voneinander betrachtet werden:

Strömungsregime A: Flüssigkeitsbelastung unterhalb der Grenzbelastung, $W_L < W_L^*$

In diesem Regime hat die Flüssigphase einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Gasphase. Das Strömungsregime A^* stellt dabei einen Grenzfall des Strömungsregimes A dar.

Strömungsregime B: Flüssigkeitsbelastung oberhalb der Grenzbelastung, $W_L > W_L^*$

In diesem Betriebszustand übt die Flüssigphase einen erheblichen Einfluss auf die Gasphase aus. Der Flüssigkeits-Hold-up reduziert den für die Strömung der Gasphase zur Verfügung stehenden Raum. In Abbildung 4.2.-1 ist diese Modellvorstellung graphisch dargestellt.

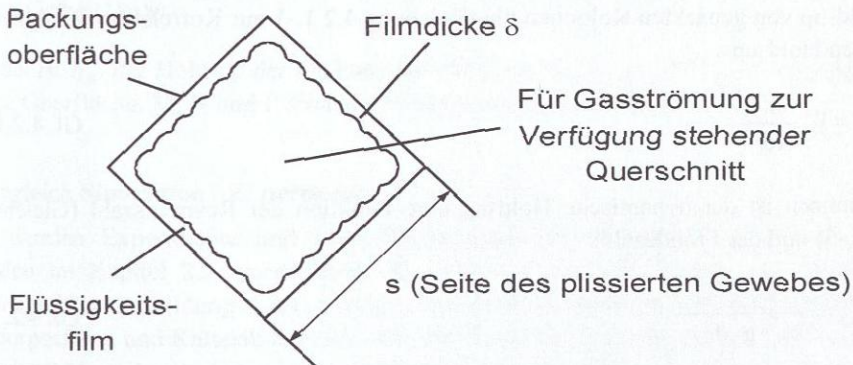


Abbildung 4.2.-1: Modell eines Strömungskanals mit verengtem Querschnitt

Die hier entwickelten Modelle für den Hold-up und den Druckverlust von Katapak-S sind empirische Korrelationen mit dimensionslosen Kennzahlen.

4.2.1. Hold-up

Die Kenntnis des Hold-ups, der meist als dimensionsloser Flüssigkeitsanteil des Packungsvolumens angegeben wird, ist für die Beurteilung der fluiddynamischen Eigenschaften von Katalysatorpackungen sehr wichtig. Er stellt das Reaktionsvolumen der Packung dar. Der Flüssigkeits-Hold-up setzt sich aus einem statischen und einem dynamischen Anteil zusammen (Gelbe, 1968).

Der statische Hold-up befindet sich in den Poren, in Zwickeln und nicht durchströmten Teilen der Schüttung und teilweise auch im Gewebe der Packung. Er bleibt in der Packung zurück, wenn die Flüssigkeitszufuhr gestoppt wird und die Flüssigkeit abtropft. Unter dem dynamischen Hold-up wird hier der frei ablaufende Flüssigkeitsanteil der Packung verstanden.

Zahlreiche Modelle zur Vorhersage des Flüssigkeits-Hold-ups von losen und strukturierten Stoffaustauschpackungen wurden in der Vergangenheit in verschiedenen Arbeiten vorgestellt. Ältere Arbeiten zu losen Füllkörperpackungen wurden ausführlich von Mackowiak (1991) zusammengefasst. Neuere Arbeiten befassen sich hauptsächlich mit strukturierten Stoffaustauschpackungen (Brunazzi und Paglianti, 1997; Hanley et al., 1994; Illiuta et al., 1997; Nardini et al., 1996; Rocha et al., 1993).

Strömungsregime A:

Buchanan (1969) verwendet in seinen Arbeiten zum Druckverlust und Flüssigkeits-Hold-up von gepackten Kolonnen die Gleichung 4.2.1.-1 zur Korrelation des dynamischen Hold-ups.

$$h_A = E \cdot \frac{Fr_{L,A}^F}{Re_{L,A}^G} \quad \text{Gl. 4.2.1.-1}$$

Demnach ist der dynamische Hold-up eine Funktion der Reynoldszahl (Gleichung 4.1.-5) und der Froudezahl:

$$Fr_{L,A} = \frac{W_{L,eff}^2}{\epsilon_P^2 \cdot g \cdot d_{b,P}} \quad \text{Gl. 4.2.1.-2}$$

Bis zur Grenzbelastung W_L^* (Strömungsregime A) wird hier der Hold-up von Katapak-S nach Gleichung 4.2.1.-1 berechnet, da in diesem Bereich eine enge Analogie zu einer Füllkörperschüttung vorliegt.

Die Parameter E, F und G sind aus Messwerten zu bestimmen.

Strömungsregime B:

Im Strömungsregime B wird zur Modellierung des dynamischen Hold-ups die Gleichung 4.2.1.-3 verwendet, die auch von Ellenberger und Krishna (1999) bestätigt wird. Damit wird zusätzlich der dynamische Hold-up auf der Oberfläche der strukturierten Katalysatorpackung erfasst.

$$h_B = h_{A^*} + M \cdot \frac{Fr_{L,B}^N}{Re_{L,B}^P} \quad \text{Gl. 4.2.1.-3}$$

mit

$$Re_{L,B} = \frac{(w_L - w_L^*)}{v_L \cdot a_K} \quad \text{Gl. 4.2.1.-4}$$

und

$$Fr_{L,B} = \frac{(w_L - w_L^*)^2 \cdot a_K}{g} \quad \text{Gl. 4.2.1.-5}$$

nach Gelbe (1968).

Dabei ist h_{A^*} der Hold-up der Packung bei der Grenzbelastung W_L^* . a_K ist die spezifische Oberfläche. M, N und P sind aus Messwerten zu bestimmen.

Vergleich Simulation / Experiment:

Es wurden Experimente und Modellrechnungen zum dynamischen Hold-up mit beiden im Kapitel 2.5. vorgestellten Katapak-S Typen mit Wasser und Isopar L durchgeführt. Abbildung 4.2.1.-1 zeigt die Gegenüberstellungen für die Katapak-S Laborpackung und Katapak-S 170.Y. Der Einfluss der Gasbelastung auf den dynamischen Hold-up der Packung ist vernachlässigbar. In Abbildung 4.2.1.-1 ist daher der

dynamische Hold-up für Wasser und Isopar L nur als Funktion der Flüssigkeitsbelastung dargestellt.

Zum Vergleich sind in Tabelle 4.2.1.-1 die relevanten Stoffdaten von Wasser und Isopar L gegenübergestellt.

Tabelle 4.2.1.-1: Stoffdaten Wasser und Isopar L

	Wasser	Isopar L
dynamische Viskosität η_L (25°C) [mPas]	0.895	1.33
Dichte ρ_L (15°C) [kg/m ³]	1001	771

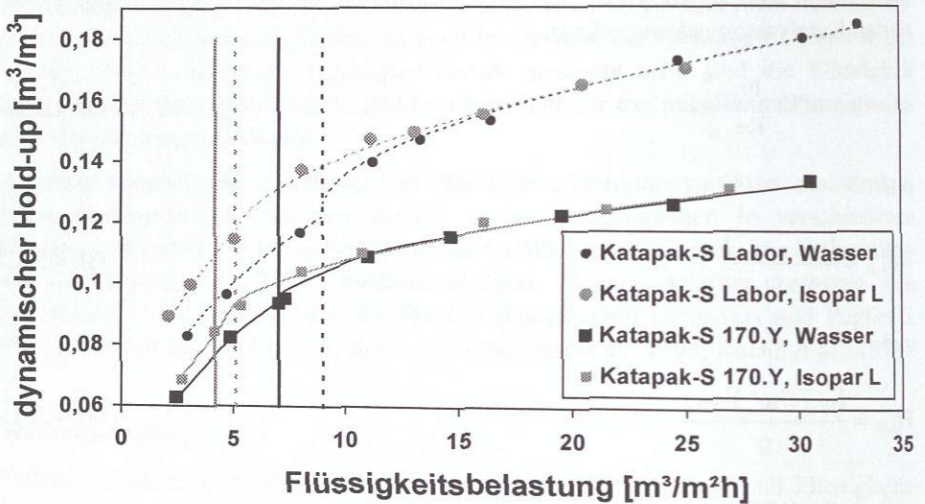


Abbildung 4.2.1.-1: Dynamischer Hold-up von Katapak-S als Funktion der Flüssigkeitsbelastung für Wasser und Isopar L (senkrechte Linien: Grenzbelastung W_L^*)

Abbildung 4.2.1.-1 zeigt den Einfluss der Stoffeigenschaften auf den dynamischen Hold-up. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Hold-up bei Verwendung von Isopar L bei kleinen Flüssigkeitsbelastungen hauptsächlich aufgrund der etwas höheren Viskosität grösser ist, als der mit Wasser ermittelte. Bei hohen Flüssigkeitsbelastungen unterscheiden sich die mit Isopar L und Wasser ermittelten Hold-up-Kurven kaum. Die berechneten Grenzbelastungen für beide Fluide sind durch vertikale Linien gekennzeichnet.

Zum Vergleich sind in Abbildung 4.2.1.-1 die Hold-up-Messungen der Katapak-S Laborpackung denen der Katapak-S 170.Y gegenübergestellt. Der dynamische Hold-up der Katapak-S 170.Y ist deutlich geringer als der der Laborpackung. Eine Struktur mit grösserer Taschendicke und höherem Schüttungsvolumenanteil sollte einen grösseren Hold-up aufweisen. Der Lückengrad der Schüttung in den dickeren Taschen ist jedoch nach Gleichung 4.1.-7 deutlich kleiner, ferner ist der Gewebeanteil (spezifische Oberfläche) der Laborpackung im Vergleich zu Katapak-S 170.Y nach Tabelle 2.5.-1 erheblich grösser.

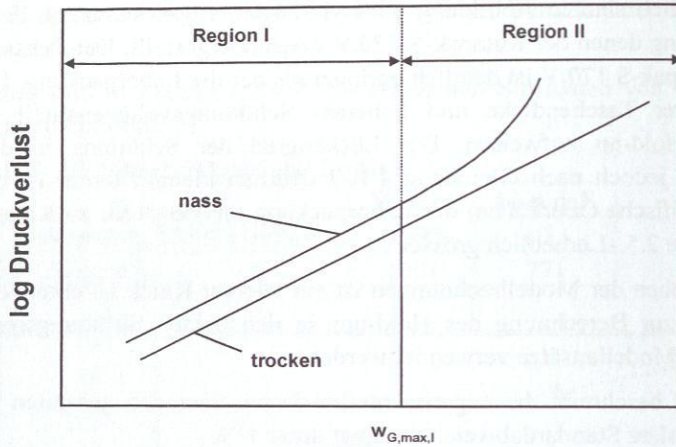
In den Graphen der Modellrechnungen ist ein leichter Knick zu erkennen, der daher rührt, dass zur Berechnung des Hold-ups in den beiden Strömungsregimes unterschiedliche Modellansätze verwendet werden.

Das Modell beschreibt die experimentellen Daten über den gesamten Messbereich gut. Die mittlere Standardabweichung liegt unter 1 %.

Die Modellparameter für den dynamischen Hold-up sind für beide Packungstypen im Anhang G.1. dokumentiert.

4.2.2. Druckverlust

Die Modellierung des Druckverlustes regelloser und strukturierter Stoffaustauschpackungen wurde in verschiedenen Arbeiten ausführlich beschrieben (Bravo et al., 1986; Brunazzi and Paglianti, 1997; Mackowiak, 1991; Rocha et al., 1993; Spiegel und Meier, 1992; Stichlmair et al., 1989). Diese Arbeiten stellen eine wesentliche Grundlage für die in dieser Arbeit entwickelten Modelle zur Vorhersage des Druckverlustes von Katapak-S dar. Die Strategie für die Modellierung des Druckverlustes berücksichtigt wiederum die Hauptströmungsregimes A und B. Ausgehend vom trockenen Druckverlust wird der Druckverlust von Katapak-S mit steigender Flüssigkeitsbelastung durch die Druckverluste im Regime A und später im Regime B erweitert (Region I). Im Flutbereich der Packung (Region II) ist der Druckverlust von strukturierten Katalysatorpackungen, ähnlich wie bei strukturierten Stoffaustauschpackungen, nicht mehr mit einem Druckverlustmodell beschreibbar, das auf dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz für den Druckverlust beim Durchströmen eines Rohres basiert. Hier wird dann ein Polynom dritten Grades verwendet. Die Modellstrategie ist in Abbildung 4.2.2.-1 noch einmal graphisch dargestellt.



log Gasbelastung

Abbildung 4.2.2.-1: Modellstrategie Druckverlust von Katapak-S

Trockener Druckverlust:

Der gaseitige Druckverlust der trockenen Packung wird durch die offene Kreuzkanalstruktur erzeugt und kann mit Gleichung 4.2.2.-1 beschrieben werden (Reichelt, 1974):

$$\Delta p_{\text{dry}} = f_1 \cdot \frac{\rho_G \cdot \Delta H}{2 \cdot d_{h,K}} \cdot \left(\frac{w_G}{\epsilon_K \cdot \cos \alpha} \right)^2 \quad \text{Gl. 4.2.2.-1}$$

Der Friction-Faktor f_1 ist anlehend an Mackowiak (1991) eine Funktion der gaseitigen Reynoldszahl und kann berechnet werden zu

$$f_1 = C \cdot \text{Re}_{G,A}^D \quad \text{Gl. 4.2.2.-2}$$

mit

$$\text{Re}_{G,A} = \frac{w_G \cdot d_{h,K}}{v_G}, \quad \text{Gl. 4.2.2.-3}$$

wobei $d_{h,K}$ der hydraulische Durchmesser der offenen Kreuzkanäle und ε_K der Lückengrad der Packung ist. C und D sind Anpassungsparameter für den trockenen Druckverlust.

Alternativ zu dem hier vorgestellten zweiparametrischen Ansatz für den Friction-Faktor nach Mackowiak (1991) wurde auch der von Stichlmair et al. (1989) vorgeschlagene dreiparametrische Ansatz getestet:

$$f = C_1 + \frac{C_2}{Re_{G,A}} + \frac{C_3}{Re_{G,A}^{0.5}} \quad \text{Gl. 4.2.2.-4}$$

In Abbildung 4.2.2.-2 werden Messwerte für den trockenen Druckverlust der Packungen mit Ergebnissen der Korrelationen verglichen. Abweichungen treten nur im Bereich niedriger Gasbelastungen auf, wobei hier keiner der untersuchten Ansätze für den Friction-Faktor eindeutige Vorteile bringt. Deshalb wird der einfachere Ansatz nach Mackowiak (1991) benutzt.

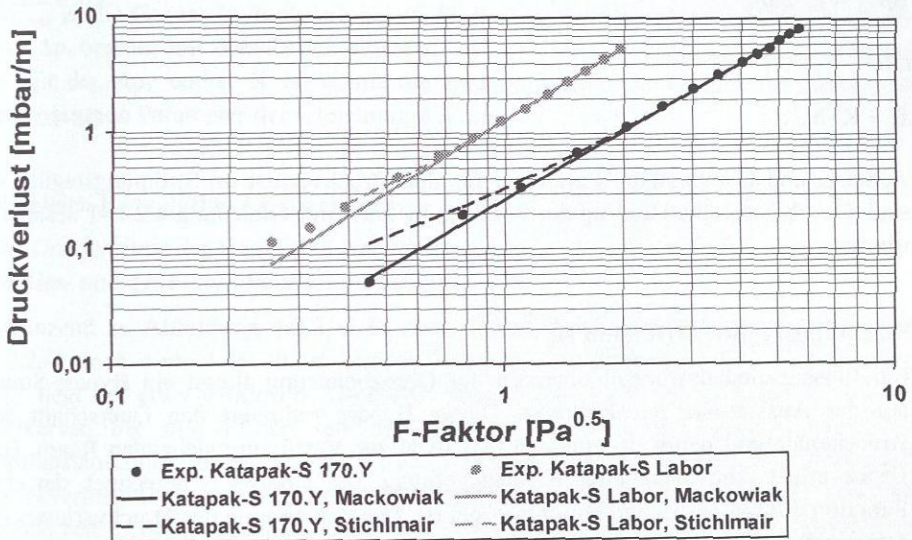


Abbildung 4.2.2.-2: Trockener Druckverlust der Katapak-S Laborpackung und der Katapak-S 170.Y korreliert mit Ansätzen nach Mackowiak (1991) und Stichlmair et al. (1989)

Der in dieser Arbeit verwendete Friction-Faktor zur Ermittlung des Druckverlustes der trockenen Packung steigt für die Katapak-S Laborpackung mit zunehmendem F-

Faktor an. Dieser Effekt ist bei strukturierten Packungen unbekannt, wurde jedoch schon früher für wenige Schüttfüllkörper gefunden (Stichlmair, 1989). Für Katapak-S 170.Y ist der Friction-Faktor hingegen fast unabhängig vom F-Faktor. Die Verläufe des Friction-Faktors bei Katapak-S sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass Katapak-S eine Mischung aus strukturierter Packung und Katalysator in Form von Schüttfüllkörpern darstellt.

Strömungsregime A (Region I):

Im Strömungsregime A ist der Druckabfall nahezu gleich dem trockenen Druckverlust. Die kleine Abweichung wird dadurch verursacht, dass die Flüssigkeit von einem Packungselement zum nächsten tropft. Dies wird mit einem Korrekturfaktor f_2 erfasst, der eine Funktion des Hold-ups im Strömungsregime A ist.

Der Druckverlust im Regime A kann wie folgt berechnet werden:

$$\Delta p_{A,1} = f_2 \cdot \Delta p_{\text{dry}} \quad \text{Gl. 4.2.2-5}$$

mit

$$f_2 = K \cdot h_A^L, \quad \text{Gl. 4.2.2-6}$$

wobei K und L anpassbare Parameter für den Druckverlust im Strömungsregime A sind. Der dynamische Hold-up der Packung h_A kann mit Gleichung 4.2.1.-1 bestimmt werden.

Strömungsregime B (Region I):

Bei Flüssigkeitsbelastungen oberhalb der Grenzbelastung fließt ein Bypass-Strom auf der Aussenseite der Packung. Dieser Bypass reduziert den Querschnitt der Kreuzkanäle und damit den für den Gasstrom zur Verfügung stehenden Raum. Der Druckverlust wird dann unter Berücksichtigung des Faktors f_3 berechnet, der eine Funktion des hydraulischen Durchmessers ist. Die Berechnung des Druckverlustes im Strömungsregime B erfolgt mit

$$\Delta p_{B,1} = f_3 \cdot \Delta p_{A,1} \quad \text{Gl. 4.2.2-7}$$

und

$$f_3 = Q \cdot (\epsilon_K - (h_B - h_{A*}))^{-R}. \quad \text{Gl. 4.2.2-8}$$

Q und R sind an Messwerte angepasste Parameter zur Berechnung von $\Delta p_{B,I}$.

Flutbereich (Region II):

Bei hohen Gasbelastungen kommt es durch Wechselwirkungen zwischen der Gas- und der Flüssigphase in der Katalysatorpackung zu Fluterscheinungen. Da das oben beschriebene Modell nicht geeignet ist, um Fluteffekte wiederzugeben, wird in der Nähe des Flutpunktes ein kubisches Polynom zur Berechnung des Druckverlustes verwendet. Druckverluste oberhalb von 80 % der maximalen Kapazität, die für Katapak-S durch einen Druckverlust von 5 mbar/m gekennzeichnet sind, werden demnach, ähnlich wie von Spiegel und Meier (1992) vorgeschlagen, folgendermassen berechnet.

$$\frac{\Delta p_{II}}{\Delta H} = X \cdot (w_G - w_{G,max})^3 + Y \cdot (w_G - w_{G,max}) + Z \quad \text{Gl. 4.2.2.-9}$$

$w_{G,max}$ ist die Gasgeschwindigkeit bei 80 % der maximalen Kapazität. Der Druckverlust Δp_{II} beginnt mit dem Druckverlust Z bei $w_G = w_{G,max}$ mit der gleichen Steigung Y mit der Δp_I endet. X ist damit der einzige an Messwerte aus der Region II anzupassende Parameter der Gleichung 4.2.2.-9.

Vergleich Korrelation / Experiment:

Der Druckverlust der Katapak-S Laborpackung ist in Abbildung 4.2.2.-3 als Funktion der Gas- und der Flüssigkeitsbelastung dargestellt.

Ergänzend zu Abbildung 4.2.2.-3 ist der Verlauf des Druckverlustes in Abbildung 4.2.2.-4 noch einmal in einem log-log-Diagramm dargestellt. Die Grenzbelastung W_L^* liegt bei etwa $9 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$. Unterhalb dieser Belastung verlaufen die Druckverlustkurven bis zum Fluten sehr flach. Der Übergang zum Flutbereich ist bei Stoffaustauschpackungen in der Regel durch eine starke Steigungsänderung der Druckverlustkurven gekennzeichnet. Ein Abknicken bei den Kurven für $W_L < W_L^*$ ist jedoch fast nicht zu erkennen. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Flüssigkeit fast ausschliesslich im Innern der Katalysatortaschen fliesst. Fluten setzt erst bei hohen Gasbelastungen ($F > 1.8 \text{ Pa}^{0.5}$) ein.

Oberhalb der Grenzbelastung W_L^* ist der Übergang zum Flutbereich, der durch eine starke Steigungsänderung der Druckverlustkurven gekennzeichnet ist, in Abbildung 4.2.2.-4 sehr deutlich. Er findet bei einem Druckverlust von etwa 3-5 mbar statt.

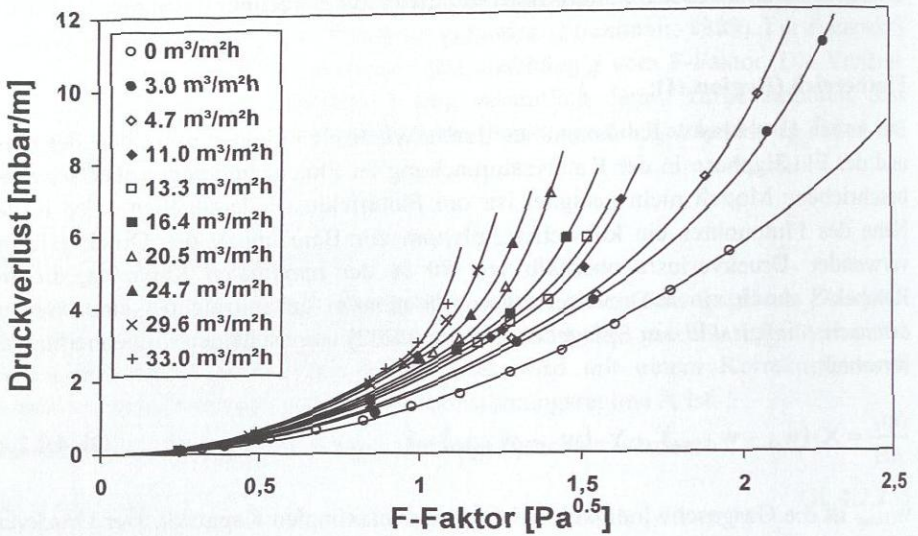


Abbildung 4.2.2.-3: Druckverlust von Katapak-S Labor in Abhängigkeit von der Gas- und der Flüssigkeitsbelastung (lineare Achsenskalierung)

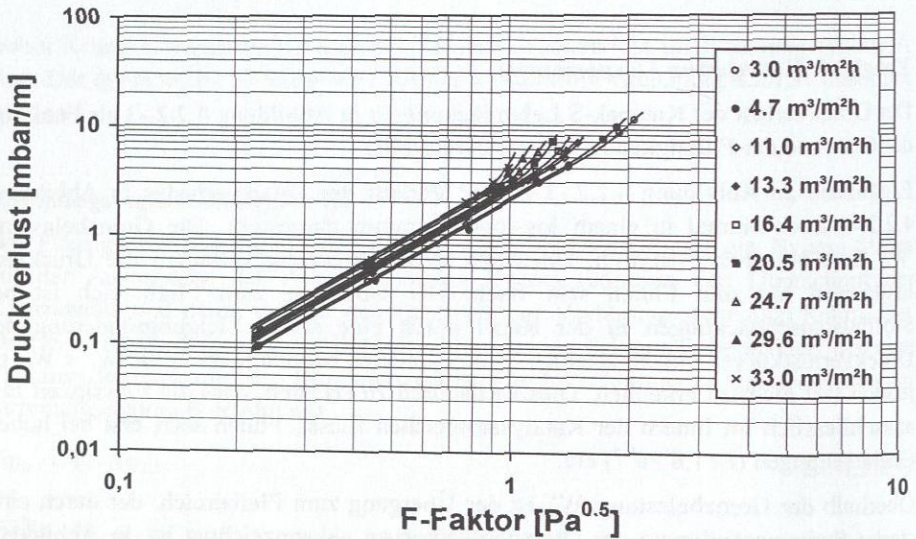


Abbildung 4.2.2.-4: Druckverlust von Katapak-S Labor in Abhängigkeit von der Gas- und der Flüssigkeitsbelastung im log-log-Diagramm

In Abbildung 4.2.2.-5 ist der Druckverlust von Katapak-S 170.Y in einem Diagramm mit linearer Achsenskalierung dargestellt. Die Druckverlustkurven ähneln denen der Katapak-S Laborpackung sehr.

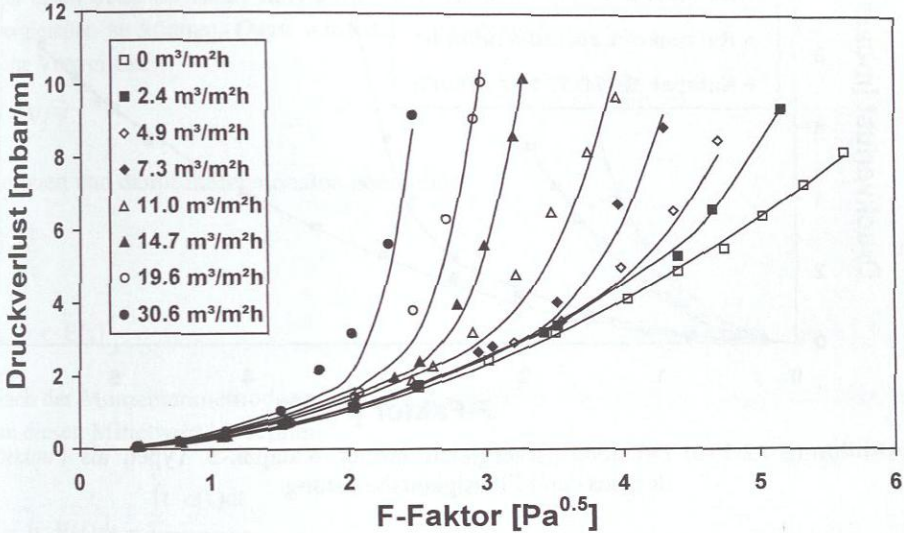


Abbildung 4.2.2.-5: Druckverlust von Katapak-S 170.Y als Funktion der Gas- und Flüssigkeitsbelastung (lineare Achsenskalierung)

Der Vergleich zwischen Simulation und Experiment zeigt, dass das verwendete Modell zur Berechnung des Druckverlustes von Katapak-S über den gesamten Messbereich gut mit den Messresultaten übereinstimmt. Die mittlere Standardabweichung zwischen berechneten und gemessenen Werten für den Druckverlust ist im allgemeinen kleiner als 20 %. Die Modellparameter für den Druckverlust sind für beide Packungstypen im Anhang G.I. dokumentiert.

In Abbildung 4.2.2.-6 sind ausgewählte Druckverlustkurven der beiden Katapak-S Typen gegenübergestellt. Der Druckverlust der Laborpackung ist aufgrund der dichteren Struktur erwartungsgemäss deutlich höher.

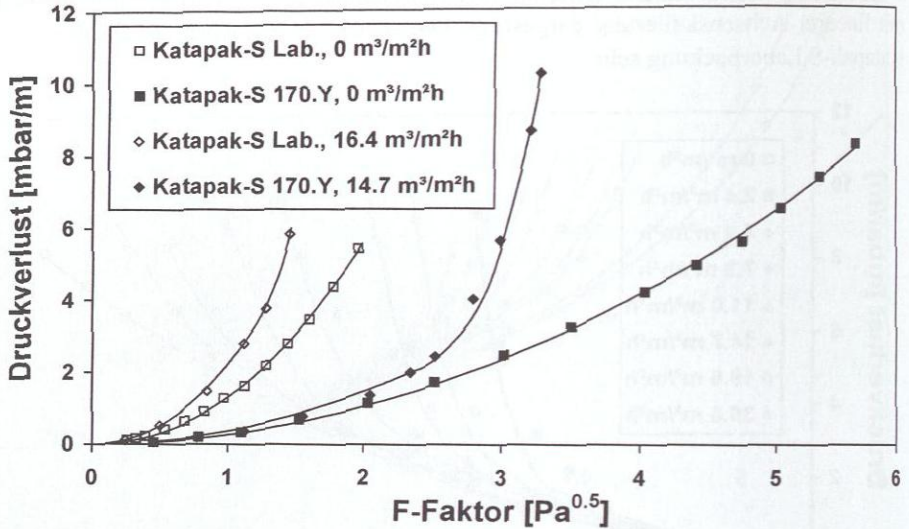


Abbildung 4.2.2.-6: Druckverlustvergleich zweier Katapak-S Typen als Funktion der Gas- und Flüssigkeitsbelastung

4.2.3. Verweilzeitverhalten

Für die Modellierung des fluiddynamischen Verhaltens von Katapak-S in einer Reaktionskolonne ist die Kenntnis des Verweilzeitverhaltens der Packung von entscheidender Bedeutung. Das Verweilzeitverhalten gibt Aussagen über die Aufenthaltsdauer der Flüssigkeit in der Reaktionszone der Reaktivdestillationskolonne. Für die Modellierung des Verweilzeitverhaltens von Katapak-S werden bekannte Reaktormodelle herangezogen. Das Verweilzeitverhalten wird hier durch die Verteilungsfunktion $E(t)$ beschrieben (Baerns et al., 1992):

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \quad \text{Gl. 4.2.3.-1}$$

Dabei ist c die Konzentration eines Tracers am Reaktorausgang, der als "Diracscher Impuls" am Reaktoreingang aufgegeben wird. Die Verteilungsfunktion ist aufgrund der Tatsache, dass alle Tracermoleküle nach unendlich langer Zeit wieder den Reaktor verlassen, auf eins normiert.

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad \text{Gl. 4.3.3.-2}$$

Für einen Scale-up ist es notwendig, unterschiedlich grosse Reaktoren miteinander vergleichen zu können. Dazu wird die Verteilungsfunktion E auf die hydrodynamische Verweilzeit

$$\tau = V/\dot{V} \quad \text{Gl. 4.2.3.-3}$$

normiert und damit dimensionslos gemacht.

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad \text{Gl. 4.2.3.-4}$$

$$E_0 = \tau \cdot E(t) \quad \text{Gl. 4.2.3.-5}$$

Nach der Momentenmethode lassen sich die mittlere Verweilzeit \bar{t} und die Varianz σ um diesen Mittelwert berechnen:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot c(t) dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \quad \text{Gl. 4.2.3.-6}$$

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 \cdot E(t) dt = \int_0^{\infty} t^2 \cdot E(t) dt - \bar{t}^2 \quad \text{Gl. 4.2.3.-7}$$

In der Praxis sind die Zeitabstände dt nicht unendlich klein, so dass für die Auswertung der Integrale die Summationen herangezogen werden:

$$\bar{t} = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot E(t) dt}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \cong \frac{\sum_i t_i \cdot c_i \cdot \Delta t_i}{\sum_i c_i \cdot \Delta t_i} \quad \text{Gl. 4.2.3.-8}$$

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} t^2 \cdot E(t) dt - \bar{t}^2 \cong \frac{\sum_i t_i^2 \cdot c_i \cdot \Delta t_i}{\sum_i c_i \cdot \Delta t_i} - \bar{t}^2 \quad \text{Gl. 4.2.3.-9}$$

Meistens wird bei der Ermittlung des Verweilzeitverhaltens eines Reaktors nur die Konzentration am Reaktorausgang gemessen. Zur exakten Bestimmung des Verweilzeitverhaltens eines Reaktors muss aber ausserdem die Varianz und die mittlere Verweilzeit der Eingangsfunktion berücksichtigt werden.

Zur Modellierung des Verweilzeitverhaltens sind zwei grundlegende Modelle aus der Literatur bekannt: das axiale Dispersionsmodell und das Kaskadenmodell. Diese beiden Modelle sind einparametrig und zur Modellierung von Rieselbettreaktoren nicht geeignet (van Swaaij et al., 1969). Für Rieselbettreaktoren wurden diese Modelle daher durch Totzonen ergänzt (Buffham und Gibilaro, 1968; Deans, 1963; Sicardi et al., 1980; van Swaaij et al., 1969; Villermaux und van Swaaij, 1969). Diese Modelle, die damit dreiparametrig werden, sind zur Beschreibung des Verweilzeitverhaltens von Rieselbettreaktoren gut geeignet.

Im folgenden wird das axiale Dispersionsmodell mit Totzonen näher betrachtet (Villermaux und van Swaaij, 1969). Mit diesem Modell kann die bei Rieselbettreaktoren auftretende Asymmetrie der Verweilzeitverteilungsfunktion beschrieben werden. Dieses asymmetrische Verweilzeitverhalten rührt daher, dass bei Rieselbettreaktoren in den Poren oder Leerräumen stagnante Zonen auftreten können, die von der strömenden Flüssigkeit nur schlecht erfasst werden (Sicardi et al., 1980). Es resultiert ein Tailing-Verhalten, wie in Abbildung 4.2.3.-1 dargestellt.

Zur Simulation des Verweilzeitverhaltens von Katapak-S wurde das axiale Dispersionsmodell von Götze (1998) um eine sich über die gesamte Reaktorlänge ausdehnende, stagnante Zone erweitert. In Analogie zum einfachen axialen Dispersionsmodell bewegt sich die dynamische Phase mit Pfropfenströmung durch den Reaktor, wobei auch ein dispersiver Stoffstrom auftritt. In der stagnanten Zone tritt keine Konvektion auf. Der Stofftransport zwischen den beiden Zonen, der über die auf die Lauflänge bezogene Austauschfläche S stattfindet, wird in einem effektiven Stofftransportkoeffizienten k zusammengefasst.

In der dynamischen Zone gilt für den Tracer die folgende Stoffbilanz:

$$\frac{\partial c_{dyn}}{\partial t} = -w_v \frac{\partial c_{dyn}}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 c_{dyn}}{\partial z^2} - \frac{k \cdot S}{A_{dyn}} \cdot (c_{dyn} - c_{stag}) \quad \text{Gl. 4.2.3.-10}$$

Index dyn bezeichnet die dynamische Zone, Index $stag$ die stagnante Zone. Für die stagnante Zone resultiert:

$$\frac{\partial c_{stag}}{\partial t} = \frac{k \cdot S}{A_{stag}} \cdot (c_{dyn} - c_{stag}) \quad \text{Gl. 4.2.3.-11}$$

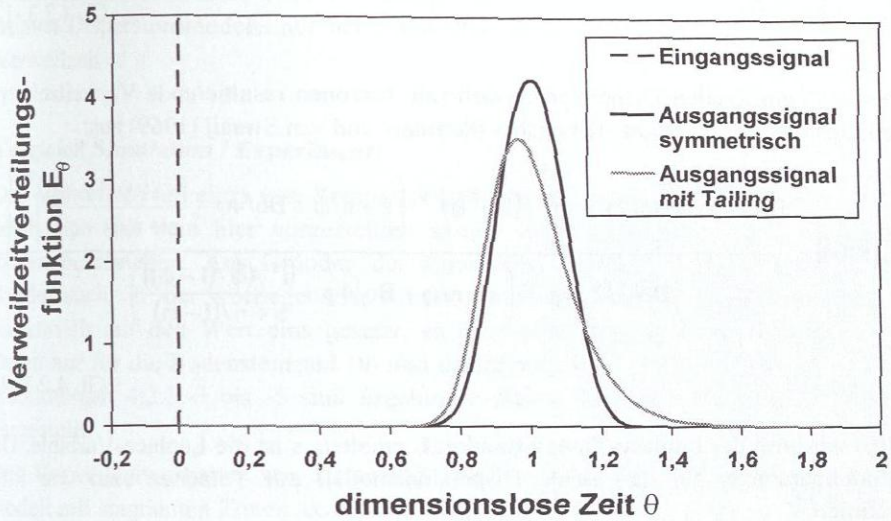


Abbildung 4.2.3.-1: Tailing-Verhalten eines Rieselbettreaktors

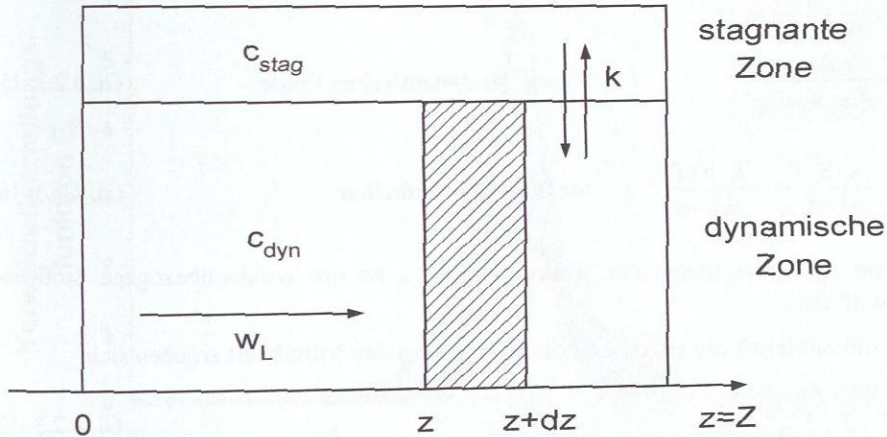


Abbildung 4.2.3.-2: Modell des axialen Dispersionsmodells mit stagnanten Zonen

A_{dyn} ist somit die von der dynamischen Phase durchströmte Querschnittsfläche, A_{stag} die von der stagnanten Phase ausgefüllte Querschnittsfläche. Für den flächenbezogenen Stoffstrom durch Dispersion gilt (Baerns et al., 1992):

$$j_{\text{dyn}} = -D_{\text{ax}} \frac{dc_{\text{dyn}}}{dz} \quad \text{Gl. 4.2.3.-12}$$

Die aus dem axialen Dispersionsmodell mit Totzonen resultierende Verweilzeitverteilungsfunktion E_{θ} ergibt sich nach Villermaux und van Swaaij (1969) aus:

$$L[E(\theta)] = \frac{\text{Bo}^{0.5} \cdot \exp(\text{Bo}/2) \cdot \exp \left[-(\text{Bo} \cdot \varphi)^{0.5} \cdot \left(s + n/\varphi + \text{Bo}/4\varphi - \frac{n^2 / (\varphi \cdot (1-\varphi))}{s + n/(1-\varphi)} \right)^{0.5} \right]}{\text{Bo}^{0.5}/2 + \varphi^{0.5} \cdot \left(s + n/\varphi + \text{Bo}/4\varphi - \frac{n^2 / (\varphi \cdot (1-\varphi))}{s + n/(1-\varphi)} \right)^{0.5}}$$

Gl. 4.2.3.-13

$E(\theta)$ wird mit der Laplace-Transformation L erhalten. s ist die Laplace-Variable. Die Modellparameter für das axiale Dispersionsmodell mit Totzonen sind wie folgt definiert:

$$\text{Bo} = \frac{w_L \cdot Z}{D_{\text{ax}}} \quad \text{Bodensteinzahl in der dynamischen Zone} \quad \text{Gl. 4.2.3.-14}$$

$$\varphi = \frac{A_{\text{dyn}}}{A_{\text{dyn}} + A_{\text{stag}}} \quad \text{Anteil der dynamischen Phase} \quad \text{Gl. 4.2.3.-15}$$

$$n = \frac{k \cdot S \cdot Z}{w_L \cdot A_{\text{dyn}}} = \frac{k \cdot a \cdot Z}{w_L \cdot \varphi} \quad \text{Stofftransporteinheiten} \quad \text{Gl. 4.2.3.-16}$$

Hierin ist Z die Länge der Reaktionszone, a ist die volumenbezogene Stoffaustauschfläche.

Für die mittlere Verweilzeit und die Varianz um den Mittelwert ergeben sich:

$$\bar{\theta} = \frac{\bar{t}}{\tau} = 1 + \frac{1}{\text{Bo}} \quad \text{Gl. 4.2.3.-17}$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{\text{Bo}} + \frac{3}{\text{Bo}^2} + \frac{2 \cdot (1-\varphi)^2}{n} \cdot \left(1 + \frac{1}{\text{Bo}} \right) \quad \text{Gl. 4.2.3.-18}$$

Die mittlere Verweilzeit \bar{t} in Gleichung 4.2.3.-16 ist also bei Verwendung des axialen Dispersionsmodells nur bei hohen Bo-Zahlen gleich der hydrodynamischen Verweilzeit τ .

Vergleich Simulation / Experiment:

Das Verweilzeitverhalten von Katapak-S Laborpackungen wurde von Götze (1998) erfolgreich mit dem hier vorgestellten axialen Dispersionsmodell mit stagnanten Zonen beschrieben. Aus Gründen der Konsistenz mit dem Vorgehen von Götze wurde auch in der vorliegenden Arbeit die Anzahl an Übergangseinheiten n willkürlich auf den Wert eins gesetzt, so dass eine Anpassung an experimentelle Daten nur für die Bodensteinzahl Bo und den dynamischen Anteil ϕ erfolgte. In den Abbildungen 4.2.3.-3 bis -5 sind Ergebnisse dieser Parameteranpassung graphisch dargestellt.

Das Verweilzeitverhalten von Katapak-S 170.Y wird durch das axiale Dispersionsmodell mit stagnanten Zonen akzeptabel wiedergegeben. Die grössten Abweichungen treten im Bereich kurzer Verweilzeiten auf.

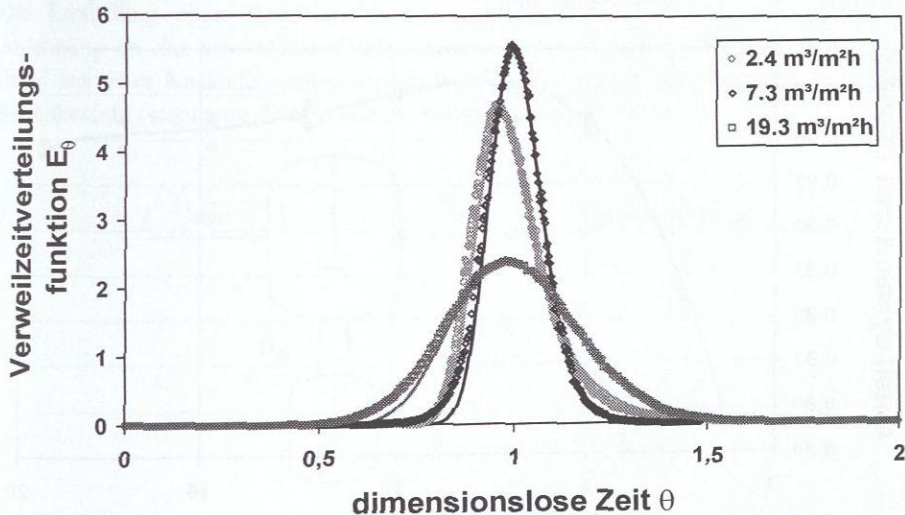


Abbildung 4.2.3.-3: Verweilzeitverhalten Katapak-S 170.Y in Abhängigkeit der Flüssigkeitsbelastung (W_L^* ca. $5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$)

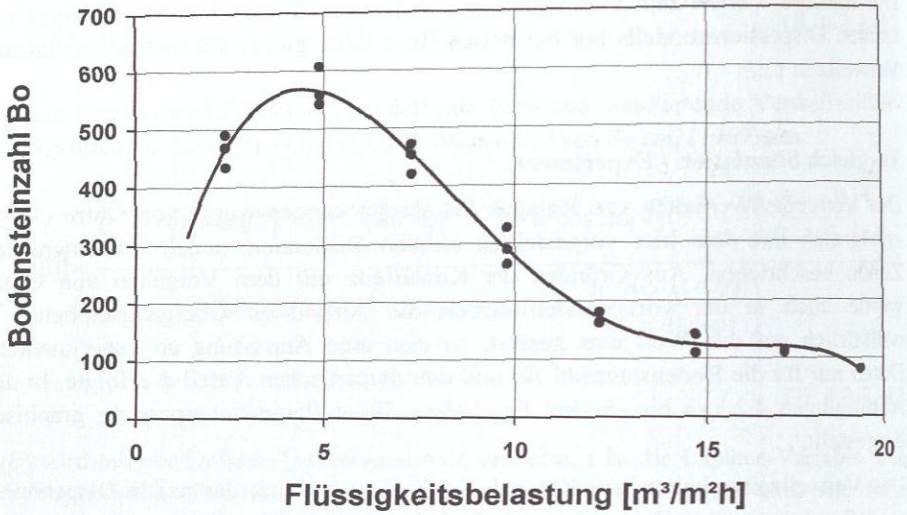


Abbildung 4.2.3.-4: Bodensteinzahl für Katapak-S 170.Y in Abhängigkeit der Flüssigkeitsbelastung

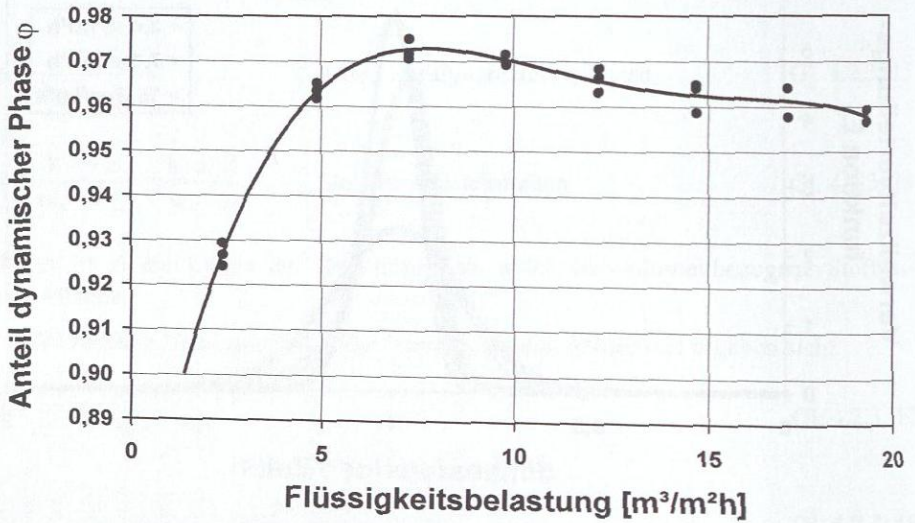


Abbildung 4.2.3.-5: Anteil der dynamischen Phase für Katapak-S 170.Y in Abhängigkeit der Flüssigkeitsbelastung

Sowohl die Bodensteinzahl (Abbildung 4.2.3.-4) als auch der dynamische Anteil ϕ (Abbildung 4.2.3.-5) weisen beim Übergang des Strömungsregimes (für die der Abbildung 4.2.3.-4 zugrundeliegenden Messungen bei etwa $5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$) ein Maximum auf. Bei der Bodensteinzahl ist dies dadurch zu erklären, dass im Bereich des Übergangs des Strömungsregimes am ehesten eine Plug-Flow-Strömung vorliegt (vgl. Kapitel 3.1). ϕ steigt im Strömungsregime A ($W_L < W_L^*$) wie erwartet deutlich an (wachsender Anteil der dynamischen Phase). Für das Strömungsregime B ($W_L > W_L^*$) ist hingegen ein konstanter Verlauf von ϕ mit der Flüssigkeitsbelastung zu erwarten. Der in Abbildung 4.2.3.-5 gezeigte Verlauf von ϕ im Strömungsregime B (erst leicht steigende, dann leicht sinkende Tendenz mit zunehmender Flüssigkeitsbelastung) dürfte aus den vereinfachenden Modellannahmen resultieren (vgl. oben). Die hier für Katapak-S 170.Y vorgestellten Ergebnisse entsprechen denen der Katapak-S Laborpackung (Götze, 1998).

Die Modellparameter für das Verweilzeitverhalten sind für beide Packungstypen im Anhang G.2. dokumentiert.

4.3. Reaktionskinetik mit Katapak-S

Die Ermittlung einer Reaktionskinetik aus den Rieselbettversuchen erfolgte in Anlehnung an das von Götze (1998) beschriebene Vorgehen. Das Modell besteht dabei aus einer Kaskade kontinuierlich betriebener idealer Rührkesselreaktoren mit Seitenkesseln (stagnante Zone), wie in Abbildung 4.3.-1 dargestellt.

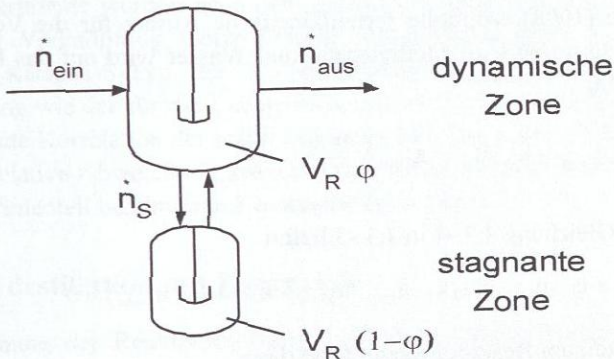


Abbildung 4.3.-1: Modell eines kontinuierlichen idealen Rührkesselreaktors mit ideal durchmischem Seitenkessel

Die Anzahl der Rührkessel **NSTM** (**N**umber of **S**tirred **T**anks per **M**eter) für dieses Modell wird aus der Messung des Verweilzeitverhaltens von Katapak-S bestimmt. Aus der Modellierung mit dem von Villermaux und van Swaaj (1969) vorgeschlagenen axialen Dispersionsmodells mit stagnanten Zonen geht NSTM nicht direkt hervor, so dass NSTM abgeschätzt werden muss. Für grosse Bodensteinzahlen ($Bo > 50$) gilt nach Baerns et al. (1992):

$$NSTM = \frac{Bo}{2} \quad \text{Gl. 4.3.-1}$$

Die Stoffbilanz für einen Rührkessel mit Seitenkessel in Abbildung 4.3.-1 ist:

$$\dot{n}_{\text{ein}} \cdot x_{i,\text{ein}} - \dot{n}_{\text{aus}} \cdot x_{i,\text{aus}} + V_R \cdot \varphi \cdot v_i \cdot r_{\text{dyn}} + V_R \cdot (1 - \varphi) \cdot v_i \cdot r_{\text{stag}} = 0 \quad \text{Gl. 4.3.-2}$$

Dabei ist V_R das Reaktionsvolumen, das zum Anteil φ dynamisch ist. Die volumengewichteten Stoffmengenänderungen in den einzelnen Rührkesseln bestimmen den Umsatz an Edukten, wobei die unterschiedlich grossen Reaktionsgeschwindigkeiten in der dynamischen und der stagnanten Zone berücksichtigt werden müssen.

Hier wird angenommen, dass die Reaktion im Seitenkessel vernachlässigt werden kann. Der Anteil der stagnanten Phase ist nach Abbildung 4.2.3.-5 vergleichsweise klein. Ferner ist die betrachtete Reaktion molzahlbeständig.

$$\dot{n} \cdot (x_{i,\text{ein}} - x_{i,\text{aus}}) + V_R \cdot \varphi \cdot v_i \cdot r_{\text{dyn}} = 0 \quad \text{Gl. 4.3.-3}$$

Der von Götze (1998) ermittelte formalkinetische Ansatz für die Veresterung von Methanol und Essigsäure zu Methylacetat und Wasser wird auf das Reaktionsvolumen V_R bezogen:

$$r_{\text{dyn}} = \left(k_1 \cdot a_{\text{HAc}} \cdot a_{\text{MeOH}} - k_{-1} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{MeAc}} \right) \cdot \frac{m_{\text{kat}}}{V_R} \quad \text{Gl. 4.3.-4}$$

Einsetzen von Gleichung 4.3.-4 in 4.3.-3 liefert

$$\dot{n} \cdot (x_{i,\text{ein}} - x_{i,\text{aus}}) + \varphi \cdot m_{\text{kat}} \cdot v_i \cdot (k_1 \cdot a_{\text{HAc}} \cdot a_{\text{MeOH}} - k_{-1} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{MeAc}}) = 0 \quad \text{Gl. 4.3.-5}$$

Für den Molanteil am Reaktorausgang folgt dann:

$$x_{i,\text{aus}} = x_{i,\text{ein}} - \frac{\varphi \cdot m_{\text{kat}} \cdot v_i \cdot (k_1 \cdot a_{\text{HAc}} \cdot a_{\text{MeOH}} - k_{-1} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{MeAc}})}{\dot{n}} \quad \text{Gl. 4.3.-6}$$

So können für jeden Rührkessel, ausgehend vom Eintrittszustand, die Molanteile am Rührkesselausgang berechnet werden. Durch Lösen der Energiebilanz kann die Temperatur für jeden Rührkessel erhalten werden:

$$\dot{n} \cdot c_p \cdot (T_{\text{ein}} - T_{\text{aus}}) + k_w \cdot A \cdot (T_w - T_{\text{aus}}) + V_R \cdot r_{\text{dyn}} \cdot (-\Delta h_R) = 0 \quad \text{Gl. 4.3.-7}$$

Hierin ist c_p die mittlere Wärmekapazität der zulaufenden Mischung, die Temperaturabhängigkeit von c_p wird vernachlässigt. Δh_R ist die Reaktionsenthalpie bei den Bedingungen im Rührkessel. Die Wandtemperatur T_w wird als konstant angenommen. Die Reaktionsrate r_{dyn} in Gleichung 4.3.-7 ist beim idealen Rührkesselmodell eine Funktion der Temperatur am Reaktorausgang T_{aus} , so dass die Stoff- und die Energiebilanz simultan gelöst werden.

In der Arbeit von Götze (1998) wurde gezeigt, dass eine im Rührkessel ermittelte Reaktionskinetik nicht ohne weiteres auf einen mit Katapak-S gepackten Rieseltbettreaktor übertragen werden kann. Auch bei Kombination der Rührkesselkinetik mit dem Verweilzeitverhalten von Katapak-S musste die Rührkesselkinetik mit einem von der Flüssigkeitsbelastung unabhängigen Faktor korrigiert werden, um die Experimente im Rieseltbettreaktor beschreiben zu können. Dieser Faktor beträgt für die Reaktionskinetik von Götze (1998) für Katapak-S im Labormassstab $F=1.76$. Die Reaktion läuft also in einem mit Katapak-S gefüllten Rieseltbettreaktor schneller ab als im Rührkesselreaktor.

Die Ergebnisse der in der vorliegenden Arbeit mit Katapak-S 170.Y durchgeführten Rieseltbettexperimente wurden nach dem gleichen Verfahren ausgewertet. Aus dem Vergleich der Verknüpfung Götze-Kinetik/Verweilzeitverhalten resultiert für den industriellen Katapak-S-Typ der Korrekturfaktor $F=1.67$, der in der gleichen Größenordnung wie der für die Laborpackung ($F=1.76$) liegt. Mit diesem Vorgehen gelingt eine gute Korrelation der reaktionskinetischen Daten der vorliegenden Arbeit. Die mittlere relative Abweichung zwischen den mit dem Reaktormodell berechneten und den experimentell bestimmten Konzentrationen liegt unter 6 %.

4.4. Reaktivdestillation mit Katapak-S

Zur Beschreibung der Reaktivdestillation mit strukturierten Katalysatorpackungen sind zwei Modelltypen üblich: Gleichgewichtsstufenmodell (Bessling et al., 1998; Hanika et al., 1999; Jacobs und Krishna, 1993; Krafzyk und Gmehling, 1994; Pilavachi et al., 1997) und Stoffübergangsmodell (Bart und Landschützer, 1996; Higler et al., 1999a,b; Kenig et al., 1999; Kenig und Gorak, 1995; Kreul et al., 1999;

Landschützer, 1995; Pinjala et al., 1992; Sundmacher, 1995; Sundmacher und Hoffmann, 1996; Zhengh und Xu, 1992a,b). Im folgenden werden diese beiden Modellansätze kurz vorgestellt.

4.4.1. Gleichgewichtsstufenmodell

Grundannahme des Gleichgewichtsstufenmodells ist, dass sich die eine theoretische Trennstufe verlassenden Ströme im Phasengleichgewicht befinden. Bei der Modellierung der Reaktivdestillation müssen durch Reaktionen verursachte Quell- bzw. Senkenterme berücksichtigt werden. Jede Gleichgewichtsstufe entspricht dann einem ideal durchmischten Rührkesselreaktor mit überlagertem Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht. Der Massen- und der Energiebilanz der Gleichgewichtsstufe wird ein Reaktionsterm hinzugefügt. Die chemische Reaktion kann dabei entweder durch einen Ansatz für das chemische Gleichgewicht, wobei Phasengleichgewicht und chemisches Gleichgewicht erreicht wird, oder durch einen reaktionskinetischen Ansatz berücksichtigt werden. Bei Verwendung einer Reaktionskinetik wird im allgemeinen auf der Gleichgewichtsstufe nur das Phasengleichgewicht, jedoch nicht das chemische Gleichgewicht erreicht.

Die für das Gleichgewichtsstufenmodell verwendeten Gleichungen sind in der Literatur vielfach angegeben worden. Daher wird hier auf die Wiederholung dieser Gleichungen verzichtet.

4.4.2. Stoffübergangsmo- dell

Zunächst sollen die wesentlichen lokalen Transportvorgänge in einer heterogen katalysierten Reaktivdestillation erläutert werden. In einem betrachteten Element werden aufsteigender Dampf und abfließende Flüssigkeit miteinander in Kontakt gebracht. In dem Element befindet sich ferner ein fester Katalysator, der vollständig von der Flüssigkeit benetzt sein soll. Üblicherweise werden Wärme- und Stoffübergang zwischen Katalysator und Flüssigkeit sowie zwischen Flüssigkeit und Dampf berücksichtigt. Die Vorgänge am Katalysator können in unterschiedlicher Tiefe modelliert werden.

Beschreibung der Stofftransportraten:

Der Stofftransport in einer Sektion wird meistens mit dem Zweifilm-Modell beschrieben, das davon ausgeht, dass für jede Phase der Transportwiderstand in einem dünnen Film an der Phasengrenze liegt (siehe Taylor und Krishna, 1993). In den beiden Filmen tritt eindimensionaler diffusiver Stofftransport senkrecht zur

Phasengrenzfläche auf. Ausserhalb des Flüssigkeitsfilms ist der Grad der Durchmischung so gross, dass keine Konzentrationsgradienten herrschen.

Die Multikomponentendiffusion in den Filmen wird üblicherweise mit den generalisierten Maxwell-Stefan-Gleichungen beschrieben (Taylor und Krishna, 1993). Gleichgewicht herrscht dabei nur an der Phasengrenze.

Modellierung der Reaktion:

Die Berücksichtigung der Reaktion kann auf verschiedene Arten erfolgen: Zum einen kann der Reaktionsmechanismus in Form eines Geschwindigkeitsansatzes in die Bilanzgleichungen der Bulk-Phase integriert werden, womit homogene und quasi-homogene Reaktionen berechnet werden können. Zusätzlich kann die Reaktion im Film berücksichtigt werden, wenn die Reaktions- und die Stofftransportraten vergleichbar sind. Dann übt die Reaktion einen wesentlichen Einfluss auf die Temperatur- und Konzentrationsprofile im Film aus. Die Gleichungen zur Modellierung des Films enthalten dann eine Diffusionsmatrix nach Maxwell-Stefan und einen Reaktionssterm (Kenig und Gorak, 1995).

Für die Berechnung von heterogen katalysierten Reaktionskolonnen ist weiterhin ein detailliertes Modell für den Katalysatorwirkungsgrad nach Sundmacher und Hoffmann (1996) bekannt, das jedoch speziell auf die Anwendung katalytisch wirksamer Füllkörper zugeschnitten ist.

Modellierung der Hydrodynamik:

Für die Modellierung der Hydrodynamik werden Korrelationen für Hold-up, Stofftransportkoeffizienten, Phasengrenzflächen, Druckverlust etc. benötigt. Ausserdem sind verschiedene Modelle aus der Literatur bekannt, unter anderem ein "mixed-pool model" (Kenig et al., 1999), das, ähnlich wie bei Higler et al. (1999a), die Flüssigkeit in einer Sektion als eine Serie vollständig durchmischter Bereiche beschreibt.

Der Aufwand zur Entwicklung eines Stoffübergangsmodells ist sehr viel grösser als der für ein Gleichgewichtsstufenmodell. In der Anwendung auf Packungen wird in der Regel ein kontinuierliches Stoffübergangsmodell gewählt, wodurch sich statt dem algebraischen Gleichungssystem ein differential-algebraisches Gleichungssystem ergibt. Voraussetzung dafür, dass mit diesem deutlich aufwendigerem Modell auch bessere Ergebnisse erzielt werden, ist, dass zuverlässige Angaben zum Stoffübergang als Funktion der hydrodynamischen Parameter sowie zu den grundlegenden Stoffda-

ten vorhanden sind, insbesondere zu den Diffusionskoeffizienten im Mehrkomponentengemisch. Diese Angaben fehlen jedoch meistens.

4.4.3. Modellierungstiefe für die Reaktivdestillation

Die Meinungen in der Literatur über die Wahl geeigneter Modelle zur Simulation der Reaktivdestillation sind geteilt. Auf der einen Seite gibt es den pragmatischen Ansatz, die Reaktivdestillation mit möglichst einfachen Mitteln zu simulieren. Dies geschieht dann meist auf der Grundlage des Gleichgewichtsstufenmodells mit kommerziellen Programmen und dient teilweise der Nachrechnung von Reaktivdestillationsexperimenten in einem bestimmten Stoffsystem. Dabei ist mit vergleichsweise geringem Aufwand eine gute Übereinstimmung von Simulation und Experiment erzielbar. Beispielsweise benutzen Krafzyk und Gmehling (1994) ein Gleichgewichtsstufenmodell zur Nachrechnung ihrer Reaktivdestillationsexperimente der heterogen katalysierten Herstellung von Methylacetat. Die Reaktionskinetik wird dabei mit einem quasi-homogenen Geschwindigkeitsansatz beschrieben.

Jacobs und Krishna (1993) und Pilavachi et al. (1997) benutzen ebenfalls ein Gleichgewichtsstufenmodell mit Reaktionskinetik zur Berechnung der MTBE-Synthese.

Bessling et al. (1998) und Hanika et al. (1999) verwenden Gleichgewichtsstufenmodelle mit der Annahme, dass sich neben dem Phasengleichgewicht auch das chemische Gleichgewicht einstellt. Die damit erhaltenen Resultate zur Veresterung von Methylacetat respektive Butylacetat stimmen zufriedenstellend mit Experimenten überein. Diese Modellklasse wird oft verwendet, um eine erste Abschätzung der Machbarkeit einer Reaktivdestillation durchzuführen, falls keine zuverlässige Reaktionskinetik vorhanden ist, oder um Startwerte für Simulationen unter Berücksichtigung einer Reaktionskinetik zu generieren, die häufig schlecht konvergieren.

In den oben genannten Arbeiten aus der Literatur wurden überwiegend gängige, kommerzielle Prozesssimulatoren verwendet. Daneben gibt es auch zahlreiche Autoren, die eigene, nicht-kommerzielle Werkzeuge zur Simulation der Reaktivdestillation entwickelt haben, die auf Gleichgewichtsstufenmodellen basieren, teilweise unter Berücksichtigung von reaktionskinetischen Ansätzen (Chairatana und Clayton, 1992; Grosser et al., 1987; Neumann und Sasson, 1984; Savkovic-Stevanovic et al., 1992).

Auf der anderen Seite gibt es viele Arbeiten, die sich mit dem Einsatz von Stoffübergangsmodellen zur Beschreibung der Reaktivdestillation befassen. Die Modelle werden dabei in der Regel in nicht-kommerzielle Simulationsumgebungen implementiert. Meistens wird unter Verwendung der verallgemeinerten Maxwell-

Stefan-Gleichungen zur Beschreibung der Mehrkomponentendiffusion gearbeitet (Krishna und Standart, 1979). Beispiele für Stoffübergangsmodelle für die homogen bzw. quasi-homogen katalysierte Reaktivdestillation geben Kreul et al. (1999), Higler et al. (1999a,b) und Zhengh und Xu (1992a,b).

Bei der quasi-homogenen Betrachtungsweise wird zwar eine heterogen katalysierte Reaktion berücksichtigt, Transportprozesse im heterogenen Katalysator werden aber nicht in Betracht gezogen. Diese werden hingegen in den Arbeiten von Landschützer (1995), Bart und Landschützer (1996), Kenig und Gorak (1995), Sundmacher und Hoffmann (1996) und Sundmacher (1995) explizit berücksichtigt.

Kenig et al. (1999) haben im Rahmen einer europaweiten Kooperation zwischen Hochschule und Industrieunternehmen (An Integrated Design, Synthesis and Optimization Approach for Efficient Chemical Process Configurations Combining Reaction and Distillation, *BriteEuRam Project No. BE95-1335*) ein Stoffübergangsmodell entwickelt und in ein Programm namens DESIGNER implementiert, das die Simulation mit einem Stufenmodell ermöglicht, bei dem fluiddynamische, reaktionskinetische und Stofftransporteigenschaften getrennt voneinander berücksichtigt werden können. Das Hauptziel der Entwicklung von DESIGNER war es, ein auf der Filmtheorie basierendes Stoffübergangsmodell zu entwickeln, mit dem sowohl die Reaktion in der Filmregion, der Katalysatorwirkungsgrad basierend auf dem Stofftransport innerhalb des Katalysators als auch die hydrodynamischen Eigenschaften von Kolonneneinbauten berücksichtigt werden können. Das Modell DESIGNER ist jedoch nicht öffentlich verfügbar.

Pinjala et al. (1992) stellen das kommerzielle Stoffübergangsmodell RateFrac vor, das in einer Kooperation von Aspen Technology Inc., Koch Engineering Company und UOP entwickelt wurde.

Eine vergleichende Arbeit haben Lee und Dudukovic (1999) veröffentlicht, in der sie die homogen katalysierte Ethylacetat-Synthese in einer Bodenkolonne mit einem Gleichgewichtsstufenmodell nach Holland (1981) berechnen und Simulationen mit dem Nichtgleichgewichtsstufenmodell nach Krishnamurty und Taylor (1985 a,b) gegenüberstellen. Eine ähnliche Arbeit haben Higler et al. (1999b) am Beispiel der MTBE-Synthese veröffentlicht. Die Autoren konnten grosse Abweichungen der Ergebnisse der verschiedenen Modelle zeigen, der entscheidende Vergleich mit experimentellen Daten fehlt jedoch.

In der vorliegenden Arbeit wurden für das Reaktionssystem Methanol, Essigsäure, Methylacetat und Wasser sowohl Simulationen mit verschiedenen Varianten des Gleichgewichtsstufenmodells als auch mit dem Stoffübergangsmodell durchgeführt.

Die Simulationen ermöglichen den Vergleich von Stofftransport- und Reaktionsraten für Methylacetat-Reaktivdestillationskolonnen, die für dieses System in der gleichen Grössenordnung liegen. Die Ergebnisse der verschiedenen Modelle werden sowohl miteinander als auch mit experimentellen Daten verglichen.

4.4.4. Modellierung und Simulation der Reaktivdestillation mit Katapak-S

Für die Modellierung der Reaktivdestillation mit Katapak-S zur Herstellung von Methylacetat wurde sowohl das Gleichgewichtsstufenmodell als auch das Stoffübergangsmodell herangezogen. Das Gleichgewichtsstufenmodell wurde dabei in drei Abstufungen hinsichtlich der Modellierungstiefe verwendet:

Modell 1: Stufenmodell mit Phasengleichgewicht und chemischem Gleichgewicht,

Modell 2: Stufenmodell mit Phasengleichgewicht und Reaktionskinetik,

Modell 3: Stufenmodell mit Murphree-Wirkungsgrad, Reaktionskinetik und Verweilzeitverhalten,

Modell 4: Stoffübergangsmodell.

Die Umsetzung der Modelle erfolgte ausschliesslich mit kommerziell erhältlichen Prozesssimulationsprogrammen. Die Simulationen der Gleichgewichtsstufenmodelle (Modell 1-3) wurden mit dem Modell RadFrac des Prozesssimulators Aspen Plus® der Firma Aspen Technology Inc. (Aspen, 1999a) und dem Modell COLUMN des Prozesssimulators PRO/II der Firma Simulation Sciences Inc. (PRO/II, 1999) durchgeführt. Die Berechnungen mit dem Stoffübergangsmodell erfolgten mit dem Programm RateFrac der Firma Aspen Technology Inc. (Aspen, 1999a).

Die Ergebnisse der Simulationen werden im Kapitel 4.4.5 den Experimenten gegenübergestellt.

Modell 1: Stufenmodell mit Phasengleichgewicht und chemischem Gleichgewicht

Bei dieser Variante liegt auf jeder Stufe sowohl physikalisches als auch chemisches Gleichgewicht vor. Die Simulationen erfolgten dabei unter folgenden Annahmen:

- Die **Anzahl der theoretischen Trennstufen** für die jeweiligen Packungsbetten wird auf der Grundlage bekannter Angaben zur Trennleistung vorgegeben (vgl. Abbildung 3.7.2.-1).

- Die **Reinstoffdaten** der Komponenten werden von dem jeweiligen Simulator zur Verfügung gestellt. Stichpunktartige Überprüfungen mit experimentellen Daten aus der DDBST (1999) ergaben eine gute Übereinstimmung.
- Die **Gemischdaten** werden mit dem UNIQUAC-Modell unter Berücksichtigung der chemischen Theorie für das nicht-ideale Verhalten der Komponenten in der Gasphase berechnet (siehe Anhang A.). Sämtliche Wechselwirkungsparameter wurden an ausgewählte experimentelle Daten aus der DDBST angepasst (Pöpken et al., 2000b).
- Die Reaktion wird mit einem temperaturabhängigen Ansatz für das chemische Gleichgewicht beschrieben, der aus einer Reaktionskinetik (Götze, 1998) gewonnen werden kann:

$$K = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{k_{-1}^0}{k_1^0} \exp\left(\frac{E_{A,1} - E_{A,-1}}{RT}\right) \quad \text{Gl. 4.4.4.-1}$$

- Die **Spezifikationen der Reaktivdestillationskolonne** werden auf Grundlage von Experimenten vorgegeben. Spezifiziert werden die Zulaufströme, der Destillatmassenstrom und das Rücklaufverhältnis.

Modell 2: Stufenmodell mit Phasengleichgewicht und Reaktionskinetik

Die Gleichgewichtsstufe wird als vollständig durchmischter Rührkessel modelliert, dem das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht überlagert ist. Dabei werden die gleichen physikalischen Stoffdaten verwendet wie in Modell 1. Das Modell 1 wird wie folgt ergänzt:

- Die heterogen katalysierte **Reaktion** wird mit dem reaktionskinetischen Ansatz von Götze (1998) beschrieben. Die kinetischen Konstanten k_1^0 , k_{-1}^0 , $E_{A,1}$ und $E_{A,-1}$ sind im Anhang B. aufgelistet.
- Der dynamische Anteil der flüssigen Phase φ wird aus dem Verweilzeitverhalten des jeweiligen Katapak-S Typs in Abhängigkeit von der Flüssigkeitsbelastung ermittelt und korrigiert letztlich die aktive Katalysatormasse in der Reaktivdestillationskolonne. Es wird analog zu Götze (1998) angenommen, dass der stagnante Flüssigkeitsanteil nicht an der Reaktion teilnimmt. Korrelationen für φ in Abhängigkeit von der Flüssigkeitsbelastung für die verwendeten Katapak-S Varianten sind im Anhang G.2. dokumentiert. Der experimentell ermittelte dynamische Hold-up fließt nicht direkt in die Simulation ein, da die Berechnung

der Reaktionsraten mit einer auf die Katalysatormasse bezogenen Reaktionskinetik erfolgt (vgl. Gleichung 4.3.3.).

- Weiterhin wird ein **Korrekturfaktor F** herangezogen, der den Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen einem Rührkessel und einem mit Katapak-S gefüllten Rieselbettreaktor beschreibt (vgl. Kapitel 4.3.).

In Aspen Plus[®] und PRO/II können einfache Reaktionskinetiken mit Hilfe von implementierten Modellen berücksichtigt werden, die allerdings nur für homogen katalysierte Reaktionen geeignet sind. Kinetiken heterogen katalysierter Reaktionen und weitere Korrelationen können mittels selbst programmierter Unterroutinen berücksichtigt werden. Diese Unterroutinen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit in FORTRAN erstellt (Aspen, 1999b; PRO/II, 1999).

Modell 3: Stufenmodell mit Murphree-Wirkungsgrad, Reaktionskinetik und Verweilzeitverhalten

Eine Reaktivdestillationspackung hat in der Regel eine schlechtere Trennwirkung (größerer HETP-Wert) als eine herkömmliche Stoffaustauschpackung, da ein Grossteil des Packungsvolumens mit Katalysator ausgefüllt ist. Die einer theoretischen Trennstufe entsprechenden Abschnitte der Reaktivdestillationspackungen weisen ein charakteristisches Verweilzeitverhalten der Flüssigphase auf, das nicht dem eines einzelnen Rührkessels entspricht (vgl. Kapitel 3.4.4. und 3.6.4.). Die Annahme der vollständig durchmischten Trenn- bzw. Reaktionsstufe der Modelle 1 bzw. 2 ist daher kritisch zu hinterfragen. Das Modell 2 wurde folglich dahingehend erweitert, dass die Reaktionszone als Kaskade vollständig durchmischter Rührkessel modelliert wurde:

- Jeder Meter der Reaktionszone wird in **NSTM** Sektionen unterteilt, wobei NSTM die aus den Verweilzeitmessungen in den Kapiteln 3.4.4. und 3.6.4. abgeleitete Anzahl an vollständig durchmischten Rührkesseln pro Meter Packung ist. Die so ermittelte Stufenzahl ist die Grundlage der thermodynamischen Modellierung. Bei den Stufen handelt es sich dann im allgemeinen nicht mehr um Gleichgewichtsstufen, so dass mit einem Wirkungsgrad gearbeitet werden muss. Hier wird der Murphree-Wirkungsgrad verwendet.

$$\eta = \frac{y_{i,n} - y_{i,n+1}}{y_{i,n}^* - y_{i,n+1}}$$

Gl. 4.4.4.-2

Dieser wird als gleich für alle Komponenten angenommen. Er errechnet sich aus dem Verhältnis von **NTSM** (Anzahl theoretischer Trennstufen pro Meter) und **NSTM** (Anzahl Rührkessel pro Meter):

$$\eta = \frac{\text{NTSM}}{\text{NSTM}} = \frac{2 \cdot \text{NTSM}}{\text{Bo}} \quad \text{Gl. 4.4.4.-3}$$

- NSTM muss iterativ ermittelt werden, wobei in einer Simulation zunächst die Flüssigkeitsbelastung in der Reaktionszone berechnet wird, mit der dann eine über die Reaktionszone gemittelte Bo-Zahl und damit NSTM bestimmt wird.

Modell 4: Stoffübergangsmodell

Die Modellierung der Reaktivdestillation mit dem Gleichgewichtsstufenmodell wird in dieser Arbeit mit einem Stoffübergangsmodell verglichen, um zu überprüfen, ob diese erheblich aufwendigere Modellierung eine Verbesserung der Beschreibung von Reaktivdestillationsexperimenten mit sich bringt. Die Simulationen mit dem Stoffübergangsmodell werden analog zu Modell 2 durchgeführt, das für die Umsetzung mit RateFrac wie folgt ergänzt wird:

- Die **Anzahl Stoffaustauschsegmente** zur numerischen Lösung des differential-algebraischen Gleichungssystems wird aus Gründen der Vergleichbarkeit der Resultate analog der Anzahl theoretischer Trennstufen für die jeweiligen Packungsbetten auf Grundlage von Experimenten vorgegeben (siehe Abbildung 3.7.2.-1).
- Zur Berechnung der **Stofftransportkoeffizienten** und **Gas-Flüssigkeits-Grenzflächen** von strukturierten Packungen werden die Korrelationen von Bravo et al. (1985) verwendet.
- Die **Diffusionskoeffizienten für den Multikomponentenstofftransport** werden nach Krishna und Standart (1976, 1979) aus Binärdaten abgeschätzt.
- Die **Wärmeübertragung** wird durch die Chilton-Colburn Analogie (King, 1980) berücksichtigt.
- Weiterhin sind in RateFrac Korrelationen zur Berechnung von packungsspezifischen Eigenschaften wie beispielsweise Druckverlust, spezifische Oberfläche, Lückengrad etc. von Standard-Stoffaustauschpackungen implementiert, die Einfluss auf den Stoff- und Wärmetransport haben. In der von RateFrac zur Verfügung gestellten Bibliothek ist keine Reaktivdestillationspackung vorhanden,

so dass hier als Grundlage eine Stoffaustauschpackung mit gleicher **spezifischer Oberfläche** und gleichem **freiem Lückengrad** wie von Katapak-S verwendet wird.

4.4.5. Vergleich Simulation / Experiment

In diesem Abschnitt werden die im Kapitel 4.4.4. erläuterten Simulationsrechnungen den Experimenten zur Reaktivdestillation mit Katapak-S am Beispiel der Synthese von Methylacetat gegenübergestellt. Dabei werden sämtliche Experimente mit der Laborpackung von Katapak-S (Pöpken et al., 2000a) und der industriellen Katapak-S Struktur betrachtet. Alle hier durchgeführten Simulationen sind Voraussagen. Es fand keinerlei Anpassung der Modellparameter an Ergebnisse von Reaktivdestillationsexperimenten statt.

Zu Beginn der Simulationen wurden Berechnungen mit den verwendeten Prozesssimulatoren Aspen Plus® (Aspen, 1999) und PRO/II (PRO/II, 1999) am Beispiel eines ausgewählten Experiments durchgeführt und gegenübergestellt, um etwaige Fehler in den Simulationsprogrammen auszuschliessen. Sowohl für das Modell 1 als auch für das Modell 2 stimmten die Ergebnisse der Simulationen beider Prozesssimulationsprogramme, die im Anhang G.3. dokumentiert sind, miteinander überein.

Vorab wird der Einfluss der Modellierung der Stoffdaten kurz diskutiert. Anschliessend werden die Messwerte Simulationen mit den Stufenmodellen 1, 2 und 3 gegenübergestellt. Das Stoffübergangsmodell wird später diskutiert.

Thermodynamisches Modell:

Der Einsatz guter thermodynamischer Daten ist eine wesentliche Voraussetzung zur erfolgreichen Simulation der Reaktivdestillation. Falsche oder schlechte thermodynamische Daten können bei der Simulation des Prozesses zu Fehlern führen. Beim Scale-up der Reaktivdestillation mit Katapak-S ist die Thermodynamik daher ein wesentlicher Einflussparameter.

Zur Verdeutlichung wurden am Beispiel eines Versuches im semi-industriellen Massstab (Versuch K) Simulationen mit dem Modell 2 bei Verwendung verschiedener Parametersätze für das UNIQUAC-Modell durchgeführt. Die Parametersätze entstammen den in Tabelle 4.4.5.-1 angegebenen Quellen.

Die in Abbildung 4.4.5.-1 dargestellten Kolonnenprofile zeigen, dass die Wahl der UNIQUAC-Parameter einen deutlichen Einfluss auf die Simulationsergebnisse und damit auf die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment hat. Dies ist

insofern überraschend, als die Korrelationen binärer Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte mit allen genannten Modellen ähnlich gut gelingen.

Tabelle 4.4.5.-1: UNIQUAC-Parameter (siehe Anhang A.)

Bezeichnung	Modell	Quelle	Literaturquelle
UNIQ-3P	UNIQUAC, 3-parametrig, Nothnagel	DDBST	Pöpken et al. (2000b); Nothnagel et al. (1973)
UNIQ-3G	UNIQUAC, 3-parametrig, Nothnagel	DDBST	Götze et al. (1998); Nothnagel et al. (1973)
UNIQ-2P	UNIQUAC, 2-parametrig, Nothnagel	DDBST	gleiche Datenbasis wie UNIQ-3P (Pöpken et al., 2000b; Nothnagel et al. 1973)
UNIQ-PRO/II	UNIQUAC, 2-parametrig, Hayden-O'Connell	PRO/II	PRO/II (1999); Hayden und O'Connel (1975)

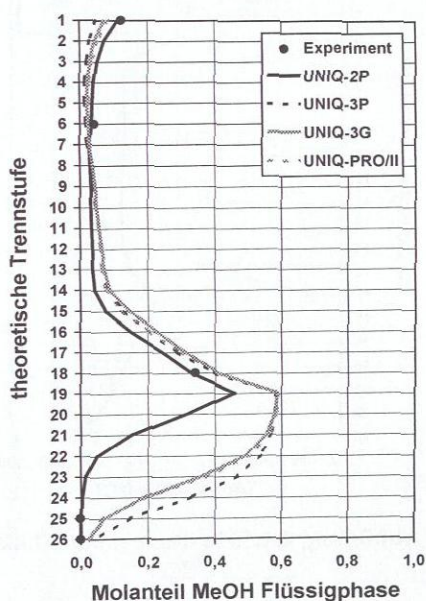
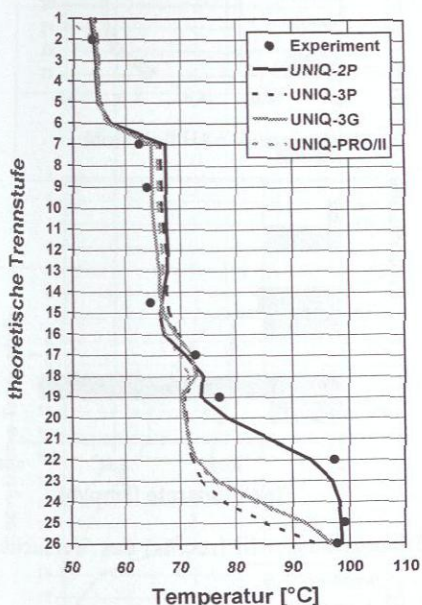


Abbildung 4.4.5.-1: Versuch K simuliert mit verschiedenen UNIQUAC-Parametern, links: Temperaturprofil, rechts: Methanolprofil

In der Anwendung auf das hier interessierende quaternäre System ergeben sich aber doch offenbar deutliche Unterschiede. Das einfache 2-parametriges UNIQUAC Modell (UNIQ-2P) mit Parametern aus der Veröffentlichung von Pöpken et al.

(2000b) vermag die Experimente am besten zu beschreiben. Es wird daher im folgenden ausschliesslich verwendet.

Labormassstab:

Für den Labormassstab liegen Ergebnisse zu insgesamt elf Betriebspunkten aus den Arbeiten von Pöpkén et al. (2000a) vor (vgl. Kapitel 3.9.). Die nachfolgenden Abbildungen 4.4.5.-2 bis -4 zeigen die Gegenüberstellung typischer Profile der Reaktionskolonne für Simulation und Experiment am Beispiel des Versuches 2 (eine Zusammenfassung der Experimente befindet sich im Anhang C.7.). Dabei können für das vorliegende Experiment folgende Aussagen getroffen werden:

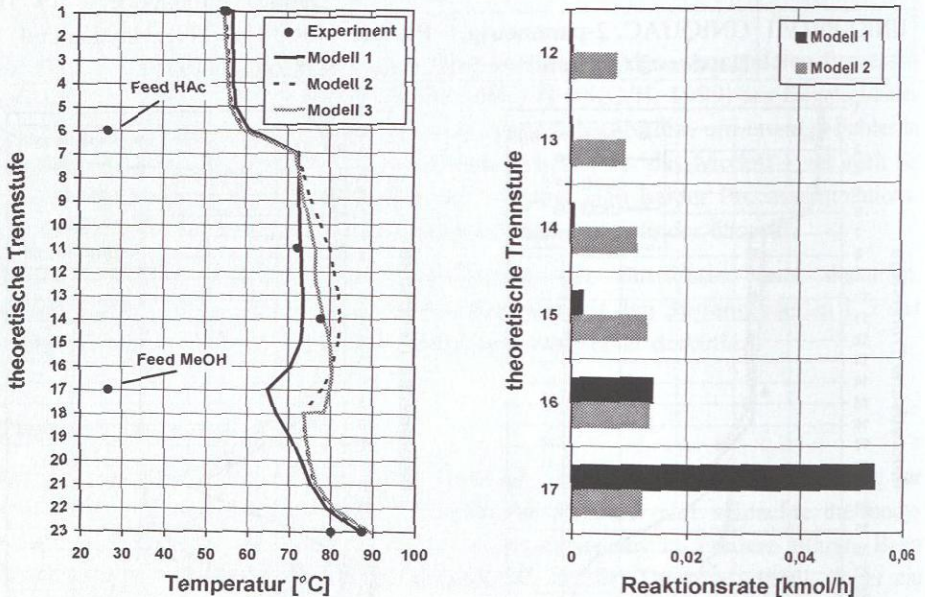
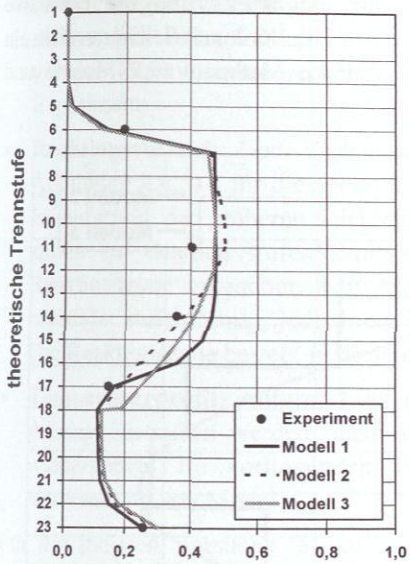
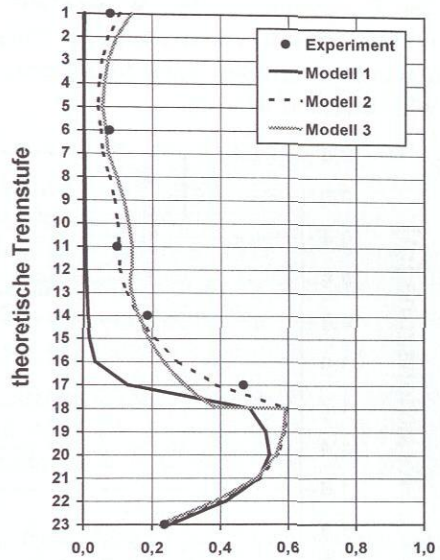


Abbildung 4.4.5.-2: Temperatur- (links) und Reaktionsprofil (rechts) des Versuches 2

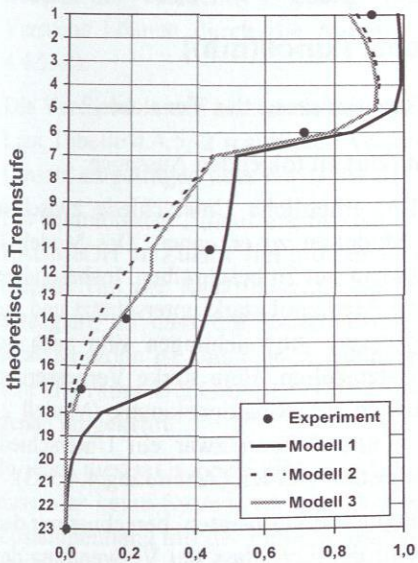
Es ist deutlich ein Temperaturanstieg unterhalb der Reaktionszone zu erkennen. Dieser ist durch die starke Anreicherung von Essigsäure und Wasser im Abtriebsteil der Kolonne zu erklären. Weiterhin ist zu sehen, dass Methanol der Kolonne stark unterkühlt zugeführt wurde. Dies ist zweckmässig, um hohe Konzentrationen des Leicht sieders Methanol in der Flüssigphase zu halten.



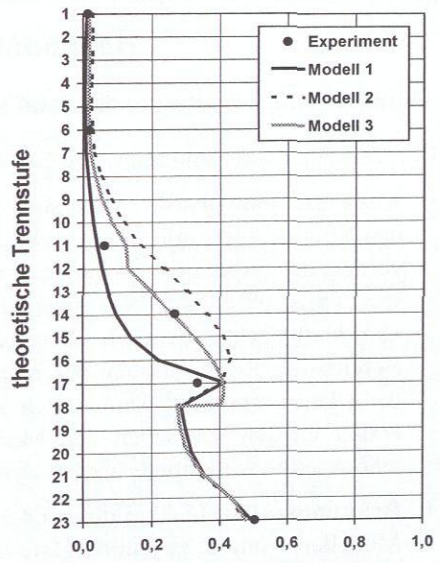
Molanteil HAc Flüssigphase



Molanteil MeOH Flüssigphase



Molanteil MeAc Flüssigphase



Molanteil Wasser Flüssigphase

Abbildung 4.4.5.-3: Konzentrationsprofile des Versuches 2

Der Essigsäurefeed wurde ebenfalls unterkühlt eingespeist, um die extractive Wirkung besser auszunutzen. Im Verstärkungsteil der Kolonne reicherte sich ein azeotropes Gemisch aus Methylacetat (90.7 Mol.%), Methanol (7.9 Mol.%) und Wasser (1.4 Mol.%) an.

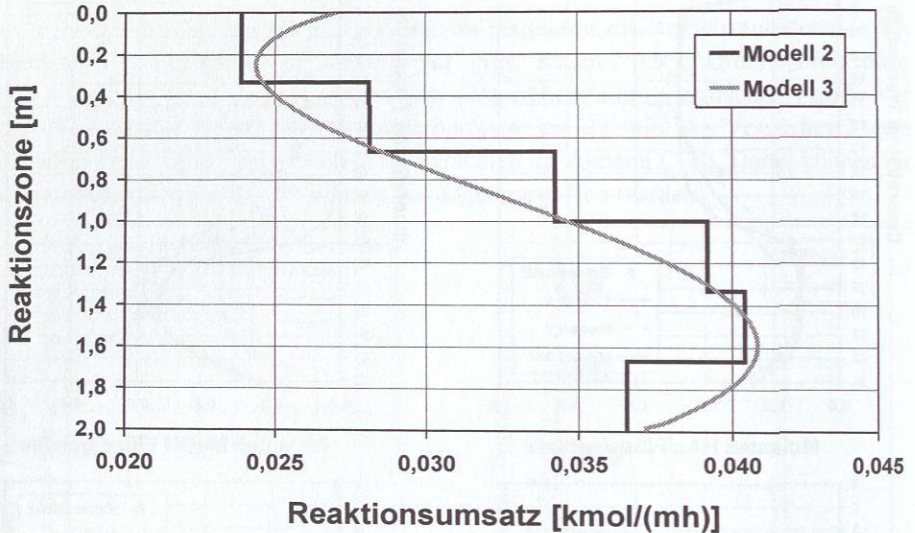


Abbildung 4.4.5.-4: Reaktionsverlauf in der Reaktionszone des Versuches 2

Der Vergleich von Simulation und Experiment führt zu folgenden Aussagen:

- Konzentrationsprofile:** Hier sind zum Teil erhebliche Unterschiede zwischen den Simulationen mit den verschiedenen Modellen zu erkennen. Das Modell 1 vermag das Experiment in einigen Punkten nicht gut zu beschreiben. Insbesondere wird im Kopfprodukt die Konzentration von Methanol stark unterschätzt und die von Methylacetat deutlich überschätzt. Grössere Abweichungen sind auch im Bereich der Reaktionszone der Kolonne festzustellen. Eine starke Verbesserung der Übereinstimmung kann durch Einbeziehen der Reaktionskinetik (Modell 2) erzielt werden. Zwischen den Modellen 2 und 3 kann zwar ein Unterschied, jedoch keine wesentliche Verbesserung festgestellt werden (Abbildung 4.4.5.-3).
- Reaktionsraten:** In Abbildung 4.4.5.-2 sind die Reaktionsraten, berechnet mit den Modellen 1 und 2, gegenübergestellt. Es wird deutlich, dass bei Verwendung des Modells 1 der Grossteil der Reaktion auf der untersten Reaktionsstufe stattfindet. Dies erklärt auch, dass mit Modell 1 im Bereich der Reaktionszone die grössten

Abweichungen zwischen den Ergebnissen aus Simulation und Experiment festzustellen sind. Beim Modell 2 ist der Umsatz deutlich gleichmässiger über die gesamte Reaktionszone verteilt, offenbar in besserer Übereinstimmung mit dem Experiment.

- **Reaktionsverlauf:** Der Verlauf der Reaktion in der Reaktionszone ist in Abbildung 4.4.5.-4 für die Modelle 2 und 3 gegenübergestellt. Für das Modell 2 ist aufgrund der gröberen Diskretisierung der Reaktionszone durch Reaktionsstufen ein deutlich stufenförmiger Verlauf der Reaktion über die Höhe der Reaktionszone erkennbar. Mit Modell 3 ist der Verlauf der Reaktion zwar ebenfalls stufenförmig, jedoch erscheint er in dieser Darstellung stark geglättet. Die Reaktionszone besteht in diesem Fall aus 180 Stufen.
- **Temperaturprofil:** Aufgrund der relativ knappen Datenbasis kann hier nur die Aussage getroffen werden, dass alle drei Modelle das Experiment akzeptabel wiedergeben. Im vorliegenden Fall ergibt sich die beste Vorhersage bei Verwendung von Modell 3.




Für die meisten Versuche (8 von 11) im Labormassstab wird eine ähnlich gute Vorhersage der Messwerte erzielt, wie sie in den Abbildungen 4.4.5.-2 und -3 am Beispiel des Versuches 2 gezeigt wurde. Allerdings gibt es Ausnahmen: Wenige Versuche können durch die Modelle nicht gut beschrieben werden (vgl. Tabelle 4.4.5.-2).

Die Versuche lassen sich nach dem Moleinsatzverhältnis in drei Gruppen unterteilen. Laut Tabelle 4.4.5.-2 resultieren verschiedene Formen des Reaktionsprofils (erzielter Umsatz aufgetragen über der Höhe der Reaktionszone analog zu Abbildung 4.4.5.-4).

Bei äquimolarem Zulauf ergibt sich ein typisches Reaktionsprofil der Gruppe A. Ist HAc/MeOH im Zulauf viel grösser als eins, wird ein Profil der Gruppe B erhalten. Im unteren Teil der Reaktionszone hat dann die überschüssige Essigsäure noch nicht abreagiert, so dass die Reaktionsraten hier sehr gross sind. Im oberen Teil der Reaktionszone ist kaum noch Methanol vorhanden, so dass die Reaktionsraten hier sehr klein sind. Bei Gruppe C (HAc/MeOH viel kleiner als eins) sind die Verhältnisse genau umgekehrt.

In jeder dieser Gruppen gibt es einen Versuch, der nicht gut vorhergesagt wird, so dass hier keine Systematik zu erkennen ist. Eine eingehende Diskussion erfolgt in Zusammenhang mit der Fehlerbetrachtung im Kapitel 4.4.6.

Tabelle 4.4.5.-2: Güte der Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment im Labormassstab (+ gute Übereinstimmung, - schlechte Übereinstimmung)

	Gruppe A		Gruppe B		Gruppe C	
Moleinsatzverhältnis HAc/MeOH	≈ 1		> 1		< 1	
Reaktionsverlauf über die Höhe der Reaktionszone (Modell 2)						
Versuch	Profile	Produkte	Profile	Produkte	Profile	Produkte
2	+	+				
3	+	+				
4	+	+				
5	-	-				
6					-	-
7			+	+		
8	-	+				
9			+	+		
10					+	+
11			+	+		
12			-	-		

Industrieller Massstab:

In dieser Arbeit wurden insgesamt sieben Betriebspunkte in der 220 mm Reaktivdestillationskolonne untersucht (vgl. Kapitel 3.9.). Auch hier sei ein typischer Betriebspunkt als Beispiel herausgegriffen, um Simulation und Experiment miteinander zu vergleichen. Die Abbildungen 4.4.5.-5 und -6 zeigen die Gegenüberstellung der Profile der Reaktionskolonne für Simulation und Experiment am Beispiel des Versuches K (eine Zusammenfassung der Experimente befindet sich im Anhang C.8.).

Bei den Reaktivdestillationsversuchen im semi-industriellen Massstab wurden neben den Flüssigkeitsproben auch Gasproben genommen, so dass auch diese mit den simulierten Profilen der Gasphase verglichen werden können. Auch hier zeigt sich, dass die Experimente mit Modell 1 in verschiedener Hinsicht nicht gut beschrieben werden können.

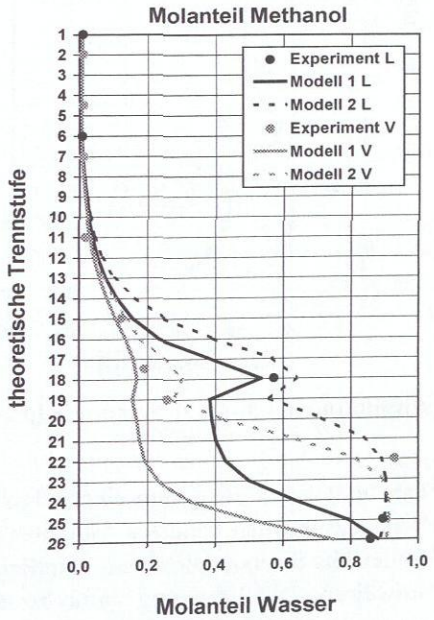
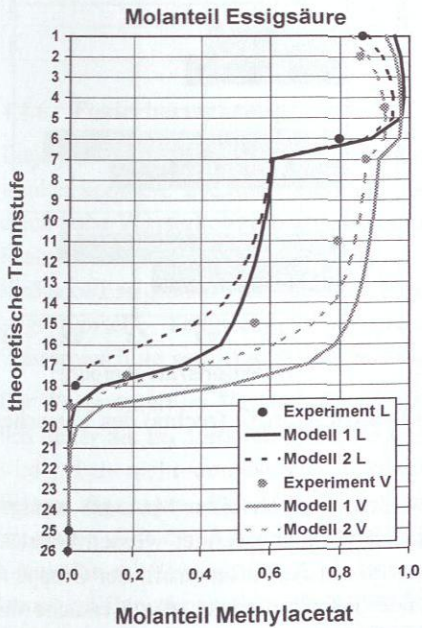
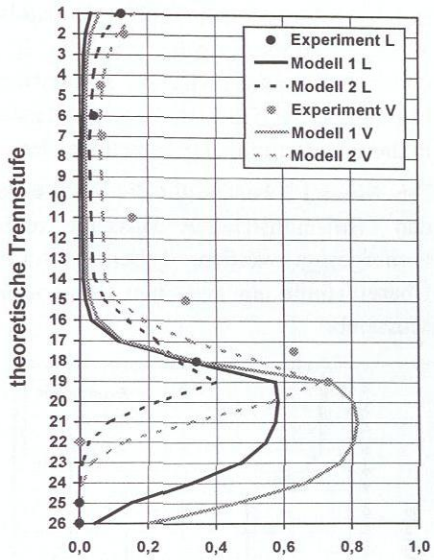
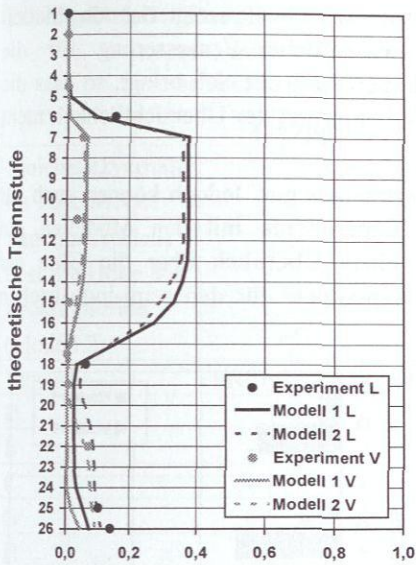


Abbildung 4.4.5.-5: Konzentrationsprofile des Versuches K (L=Flüssigphase, V=Dampfphase)

Bei den Simulationen ergab sich auch hier, ähnlich wie oben gezeigt, dass das Modell 3 im Vergleich zum Modell 2 keine wesentliche Verbesserung für die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment mit sich bringt, so dass die Ergebnisse der Simulationen mit diesem Modell aufgrund der Übersichtlichkeit nicht in die Diagramme eingetragen wurden.

Das Modell 2 beschreibt die Profile des Experimentes gut. Jedoch können auch für den semi-industriellen Masstab nicht alle Experimente mit den Modellen gut vorhergesagt werden. Tabelle 4.4.5.-3 gibt einen Überblick über die Güte der Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment für den semi-industriellen Masstab.

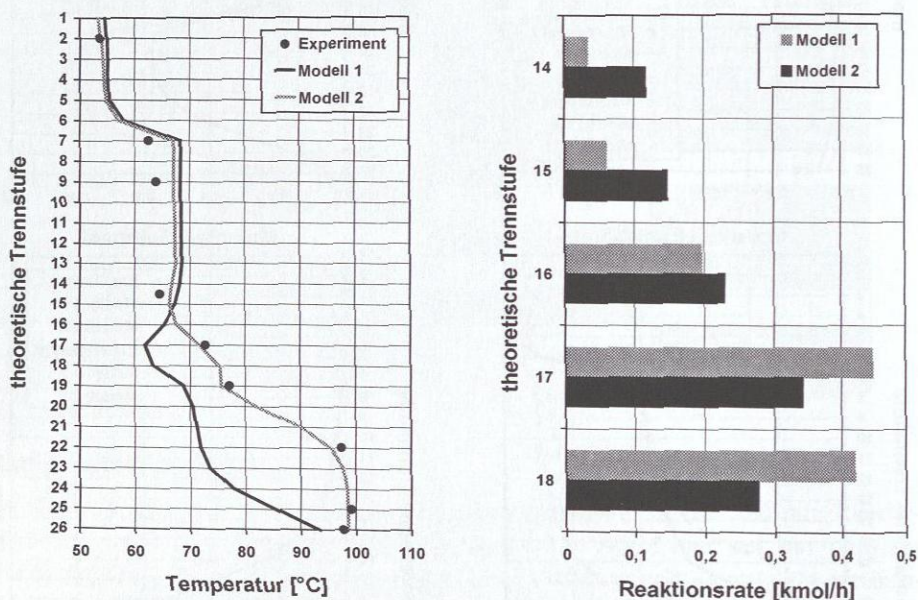



Abbildung 4.4.5.-6: Temperatur- (links) und- Reaktionsprofil (rechts) des Versuches K

Tabelle 4.4.5.-3 zeigt zum einen, dass für den semi-industriellen Masstab weniger Versuche mit den benutzten Modellen erfolgreich vorausberechnet werden konnten. Andererseits ist ersichtlich, dass sämtliche Versuche ein Reaktionsprofil der Gruppe A aufweisen. Die Erklärung dafür besteht in der Tatsache, dass alle Versuche mit aquimolarem Einsatzverhältnis HAC/MeOH durchgeführt wurden.

Tabelle 4.4.5.-3: Güte der Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment im semi-industriellen Massstab; + gute Übereinstimmung, - schlechte Übereinstimmung

Gruppe A		
Moleinsatzverhältnis HAc/MeOH	≈ 1	
Reaktionsverlauf über die Höhe der Reaktionszone (Modell 2)		
Versuch	Profile	Produkte
D	-	-
E	-	-
F	-	-
G	-	-
H	+	+
L	+	+
K	+	+

4.4.6. Fehlerbertachtung

Diejenigen Experimente, die mit den verwendeten Modellen nicht beschrieben werden konnten, zeichnen sich im Vergleich zu gut beschreibbaren Experimenten durch hohe Wasserkonzentrationen, einen sogenannten Wasserbauch, im Bereich der Reaktionszone aus. Wasser ist ein Mittelsieder im System Methanol/Essigsäure/Methylacetat/Wasser (vgl. Kapitel 2.4.). Abbildung 4.4.6.-1 zeigt typische Temperatur- und Konzentrationsprofile für ein Experiment mit Wasserbauch im semi-industriellen Massstab am Beispiel des Versuches D.

Der Wasseranteil im Versuch D (Abbildung 4.4.6.-1) ist in der ganzen Kolonne deutlich höher als im Versuch K (Abbildung 4.4.5.-5). Im Sumpf der Reaktionskolonne wird neben nicht umgesetzter Essigsäure, als Hochsieder des Systems, bevorzugt Wasser abgezogen. Der Vergleich zwischen Simulation und Experiment zeigt, dass im oberen Teil der Reaktionskolonne zumindest die Tendenz der Profile durch die Simulation wiedergegeben wird. In der Reaktionszone und darunter stimmen Simulation und Experiment jedoch nur schlecht überein. Auch die berechneten Kopf- und Sumpfzusammensetzungen weichen deutlich von den experimentellen Werten ab.

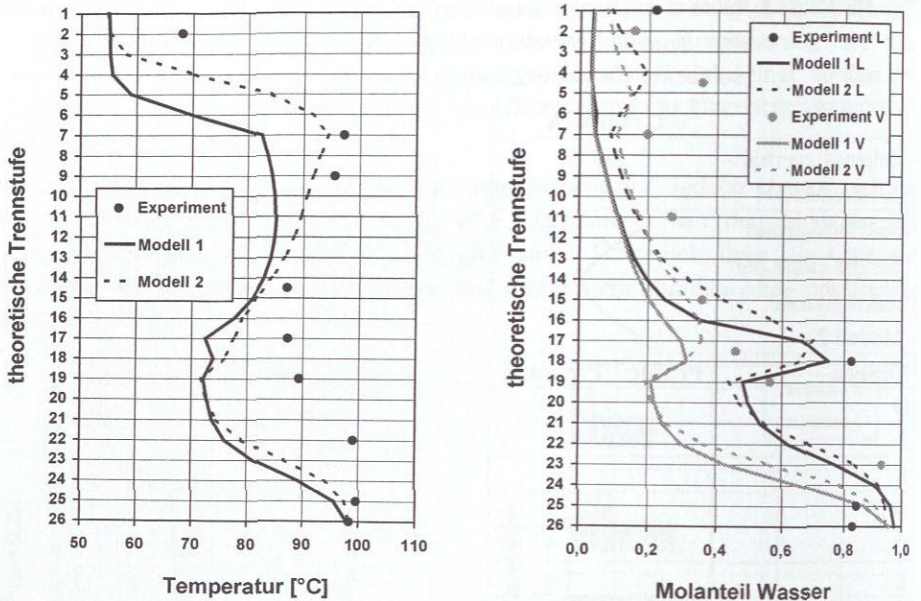


Abbildung 4.4.6.-1: Typische Temperatur- (rechts) und Konzentrationsprofile (links) für ein Experiment mit Wasserbauch im semi-industriellen Massstab, Versuch D (L=Flüssigphase, V=Dampfphase)

Als Ursachen dafür, dass Experimente, die dem Versuch D ähneln, mit den verwendeten Modellen schlecht beschrieben werden, kann in Frage kommen:

1. Die Reaktivdestillation zur Synthese von Methylacetat reagiert sehr sensitiv auf das Verhältnis von Destillat- zu Feedmenge D/F .
2. Mit der Reaktionskinetik von Götze (1998) ergeben sich für den Bereich hohen Wasseranteils in der Reaktionszone zu grosse Reaktionsraten.

Ursache D/F :

Wird das Verhältnis von Destillat- zu Feedmenge (D/F) zu hoch gewählt, so kann nicht das gesamte Reaktionswasser aus dem Sumpf der Reaktionskolonne ausgetragen werden (Abbildung 4.4.6.-2). Es wird in Richtung Kopf der Kolonne in die Reaktionszone gedrückt, woraus der starke Wasserbauch resultiert.

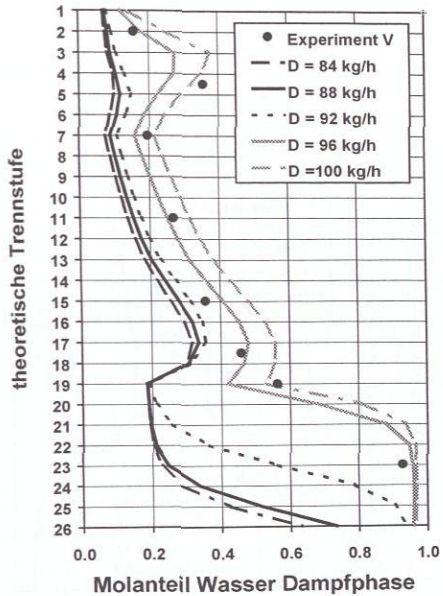
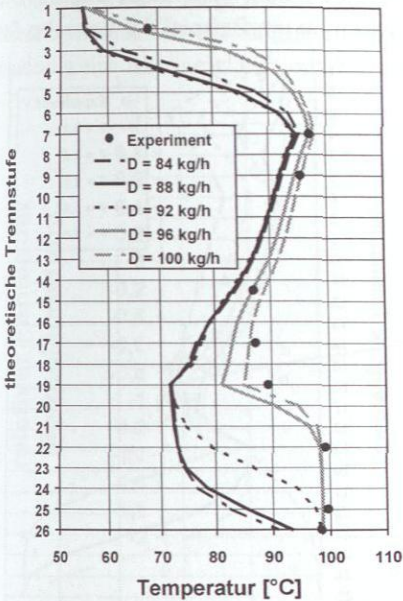


Abbildung 4.4.6.-2: Variation von D/F für Versuch D (L =Flüssigphase, V =Dampfphase)

Die Variation von Destillat- zu Feedmenge D/F am Beispiel des Versuches D zeigt, dass sich die simulierten Profile bei der Wahl höherer Destillatmengen an die gemessenen Profile annähern. Allerdings ist die rechnerische Destillatmenge ($D=100$ kg/h), für die sich die geringste Abweichung zwischen gemessenen und berechneten Profilen ergibt, im Vergleich zur experimentell bestimmten Destillatmenge ($D=92$ kg/h) viel zu gross (Wert ausserhalb der Genauigkeit der Bestimmung der Grösse, die bei maximal 2 % liegt). Gleichwohl wird der bedeutende Einfluss, den kleine Änderungen des Verhältnisses D/F auf die Ergebnisse des hier diskutierten Betriebspunktes haben, deutlich.

Ursache Reaktionskinetik:

Durch die Variation des Übertragungsfaktors F der Reaktionskinetik (vgl. Kapitel 4.3.) kann die Geschwindigkeit der Reaktion in der Simulation einfach variiert werden. In der Simulation wird mit dem Übertragungsfaktor F die aktive auf einer

theoretischen Trennstufe zur Verfügung stehende Katalysatormasse variiert. Die Abbildung 4.4.6.-3 zeigt das Ergebnis dieser Variation am Beispiel des Versuches D.

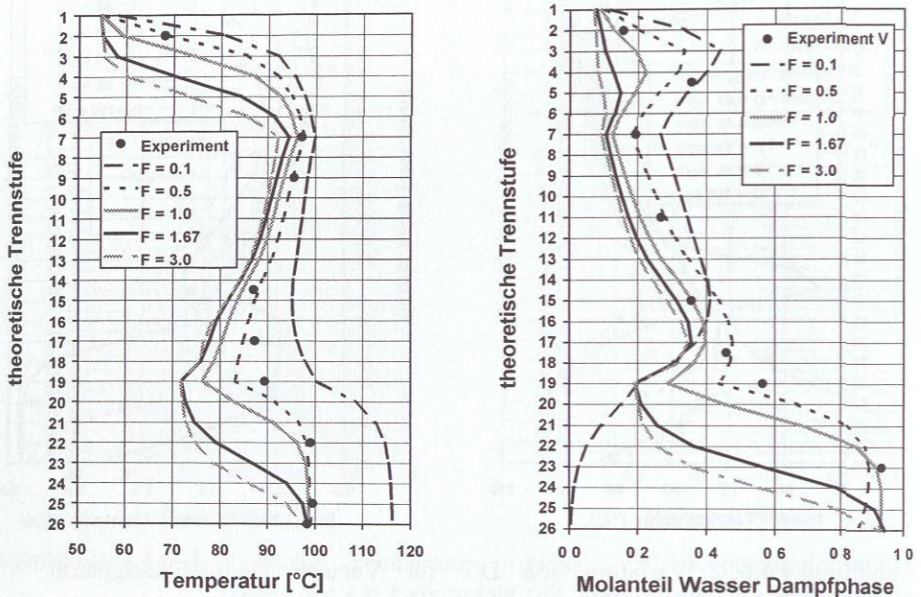


Abbildung 4.4.6.-3: Variation des Wertes des reaktionskinetischen Übertragungsfaktors F für Versuch D (L =Flüssigphase, V =Dampfphase)

Die in Abbildung 4.4.6.-3 gezeigten Ergebnisse, die sich auch für andere Betriebspunkte mit hohen Wasserkonzentrationen bestätigen, legen die Vermutung nahe, dass die mit der Reaktionskinetik von Götze (1998) berechneten Reaktionsraten für Versuche mit hohen Wasserkonzentrationen zu hoch sind. Der Übertragungsfaktor $F=1.67$ muss in diesen Fällen auf ungefähr $F=0.5$ reduziert werden, um die Profile und Zusammensetzung von Destillat und Sumpf von Simulation und Experiment zur Übereinstimmung zu bringen.

Aufgrund dieser Befunde wurden die von Götze (1998) durchgeführten reaktionskinetischen Untersuchungen noch einmal auf den Einfluss der Wasserkonzentration hin untersucht. Dabei zeigte sich eine eindeutige Abhängigkeit. Eine getrennte Auswertung der Versuche, bei denen die Hinreaktion untersucht wurde (wasserarm), und solchen, bei denen die Rückreaktion untersucht wurde (wasserreich), ergab sehr grosse Unterschiede im ermittelten Übertragungsfaktor F (Hinreaktion ca. $F=2.4$, Rückreaktion ca. $F=1.2$).

Abbildung 4.4.6.-4 zeigt hierzu den relativen Fehler in der Molzahländerung aller Rieselbettversuche in Abhängigkeit von dem Wassergehalt am Reaktoreingang. Es ist eindeutig eine Abhängigkeit vom Wasseranteil zu erkennen.

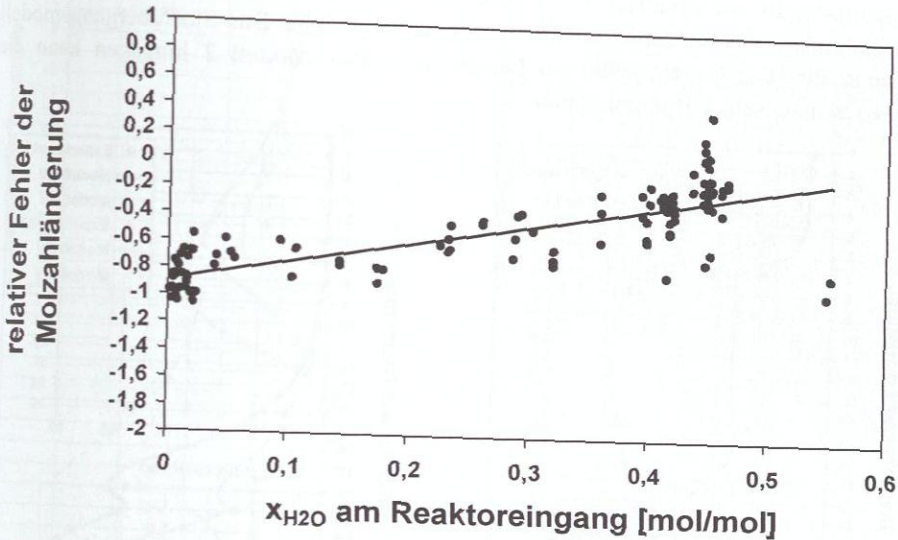


Abbildung 4.4.6.-4: Ergebnisse von reaktionskinetischen Rieselbettversuchen im Labormassstab - Einfluss des Wassergehalts

Die zur Anpassung der Übertragungsfaktoren herangezogene Reaktionskinetik von Götze (1998) vermag also die Rieselbettversuche nicht über den gesamten Konzentrationsbereich gleich gut zu beschreiben. So liegt die Vermutung nahe, dass die verwendete Reaktionskinetik den Konzentrationsbereich in der Reaktionszone der Versuche D - G nicht sauber beschreiben kann.

Eine umfassende Neuanpassung der reaktionskinetischen Untersuchungen von Götze (1998) konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt werden, zumal vermutlich für eine endgültige Klärung eine Erweiterung der experimentellen Datenbasis nötig gewesen wäre. In der hier entwickelten Methodik zum Scale-up der Reaktivdestillation mit Katapak-S stellt die Reaktionskinetik, die im vorliegenden Fall aus der Literatur übernommen werden musste, den grössten Unsicherheitsfaktor dar. Die Entwicklung von Reaktionskinetiken für die Reaktivdestillation ist eine der vordringlichsten Aufgaben für weiterführende Arbeiten.

4.4.7. Ergebnisse für das Stoffübergangsmodell

Die Simulationen mit dem Stoffübergangsmodell (Modell 4) ergaben uneinheitliche Ergebnisse. In Abbildung 4.4.7.-1 sind die Ergebnisse der Simulationen mit den Modellen 2 und 4 für den Versuch K gegenübergestellt. Das Stoffübergangsmodell vermag das Experiment nicht zu beschreiben. Das Modell 2 hingegen kann die Messresultate sehr gut voraussagen.

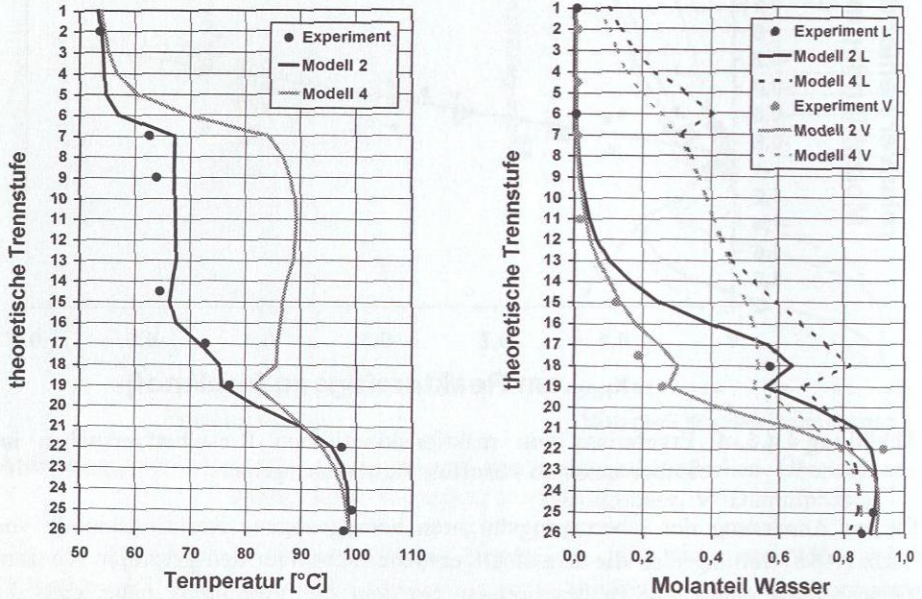


Abbildung 4.4.7.-1: Vergleich Modell 2 und Modell 4 für Versuch K (L=Flüssigphase, V=Dampfphase)

Für andere Versuche, wie zum Beispiel den Versuch D, ergibt sich beim Vergleich von Modell 2 und Modell 4 jedoch das umgekehrte Bild (Abbildung 4.4.7.-2). In Abbildung 4.4.7.-2 sind weiterhin mit Ratefrac berechnete Stofftransport- und Reaktionsraten gegenübergestellt, die für die betrachtete Veresterung in der gleichen Größenordnung liegen.

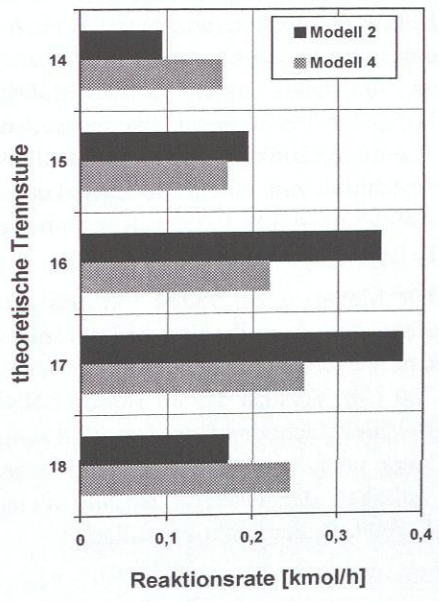
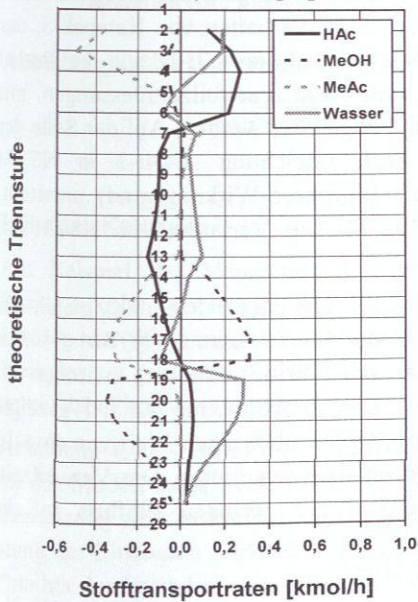
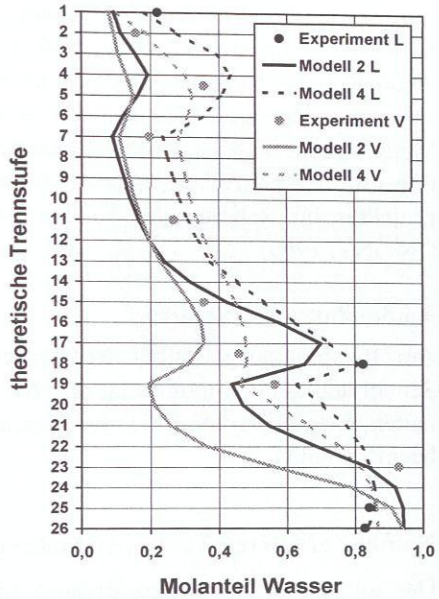
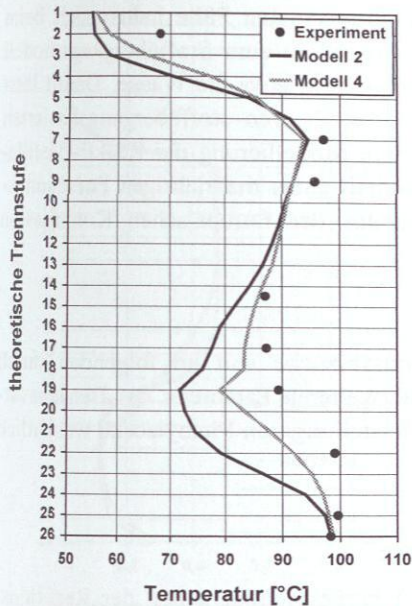


Abbildung 4.4.7.-2: Vergleich Modell 2 und 4 für Versuch D (L=Flüssigphase, V= Dampfphase)

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit betrachteten Fälle halten sich beim Übergang vom Gleichgewichtsstufenmodell (Modell 2) zum Stoffübergangsmodell (Modell 4) Verbesserungen und Verschlechterungen in etwa die Waage. Damit lässt sich eine Aussage zugunsten der deutlich aufwendigeren stoffübergangsbasierten Modellierung nicht begründen. Eine detailliertere Modellierung der Reaktivdestillation mit dem Stoffübergangsmodell ist Bestandteil eines mehrjährigen Forschungsprojektes im Rahmen des 5. Rahmenprogramms der Europäischen Kommission (INTINT, 1999).

4.4.8. Parameterstudien

Am Beispiel ausgewählter Reaktivdestillationsversuche soll im folgenden durch Sensitivitätsstudien aufgezeigt werden, welche weiteren Parameter das Betriebsverhalten einer Reaktivdestillationskolonne zur Herstellung von Methylacetat wesentlich beeinflussen.

Number of Stirred Tanks per Meter (NSTM):

Das im Kapitel 4.4.4. beschriebene Modell 3 berücksichtigt neben der Reaktionskinetik der Veresterungsreaktion auch das Verweilzeitverhalten von Katapak-S, das durch die Bodensteinzahl ausgedrückt wird. Nach Gleichung 4.3.-1 kann die Anzahl an vollständig durchmischten Rührkesseln, die aus Verweilzeitmessungen mit Katapak-S hervorgehen, aus der Bodensteinzahl abgeleitet werden. Auf der Seite der Thermodynamik wird die Reaktionszone nach Gleichung 4.4.4.-2 in NSTM Abschnitte mit einem Bodenwirkungsgrad η (Murphree-Wirkungsgrad) unterteilt. Abbildung 4.4.8.-1 zeigt Konzentrationsprofile für die Variation von NSTM am Beispiel des Versuches 2.

Für Modell 2 ist NSTM (Anzahl der Rührkessel pro Meter Packung) gleich der Anzahl theoretischer Trennstufen pro Meter in der Reaktionszone (NTSM=3). Aus den Verweilzeitmessungen für NSTM ergeben sich Werte im Bereich zwischen 30-200 (für Versuch 2 zum Beispiel NSTM=50). Das in Abbildung 4.4.8.-1 gezeigte Beispiel macht deutlich, dass bei Erhöhung von NSTM über einen Wert von etwa 10 kaum noch Unterschiede in den Konzentrationsprofilen resultieren. Das Verweilzeitverhalten der Packung hat im vorliegenden Fall nur geringen Einfluss auf die Ergebnisse der Reaktivdestillation.

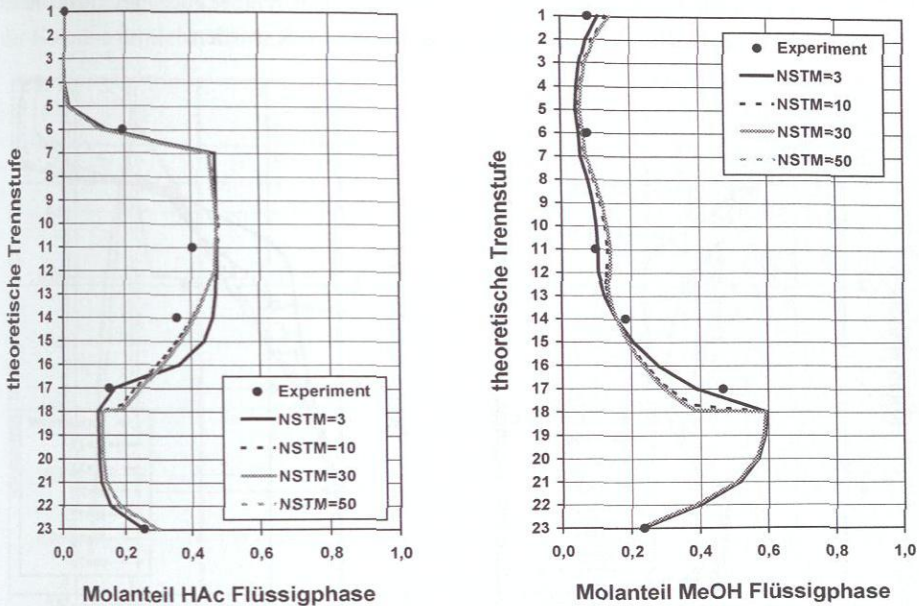


Abbildung 4.4.8.-1: Konzentrationsprofile bei Variation von NSTM am Beispiel des Versuches 2 (der aus der Verweilzeitmessung bestimmte Wert beträgt NSTM=50)

Höhe der Kolonne:

Am Beispiel des Versuches 4 wurde eine Variation der Höhe der gesamten Reaktionskolonne durchgeführt. So können Aussagen über den Einfluss der Trennleistung der Kolonneneinbauten auf die Reaktivdestillation zur Herstellung von Methylacetat getroffen werden. Die in der Kolonne immobilisierte Katalysatormasse wurde dabei konstant gehalten.

Abbildung 4.4.8.-2 zeigt das Temperatur- und das Methylacetat-Konzentrationsprofil für das Modell 2. Es ist deutlich eine Verschlechterung der Qualität der Kopfzusammensetzung mit zu kleiner Gesamtstufenzahl zu erkennen. Eine erhöhte Trennleistung der Einbauten wirkt sich positiv auf den Umsatz der Edukte und damit auf die Qualität der Produkte aus. Ab etwa $N=20$ ergeben sich jedoch keine nennenswerten weiteren Verbesserungen.

Bei diesem Betriebspunkt kann also eine höhere Methylacetatqualität nicht durch eine erhöhte Trennleistung der Kolonneneinbauten erzielt werden.

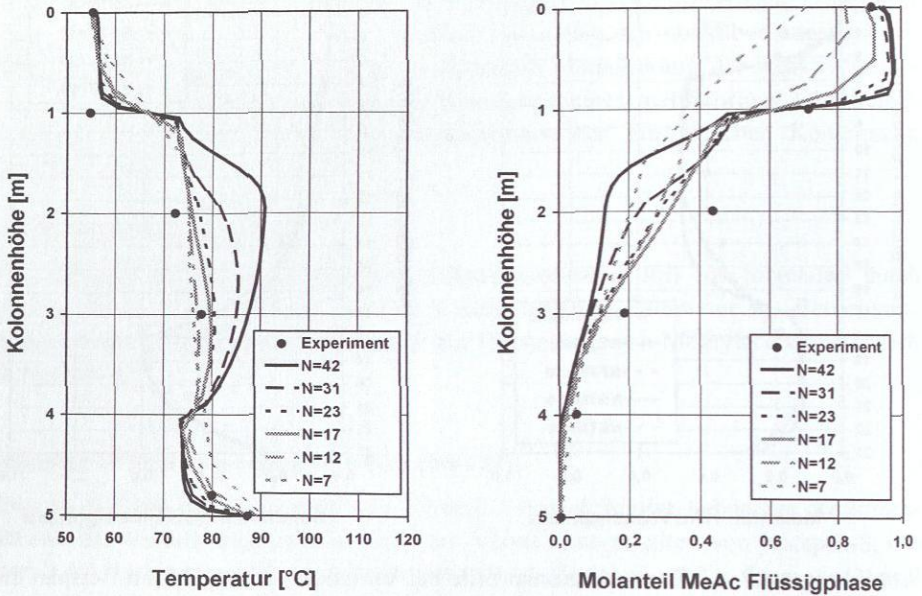


Abbildung 4.4.8.-2: Variation der Gesamtstufenzahl für Versuch 4 (die aus den Versuchen zur Trennleistung bestimmte Gesamtstufenzahl beträgt $N=23$)

Rücklaufverhältnis:

Die Variation des Rücklaufverhältnisses führt zu dem aus der Literatur (z. B. Bessling et al., 1998) bekannten Verlauf von Kenngrößen wie der Methylacetatkonzentration im Kopfprodukt bzw. der Reaktionsrate, die in Abbildung 4.4.8.-3 für das Modell 1 und das Modell 2 dargestellt sind. Der Durchmesser der Reaktivdestillationskolonne wurde dabei konstant gehalten.

Mit dem Modell 1 werden bei kleinen Rücklaufverhältnissen höhere Reaktionsraten und Methylacetatreinheiten berechnet. Beide Modelle zeigen ein Umsatzmaximum bei etwa $r=2$. Oberhalb des Maximums nähern sich die Kurven mit steigendem Rücklaufverhältnis einander an. Die kinetisch kontrollierte Reaktion geht dann bei Werten für das Rücklaufverhältnis von grösser als 7 in eine Gleichgewichtsreaktion

über. Das chemische Gleichgewicht wird aufgrund der stark erhöhten Verweilzeit in der Kolonne erreicht, die sich durch die hohe Rücklaufbelastung ergibt.

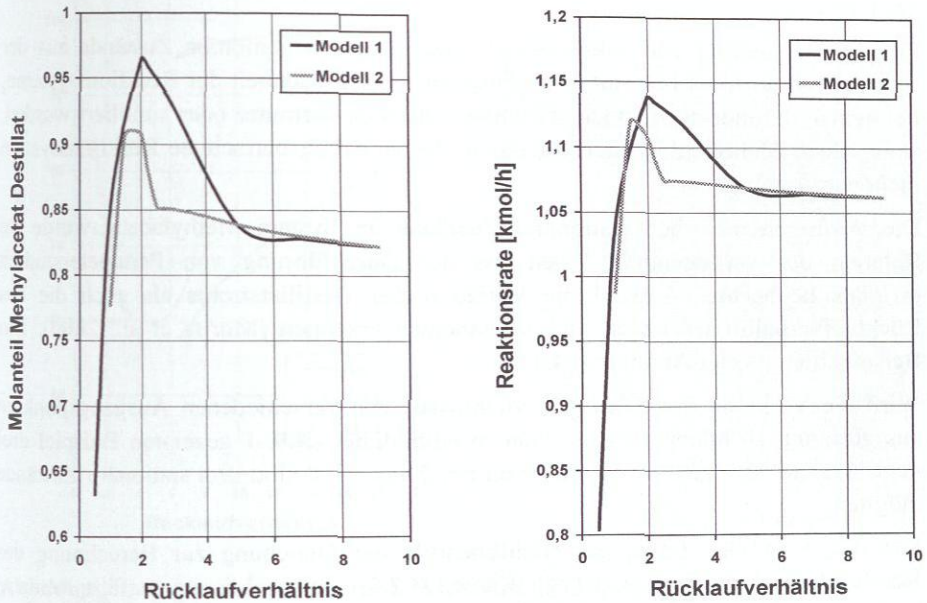


Abbildung 4.4.8.-3: Variation des Rücklaufverhältnisses für Versuch E

4.4.9. Mehrfach stationäre Zustände

Aus der Literatur ist eine Vielzahl theoretischer Arbeiten zu mehrfach stationären Zuständen bei der Reaktivdestillation bekannt. Diese befassen sich hauptsächlich mit der Analyse dieses Phänomens am Beispiel von Kraftstoffadditiven (Gehrke und Marquardt, 1997; Gehrke et al., 1997; Güttinger 1998; Güttinger und Morari, 1999a,b; Higler et al., 1999; Jacobs und Krishna, 1993). Wenige Arbeiten befassen sich mit anderen Reaktionssystemen wie Ethylenglykol (Ciric und Miao, 1994; Gehrke und Marquardt, 1997) und Methylformiat (Gehrke et al., 1997; Gehrke und Marquardt, 1997). Gehrke und Marquardt (1997) vermuten auch für das System Ethylacetat mehrfach stationäre Zustände.

Güttinger (1998) hat in seinen Arbeiten zur azeotropen Destillation nicht-reaktive mehrfach stationäre Zustände vorausgesagt und im Technikum der Sulzer Chemtech AG experimentell nachgewiesen. Für den reaktiven Fall haben Mohl et al. (1998) und

Rapmund et al. (1998) in einer Kooperation am Beispiel der Herstellung des Kraftstoffethers TAME Mehrfachlösungen vorausgesagt und auch experimentell nachgewiesen.

Für die Herstellung von Methylacetat sind mehrfach stationäre Zustände aus der Literatur bisher nicht bekannt. Aufgrund der Verschiedenheit der Reaktionssysteme, bei denen zumindest mehrfach stationäre Zustände vermutet oder simuliert wurden, sind jedoch Mehrfachlösungen für das in dieser Arbeit betrachtete Reaktionssystem nicht auszuschliessen.

Das Auftreten mehrfach stationärer Zustände im System Methylacetat wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit bei der Durchführung von Parameterstudien erstmals beobachtet. Sowohl die Variation des Destillatstroms als auch die des Rücklaufverhältnisses lassen dieses Phänomen erkennen (Moritz et al., 2000). Ein Beispiel hierzu zeigt Abbildung 4.4.9.-1.

Wird die Variation des Rücklaufverhältnisses von verschiedenen Ausgangspunkten aus gestartet, so bilden sich bei dem in Abbildung 4.4.9.-1 gezeigten Beispiel drei verschiedene Äste aus. Im Bereich von $r=6.2$ bis $r=9.0$ sind drei stationäre Zustände möglich.

Der Ast 3 ist eine Folge der Nichtlinearität der Gleichung zur Berechnung des Katalysatorwirkungsgrades ϕ (vgl. Kapitel 4.2.3.). Diese Lösung entfällt, wenn ϕ konstant gehalten wird. Die Äste 1 und 2 resultieren aus der Nichtlinearität von Molen- und Massenströmen in Verbindung mit der Spezifikation der Kolonne in Massenströmen und müssten demnach experimentell nachweisbar sein. Bei einer Spezifikation der Kolonne in Molenströmen tritt dieser Typ von Mehrfachlösungen nicht auf.

Der Bereich, in dem Mehrfachlösungen simulatorisch gefunden wurden, liegt bei hohen Rücklaufverhältnissen. Auch Mohl et al. (1998) und Rapmund et al. (1998) haben beim System TAME mehrfach stationäre Zustände bei hohen Rücklaufverhältnissen ($r=15$) nachgewiesen. Dieser Bereich ist zwar nicht von industrieller Relevanz, jedoch könnte er in der Praxis auch zu niedrigeren Rücklaufverhältnissen verschoben sein.

Higler et al. (1999) haben gezeigt, dass der Bereich der Mehrfachlösungen, der sich bei Simulation mit einem Stoffübergangsmodell ergibt, grösser ist als der entsprechende Bereich bei der Simulation mit einem Gleichgewichtsstufenmodell. Diese Aspekte sollten in zukünftigen Arbeiten untersucht werden.

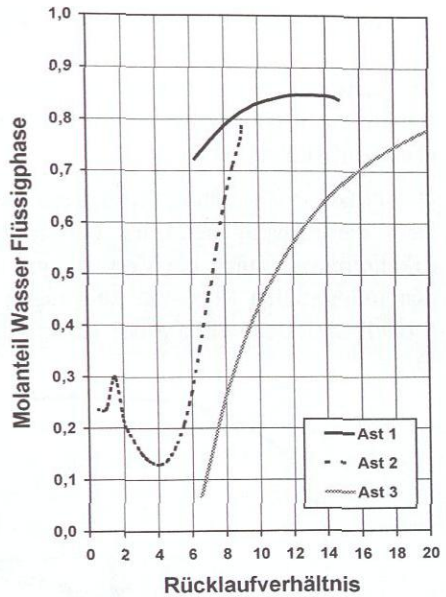
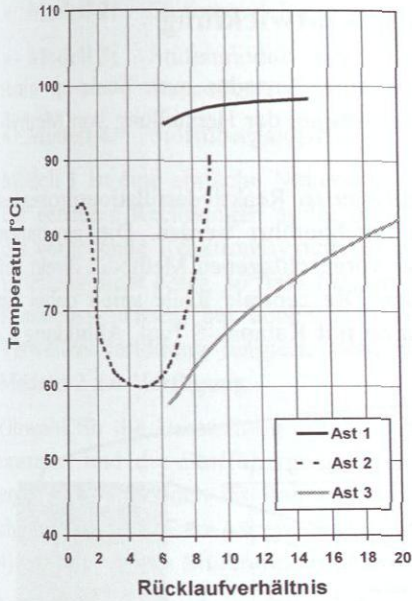


Abbildung 4.4.9.-1: Temperatur und Wasserkonzentration auf einer Reaktionsstufe bei Variation des Rücklaufverhältnisses für den Versuch E

5. Scale-up Prozedur und Verfahrensentwicklung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Prozedur zum Scale-up einer Reaktivdestillationskolonne mit Katapak-S am Beispiel der Herstellung von Methylacetat entwickelt.

Die Prozessentwicklung eines heterogen katalysierten Reaktivdestillationsprozesses kann damit weitgehend im Labormasstab durchgeführt werden. Die gewonnenen Erkenntnisse können bei Verwendung der hier vorgeschlagenen Methodik direkt auf den industriellen Masstab übertragen werden. Die zentrale Rolle spielt dabei ein Modell zur Beschreibung der Reaktivdestillation mit Katapak-S (vgl. Abbildung 5.-1).

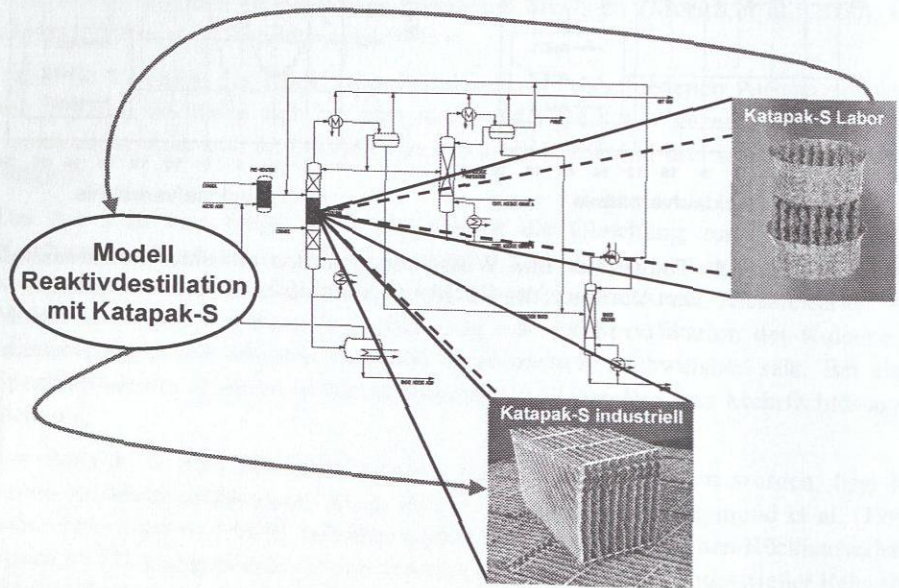


Abbildung 5.-1: Scale-up der Reaktivdestillation mit Katapak-S, im Hintergrund Ethylacetat-Prozess von Sulzer Chemtech AG und Chempetrol (Kolena et al., 1999)

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Typen dieses Modells untersucht:

- **Modell 1:** Stufenmodell mit Phasengleichgewicht und chemischem Gleichgewicht,

- **Modell 2:** Stufenmodell mit Phasengleichgewicht und Reaktionskinetik,
- **Modell 3:** Stufenmodell mit Murphree-Wirkungsgrad, Reaktionskinetik und Verweilzeitverhalten,
- **Modell 4:** Stoffübergangsmodell.

Modell 1 ist eine einfache Näherung, die für Konzeptstudien ausreichend erscheint. Für genauere Rechnungen sollte die Reaktionskinetik mit einbezogen werden. Für das vorliegende Reaktionssystem ist die detaillierte Beschreibung der Verweilzeitverteilung nicht nötig, so dass für den Scale-up Modell 2 gewählt werden kann. Bei Reaktionssystemen, bei denen zum Beispiel die Selektivität empfindlich auf die Verweilzeitverteilung reagiert, steht mit Modell 3 eine einfache Erweiterung des Modells 2 zur Verfügung.

Obwohl für die Herstellung von Methylacetat durch Reaktivdestillation die Reaktionsraten und die Stoffübergangsraten in einer ähnlichen Grössenordnung liegen, ergeben sich aus den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen keine klaren Anreize dafür, das aufwendige Stoffübergangsmodell (Modell 4) den einfacheren Stufenmodellen vorzuziehen.

Im Rahmen des oben diskutierten Gesamtmodells der Reaktivdestillation mit Katapak-S erweist sich vor allem ein zuverlässiges reaktionskinetisches Modell als entscheidend für den Scale-up. Eine beispielsweise im Rührkessel ermittelte Mikrokinetik kann dabei nicht ohne weiteres zur Beschreibung der Reaktion in der Packung verwendet werden. Zur Zeit sind zur Entwicklung der Makrokinetik zusätzliche Experimente in der Packung im Labor- und im industriellen Massstab nötig. Die Methodik auf diesem Gebiet sollte noch weiter entwickelt werden, um den Aufwand zur Bestimmung der Makrokinetiken zu minimieren.

Hinsichtlich der trenntechnischen Eigenschaften ist der Scale-up der Reaktivdestillation mit Katapak-S genauso unproblematisch wie der einer normalen Stoffaustauschpackung. Alle benötigten Daten für den Labor- und den industriellen Massstab stehen als Ergebnis der vorliegenden Arbeit zur Verfügung.

Die wesentlichen Schritte der Entwicklung eines Reaktivdestillationsprozesses mit Katapak-S

sehen typischerweise folgendermassen aus:

- 1) Machbarkeitsstudie auf der Grundlage von Angaben zum Phasen- und Reaktionsgleichgewicht, Ausarbeitung des Verfahrenskonzepts (Modell 1),

- 2) Untersuchungen zur Reaktionskinetik, ggf. ergänzende Untersuchungen zu den Phasengleichgewichten,
- 3) Verfahrensentwurf (Modell 2 bzw. 3),
- 4) Laborversuche zur Validierung, maximal ein Stichversuch im semi-industriellen Massstab,
- 5) Auslegung des Produktionsverfahrens (Modell 2 bzw. 3).

Damit ergibt sich als Ergebnis der vorliegenden Arbeit zum Scale-up für die Entwicklung eines Reaktivdestillationsprozesses mit Katapak-S ein Vorgehen, das nicht entscheidend komplizierter oder risikobehafteter ist als das bei der Entwicklung eines konventionellen Prozesses.

Die hier vorgestellte Prozedur zum Scale-up der heterogen katalysierten Reaktivdestillation mit Katapak-S hat sich bereits in der Praxis bewährt. Sie wurde bei der Sulzer Chemtech AG auf verschiedene Reaktionssysteme erfolgreich angewendet und wird derzeit auf neue Katapak-S Typen übertragen.

Ferner lässt sich die gewählte Systematik auch ohne weiteres auf andere katalytische Einbauten in Reaktivdestillationskolonnen anwenden (Hoffmann und Gorak, 2000).

6. Literaturverzeichnis

- Agreda, V.H., 1988, Acetic anhydride from coal, *Chemtech* **April**, 250-253.
- Agreda, V.H., Partin, L.R., 1984, Reactive Distillation Process for the Production of Methyl Acetate, *US Patent 4,435,595*.
- Agreda, V.H., Partin, L.R., Heise, W. H., 1990, High-Purity Methyl Acetate via Reactive Distillation, *Chem. Eng. Prog.* **86**, 40-46.
- Aspen Plus, 1999a, Version 10.1, *Unit Operation Models, Reference Manual*, Aspen Technology Inc.
- Aspen Plus, 1999b, Version 10.1, *User Models, Reference Manual*, Aspen Technology Inc.
- Backhaus, A.A., 1921, Continuous process for the manufacture of esters, *U.S. Patent 1,400,849*.
- Backhaus, A.A., 1922, Apparatus for producing high-grade esters, *U.S. Patent 1,403,224*.
- Backhaus, A.A., 1923a, Process for producing high-grade esters, *U.S. Patent 1,454,462*.
- Backhaus, A.A., 1923b, Process for esterification, *U.S. Patent 1,454,463*.
- Baerns, M., Hoffmann, H., Renken, 1992, *Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 1*, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- Baier, O., 1999, Produktinformation Katapak-S, *Broschüre der Sulzer Chemtech AG*.
- Barbosa, D., 1987, Distillation of Reactive Mixtures, *Ph.D. Thesis, University of Massachusetts*.
- Barbosa, D., Doherty, M.F., 1988a, The simple distillation of homogeneous reactive mixtures, *Chem. Eng. Sci.* **43**, 541-550.
- Barbosa, D., Doherty, M.F., 1988b, Design of minimum reflux calculations for single-feed multicomponent reactive distillation columns, *Chem. Eng. Sci.* **43**, 1523-1537.

- Barbosa, D., Doherty, M.F., 1988c, Design of minimum reflux calculations for double-feed multicomponent reactive distillation columns, *Chem. Eng. Sci.* **43**, 2377-2389.
- Bart, H.-J., Landschützer, H., 1996, Heterogene Reaktivdestillation mit axialer Rückvermischung, *Chem. Ing. Tech.* **68** (8), 944-946.
- Bessling, B., 1998, Zur Reaktivdestillation in der Prozesssynthese, *Dissertation, Universität Dortmund*.
- Bessling, B., Löning, J.-M., Ohligschläger, A., Schembecker, G., Sundmacher, K., 1998, Investigations on the synthesis of methyl acetate in a heterogeneous reactive distillation process, *Chem. Eng. Technol.* **21**, 393-400.
- Bessling, B., Welker, R., Knab, J.W., Lohe, B., Disteldorf, W., 1999, Continuous preparation of esters and apparatus therefore, *Deutsches Patent 19829809*.
- Block, U., Hegner, H., 1977, Verfahrensvarianten eines Veresterungsverfahrens, *Verf.technik* **11**, 157-160.
- Brauer, H., 1960, Eigenschaften der Zweiphasen-Strömung bei der Rektifikation in Füllkörpersäulen, *Dechema Monographien* **37**, 7-78.
- Brauer, H., 1971, *Grundlagen der Ein- und Mehrphasenströmungen*, Sauerländer, Aarau und Frankfurt am Main.
- Bravo, J. L., Rocha, J.A., Fair, J.R., 1985, Mass transfer in gauze packings, *Hydrocarb. Proc.* **64**, 91-95.
- Bravo, J. L., Rocha, J.A., Fair, J.R., 1986, Pressure drop in structured packing, *Hydrocarb. Proc.* **65**, 45-49.
- Brunazzi, E., Paglianti, A., 1997, Mechanistic pressure drop model for columns containing structured packings, *AIChE J.* **43** (2), 317-327.
- Buchanan, J.E., 1969, Pressure gradient and liquid hold-up in irrigated packed towers, *Ind. Eng. Chem. Fund.* **8**, 502-511.
- Buffham, B.A., Gibilaro, L.G., 1968, The analytical solution of the Deans-Levich model for dispersion in porous media, *Chem. Eng. Sci.* **23**, 1399-1401.

- Chairatana, T., Kerr, C.P., 1992, Using the Advanced Continuous Simulation Language (ACSL) to Model Reactive Distillation Columns, *AIChE Annual Meeting, Miami*.
- Ciric, A., Miao, P., 1994, Steady State Multiplicities in an Ethylene Glycol Reactive Distillation Column, *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**, 2738-2748.
- Crossland, C.S., Johnson, A., Woods, J., Pitt, E.G., 1993, Paraffin Alkylation Process, *U.S. Patent 5,190,904*.
- DDBST, 1999, Dortmund Datenbank Software & Separation Technology GmbH, Oldenburg.
- Deans, H.A., 1969, A Mathematical Model for Dispersion in the Direction Of Flow in Porous Media, *Soc. Petrol. Eng. J.* **3**, 49-52.
- DeGarmo, J.L., Parulekar, V.N., Pinjala, V., 1992, Consider Reactive Distillation, *Chem. Eng. Prog.* **March**, 43-50.
- Doherty, M.F., Buzad, G., 1992, Reactive Distillation by Design, *Trans IChemE* **70**, 448-458.
- Douglas, J.M., 1978, Criteria for relative volatility, *Hydrocarb. Proc.* **Feb.**, 155-156
- Eigenberger, G., Kottke, V., Daszowski, T., Gaiser, G., Kern, H.-J., 1991, Regelmässige Katalysatorkörper für technische Synthesen, *Fort. Ber. VDI-Zeitschrift, Reihe 15* **112**.
- Ellenberger, J., Krishna, R., 1999, Counter-current operation of structured catalytically packed distillation columns: pressure drop, holdup and mixing, *Chem. Eng. Sci.* **54**, 1339-1345.
- Fenske, M.R., 1932, Fractionation of straight-run pennsylvania gasoline, *Ind. Eng. Chem.* **24(5)**, 482-485
- Frey, T., Stichlmair, J., 1998, Thermodynamische Grundlagen der Reaktivdestillation, *Chem. Ing. Tech.* **70**, 1373-1381.
- Fuchigami, Y., 1990, Hydrolysis of Methyl Acetate in Distillation Column Packed with Reactive Packing of Ion Exchange Resin, *Chem. Eng. Jap.* **23(3)**, 354-359.

- Gaiser, G., Kottke, V., 1989, Wärme-und Stoffübergang in Katalysatoren mit regelmässiger Formgebung, *Chem. Ing. Tech.* **61** (9), 729-731.
- Gaiser, G., Kottke, V., 1990, Einfluss der Strömungsvorgänge auf den örtlichen Wärmeübergang in Plattenwärmeübertragern mit flachen Prägewellen, *Chem. Ing. Tech.* **62** (10), 842-844.
- Gaiser, G., 1990, Strömungs- und Transportvorgänge in gewellten Strukturen, *Dissertation, Universität Stuttgart.*
- Gehrke, V., Marquardt, W., 1997, A singularity theory approach to the study of reactive distillation, *Comput. Chem. Eng.* **21**, 1001-1006.
- Gehrke, V., Reder, C., Marquardt, W., 1997, Neue Dynamik im Prozess - Nutzung nichtlinearer Phänomene in der chemischen Technik, *Chemie-Technik* **26**, 10-14.
- Gelbe, H., 1968, Der Flüssigkeitsinhalt und die Rektifizierwirkung bei Vakuumbetrieb in Füllkörperschüttungen, *Fort. Ber. VDI-Zeitschrift, Reihe 3* **23**.
- Gerking, C., 1996, Messung der Trennleistung der Katapak-S-Laborpackung mit 70mm Durchmesser in der Kolonne P70 bei totalem Rücklauf, *nicht veröffentlichter Bericht der Sulzer Chemtech AG.*
- Ghelfi, L., 1995, Packung mit katalytischen oder absorbierenden Medien, *Europäisches Patent 0640385.*
- Gmehling, J., Kolbe, B., 1992, *Thermodynamik*, VCH, Weinheim.
- Götze, L., 1998, Makrokinetik der heterogen katalysierten Veresterung von Methanol und Essigsäure und der Hydrolyse von Methylacetat in strukturierten Packungselementen, *Dissertation, Universität Oldenburg.*
- Grosser, J.H., Doherty, M.F., Malone, M.F., 1987, Modeling of Reactive Distillation Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* **26**, 983-989.
- Güttinger, T.E., 1998, Multiple Steady States in Azeotropic and Reactive Distillation, *Ph.D. Thesis, Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Zürich.*
- Güttinger, T.E., Morari, M., 1999a, Predicting Multiple Steady States in Equilibrium Reactive Distillation. 1. Analysis of Nonhybrid Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 1633-1648.

- Güttinger, T.E., Morari, M., 1999b, Predicting Multiple Steady States in Equilibrium Reactive Distillation. 2. Analysis of Hybrid Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**, 1649-1665.
- Hanika, J., Kolena, J., Smejkal, Q., 1999, Butylacetate via reactive distillation - modelling and experiment, *Chem. Eng. Sci.* **54**, 5205-5209.
- Hanley, B., Dunbobbin, B., Bennett, D., 1994, A Unified Model for Countercurrent Vapor/Liquid Packed Columns. 2. Equations for the Mass-Transfer Coefficients, Mass-Transfer Area, the HETP, and the Dynamic Liquid Holdup, *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**, 1222-1230.
- Hartig, H., Regner, H., 1971, Verfahrenstechnische Auslegung einer Veresterungskolonne, *Chem. Ing. Tech.* **43**, 1001-1048.
- Hayden, J.G., O'Connell, J.P., 1975, A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **14**, 209-216
- Herguijuela, J.R., Deibele, L., Goedecke, R., Schoenmakers, H., 1999, Scale up von Labordestillationskolonnen - neue Aspekte, *Vortrag auf der GVC Fachausschusssitzung "Thermisches Zerlegen und Gas- und Flüssigkeitsgemischen"*, Münster 05.-07.05.1999.
- Higler, A., Krishna, R., Taylor, R., 1999a, Nonequilibrium Cell Model for Multicomponent (Reactive) Separation Processes, *AIChE J.* **45** (11), 2357-2370.
- Higler, A., Taylor, R., 1999, Krishna, R., 1999b, Nonequilibrium Modelling of Reactive Distillation: Multiple steady states in MTBE synthesis, *Chem. Eng. Sci.* **54**, 1389-1395.
- Hoffmann, A., Gorak, A., 2000, Zum Einfluss der Packungseigenschaften auf das Prozessverhalten bei der Reaktivdestillation am Beispiel der katalytischen Laborpackung MULTIPAK, *Vortrag auf der GVC Fachausschusssitzung "Thermisches Zerlegen und Gas- und Flüssigkeitsgemischen"*, Wernigerode 05.-07.04.2000.
- Hoffmann, U., Bruderreck, H., Gottlieb, K., Schädlich, K., Rehfinger, A., Flato, J., 1989, Formkörper aus makroporösen Ionenaustauscherharzen sowie Verwendung der Formkörper, *Deutsches Patent 3930051.5*.

- Holland, C. D., 1981, *Fundamentals of Multicomponent Distillation*, McGraw-Hill, New York.
- Hutchings, G.J., Nicolaidis, C.P., Scurrel, M.S., 1992, Development in the production of methyl tert-butylether, *Catalysis Today* **15**, 23-49.
- Iliuta, I., Thyron, C., Giot, M., 1997, Comparison of Hydrodynamic Parameters for Countercurrent and Cocurrent Flow Through Packed Beds, *Chem. Eng. Technol.* **20**, 171-181.
- Intellegent Column Internals for Reactive Separations, 1999, "Competitive and Sustainable Growth" project within the "Fifth Framework Programme of research, technological development and demonstration (RTD)" of the European Commission.
- Jacobs, R., Krishna, R., 1993, Multiple Solutions in Reactive Distillation for Methyl tert-Butyl Ether Synthesis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 1706-1709.
- Jeschar, R., 1964, Druckverlust in Mehrkornschüttungen aus Kugeln, *Arch. Eisenhüttemwesen* **35**, 91-108.
- Kenig, E., Gorak, A., 1995, A film model based approach for simulation of multicomponent reactive separation, *Chem. Eng. Process.* **34**, 97-103.
- Kenig, E., Jakobson, K., Banik, P., Aittamaa, J., Gorak, A., Koskinen, M., Wettmann, P., 1999, An integrated tool for synthesis and design of reactive distillation, *Chem. Eng. Sci.* **54**, 1347-1352.
- Kessler, A., 1997, *Padat97 Handbuch, nicht veröffentlichter Bericht der Sulzer Chemtech AG.*
- Kessler, A., 2000, *Simulation Column SIM250: Measuring methods and accuracy of measurement, nicht veröffentlichter Bericht der Sulzer Chemtech AG.*
- Kim, K.-J., Roh, H.D., 1998, Reactive Distillation Process and Equipment for the Production of Acetic Acid and Methanol from Methyl Acetate, *U.S. Patent 5,770,770.*
- King, C. J., 1980, *Separation processes*, second edition, McGraw-Hill Company.
- Kolena J., Lederer J., Moravek P., Hanika J., Smejkal Q., Skala D., 1999, *Zpusob vyroby etylacetatu a zarizeni k provadeni tohoto zpusobu*" (Process for the

- production of ethyl acetate and apparatus for performing the process), *Czech Patent Cz PV 3635-99*.
- Krafczyk, J., Gmehling, J., 1994, Einsatz von Katalysatorpackungen für die Herstellung von Methylacetat durch reaktive Rektifikation, *Chem. Ing. Tech.* **66**, 1372-1375.
- Kreul, L.U., Gorak, A., Barton, P.I., 1999, Modeling of homogeneous reactive separation processes in packed columns, *Chem. Eng. Sci.* **54**, 19-34.
- Krishna, R., Standart, G.L., 1976, A Multicomponent Film Model Incorporating a General Matrix Method of Solution to the Maxwell-Stefan Equations, *AIChE J.* **22**, 383-389.
- Krishna, R., Standart, G.L., 1979, Mass and energie transfer in multicomponent systems, *Chem. Eng. Commun.* **3**, 201-275.
- Krishnamurty, R., Taylor, R., 1985a, A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes, Part I: Model Development and Method of Solution, *AIChE J.* **31** (3), 449-456.
- Krishnamurty, R., Taylor, R., 1985b, A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes, Part II: Comparison with Experiment, *AIChE J.* **31** (3), 456-465.
- Landschützer, H., 1995, Heterogen katalysierte Reaktivdestillation mit Sulzer Katapak, *Dissertation, Technische Universität Graz*.
- Lederer, J., Kolena, J., Hanika, J., Moravek, P., Smejkal, Q., Macek, V., Levering, W. W., Bailer, O., 1999, Process and Apparatus for the Production of Butylacetate and Isobutylacetate, *PCT Patent WO994885A1*.
- Lee, J.-H., Dudukovic, M.P., 1998, A comparison of the equilibrium and nonequilibrium models for a multicomponent reactive distillation column, *Comput. Chem. Eng.* **23**, 159-172.
- Mackowiak, J., 1991, *Fluidodynamik von Kolonnen mit modernen Füllkörpern und Packungen für Gas/Flüssigkeitssysteme*, 1. Auflage, Verlag Sauerländer, Aarau und Frankfurt am Main.

- Mohl, K.D., Kienle, A., Gilles, E.D., Mehrfach stationäre Betriebszustände bei der Herstellung des Kraftstoffethers TAME durch Reaktivrektifikation, Teil I: Theoretische Analyse, *Chem. Ing. Tech.* **70**, 524-527.
- Moritz, P., 1996a, Untersuchung fluiddynamischer Eigenschaften der Laborpackung KATAPAK-S (70mm Durchmesser) in der Kolonne SIM70 (Testgemisch: Wasser / Luft), *nicht veröffentlichter Bericht der Sulzer Chemtech AG.*
- Moritz, P., 1996b, Trennleistung und Druckverlust KATAPAK-S 170.Y in P250, *nicht veröffentlichter Bericht der Sulzer Chemtech AG.*
- Moritz, P., 1998, Untersuchung fluiddynamischer Eigenschaften von KATAPAK-S 170.Y, *nicht veröffentlichter Bericht der Sulzer Chemtech AG.*
- Moritz, P., Levering, W.W., Plüss, R.C., 1998, Reaktivdestillation, *Patentanmeldung Europäisches Patent.*
- Moritz, P., Hasse, H., 1999, Fluid Dynamics in Reactive Distillation Packing Katapak-S, *Chem. Eng. Sci.* **54**, 1367-1374.
- Moritz, P., von Scala, C., Ramgraber, F., Michl, H. 1999a, Verfahren und Einrichtung zur hydrolytischen Gewinnung einer Carbonsäure und Alkohol aus dem entsprechenden Carbonsäureester, *Patentanmeldung Europäisches Patent.*
- Moritz, P., Bessling, B., Schembecker, G., 1999b, Fluiddynamische Betrachtungen von Katalysatorträgern bei der Reaktivdestillation, *Chem. Ing. Tech.* **71** (1+2), 131-135.
- Moritz, P., Blagov, S., Hasse, H., 2000, Scale-up der Reaktivdestillation mit Katapak-S, *Vortrag auf der GVC Fachausschusssitzung "Thermisches Zerlegen und Gas- und Flüssigkeitsgemischen", Wernigerode 05.-07.04.2000.*
- Nardini, G., Paglianti, A., Petarca, L., Viviani, E., 1996, Sulzer BX gauze: Fluid dynamics and absorption of acid gases, *Chem. Eng. Technol.* **19**, 20-27.
- Neumann, R., Sasson, Y., 1984, Recovery of Dilute Acetic Acid by Esterification in a Packed Chemorectification Column, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **23**, 654-659.
- Nothnagel, K.-H., Abrams, D.S., Prausnitz, J.M., 1973, Generalized Correlation for Fugacity Coefficients in Mixtures at Moderate Pressures - Application of Chemical Theory of Vapor Imperfections, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **12**(1), 25-35

- Onken, U., Arlt, W., 1990, *Recommended test mixtures for distillation columns*, 2nd edition, The Institution of Chemical Engineers, Rugby
- Palmer, D.A., Larson, K.D., Fjare, K. A., 1992, Recovery of Acetic Acid from Methyl Acetate, *U.S. Patent 5,113,015*.
- Pilavachi, P.A., Schenk, M., Perez-Cisneros, E., Gani, R., 1997, Modeling and Simulation of Reactive Distillation Operations, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 3188-3197.
- Pinjala, V., DeGarmo, J.L., Marker, T.L., Luebke, C.P., 1992, Rate-based modeling of reactive distillation systems, *AIChE Annual Meeting, Miami*.
- Pöpken, T., Geisler, R., Götze, L., Brehm, A., Moritz, P., Gmehling, J., 1999, Reaktionskinetik in der Reaktivrektifikation - Zur Übertragbarkeit von kinetischen Daten aus einer Rührzelle auf einen Rieselbettraktor, *Chem. Ing. Tech.* **71**, 96-100.
- Pöpken, T., Steinigeweg, S., Gmehling, J., 2000a, Synthese und Hydrolyse von Methylacetat in einer Reaktivrektifikationskolonne mit Katapak-S, *Vortrag an der GVC Fachausschusssitzung "Thermisches Zerlegen und Gas- und Flüssigkeitsgemischen"*, Wernigerode 04.-07.04.2000.
- Pöpken, T., Götze, L. Gmehling, J., 2000b, Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 2601-2611
- PRO/II with PROVISION, 1999, Version 5.1, *Reference Manual*, Simulation Sciences Inc.
- Rapmund, P., Sundmacher, K., Hoffmann, U., 1998, Mehrfach stationäre Betriebszustände bei der Herstellung des Kraftstoffethers TAME durch Reaktivrektifikation, Teil II: Experimentelle Validierung, *Chem. Ing. Tech.* **70**, 527-531.
- Reichelt, W., 1974, *Strömung und Stoffaustausch in Füllkörperapparaten bei Gegenstrom einer flüssigen und eine gasförmigen Phase*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim.

- Rocha, J.A., Bravo, J.L., Fair, J.R., 1993, Distillation Columns Containing Structured Packings: A Comprehensive Model for their Performance. 1. Hydraulic Models, *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 641-651.
- Savkovic-Stevanovic, J., Misic-Vukovic, M., Boncic-Caricic, G., Trisovic, B., Jezdic, S., 1992, Reaction Distillation with Ion Exchangers, *Sep. Sci. Tech.*, **27**, 613-630.
- Schoemaker, D., Jones, E.M., 1987, Cumene by catalytic distillation, *Hydrocarb. Proc. Juni*, 57-58.
- Shelden, R., Stringaro, J.P., 1990, Vorrichtung zur Durchführung katalysierter Reaktionen, *Europäisches Patent 0396650*.
- Sicardi S., Baldi G., Gianetto A., Speccia V., 1980, Catalyst Areas Wetted by Flowing and Semistagnant Liquid in Trickle-Bed Reactors, *Chem. Eng. Sci.* **35**, 67-73.
- Smith, L.A., 1980, Catalyst system for separating isobutene from C₄ streams, *U.S. Patent 4,215,011*.
- Smith, L.A., 1978, Acid cation exchange resin catalyst-support in closed pockets in a reactive distillation column esp. for separation of olefin mixtures, *U.S. Patent 78-928397*.
- Smith, L.A., Arganbright, R.P., Hearn, D., 1994, Alkylation of organic compounds, *U.S. Patent 5,321,181*.
- Song, W., Venimadhavan, G., Manning, J.M., Malone, M.F., Doherty, M.F., 1998, Measurements of Residue Curve Maps and Heterogeneous Kinetics in Methyl Acetate Synthesis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **37**, 1917-1928.
- Spes, H., 1966, Katalytische Reaktionen in Ionenaustauscherkolonnen unter Verschiebung des chemischen Gleichgewichts, *Chemiker-Ztg./Chem. Apparatur* **90**, 443-446.
- Spiegel, L., Meier, W.A., 1992, A generalized pressure drop model for structured packings, *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.* **128**, B85.
- Stichlmair, J., 1990, *Kennzahlen und Ähnlichkeitsgesetze im Ingenieurwesen*, Altos Verlag Doris Stichlmair, Essen.

- Stichlmair, J., Bravo, J.L., Fair, J.R., 1989, General model for prediction of pressure drop and capacity of countercurrent gas/liquid packed columns, *Gas. Sep. Purif.* **3**, 19-28.
- Stichlmair, J., Frey, T., 1998a, Prozesse der Reaktivdestillation, *Chem. Ing. Tech.* **70**, 1507-1516.
- Stichlmair, J., Frey, T., 1998b, Systematische Planung von Prozessen der Reaktivdestillation, *Chem. Ing. Tech.* **70**, 1094-1095.
- Stringaro, J.-P., 1995, Katalysierender Festbettreaktor, *Europäisches Patent 0631813*.
- Stringaro, J.-P., Collins, P., Bailer, O., 1998, Open Cross-Flow-Channel Catalysts and Catalyst Supports in *Cybulski, A., Moulijn, J. A. Structured Catalysts and Reactors*, Marcel Dekker, Inc., New York, 393-416.
- Sundmacher, K., 1995, Reaktivdestillation mit katalytischen Füllkörperpackungen - ein neuer Prozess zur Herstellung der Kraftstoffkomponente MTBE, *Dissertation, Technische Universität Clausthal*.
- Sundmacher, K., Hoffmann, U., 1996, Development of a new catalytic distillation process for fuel ethers via detailed nonequilibrium model, *Chem. Eng. Sci.* **51**, 2359-2368.
- Taylor, R., Krishna, R., 1993, *Multicomponent mass transfer*, WILEY, New York.
- TestPoint, 1996, Version 3.0, *User's Guide*, Capital Equipment Corporation.
- van Swaaij, W.P.M., Charpentier, J.C., Villermaux, J., 1969, Residence time distribution in the liquid phase of trickle flow in packed columns, *Chem. Eng. Sci.* **24**, 1083-1095.
- Villermaux, J., van Swaaij, W.P.M., 1969, Modele representatif de la distribution des temps de sejour dans un reacteur semi-infini a dispersion axiale avec zones stagnantes. Application a l'ecoulement ruisselant dans des colonnes d'anneaux Raschig, *Chem. Eng. Sci.* **24**, 1097-1111.
- Wu, K.-C., Lin, C.-T., 1999, Catalytic processes for the preparation of acetic esters, *U.S. Patent 5,998,658*.
- Xu, Z.P., Chuang, K.T., 1996, Kinetics of Acetic Acid Esterification over Ion Exchange Catalysts, *Can. J. Chem. Eng.* **74**, 493-500.

Xu, Z.P., Chuang, K.T., 1997a, Effect of internal diffusion on heterogeneous catalytic esterification of acetic acid, *Chem. Eng. Sci.* **52**, 3011-3017.

Xu, Z.P., Chuang, K.T., 1997b, Correlation of Vapor-Liquid Equilibrium Data for Methyl Acetate-Methanol-Water-Acetic Acid Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 2866-2870.

Zheng, Y., Xu, X., 1992a, Study on catalytic distillation processes; Part I. Mass Transfer Characteristics in Catalyst Bed within the Column, *Trans IchemE* **70** (Part A), 459-464.

Zheng, Y., Xu, X., 1992b, Study on catalytic distillation processes; Part II. Simulation of Catalytic Distillation Processes - Quasi-Homogeneous and Rate-Based Model, *Trans IchemE* **70** (Part A), 465-470.

Zlokarnik, M., 2000, *Scale-up: Modellübertragung in der Verfahrenstechnik*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim

Anhang

Anhang A. Thermodynamische Daten

Die Reinstoffdaten der hier interessierenden Komponenten sind bekannt (DDBST, 1999). Die Normalsiedepunkte der Komponenten sowie Angaben zu den binären Azeotropen sind in Tabelle A.-1 aufgelistet. Zur Beschreibung des Realverhaltens der Flüssigkeitsphase wurde das UNIQUAC-Modell verwendet (DDBST, 1999). Es wurden verschiedene Sätze von temperaturabhängigen binären UNIQUAC-Wechselwirkungsparametern verwendet, um den Einfluss der thermodynamischen Daten auf die Simulationsergebnisse zur Reaktivdestillation zu untersuchen.

Tabelle A.-1: Normalsiedepunkte und Azeotrope des betrachteten Reaktionssystems (DDBST, 1999)

	Normalsiedepunkt [°C]	Zusammensetzung [mol/mol]
Essigsäure	118.1	1
Methanol	64.7	1
Methylacetat	57.1	1
Wasser	100	1
Methylacetat/Methanol	53.5	$x_{\text{MeAc}}=0.664$
Methylacetat/Wasser	56.0	$x_{\text{MeAc}}=0.900$

2-Parameter-Modell:

$$\Delta u_{ij} = a_{ij} + b_{ij} \cdot (T - T_0)$$

Gl. A.-1

$$T_0 = 0 \text{ K}$$

3-Parameter-Modell:

$$\Delta u_{ij} = a_{ij} + b_{ij} \cdot (T - T_0) + c_{ij} \cdot (T - T_0)^2$$

Gl. A.-2

$$T_0 = 0 \text{ K}$$

Δu_{ij} : Wechselwirkungsparameter zwischen den Komponenten i und j

Die verschiedenen Parameter sind in Tabelle A.-2 bis -6 angegeben.

Tabelle A.-2: Parameter UNIQUAC-Modell UNIQU-3G [Götze, 1998]

i	j	a_{ij} [cal/mol]	b_{ij} [cal/mol K]	c_{ij} [cal/mol K ²]
Essigsäure	Methanol	2365,73	-6,9125	-0,67036E-03
Methanol	Essigsäure	-1367,88	2,6781	0,47121E-02
Essigsäure	Methylacetat	-345,18	0,56637	-0,28793E-02
Methylacetat	Essigsäure	434,211	0,97982	0,16991E-02
Essigsäure	Wasser	809,364	-0,85543E-01	-0,8810E-03
Wasser	Essigsäure	-207,809	-0,48486	0,10278E-03
Methanol	Methylacetat	-129,667	0,55078	-0,12808E-02
Methylacetat	Methanol	1090,64	-1,9671	0,16091E-02
Methanol	Wasser	-1143,99	6,2503	-0,12065E-01
Wasser	Methanol	435,28	-4,0906	0,13940E-01
Methylacetat	Wasser	1173,30	1,0837	-0,62613E-02
Wasser	Methylacetat	291,867	-3,6330	0,88480E-02

Tabelle A.-3: Parameter UNIQUAC-Modell UNIQU-3P [Pöpken et al., 2000b]

i	j	a_{ij} [cal/mol]	b_{ij} [cal/mol K]	c_{ij} [cal/mol K ²]
Essigsäure	Methanol	775.532	1.92836	-6.08E-03
Methanol	Essigsäure	129.655	-4.04322	6.27E-03
Essigsäure	Methylacetat	-123.577	-0.867167	5.41E-04
Methylacetat	Essigsäure	162.65	2.21818	-2.64E-03
Essigsäure	Wasser	839.356	-1.01E-01	-4.77E-04
Wasser	Essigsäure	-194.986	-0.583342	-1.53E-04
Methanol	Methylacetat	125.138	-1.41113	2.32E-03
Methylacetat	Methanol	648.228	1.44025	-4.68E-03
Methanol	Wasser	-468.018	0.820206	-0.00306335
Wasser	Methanol	-1513.23	10.4165	-0.00867681
Methylacetat	Wasser	1179.81	0.0201553	-0.00429408
Wasser	Methylacetat	-528.266	1.91358	4.00E-04

Tabelle A.-4: Parameter UNIQUAC-Modell UNIQ-2P [Pöpkén et al., 2000b]

i	j	a_{ij} [cal/mol]	b_{ij} [cal/mol K]
Essigsäure	Methanol	848.485	0.942727
Methanol	Essigsäure	-202.121	-1.29354
Essigsäure	Methylacetat	917.165	-0.571034
Methylacetat	Essigsäure	-201.386	-0.582238
Essigsäure	Wasser	-258.029	-0.155238
Wasser	Essigsäure	538.144	-0.113692
Methanol	Methylacetat	-171.02	0.277253
Methylacetat	Methanol	1232.42	-1.92234
Methanol	Wasser	479.971	-2.75076
Wasser	Methanol	-1816.56	7.51319
Methylacetat	Wasser	1838.56	-3.63879
Wasser	Methylacetat	-774.849	2.87717

Tabelle A.-5: Parameter UNIQUAC-Modell UNIQ-2P [PRO/II, 1999]

i	j	$a_{ij}^* = a_{ij} / R [-]$	$b_{ij}^* = b_{ij} / R [K^{-1}]$
Essigsäure	Methanol	2.8791	0.0000
Methanol	Essigsäure	1.9549	0.0000
Essigsäure	Wasser	402.126	-0.3557
Wasser	Essigsäure	-118.309	-0.1243
Essigsäure	Methylacetat	-235.066	0.0000
Methylacetat	Essigsäure	406.018	0.0000
Methanol	Wasser	-158.023	0.0842
Wasser	Methanol	528.871	0.3344
Methanol	Methylacetat	-51.4274	0.0371
Methylacetat	Methanol	538.871	-0.7068
Wasser	Methylacetat	23.904	0.0000
Methylacetat	Wasser	418.071	0.0000

Tabelle A.-6: UNIQUAC r und q Werte [Gmehling und Kolbe, 1992]

	r	Q
Hac	2.2024	2.0720
MeOH	1.4311	1.4320
MeAc	2.8042	2.5760
Wasser	0.9200	1.400

Zur Beschreibung des Realverhaltens der Gasphase wurden die Ansätze von Nothnagel et al. (1973) und Hayden und O'Connel (1975) verwendet. Die entsprechenden Parameter sind in den Tabellen A.-7 bis -9 angegeben.

Tabelle A.-7: Hayden O'Connel Reinstoffdaten [PRO/II, 1999]

	Kritische Temperatur [°C]	kritischer Druck [bar]	Dipolmoment [Deb]	van de Waals Radius [mm]
Essigsäure	321.30	57.65	1.7500	2.595E-7
Methanol	239.43	80.96	1.7099	0.0000
Methylacetat	233.70	46.91	1.6799	0.0000
Wasser	374.20	221.19	1.8500	6.150E-8

Tabelle A.-8: Nothnagel Parameter [Aspen Plus, 1999c]

	b [m ³ /mol]	d [-]	p [-]
Essigsäure	0.1292	1.83	0.75
Methanol	0.0868	0.655	0.3
Methylacetat	0.17	0.435	0.15
Wasser	0.0459	0.433	0.4

Tabelle A.-9: Hayden O'Connel Parameter [PRO/II, 1999]

i	j	ETA (i,j)
Essigsäure	Essigsäure	4.50
Methanol	Essigsäure	2.50
Methanol	Methanol	1.63
Wasser	Essigsäure	2.50
Wasser	Methanol	1.55
Wasser	Wasser	1.70
Methylacetat	Essigsäure	2.00
Methylacetat	Methanol	1.30
Methylacetat	Wasser	1.30
Methylacetat	Methylacetat	0.85

Anhang B. Reaktionskinetik

In der vorliegenden Arbeit wurde durchgängig eine von Götze (1998) veröffentlichte Reaktionskinetik verwendet. Der Ansatz der reversiblen Reaktionskinetik 2. Ordnung lautet:

$$\begin{aligned}
 -r_{\text{HAc}} = \frac{dn_{\text{HAc}}}{dt} \cdot \frac{1}{m_{\text{kat}}} = & k_1^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\Lambda,1}}{RT}\right) \cdot a_{\text{MeOH}} \cdot a_{\text{HAc}} \\
 & - k_{-1}^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\Lambda,-1}}{RT}\right) \cdot a_{\text{MeAc}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}
 \end{aligned}
 \tag{Gl. B.-1}$$

Götze (1998) hat dafür die Parameter in Tabelle B.-1 angegeben:

Tabelle B.-1: Parameter für die pseudo-homogene Reaktion 2. Ordnung mit Aktivitäten

k_1^0 [mol/g s]	$E_{\Lambda,1}$ [kJ/mol]	k_{-1}^0 [mol/g s]	$E_{\Lambda,-1}$ [kJ/mol]
$1.95 \cdot 10^6$	63.2	$2.03 \cdot 10^5$	65.9

Anhang C. Experimentelle Daten

In den Anhängen C.1. - C.8. sind die in der vorliegenden Arbeit ermittelten experimentellen Daten in Tabellen zusammengefasst.

Anhang C.1. Modellexperimente zur Bestimmung der Grenzbelastung

Tabelle C.1.-1: Ergebnisse experimenteller Untersuchungen zur Grenzbelastung W_L^* (Wasser, Rohrdurchmesser $D=30$ mm)

Glaskugeln		Kationenaustauscher Amberlyst 15	
ϵ_{CB}	0.362	ϵ_{CB}	0.359
d_p [mm]	1	d_p [mm]	0.86
T [°C]	$W_{L,exp}^*$ [$m^3/m^2 h$]	T [°C]	$W_{L,exp}^*$ [$m^3/m^2 h$]
22.9	23.9	21.7	17.1
25.1	24.9	22.2	17.7
43.1	31.2	40.6	23.4
44.0	31.7	43.9	24.4
49.1	33.3	58.5	28.6
56.3	36.4	59.3	29.1
58.9	37.4		

Anhang C.2. Fluidynamik Katapak-S Laborpackung

Tabelle C.2.-1: Ergebnisse experimenteller Untersuchungen zum dynamischen Hold-up und Druckverlust der Katapak-S Laborpackung

F-Faktor [$Pa^{0.5}$]	W_L [m^3/m^2h]	Δp [mbar/m]	Hold-Up [Vol. %]
Wasser			
0.00	2.98	0.00	8.28
0.25	2.98	0.11	8.47
0.47	3.15	0.37	8.37
0.49	2.98	0.38	8.89
0.85	3.15	1.11	8.43
1.51	2.98	4.13	8.89
2.04	2.80	8.63	8.87
2.22	2.63	11.07	8.93
0.00	4.72	0.00	9.62
0.25	4.90	0.09	9.76
0.49	4.90	0.38	9.86
0.85	4.54	1.11	9.66

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt.

F-Faktor [Pa ^{0.5}]	W _L [m ³ /m ² h]	Δp [mbar/m]	Hold-Up [Vol.%]
Wasser			
1.52	4.90	4.28	10.34
1.85	4.54	7.45	10.32
1.94	4.90	8.95	N.N.
1.97	4.54	8.63	10.26
2.01	4.90	9.67	N.N.
0.00	8.02	0.00	11.67
0.25	7.46	0.09	11.51
0.49	7.65	0.44	11.74
0.85	7.65	1.18	12.05
1.26	7.65	3.10	12.13
1.62	7.28	5.83	12.18
1.74	7.28	6.79	12.22
1.81	7.60	7.51	N.N.
0.00	11.22	0.00	13.97
0.25	11.03	0.09	13.86
0.49	11.03	0.44	14.09
0.85	11.22	1.25	14.24
1.26	11.03	3.32	14.51
1.27	11.03	2.07	9.76
1.32	11.03	2.29	9.76
1.51	11.03	5.02	14.19
1.62	11.03	6.86	14.55
0.00	13.32	0.00	14.71
0.25	13.13	0.11	14.78
0.49	13.32	0.44	14.63
0.85	13.52	1.48	14.65
1.28	13.32	3.54	15.44
1.40	12.75	4.16	14.90
1.52	12.94	5.83	15.51
0.00	16.41	0.00	15.32
0.25	16.61	0.11	15.51
0.50	16.80	0.52	15.82
0.85	16.22	1.48	15.80
1.28	16.22	3.76	15.90
1.34	16.22	4.58	16.40
1.45	16.02	5.83	15.82
0.25	20.51	0.13	16.55

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt.

F-Faktor [$\text{Pa}^{0.5}$]	W_L [$\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$]	Δp [mbar/m]	Hold-Up [Vol.%]
Wasser			
0.48	20.31	0.52	16.67
1.12	20.51	3.10	16.67
1.26	20.31	4.50	17.05
1.40	20.51	7.08	17.25
0.00	24.65	0.00	17.27
0.25	24.46	0.13	17.15
0.47	24.65	0.52	16.98
0.99	24.46	2.58	17.56
1.16	24.26	3.76	17.82
1.29	24.46	5.68	17.63
0.00	30.24	0.00	17.98
0.25	29.63	0.11	18.09
0.47	29.43	0.52	18.02
0.85	29.23	1.92	18.02
0.98	29.83	2.66	18.21
1.08	29.63	3.62	18.02
1.21	29.40	4.55	N.N.
0.00	32.85	0.00	18.42
0.00	33.05	0.00	18.79
0.00	33.25	0.00	17.82
0.25	33.25	0.11	18.13
0.49	33.05	0.59	18.46
0.85	32.85	1.99	18.21
0.99	32.85	3.03	18.98
1.10	34.86	4.06	19.13
1.11	33.45	3.62	18.21
1.12	32.44	5.61	19.83
Isopar L			
0.00	2.12	0.00	8.92
0.00	3.10	0.00	9.95
0.00	5.05	0.00	11.45
0.00	8.08	0.00	13.73
0.00	11.12	0.00	14.73
0.00	13.07	0.00	14.96
0.00	16.11	0.00	15.53
0.00	20.44	0.00	16.49
0.00	25.00	0.00	17.01

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt.

F-Faktor [Pa ^{0.5}]	W _L [m ³ /m ² h]	Δp [mbar/m]	Hold-Up [Vol.%]
Isopar-L			
0.00	30.20	0.00	17.87
0.29	5.05	0.15	N.N.
0.52	5.05	0.53	N.N.
0.83	5.05	1.09	N.N.
1.02	5.05	1.77	N.N.
1.28	5.05	3.24	N.N.
1.61	5.05	5.20	N.N.
1.71	5.05	7.12	N.N.
0.31	7.43	0.23	N.N.
0.53	7.43	0.53	N.N.
0.82	7.43	1.24	N.N.
1.03	7.43	1.84	N.N.
1.27	7.43	3.39	N.N.
1.53	7.43	5.57	N.N.
1.61	7.43	7.12	N.N.
0.30	10.90	0.23	N.N.
0.50	10.90	0.53	N.N.
0.81	10.90	1.24	N.N.
1.02	10.90	2.15	N.N.
1.27	10.90	3.61	N.N.
1.48	10.90	5.87	N.N.

Tabelle C.2.-2: Ergebnisse experimenteller Untersuchungen zum Verweilzeitverhalten der Katapak-S Laborpackung, Messstrecke 1355 mm (σ_θ -Varianz, \bar{t} mittlere Verweilzeit)

W _L [m ³ /m ² h]	σ_θ	\bar{t} [s]	W _L [m ³ /m ² h]	σ_θ	\bar{t} [s]
3	0.0350	145.4	16.8	0.0435	49.6
3	0.0325	146.8	16.8	0.0421	49.5
3	0.0286	144.9	16.8	0.0466	49.5
3	0.0290	146.3	16.8	0.0383	49.5
3	0.0280	145.2	20.3	0.0578	42.7
3	0.0269	144.6	20.3	0.0591	42.7
3	0.0265	146.2	20.3	0.0597	42.1
4.9	0.0208	106.4	20.3	0.0590	42.2
4.9	0.0235	106.8	24.7	0.0580	37.4
4.9	0.0177	106.2	24.7	0.0506	37.1
7.6	0.0224	84.2	24.7	0.0568	37.5

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt.

W_L [m ³ /m ² h]	σ_θ	\bar{t} [s]	W_L [m ³ /m ² h]	σ_θ	\bar{t} [s]
7.6	0.0140	83.6	24.7	0.0583	37.3
7.6	0.0133	82.2	29.4	0.0749	32.5
7.6	0.0158	83.2	29.4	0.0698	32.0
11	0.0222	66.6	29.4	0.0691	32.2
11	0.0216	66.8	29.4	0.0701	32.2
11	0.0226	67.1	33	0.0695	30.1
11	0.0210	66.2	33	0.0763	29.7
13.3	0.0290	58.5	33	0.0726	29.3
13.3	0.0294	58.6	33	0.0944	29.4
13.3	0.0277	58.3			

Anhang C.3. Trennleistung Katapak-S Laborpackung

Tabelle C.3.-1: Ergebnisse experimenteller Untersuchungen zur Trennleistung der Katapak-S Laborpackung

F [Pa ^{0.5}]	Δp [mbar/m]	W_L [m ³ /m ² h]	NTSM
0.23	0.2	1.79	2.98
0.32	0.2	2.51	2.85
0.38	0.3	3.02	3.02
0.47	0.4	3.70	2.94
0.68	0.8	5.39	2.92
0.73	1.0	5.80	2.94
0.86	1.4	6.81	2.93
0.95	1.7	7.75	3.17
1.32	2.6	10.76	3.32
1.38	2.5	10.87	3.12
1.40	2.9	11.41	3.42
1.59	4.2	13.02	3.73
1.66	4.4	12.99	3.39
1.68	9.6	13.78	N.N.
1.72	5.7	13.67	3.70
1.73	7.5	14.13	4.23
1.74	5.3	14.10	3.95
1.76	6.5	13.93	3.84
1.77	14.9	14.23	4.99
1.78	8.0	14.12	3.98
1.80	14.5	14.42	5.24
1.83	14.9	14.46	4.95

Anhang C.4. Fluiddynamik Katapak-S 170.Y

Tabelle C.4-1: Ergebnisse experimenteller Untersuchungen zum Hold-up und Druckverlust der Katapak-S 170.Y

F-Faktor [Pa ^{0.5}]	W _L [m ³ /m ² h]	Δp [mbar/m]	Hold-Up [Vol.%]
Wasser			
0	2.44	0	6.28
0	4.89	0	8.23
0	7.33	0	9.50
0	11.00	0	10.87
0	14.67	0	11.54
0	19.56	0	12.24
0	24.45	0	12.60
0	30.56	0	13.37
0.45	0	0.05	N.N.
0.78	0	0.20	N.N.
1.10	0	0.34	N.N.
1.53	0	0.68	N.N.
2.03	0	1.14	N.N.
2.52	0	1.71	N.N.
3.02	0	2.47	N.N.
3.50	0	3.24	N.N.
4.03	0	4.18	N.N.
4.40	0	4.92	N.N.
4.74	0	5.56	N.N.
5.03	0	6.48	N.N.
5.33	0	7.35	N.N.
5.63	0	8.25	N.N.
5.99	0	9.29	N.N.
0.45	2.44	0.05	N.N.
0.77	2.44	0.20	N.N.
1.09	2.44	0.34	N.N.
1.54	2.44	0.71	N.N.
2.04	2.44	1.17	N.N.
2.51	2.44	1.78	N.N.
3.52	2.44	3.43	N.N.
4.40	2.44	5.34	N.N.
4.66	2.44	6.67	N.N.
5.16	2.44	9.43	N.N.

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt.

F-Faktor [Pa ^{0.5}]	W _L [m ³ /m ² h]	Δp [mbar/m]	Hold-Up [Vol.%]
Wasser			
0.43	4.89	0.05	N.N.
0.78	4.89	0.20	N.N.
1.11	4.89	0.37	9.07
1.59	4.89	0.74	8.95
2.03	4.89	1.17	8.91
2.48	4.89	1.72	8.93
3.55	4.89	3.55	N.N.
3.98	4.89	5.04	N.N.
4.37	4.89	6.62	N.N.
4.70	4.89	8.58	N.N.
4.94	4.89	9.64	N.N.
0.45	7.33	0.05	N.N.
0.77	7.33	0.20	N.N.
1.08	7.33	0.37	N.N.
1.53	7.33	0.72	N.N.
2.04	7.33	1.20	N.N.
2.48	7.33	1.79	N.N.
3.04	7.33	2.85	N.N.
3.52	7.33	4.08	N.N.
3.96	7.33	6.80	N.N.
4.30	7.33	8.93	N.N.
0.47	11.00	0.08	N.N.
0.78	11.00	0.20	N.N.
1.08	11.00	0.34	11.12
1.58	11.00	0.78	11.15
2.06	11.00	1.27	11.22
2.46	11.00	1.92	11.33
2.90	11.00	3.24	N.N.
3.21	11.00	4.80	N.N.
3.48	11.00	6.57	N.N.
3.74	11.00	8.23	N.N.
3.95	11.00	9.74	N.N.
0.45	14.67	0.07	N.N.
0.77	14.67	0.20	N.N.
1.12	14.67	0.37	N.N.
1.55	14.67	0.78	N.N.
2.05	14.67	1.37	N.N.

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt.

F-Faktor [Pa ^{0.5}]	W _L [m ³ /m ² h]	Δp [mbar/m]	Hold-Up [Vol. %]
Wasser			
2.52	14.67	2.43	N.N.
2.79	14.67	4.01	N.N.
2.99	14.67	5.63	N.N.
3.20	14.67	8.65	N.N.
3.27	14.67	10.23	N.N.
0.45	19.56	0.08	N.N.
0.78	19.56	0.20	N.N.
1.10	19.56	0.37	12.20
1.56	19.56	0.81	12.39
2.05	19.56	1.46	12.78
2.47	19.56	3.84	13.14
2.72	19.56	6.37	N.N.
2.92	19.56	9.14	N.N.
2.97	19.56	10.14	N.N.
0.44	30.56	0.08	N.N.
0.77	30.56	0.23	N.N.
1.11	30.56	0.50	N.N.
1.52	30.56	1.08	N.N.
2.03	30.56	3.19	N.N.
2.30	30.56	5.66	N.N.
2.48	30.56	9.22	N.N.
2.55	30.56	10.41	N.N.
Isopar L			
0	2.69	0	6.86
0	5.38	0	9.26
0	8.07	0	10.38
0	10.76	0	11.00
0	16.13	0	12.02
0	21.51	0	12.45
0	26.89	0	13.11
0	33.61	0	13.39

Anhang C.5. Trennleistung Katapak-S 170.Y

Tabelle C.5.-1: Ergebnisse der Trennleistungsmessungen mit Katapak-S 170.Y

F [Pa ^{0.5}]	Δp [mbar/m]	W _L [m ³ /m ² h]	NTSM
0.23	0.01	1.83	1.08
0.67	0.17	5.30	0.76
0.68	0.13	5.50	0.75
0.68	0.13	5.50	0.75
0.69	0.13	5.50	0.75
1.04	0.33	8.35	0.97
1.58	0.76	12.63	1.09
2.06	3.9	16.30	1.21
2.15	2.06	17.11	1.24
2.57	6.09	20.78	2.02
2.7	12.37	21.39	2.6

Anhang C.6. Kinetische Experimenten Katapak-S 170.Y

Tabelle C.6.-1: Ergebnisse experimenteller Untersuchungen zur Reaktionskinetik im Rieselbettreaktor für Katapak-S 170.Y (Betthöhe 5.22 m, F-Feed, P-Produkt, Index G-chemisches Gleichgewicht)

Probe	W _L [m ³ /m ² h]	W _{H2O} [Gew. %]	W _{MeOH} [Gew. %]	W _{MeAc} [Gew. %]	W _{HAc} [Gew. %]	Temperaturen [°C]
						F/9TS/14.5TS/17TS/19TS
kontinuierlich						
F	2.5	1.06	38.69	0.81	59.44	42.8 /41.1 /40.5 /45.4/ 43.1
P	2.5	13.60	19.83	40.08	26.49	
F	2.5	1.14	38.84	1.70	58.33	43.7 /52.0 /51.3 /47.8/ 43.4
P	2.5	11.63	20.26	50.52	17.59	
F	5	1.25	39.57	2.09	57.08	40.4 /49.8 /48.0 /43.9/ 40.7
P	5	9.93	24.12	40.31	25.65	
F	7.5	1.12	30.70	3.31	64.87	41.4 /50.6 /49.5 /43.3/ 41.4
P	7.5	9.22	16.86	36.83	37.09	
F	7.5	1.42	30.11	4.01	64.47	41.2 /51.5 /49.5 /43.0/ 41.1
P	7.5	9.07	16.48	37.18	37.27	
diskontinuierlich						
F	5	17.17	23.58	43.29	15.95	37.4 /42.0 /42.0 /37.9/ 37.6
P	5	15.42	22.32	48.46	13.80	
F	5	18.50	22.42	44.81	14.27	35.5 /37.3 /36.8 /35.3/ 35.9
P	5	16.94	21.52	48.68	12.86	
F	5	18.02	22.10	46.32	13.55	34.7 /35.7 /35.1 /34.1/ 34.9
P	5	18.99	21.04	47.90	12.08	
F	5	17.26	21.61	47.76	13.37	34.5 /35.0 /34.5 /33.8/ 34.9
P	5	17.24	21.18	49.49	12.08	

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt.

Probe	W _L [m ³ /m ² h]	W _{H2O} [Gew. %]	W _{MeOH} [Gew. %]	W _{MeAc} [Gew. %]	W _{HAc} [Gew. %]	Temperaturen [°C]
						F/9TS/14.5TS/17TS/19TS
F _G	5	16.27	19.55	55.04	9.14	32.9 / 32.5 / 31.9 / 31.7 / 33.1
P _G	5	15.93	19.59	55.23	9.24	
diskontinuierlich						
F	7.5	21.06	25.83	33.57	19.54	37.9 / 39.2 / 38.6 / 37.6 / 37.9
P	7.5	19.98	23.79	39.04	17.19	
F	7.5	20.87	24.46	36.54	18.12	38.1 / 38.9 / 38.2 / 37.5 / 38.4
P	7.5	18.91	23.16	41.94	15.99	
F	7.5	20.31	23.34	39.86	16.49	40.4 / 39.8 / 39.2 / 39.0 / 40.3
P	7.5	18.20	22.46	44.45	14.90	
F	7.5	18.94	22.66	43.07	15.33	40.6 / 40.8 / 40.7 / 39.3 / 40.4
P	7.5	16.91	22.13	47.19	13.77	
F	7.5	16.63	22.22	47.15	14.00	40.6 / 40.9 / 40.5 / 39.4 / 40.8
P	7.5	20.11	20.72	46.70	12.47	
F	10	26.46	17.28	32.41	23.85	39.4 / 40.9 / 40.4 / 38.7 / 39.3
P	10	22.70	15.65	39.61	22.04	
F	10	22.04	15.85	39.84	22.27	39.4 / 40.6 / 40.0 / 38.6 / 39.5
P	10	20.97	14.43	43.73	20.86	
F	10	20.25	14.71	43.89	21.16	39.3 / 40.1 / 39.3 / 38.4 / 39.2
P	10	19.33	13.37	47.43	19.86	
F	10	19.44	13.58	46.91	20.08	39.3 / 39.8 / 39.0 / 38.3 / 39.4
P	10	19.20	12.69	48.97	19.14	
F _G	10	16.72	9.77	57.79	15.71	38.2 / 38.1 / 37.5 / 37.1 / 38.4
P _G	10	17.62	9.81	57.00	15.57	

Anhang C.7. Reaktivdestillation Katapak-S Laborpackung

Tabelle C.7.-1: Temperaturprofile der Reaktivdestillationsexperimente mit der Katapak-S Laborpackung

Versuch	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Temperatur [°C]											
Sumpf flüssig 23 TS	87.38	86.91	100.32	102.85	100.83	93.18	101.77	104.81	95.21	95.01	105.19
Sumpf gasförmig	79.95	78.83	99.5	101.87	100.38	84.82	101.07	103.62	90.57	90.57	104.18
Feed MeOH	26.83	23.97	21.66	26.08	22.17	21.42	21.47	21.42	20.54	22.8	24.47
14 TS	77.9	66.01	72.83	88.96	87.04	83.39	92.62	95.3	73.81	76.09	96.98
11 TS	72.35	65.87	66.05	92.14	79.71	86.14	94.45	97.87	66.93	78.17	98.82
Feed HAc	26.91	23.66	21.25	25.92	21.67	21.25	21.06	20.93	20.19	22.36	23.85
Kopf gasförmig	55.44	55.12	54.51	56.83	53.58	56.08	53.95	63.46	53.77	56.83	64.02
Kopf flüssig 1TS	54.77	54.27	53.95	54.64	52.38	55.4	53.39	56.59	53.31	55.63	56.7

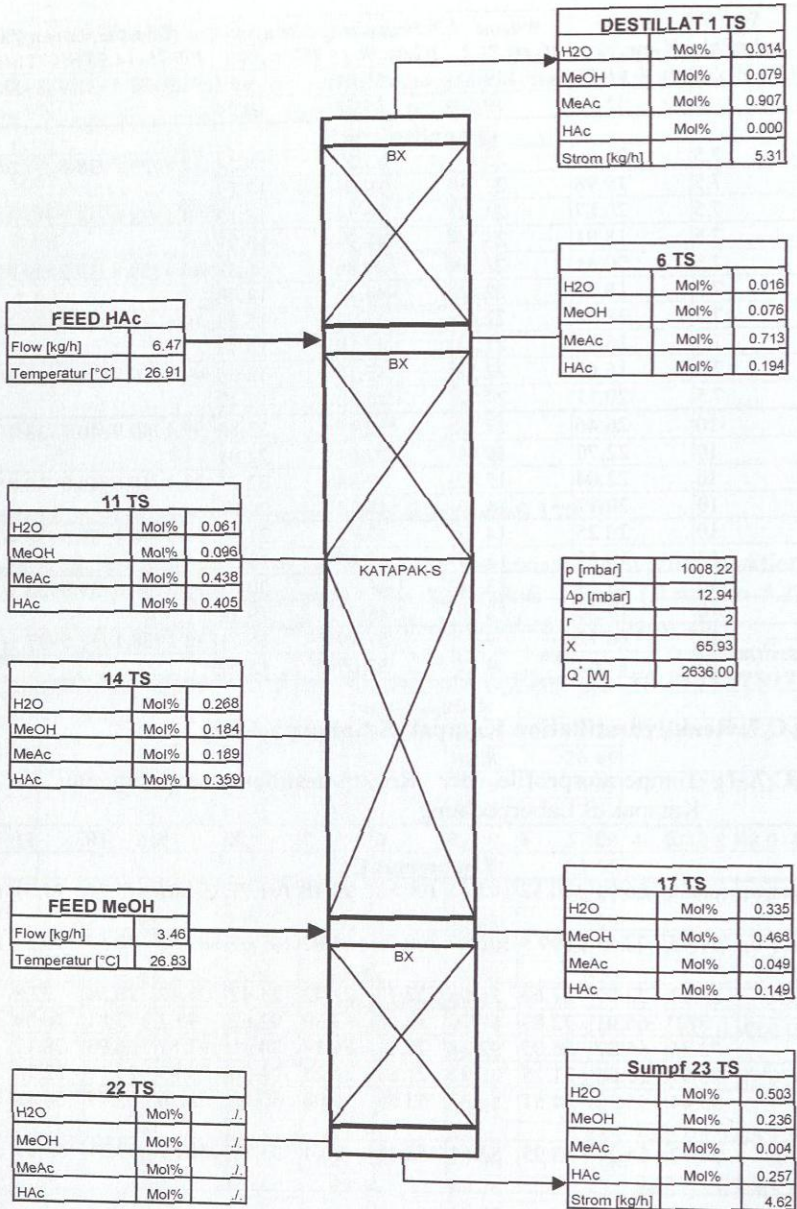


Abbildung C.7.-1: Zusammenfassung der Resultate von Versuch 2

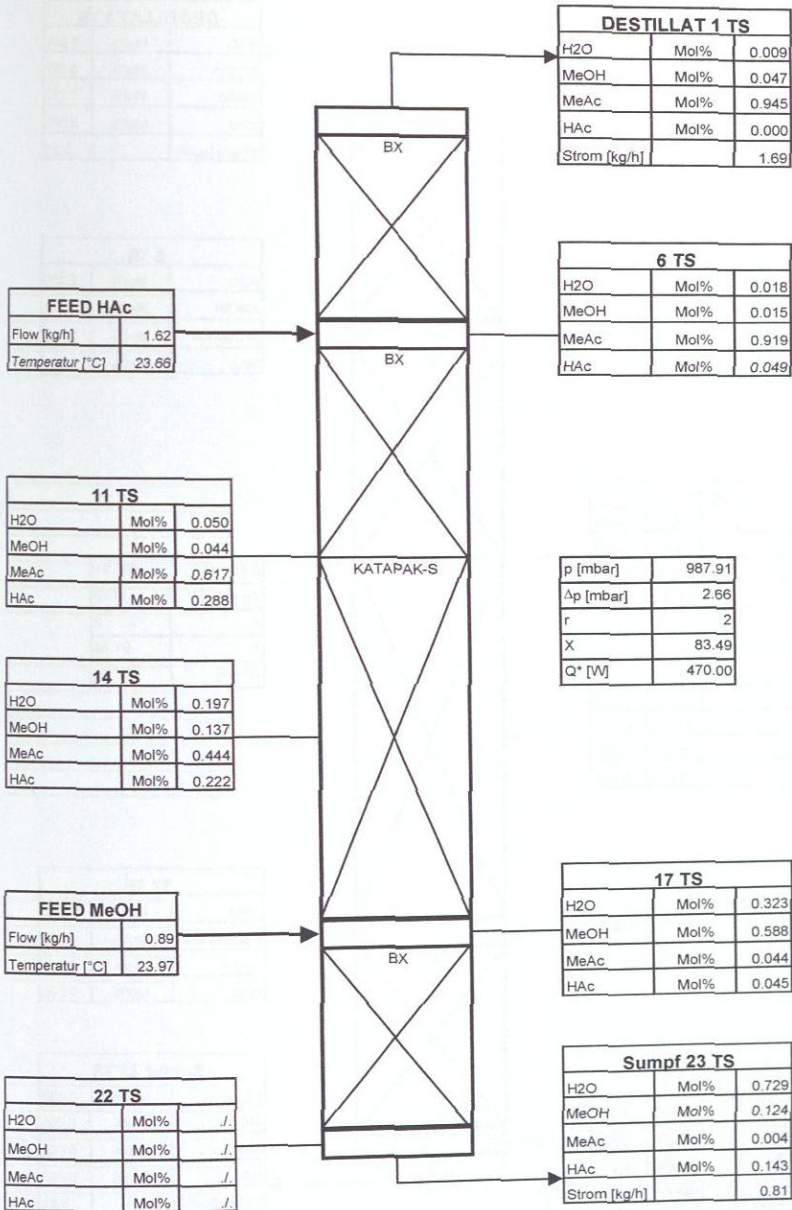


Abbildung C.7.-2: Zusammenfassung der Resultate von Versuch 3

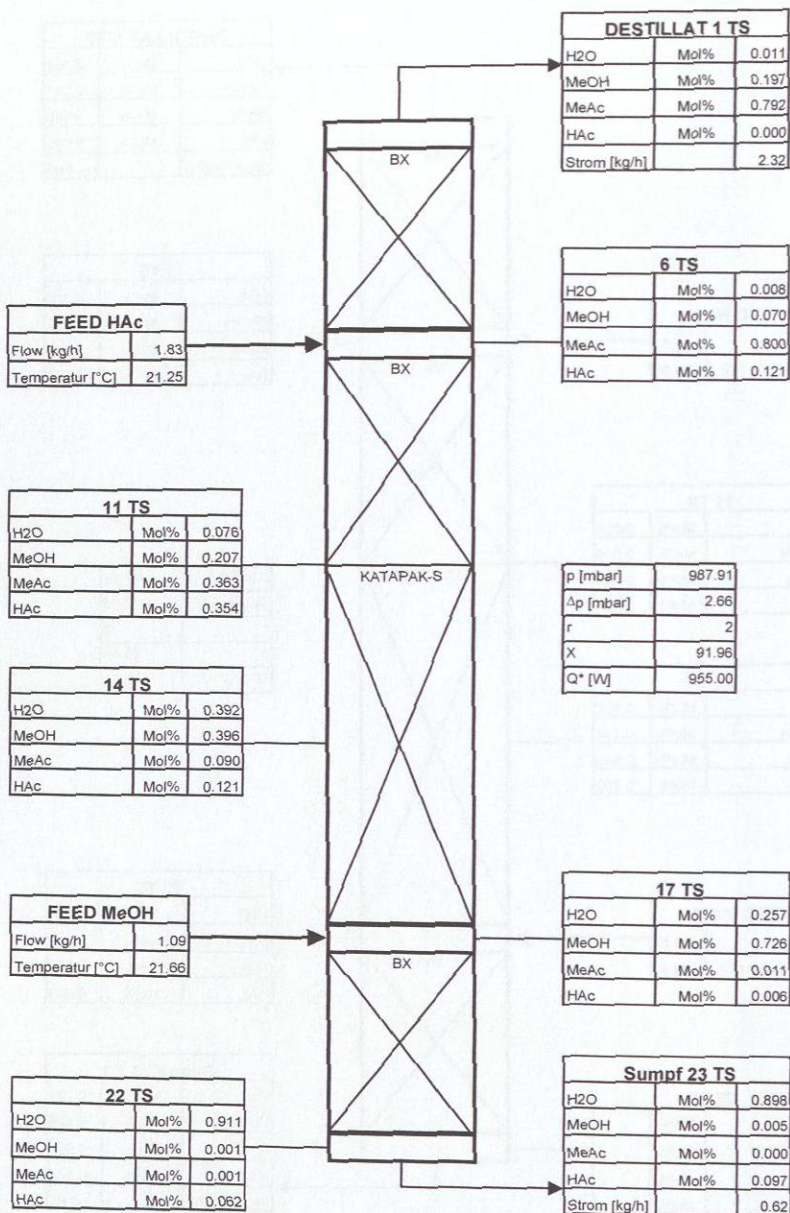


Abbildung C.7-3: Zusammenfassung der Resultate von Versuch 4

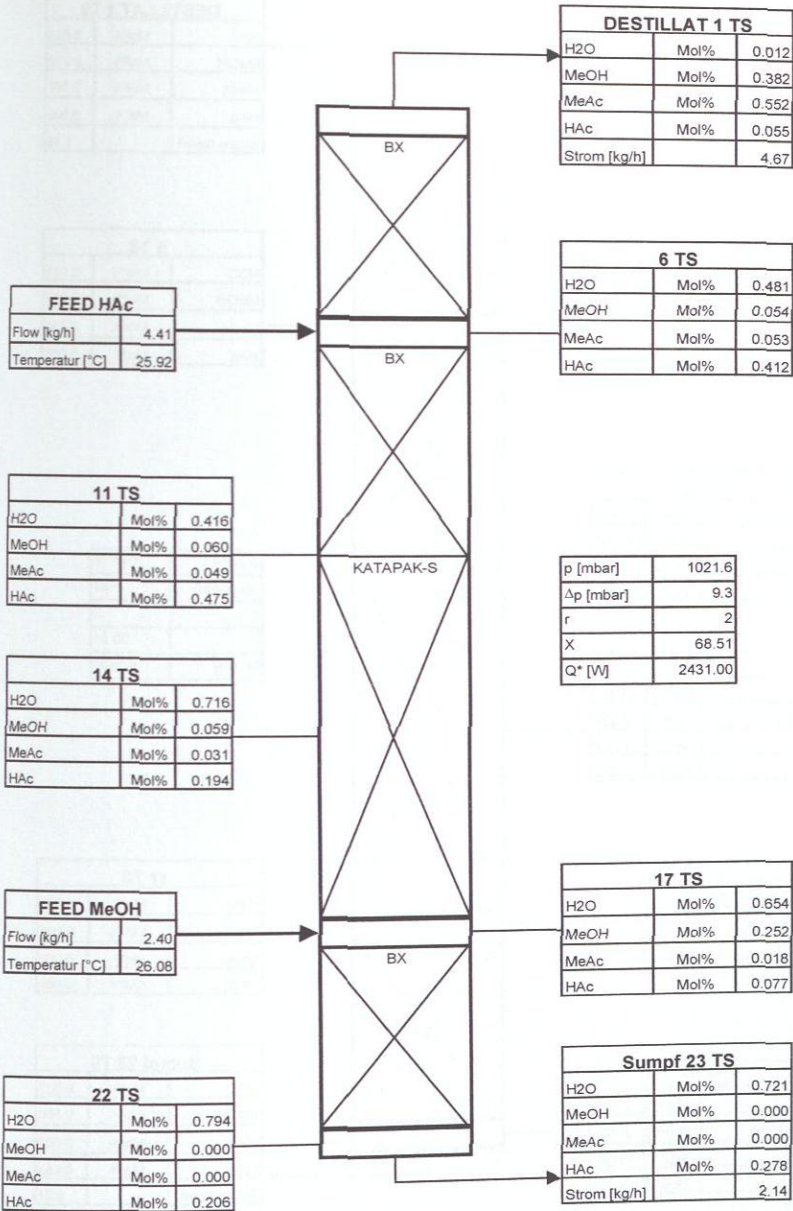


Abbildung C.7.-4: Zusammenfassung der Resultate von Versuch 5

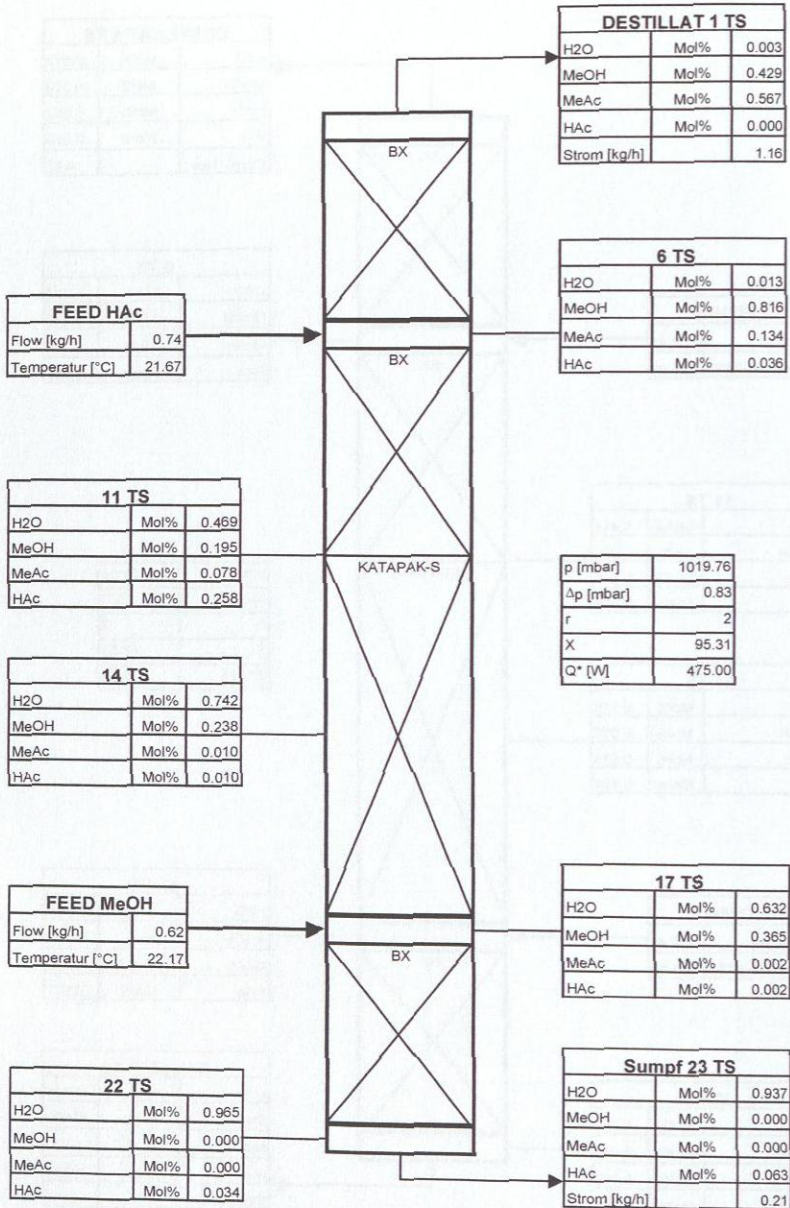


Abbildung C.7-5: Zusammenfassung der Resultate von Versuch 6

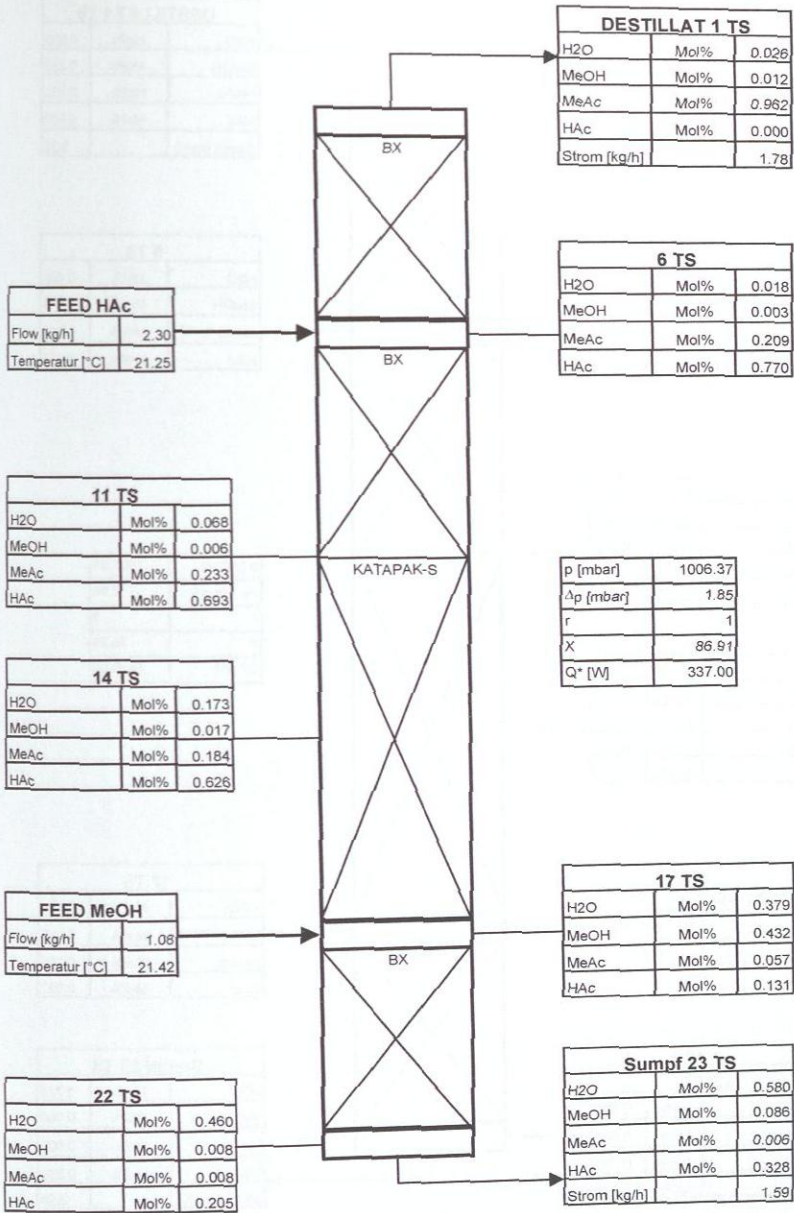


Abbildung C.7.-6: Zusammenfassung der Resultate von Versuch 7

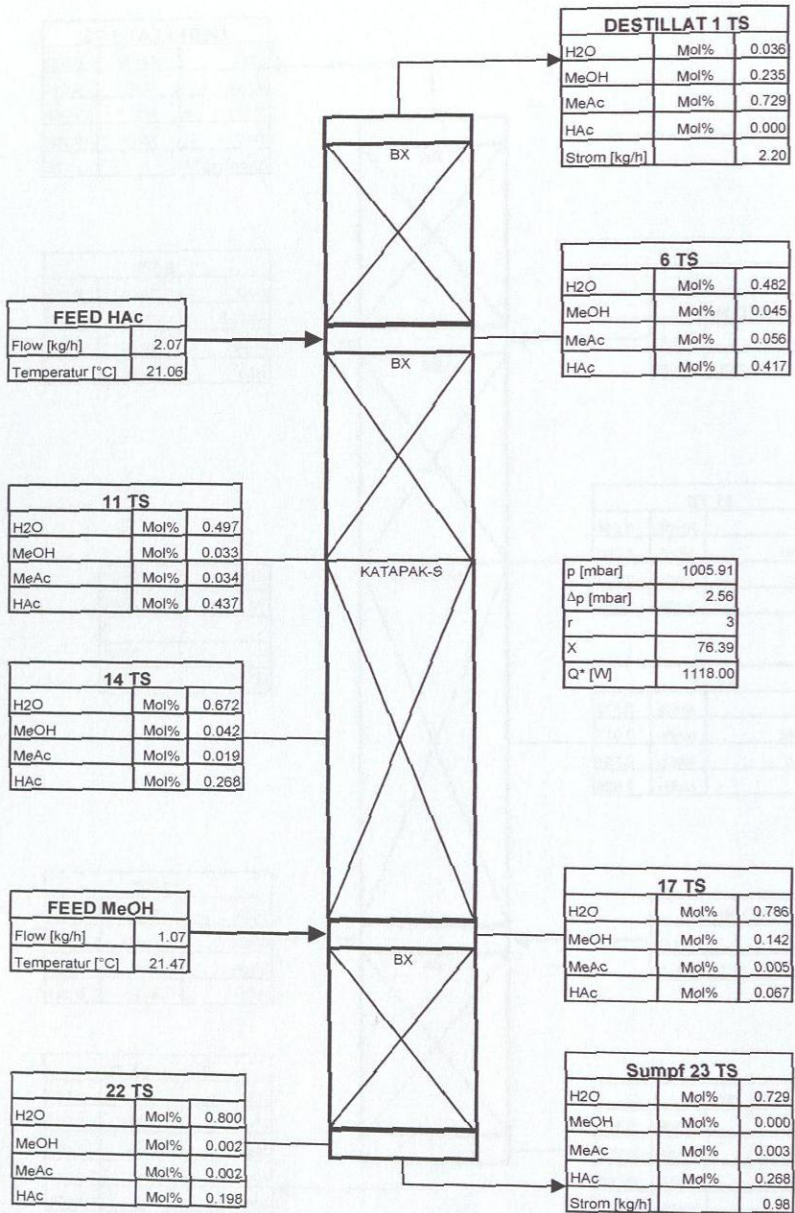


Abbildung C.7.-7: Zusammenfassung der Resultate von Versuch 8

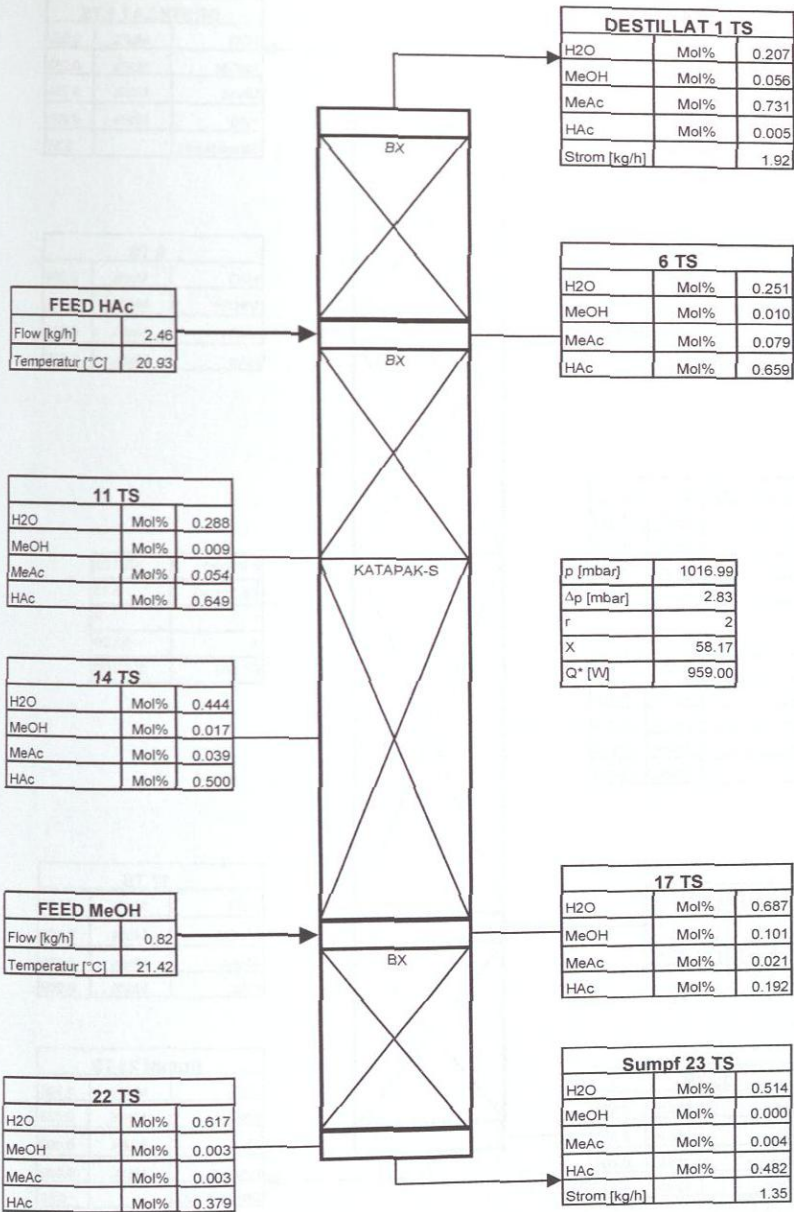


Abbildung C.7.-8: Zusammenfassung der Resultate von Versuch 9

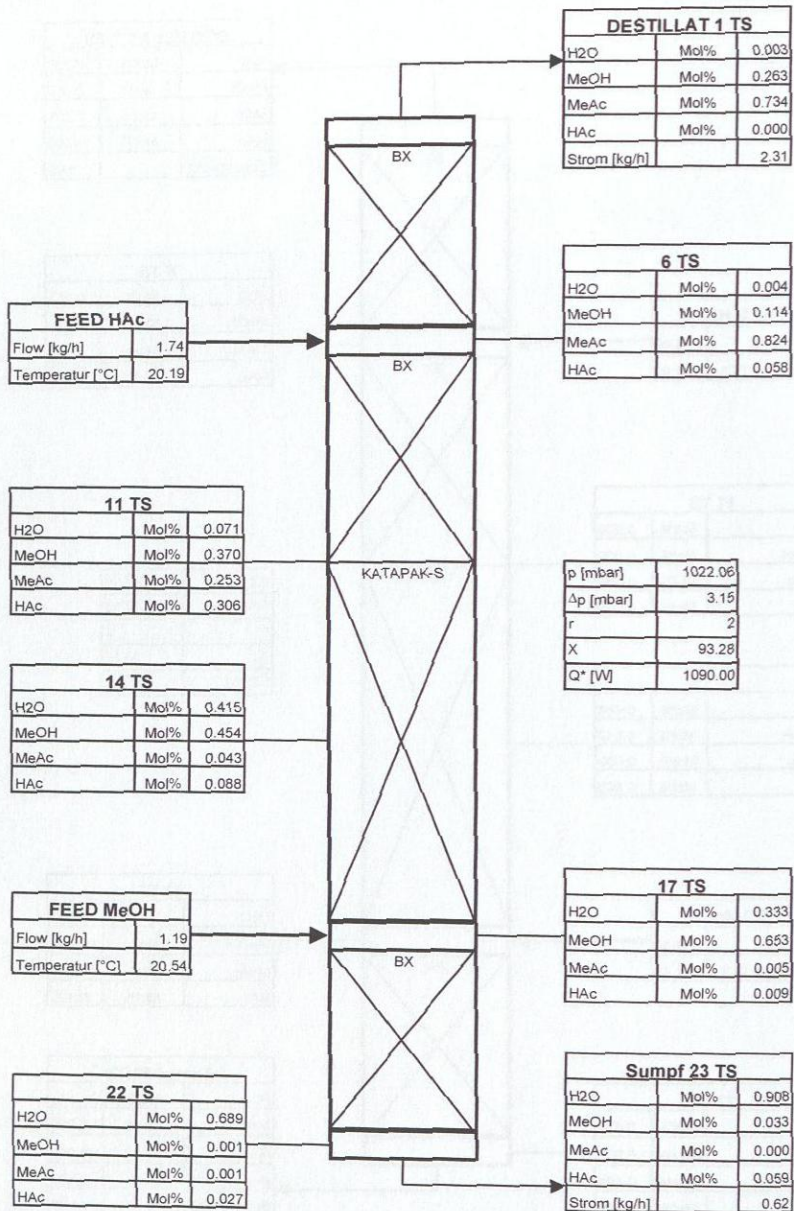


Abbildung C.7.-9: Zusammenfassung der Resultate von Versuch 10

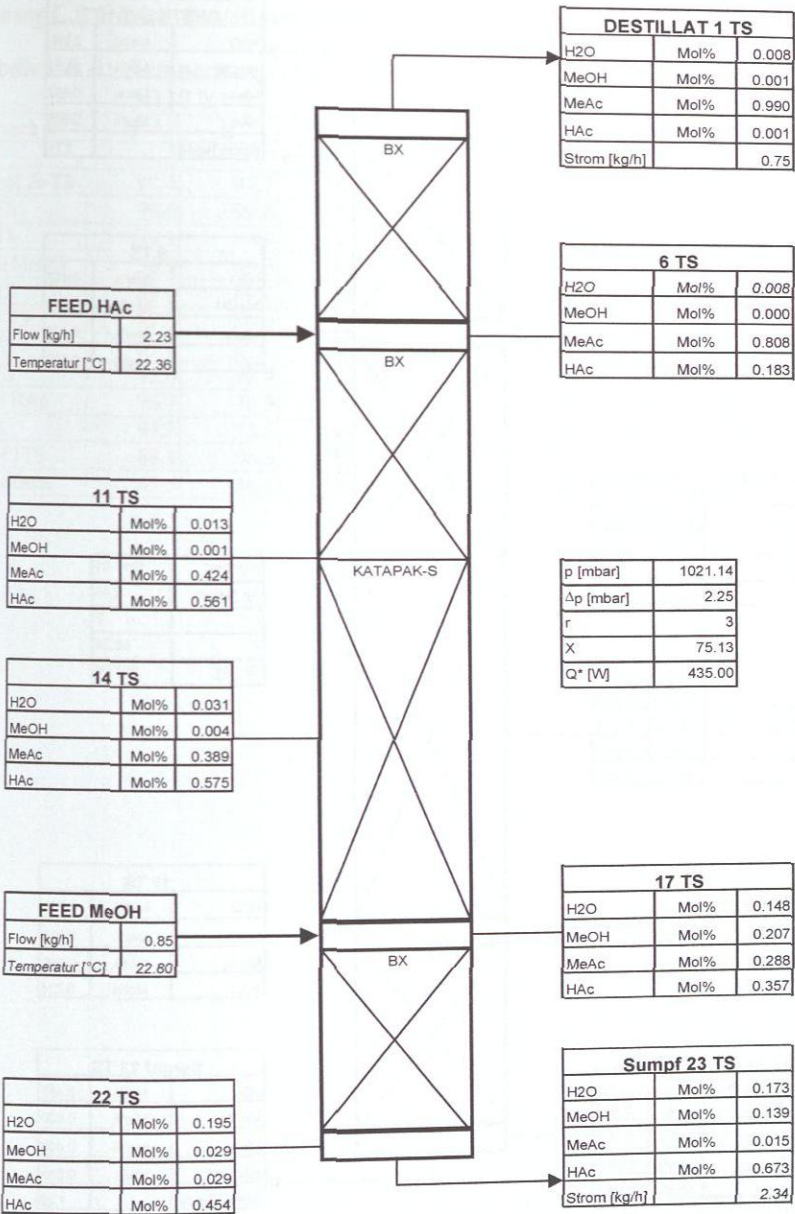


Abbildung C.7.-10: Zusammenfassung der Resultate von Versuch 11

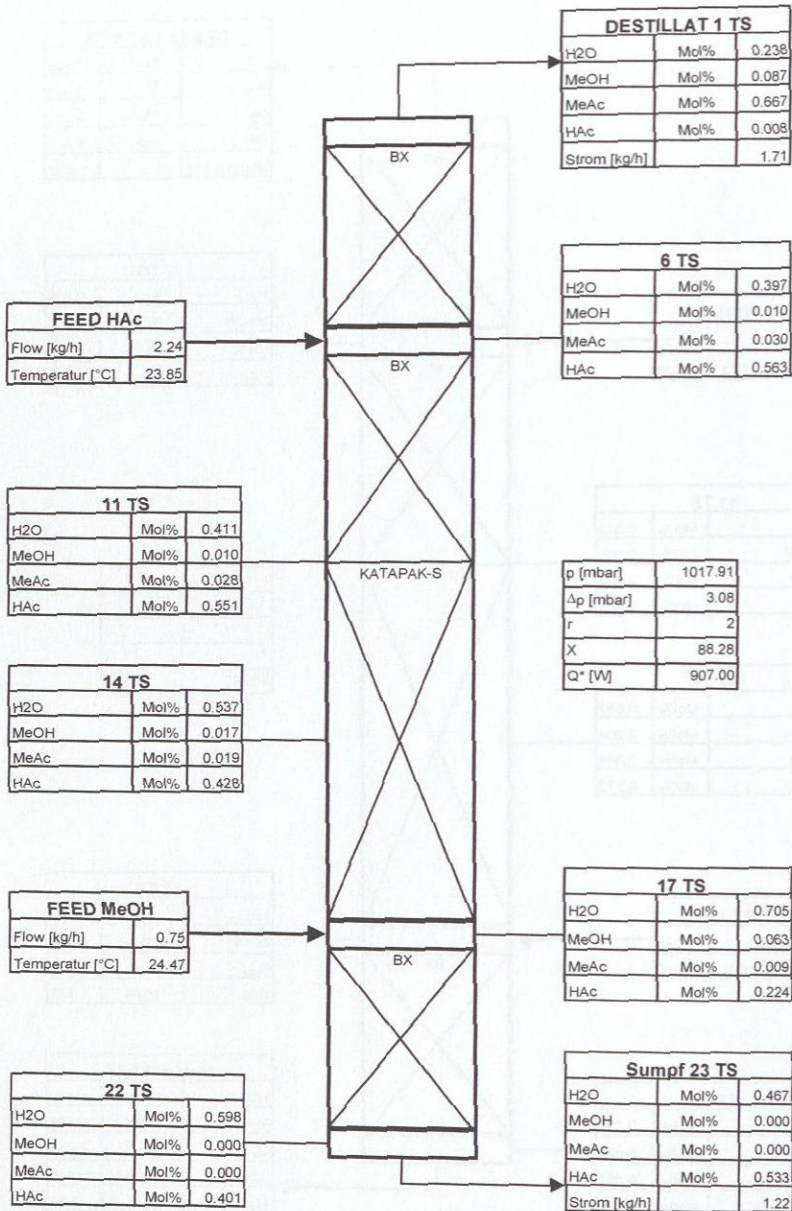


Abbildung C.7.-11: Zusammenfassung der Resultate von Versuch 12

Anhang C.8. Reaktivdestillation Katapak-S 170.Y

Tabelle C.8.-1: Temperaturprofile der Reaktivdestillationsexperimente mit Katapak-S 170.Y

Versuch	D	E	F	G	H	I	K
Temperatur [°C]							
Sumpf 26 TS	98.4	97.7	98.2	98.6	97.2	95.3	97.8
25 TS	99.6	99.8	100	100	98.8	93.3	99.2
22 TS	99.1	99	87.5	93.5	97.4	71.8	97.4
Feed MeOH	50.9	49.3	43.4	47.1	51.2	47.3	48.6
19 TS	89.4	89.1	72.9	77	77.2	70.1	77.1
17.5 TS	87.3	86.9	77.3	79.2	73.9	73.3	72.8
15 TS	87.1	87.2	80.5	81.5	65.4	69.8	64.6
11 TS	95.6	92.4	90.3	89.3	64.9	67.9	63.9
Feed HAc	76.7	76.5	77	77.2	76.8	76.5	76.8
7 TS	97.2	93.5	93.3	91.9	63.8	66.9	62.6
Kopf 1TS	68.1	56.3	58.9	56.7	53.9	53.9	53.6
Kondensat	45.5	46.1	48.5	49.9	46	49.4	48.3

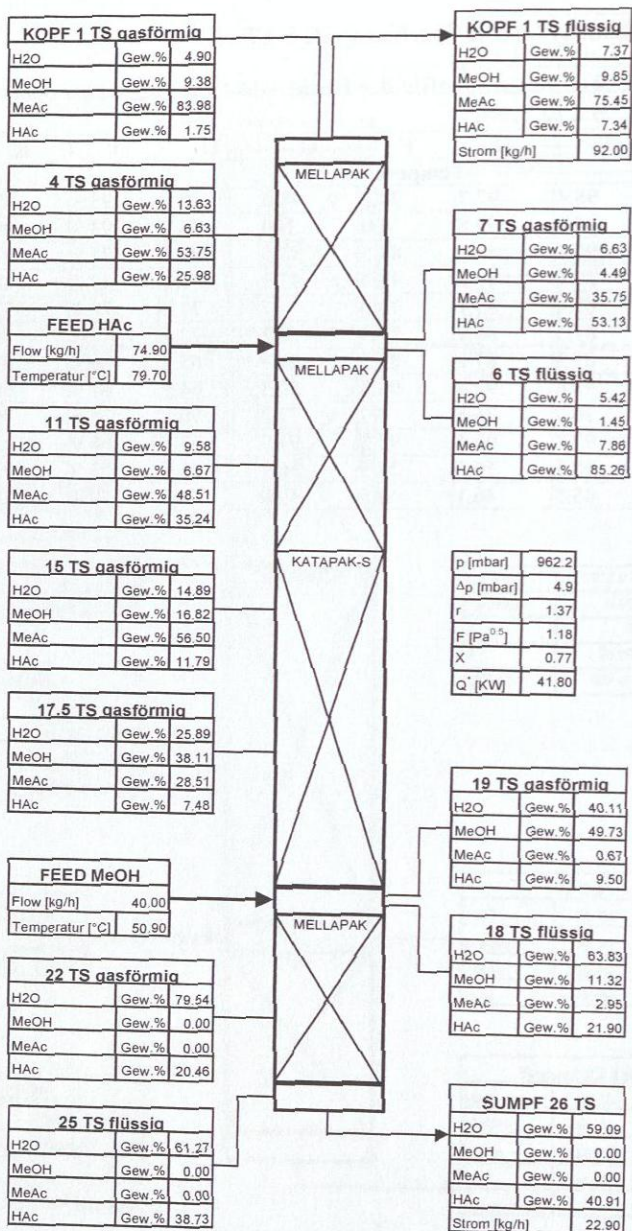


Abbildung C.8.-1: Zusammenfassung der Resultate von Versuch D

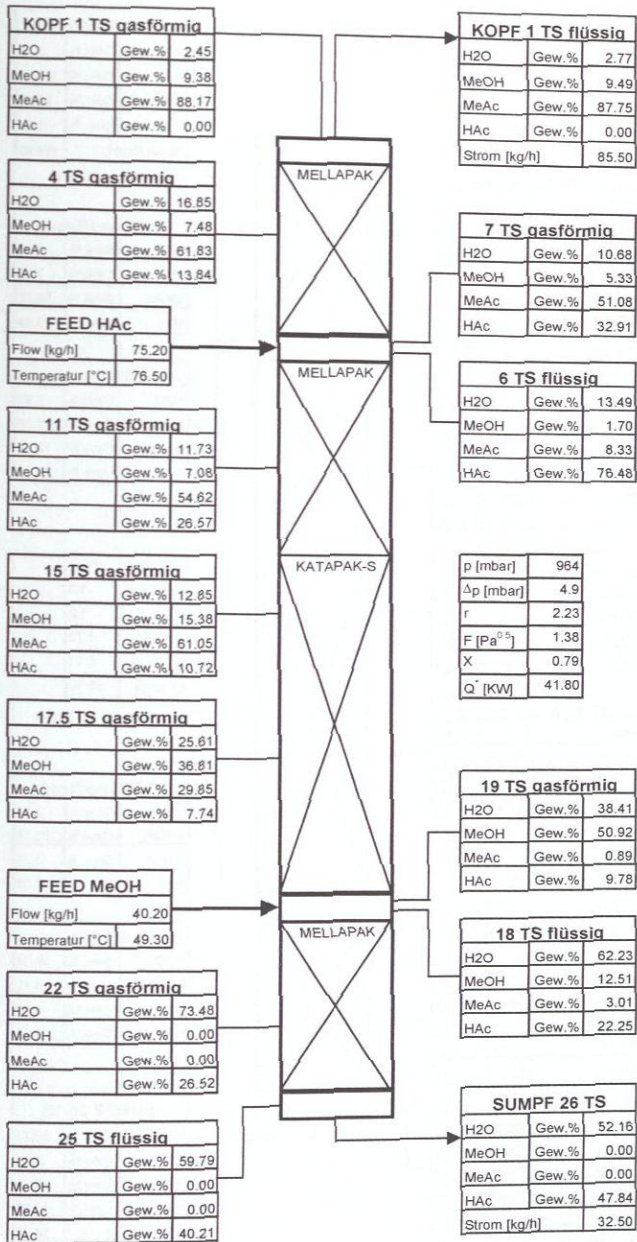


Abbildung C.8.-2: Zusammenfassung der Resultate von Versuch E

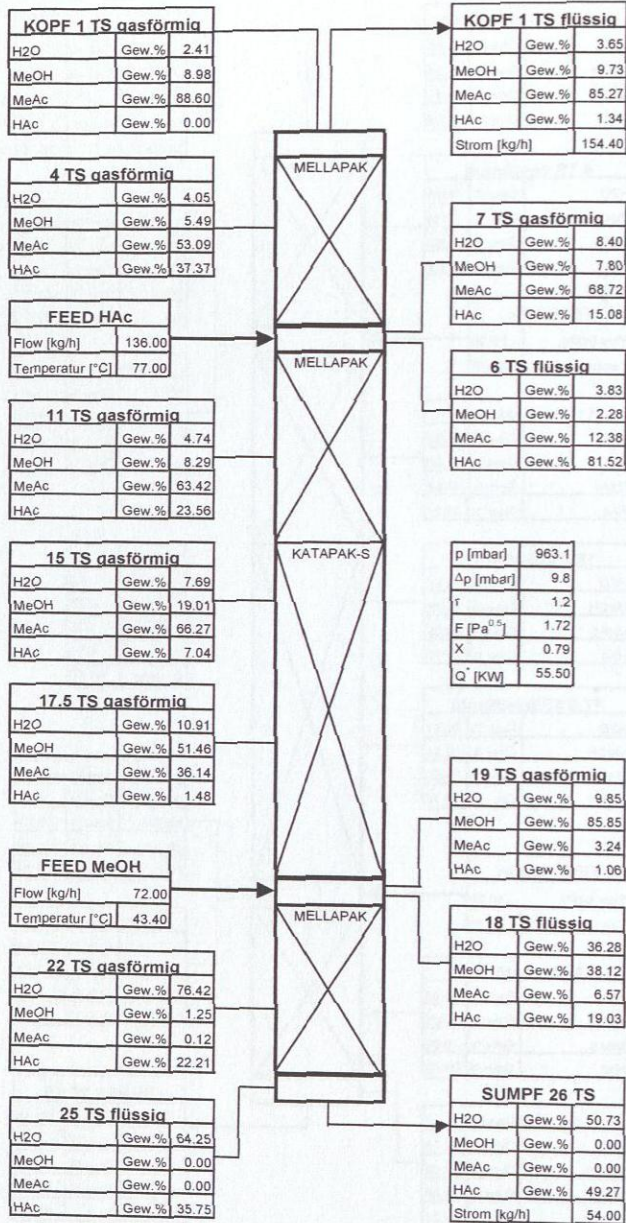


Abbildung C.8.-3: Zusammenfassung der Resultate von Versuch F

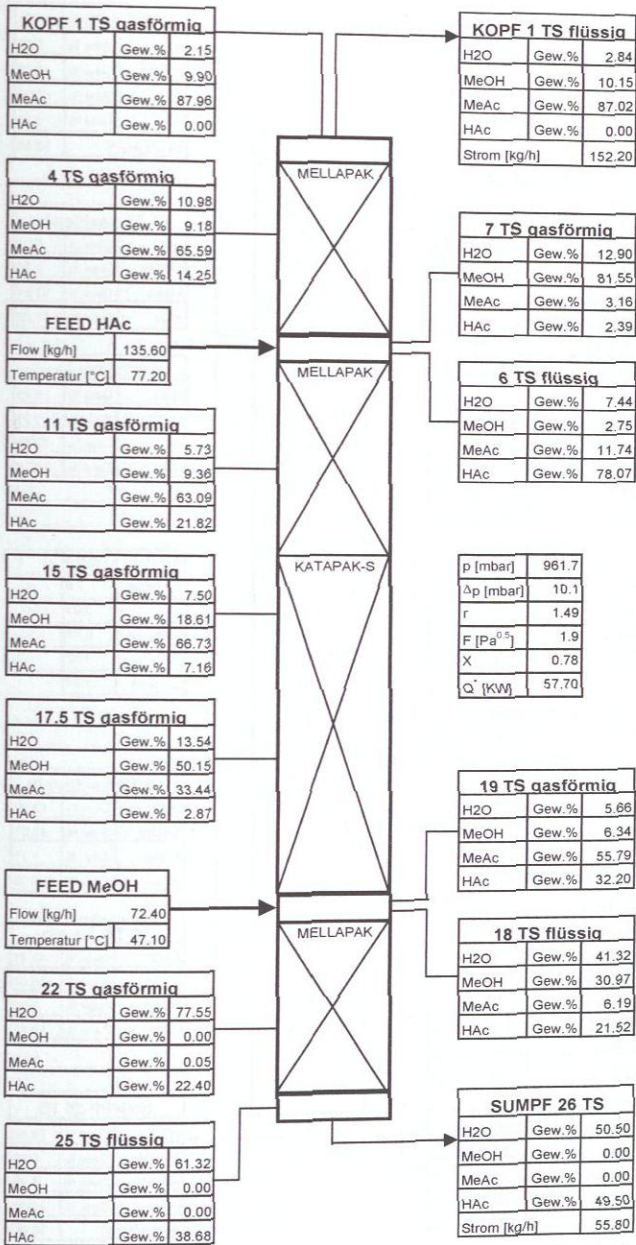


Abbildung C.8.-4: Zusammenfassung der Resultate von Versuch G

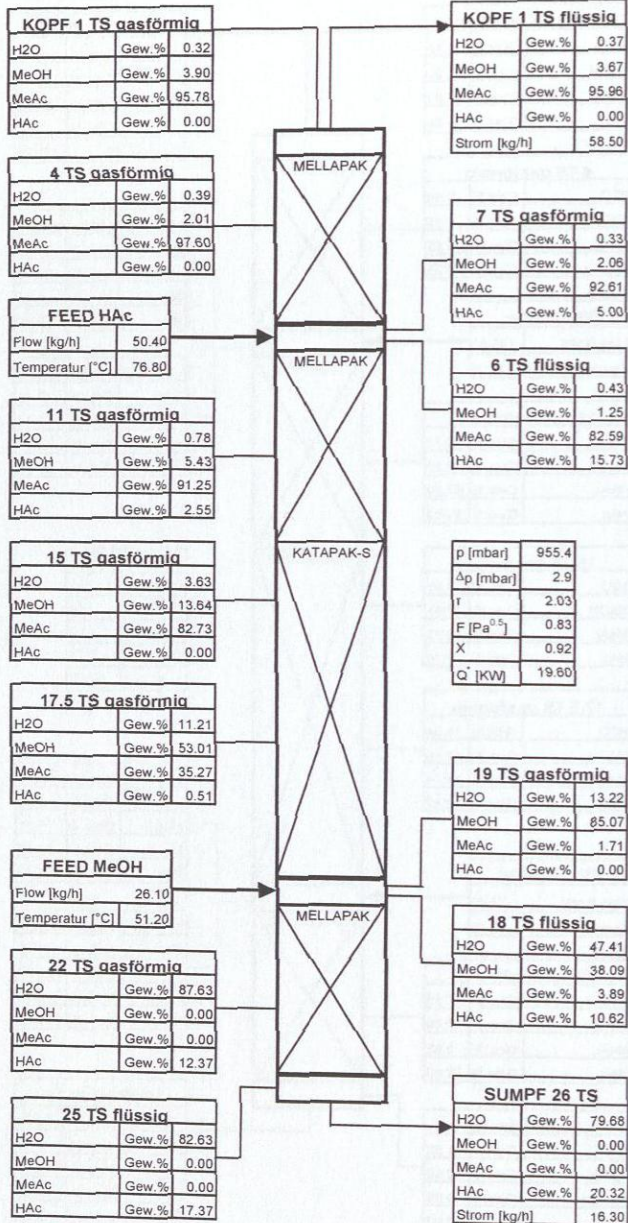


Abbildung C.8.-5: Zusammenfassung der Resultate von Versuch H

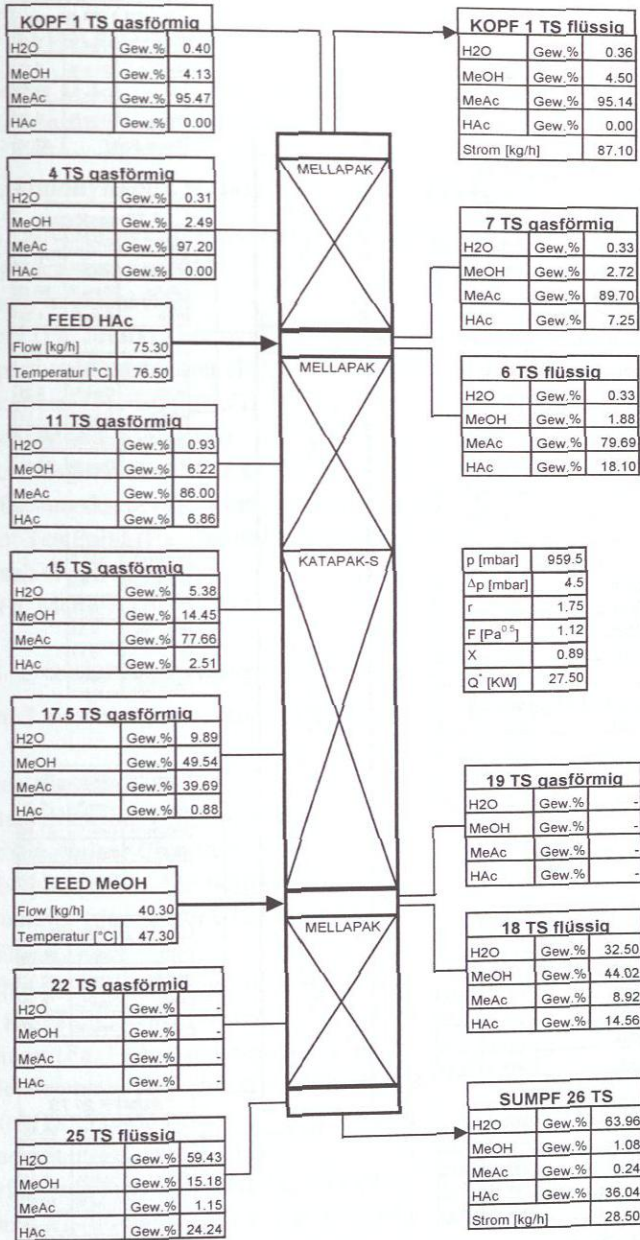


Abbildung C.8.-6: Zusammenfassung der Resultate von Versuch I

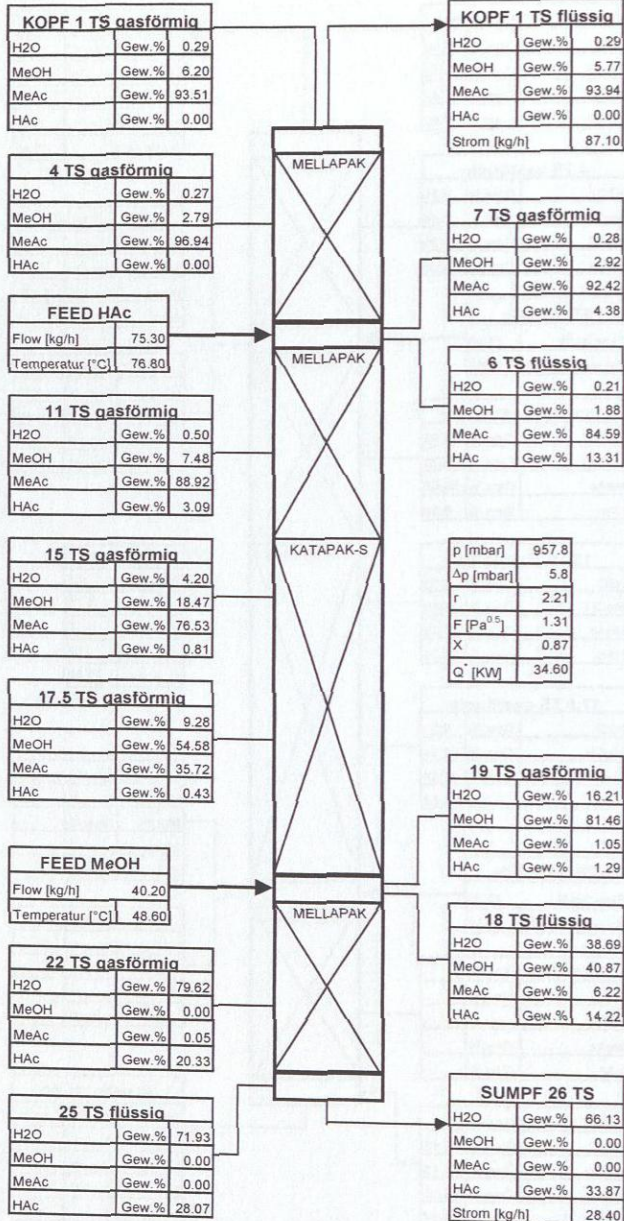


Abbildung C.8.-7: Zusammenfassung der Resultate von Versuch K

Anhang D. Apparatelisten

In den Anhängen D.1. - D.5. sind Apparatelisten zu den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen zusammengestellt.

Anhang D.1. Fluiddynamik Katapak-S Laborpackung

Glaskolonne, Durchmesser 70 mm, max. Packungshöhe 1.5 m (Fa. Büchi AG)

Zahnradpumpe (Fa. Ismatec SA)

Vorlagegefäß (Fa. Büchi AG)

Temperiergerät (Fa. Julabo Labortechnik GmbH)

Schwebekörperdurchflussmesser (Fa. Rotameter Manufacturing Ltd.)

U-Rohr-Manometer (Fa. Büchi AG)

Eintauchmesszelle (Fa. Metrohm)

Leitfähigkeitsmessgerät (Fa. Metrohm)

Messdatenerfassungskarte (Fa. Keithley Instruments SA)

Softwarepaket TestPoint (Fa. Capital Equipment Corporation)

Trockenschrank (Fa. Salvis AG)

Wägungen (Fa. Mettler-Toledo AG)

Anhang D.2. Trennleistung Katapak-S Laborpackung

Kolonne, Durchmesser 70 mm, max. Packungshöhe ca. 5 m (Fa. Sulzer Chemtech AG)

Mantelheizung (Fa. Christ AG)

Steuerung Mantelheizung (Fa. Eurotherm)

Kondensator (Fa. Sulzer Chemtech AG)

Öldrehschieberpumpe (Fa. Leybold AG)

Fallfilmverdampfer (Fa. Sulzer Chemtech AG)

Ölheizung (Fa. Belatec)

Sumfumlaufpumpe (Fa. Sterling Fluid Systems)

Ventile (Fa. Research Control Valve)

Druckaufnehmer (Fa. Fisher-Rosemount AG)

Regler für Heizleistung, Kopfdruck und Kühlwasserstrom (Fa. Siemens AG)

Hybriddrucker (Fa. Yokogawa)

U-Rohr-Manometer (Fa. Büchi AG)

Messdatenerfassung: A/D Schnittstelle, Symphony Makro

Probeentnahme-Vakuumpumpe (Fa. Leybold AG)

Gaschromatograph (Fa. Hewlett Packard), Fused Silica Kapillarsäule Permabond® CW20 M-DF-0.2; 10 m x 0.53 mm ID; WLD, Trägergas Helium

Anhang D.3. Fluiddynamik Katapak-S 170.Y

Simulationskolonne, Durchmesser 250 mm, max. Packungshöhe 3.5 m (Fa. Sulzer Chemtech AG)

mehrstufiger Flüssigkeitsverteiler (Fa. Sulzer Chemtech AG)

Kreiselpumpe (Fa. Schmitt GmbH)

Schwebekörperdurchflussmesser (Fa. Rotameter Manufacturing Ltd.)

Ventilator (Fa. Ventilator AG)

Pitotrohr (Fa. Schiltknecht)

Mikromanometer (Fa. Furness Contols GmbH)

Waage (Fa. Mettler-Toledo AG)

Leitfähigkeitsmesszelle (Fa. Methrom)

Leitfähigkeitsmessgerät (Fa. Metrohm)

Messdatenerfassungskarte (Fa. Keithley Instruments SA)

Softwarepaket TestPoint (Fa. Capital Equipment Corporation)

Anhang D.4. Trennleistung Katapak-S 170.Y

Destillationskolonne mit Kondensator, Notkühler und Fallfilmverdampfer, mehrstufiger Verteiler, Durchmesser 250 mm, max. Packungshöhe 6.5 m (Fa. Sulzer Chemtech AG)

Sumpfumlaufpumpe (Fa. Leumann & Uhlmann AG)

Wasserringpumpe (Fa. Leybold AG)

Drehschiebervakuumpumpe (Fa. Alcatel Hochvakuum Technik GmbH)

Regler für Heizleistung und Kopfdruck (Fa. Siemens AG)

Druckaufnehmer (Fa. Fisher-Rosemount AG)

Schreiber (Fa. Yokogawa)

Gaschromatograph (Fa. Hewlett Packard), Fused Silica Kapillarsäule Permabond® CW20 M-DF-0.2; 10 m x 0.53 mm ID; WLD, Trägergas Helium

Anhang D.5. Kinetische Experimente und Reaktivdestillation Katapak-S 170.Y

Kolonne, Durchmesser 220 mm, max. Packungshöhe 12.5 m (Fa. Sulzer Chemtech AG)

Mantelheizung (Fa. Christ AG)

Steuerung Mantelheizung (Fa. Vetter AG)

Spiralkondensator (Fa. Sulzer Chemtech AG)

Kühlfalle (Fa. Sulzer Chemtech AG)
Feedvorwärmer: Tool-Temp (Fa. Tool-Temp AG), Rohrbündelwärmetauscher (Fa. Calorifer AG), Feedvorwärmer Öl (Fa. ESCO)
mehrstufiger Flüssigkeitsverteiler (Fa. Sulzer Chemtech AG)
Combivac-Vakuumsystem mit Rootsgebläse, Gasstrahler, Flüssigkeitsringpumpe (Fa. Sulzer Burckhardt AG)
Fallfilmverdampfer (Fa. Sulzer Chemtech AG)
Sumpfumlaufpumpe (Fa. CP-Pumpen AG)
Sumpfheizung (Fa. SEICO)
Seitenkanalzentrifugalpumpen (Fa. Sterling Fluid Systems)
Massendurchflusszähler (Fa. EXAC)
Regelventile (Fa. Research Control Valve)
Volumenstromzähler Kühlwasser (Fa. Krohne AG)
Druckaufnehmer (Fa. Fisher-Rosemount AG)
Regler (Fa. Siemens AG)
Hybriddrucker (Fa. Yokogawa)
Schreiber (Fa. Yokogawa)
Messdatenerfassung: A/D Schnittstelle, Symphony Makro
Probeentnahme-Vakuumpumpe (Fa. Alcatel Hochvakuum Technik GmbH)
Gaschromatograph (Fa. Hewlett Packard), Fused Silica Kapillarsäule Permabond®
CW20 M-DF-0.25; 50 m x 0.25 mm ID; WLD, Trägergas Helium
Titrator (Fa. Metrohm)

Anhang E. Fehlerabschätzung für experimentelle Daten

In den Anhängen E.1. - E.5. werden Ergebnisse einer Fehlerabschätzung der in der vorliegenden Arbeit ermittelten experimentellen Daten zusammengefasst.

Anhang E.1. Fluidodynamik Labormassstab

Für die Experimente zur Fluidodynamik im Labormassstab wurden folgende relative Fehler abgeschätzt (vgl. Moritz, 1996a):

Flüssigkeitsbelastung: < 4 %

F-Faktor: < 3 %.

dynamischer Hold-Up: < 4 %

Druckverlust: < 5 %

Verweilzeitverhalten (σ_θ): < 5 %

Anhang E.2. Trennleistung Labormassstab

Für die Trennleistungsversuche im Labormassstab ergaben sich (vgl. Gerking, 1996):

F-Faktor: < 8 %

Druckverlust: < 11 %

NTSM: < 2 %

Anhang E.3. Fluidodynamik Katapak-S 170.Y

Für die Kolonne zur Durchführung von fluidodynamischen Experimenten mit Katapak-S 170.Y wurden folgende relative Fehler abgeschätzt (vgl. Kessler, 2000):

Flüssigkeitsbelastung: < 10 %

F-Faktor: < 5 %.

dynamischer Hold-up: < 4 %

Druckverlust: < 5 %

Verweilzeitverhalten (σ_θ): < 5 %

Anhang E.4. Trennleistung Katapak-S 170.Y

Für die Trennleistungsexperimente mit Katapak-S 170.Y ergaben sich (vgl. Moritz, 1996b):

F-Faktor: < 8 %

Druckverlust: < 11 %

NTSM: < 2 %

Anhang E.5. Reaktionskinetik und Reaktivdestillation Katapak-S 170.Y

Für die Reaktivdestillationskolonne im semi-industriellen Massstab wurden folgende relative Fehlerwerte abgeschätzt:

Massenströme: < 2 %

Kühlwasserstrom: < 2 %

Kühlwassertemperaturen: < 0.2 %

F-Faktor: < 8 %

Temperaturen: < 0.3 °C

Druck: < 0.1 %

Druckverlust: < 0.1 %

Konzentrationen (GC): < 4 %

Σx_i : < 6 %.

Die relativen Fehler in den Gesamtmassenbilanzen um die Kolonne lagen in der Regel unter 2 %. Für jeden Versuch kann der Reaktionsumsatz über die Angaben zu den Molenströmen der einzelnen Komponenten berechnet werden. Die relativen Abweichungen der so ermittelten Umsätze lagen in den meisten Fällen deutlich unter 5 %.

Anhang F: Auswertung Trennleistung

Die Auswertung der Trennleistung erfolgte auf Grundlage der Fenske-Gleichung, die für den vorliegenden Fall hinreichend genaue Ergebnisse liefert (Fenske, 1932). Die Trennleistung NTS (Number of Theoretical Stages) wird danach aus dem Quotienten der natürlichen Logarithmen des Trennfaktors q und der relativen Flüchtigkeit α erhalten:

$$NTS = \frac{\ln(q)}{\ln(\alpha)} \quad \text{Gl. F.-1}$$

Der Trennfaktor q berechnet sich zu:

$$q = \frac{\frac{x_{1,L,Kopf}}{1 - x_{1,L,Kopf}}}{\frac{x_{1,L,Sumpf}}{1 - x_{1,L,Sumpf}}} \quad \text{Gl. F.-2}$$

Mit x sind die Molanteile einer Komponente in der flüssigen Phase im Kopf oder im Sumpf der Kolonne bezeichnet.

Die relative Flüchtigkeit α ist für ideale Mischungen definiert als Verhältnis der Dampfdrücke p der reinen Komponenten.

$$\alpha = \frac{p_1^S}{p_2^S} \quad \text{Gl. F.-3}$$

Der Dampfdruck einer Komponente wird mit der Antoine-Gleichung berechnet [Onken und Arlt, 1990]:

$$\log_{10}\left(\frac{p}{\text{hPa}}\right) = A + \frac{B}{C + T/^\circ\text{C}} \quad \text{Gl. F.-4}$$

Die Antoine-Parameter A , B und C des verwendeten Testsystems sind in Tabelle F-1 aufgelistet [Onken und Arlt, 1990].

Das verwendete Testsystem verhält sich nahezu ideal, die relative Flüchtigkeit α ist im untersuchten Konzentrationsbereich annähernd konstant (DDBST, 1999). Die Berücksichtigung der geringen Änderung von α über die Höhe der Kolonne ist daher durch Mittelwertbildung hinreichend (Fenske, 1932; Douglas, 1978):

$$\bar{\alpha} = \sqrt[n]{\alpha_1 \cdot \alpha_2 \cdot \dots \cdot \alpha_n}$$

Gl. F.-5

Dabei ist α_i die relative Flüchtigkeit für die theoretische Trennstufe i der n vorhandenen Trennstufen. Folgender Mittelwert wird bei der vorliegenden Berechnung verwendet:

$$\bar{\alpha} = \sqrt[3]{\alpha_{\text{Kopf}} \cdot \alpha_{\text{Mitte}} \cdot \alpha_{\text{Sumpf}}}$$

Gl. F.-6

Dabei werden die gemessenen Temperaturen im Kopf und im Sumpf der Kolonne sowie das arithmetische Mittel hiervon berücksichtigt.

Werden die so ermittelten theoretischen Trennstufen auf die Länge der Packung bezogen, so resultieren die NTSM (Number of Theoretical Stages per Meter).

$$\text{NTSM} = \frac{\text{NTS}}{L_{\text{Packung}}}$$

Gl. F.-7

Die Gasbelastung wird indirekt aus dem am Kondensator abgeführten Wärmestrom unter Verwendung der Verdampfungsenthalpie der Mischung berechnet. Der abgeführte Wärmestrom wird aus einer Messung des Volumenstroms und der Temperaturdifferenz auf der Kühlwasserseite ermittelt.

$$\dot{Q}_{\text{KW}} = \dot{V}_{\text{KW}} \cdot \rho_{\text{KW}} \cdot c_{p,\text{KW}} \cdot \Delta T_{\text{KW}}$$

Gl. F.-8

Darin ist ΔT_{KW} die Differenz aus der Kühlwasser Austritts- und Eintrittstemperatur und \dot{V}_{KW} der Kühlwasservolumenstrom. Die Dichte des Kühlwasser und die spezifische Wärmekapazität werden in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt.

Die Verdampfungsenthalpie des Gemisches wird unter Vernachlässigung der Exzessenthalpie berechnet:

$$\Delta \bar{h}_v = \sum_i w_i \cdot \Delta h_{v,i}$$

Gl. F.-9

w_i sind die Massenanteile der Komponenten, $\Delta h_{v,i}$ die temperaturabhängigen Verdampfungsenthalpien der reinen Stoffe.

Die Reinstoffenthalpien werden nach Onken und Arlt (1990) berechnet (Zahlenwerte siehe Tabelle F.-1):

$$\Delta h_v = h_v \cdot (t_c - t)^n$$

Gl. F.-10

Für die Gasbelastung folgt schliesslich

$$G = \frac{\dot{V}_{KW} \cdot \rho_{KW} \cdot c_{p,KW} \cdot \Delta T_{KW}}{\Delta \bar{h}_v} \quad \text{Gl. F.-11}$$

Die spezifische Gasbelastung (in [kg/m² h]) ist auf den Kolonnenquerschnitt bezogen:

$$g = \frac{G}{\frac{\pi}{4} D^2} \quad \text{Gl. F.-12}$$

Damit folgt für den F-Faktor:

$$F = \frac{g}{\sqrt{\rho_g}} \quad \text{Gl. F.-13}$$

Die temperatur- und konzentrationsabhängige Gasdichte wird mittels der idealen Gasgleichung aus der Kopftemperatur und -konzentration berechnet.

Die verwendeten Stoffdaten zur Berechnung der Trennleistung NTSM sind in Tabelle F.-1 aufgelistet.

Tabelle F.-1: Stoffdaten für die Berechnung der Trennleistung (Onken und Arlt, 1990)

	Chlorbenzol	Ethylbenzol
A	7.040849	7.063282
B	-1391.262	-1412.676
C	213.024	211.972
h_v [J/kg]	36850.3	45830.3
T_c [K]	359.2	343.95
n	0.40054	0.37403

Anhang G. Ergebnisse Modellierung

In den Anhängen G.1. - G.3. werden die Ergebnisse der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Korrelationen verschiedener Grössen zusammengefasst.

Anhang G.1. Hold-up / Druckverlust

Tabelle G.1.-1: Ergebnisse der Parameteranpassung für den Hold-up und Druckverlust von Katapak-S, Region I

Parameter		Katapak-S Labor	Katapak-S 170.Y
C	[-]	7.848	17.260
D	[-]	0.116	-0.020
E	[m ³ /m ³]	0.785	0.319
F	[-]	0.305	0.252
G	[-]	0.252	0.116
K	[-]	302.668	131.721
L	[-]	0.340	0.074
M	[m ³ /m ³]	0.472	2.983
N	[-]	0.304	0.391
P	[-]	0.020	0.281
Q	[-]	7.074	1.299
R	[-]	3.084	5.846
C1	[-]	29.402	17.840
C2	[-]	3899.696	21096.814
C3	[-]	-449.627	-534.748

Tabelle G.1.-2: Ergebnisse der Parameteranpassung für den Hold-up und Druckverlust von Katapak-S, Region II

	Parameter		
W _L [m ³ /m ² h]	X [Pa s ³ /m ⁴]	Y [Pa s/m ²]	Z [Pa/m]
Katapak-S Labor			
3	516.12	522.75	294.47
4.7	847.71	542.62	301.87
11	3058.28	582.24	307.61
13.3	2973.99	592.11	302.46
16.4	3999.90	582.52	281.26
20.5	7147.25	569.15	256.88
24.7	8207.16	601.66	261.03
29.6	14047.12	602.96	248.94
33	21724.96	584.01	226.81

Tabelle wird auf der nächsten Seite fortgesetzt.

	Parameter			
W_L [m^3/m^2h]	X [$Pa\ s^3/m^4$]	Y [$Pa\ s/m^2$]	Z [Pa/m]	
Katapak-S 170.Y				
2.4	69.38	205.98	326.37	
4.9	97.45	196.87	291.87	
7.3	236.69	178.84	243.59	
11.0	316.36	188.74	228.22	
14.7	1076.58	184.73	200.26	
19.6	1351.70	180.12	173.57	
30.6	2456.48	180.28	149.51	

Anhang G.2. Verweilzeitverhalten

Das Verweilzeitverhalten von Katapak-S wird mit folgenden Korrelationen beschrieben:

Katapak-S Laborpackung (Götze, 1998):

$$Bo = 0.0426 \cdot \left(\frac{W_L}{m^3/m^2h} \right)^3 - 3.02 \cdot \left(\frac{W_L}{m^3/m^2h} \right)^2 + 46.31 \cdot \left(\frac{W_L}{m^3/m^2h} \right) \quad \text{Gl. G.2.-1}$$

$$\varphi = 0.983 \cdot \frac{\left(\frac{W_L}{m^3/m^2h} \right)}{\left(\frac{W_L}{m^3/m^2h} \right) + 0.368} \quad \text{Gl. G.2.-2}$$

$$n = 1 \quad \text{Gl. G.2.-3}$$

Katapak-S 170.Y:

$$Bo = -0.072 \cdot \left(\frac{W_L}{m^3/m^2h} \right)^4 + 3.52 \cdot \left(\frac{W_L}{m^3/m^2h} \right)^3 - 58.04 \cdot \left(\frac{W_L}{m^3/m^2h} \right)^2 + 332.7 \cdot \left(\frac{W_L}{m^3/m^2h} \right) + 45.06 \quad \text{Gl. G.2.-4}$$

$$\varphi = -5.4 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{W_L}{\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}} \right)^4 + 2.9 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{W_L}{\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}} \right)^3$$

$$- 5.6 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{W_L}{\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}} \right)^2 + 4.45 \cdot 10^{-2} \cdot \left(\frac{W_L}{\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}} \right) + 0.848$$

Gl. G.2.-5

$$n = 1$$

Gl. G.2.-6

Die Ergebnisse der Parameteranpassung für Katapak-S 170.Y sind in Tabelle G.2.-1 dokumentiert.

Tabelle G.2.-1: Ergebnisse der Parameteranpassung für das Verweilzeitverhalten von Katapak-S 170.Y; Messstrecke 3.13 m

W_L [$\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$]	σ_θ	\bar{t} [s]	Bo	φ
2.4	0.0112	396.9	468	0.9293
2.4	0.0125	391.2	490	0.9241
2.4	0.0120	397.1	434	0.9266
4.9	0.0058	249.5	558	0.9651
4.9	0.0066	249.8	542	0.9617
4.9	0.0057	249.9	607	0.9635
7.3	0.0062	191.7	454	0.9716
7.3	0.0061	191.4	472	0.9706
7.3	0.0068	193.1	420	0.975
9.8	0.0100	152.0	264	0.9693
9.8	0.0081	152.6	326	0.9716
9.8	0.0088	155.0	289	0.9693
12.2	0.0157	128.0	162	0.9684
12.2	0.0140	128.5	179	0.9664
12.2	0.0146	131.7	161	0.9632
14.7	0.0174	109.8	140	0.964
14.7	0.0183	110.0	141	0.9648
14.7	0.0208	115.6	109	0.9586
17.1	0.0219	96.9	109	0.9577
17.1	0.0208	95.0	113	0.9641
19.3	0.0291	83.1	81	0.9593
19.3	0.0291	83.1	81	0.9566

Anhang G.3. Reaktivdestillation

Nach Abstimmung sämtlicher Eingabedaten wurden Simulationen mit dem Modell RadFrac des Prozesssimulators Aspen Plus[®] der Firma Aspen Technology Inc.

(Aspen, 1999a) und dem Modell COLUMN des Prozesssimulators PRO/II der Firma Simulation Sciences Inc (PRO/II, 1999) am Beispiel des Versuches 4 durchgeführt (siehe Abbildung G.3.-1).

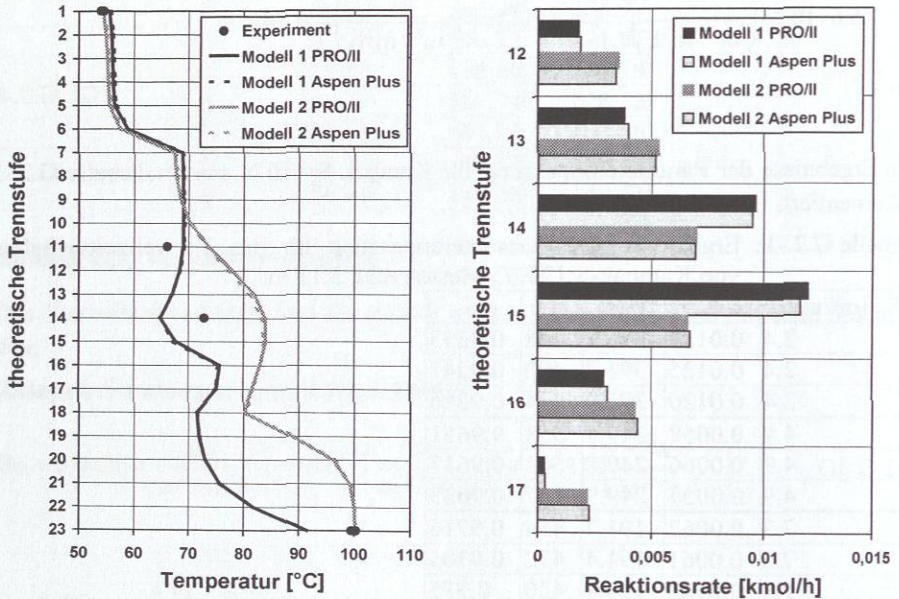


Abbildung G.3.-1: Vergleich Aspen Plus[®]/PRO/II Versuch 4

Sowohl für das Modell 1 als auch für das Modell 2 stimmen die Ergebnisse der Simulationen beider Prozesssimulationsprogramme weitgehend miteinander überein.

Lebenslauf

Name: Peter Moritz
 Anschrift: Niederfeldstrasse 27, CH-8542 Wiesendangen
 Geburtsdatum: 18.01.1969
 Geburtsort: Städtoldendorf
 Staatsangehörigkeit: deutsch
 Familienstand: verheiratet, zwei Kinder

Schulbildung: Abitur im Juni 1988 am Gymnasium Wilhelmstrasse Holzminden.

Wehrdienst: Von Juli 1988 bis April 1989 in Wolfenbüttel und Städtoldendorf.
 Von Mai 1989 bis Juni 1990 technische Reserveoffizierausbildung in Giesen-Ahrbergen und Aachen. Zur Zeit Leutnant der Reserve.

Studium: Studium der Chemietechnik an der Universität Dortmund von Oktober 1990 bis Mai 1996 mit den Schwerpunkten Thermische und Chemische Verfahrenstechnik. Grundstudium nach dem 4. Semester, Hauptstudium nach dem 11. Semester abgeschlossen.
 Diplomarbeit bei der BASF AG Ludwigshafen: "Beurteilung des Einsatzes einer Reaktivdestillation durch Simulation und Experiment" (Prof. Dr. rer. nat. K.H. Simmrock).

Praktika: Firma FHS Stahlverformung GmbH, Dassel, in den Bereichen Verfahrenstechnik und Produktion.
 Firma Haarmann & Reimer GmbH (Bayer AG), Holzminden, in den Bereichen Technikum und Produktion.
 Firma Sulzer Chemtech AG, Winterthur (Schweiz), in der Abteilung Stoffaustausch/Katalysatorstechnik.

Beruf: Seit Juli 1996 Mitarbeiter der Sulzer Chemtech AG, Winterthur (Schweiz). Von Juli 1996 bis Dezember 1998 Entwicklungs- und Anwendungstechnik-Ingenieur in der Abteilung Katalysatorstechnik. Von Januar 1999 bis Oktober 2000 Prozessingenieur in der Abteilung Trenn- und Reaktionstechnologie. Seit November 2000 Leiter Reaktionstechnik in der Abteilung Trenn- und Reaktionstechnologie.

ISBN 3-8322-0122-X