

Oliver Ryll

**Thermodynamische Analyse gekoppelter
Reaktions-Destillations-Prozesse:
konzeptioneller Entwurf, Modellierung,
Simulation und experimentelle Validierung**

λογος

UB STUTTGART

15. Sep. 2009

Dissertationenstelle



**Thermodynamische Analyse gekoppelter
Reaktions-Destillations-Prozesse:
konzeptioneller Entwurf, Modellierung,
Simulation und experimentelle Validierung**

Von der Fakultät Energie-, Verfahrens- und Biotechnik
der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde
eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Oliver Ryll

aus Mutlangen

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse

Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Gmehling

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juni 2009

Institut für Technische Thermodynamik und
Thermische Verfahrenstechnik
der Universität Stuttgart

2009

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Dissertation Universität Stuttgart (D93)

©Copyright Logos Verlag Berlin GmbH 2009
Alle Rechte vorbehalten.

ISBN 978-3-8325-2269-8

Logos Verlag Berlin GmbH
Comeniushof, Gubener Str. 47,
10243 Berlin
Tel.: +49 030 42 85 10 90
Fax: +49 030 42 85 10 92
INTERNET: <http://www.logos-verlag.de>

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik (ITT) der Universität Stuttgart.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse für die Anregung und Betreuung dieser Arbeit. Genauso wie er hohe Anforderungen stellte, motivierte und unterstützte er mich stets und lieferte in vielen Gesprächen wertvolle Anregungen und Ideen.

Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Gmehling vom Lehrstuhl für Technische Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg danke ich sehr herzlich für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Koreferats.

Bei der Europäischen Kommission möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung des Projekts INSERT („Integrating Separation and Reaction Technologies“) innerhalb des sechsten Rahmenprogramms bedanken. Das Projekt ermöglichte größtenteils die Entwicklung des Softwarewerkzeugs für den konzeptionellen Verfahrensentwurf und die Untersuchungen zur Reaktivdestillation in einer Trennwandkolonne. Ein herzlicher Dank gilt Dr. Lothar Spiegel und Dr. Stefan Sander von der SULZER Chemtech AG in Winterthur (Schweiz), die mir im Rahmen des Projekts die Möglichkeit gaben, bei den Pilotmaßstabexperimenten zur reaktiven Trennwandkolonne mitzuwirken und die Ergebnisse in dieser Arbeit zu nutzen und zu veröffentlichen. Insbesondere Dr. Stefan Sander danke ich für die fachlichen Diskussionen vor, während und nach dem experimentellen Programm. Nicht vergessen möchte ich das Team um Curdin Flisch, dessen engagierter Einsatz den Betrieb der Pilotkolonne ermöglichte. Für die Experimente im Pilotmaßstab waren die Ergebnisse der Labormaßstabexperimente zur reaktiven Trennwandkolonne, die bei der BASF SE in Ludwigshafen durchgeführt wurden, besonders wertvoll. Für die sehr gute Zusammenarbeit und die anregenden Diskussionen möchte ich mich hier insbesondere bei Elke Geißler bedanken.

Einen sehr großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit hatte Dr. Sergej Blagov, der mich intensiv in die Ideen zum konzeptionellen Verfahrensentwurf einarbeitete, die in dieser Arbeit umgesetzt wurden. Er stand auch nach seiner Zeit am ITT stets mit Rat und Tat zur Seite, um die vorgestellten Methoden erfolgreich in das Softwarewerkzeug zu implementieren.

Für das gute Arbeitsklima am ITT möchte ich mich bei allen ehemaligen Kollegen recht herzlich bedanken. Der freundschaftliche Umgang untereinander, die gegenseitige Unterstützung sowie die zahlreichen gemeinsamen Unternehmungen werden mir immer in sehr guter Erin-

nerung bleiben. Insbesondere danke ich den ehemaligen Kollegen Bernhard Eckl, Sebastian Hoch, Ralf Notz, Dr.-Ing. Frank Schaal und Dr.-Ing. Thorsten Schnabel für die fachlichen Diskussionen und Anregungen zu meiner Arbeit. Meinen Vorgängern auf dem Themengebiet der Reaktivdestillation, Dr.-Ing. Markus Schmitt und Dr.-Ing. Sandra Parada, danke ich für die Unterstützung in meiner Anfangszeit.

Ein großer Dank gilt auch den Systemadministratoren Martin Bidner, Martin Horsch, Dr.-Ing. Thorsten Schnabel und Dr.-Ing. Markus Ottenbacher, die sehr viel Zeit in den reibungslosen Betrieb des Rechnernetzes investierten. Nicht vergessen möchte ich Kay Braun und Dieter Höhn, ohne deren Unterstützung die Durchführung der reaktionskinetischen Experimente nicht möglich gewesen wäre.

Von unschätzbarem Wert sind die Beiträge der Studenten Christiane Ansorge, Jan-Oliver Drunsel, Christian Eberl, Agnes Franke, Volkmar Frick, Xijun Fu, Christian Gärtner, Ranaq Hasib, Laura Kuttler, Olaf Lemp, Natalia Neumann, Steffen Reiser, Winfried Säckel, Gurvinder Singh und Silke Wüst. Bei Ihnen möchte ich mich für das Interesse an meinem Arbeitsgebiet und den engagierten Einsatz im Rahmen von Studien- und Diplomarbeiten oder Tätigkeiten als wissenschaftliche Hilfskräfte bedanken.

Gewidmet ist diese Arbeit meinen Eltern, die mir diese Ausbildung ermöglichten und stets hinter mir gestanden sind, sowie meiner Lebensgefährtin Kathrin, die mich in den vergangenen Jahren immer verständnisvoll unterstützte und mir oft den Rücken frei hielt.

Stuttgart, im Juni 2009

Oliver Ryll

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	III
Formelzeichen	VIII
Abstract	XV
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Phasengleichgewicht	5
2.1.1 Phasengleichgewichtsbedingungen	5
2.1.2 Gibbsche Phasenregel	5
2.1.3 Phasenstabilität	6
2.1.4 Modellierung von Phasengleichgewichten	9
2.2 Reaktion	11
2.2.1 Reaktionslaufzahl und Umsatz	11
2.2.2 Chemisches Gleichgewicht	12
2.2.3 Reaktionskinetik	13
2.3 Konzeptioneller Verfahrensentwurf	14
2.3.1 Graphischer Entwurf und rechnergestützte Shortcut-Methoden	14
2.3.2 Rückstands- und Destillationslinien	16
2.3.3 ∞/∞ -Analyse	21
3 Segmentweise Linearisierung thermodynamischer Eigenschaften	27
3.1 Segmentweise Linearisierung	27
3.2 Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht	29
3.3 Chemisches Gleichgewicht	37
3.4 Flüssig-flüssig Gleichgewicht und flüssige Mehrphasengleichgewichte	41
3.4.1 Binäre Stoffsysteme	42
3.4.2 Ternäre und quaternäre Stoffsysteme	44
4 Apparatemodellierung	55
4.1 Lineare Apparatemodelle	55
4.2 Mischer, Komponenten-Splitter und Stromteiler	59

4.3	Destillationskolonnen	61
4.4	Reaktoren	65
4.4.1	Umsatzreaktoren	67
4.4.2	Gleichgewichtsreaktoren	67
4.5	Dekanter	69
5	Rechnergestützter konzeptioneller Verfahrensentwurf	73
5.1	Prozessmodellierung	73
5.2	Reaktions-Destillations-Prozesse	77
5.2.1	ETBE-Synthese	77
5.2.2	Butylacetat-Synthese	83
5.3	Reaktivdestillation	87
6	Reaktivdestillation in einer Trennwandkolonne	93
6.1	Reaktive Trennwandkolonne	93
6.2	Beispielprozess Methylacetat-Hydrolyse	95
6.2.1	Reaktionssystem	95
6.2.2	Katalysator	96
6.2.3	Realisierung der reaktiven Trennwandkolonne	98
6.3	Stoffdaten – Experimente und Modellierung	100
6.3.1	Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht	100
6.3.2	Heterogen katalysierte Reaktionskinetik	102
6.4	Pilotmaßstabexperimente zur reaktiven Trennwandkolonne	111
6.4.1	Versuchsaufbau- und durchführung	111
6.4.2	Ergebnisse	114
6.5	Prozessmodellierung, Simulation und Validierung	118
6.5.1	Modellierung der reaktiven Trennwandkolonne	118
6.5.2	Simulation und experimentelle Validierung	121
6.5.3	Fazit	125
7	Zusammenfassung	127
	Anhang	131
A	Ergänzungen zur Stoffdatenmodellierung	131
A.1	G ^E -Modelle	131
A.1.1	NRTL-Modell	131
A.1.2	UNIQUAC-Modell	131
A.2	Modellparameter	132
A.2.1	Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte	132

A.2.2	Chemische Gleichgewichtskonstante	135
A.2.3	Flüssig-flüssig Gleichgewichte und flüssige Mehrphasengleichgewichte	136
B	Ergänzungen zur segmentweisen Linearisierung der Stoffeigenschaften	139
B.1	Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht	139
B.1.1	Implementierung am ternären Beispielsystem	139
B.1.2	Implementierung der segmentweise Linearisierung zweidimensionaler Separatrizen	143
B.2	Flüssig-flüssig Gleichgewicht und flüssige Mehrphasengleichgewichte	147
B.2.1	Implementierung der Umhüllendenmethode	147
B.2.2	Validierung der Umhüllendenmethode	155
C	Ergänzungen zum rechnergestützten konzeptionellen Verfahrensentwurf	169
C.1	Prozessmodellierung	169
C.2	Algorithmus der rechnergestützten Machbarkeitsstudie	170
C.3	Destillationsprozesse zur Trennung von Azeotropen	171
C.3.1	Destillative Trennung azeotroper Gemische	171
C.3.2	Druckwechseldestillation	173
C.3.3	Entrainerdestillation	175
C.3.4	Heteroazeotropdestillation zur Trennung temperaturempfindlicher Substanzen	180
C.4	Extraktion	183
D	Ergänzungen zur reaktiven Trennwandkolonne	188
D.1	Chemikalien	188
D.2	Analyse	188
D.3	Reaktionskinetische Untersuchungen im Rohrreaktor	190
D.4	Pilotmaßstabexperimente	201
D.4.1	Messstellen und Einbauten der Pilotkolonne	201
D.4.2	Daten der Pilotmaßstabexperimente	205
D.5	Simulation und experimentelle Validierung	214
	Literaturverzeichnis	217

Formelzeichen

Lateinische Buchstaben

a	Parameter der Reaktionsgleichgewichtskonstanten
a_i	Parameter der Dimerisierungs-Gleichgewichtskonstanten
a_i	Aktivität der Komponente i
a_i	Koeffizient der linearen Gleichung der Komponente i
a_{ij}	binärer NRTL-/UNIQUAC-Parameter
$a_{i,IS}$	Parameter der Kalibrierfunktion (GC)
A_i	Fläche der Komponente i im Chromatogramm (GC)
$A_{\text{spez,Kat,tr}}$	spezifische innere Oberfläche des trockenen Katalysators
$\mathbf{A}, \tilde{\mathbf{A}}$	Koeffizientenmatrix des linearen Gleichungssystems
b	Parameter der Reaktionsgleichgewichtskonstanten
b_i	Parameter der Dimerisierungs-Gleichgewichtskonstanten
b_{ij}	binärer NRTL-/UNIQUAC-Parameter
$b_{i,IS}$	Parameter der Kalibrierfunktion (GC)
c	Parameter der Reaktionsgleichgewichtskonstanten
\underline{b}	Vektor der rechten Seite eines linearen Gleichungssystems
c_i	Koeffizient der linearen Ungleichung der Komponente i
c_{ij}	binärer NRTL-/UNIQUAC-Parameter
$c_{i,IS}$	Parameter der Kalibrierfunktion (GC)
$C_{\text{Kat,tr}}^{\text{H}^+}$	Kapazität des Katalysators (Bezug auf Trockenmasse)
C	chemische Formel
$\mathbf{C}, \tilde{\mathbf{C}}$	Koeffizientenmatrix des Systems linearer Ungleichungen
d	Parameter der Reaktionsgleichgewichtskonstanten
d_i	Innendurchmesser
d_{ij}	binärer NRTL-/UNIQUAC-Parameter
d_p	mittlerer Durchmesser der Katalysatorporen
$d_{\text{Kat,W}}$	Durchmesser der Katalysatorkugeln (wassergequollen)
\underline{d}	Vektor der rechten Seite eines linearen Systems von Ungleichungen
e_{ij}	binärer NRTL-Parameter
E_j	molare Aktivierungsenergie der Reaktion j
f	Optimierungsfunktion

f_{ij}	binärer NRTL-Parameter
F^{Kopf}	F-Faktor (Gasbelastung) am Kopf einer Destillationskolonne
g	molare freie Enthalpie
g_i^{rein}	molare freie Enthalpie der reinen Komponente i
Δg^{mix}	molare freie Mischungsenthalpie
G	freie Enthalpie
G^E	freie Exzessenthalpie
G_{ij}	binärer NRTL-Parameter
h	molare Enthalpie
h_{pack}	Packungshöhe
J	Gesamtzahl der zulaufenden Ströme
k_j	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion j
k_j^*	Präexponentieller Faktor der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion j
K	Gesamtzahl der ablaufenden Ströme
K_a	Reaktionsgleichgewichtskonstante (basierend auf Aktivitäten)
K_x	Pseudo-Reaktionsgleichgewichtskonstante (basierend auf Molanteilen)
$K_{D,i}$	Dissoziationsgleichgewichtskonstante der Komponente i
K_γ	Term der Reaktionsgleichgewichtskonstante K_a (basierend auf Aktivitätskoeffizienten)
m	Masse
\dot{m}	Massenstrom
M	Gesamtzahl der Reaktionen eines Reaktionssystems
M_i	Molmasse der Komponente i
n	Molmenge
n_i	Molmenge der Komponente i
$\Delta n_{j,i}$	Umsatz der Komponente i in der Reaktion j
\dot{n}	Molenstrom
\dot{n}_i	Molenstrom der Komponente i
$\dot{\underline{n}}$	Vektor der Komponentenmengenströme eines Prozesses
N_k^+	instabiler Knotenpunkt mit k beteiligten Komponenten nach [66]
N_k^-	stabiler Knotenpunkt mit k beteiligten Komponenten nach [66]
N	Anzahl
N_A	Anzahl der theoretischen Stufen im Abtriebsteil einer Destillationskolonne
N_C	Anzahl der Komponenten (engl.: <u>C</u> omponents)
N_{Dim}	Dimension
N_{DOF}	Anzahl der Freiheitsgrade (engl.: <u>D</u> egrees of <u>F</u> reedom)
N_{Fl}	Anzahl der Flächen eines Simplex
N_{Gl}	Anzahl der linearen Gleichungen

N_p	Anzahl der Produkte
N_{Pkt}	Anzahl der Punkte eines Simplex
N_R	Anzahl der linear unabhängigen Reaktionen eines Reaktionssystems
N_{UGI}	Anzahl der linearen Ungleichungen
N_V	Anzahl der theoretischen Stufen im Verstärkerteil einer Destillationskolonne
p	Druck
p_i^S	Dampfdruck der reinen Komponente i
\bar{p}_i^S	Dampfdruck der pauschalen Komponente i
\dot{Q}_K	Kondensatorleistung
\dot{Q}_V	Verdampferleistung
r	Reaktionsgeschwindigkeit
R	Rücklaufverhältnis
R	allgemeine Gaskonstante (8,3142 J/(mol K))
s	molare Entropie
S	Entropie
S	Splitverhältnis einer Destillationskolonne
S_k	Aufteilungsverhältnis des Stromes k im Stromteiler
S_k^+, S_k^-	Sattelpunkt mit k beteiligten Komponenten nach [66]
t	Temperatur (Celsius)
T	Temperatur (Kelvin)
T^*	Temperatur des Referenzzustandes *
v	molares Volumen
$v_{\text{Quell, Kat, } i}$	Quellvolumen des Katalysators im Lösungsmittel i bezogen auf die Masse des trockenen Katalysators
V	Volumen
$w_{\text{L, Kat}}$	Flüssigkeitsbelastung (Bezug Katalysatorquerschnittsfläche)
\underline{x}	Vektor der Komponentenmolanteile in der Flüssigphase
\tilde{x}	Vektor der pauschalen Komponentenmolanteile in der Flüssigphase
x_i	Molanteil der Komponente i in der Flüssigphase
\tilde{x}_i	Molanteil der pauschalen Komponente i in der Flüssigphase
$x_i^{(m)}$	Massenanteil der Komponente i in der Flüssigphase
X_i	relativer Umsatz der Komponente i
X_i	transformierter Molanteil der Komponente i nach [131]
\underline{y}	Vektor der Komponentenmolanteile in der Gasphase
\tilde{y}	Vektor der pauschalen Komponentenmolanteile in der Gasphase
\underline{y}^*	Vektor der Komponentenmolanteile in der Gasphase im Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht
y_i	Molanteil der Komponente i in der Gasphase

y_i^*	Molanteil der Komponente i in der Gasphase im Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht
\tilde{y}_i	Molanteil der pauschalen Komponente i in der Gasphase

Griechische Buchstaben

α_{ij}	binärer NRTL-Parameter
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i
γ_i^∞	Aktivitätskoeffizient der Komponente i in unendlicher Verdünnung
$\tilde{\gamma}_i$	Aktivitätskoeffizient der pauschalen Komponente i
Δ	Differenz
$\bar{\Delta}^{\text{abs}}$	mittlere absolute Abweichung
$\bar{\Delta}^{\text{rel}}$	mittlere relative Abweichung
$\epsilon_{\text{Quell.,Kat.,}i}$	Quellungsverhältnis des Katalysators für Komponente i
$\epsilon_{\text{P,Kat}}^{\text{S}}$	Leerraum-Volumenanteil der Katalysatorkugelschüttung (Porosität)
$\epsilon_{\text{P,Kat, tr}}$	Porosität des trockenen Katalysatormaterials
θ	Standardbedingungen
λ	Eigenwert
μ_i	chemisches Potenzial der Komponente i
$\tilde{\mu}_i$	chemisches Potenzial der pauschalen Komponente i
$\nu_{j,i}$	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i in Reaktion j
ξ_j	Reaktionslaufzahl der Reaktion j
π	Gesamtzahl der Phasen
ρ_L	Flüssigkeitsdichte
σ	Standardabweichung
τ	Verweilzeit
$\bar{\tau}$	dimensionslose Verweilzeit
τ_{ij}	binärer NRTL-/UNIQUAC-Parameter
φ_i	Fugazitätskoeffizient der Komponente i
$\tilde{\varphi}_i$	Fugazitätskoeffizient der pauschalen Komponente i
ψ_i	binärer UNIQUAC-Parameter
Θ	binärer UNIQUAC-Parameter

Indizes (hochgestellt)

' , " , ''' , I, II, III	Phasenbezeichnungen
θ	Standardzustand
*	Bezug / Referenz
0	Start, anfänglich
abs	absolut
c	kritische Daten
comb	kombinatorischer Anteil beim UNIQUAC-Modell
gas	gasförmig
GG	Gleichgewicht
id.gas	idealer Gaszustand
H ⁺	Proton
K	Kopfprodukt
KSP	katalytische Packung Sulzer Katapak-SP 11 bzw. Trennwandseite mit katalytischer Packung Sulzer Katapak-SP 11
liq	flüssig
max	maximal
(m)	massenbezogen
MP	Packung Sulzer MellapakPlus 752.Y bzw. Trennwandseite mit Packung Sulzer MellapakPlus 752.Y
P	Produkt
rel	relativ
rein	reine Komponente/Reinstoff
res	residuellen Anteil beim UNIQUAC-Modell
RTWK	Reaktive Trennwandkolonne
S	Schüttung
S	Siedezustand
S	Sumpfprodukt
SAZ	Seitenabzug bzw. Seitenentnahme
T	transponierte Matrix
TW	Trennwand bzw. Trennwandbereich der reaktiven Trennwandkolonne
Z	Zulauf

Indizes (tiefgestellt)

a	aktivitätsbasiert
D	Dimer, Dimerisierung
h	Hinreaktion
G	Gas, Dampf
<i>i</i>	Laufindex für Komponenten
i	innen
id	ideal
<i>j</i>	Laufindex für Komponenten/Reaktionen/zulaufenden Ströme
<i>k</i>	Laufindex für Komponenten/ablaufenden Ströme
Kat	Katalysator
L	Flüssigkeit
liq	flüssig
MS	metastabil
n	Laufindex für Stufenzahl beim Gleichgewichtsstufenmodell
P	Poren, Porosität
r	Rückreaktion
R	Reaktion
S	stabil
tr	trocken
W	Wasserform

Abkürzungen

Ace	Aceton
AZD	Azeotropdaten
BuAc	1-Butylacetat
BuOH	1-Butanol
Chloro	Chloroform
DME	Dimethylether
C	Destillationskolonne (engl.: Distillation <u>C</u> olumn)
D	Destillat
D	Dekanter
DIO	1,4-Dioxan
E	Extrakt
EtOH	Ethanol
ETBE	tert-Butylethylether

GC	Gaschromatographie
HAc	Essigsäure
IB	Isobuten
IS	interner Standard
K	Kopfprodukt
KSP, KSP 11	katalytische Packung Sulzer Katapak-SP 11 bzw. Trennwandseite mit katalytischer Packung Sulzer Katapak-SP 11
LLE	Flüssig-Flüssig Gleichgewicht (engl.: <u>L</u> iquid- <u>L</u> iquid <u>E</u> quilibrium)
LLLE	Flüssig-flüssig-flüssig Gleichgewicht (engl.: <u>L</u> iquid- <u>L</u> iquid- <u>L</u> iquid <u>E</u> quilibrium)
LM	Lösungs-/Extraktionsmittel
l. a.	linear abhängig
l. u.	linear unabhängig
M	Mischer
MeOH	Methanol
MeAc	Methylacetat
MM-Aze	Leichtsiederazeotrop der binären Mischung Methylacetat-Methanol (ca. 82 Gew-% Methylacetat bei 1 bar)
MHC	Wassergehalt des Katalysators (engl.: <u>M</u> oisture <u>H</u> olding <u>C</u> apacity)
MP, MP 752.Y	Packung Sulzer MellapakPlus 752.Y bzw. Trennwandseite mit Packung Sulzer MellapakPlus 752.Y
MTBE	tert-Butylmethylether
n-Hex	n-Hexan
NBUT	n-Butan
NTSM	Anzahl der theoretischen (Gleichgewichts-)Stufen pro Meter Packung (engl.: <u>N</u> umber of <u>T</u> heoretical <u>S</u> tages per <u>M</u> eter of <u>P</u> acking)
P	Produkt
R	Raffinat
R	Reaktor
RR	Rohrreaktor
RTWK	Reaktive Trennwandkolonne
S	Sumpfprodukt
SAZ	Seitanabzug bzw. Seitenentnahme
TW	Trennwand bzw. Trennwandbereich der reaktiven Trennwandkolonne
VLE	Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht (engl.: <u>V</u> apor- <u>L</u> iquid <u>E</u> quilibrium)
W	Wasser
Z	Zulauf

Abstract

In conceptual process design many process alternatives have to be considered. Feasible ones must be identified and then ranked according their estimated efficiency. By using rigorous process simulators the feasibility analysis of different process alternatives is very time consuming if not impossible, especially for complex process arrangements with recycles. Furthermore, there may exist multiple steady states. Conventional process simulators calculate only one steady state depending on initial guess and the solution algorithm. Disregarding other solutions may eventually mislead the process designer, so that *reliable multiplicity analysis is an important part in conceptual process design*. More generally, it is desirable to get an overview over the entire solution space for any considered process under its specifications. All this can only be achieved by applying suitable short-cut methods in conceptual process design.

In this work a short-cut method for conceptual process design is presented which is solely based on fundamental thermodynamic data and allows an analysis of arbitrary flow sheets consisting of reactors, distillation columns and decanters. The required information on the process is reduced to a minimum: besides the models for the fluid properties, only the flow sheet structure, information on the overall feed streams and a suitable set of desired product specifications are needed. The approach is based on the consideration of thermodynamic limiting cases. For distillation columns ∞/∞ -analysis is used. The description of reactors is based on the assumption that chemical equilibrium is reached. Alternatively a conversion-rate can be specified. The modeling of decanters is based on liquid-liquid equilibria and liquid multiphase equilibria. By applying a suitable piece-wise linearization of the seperatrices of the vapor-liquid equilibria, the chemical equilibria, the liquid-liquid equilibria and the multiphase liquid equilibria, the nonlinear process model is replaced by a piecewise linear model [37]. In the present work a software tool was developed based on these methods. This tool allows comprehensive thermodynamic analysis of arbitrary reaction-distillation processes. No simplifying assumptions on the thermodynamic properties of the studied system are needed. The software can be coupled to any fluid property part of any process simulator, e.g. ASPEN Properties^{®1}. Thus, any state-of-the art thermodynamic model can be used. Due to the fact, that visualization of concentrations is only possible for systems with not more than four components, the developed tool was restricted to these systems.

The modeling and simulation of vapor-liquid equilibria, chemical equilibria, liquid-liquid

¹ Aspen Technology, Inc., Cambridge, MA, USA.

equilibria and multiphase liquid equilibria by using a piece-wise description with linear elements (points, lines, triangles and tetrahedrons) is described in detail. The determination of vapor-liquid equilibrium diagrams is based on the evolutionary approach presented by Blagov and Hasse [25]. In the present work this approach, combined with algorithms for the piece-wise linearization of separatrices, was implemented in a software tool. For the determination of piece-wise linearized chemical equilibrium diagrams a general algorithm was developed, which is similar to the algorithm described by Tishaeva et al. [127]. For the reliable determination of liquid-liquid equilibria and multiphase liquid equilibria a new method, the Convex Envelope Method, which is based on the minimization of Gibbs energy, is presented in the present work. A software tool based on this method allows the determination of piece-wise linearized multiphase liquid equilibria even for systems with complex phase behaviour. The Convex Envelope Method was validated with experimental data [8] and rigorous simulation of decanters for several systems with a complex phase behaviour.

Based on thermodynamic limiting cases and piece-wise linearized fluid properties the process model can be represented by underdetermined linear equation systems with a specific set of linear inequalities. This mathematical problem can be solved without numerical problems applying linear optimization. Thus the presented short-cut method allows a reliable analysis of arbitrary reaction-distillation processes with no restriction concerning the thermodynamic behavior of the system. The developed software was successfully applied to a number of industrial relevant processes. In the present work feasibility studies of the production of ethyl tert-butyl ether (ETBE) and 1-butyl acetate are discussed in detail. The results of the thermodynamic analysis can further be used as initial guess for rigorous simulations of promising process alternatives. A prototype of the software has been successfully applied to the development of a new distillation based process for the production of Trioxane [47, 48].

The in-situ removal of products formed in the reaction zone of a reactive distillation column can favorably influence conversion and selectivity, especially of equilibrium reactions [50, 64, 72, 83, 116, 123]. For the hydrolysis of methyl acetate hydrolysis it was shown that the main characteristics of the reactive distillation process can be understood studying a suitably chosen conventional process scheme. Thus, in some cases the software developed here can also be used for the analysis of reactive distillation processes. In general there is the possibility to extend the ∞/∞ -analysis to reactive distillation columns [52, 55, 56]. Hence, feasibility studies of reactive distillation processes would also be possible applying the piece-wise linearization on reactive vapor-liquid equilibria as well.

Besides hybrid processes, integrated processes like the dividing wall column can also significantly reduce the operating costs and the investment. Thus, dividing wall columns are becoming more common in the industrial production [46]. The combination of the dividing wall column with reactive distillation leads to the reactive dividing wall column. To date this process configuration, which was presented the first time twenty years ago [63], had not

been systematically investigated. Therefore, within the European Union project „Integrating Separation and Reaction Technologies (INSERT¹)“ research was carried out to study the reactive dividing wall column. The hydrolysis of methyl acetate, catalyzed by the ion exchange resin Amberlyte 48, was chosen as test system for that purpose. The present work reports on thermophysical data, modeling, simulation and experimental validation of the reactive distillation in a dividing wall column for that system.

Meaningful simulation of reactive distillation processes requires a high-quality data-base for vapor liquid equilibrium and reaction kinetics, which is presented in this work for the hydrolysis of methyl acetate. Available literature data was evaluated and a parameter set for the NRTL-model was determined. The chemical reaction data was studied by 31 heterogeneously catalyzed reaction kinetic experiments carried out in a plug flow reactor in the temperature range from 50 to 70 °C. The experiments cover the composition space relevant for reactive distillation. Based on the experimental results a thermodynamically consistent activity-based reaction model (pseudohomogeneous model) was developed. For the experimental validation of the simulation industrial scale experiments were carried out in a reactive dividing wall column with a diameter of 220 mm at Sulzer Chemtech Ltd., Winterthur. The experimental results show that the stable operation of a reactive dividing wall column is possible. Together with miniplant experiments [40, 103] an extensive data base for the reactive distillation in a dividing wall column is now available. Simulation with the equilibrium-stage model taking reaction kinetics into account allows a successful description of the industrial scale experiments. The crucial parameter in this simulation is the distribution of the liquid and vapour to both sides of the dividing wall. The results show that the state-of-the-art of design of heterogeneously catalyzed reactive distillation can be applied to reactive dividing wall columns as well.

¹ Research project INSERT (Contract-No.: NMP2-CT-2003-505862) co-funded by the European Commission within the Sixth Framework Programme (2002-2006).

The first part of the report deals with the general situation in the country, and the second part with the specific measures taken to improve the situation. The first part is divided into two sections: the first section deals with the general situation, and the second section deals with the specific measures taken. The second part is divided into three sections: the first section deals with the specific measures taken, the second section deals with the results of these measures, and the third section deals with the conclusions drawn from the report.

The general situation in the country is described as follows: The country is a developing country with a population of approximately 10 million. The economy is primarily based on agriculture, and the majority of the population is engaged in agricultural activities. The country has a long history of political instability, and the government has been unable to implement effective policies to improve the living standards of the population. The country is facing a severe economic crisis, and the government has taken various measures to address the crisis. These measures include the implementation of a new economic policy, the introduction of a new currency, and the implementation of various social and economic reforms.

The specific measures taken to improve the situation are described as follows: The government has implemented a new economic policy, which is based on the principles of free trade and open markets. The government has also introduced a new currency, which is based on the gold standard. The government has implemented various social and economic reforms, including the implementation of a new land reform policy, the implementation of a new labor law, and the implementation of various social welfare programs. These measures have led to a significant improvement in the living standards of the population, and the country is now on a path of economic growth and development.

The results of these measures are described as follows: The implementation of the new economic policy has led to a significant increase in the country's economic growth. The introduction of the new currency has led to a significant increase in the country's foreign exchange reserves. The implementation of the various social and economic reforms has led to a significant improvement in the living standards of the population. The country is now on a path of economic growth and development, and the government is confident that it will be able to implement further measures to improve the living standards of the population.

The conclusions drawn from the report are as follows: The country is a developing country with a population of approximately 10 million. The economy is primarily based on agriculture, and the majority of the population is engaged in agricultural activities. The country has a long history of political instability, and the government has been unable to implement effective policies to improve the living standards of the population. The country is facing a severe economic crisis, and the government has taken various measures to address the crisis. These measures include the implementation of a new economic policy, the introduction of a new currency, and the implementation of various social and economic reforms. These measures have led to a significant improvement in the living standards of the population, and the country is now on a path of economic growth and development.

1 Einleitung

Bei Produktionsverfahren in der chemischen Industrie werden die Einsatzstoffe in Reaktoren zu den gewünschten Produkten umgesetzt. Aufgrund auftretender Nebenreaktionen und unvollständiger Produktumsätze, muss allerdings der Reaktorausstrag mit Hilfe von Stofftrennoperationen aufgearbeitet werden, um reine Produkte zu gewinnen, Nebenprodukte auszuschleusen und Einsatzstoffe zu den Reaktoren zurückzuführen. Der gesamte Produktionsprozess setzt sich somit aus einer Verschaltung verschiedener Apparate zur Reaktion und Stofftrennung, die über Rückführungen miteinander gekoppelt sind, zusammen. Da die Destillation¹ das wichtigste thermische Stofftrennverfahren ist, werden sehr häufig gekoppelte Reaktions-Destillations-Prozesse eingesetzt.

Um die Verfahren abstrakt, d.h. unabhängig von speziellen Apparaten und den eingesetzten Stoffen, betrachten zu können, wurde das Konzept der Grundoperationen eingeführt, die einzelne Prozessschritte beschreiben [26]. Am Anfang der Verfahrensentwicklung stehend, ist es das Ziel des konzeptionellen Verfahrensentwurfs, die Verschaltung der einzelnen Grundoperationen so zu gestalten, dass die gewünschten Produkte, unter Einhaltung ihrer Spezifikationen, möglichst wirtschaftlich produziert werden können. In dieser Entwurfsphase müssen viele Varianten in Betracht gezogen und auf ihre Machbarkeit überprüft werden. Umfangreiche Machbarkeitsstudien sind jedoch in konventionellen Prozesssimulatoren aufgrund des hohen Aufwandes kaum durchführbar. Aufgrund des stark nichtlinearen Charakters des Prozessmodells treten zudem gerade in den wirtschaftlich interessanten Grenzbereichen und bei Prozessen mit Rückführungen häufig Konvergenzprobleme auf. Deshalb werden vereinfachte Methoden benötigt, die es erlauben, die entworfenen Prozessvarianten schnell und zuverlässig zu analysieren. Außerdem ermöglichen solche Methoden eine vollständige Analyse der Prozesse, die einen Überblick über den gesamten Lösungsraum liefert, der für die nachfolgende detaillierte Prozesssimulation vorteilhaft ist.

Eine hervorragende Methode für die vereinfachte Betrachtung der Destillation ist die so genannte ∞/∞ -Analyse [90, 109]. Dabei wird angenommen, dass eine Destillationskolonne mit Kopf- und Sumpfabzug über die maximal erreichbare Trennkapazität verfügt, d.h. die Kolonne ist unendlich hoch und wird unter unendlichem Rücklauf betrieben. Bei gegebenem Zulaufstrom bleibt bei der ∞/∞ -Analyse nur noch die Wahl der Aufteilung des Zulaufmengenstroms auf das Kopf- bzw. Sumpfprodukt als freier Parameter übrig, wenn das

¹ In dieser Arbeit wird unter der Destillation auch die mehrstufige destillative Trennung, die in der Literatur teilweise auch Rektifikation genannt wird, verstanden.

Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht des Stoffsystems beim betrachteten Kolonnendruck bekannt ist. Somit können durch die Variation eines einzigen Parameters alle möglichen Kopf- und Sumpfprodukte identifiziert werden, weshalb sich die Methode für verschiedene Aufgaben des konzeptionellen Verfahrensentwurfs, wie z.B. Machbarkeits- und Bifurkationsstudien, bestens eignet [20, 21, 22]. Außerdem bildet die ∞/∞ -Analyse die grundlegende Charakteristik der destillativen Trennung sinnvoll ab, da sich reale Kolonnen im Vergleich zu den in der ∞/∞ -Analyse betrachteten Kolonnen qualitativ sehr ähnlich verhalten [52, 53, 79, 80]. Die Durchführung der ∞/∞ -Analyse ist für ternäre Stoffsysteme auf der Basis von Rückstands- bzw. Destillationsliniendiagrammen graphisch sehr leicht umzusetzen und wurde auch zur Lösung praktischer Probleme eingesetzt (z.B. [20, 22, 79, 80]). Allerdings ist die mathematische Beschreibung der thermodynamischen Limitierungen, die auf dem nichtlinearen Verhalten der Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte beruhen, selbst bei ternären Stoffsystemen aufwendig [21, 79].

Sollen Systeme mit mehr als drei Komponenten mit der ∞/∞ -Analyse untersucht werden, müssen zur Formulierung aller thermodynamischen Bedingungen auch mehrdimensionale Destillationsgrenzen, z.B. zweidimensionale Flächen in quaternären Stoffsystemen, modelliert werden. Im Gegensatz zu ternären Stoffsystemen liefert jedoch die Berechnung von Rückstands- bzw. Destillationslinien bei Systemen mit mehr als drei Komponenten keine explizite mathematische Beschreibung der Destillationsgrenzen, weshalb sie numerisch ermittelt werden müssen [23, 96, 97]. Allerdings wird die Bestimmung ihrer Lage durch das stark nichtlineare Verhalten der Phasengleichgewichte komplexer Mischungen erschwert. Für dieses Problem wurde mittlerweile eine Lösung für beliebig komplexe Mehrstoffgemische gefunden [25], die in der vorliegenden Arbeit in ein Softwarewerkzeug implementiert wurde. Die Destillationsgrenzen werden durch eine segmentweise Linearisierung beliebig genau beschrieben. Dadurch können die thermodynamischen Limitierungen durch lineare Gleichungen und Ungleichungen formuliert werden. Hierfür wurden ebenfalls geeignete Algorithmen entwickelt und in ein Werkzeug umgesetzt, welches eine rechnergestützte ∞/∞ -Analyse auch für äußerst komplexe Stoffsysteme ermöglicht.

Um die Nichtlinearität der Prozessmodelle gekoppelter Reaktions-Destillations-Prozesse beim konzeptionellen Verfahrensentwurf zu umgehen, bietet es sich an, die segmentweise Linearisierung relevanter Stoffeigenschaften und die Betrachtung thermodynamisch limitierter Grenzfälle auch auf andere Grundoperationen wie Reaktoren und Dekanter zu übertragen [37]. Da in dem Stadium des konzeptionellen Verfahrensentwurfs meist noch kein zuverlässiges reaktionskinetisches Modell zur Verfügung steht, wird für die Modellierung von Reaktoren angenommen, dass das chemische Gleichgewicht erreicht wird (Gleichgewichtsreaktor). Dies hat außerdem den Vorteil, dass bei der Reaktion – wie bei der Destillation – nur rein thermodynamische Daten des Reaktionssystems benötigt werden. Für die segmentweise Linearisierung chemischer Gleichgewichte wurde ein allgemeiner Algorithmus entwickelt,

der ähnlich aufgebaut ist, wie der von Tishaeva et al. [127]. Alternativ kann für Reaktoren auch ein bestimmter Umsatz spezifiziert werden (Umsatzreaktor). Für die Modellierung von Dekantern müssen Flüssig-flüssig Gleichgewichte bzw. flüssige Mehrphasengleichgewichte zuverlässig bestimmt werden. Für diese anspruchsvolle Aufgabe wurde in der vorliegenden Arbeit die Umhüllendenmethode entwickelt und in ein Softwarewerkzeug umgesetzt. Diese neue geometrische Methode, die auf der Minimierung der molaren freien Enthalpie basiert, ermöglicht eine zuverlässige diskretisierte Beschreibung der Flüssig-flüssig Gleichgewichte und der flüssigen Mehrphasengleichgewichte. Werden die vereinfachend modellierten Destillationskolonnen, Reaktoren und Dekanter miteinander kombiniert, kann für alle möglichen Verschaltungen dieser Apparate eine rechnergestützte Machbarkeitsstudie ohne Konvergenzschwierigkeiten durchgeführt werden, wenn die Zulaufströme vorgegeben und die gewünschten Produkte spezifiziert werden. Die Leistungsfähigkeit der entwickelten Software, die mit Stoffdatenberechnungsroutinen gängiger kommerzieller Software verknüpft werden kann und somit die Verwendung beliebig komplexer Stoffdatenmodelle erlaubt, wird in der vorliegenden Arbeit an industriell relevanten Prozessbeispielen aufgezeigt.

Die wirtschaftliche Optimierung von Reaktions-Destillations-Prozessen führte in den letzten Jahren dazu, dass hybride und integrierte Prozesse, die mehrere Prozessschritte in einem Apparat vereinen, in der Industrie an Bedeutung gewonnen haben [46, 64, 65]. Hybride Prozesse, bei denen z.B. die Reaktion und die Stofftrennung in Reaktivdestillationskolonnen überlagert werden, können sich positiv auf die Produktausbeute und -qualität auswirken und zu Einsparungen hinsichtlich der Invest- und Betriebskosten führen [50, 64, 116]. Viele offene Fragen zur Reaktivdestillation wurden in den letzten Jahrzehnten geklärt [72, 83, 123] und mittlerweile hat sie sich auch in der industriellen Produktion als Alternative zu konventionellen Prozessen etabliert [50, 64]. Ein anderes integriertes Verfahren ist die Trennwandkolonne, bei der mehrere destillative Trennschnitte in einem Apparat durchgeführt werden. Außerdem stellt die Trennwandkolonne thermodynamisch gesehen die effizienteste Methode dar, ein ternäres Stoffgemisches in die reinen Fraktionen in einem Apparat aufzutrennen [65, 88]. Im Vergleich zu den entsprechenden Destillationssequenzen können durch den Einsatz von Trennwandkolonnen sowohl Invest- als auch Betriebskosten eingespart werden, weshalb sie in der industriellen Produktion immer häufiger normale Trennsequenzen ersetzen [46]. Angesichts des erfolgreichen Einsatzes der Reaktivdestillation und der Trennwandkolonne in der Industrie, stellt sich die Frage, ob die Vorteile beider Verfahren auch in einem Apparat, der reaktiven Trennwandkolonne, ausgenutzt werden können [46]. Das Konzept der reaktiven Trennwandkolonne wurde zwar bereits vor über 20 Jahren vorgestellt [63], bislang aber wenig beachtet. Verantwortlich dafür ist nicht zuletzt der sehr hohe Integrationsgrad bei der Reaktivdestillation in einer Trennwandkolonne, der zu einem hohen Aufwand bei der Auslegung und im Betrieb führt.

Im Rahmen des EU-Projekts INSERT¹ wurde das Potenzial der reaktiven Trennwandkolonne untersucht. Als Beispielprozess wurde die Hydrolyse von Methylacetat (Gewinnung von Essigsäure aus Methylacetat bei gleichzeitiger Abtrennung von Methanol) ausgewählt. Bei diesem Prozess wird bereits heute die heterogen katalysierte Reaktivdestillation in der industriellen Produktion eingesetzt [77]. In der vorliegenden Arbeit wurde im Rahmen des INSERT-Projekts zunächst eine validierte physikalisch-chemische Stoffdatenbasis für die heterogen katalysierte Methylacetat-Hydrolyse bereitgestellt. Dabei wurden Literaturdaten geprüft, Modellparameter zur Beschreibung der Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte bestimmt und umfangreiche Experimente zur Reaktionskinetik durchgeführt. Bei den reaktionskinetischen Untersuchungen wurde insbesondere darauf geachtet, dass der abgedeckte Konzentrationsbereich den Bedingungen der Reaktivdestillation in der Trennwandkolonne entspricht. Ferner wurden, aufbauend auf Experimenten im Labormaßstab [40, 103], Pilotmaßstabexperimente zur Reaktivdestillation in einer Trennwandkolonne (Kolonneninnendurchmesser 220 mm, mittig eingeschweißte Trennwand) durchgeführt. Die Ergebnisse der Pilotmaßstabexperimente wurden zur Validierung von Prozesssimulationen, die basierend auf dem Gleichgewichtstufenmodell unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik durchgeführt wurden, verwendet. Der Vergleich zwischen der Simulation und den Pilotmaßstabexperimenten zeigt, dass sich die Erkenntnisse zur Simulation der heterogen katalysierten Reaktivdestillation [76, 85, 96, 105, 116] auch auf die Reaktivdestillation in einer Trennwandkolonne übertragen lassen.

¹ Das EU-Projekt INSERT (Vertrags-Nr.: NMP2-CT-2003-505862) war Teil des sechsten Rahmenprogramms der Europäischen Kommission (2002-2006).

2 Grundlagen

2.1 Phasengleichgewicht

2.1.1 Phasengleichgewichtsbedingungen

Stellt sich bei einem Stoffsystem aus N_C Komponenten ein Phasengleichgewicht zwischen π Phasen ein, so müssen folgende Bedingungen erfüllt sein [91, 119, 124]:

$$\text{Mechanisches Gleichgewicht: } p^I = p^{II} = \dots = p^\pi \quad (1)$$

$$\text{Thermisches Gleichgewicht: } T^I = T^{II} = \dots = T^\pi \quad (2)$$

$$\text{Stoffliches Gleichgewicht: } \mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^\pi \quad \text{für } i = 1, \dots, N_C. \quad (3)$$

Ist die Anzahl der π auftretenden Phasen bekannt, kann mit den Gleichungen (1) bis (3) das Phasengleichgewicht des betrachteten Stoffsystems bestimmt werden.

2.1.2 Gibbssche Phasenregel

Die Gibbssche Phasenregel liefert einen Zusammenhang zwischen der Anzahl der auftretenden Phasen π , der Anzahl der Komponenten N_C einer Mischung, der Zahl der linear unabhängigen Reaktionen N_R sowie der Anzahl an Freiheitsgraden (frei wählbaren Variablen) N_{DOF} eines Phasengleichgewichtes.

$$N_{\text{DOF}} = N_C - \pi + 2 - N_R \quad (4)$$

Die Gibbssche Phasenregel wird häufig dazu verwendet, die maximal mögliche Anzahl von Phasen π^{max} , die bei einem Phasengleichgewicht auftreten können, zu bestimmen. Somit legt die sie das größtmögliche Gleichungssystem fest, welches für die Berechnung von Phasengleichgewichten in Frage kommt. Werden z.B. in einem Dekanter der Druck und die Temperatur vorgegeben ($N_{\text{DOF}} = 2$), entspricht die maximale Zahl der auftretenden flüssigen Phasen π^{max} eines nichtreaktiven Stoffsystems ($N_R = 0$) der Anzahl der beteiligten Stoffe N_C .

2.1.3 Phasenstabilität

Jede Phase unterliegt molekularen Schwankungen, die als kleine Störungen des Gleichgewichtszustands interpretiert werden können. Durch diese Störungen ist es möglich, dass die ursprüngliche Phase verschwindet und neue Phasen entstehen. Um dieses Phänomen beschreiben zu können, muss die Stabilität einer Phase bzw. des entsprechenden Gleichgewichtszustands betrachtet werden. Analog zu den Phasengleichgewichtsbedingungen (1) bis (3) lassen sich für die mechanische, thermische und stoffliche Stabilität notwendige Kriterien formulieren [91, 119] (siehe Gleichungen (5) bis (7)). Diese leiten sich wiederum aus den allgemeinen Stabilitätsbedingungen der thermodynamischen Fundamentalgrößen ab, die z.B. in [57, 124] ausführlich diskutiert werden.

$$\text{Mechanische Stabilität:} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T, n_j} < 0 \quad (5)$$

$$\text{Thermische Stabilität:} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{T, n_j} > 0 \quad (6)$$

$$\text{Stoffliche Stabilität:} \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq i} > 0 \quad \text{für } i = 1, \dots, N_C \quad (7)$$

Für nichtreaktive Systeme bei konstantem Druck und Temperatur bietet es sich an, das Kriterium der stofflichen Stabilität anhand der molaren freien Enthalpie g auszudrücken, da dies eine anschauliche Erklärung ermöglicht [57, 94, 119, 138]. Die notwendige Bedingung der stofflichen Stabilität (lokales Stabilitätskriterium) kann für ein binäres Gemisch folgendermaßen formuliert werden [57, 94, 119]:

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \right)_{T, p} > 0 \quad (8)$$

Diese Gleichung lässt sich geometrisch einfach interpretieren, wenn der Verlauf der molaren freien Enthalpie in Abhängigkeit der Konzentration x_1 für vorgegebene Werte der Temperatur T und des Drucks p betrachtet wird. Für einen lokal stabilen Gleichgewichtszustand muss der Kurvenverlauf nach unten, d.h. bezüglich der x_1 -Achse, konvex sein [94, 119]. Allerdings reicht die notwendige Bedingung der stofflichen Stabilität (Gleichung (8)) nicht aus, um das Auftreten mehrerer Phasen zu bestimmen. Bei einer Mischung können neben den instabilen und stabilen Zuständen auch metastabile Zustände auftreten. Metastabile Phasenzustände erfüllen zwar das lokale Stabilitätskriterium (Gleichung (8)), aber dennoch tritt nach einer Störung ein Phasenzерfall auf. Die neu entstandenen Phasen erfüllen die Gleichgewichtsbedingungen (Gleichungen (1) bis (3)), besitzen aber pauschal betrachtet im (global) stabilen Gleichgewichtszustand eine geringere molare freie Enthalpie g als die Ausgangsphase (siehe Abbildung 1) und erfüllen somit auch das globale Gleichgewichtskriterium [57, 94, 119].

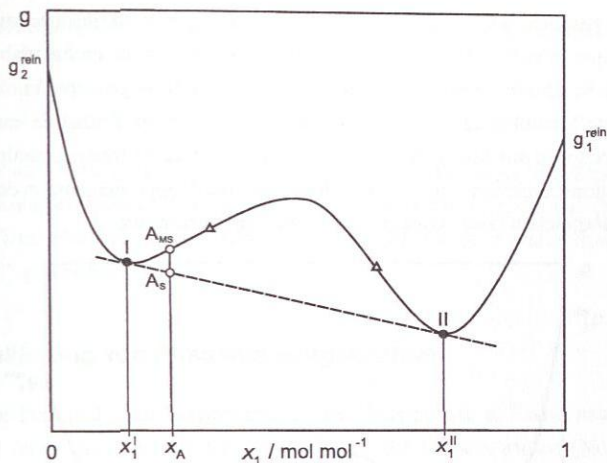


Abbildung 1: Bestimmung der Zusammensetzungen eines Zweiphasengleichgewichtes durch Minimierung der molaren freien Enthalpie: (—) Verlauf der molaren freien Enthalpie g einer binären Mischung mit einem Zweiphasengebiet, (- - -) Doppeltangente, (Δ) Wendepunkte.

Der Verlauf der molaren freien Enthalpie g in Abbildung 1 weist sowohl nach oben als auch nach unten konvexe Kurvenbereiche auf. Zwischen den beiden Wendepunkten (Δ) wird das lokale Stabilitätskriterium (Gleichung (8)) nicht erfüllt und die Mischung ist in diesem Konzentrationsbereich instabil. Die Phase zerfällt in zwei Phasen (Punkte I und II), die miteinander im Gleichgewicht stehen. Im Konzentrationsbereich zwischen den Reinstoffen und den beiden Wendepunkten (Δ) wird zwar das lokale Stabilitätskriterium (Gleichung (8)) erfüllt, aber nur im Konzentrationsbereich zwischen den Diagrammrändern und den Punkten I und II treten stabile homogene Phasen auf. In den Konzentrationsbereichen zwischen den beiden Wendepunkten (Δ) und den Punkten I und II liegen jeweils metastabile Gleichgewichtszustände vor (z.B. Punkt A_{MS}). Durch eine Störung entstehen jedoch in diesem Bereich zwei neue Phasen (Punkte I und II), die im Gleichgewicht miteinander stehen. Die stoffliche Gleichgewichtsbedingung (Gleichung (3)) wird von den beiden Phasen (Punkte I und II) genau dann erfüllt, wenn sie eine gemeinsame Tangente (Doppeltangente) besitzen [57, 94, 119, 138]. Somit erstreckt sich das Gebiet, in dem zwei Phasen auftreten, zwischen den beiden Punkten I und II. Der Gesamtzustand mit zwei Phasen (Punkt A_S) entspricht für die pauschale Konzentration x_A dem Minimum der molaren freien Enthalpie g (Punkt A_S liegt unter Punkt A_{MS}) und ist dadurch (global) stabil [57, 94, 119]. Eine ausführliche mathematische Herleitung des diskutierten Tangentenkriteriums ist für binäre Mischungen z.B. in [94] dargestellt.

Mathematisch gesehen, wird bei der Anwendung des Tangentenkriteriums eine nach unten konvexe Funktion gesucht, die die molare freie Enthalpie g aller global stabilen Gleichgewichtszustände beschreibt. Abbildung 2 verdeutlicht, dass diese gesuchte Funktion der (nach unten) konvexen Umhüllenden des Verlaufs der molaren freien Enthalpie entspricht. Diese Umhüllende setzt sich aus dem berechneten Verlauf der molaren freien Enthalpie in homogenen Konzentrationsbereichen (eine stabile Phase) und der Doppeltangente in den heterogenen Konzentrationsbereichen (zwei koexistierende Phasen) zusammen.

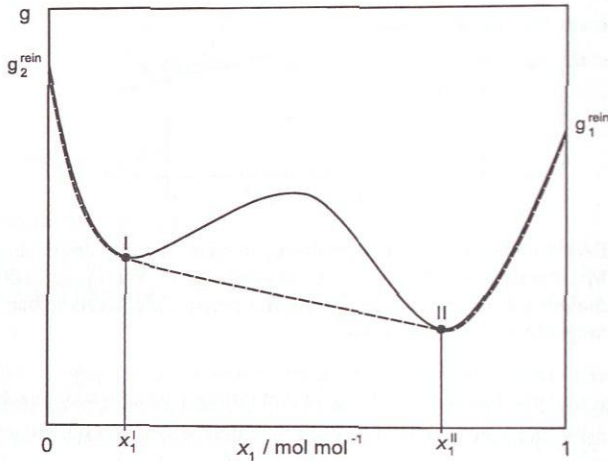


Abbildung 2: Vergleich des Verlaufs der molaren freien Enthalpie g einer binären Mischung mit einem Zweiphasengebiet (—) und seiner konvexen Umhüllenden (---).

Die geometrische Bestimmung der Zusammensetzungen im Gleichgewicht stehender Phasen über die Minimierung der molaren freien Enthalpie kann auf höhere Systeme völlig analog angewendet werden. Aufgrund der höheren Dimension des Konzentrationsraumes müssen allerdings bei Stoffsystemen mit mehr als zwei Komponenten die entsprechenden Tangentialräume bzw. konvexen Umhüllenden des Verlaufs der molaren freien Enthalpie bestimmt werden. Für die Erläuterung der Minimierung der freien Enthalpie bei Mehrkomponentensystemen sei an dieser Stelle z.B. auf [57, 74] verwiesen. Allerdings wird bei der praktischen Umsetzung des Tangentenkriteriums häufig der Verlauf der molaren freien Mischungsenthalpie Δg^{mix} betrachtet [74, 91, 112, 140]. Da sich die molare freie Mischungsenthalpie Δg^{mix} aus der molaren freien Enthalpie g durch Subtraktion des linear interpolierten Anteils der freien Enthalpien der Reinstoffe g_i^{rein} berechnet (siehe Gleichung (9)), unterscheiden sich die jeweiligen ersten Ableitungen nur um eine additive Konstante [91]. Somit sind die zweiten Ableitungen identisch

und das Tangentenkriterium gilt auch für die molare freie Mischungsenthalpie Δg^{mix}

$$\Delta g^{\text{mix}} = g - \sum_{i=1}^{N_C} x_i g_i^{\text{rein}}. \quad (9)$$

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Methode zur Bestimmung und Beschreibung flüssiger Mehrphasengleichgewichte vorgestellt (siehe Abschnitt 3.4), die auf der Berechnung der konvexen Umhüllenden basiert. Dabei wird ebenfalls mit der molaren freien Mischungsenthalpie Δg^{mix} gearbeitet.

2.1.4 Modellierung von Phasengleichgewichten

Das chemische Potential einer Komponente in der Flüssigphase μ_i^{liq} wird häufig auf die reine Flüssigkeit beim Druck p und der Temperatur T der Phase normiert (Normierung nach Raoult):

$$\mu_i^{\text{liq}}(T, p, \underline{x}) = \mu_i^{\text{rein,liq}}(T, p) + RT \cdot \ln x_i + RT \cdot \ln \gamma_i(T, p, \underline{x}). \quad (10)$$

Durch den Aktivitätskoeffizienten γ_i , der von der Temperatur T , dem Druck p und der Zusammensetzung der flüssigen Phase \underline{x} abhängt, werden die Abweichungen der realen flüssigen Mischung von einer idealen flüssigen Mischung beschrieben. Für den Aktivitätskoeffizienten der reinen Komponente i gilt:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i(T, p, \underline{x}) = \gamma_i^{\text{rein}} = 1. \quad (11)$$

Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten erfolgt mit Hilfe von G^E -Modellen (siehe Anhang A.1).

Das chemische Potential einer Komponente in der gasförmigen Phase μ_i^{gas} wird meist auf den idealen Gaszustand der reinen Komponente i bei der vorliegenden Temperatur und einem Referenzdruck p^θ normiert:

$$\mu_i^{\text{gas}}(T, p, \underline{y}) = \mu_i^{\text{rein,id.gas}}(T, p^\theta) + RT \cdot \ln \frac{p}{p^\theta} + RT \cdot \ln y_i + RT \cdot \ln \varphi_i(T, p, \underline{y}). \quad (12)$$

Der Fugazitätskoeffizient φ_i , der die Abweichung zwischen der realen Mischung und der Mischung idealer Gase beschreibt, ist eine Funktion der Temperatur T , des Druckes p und der Zusammensetzung der Gasphase \underline{y} und wird im Allgemeinen aus Zustandsgleichungen berechnet. Für den Fugazitätskoeffizienten des idealen Gases gilt:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \varphi_i(T, p, \underline{y}) = \varphi_i^{\text{id.gas}} = 1. \quad (13)$$

Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht

Aus den Gleichungen (3), (10) und (12) lässt sich unter Vernachlässigung des Druckeinflusses auf die flüssige Phase das erweiterte Raoult'sche Gesetz zur Beschreibung von Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichten herleiten [91]:

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

Neben den bereits diskutierten Aktivitäts- und Fugazitätskoeffizienten gehen der temperaturabhängige Reinstoffdampfdruck p_i^S der betrachteten Komponente sowie der Fugazitätskoeffizient der reinen siedenden Komponente $\varphi_i^{S,\text{rein}}$ in die Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts ein. Für die Berechnung von Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichten bei Umgebungsdruck kann häufig zusätzlich angenommen werden, dass sich die beteiligten Komponenten in der Gasphase ideal verhalten ($\varphi_i = \varphi_i^{S,\text{rein}} = 1$).

Bei Mischungen mit Carbonsäuren (z.B. Essigsäure) muss allerdings ihre Assoziation berücksichtigt werden, da diese zu einer wesentlichen Abweichung vom idealen Verhalten führt. Im Gegensatz zur flüssigen Phase, bei der die Assoziation bereits über den Aktivitätskoeffizienten γ_i erfasst wird, muss die Assoziation in der Gasphase zusätzlich modelliert werden. Mit Hilfe der chemischen Theorie, die z.B. in [42] detailliert beschrieben wird, lassen sich die Fugazitätskoeffizienten $\varphi_i^{S,\text{rein}}$ und φ_i ermitteln.

Flüssige Mehrphasengleichgewichte

Durch Einsetzen der Gleichung (10) in die Bedingung des stofflichen Gleichgewichts (Gleichung (3)) ergibt sich für ein flüssiges Mehrphasengleichgewicht zwischen π Phasen, dass die Aktivitäten der einzelnen Komponenten

$$a_i = x_i \cdot \gamma_i \quad (15)$$

in jeder flüssigen Phase gleich sein müssen (Isoaktivitätsbeziehung)

$$(x_i' \cdot \gamma_i') = (x_i'' \cdot \gamma_i'') = \dots = (x_i^\pi \cdot \gamma_i^\pi). \quad (16)$$

2.2 Reaktion

Allgemein lässt sich jede chemische Reaktion j , die an einem Reaktionssystem aus M Reaktionen mit N_C Komponenten beteiligt ist, mit einer Reaktionsgleichung in der Form



formulieren. Mathematisch wird die Reaktionsgleichung durch

$$v_{j,1} \cdot C_1 + v_{j,2} \cdot C_2 + \dots + v_{j,N_C} \cdot C_{N_C} = 0 \quad \text{für } j = 1, \dots, M \quad (17)$$

oder

$$\sum_{i=1}^{N_C} v_{j,i} \cdot C_i = 0 \quad \text{für } j = 1, \dots, M \quad (18)$$

beschrieben, wobei C_i die chemische Formel der Komponente i repräsentiert und v_i den zugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten darstellt. Dieser ist für Produkte positiv ($v_i > 0$) und für Edukte negativ ($v_i < 0$) definiert. Das Reaktionssystem aus M Reaktionen mit N_C Komponenten kann somit mathematisch als lineares Gleichungssystem mit der Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten ST dargestellt werden.

$$\underbrace{\begin{pmatrix} v_{1,1} & v_{1,2} & \dots & v_{1,N_C} \\ v_{2,1} & v_{2,2} & \dots & v_{2,N_C} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ v_{M,1} & v_{M,2} & \dots & v_{M,N_C} \end{pmatrix}}_{ST} \cdot \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \vdots \\ C_{N_C} \end{pmatrix} = 0 \quad (19)$$

Da linear abhängige Gleichungen (Reaktionen) für die Bilanzierung des Reaktionssystems überflüssig sind, ist es sinnvoll, das Reaktionssystem über eine Gaußsche Elimination der Matrix ST auf ein System mit N_R linear unabhängigen Reaktionen (Schlüsselreaktionen) zu reduzieren [15]. Die Reaktionsumsätze lassen sich somit durch die Festlegung geeigneter Schlüsselkomponenten, deren Anzahl in der Regel gleich der Anzahl der Schlüsselreaktionen ist, charakterisieren.

2.2.1 Reaktionslaufzahl und Umsatz

In einem reagierenden System aus M Reaktionen wird die Molzahländerung einer an der Reaktion j beteiligten Komponente i als molarer Umsatz $\Delta n_{j,i}$ bezeichnet. Der molare Umsatz aller Komponenten muss bezogen auf den jeweiligen stöchiometrischen Faktor $v_{j,i}$ einen konstanten Wert ergeben. Dieser Zusammenhang wird durch die Reaktionslaufzahl der Reak-

tion j

$$\xi_j = \frac{\Delta n_{j,i}}{\nu_{j,i}} \quad \text{für } i = 1, \dots, N_C \quad \text{und } j = 1, \dots, M \quad (20)$$

beschrieben, die den Reaktionsfortschritt eindeutig charakterisiert. Gebräuchlich ist auch die differentielle Darstellung der Reaktionslaufzahl (Gleichung (21)).

$$d\xi_j = \frac{dn_{j,i}}{\nu_{j,i}} \quad \text{für } i = 1, \dots, N_C \quad \text{und } j = 1, \dots, M \quad (21)$$

Wird bei einem Reaktionssystem aus M Reaktionen eine bestimmte Stoffmenge aller Komponenten n_i^0 vorgegeben, so lassen sich die Stoffmengen aller N_C Komponenten zu einem späteren Zeitpunkt eindeutig bestimmen, wenn die entsprechenden Reaktionslaufzahlen bekannt sind.

$$n_i = n_i^0 + \sum_{j=1}^M \nu_{j,i} \xi_j \quad \text{für } i = 1, \dots, N_C \quad (22)$$

Zur Charakterisierung des Reaktionsfortschrittes chemischer Reaktionen wird häufig auch der relative Umsatz X einer Komponente i verwendet.

$$X_i = \frac{-\Delta n_i}{n_i^0} \quad \text{für } i = 1, \dots, N_C \quad \text{mit } \nu_i < 0 \quad (23)$$

Der relative Umsatz ist allerdings nur für Edukte definiert, da er sich aus dem molaren Gesamtumsatz einer abreagierenden Komponente eines Reaktionssystems Δn_i bezogen auf die vorgegebene Stoffmenge dieser Komponente n_i^0 berechnet.

2.2.2 Chemisches Gleichgewicht

Bei chemischen Reaktionen werden die eingesetzten Produkte in den seltensten Fällen vollständig umgesetzt. Vielmehr stellt sich zwischen den Edukten und Produkten ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem die Hin- und Rückreaktion in gleichem Maße stattfindet (chemisches Gleichgewicht). Zur Beschreibung des chemischen Gleichgewichts wird üblicherweise eine Gleichgewichtskonstante verwendet, die sich aus den allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen und den entsprechenden Normierungen des chemischen Potentials (Gleichungen (10) und (12)) herleiten lässt [91]. Die chemische Gleichgewichtskonstante K_a einer Flüssigphasenreaktion ist bei Verwendung von Gleichung (10) unter Vernachlässigung des Druckeinflusses auf die flüssige Phase als Produkt der Aktivitäten a_i , die jeweils mit ihrem stöchiometri-

schen Koeffizient potenziert werden, definiert [91],

$$K_a(T) = \exp\left(-\frac{\sum_{i=1}^{N_C} \nu_i \cdot \mu_i^{\text{rein,liq}}(T)}{RT}\right) = \prod_{i=1}^{N_C} a_i^{\nu_i} = \underbrace{\prod_{i=1}^{N_C} x_i^{\nu_i}}_{K_x} \cdot \underbrace{\prod_{i=1}^{N_C} \gamma_i^{\nu_i}}_{K_\gamma} \quad (24)$$

Aus Gleichung (24) ist ersichtlich, dass die Gleichgewichtskonstante K_a nur von der Temperatur abhängig ist. In der praktischen Anwendung wird die Temperaturabhängigkeit der chemischen Gleichgewichtskonstanten K_a oft über Korrelationen in der Form

$$\ln K_a(T) = a + \frac{b}{T/K} + c \cdot \ln(T/K) + d \cdot (T/K) \quad (25)$$

beschrieben, wobei die Parameter a bis d an experimentelle Daten angepasst werden. Hierbei handelt es sich um eine empirische Erweiterung der integrierten Form der van't Hoff'schen Gleichung:

$$\ln K_a(T) = a + \frac{b}{T/K} \quad (26)$$

2.2.3 Reaktionskinetik

In der vorliegenden Arbeit werden für die Reaktivdestillation saure Ionenaustauscher als Katalysatoren der Flüssigphasenreaktionen eingesetzt. Für eine heterogen katalysierte Reaktion ist es zweckmäßig, die Reaktionsgeschwindigkeit r , die der zeitlichen Änderung Reaktionslaufzahl ξ entspricht, auf die Zahl der aktiven Zentren des vorhandenen Katalysators $n_{\text{Kat}}^{\text{H}^+}$ zu beziehen. Diese ergibt sich aus dem Produkt der trockenen Katalysatormasse $m_{\text{Kat,tr}}$ und der Katalysatorkapazität $c_{\text{Kat,tr}}^{\text{H}^+}$. Somit wird für die Reaktionsgeschwindigkeit r folgender Zusammenhang verwendet.

$$r = \frac{1}{n_{\text{Kat}}^{\text{H}^+}} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{m_{\text{Kat,tr}} \cdot c_{\text{Kat,tr}}^{\text{H}^+}} \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad (27)$$

Wird die Definition der Reaktionslaufzahl berücksichtigt (Gleichung (21)), kann die zeitliche Änderung des molaren Umsatzes einer Komponente dn_i einer heterogen katalysierten Reaktion mit Hilfe der Reaktionsgeschwindigkeit r folgendermaßen berechnet werden.

$$\frac{dn_i}{dt} = m_{\text{Kat,tr}} \cdot c_{\text{Kat,tr}}^{\text{H}^+} \cdot \nu_i r \quad \text{für } i = 1, \dots, N_C \quad (28)$$

Alternativ kann auch die Massenänderung der einzelnen Komponenten unter Berücksichtigung der Molmasse der einzelnen Komponenten M_i mit der Reaktionsgeschwindigkeit r in Zusammenhang gesetzt werden.

$$\frac{dm_i}{dt} = m_{\text{Kat, tr}} \cdot c_{\text{Kat, tr}}^{\text{H}^+} \cdot M_i \cdot \nu_i \cdot r \quad \text{für } i = 1, \dots, N_C \quad (29)$$

Für die Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit einer heterogen katalysierten Reaktion existieren verschiedene Ansätze. In der vorliegenden Arbeit wird mit dem pseudohomogenen Modell gearbeitet, das die Reaktionsgeschwindigkeit r über einen Stoßansatz unter Verwendung der Bulkphasenaktivitäten a_i beschreibt.

$$r = r_h - r_r = k_h(T) \prod_{i, \nu_i < 0} (a_i)^{|\nu_i|} - k_r(T) \prod_{i, \nu_i > 0} (a_i)^{|\nu_i|} \quad (30)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_h(T)$ und $k_r(T)$ wird durch den Arrhenius-Ansatz beschrieben:

$$k_j(T) = k_j^* \cdot \exp\left[-\frac{E_j}{R \cdot T}\right] \quad \text{für } j = h, r \quad (31)$$

Der präexponentielle Faktor k_j^* sowie die Aktivierungsenergie E_j sind Parameter, die zur Beschreibung einer Reaktionskinetik an experimentelle Daten angepasst werden. Durch die Einführung einer geeigneten Referenztemperatur T^* im Arrhenius-Ansatz

$$k_j(T) = k_j(T^*) \cdot \exp\left[-\frac{E_j}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)\right] \quad \text{für } j = h, r \quad (32)$$

kann die Parameteranpassung an experimentelle Daten vereinfacht werden [108], weshalb in der vorliegenden Arbeit mit Gleichung (32) gearbeitet wird. Beide Formulierungen (Gleichungen (31) und (32)) sind gleichwertig und lassen sich ineinander überführen.

2.3 Konzeptioneller Verfahrensentwurf

Aufgrund der Vielzahl der verschiedenen Ansätze des konzeptionellen Verfahrensentwurfs, dessen systematische Erforschung mittlerweile über 40 Jahre zurückreicht [141], wird an dieser Stelle nur ein kurzer Überblick über Shortcut-Methoden gegeben, um die Methoden dieser Arbeit in die Literatur einzuordnen. Für eine Beschreibung weiterer Methoden der Prozesssynthese sei auf die Übersichtsbeiträge von Li und Kraslawski [70] sowie Westberg [141] verwiesen.

2.3.1 Graphischer Entwurf und rechnergestützte Shortcut-Methoden

Bei der thermodynamischen Analyse wird ausgenutzt, dass jede Grundoperation eines Prozesses eine Änderung der Zusammensetzung eines Gemisches bewirkt. Diese Änderungen

können aufgrund unterschiedlicher physikalisch-chemischer Phänomene (chemische Gleichgewichte und Phasengleichgewichte bei Reaktions-Destillations-Prozessen) als definierte Bewegungen im Konzentrationsraum skizziert werden. Durch die Kombination der verschiedenen Grundoperationen, können die Bewegungen im Konzentrationsraum so gestaltet werden, dass die gewünschten Produktspezifikationen erreicht werden und Nebenproduktströme oder Rückführungsströme minimiert werden. Allerdings müssen bei den möglichen Bewegungen im Konzentrationsraum die physikalisch-chemischen Limitierungen, denen die einzelnen Grundoperationen unterliegen, berücksichtigt werden.

Für den Entwurf destillativer Trennverfahren haben sich graphische Methoden, die auf Rückstands- und Destillationslinien (siehe Abschnitt 2.3.2) basieren, als Standardwerkzeug etabliert [32, 121]. Aufbauend auf den Rückstandsliniendiagrammen wurden zunächst Methoden für homogene Stoffsysteme entwickelt [133, 31]. Durch eine Überlagerung des Flüssigflüssig Gleichgewichts erfolgte in weiteren Arbeiten die Betrachtung von Stoffsystemen mit heteroazeotropem Verhalten [92, 93]. In gleicher Weise wurde durch eine Überlagerung des chemischen Gleichgewichts und der Verwendung transformierter Konzentrationen die Analyse der Reaktivdestillation ermöglicht [17, 18]. In den Büchern von Doherty und Malone [32] sowie Stichlmair und Fair [121] werden die Methoden zum graphischen Entwurf destillativer Trennverfahren auf Basis von Rückstandsliniendiagrammen an zahlreichen Beispielen vorgestellt und erläutert. Durch eine Betrachtung des chemischen Gleichgewichts können auch Reaktoren graphisch analysiert werden. Für andere Grundoperationen, z.B. Extraktion [75], wurden ebenfalls graphische Methoden entwickelt. Allerdings können graphische Methoden nur für Stoffsysteme mit bis zu vier Komponenten eingesetzt werden, da in diesen Fällen noch eine Visualisierung möglich ist.

Ein graphischer Entwurf rein destillativer Trennverfahren wird in der Regel bei ternären Gemischen, auch mit der Berücksichtigung eines möglichen Phasenerfalls bei der Heteroazeotropdestillation, angewendet [32, 121]. Deshalb sind moderne Prozesssimulatoren mittlerweile mit der Möglichkeit, Rückstandslinien- und Destillationsliniendiagramme zu erzeugen, ausgestattet. Müssen allerdings stöchiometrische Zwangsbedingungen der Reaktionen und Rückführungen zwischen verschiedenen Apparaten berücksichtigt werden, ist eine graphische Analyse von Hand selbst bei ternären Stoffsystemen kaum noch durchführbar, weshalb eine rechnergestützte Unterstützung wünschenswert ist. Da eine allgemeingültige mathematische Formulierung der thermodynamischen Limitierungen bereits für einzelne Prozessschritte für ternäre Stoffsysteme schwer umzusetzen ist [21, 79], werden bei den rechnergestützten Methoden zum Fließbildentwurf meist heuristische Regeln, die Entscheidungen über die verwendeten Prozessschritte und weitere Prozessparameter treffen, verwendet [36, 104, 126, 137]. Die Anwendung heuristischer Regeln erlaubt auch einen Fließbildentwurf für Stoffsysteme mit mehr als drei Komponenten.

Aufbauend auf den Erkenntnissen der Rückstandslinien bzw. Rückstandsliniendiagramme

wurde zunächst für ternäre Stoffsysteme eine rechnergestützte Shortcut-Methode, die Randwertmethode [69], zur Bestimmung des Mindestenergiebedarfs bei der Destillation nichtidealer Mischungen entwickelt. Diese Methode wurde sukzessive weiterentwickelt und auf quaternäre Stoffsysteme erweitert (z.B. [61, 62, 125]). Eine neuere Methode zur Bestimmung des Mindestenergiebedarfs einfacher Kolonnen ist die Rektifikationskörpermethode [19], die in den letzten zehn Jahren ebenfalls kontinuierlich erweitert wurde. Übersichten zu den einzelnen Erweiterungen der Rektifikationskörpermethode auf komplexere destillative Verfahren (z.B. Extraktivdestillation und Reaktivdestillation) und andere Grundoperationen (z.B. Extraktion, Pervaporation und Schichtkristallisation) finden sich z.B. in den Arbeiten von Brüggemann [29] und Wallert [139].

In der vorliegenden Arbeit wird die ∞/∞ -Analyse (siehe Abschnitt 2.3.3) verwendet, die ebenfalls eine vereinfachte Betrachtung der Destillation auf Basis von Rückstandslinien- und Destillationsliniendiagrammen erlaubt. Diese Methode, die der Identifikation thermodynamisch möglicher Trennschnitte dient, wurde erstmals in der russischen Literatur vorgestellt [90, 109] und in der westlichen Welt zur Analyse mehrfach stationärer Zustände bei der Entrainerdestillation wiederentdeckt [21, 68]. Sowohl bei der homogenen Azeotropdestillation als auch der Heteroazeotropdestillation wurde die ∞/∞ -Analyse systematisch eingesetzt [20, 21, 22, 80, 79]. Außerdem wurde gezeigt, dass mit dieser Methode auch eine Analyse der entsprechenden Trennsequenzen möglich ist [35, 54, 129, 130]. Durch eine geeignete Betrachtung der Reaktion (z.B. chemisches Gleichgewicht) können auch gekoppelte Reaktions-Destillations-Prozesse mit Rückführungen [24, 28, 81] analysiert werden. In bestimmten Fällen ist auch eine Erweiterung auf die Reaktivdestillation möglich [52, 55, 56].

2.3.2 Rückstands- und Destillationslinien

Rückstands- und Destillationslinien ermöglichen eine anschauliche Darstellung der Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte ternärer und quaternärer Stoffgemische. Im Folgenden sollen die Definitionen der Rückstands- und Destillationslinien sowie ihre wesentlichen Eigenschaften kurz erläutert werden. Eine ausführlichere Diskussion der Rückstands- und Destillationslinien findet sich in den Übersichtsarbeiten von Kiva et al. [66] und Widagdo und Seider [142].

Definition

Rückstandslinien beschreiben die Änderung der Zusammensetzung der flüssigen Phase bei der offenen Verdampfung [32, 33]. Bei dieser einstufigen Batchdestillation wird durch Wärmezufuhr kontinuierlich Dampf erzeugt, der mit der flüssigen Phase, dem Rückstand, im Gleichgewicht steht. Dabei gehen zunächst die leichtersiedenden Komponenten in die Dampfphase über, weshalb die Menge des Rückstandes kontinuierlich abnimmt und sich seine Zu-

sammensetzung ändert. Aus der Bilanzierung des Rückstandes leitet sich die Differentialgleichung der Rückstandslinie

$$\frac{dx_i}{d\bar{\tau}} = -(y_i^* - x_i) \quad \text{für } i = 1, \dots, N_C - 1 \quad (33)$$

her, die die Änderung der Zusammensetzung der flüssigen Phase in Abhängigkeit einer dimensionslosen Verweilzeit $\bar{\tau}$ als Integrationsparameter beschreibt [66]. Durch Integration von Gleichung (33) kombiniert mit der Berechnung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts (Gleichung (14)) können Rückstandslinien zur Beschreibung der flüssigen Phase bestimmt werden. Werden mehrere Rückstandslinien im Konzentrationsdreieck oder -tetraeder einer Mischung in sogenannten Rückstandsliniendiagrammen (siehe Abbildung 3a) zusammengefasst, kann das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht kompakt und anschaulich dargestellt werden [32, 34]. Übertragen auf die kontinuierliche Destillation, geben die kontinuierlichen Rückstandslinien die Kolonnenprofile einer Packungs- bzw. Füllkörperkolonne bei unendlichem Rücklauf qualitativ wieder, wenn die Höhe der Einbauten als Integrationsparameter gesehen wird [32, 68]. Sie sind sogar identisch, wenn der Stoffdurchgangskoeffizient für alle Komponenten derselbe ist und der Stoffübergangswiderstand auf der Dampfseite liegt [135, 145].

Destillationslinien ergeben sich aus der Betrachtung der Destillationskolonne mit dem Gleichgewichtsstufenmodell, die ebenfalls mit unendlichem Rücklauf betrieben wird. Sie setzen sich aus einer Folge von Phasengleichgewichtszuständen (Konoden des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts) ausgehend von einem Flüssigkeitszustand \underline{x}_0 zusammen. Zunächst wird die Zusammensetzung des im Gleichgewicht stehenden Dampfes \underline{y}_0^* durch Anwendung der Phasengleichgewichtsbeziehung (14) bestimmt. Bei unendlichem Rücklauf ist diese gleich der Konzentration der Flüssigphase, die aus der darüberliegenden Stufe abläuft usw. [32, 41]. Daraus ergibt sich mathematisch eine Rekursionsformel

$$\underline{x}_{n+1} = \underline{y}_n^*(\underline{x}_n), \quad (34)$$

die einen diskreten Verlauf einer Destillationslinie ergibt [66]. Der Index n kann dabei als Stufenzahl der betrachteten Kolonne gesehen werden [95]. Da die Rekursionsformel sowohl vorwärts als rückwärts angewendet werden kann, sind Destillationslinien homogener Gemische invertierbar [66]. Destillationslinien können analog zu den Rückstandskurven im Konzentrationsraum in Form von Destillationslinienkarten dargestellt werden (siehe Abbildung 3b). Die Destillationslinien entsprechen somit bei der Betrachtung einer Destillationskolonne mit dem Gleichgewichtsstufenmodell den Konzentrationsprofilen bei unendlichem Rücklauf [32].

Mathematisch gesehen basieren sowohl Rückstands- als auch Destillationslinien auf dem gleichen Vektorfeld der Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtskonoden. Die entsprechenden dynamischen Systeme sind allerdings nicht identisch, da sie entweder als Differentialgleichung (Gleichung (33)) oder als Differenzgleichung (Gleichung (34)) formuliert werden [128].

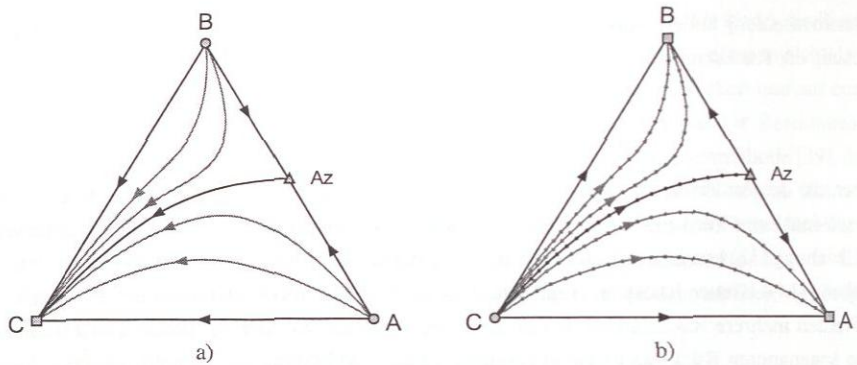


Abbildung 3: a) Rückstandslinien- und b) Destillationsliniendiagramm eines ternären Gemisches (○ instabiler Knoten, □ stabiler Knoten, △ Sattel).

Beide weisen aber sehr ähnliche Eigenschaften auf, z.B. besitzen sie dieselben singulären Punkte und verhalten sich in der Umgebung dieser Punkte gleich [128]. Detaillierte Diskussionen der Unterschiede und Gemeinsamkeiten von Rückstands- und Destillationslinien finden sich z.B. in [66, 135, 142]. Da Rückstandslinien in der Literatur weiter verbreitet sind, werden im weiteren Verlauf nur noch die Eigenschaften der Rückstandslinien detailliert erläutert. Die diskutierten Eigenschaften gelten aber in entsprechender Weise auch für Destillationslinien.

Singuläre Punkte, invariante Mannigfaltigkeiten und Separatrizen

Das Verhalten von Rückstandslinien wird im Wesentlichen durch die Anzahl, die Lage und die lokalen Eigenschaften der singulären Punkte bestimmt [66, 142]. Singuläre Punkte sind Fixpunkte oder auch stationäre Punkte, die sich ergeben, wenn die rechte Seite der Differentialgleichung (33) gleich Null ist. Dies ist bei Reinstoffen und Azeotropen der Fall, da die Zusammensetzungen dieser Punkte in der gasförmigen und flüssigen Phase im Gleichgewicht identisch sind. Aus der Differentialgleichungstheorie ist bekannt, dass der Typ des singulären Punktes von den Vorzeichen der Eigenwerte von Gleichung (33) abhängt [66]. Sind die Eigenwerte, die bei Rückstandslinien immer reell sind, und die dazugehörigen Eigenvektoren der singulären Punkte bekannt, kann das Verhalten der singulären Punkte eindeutig charakterisiert werden (siehe Tabelle 1).

Entsprechend der Vorzeichen ihrer Eigenwerte wird bei den singulären Punkten zwischen stabilen Knoten (N_k^- , alle Eigenwerte negativ), instabilen Knoten (N_k^+ , alle Eigenwerte positiv) und Sattelpunkten (S_k^+ bzw. S_k^- positive und negative Eigenwerte) unterschieden. Jeder singuläre Punkt wird außerdem durch eine stabile und eine instabile invariante Mannigfaltigkeit charakterisiert [14, 128]. Als stabile invariante Mannigfaltigkeit wird die Gesamtheit aller Punkte definiert, deren Rückstandslinien für $\tilde{\tau} \rightarrow \infty$ gegen den singulären Punkt stre-

Tabelle 1: Charakterisierung der singulären Punkte ternärer und quaternärer Stoffsysteme.

Anzahl der Komponenten N_C	Typ des Singulären Punktes	Eigenwerte			Dimension der invarianten Mannigfaltigkeit	
		λ_1	λ_2	λ_3	stabil	instabil
3	N_k^+	> 0	> 0	$-$	0	2
	N_k^-	< 0	< 0	$-$	2	0
	S_k^-	> 0	< 0	$-$	1	1
4	N_k^+	> 0	> 0	> 0	0	3
	N_k^-	< 0	< 0	< 0	3	0
	S_k^+	> 0	< 0	< 0	2	1
	S_k^-	> 0	> 0	< 0	1	2

ben. Entsprechend wird unter einer instabilen invarianten Mannigfaltigkeit die Menge aller Punkte, deren Rückstandslinien für $\bar{\tau} \rightarrow -\infty$ zu einem singulären Punkt laufen, verstanden. Mit Ausnahme der null- und eindimensionalen Mannigfaltigkeiten bestehen alle invarianten Mannigfaltigkeiten aus unendlich vielen Rückstandslinien. Deshalb stellen die Grenzen des Konzentrationsraums (binäre Kanten des Konzentrationsdreiecks bzw. ternäre Seitenflächen des Konzentrationstetraeders) immer invariante Mannigfaltigkeiten der jeweiligen Untersysteme dar [25].

Die invarianten Mannigfaltigkeiten in der Umgebung der singulären Punkte entsprechen den von den Eigenvektoren aufgespannten Eigenräumen der singulären Punkte [14, 128]. Durch die Analyse der Eigenwerte und Eigenvektoren ergibt sich die Lage, die Stabilität und die Dimension der invarianten Mannigfaltigkeiten (siehe Tabelle 1). Die Eigenräume der Eigenvektoren mit $\lambda_i < 0$ ergeben stabile invariante Mannigfaltigkeiten und die Eigenräume der Eigenvektoren mit $\lambda_i > 0$ ergeben instabile invariante Mannigfaltigkeiten. Die Summe der Dimensionen der stabilen und instabilen invarianten Mannigfaltigkeiten entspricht somit immer der Dimension des Konzentrationsraumes ($N_C - 1$, für eine Mischung aus N_C Komponenten). In Tabelle 2 sind die Eigenschaften der singulären Punkte am Beispiel der in Abbildung 3a dargestellten Rückstandskurvenkarte anschaulich erläutert.

Nach der Definition der invarianten Mannigfaltigkeiten beginnen folglich alle Rückstandslinien in instabilen Knoten und enden in stabilen Knoten. Da sich die Rückstandslinien nicht schneiden, nähern sie sich den Sattelpunkten je nach Startwert immer weiter an bis genau eine Rückstandslinie, die Grenzurückstandslinie oder Separatrix, den Sattelpunkt mit einem stabilen oder instabilen Knoten verbindet (vgl. Abbildung 3). Mathematisch gesehen entspricht eine Separatrix, je nachdem ob sie den Sattelpunkt mit einem instabilen oder stabilen Knoten verbindet, entweder der stabilen oder instabilen invarianten Mannigfaltigkeit des dazugehörigen Sattelpunktes [14, 128]. Für eine Mischung aus N_C Komponenten kann die Dimension

Tabelle 2: Charakterisierung der singulären Punkte des Rückstandsliniendiagramms aus Abbildung 3a.

Punkt	Typ des Singulären Punktes	Eigenwerte		invariante Mannigfaltigkeit	
		λ_1	λ_2	stabil	instabil
A	N_1^+	> 0	> 0	Punkt A	Region A-Az-C
B	N_1^+	> 0	> 0	Punkt B	Region B-Az-C
C	N_1^-	< 0	< 0	Region A-B-C	Punkt C
Az	S_2^-	> 0	< 0	Linie A-B	Linie Az-C

der Separatrizen zwischen 1 (isolierte Separatrix) und $N_C - 2$ variieren [25]. In ternären Systemen sind somit Separatrizen immer eindimensionale Linien und in Systemen mit mehr als drei Komponenten können sowohl ein- als auch mehrdimensionale Separatrizen vorkommen.

Destillationsgebiete und Destillationsgrenzen

Abbildung 3a verdeutlicht, dass Separatrizen das Konzentrationsgebiet in mehrere Konzentrationsgebiete unterteilen können. Diese Gebiete besitzen eine gemeinsame Schar an Rückstandslinien, die jeweils in einem gemeinsamen instabilen Knoten beginnen und in einem gemeinsamen stabilen Knoten enden [66]. Solche Rückstandslinienregionen werden üblicherweise als Destillationsgebiete bezeichnet, da die Kopf- und Sumpfprodukte einer Destillationskolonne auf einer gemeinsamen Rückstandslinie liegen müssen [32, 121]. Gemäß der Eigenschaften der singulären Punkte entspricht somit ein Destillationsgebiet der instabilen invarianten Mannigfaltigkeit des entsprechenden instabilen Knotens bzw. der stabilen invarianten Mannigfaltigkeit eines stabilen Knotens (vgl. Abbildung 3a und Tabelle 2).

Als Destillationsgrenzen werden die Separatrizen bezeichnet, die das Konzentrationsgebiet in mehrere Destillationsgebiete unterteilen [66, 110, 142]. Allerdings können nur $N - 2$ dimensionale Separatrizen das Konzentrationsgebiet in verschiedene Regionen (Destillationsgebiete) unterteilen [25]. Folglich sind die Destillationsgrenzen ternärer Stoffsysteme eindimensionale Linien (Grenzrückstandslinien) und können durch Lösen der Differentialgleichung (33) einfach bestimmt werden (siehe Abbildung 3a). Bei quaternären und höheren Mischungen sind die Destillationsgrenzen jedoch zweidimensionale Flächen bzw. mehrdimensionale Körper, die zwar ebenfalls den invarianten Mannigfaltigkeiten der Sattelpunkte entsprechen (vgl. Tabelle 1), aber nicht explizit durch die Differentialgleichung der Rückstandslinien (33) beschrieben werden. Jedoch ist eine numerische Modellierung der Destillationsgrenzen über Rückstandslinien näherungsweise möglich [23, 96, 97]. Allerdings erschwert das stark nicht-lineare Verhalten der Phasengleichgewichte bereits die zuverlässige Bestimmung der Topolo-

gie eines quaternären Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts. Die Topologie ist im Wesentlichen durch die Anzahl der singulären Punkte und ihre Verbindungen untereinander über Rückstandslinien bestimmt. Mittlerweile existiert jedoch auch für dieses Problem eine Lösung für beliebig komplexe Mehrstoffgemische [25], die im Rahmen dieser Arbeit in ein Softwarewerkzeug implementiert wurde. Ist die Topologie des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts ermittelt, lässt sich die Geometrie der Separatrizen und somit der mehrdimensionalen Destillationsgrenzen durch eine segmentweise Linearisierung bestimmen, die beliebig genau erfolgen kann (siehe Abschnitt 3.2).

Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramme

Für die Zwecke des konzeptionellen Verfahrensentwurfs genügt es prinzipiell, das Verhalten von Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichten in Form von strukturellen Rückstands- bzw. Destillationsliniendiagrammen, d.h. Diagramme in denen nur die Separatrizen eingezeichnet sind, darzustellen [66]. Da diese Diagramme allein aus dem Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht berechnet werden, wird in der vorliegenden Arbeit der Begriff Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramme für die strukturellen Rückstands- bzw. Destillationsliniendiagramme verwendet. Die Bestimmung der Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramme mit dem entwickelten Softwarewerkzeug basiert auf der Berechnung von Destillationslinien. Da das entwickelte Programm auch auf die Verwendung von Rückstandslinien, die in der praktischen Anwendung üblicher sind, vorbereitet ist, werden die Eigenwerte der singulären Punkte der Destillationslinien jedoch mit dem Faktor -1 multipliziert, um eine einheitliche graphische Darstellung struktureller Rückstands- bzw. Destillationsliniendiagramme zu ermöglichen. Deshalb gilt es zu beachten, dass in den Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagrammen dieser Arbeit die singulären Punkte und die Richtungsverläufe der Separatrizen gemäß den strukturellen Rückstandsliniendiagrammen bezeichnet sind, obwohl ihre Berechnung auf Destillationslinien basiert. Allerdings sind die Unterschiede der strukturellen Rückstandslinien- bzw. Destillationsliniendiagrammen für die praktische Anwendung der ∞/∞ -Analyse vernachlässigbar.

2.3.3 ∞/∞ -Analyse

In der vorliegenden Arbeit werden beim konzeptionellen Verfahrensentwurf nur Destillationskolonnen mit einem Zulaufstrom und einem Kopf- und Sumpfpfproduktstrom betrachtet. Bei der rigorosen Simulation dieser Zweiproduktkolonnen mit dem Gleichgewichtsstufenmodell müssen bei gegebenem Zulaufstrom und Druck vier frei wählbare Parameter, die Anzahl an Gleichgewichtsstufen im Verstärker- sowie Abtriebsteil N_V bzw. N_A , das Rücklaufverhältnis R und z.B. der Kopfabzugsstrom K an die Trennaufgabe angepasst werden (siehe Abbildung 4a).

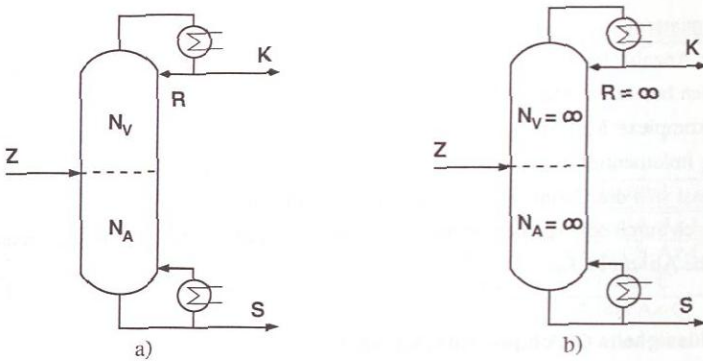


Abbildung 4: a) Modellierung einer Destillationskolonne mit dem Gleichgewichtsstufenmodell, b) ∞/∞ -Kolonne zur destillativen Trennung.

Bei der ∞/∞ -Analyse werden Destillationskolonnen betrachtet, die unendlich hoch sind (unendliche Zahl der Trennstufen im Abtriebsteil N_A und im Verstärkerteil N_V) und unter unendlichem Rücklauf betrieben werden [90, 109]. Diese in Abbildung 4b dargestellten ∞/∞ -Kolonne besitzen somit die maximal erreichbare Trennkapazität und die Anzahl der Parameter reduziert sich auf das Splitverhältnis, das in der vorliegenden Arbeit als Verhältnis des Kopfproduktstromes bezogen auf den Zulaufstrom definiert wird:

$$S = \frac{\dot{n}^K}{\dot{n}^Z} = \frac{\sum_{i=1}^{N_C} \dot{n}_i^K}{\sum_{i=1}^{N_C} \dot{n}_i^Z} \quad (35)$$

Durch die Variation des Splitverhältnisses S im gesamten Definitionsbereich $[0, 1]$ kann überprüft werden, ob die gewünschten Produktzusammensetzungen einer Trennaufgabe mit vorgegebener Zulaufzusammensetzung erreicht werden. Zwar ist die maximale Trennkapazität in einer realen Kolonne nicht zu erreichen, aber die thermodynamischen Grenzen der Destillation, die durch das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht festgelegt sind, werden bei dieser Betrachtung verdeutlicht. Außerdem wurde in der Literatur [52, 53, 79, 80] gezeigt, dass sich reale Kolonnen im Vergleich zu den ∞/∞ -Kolonne ähnlich verhalten und sich die Ergebnisse durchaus auf praktische Anwendungen übertragen lassen.

Die erreichbaren Trennschnitte einer ∞/∞ -Kolonne stellen thermodynamisch limitierte Grenzfälle dar, da sie außer der Mengenbilanz (Mengenbilanzlinie als Geradenstück) auch thermodynamische Bedingungen erfüllen müssen [21, 22], die sich aus dem Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht beim betrachteten Betriebsdruck der Kolonne ergeben. Da das Konzentrationsprofil einer Destillationskolonne mit unendlichem Rücklauf bei Packungskolonne durch den Abschnitt einer Rückstandslinie und bei Bodenkolonne durch den Ab-

schnitt einer Destillationslinie wiedergegeben wird, müssen die Zusammensetzungen des Kopf- und Sumpfproduktes auf einer gemeinsamen Rückstands- bzw. Destillationslinie liegen. Außerdem müssen die Konzentrationsprofile wegen der Annahme einer unendlich hohen Kolonne mindestens einen singulären Punkt, der einem Reinstoff bzw. einem Azeotrop entspricht, enthalten [21, 22]. Da die singulären Punkte immer den instabilen und stabilen Knoten sowie den Sattelpunkten der Rückstandslinien- oder Destillationslinien entsprechen, können bei einer ∞/∞ -Kolonne folgende drei Typen von Trennschnitten unterschieden werden [21, 22], die in Abbildung 5a für eine vorgegebene Zulaufzusammensetzung am ternären Beispielsystem aus Abbildung 3a dargestellt sind:

1. Trennschnitte deren Zusammensetzung des Kopfproduktes immer identisch ist mit der Zusammensetzung eines instabilen Knotens (Leichtsieder) und die Sumpfproduktzusammensetzung entsprechend der Mengenbilanz und der Zulaufzusammensetzung im dazugehörigen Destillationsgebiet liegt (Typ I).
2. Trennschnitte deren Zusammensetzung des Sumpfproduktes immer identisch ist mit der Zusammensetzung eines stabilen Knotens (Schwersieder) und die Kopfproduktzusammensetzung entsprechend der Mengenbilanz und der Zulaufzusammensetzung im dazugehörigen Destillationsgebiet liegt (Typ II).
3. Trennschnitte, deren Konzentrationsprofile derart verlaufen, dass die Produktzusammensetzungen auf den Separatrizen liegen und die Sattelpunkte als Mittelsieder enthalten (Typ III).

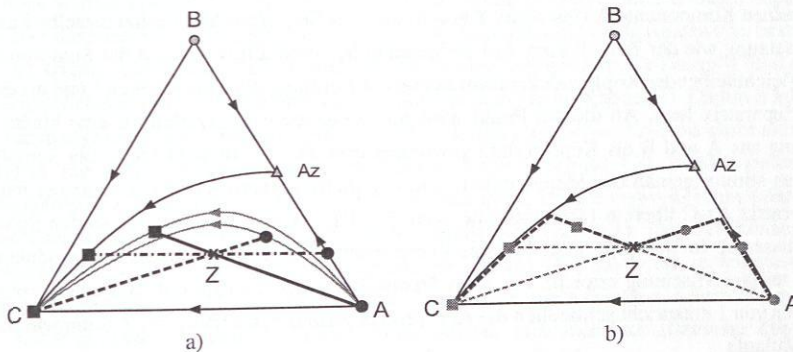


Abbildung 5: ∞/∞ -Analyse zur destillativen Trennung eines ternären Stoffgemisches bei vorgegebenem Zulaufstrom Z: a) ∞/∞ -Trennschnitte nach [21, 22]: — Typ I, --- Typ II, - - - Typ III (● Kopfprodukt, ■ Sumpfprodukt) b) Erreichbare Zusammensetzungen der Kopf- (- - -) und Sumpfprodukte (- - -).

Für die in Abbildung 5a angenommene Zulaufzusammensetzung wird bei dem Trennschnitt vom Typ I die reine Komponente A (instabiler Knoten) als Kopfprodukt gewonnen und die Sumpfproduktzusammensetzung entspricht einer ternären Mischung im Destillationsgebiet

A-Az-C. Beim Grenzfall vom Typ II wird die reine Komponente C (stabiler Knoten) als Sumpfprodukt und eine ternäre Mischung im Destillationsgebiet A-Az-C als Kopfprodukt abgezogen. Wird der Trennschnitttyp III betrachtet, würde im Kopf eine binäre Mischung aus A und B (Binärachse A-Az) abgezogen werden, wobei das zugehörige Sumpfprodukt einer Zusammensetzung auf der Separatrix Az-C entspricht. Werden die in Abschnitt 2.3.2 erläuterten Eigenschaften der singulären Punkte berücksichtigt, können die erreichbaren Kopf- und Sumpfproduktzusammensetzungen der Trennschnitte einer ∞/∞ -Kolonne immer den invarianten Mannigfaltigkeiten der singulären Punkte zugeordnet werden. Die Kopfproduktzusammensetzungen der einzelnen Trennschnitte entsprechen den stabilen invarianten Mannigfaltigkeiten und die Sumpfproduktzusammensetzungen den instabilen invarianten Mannigfaltigkeiten der im Kolonnenprofil auftretenden singulären Punkte (vgl. Abbildung 5a und Tabelle 2).

Abbildung 5a zeigt, dass die erreichbaren Kopf- und Sumpfproduktzusammensetzungen einer ∞/∞ -Kolonne nur von der Zulaufzusammensetzung, dem Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm und der Mengenbilanz abhängig sind. Dabei wird der Typ des Trennschnitts über das Splitverhältnis (siehe Gleichung (35)) festgelegt. Ist das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm beim Betriebsdruck der Kolonne bekannt, werden bei der ∞/∞ -Analyse für eine vorgegebene Zulaufzusammensetzung alle erreichbaren Kopf- und Sumpfproduktzusammensetzungen durch die Variation des Splitverhältnisses identifiziert (siehe Abbildung 5b). Bei dem in Abbildung 5b dargestellten Beispiel ergibt sich bei einem Splitverhältnis von Null in der ∞/∞ -Kolonne der Typ I als Trennschnitt. Das Kopfprodukt besteht dabei aus der reinen Komponente A (instabiler Knoten) und das Sumpfprodukt besitzt dieselbe Zusammensetzung wie der Zulaufstrom. Mit steigendem Splitverhältnis wandert das Sumpfprodukt bei gleichbleibender Kopfproduktzusammensetzung entlang der gestrichelten Linie bis es auf der Separatrix liegt. Ab diesem Punkt wird mit steigendem Splitverhältnis eine binäre Mischung aus A und B als Kopfprodukt gewonnen und die Zusammensetzung des Sumpfproduktes stimmt gemäß der Mengenbilanz und der thermodynamischen Bedingungen mit der Separatrix Az-C überein (Trennschnitte vom Typ III). Wird bei weiter steigenden Splitverhältnissen als im Sumpfprodukt die reine Komponente C abgezogen und als Kopfprodukt wird eine ternäre Mischung erreicht, was dem Trennschnittstyp II entspricht. Bei einem Splitverhältnis von 1 entspricht schließlich die Kopfproduktzusammensetzung der Zusammensetzung des Zulaufs.

Abbildung 5b verdeutlicht, dass bei vorgegebener Zulaufzusammensetzung der gesamte stationäre Betriebsbereich einer Kolonne allein auf Basis der Mengenbilanz und dem Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm bei einem vorgegebenen Kolonnendruck untersucht werden kann. Durch die Auftragung der erreichbaren Produktzusammensetzungen über dem Splitverhältnis in sogenannten Bifurkationsdiagrammen können mit der ∞/∞ -Analyse auch mehrfach stationäre Zustände einer Destillationskolonne identifiziert werden, die allerdings

nicht Gegenstand dieser Arbeit sind. Ausführliche Erläuterungen zur Bestimmung mehrfach stationärer Zustände mit der ∞/∞ -Analyse finden sich z.B. bei Bekiaris et al. [21, 22] und Müller [79].

Abbildung 5b zeigt außerdem, dass die ∞/∞ -Analyse bei ternären Stoffsystemen, durch Einzeichnen der entsprechenden Mengenbilanzlinien in die Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramme, graphisch sehr leicht umzusetzen ist. Prinzipiell kann die ∞/∞ -Analyse auch im dreidimensionalen Konzentrationsraum eines quaternären Stoffsystems durchgeführt werden, wenn das entsprechende Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm bestimmt wurde. Allerdings ist die graphische Anwendung der ∞/∞ -Analyse in diesem Fall auf Stoffsysteme mit einfachem Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsverhalten beschränkt [22, 24, 89]. Zudem fehlen bis heute zuverlässige Werkzeuge zur Synthese von Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagrammen bei Stoffgemischen mit mehr als drei Komponenten, weshalb die Anwendung der ∞/∞ -Analyse zur Lösung praktischer Probleme bislang weitgehend auf Ternärsysteme beschränkt war.

Um eine rechnergestützte ∞/∞ -Analyse durchführen zu können, müssen jedoch die thermodynamischen Limitierungen der Trennschnitte mathematisch beschrieben werden. Diese Aufgabe ist, aufgrund des teilweise stark nichtlinearen Verhaltens der Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte, selbst bei ternären Stoffsystemen aufwendig [21, 79]. Soll zudem die Untersuchung von Stoffsystemen mit mehr als drei Komponenten ermöglicht werden, muss berücksichtigt werden, dass die mehrdimensionalen Separatrizen (Destillationsgrenzen) nur noch numerisch ermittelt werden können [23, 96, 97]. Da einzelne Punkte der mehrdimensionalen Separatrizen über die Berechnung von Rückstands- bzw. Destillationslinien näherungsweise bestimmt werden können, bietet es sich an die mehrdimensionalen Separatrizen der Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramme segmentweise zu linearisieren (siehe Kapitel 3). Dadurch können die thermodynamischen Limitierungen der Trennschnitte einer ∞/∞ -Kolonne abschnittsweise durch lineare Gleichungen beschrieben werden (siehe Abschnitt 4.3). Werden zudem die Mengenbilanzen in Komponentenmolenströmen formuliert, können ∞/∞ -Kolonnen durch lineare Gleichungssysteme repräsentiert werden (siehe Abschnitt 4.1). Dadurch können die Nichtlinearitäten des Apparatemodells vermieden werden [37] und eine rechnergestützte ∞/∞ -Analyse kann zuverlässig durchgeführt werden, da alle Lösungen, sofern sie existieren, sicher gefunden werden. Auf diese Weise werden auch mehrfach stationäre Zustände eindeutig identifiziert.

Für den konzeptionellen Verfahrensentwurf kann die Betrachtung thermodynamisch limitierter Grenzfälle, auch auf andere Grundoperationen übertragen werden (siehe Abschnitt 2.3.1). Sind die Flüssig-flüssig Gleichgewichte bzw. flüssigen Mehrphasengleichgewichte bekannt, ist eine Modellierung von Dekantern möglich. Für Reaktoren kann das chemische Gleichgewicht zur Beschreibung der thermodynamischen Limitierungen herangezogen werden. Wird die segmentweise Linearisierung auch auf chemische Gleichgewichte, Flüssig-flüssig Gleich-

gewichte und flüssige Mehrphasengleichgewichte angewendet, können die erreichbaren Produktzusammensetzungen dieser Apparate ebenfalls durch lineare Gleichungen abschnittsweise repräsentiert werden. Dadurch können sowohl Reaktoren als auch Dekanter analog zu den Destillationskolonnen durch lineare Gleichungssysteme modelliert werden (siehe Kapitel 4). Werden diese vereinfachten Apparatemodelle miteinander kombiniert, können beliebige Verschaltungen der Apparate, die in der vorliegenden Arbeit als gekoppelte Reaktions-Destillations-Prozesse bezeichnet werden, analysiert werden (siehe Kapitel 5).

3 Segmentweise Linearisierung thermodynamischer Eigenschaften

3.1 Segmentweise Linearisierung

Die segmentweise Linearisierung thermodynamischer Eigenschaften ist eine rein mathematische Methode und kann prinzipiell auf Stoffsysteme mit einer beliebigen Anzahl an Komponenten angewendet werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die segmentweise Linearisierung relevanter Stoffeigenschaften jedoch nur für Mischungen mit bis zur vier Komponenten in ein Softwarewerkzeug implementiert, da hierfür eine Visualisierung und somit eine anschauliche Validierung möglich ist. Durch die segmentweise Linearisierung relevanter Stoffeigenschaften werden Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte, chemische Gleichgewichte, Flüssig-flüssig Gleichgewichte und flüssige Mehrphasengleichgewichte abschnittsweise durch lineare Elemente modelliert, die durch einfache lineare Gleichungen

$$\sum_{i=1}^{N_C} a_i \cdot x_i = 0 \quad (36)$$











und Ungleichungen

$$\sum_{i=1}^{N_C} c_i \cdot x_i \leq 0 \quad (37)$$

beschrieben werden können. In Tabelle 3 sind die einzelnen linearen Elemente aufgeführt, die bei der segmentweisen Linearisierung der thermodynamischen Eigenschaften ternärer und quaternärer Stoffsysteme zum Einsatz kommen.

Jedes dieser linearen Elemente wird durch eine bestimmte Anzahl linearer Gleichungen N_{GI} repräsentiert. Die jeweiligen Grenzen der Elemente werden durch eine bestimmte Anzahl linearer Ungleichungen N_{UGI} beschrieben. Allgemein werden auch konvexe Vielecke eindeutig durch eine bestimmte Anzahl an linearen Ungleichungen beschrieben und können somit als lineare Elemente eingesetzt werden. Da diese Elemente den Rechenaufwand beim rechnergestützten konzeptionellen Entwurf deutlich verringern, wurden sie bei der Implementierung in das Softwarewerkzeug berücksichtigt (siehe Anhang B.1.1). Allerdings beschränkt sich die folgende Erläuterung der segmentweisen Linearisierung, der besseren Anschauung wegen, auf Dreiecke und Tetraeder.

Tabelle 3: Lineare Elemente der segmentweisen Linearisierung bei ternären und quaternären Stoffsystemen.

N_C	Lineares Element	N_{Dim}	N_{Gl}	N_{UGl}
3	Punkt 	0	2	0
	Liniensegment 	1	1	2
	konvexes Vieleck mit N_{Pkt} Punkten z.B. Dreieck 	2	0	N_{Pkt}
	z.B. Dreieck 	2	0	3
4	Punkt 	0	3	0
	Liniensegment 	1	2	2
	konvexes Vieleck mit N_{Pkt} Punkten z.B. Dreieck 	2	1	N_{Pkt}
	z.B. Dreieck 	2	1	3
	konvexes Polyeder mit N_{Fl} Flächen z.B. Tetraeder 	3	0	N_{Fl}
z.B. Tetraeder 	3	0	4	

3.2 Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht

Die segmentweise Linearisierung der Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte soll am Beispiel der ternären azeotropen Mischung, deren Rückstandsliniendiagramm (Abbildung 3a) bereits in Abschnitt 2.3.2 erläutert wurde, verdeutlicht werden (siehe Abbildung 6a).

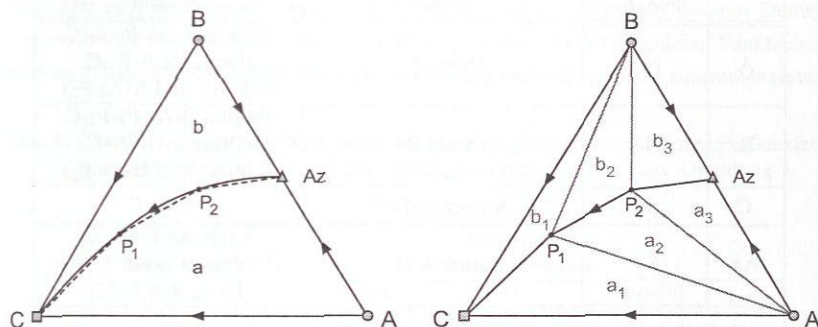


Abbildung 6: Segmentweise linearisiertes Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm eines ternären Stoffsystems (○ instabiler Knoten, □ stabiler Knoten, △ Sattelpunkt): a) Segmentweise Linearisierung der Separatrix (— nichtlineare Separatrix, --- linearisierte Separatrix) b) Modellierung der invarianten Mannigfaltigkeiten durch lineare Elemente.

Die nichtlineare Separatrix (Linie Az-C) kann durch die Bestimmung von Diskretisierungspunkten segmentweise linearisiert werden [37]. Jedes dieser Liniensegmente wird gemäß Tabelle 3 durch eine lineare Gleichung (Gleichung (36)) beschrieben und die jeweiligen Segmentenden werden durch zwei lineare Ungleichungen (Gleichung (37)) festgelegt. Dadurch kann die Separatrix abschnittsweise durch lineare Gleichungen und Ungleichungen modelliert werden. Dabei lassen sich die Verläufe gekrümmter Separatrizen durch die segmentweise Linearisierung über die Zahl der verwendeten Diskretisierungspunkte beliebig genau wiedergeben. Abbildung 6b zeigt, dass die invarianten Mannigfaltigkeiten der singulären Punkte mit den in Tabelle 3 aufgeführten linearen Elementen modelliert werden können, wenn die Separatrizen segmentweise linearisiert sind. In Tabelle 4 sind die jeweiligen linearen Elemente aufgeführt, durch die die invarianten Mannigfaltigkeiten der singulären Punkte aus Abbildung 6b modelliert werden. An dieser Stelle sei nochmals vermerkt, dass gemäß Tabelle 3 statt der Dreiecke A-P₁-C, A-P₂-P₁ und A-Az-P₂ auch das konvexe Fünfeck A-Az-P₂-P₁-C zur Modellierung der instabilen invarianten Mannigfaltigkeit des singulären Punktes A (Region A-Az-P₂-P₁-C) verwendet werden kann (siehe Anhang B.1.1).

Die segmentweise Linearisierung der Separatrizen kann bei quaternären Stoffsystemen auf die gleiche Art erfolgen, die hier für ternäre Systeme erläutert wurde. Dabei werden die eindimensionalen Separatrizen quaternärer Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte wiederum durch

Tabelle 4: Charakterisierung der invarianten Mannigfaltigkeiten der singulären Punkte des linearisierten Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramms aus Abbildung 6a.

Punkt	Typ des Singulären Punktes	invariante Mannigfaltigkeit	
		stabil	instabil
A	N_1^+	Punkt A	Region A-Az-P ₂ -P ₁ -C (Dreiecke A-P ₁ -C, A-P ₂ -P ₁ und A-Az-P ₂)
B	N_1^+	Punkt B	Region B-Az-P ₂ -P ₁ -C (Dreiecke B-P ₁ -C, B-P ₂ -P ₁ und B-Az-P ₂)
C	N_1^-	Dreieck A-B-C	Punkt C
Az	S_2^-	Linie A-B	Linie Az-P ₂ -P ₁ -C (Liniensegmente Az-P ₂ , P ₂ -P ₁ und P ₁ -C)

Liniensegmente modelliert, deren Diskretisierungspunkte völlig analog zum ternären Fall direkt aus der nichtlinearen Separatrix bestimmt werden. Die gekrümmten zweidimensionalen Separatzen, die den Konzentrationsraum eines quaternären Stoffsystems in mehrere Gebiete unterteilen (Destillationsgrenzen), werden durch lineare Dreieckssegmente repräsentiert (vgl. Tabelle 3). In Abbildung 7 ist das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm eines quaternären Beispielsystems dargestellt.

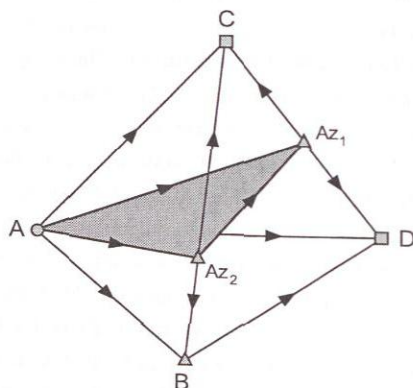


Abbildung 7: Segmentweise linearisiertes Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm eines quaternären Beispielsystems mit zwei Leichtsiederazeotropen Az₁ und Az₂ (○ instabiler Knoten, □ stabiler Knoten, △ Sattelpunkt).

Dieses Stoffsystem besitzt zwei Leichtsiederazeotrope Az_1 und Az_2 und eine zweidimensionale Separatrix, die allerdings nicht stark gekrümmt sein soll und somit in guter Näherung durch das Dreieck $A-Az_1-Az_2$ modelliert werden kann. Basierend auf dieser segmentweisen Linearisierung der Separatrix können die invarianten Mannigfaltigkeiten der singulären Punkte analog zu den ternären Stoffsystemen abschnittsweise durch die in Tabelle 3 dargestellten linearen Elemente beschrieben werden. In Tabelle 5 sind die jeweiligen linearen Elemente der segmentweise linearisierten invarianten Mannigfaltigkeiten der singulären Punkte des in Abbildung 7 dargestellten Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramms zusammengestellt.

Tabelle 5: Charakterisierung der invarianten Mannigfaltigkeiten der singulären Punkte des linearisierten Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramms aus Abbildung 7.

Punkt	Typ des Singulären Punktes	invariante Mannigfaltigkeit	
		stabil	instabil
A	N_1^+	Punkt A	Tetraeder A-B-C-D
B	S_1^+	Dreieck A-B- Az_2	Linie B-D
C	N_1^-	Tetraeder A-C- Az_1 - Az_2	Punkt C
D	N_1^-	Region A-B-D- Az_1 - Az_2 (Tetraeder A-D- Az_1 - Az_2 und A-D-B- Az_2)	Punkt D
Az_1	S_2^+	Separatrix A- Az_1 - Az_2 (Dreieck A- Az_1 - Az_2)	Linie C- Az_1 -D (Liniensegmente C- Az_1 und Az_1 -D)
Az_2	S_2^-	Linie A- Az_2	Dreieck B-C-D

Zur segmentweisen Linearisierung der Separatrizen quaternärer Stoffsysteme muss jedoch ihre geometrische Struktur (ein- oder zweidimensionale Geometrie) bekannt sein, die sich im Wesentlichen aus der Topologie des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts, d.h. der Anzahl und der Lage der singulären Punkte (Reinstoffe und Azeotrope) sowie ihre Verbindungen untereinander, ergibt (siehe Abschnitt 2.3.2). Die Bestimmung der Topologie und somit der Separatrizen des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts erfolgt mit dem von Blagov und Hasse vorgestellten evolutionären Ansatz [25], der in der vorliegenden Arbeit in ein Softwarewerkzeug implementiert wurde. Für die segmentweise Linearisierung der ein- bzw. zweidimensionalen Separatrizen wurden ebenfalls geeignete Algorithmen entwickelt. Die Diskretisierungspunkte der eindimensionalen Separatrizen können analog zu den Separatrizen ternärer Stoffsysteme direkt aus der Berechnung von Rückstands- bzw. Destillationslinien ermittelt werden. Bei den zweidimensionalen Separatrizen wird den zunächst grob diskretisierten Geometrien (z.B. Dreieck A- Az_1 - Az_2 in Abbildung 7), die sich direkt aus der Topologie des Dampf-Flüssigkeits

Gleichgewichts ergeben, schrittweise ein neuer Diskretisierungspunkt hinzugefügt, seine Lage im Konzentrationsraum ermittelt und die Geometrie der Separatrizen aktualisiert. Da beliebig viele Punkte zweidimensionaler Separatrizen durch die Berechnung von Rückstands- bzw. *Destillationslinien näherungsweise bestimmt* werden können [23, 96, 97], kann die Modellierung der Geometrien der Separatrizen durch eine hohe Anzahl an linearen Segmenten sehr genau erfolgen. Eine ausführlichere Erläuterung der Vorgehensweise der segmentweisen Linearisierung der zweidimensionalen Separatrizen ist im Anhang B.1.2 dargestellt.

Mit den entwickelten Algorithmen ist es möglich, Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramme beliebig komplexer ternärer und quaternärer Mischungen in diskretisierter Form zuverlässig zu bestimmen, wobei der Diskretisierungsgrad vom Benutzer vorgegeben wird. Da bei ternären Stoffsystemen die Separatrizen den Grenzurückstandslinien entsprechen, werden diese von der Software durch Lösen der Differentialgleichung (33) als nichtlineare Kurven bestimmt. Der Benutzer hat in diesem Fall die Möglichkeit, die Diskretisierungspunkte für die Linearisierung der Separatrizen interaktiv zu setzen. Generell sollten die Separatrizen mit möglichst wenig Diskretisierungspunkten aufgelöst werden, da sich hieraus die Zahl der linearen Apparatemodelle einer Destillationskolonne ergibt, die in den Rechenaufwand bei der ∞/∞ -Analyse linear eingeht (siehe Kapitel 4).

Abbildung 8 zeigt das linearisierte Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht des ternären Stoffsystems Wasser (W), Ethanol (EtOH) und Tetrahydrofuran (THF) bei 1 bar, das mit dem NRTL-Modell unter der Annahme eines idealen Gasverhaltens berechnet wurde (Modellparameter siehe Tabelle 35 in Anhang A.2.1). Das Stoffsystem besitzt zwei Separatrizen (Destillationsgrenzen), die den globalen Leichtsieder, das binäre Azeotrop Wasser-Tetrahydrofuran (instabiler Knoten), jeweils mit den anderen beiden binären Leichtsiederazeotropen (Sattelpunkte) verbinden. In dem in Abbildung 8 gezeigten Beispiel werden die beiden Separatrizen (Destillationsgrenzen) und die jeweiligen Destillationsgebiete mit insgesamt 12 Liniensegmenten bereits sehr gut wiedergegeben.

Ein weiteres Beispiel ist das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht des Ternärsystems Aceton (Ace)-Ethanol (EtOH)-Chloroform (Chloro) bei 1 bar (siehe Abbildung 9), das ebenfalls mit dem NRTL-Modell unter der Annahme eines idealen Gasverhaltens berechnet wurde (Modellparameter siehe Tabelle 37 in Anhang A.2.1). Dieses Stoffsystem besitzt ein ternäres Azeotrop (Sattelpunkt) und zwei binäre Azeotrope, das Leichtsiederazeotrop Ethanol-Chloroform (instabiler Knoten) und das Schwersiederazeotrop Aceton-Chloroform (stabiler Knoten). Die beiden nichtlinearen Separatrizen (Destillationsgrenzen) des Stoffsystems, die den Konzentrationsraum in vier Destillationsgebiete aufteilen, können durch 14 Diskretisierungspunkte bereits sehr gut wiedergegeben werden. Bei diesem Stoffsystem haben jeweils zwei Destillationsgebiete einen gemeinsamen instabilen Knoten (Reinstoff Aceton und Leichtsiederazeotrop Ethanol-Chloroform) und einen gemeinsamen stabilen Knoten (Reinstoff Ethanol und Schwersiederazeotrop Aceton-Chloroform).

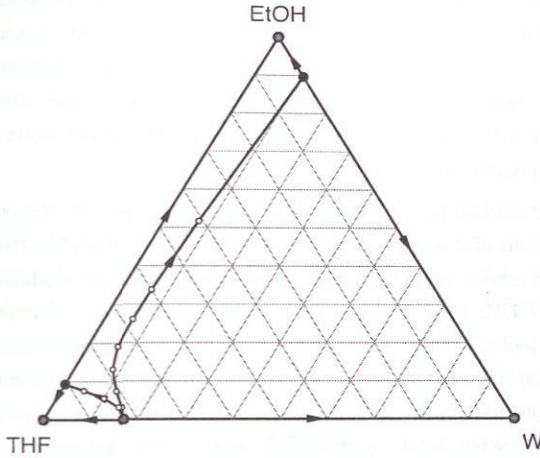


Abbildung 8: Segmentweise linearisiertes Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht des ternären Stoffsystems Wasser (W), Ethanol (EtOH), Tetrahydrofuran (THF) bei 1 bar (Berechnung mit dem NRTL-Modell unter Annahme eines idealen Gasverhaltens, Modellparameter siehe Tabelle 35 in Anhang A.2.1), Konzentrationen in mol/mol.

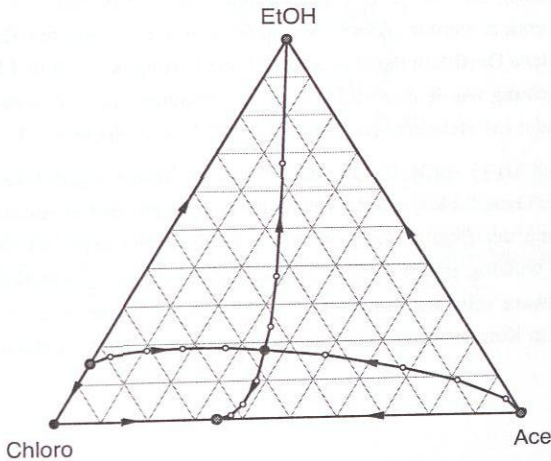


Abbildung 9: Segmentweise linearisiertes Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm des ternären Stoffsystems Aceton (Ace), Ethanol (EtOH) und Chloroform (Chloro) bei 1 bar (Berechnung mit dem NRTL-Modell unter Annahme eines idealen Gasverhaltens, Modellparameter siehe Tabelle 37 in Anhang A.2.1), Konzentrationen in mol/mol.

Im Gegensatz zu ternären Stoffsystemen werden die Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte quaternärer Stoffsysteme von der entwickelten Software ohne weitere Eingriffe des Benutzers automatisch generiert. Dabei werden die Separatrizen so lange diskretisiert, bis alle Liniensegmente der eindimensionalen Separatrizen und alle Kanten der Dreieckssegmente der zweidimensionalen Separatrizen kürzer als eine vom Benutzer definierte Vorgabelänge sind (automatische Diskretisierung).

Abbildung 10 zeigt das komplexe Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht der quaternären azeotropen Mischung aus Chloroform (Chloro), Ethanol (EtOH), Methanol (MeOH) und Aceton (Ace) bei 1 bar, das zwei ternäre und vier binäre Azeotrope besitzt. Die Modellierung des Systems erfolgte mit dem NRTL-Modell und der Annahme eines idealen Verhaltens der Gasphase (Modellparameter siehe Tabelle 37 in Anhang A.2.1). In dem System liegen zwei zweidimensionale Separatrizen (Destillationsgrenzen) vor, die den Konzentrationsraum in vier verschiedene Destillationsgebiete aufteilen. Die beiden Destillationsgrenzen werden aufgrund ihrer starken Krümmung jeweils durch eine Vielzahl linearer Dreieckssegmente approximiert.

Ein weiteres Beispiel ist in Abbildung 11 in zwei unterschiedlichen Ansichten dargestellt. Die quaternäre azeotrope Mischung aus Aceton (Ace), Ethanol (EtOH), Chloroform (Chloro) und n-Hexan (n-Hex) weist bei 1 bar ein äußerst komplexes Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm auf. Das Stoffsystem besitzt insgesamt neun Azeotrope: fünf binäre, drei ternäre und ein quaternäres Azeotrop. In dem System existieren vier zweidimensionale Separatrizen (Destillationsgrenzen), die wiederum jeweils durch eine hohe Anzahl von linearen Dreieckssegmenten repräsentiert werden. Diese Destillationsgrenzen teilen den Konzentrationsraum in sechs verschiedene Destillationsgebiete. Zur Modellierung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts der Mischung wurde das NRTL-Modell zusammen mit der Annahme einer idealen Gasphase verwendet (Modellparameter siehe Tabelle 38 in Anhang A.2.1).

Die Abbildungen 8 bis 11 verdeutlichen, dass die entwickelten Algorithmen in der Lage sind beliebig komplexe Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramme zuverlässig zu bestimmen. Für die Darstellung der Ergebnisse quaternärer Stoffsysteme kann der Tetraeder des Konzentrationsraums beliebig rotiert werden (siehe Abbildung 11). Außerdem können mit der entwickelten Software Teile des Konzentrationsgebietes vergrößert werden, um z.B. die Lage der Separatrizen im Konzentrationsraum in bestimmten Bereichen genauer zu untersuchen.

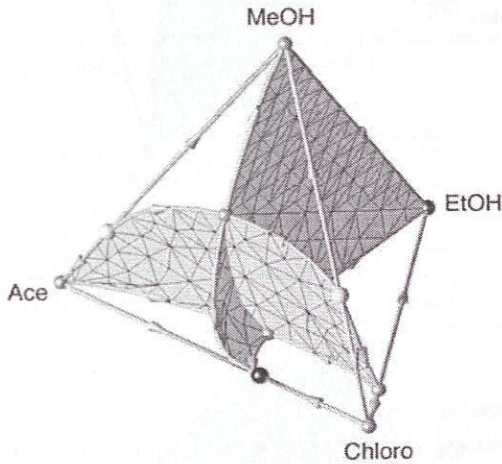


Abbildung 10: Segmentweise linearisiertes Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm des quaternären Stoffsystems Aceton (Ace), Chloroform (Chloro), Methanol (MeOH) und Ethanol (EtOH) bei 1 bar (Berechnung mit dem NRTL-Modell unter Annahme eines idealen Gasverhaltens, Modellparameter siehe Tabelle 37 in Anhang A.2.1), Konzentrationen in mol/mol.

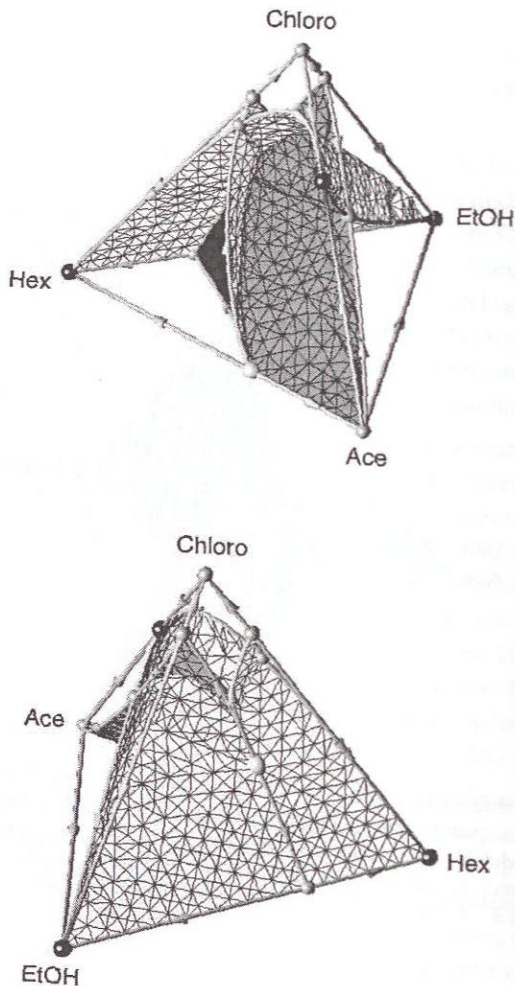


Abbildung 11: Segmentweise linearisiertes Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm des quaternären Stoffsystems Aceton (Ace), Ethanol (EtOH), Chloroform (Chloro) und n-Hexan (Hex) bei 1 bar (Berechnung mit dem NRTL-Modell unter Annahme eines idealen Gasverhaltens, Modellparameter siehe Tabelle 38 in Anhang A.2.1), Konzentrationen in mol/mol.

3.3 Chemisches Gleichgewicht

Je nachdem wieviele linear unabhängige Reaktionen N_R an einem Reaktionssystem beteiligt sind, ergeben sich verschiedene Geometrien für den Teil des Konzentrationsraums, in dem chemisches Gleichgewicht herrscht. Die Dimension dieses Teilraums, der im Folgenden vereinfachend als chemisches Gleichgewicht bezeichnet wird, ergibt sich aus der Differenz der Dimension des Konzentrationsraums und der Anzahl der linear unabhängigen Reaktionen ($N_{\text{Dim}}^{\text{GG}} = N_C - 1 - N_R$). Tabelle 6 gibt einen Überblick über die möglichen Geometrien des chemischen Gleichgewichts von Reaktionssystemen, die aus drei oder vier Komponenten bestehen.

Tabelle 6: Charakterisierung des chemischen Gleichgewichts ternärer und quaternärer Stoffsysteme mit N_R linear unabhängigen Reaktionen.

N_C	N_R	chemisches Gleichgewicht	
		$N_{\text{Dim}}^{\text{GG}}$	Geometrie
3	1	1	Linie
	2	0	Punkt
4	1	2	Fläche
	2	1	Linie
	3	0	Punkt

Die Bestimmung segmentweise linearisierter chemischer Gleichgewichte eines Reaktionssystems erfolgt völlig analog zur Linearisierung der Separatrizen bei den Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichten. Die chemischen Gleichgewichte ternärer Systeme werden bei einer linear unabhängigen Reaktion ($N_R = 1$) durch Liniensegmente beschrieben, die das nichtlineare chemische Gleichgewicht abschnittsweise linear approximieren (siehe Tabelle 6). Abbildung 12 zeigt die segmentweise Linearisierung des chemischen Gleichgewichts einer ternären reaktiven Mischung (Reaktion: $A + B \rightleftharpoons C$). Jedes dieser Liniensegmente kann gemäß Tabelle 3 wiederum durch eine lineare Gleichung (Gleichung (36)) und zwei lineare Ungleichungen (Gleichung (37)) modelliert werden. Treten in einem ternären Stoffsystem zwei linear unabhängige Reaktionen auf ($N_R = 2$), schneiden sich die Gleichgewichtslinien der beiden Reaktionen in einem Punkt, der das chemische Gleichgewicht des gesamten Reaktionssystems repräsentiert (siehe Tabelle 6). Die segmentweise Linearisierung der chemischen Gleichgewichte quaternärer Reaktionssysteme erfolgt analog.

Zur Bestimmung der segmentweise linearisierten chemischen Gleichgewichte ternärer und quaternärer Stoffsysteme wurde in der vorliegenden Arbeit ein geeigneter Algorithmus entwickelt und in ein Softwarewerkzeug implementiert. Dabei werden zunächst die N_R linear unabhängigen Reaktionen eines Reaktionssystems bestimmt. Dadurch ist auch die gesuch-

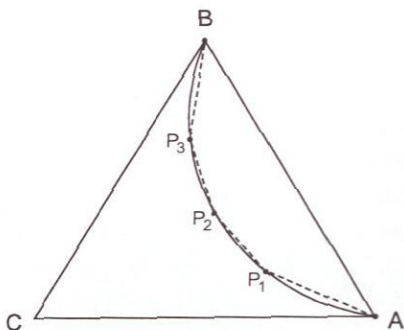


Abbildung 12: Segmentweise Linearisierung des chemischen Gleichgewichts eines ternären Stoffsystems mit der Reaktion $A + B \rightleftharpoons C$ (— nichtlineares und --- segmentweise linearisiertes chemisches Gleichgewicht).

te Geometrie des chemischen Gleichgewichts festgelegt. Über die N_R Schlüsselkomponenten kann ein für die Diskretisierung geeigneter Unterraum des Konzentrationsraums der Dimension $N_{\text{Dim}}^{\text{GG}} = N_C - 1 - N_R$ (z.B. Binärkante A-B bei Abbildung 12) ermittelt werden [127]. Für jeden Diskretisierungspunkt in den ermittelten Unterräumen kann die entsprechende Zusammensetzung im chemischen Gleichgewicht berechnet werden, wenn die Gleichgewichtskonstanten der N_R linear unabhängigen Reaktionen bekannt sind. Dadurch ergeben sich Diskretisierungspunkte für das chemische Gleichgewicht des betrachteten Reaktionssystem und die entsprechende Geometrie kann abschnittsweise durch die entsprechenden linearen Elemente aus Tabelle 3 modelliert werden. Dabei können die Geometrien der chemischen Gleichgewichte durch eine größere Anzahl an Diskretisierungspunkten beliebig genau wiedergegeben werden. Die Diagramme der chemischen Gleichgewichte werden von der entwickelten Software nach Vorgabe der Anzahl an Diskretisierungspunkten automatisch generiert, wobei die aus den N_R Schlüsselkomponenten ermittelten Unterräume äquidistant diskretisiert werden.

In Abbildung 13 ist als Beispiel eines quaternären reaktiven Stoffsystems mit einer linear unabhängigen Reaktion ($N_R = 1$) das chemische Gleichgewicht des Stoffsystem der Methylacetat-Hydrolyse (siehe Reaktion $\langle V \rangle$ in Abschnitt 6.2.1) dargestellt. Die zweidimensionale Fläche des chemischen Gleichgewichts wird durch lineare Dreieckssegmente, die jeweils durch eine Gleichung und drei Ungleichungen eindeutig bestimmt sind (vgl. Tabelle 3), abschnittsweise modelliert. Bei der Bestimmung des chemischen Gleichgewichts der betrachteten Flüssigphasenreaktion wurden die Aktivitätskoeffizienten mit dem NRTL-Modell berechnet (Modellparameter siehe Tabelle 28).

Sind an einem quaternären Reaktionssystem zwei linear unabhängige Gleichgewichtsreaktionen beteiligt ($N_R = 2$), so entspricht das chemische Gleichgewicht einer Reaktion alleine betrachtet wiederum einer gekrümmten Fläche (siehe Abbildungen 14a und 14b). Das chemi-

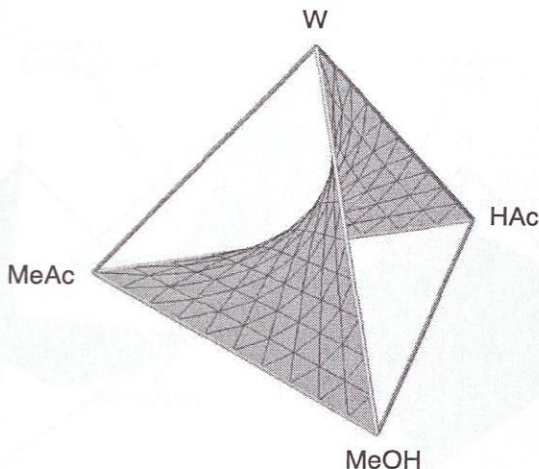
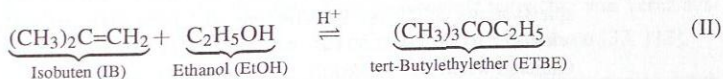


Abbildung 13: Segmentweise linearisiertes chemisches Gleichgewicht der Flüssigphasenreaktion der Methylacetat-Hydrolyse (Reaktion V) mit $\ln K_a = -1,83$ (Berechnung mit dem NRTL-Modell, Modellparameter siehe Tabelle 28), Konzentrationen in mol/mol.

sche Gleichgewicht des Gesamtreaktionssystems ergibt sich aus der Schnittlinie der Gleichgewichtsflächen der beiden Reaktionen (siehe Abbildung 14c). Diese nichtlineare Gleichgewichtslinie kann wiederum durch Liniensegmente abschnittsweise modelliert werden, wenn die entsprechenden Diskretisierungspunkte bestimmt wurden. Bei Reaktionssystemen mit drei linear unabhängigen Reaktionen ($N_R = 3$), ist das chemische Gleichgewicht wiederum durch einen Punkt im Konzentrationsraum eindeutig beschrieben (siehe Tabelle 6).

Das entwickelte Werkzeug kann auch den Zusammenhang zwischen den Destillationsgrenzen und dem chemischen Gleichgewicht in einem Diagramm darstellen. Als Beispiel zeigt die Abbildung 15 das quaternäre reaktive System bestehend aus Ethanol (EtOH), Isobuten (IB), tert-Butylethylether (ETBE) und n-Butan (NBUT) bei einem Druck von 8 bar. Zur Modellierung des chemischen Gleichgewichts der säurekatalysierten Flüssigphasenreaktion



wurde eine temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante verwendet [134]. Das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht wurde mit dem UNIFAC-Modell beschrieben (Modellparameter nach [6]), wobei die Nichtidealität der Gasphase durch die Redlich-Kwong-Soave-Zustandsgleichung berücksichtigt wurde. Das Stoffsystem besitzt drei binäre Azeotrope und

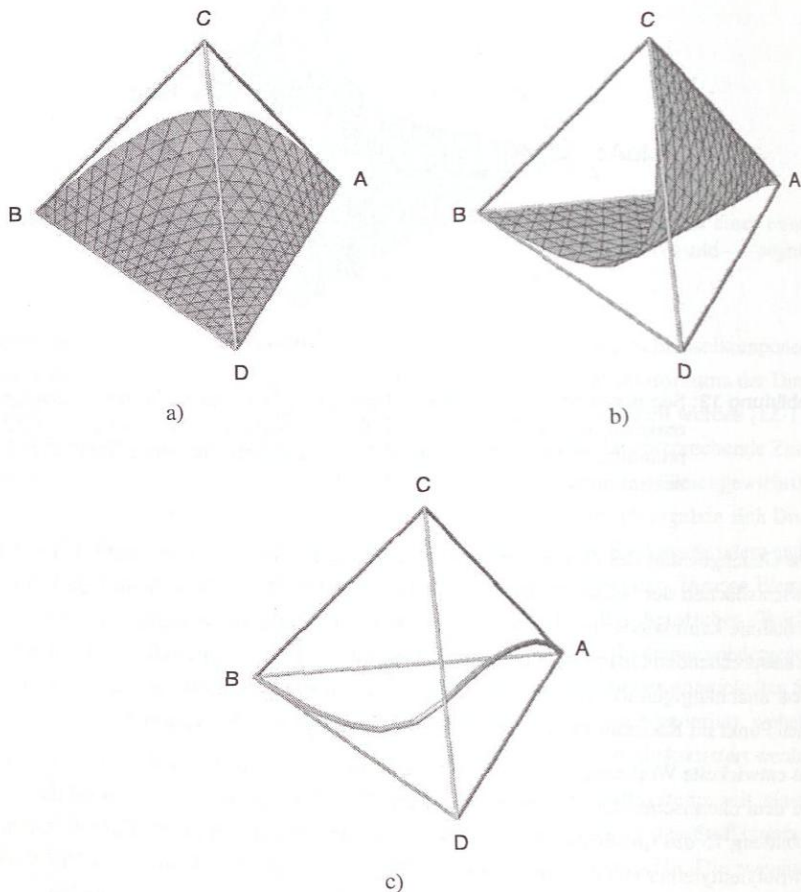


Abbildung 14: Segmentweise linearisiertes chemisches Gleichgewicht eines quaternären Beispielsystems mit zwei Reaktionen: a) *Linearisiertes chemisches Gleichgewicht der Reaktion 1: $A + B \rightleftharpoons C$ mit $\ln K_{a,1} = 2$* , b) *Linearisiertes chemisches Gleichgewicht der Reaktion 2: $A + C \rightleftharpoons D$ mit $\ln K_{a,2} = 3$* , c) *Linearisiertes chemisches Gleichgewicht beider Reaktionen kombiniert, Konzentrationen in mol/mol.*

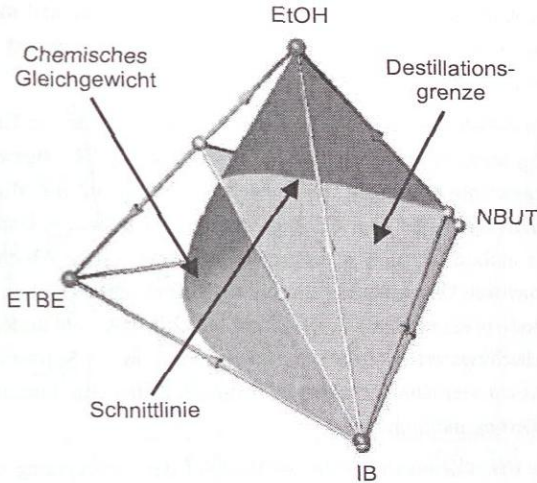


Abbildung 15: Linearisiertes Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht kombiniert mit dem segmentweise linearisierten chemischen Gleichgewicht im reaktiven System Ethanol (EtOH), Isobuten (IB), tert-Butylethylether (ETBE) und n-Butan (NBUT) bei 8 bar (Berechnung mit dem UNIFAC-Modell, Modellparameter nach [6]), Konzentrationen in mol/mol.

eine zweidimensionale Separatrix (Destillationsgrenze), die den Konzentrationsraum in zwei Destillationsgebiete unterteilt und sich mit der ebenfalls zweidimensionalen Fläche des chemischen Gleichgewichts schneidet.

3.4 Flüssig-flüssig Gleichgewicht und flüssige Mehrphasengleichgewichte

Um beim konzeptionellen Verfahrensentwurf eine eindeutige Modellierung von Dekantern zu ermöglichen, müssen Flüssig-flüssig Gleichgewichte und flüssige Mehrphasengleichgewichte zuverlässig bestimmt werden. Sind die Binodalkurven bekannt, ist es möglich die Flüssig-flüssig Gleichgewichte und die flüssigen Mehrphasengleichgewichte von Ternärsystemen durch geeignete Diskretisierungselemente segmentweise zu linearisieren [37, 113].

Flüssig-flüssig Gleichgewichte in Mehrkomponentensystemen werden üblicherweise durch Berechnung einzelner Konoden untersucht. Um einen Überblick über das gesamte Phasenverhalten zu gewinnen, werden daher in der Regel Homotopieverfahren eingesetzt, die von einem bekannten Phasenverhalten der Randsysteme ausgehen. Aufgrund der Komplexität des möglichen Phasenverhaltens (siehe Abbildung 67 in Anhang B.2.2), sind Homotopieverfahren,

insbesondere beim Auftreten flüssiger Mehrphasengleichgewichte und metastabiler Zustände, nicht immer zuverlässig. Für den konzeptionellen Verfahrensentwurf werden jedoch für diese Aufgabe robuste Verfahren benötigt.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine neue geometrische Methode, die Umhüllendenmethode, zur Bestimmung segmentweise linearisierter Flüssig-flüssig Gleichgewichte und flüssiger Mehrphasengleichgewichte entwickelt. Diese Methode basiert auf der Minimierung der molaren freien Mischungsenthalpie über die Bestimmung der konvexen Umhüllenden des diskreten Verlaufs der molaren freien Mischungsenthalpie Δg^{mix} (siehe Abschnitt 2.1.3). Da die Berechnung der konvexen Umhüllenden ein rein mathematisches Problem darstellt, kann die Umhüllendenmethode prinzipiell auf Systeme mit beliebiger Anzahl an Komponenten angewendet werden. Allerdings erfolgte ihre Implementierung in ein Softwarewerkzeug nur für Mischungen mit bis zur vier Komponenten, da in diesen Fällen eine Visualisierung und somit anschauliche Validierung möglich ist.

Zunächst wird die Umhüllendenmethode am Beispiel der Bestimmung des Flüssig-flüssig Gleichgewichts im Binärsystem Nitromethan – 1-Hexanol erläutert, bevor auf ihre Erweiterung für ternäre und quaternäre Stoffsysteme sowie die Implementierung eingegangen wird. In der vorliegenden Arbeit wird bei der Modellierung der Flüssig-flüssig Gleichgewichte und der flüssigen Mehrphasengleichgewichte der Druckeinfluss auf die flüssigen Phasen vernachlässigt, weshalb auf eine Angabe des Drucks immer verzichtet werden kann. Die aufgeführten experimentelle Daten wurden überwiegend bei Umgebungsdruck ermittelt.

3.4.1 Binäre Stoffsysteme

In Abschnitt 2.1.3 wurde erläutert, dass zur Bestimmung des Flüssig-flüssig Gleichgewichts eines binären Gemischs bei konstanter Temperatur, der konzentrationsabhängige Verlauf der molaren freien Mischungsenthalpie Δg^{mix} untersucht werden kann. In Abbildung 16a ist die Vorgehensweise des Tangentenkriteriums am Beispiel des Flüssig-flüssig Gleichgewichts der binären Mischung Nitromethan und 1-Hexanol bei einer Temperatur von 25 °C dargestellt. Durch Anlegen einer Doppeltangente an den nichtlinearen Verlauf der molaren freien Mischungsenthalpie Δg^{mix} , die das Minimum der betrachteten Größe in diesem Konzentrationsbereich darstellt, können die Zusammensetzungen der beiden im Gleichgewicht stehenden Phasen x'_N und x''_N identifiziert werden (siehe Abschnitt 2.1.3).

In Abbildung 16b ist im Vergleich zum Tangentenkriterium das Vorgehen der Umhüllendenmethode dargestellt, bei der die Zusammensetzungen der beiden Phasen des Flüssig-flüssig Gleichgewichts in diskretisierter Form ermittelt werden. Hierzu wird die molare freie Mischungsenthalpie Δg^{mix} an einzelnen Stützstellen (Diskretisierungspunkte) berechnet und die dazugehörige konvexe Umhüllende bestimmt. Werden die einzelnen linearen Segmente der konvexen Umhüllenden untersucht, zeigt sich, dass diese in den stabilen Konzentrationsberei-

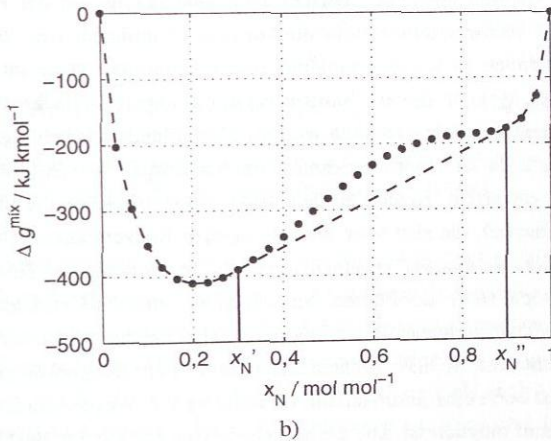
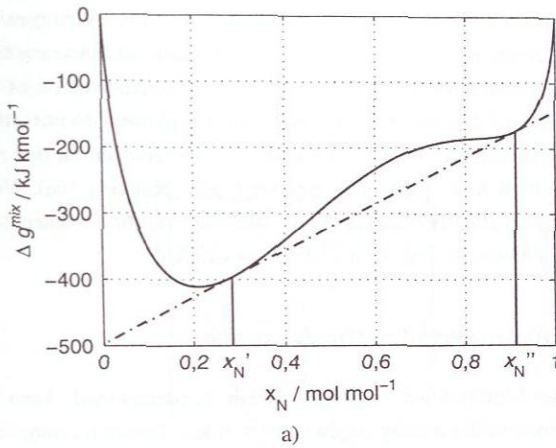


Abbildung 16: Bestimmung des Flüssig-flüssig Gleichgewichts am Beispiel der binären Mischung Nitromethan (N) und 1-Hexanol (H) bei 25 °C: a) Doppeltangente (---) an den kontinuierlichen Verlauf der molaren freien Mischungsenthalpie Δg^{mix} (—), b) Diskreter Verlauf der molaren freien Mischungsenthalpie Δg^{mix} (●) und seine konvexe Umhüllende (---) (Berechnungen mit dem UNIQUAC-Modell, Modellparameter siehe Tabelle 44 in Anhang A.2.3).

chen, immer benachbarte Diskretisierungspunkte miteinander verbinden. Über den instabilen und metastabilen Konzentrationsbereich dagegen erstreckt sich ein Segment, das zwei nicht benachbarte Diskretisierungspunkte miteinander verbindet und die Doppeltangente in diskretisierter Form repräsentiert. Folglich entsprechen die Zusammensetzungen der beiden beteiligten Diskretisierungspunkte dieses linearen Segments den Zusammensetzungen der beiden Phasen des Flüssig-flüssig Gleichgewichts x'_N und x''_N in diskretisierter Form. Zur Bestimmung der Zusammensetzungen der beiden Phasen wurde in Abbildung 16b nur eine geringe Anzahl an Diskretisierungspunkten verwendet, weshalb sich Differenzen zu den mit dem Tangentenkriterium ermittelten Konzentrationen ergeben (vgl. Abbildung 16a). Wird allerdings die Anzahl der Stützstellen zur Berechnung der Umhüllenden erhöht, können die Zusammensetzungen der beiden Phasen beliebig genau bestimmt werden.

3.4.2 Ternäre und quaternäre Stoffsysteme

Die oben für binäre Stoffsysteme vorgestellte Umhüllendenmethode kann bei ternären und quaternären Systemen völlig analog angewendet werden. Dadurch ermöglicht diese Methode eine vollständige Stabilitätsanalyse des betrachteten Stoffsystems und identifiziert eindeutig die global stabilen Gleichgewichtszustände unabhängig von der Anzahl koexistierender Phasen. Bei Ternärsystemen stellt die konvexe Umhüllende des diskretisierten Verlaufs der molaren freien Mischungsenthalpie eine gekrümmte Fläche im dreidimensionalen Raum ($\Delta g^{\text{mix}}(x_1, x_2)$) dar, die abschnittsweise durch lineare Dreieckssegmente repräsentiert wird. Bei quaternären Stoffsystemen wird die Umhüllende folglich segmentweise durch Tetraeder modelliert, da sie einem dreidimensionalen Körper im vierdimensionalen Raum ($\Delta g^{\text{mix}}(x_1, x_2, x_3)$) entspricht. Analog zu den Binärsystemen können die linearen Segmente (Dreiecke und Tetraeder), die sich über die heterogenen Konzentrationsgebiete aufspannen, eindeutig identifiziert werden und erlauben somit die Bestimmung der Zusammensetzungen aller im Gleichgewicht stehender Phasen. Im Folgenden wird die Umhüllendenmethode zur Bestimmung segmentweise linearisierter Flüssig-flüssig Gleichgewichte und flüssiger Mehrphasengleichgewichte von Mehrkomponentenmischungen am Beispiel ternärer Stoffsysteme erläutert, da hierfür noch eine anschauliche Erläuterung der Vorgehensweise im dreidimensionalen Δg^{mix} -Raum möglich ist. Die entwickelten Algorithmen zur Bestimmung der konvexen Umhüllenden der Δg^{mix} -Verläufe sind jedoch allgemein gehalten und können auch zur Bestimmung von Flüssig-flüssig Gleichgewichten und flüssigen Mehrphasengleichgewichten quaternärer Mischungen eingesetzt werden. Eine ausführliche Beschreibung zur Softwareimplementierung der Umhüllendenmethode findet sich im Abschnitt B.2.1 im Anhang.

Methode

Bei ternären und quaternären Stoffsystemen wird analog zu den Binärsystemen die molare freie Mischungsenthalpie Δg^{mix} an einzelnen Stützstellen (Diskretisierungspunkten) berechnet und die konvexe Umhüllende dieser Punktmenge bestimmt. In Abbildung 17 ist der diskrete konzentrationsabhängige Verlauf der molaren freien Mischungsenthalpie Δg^{mix} des ternären Stoffgemisches Wasser (W), 1-Butanol (BuOH) und Ethylacetat (EAc) bei 20 °C dargestellt.

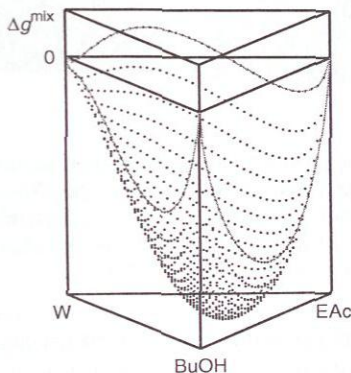


Abbildung 17: Molare freie Mischungsenthalpie Δg^{mix} im Ternärsystem Wasser (W), 1-Butanol (BuOH) und Ethylacetat (EAc) bei 20 °C (Berechnung der einzelnen Stützstellen mit dem UNIQUAC-Modell, Modellparameter siehe Tabelle 44 in Anhang A.2.3), Konzentrationen in mol/mol.

Zum besseren Verständnis sind die Punkte, die den Verlauf in den jeweiligen Binärsystemen repräsentieren, durch Linien hervorgehoben. Im Binärsystem 1-Butanol – Ethylacetat ist der Verlauf der molaren freien Mischungsenthalpie Δg^{mix} stets nach unten konvex und es existiert nur eine stabile flüssige Phase. Der Verlauf der molaren freien Mischungsenthalpie Δg^{mix} in den Binärsystemen mit Wasser weist dagegen sowohl konvexe als auch konkave Kurvenbereiche auf, die jedoch in Abbildung 17 teilweise schwer zu erkennen sind. In diesen Binärsystemen treten jeweils Flüssig-flüssig Gleichgewichte auf, die sich in den ternären Konzentrationsraum erstrecken. Im ternären Stoffsystem bildet sich eine Bandmischungslücke aus, die gemäß der im Anhang B.2.2 in Abbildung 67 dargestellten Klassifikation des Phasenverhaltens dem Typ d zugeordnet werden kann.

Abbildung 18a zeigt die Umhüllende des diskreten Δg^{mix} -Verlaufs sowie die Projektion der resultierenden Dreieckssegmente in den Konzentrationsraum. Im Vergleich zu binären Systemen ist die Identifikation der linearen Segmente (Dreiecke), die sich über homogene bzw. heterogene Konzentrationsbereiche aufspannen, deutlich aufwendiger. Allerdings lässt sich

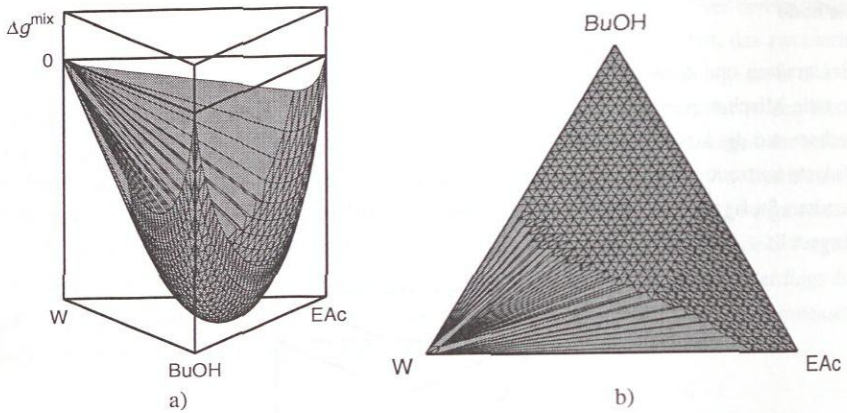


Abbildung 18: Konvexe Umhüllende des diskretisierten Verlaufes der molaren freien Mischungsenthalpie Δg^{mix} im Ternärsystem Wasser (W), 1-Butanol (BuOH) und Ethylacetat (EAc) bei 20 °C: a) Darstellung im dreidimensionalen Δg^{mix} -Raum, b) Projektionen der konvexen Umhüllenden in den Konzentrationsraum, Konzentrationen in mol/mol.

diese Klassifizierung der Dreieckssegmente durch geeignete geometrische und thermodynamische Kriterien, auf die bei der Implementierung im Anhang B.2.1 näher eingegangen wird, ebenfalls formalisieren. Aus Abbildung 18b geht hervor, dass eine Vielzahl kleiner Dreiecke existiert, die benachbarte Punkte miteinander verbinden. Diese Dreiecke erstrecken sich – analog zu den Liniensegmenten, die benachbarte Punkte bei Binärsystemen miteinander verbinden (vgl. Abschnitt 3.4.1) – über den homogenen Konzentrationsbereich. Außerdem sind auch größere unregelmäßige Dreieckssegmente erkennbar, die jeweils eine kurze Seitenkante und zwei längere Seitenkanten besitzen. Da die längeren Seitenkanten dieser Dreiecke keine benachbarten Punkte miteinander verbinden, spannen sie sich über einen größeren Konzentrationsbereich auf, der dem Flüssig-flüssig Gleichgewicht des ternären Stoffsystems Wasser (W), 1-Butanol (BuOH) und Ethylacetat (EAc) bei 20 °C und 1 bar in diskretisierter Form entspricht.

In Abbildung 19 sind alle Dreieckssegmente, die sich über den heterogenen Konzentrationsraum erstrecken, sowohl im dreidimensionalen Δg^{mix} -Raum als auch in ihrer Projektion in den Konzentrationsraum des ternären Stoffsystems dargestellt. Die Binodalkurven der beiden Phasen setzen sich im gezeigten Beispiel aus den einzelnen Liniensegmenten zusammen, die in der Projektion in den Konzentrationsraum (Abbildung 19b) den kurzen Seitenkanten der Dreiecke, die sich über das Phasenzersfallsgebiet aufspannen, entsprechen. Folglich stellen die langen Kanten der gezeigten Dreiecke diskretisierte Konoden des Flüssig-flüssig Gleichgewichts dar. Das in Abbildung 19b grob wiedergegebene Phasenzersfallsgebiet kann beliebig

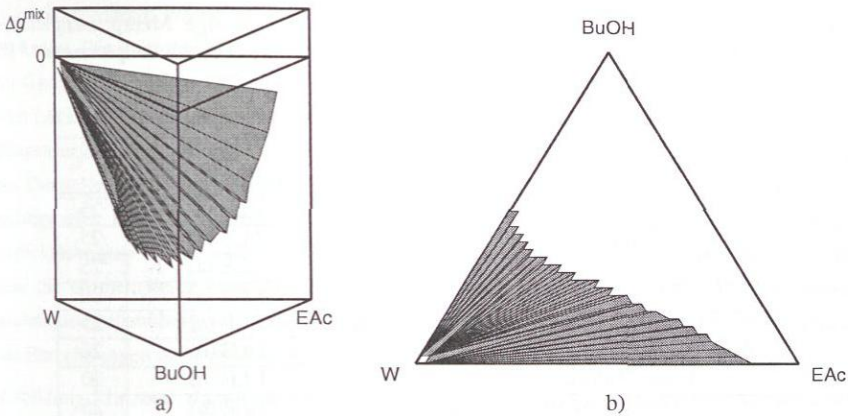


Abbildung 19: Bestimmung des segmentweise linearisierten Flüssig-flüssig Gleichgewichts im Ternärsystem Wasser (W), 1-Butanol (BuOH) und Ethylacetat (EAc) bei 20 °C: a) Darstellung im dreidimensionalen Δg^{mix} -Raum, b) Projektion in den Konzentrationsraum, Konzentrationen in mol/mol.

genau bestimmt werden, wenn der Diskretisierungsgrad des Verlaufs der molaren freien Mischungsenthalpie Δg^{mix} erhöht wird (siehe Abbildung 72 in Anhang B.2.2).

Validierung

Die Validierung der entwickelten Umhüllendenmethode zur Bestimmung segmentweise linearisierter flüssiger Mehrphasengleichgewichte erfolgte mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Softwarewerkzeug. Hierzu wurden elf ternäre und drei quaternäre Beispielsysteme ausgewählt, die eine unterschiedliche Anzahl an koexistierenden flüssigen Phasen aufweisen. Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die untersuchten Flüssig-flüssig Gleichgewichte bzw. flüssigen Mehrphasengleichgewichte ternärer und quaternärer Stoffsysteme. Um die allgemeine Anwendbarkeit der Umhüllendenmethode zu verdeutlichen, wurden möglichst viele verschiedene Typen flüssiger Mehrphasengleichgewichte untersucht, die in Abbildung 67 im Anhang B.2.2 in Anlehnung an Sørensen und Arlt [115] sowie Urdaneta [132] dargestellt sind.

Die Berechnung der segmentweise linearisierten Flüssig-flüssig Gleichgewichte und flüssigen Mehrphasengleichgewichte wurde mit der Umhüllendenmethode bei den in Tabelle 7 angegebenen Temperaturen durchgeführt. Dabei wurde die äquidistante Diskretisierung so gewählt, dass die jeweiligen binären Kanten des Konzentrationsraums der ternären Stoffsysteme 151 Stützstellen besitzen. Bei diesem Diskretisierungsgrad hat sich gezeigt, dass in akzeptablen Rechenzeiten sehr gute Ergebnisse erreicht werden. Da die Rechenzeiten bei den

Tabelle 7: Untersuchte Flüssig-flüssig Gleichgewichte und flüssige Mehrphasengleichgewichte ternärer und quaternärer Stoffsysteme (UNIQUAC-Modellparameter: * [5], † [115] und ‡ [45]).

Nr.	Stoffsystem	Typ (nach Abb. 67)	t / °C
1	Wasser, Ethanol, Benzol*	LLE (a)	25
2	Ethanol, Cyclohexan, Wasser*	LLE (a)	25
3	Benzol, Pyridin, Wasser*	LLE (a)	25
4	Toluol, Aceton, Wasser*	LLE (a)	20
5	Wasser, Ethylenglycol, Methylacetat*	LLE (a)	25
6	Ethylacetat, 1-Butanol, Wasser*	LLE (d)	20
7	Wasser, Ethylenglycol, Ethylformiat*	LLE (d)	30
8	Furfural, 2-Methylpropanol, Wasser*	LLE (e)	25
9	Phenol, Aceton, Wasser†	LLE (h)	56,5
10	1-Nonanol, Nitromethan, Wasser*	LLLE und LLE (f)	45,1
11	Wasser, Nitromethan, 1-Hexanol†	LLLE und LLE (f)	21
12	1-Butanol, Essigsäure, 1-Butylacetat, Wasser‡	LLE	20
13	n-Heptan, Benzol, Wasser, Essigsäurenitril*	LLLE und LLE	20
14	Tetrachlormethan, Wasser, Essigsäure, Benzol*	LLE	25

quaternären Stoffsystemen deutlich höher sind, wurden die binären Kanten der quaternären Stoffsysteme nur mit 51 Stützstellen aufgelöst, was ebenfalls zu guten Ergebnissen führt. Zur Modellierung der Flüssig-flüssig und Flüssig-flüssig-flüssig Gleichgewichte aller untersuchten Systeme wurde das UNIQUAC-Modell verwendet, da die experimentellen Daten [8] der genannten Testsysteme mit den in den Tabellen 43 bis 45 im Anhang A.2.3 aufgeführten Modellparametern gut wiedergegeben werden.

Die Ergebnisse wurden zur Validierung bei den angegebenen Temperaturen mit rigorosen Dekantersimulationen verglichen, bei denen der gleiche Parametersatz verwendet wurde. Da bei quaternären Stoffsystemen der Vergleich der Ergebnisse in der dreidimensionalen Darstellung sehr unübersichtlich ist, wird auf die entsprechende Visualisierung verzichtet. Stellvertretend für alle Ergebnisse werden in diesem Abschnitt nur die Ergebnisse zweier ternärer Stoffsysteme (Wasser – Ethanol – Benzol und 1-Hexanol – Wasser – Nitromethan) und des quaternären Stoffsystems n-Heptan – Benzol – Wasser – Essigsäurenitril vorgestellt und diskutiert. Die Ergebnisse aller anderen in Tabelle 7 aufgeführten Stoffsysteme sind im Anhang B.2.2 zusammengestellt.

In Abbildung 20a ist das segmentweise linearisierte Flüssig-flüssig Gleichgewicht des ter-

nären Stoffsystems Wasser – Ethanol – Benzol bei 25 °C dargestellt (151 Stützstellen pro Binärkante). Die wasserreiche schwere Phase steht dabei mit einer benzolreichen leichten Phase im Gleichgewicht. Die linearisierte Binodalkurve weist in der Nähe des kritischen Punktes eine Lücke auf, da das entsprechende lineare Modell nicht zur eindeutigen Modellierung des Phasenzufalles verwendet werden kann (siehe Abbildung 64 im Anhang B.2.1) und somit bei der Darstellung des segmentweise linearisierten Flüssig-flüssig Gleichgewichts nicht berücksichtigt wird. Die diskretisierten Konoden der Mischungslücke, die heterogenen Kanten aller berücksichtigten linearen Untermodelle, sind ebenfalls klar zu erkennen. In Abbildung 20b sind die segmentweise linearisierten Binodalkurven Ergebnissen aus rigorosen Dekantersimulationen gegenübergestellt. Es zeigt sich die zu erwartende sehr gute Übereinstimmung, da die Berechnungen auf derselben Stoffdatenmodellierung beruhen.

Abbildung 21a zeigt, dass auch komplexe flüssige Mehrphasengleichgewichte mit zwei und drei koexistierenden Phasen, die z.B. eine Mischung aus 1-Hexanol, Wasser und Nitromethan bei 21 °C aufweist, mit der Umhüllendenmethode sicher bestimmt werden (151 Stützstellen pro Binärkante). Der Konzentrationsbereich des Flüssig-flüssig-flüssig Gleichgewichts, bei dem eine schwere wässrige Phase mit einer nitromethanreichen mittleren und einer leichten 1-hexanolreichen Phase im Gleichgewicht steht, wird in Abbildung 21a durch das grau unterlegte Dreieck hervorgehoben. Die diskretisierten Binodalkurven und Konoden der drei an das Dreiphasengebiet angrenzenden Flüssig-flüssig Gleichgewichte, bei denen die schwere wässrige Phase einmal mit der leichteren nitromethanreichen Phase und einmal mit der leichten 1-hexanolreichen Phase im Gleichgewicht steht sowie die nitromethanreiche Phase mit der leichten 1-hexanolreichen Phase im Gleichgewicht steht, sind ebenfalls in Abbildung 21a dargestellt. In Abbildung 21b zeigt sich wiederum die sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten segmentweise linearisierten Binodalkurven der drei Flüssig-flüssig Gleichgewichte und den Werten aus rigorosen Dekantersimulationen. Während das Stoffsystem Wasser – Nitromethan – 1-Hexanol bei 21 °C ein sehr großes Dreiphasengebiet besitzt, wird dieses Gebiet mit zunehmender Temperatur kleiner bis es zwischen einer Temperatur von 46,45 und 46,46 °C verschwindet [140]. Gärtner [49] zeigte, dass die Umhüllendenmethode das Verschwinden des Dreiphasengebietes bereits bei der gewählten Auflösung von 151 Stützstellen pro Binärkante auf 0,1 K genau wiedergibt und somit für eine Modellierung von Dekantern beim konzeptionellen Verfahrenentwurf ausreicht.

Quaternäre Flüssig-flüssig Gleichgewichte und flüssige Mehrphasengleichgewichte können im dreidimensionalen Konzentrationsraum (Tetraeder) dargestellt werden. Das entwickelte Softwarewerkzeug bietet dem Benutzer die Möglichkeit, den Konzentrationstetraeder beliebig zu rotieren und die Darstellung zu vergrößern, wodurch ein Eindruck von der Geometrie der Binodalkurven bzw. -flächen gewonnen werden kann. Um einen Eindruck von den Visualisierungsmöglichkeiten zu bekommen, ist in Abbildung 22 das linearisierte flüssige Mehrphasengleichgewicht des quaternären Stoffsystems n-Heptan – Benzol – Wasser – Essigsäurenitril

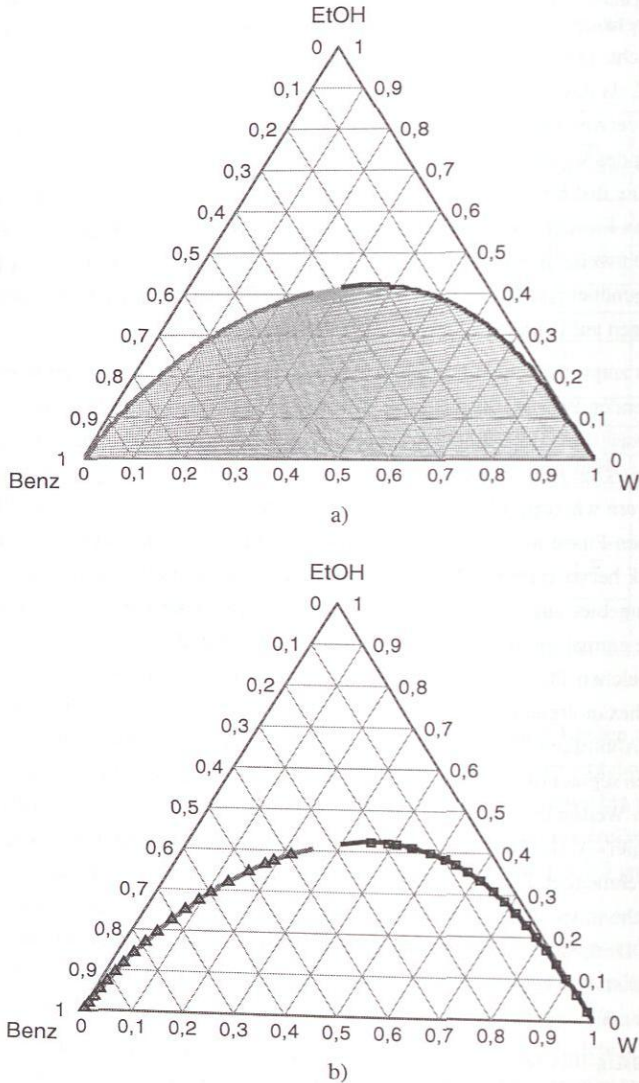


Abbildung 20: Segmentweise linearisiertes Flüssig-flüssig Gleichgewicht im ternären Stoffsystem Wasser (W) – Ethanol (EtOH) – Benzol (Benz) bei 25 °C (Berechnung mit dem UNIQUAC-Modell, Modellparameter siehe Tabelle 43 in Anhang A.2.3): a) Segmentweise linearisiertes Flüssig-flüssig Gleichgewicht, b) Vergleich mit Werten aus rigorosen Dekantersimulationen (\square schwere Phase, Δ leichte Phase, Linien: Linearisiertes Modell), Konzentrationen in mol/mol.

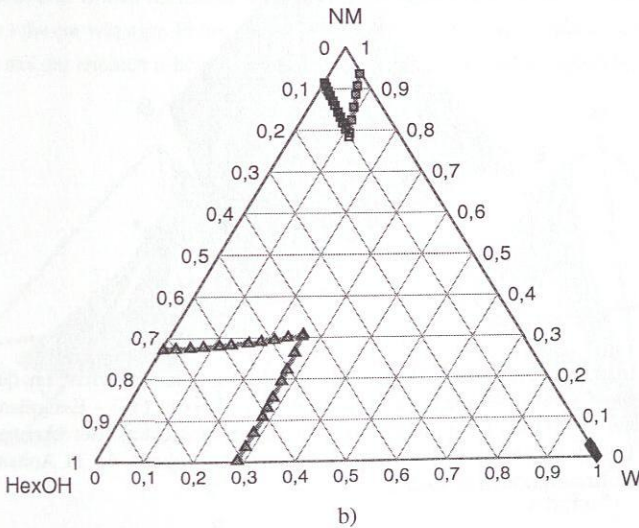
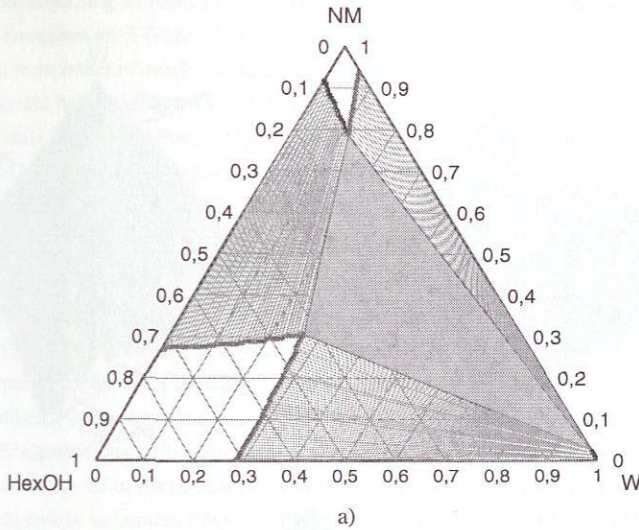


Abbildung 21: Phasenverhalten des ternären Stoffsystem Wasser (W) – Nitromethan (NM) – 1-Hexanol (HexOH) bei 21°C (Berechnung mit dem UNIQUAC-Modell, Modellparameter siehe Tabelle 44 in Anhang A.2.3): a) Segmentweise linearisiertes Phasenverhalten (grau unterlegtes Dreieck: Dreiphasengebiet), b) Segmentweise linearisierte Binodalkurven im Vergleich mit Werten aus rigorosen Dekantersimulationen (◊ schwere Phase, ◻ mittlere Phase, Δ leichte Phase, Linien: Linearisiertes Modell), Konzentrationen in mol/mol.

bei 20 °C in drei verschiedenen Ansichten dargestellt.

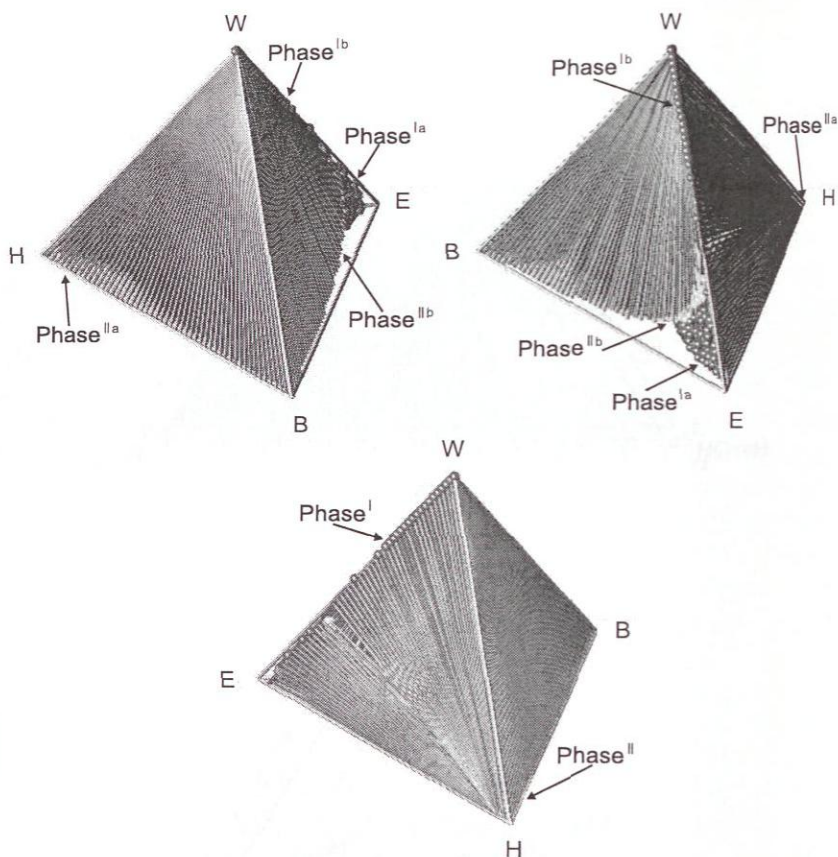


Abbildung 22: Segmentweise linearisiertes Flüssig-flüssig Gleichgewicht im quaternären Stoffsystem n-Heptan (H) – Benzol (B) – Wasser (W) – Essigsäurenitril (E) bei 20°C und 1 bar in drei verschiedenen Ansichten (Berechnung mit dem UNIQUAC-Modell, Modellparameter siehe Tabelle 45 in Anhang A.2.3), Konzentrationen in mol/mol.

Das Stoffsystem besitzt in drei ternären Untersystemen (Benzol – Wasser – Essigsäurenitril, n-Heptan – Wasser – Essigsäurenitril und Benzol– n-Heptan – Essigsäurenitril) ein Flüssig-flüssig Gleichgewicht und weist im ternären Untersystem n-Heptan – Benzol – Wasser eine fast vollständige Entmischung in die reinen Komponenten auf. Das quaternäre Stoffsystem besitzt ein Dreiphasengebiet, welches von Flüssig-flüssig Gleichgewichten umgeben wird und

deshalb in Abbildung 22 nicht sichtbar ist. Die schwere Phase besitzt höhere Anteile an Wasser und Essigsäurenitril (Phase ' in Abbildung 22) und die leichte Phase (Phase " in Abbildung 22) weist höhere Anteile an Benzol und n-Heptan auf. Aufgrund des Dreiphasengleichgewichtes tritt bei den umgebenden Flüssig-flüssig Gleichgewichten die essigsäurenitrilreiche Phase einmal als schwere Phase (Phase_a') auf, wenn sie mit der leichten n-heptanreichen Phase (Phase_a"') Phase im Gleichgewicht steht, und einmal als leichte Phase (Phase_b"'), wenn sie mit der schweren wässrigen Phase (Phase_b'') im Gleichgewicht steht.

Um das Dreiphasengebiet zu visualisieren, müssen die umgebenden Zweiphasengebiete ausgeblendet werden. In Abbildung 23 ist das segmentweise linearisierte Flüssig-flüssig-flüssig Gleichgewicht des quaternären Stoffsystems n-Heptan – Benzol – Wasser – Essigsäurenitril bei 20 °C in zwei verschiedenen Ansichten dargestellt. Während in ternären Stoffsystemen das Dreiphasengebiet einer zweidimensionalen Fläche (Dreieck) entspricht und die einzelnen Phasen durch Punkte repräsentiert werden (siehe Abbildung 21), stellt das Dreiphasengebiet im Konzentrationsraum quaternärer Stoffgemische einen dreidimensionalen Körper dar, der in Abbildung 23 in Form eines Gitters skizziert wird. Dementsprechend werden die drei im Gleichgewicht stehenden flüssigen Phasen bei quaternären Stoffsystemen durch teilweise stark gekrümmte Linien im Raum repräsentiert (siehe Abbildung 23). In diesem Stoffsystem steht die schwere wässrige Phase (Phase') mit einer leichteren essigsäurenitrilreichen Phase (Phase'') und der leichten n-heptanreichen Phase (Phase''') im Gleichgewicht.

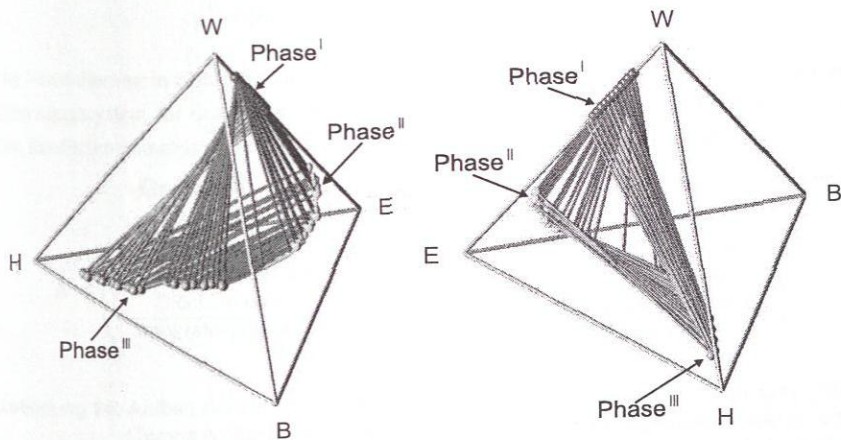


Abbildung 23: Segmentweise linearisiertes Flüssig-flüssig-flüssig Gleichgewicht im quaternären Stoffsystem n-Heptan (H) – Benzol (B) – Wasser (W) – Essigsäurenitril (E) bei 20°C in zwei verschiedenen Ansichten (Berechnung mit dem UNIQUAC-Modell, Modellparameter siehe Tabelle 45 in Anhang A.2.3), Konzentrationen in mol/mol.

Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Flüssig-flüssig Gleichgewichte und flüssigen Mehrphasengleichgewichte ternärer Stoffsysteme stimmen mit den Ergebnissen rigoroser Dekantersimulationen sehr gut überein (siehe Abbildungen 68 bis 76 in Anhang B.2.2). In den Abbildungen 77 und 78 im Anhang B.2.2 sind die segmentweise linearisierten Flüssig-flüssig Gleichgewichte der beiden weiteren quaternären Beispielsysteme aus Tabelle 7 dargestellt. Die umfangreichen Untersuchungen an ternären und quaternären Beispielsystemen (vgl. Tabelle 7) zeigen, dass die unterschiedlichen Geometrien und Phasenzahlen der jeweiligen Phasenerfallsgebiete mit der geometrischen Umhüllendenmethode zuverlässig in diskretisierter Form bestimmt werden können. Dabei werden mit der Umhüllendenmethode auch Phasengleichgewichte, die ausschließlich im Konzentrationsraum des betrachteten Stoffgemisches und nicht in den beteiligten Untersystemen auftreten, ebenfalls sicher identifiziert (siehe Abbildung 75).

4 Apparatemodellierung

4.1 Lineare Apparatemodelle

In Abschnitt 2.3.3 wurde am Beispiel der Destillationskolonne erläutert, dass für den konzeptionellen Verfahrensentwurf eine vereinfachte Betrachtung eines Apparates auf der Basis thermodynamischer Grenzfälle und Mengenbilanzen möglich ist. Die Apparatemodellierung erfolgt in der vorliegenden Arbeit über ein Modell vom Typ

$$\underbrace{\mathbf{A}}_{J \cdot N_C \times J \cdot N_C} \cdot \underbrace{\dot{\mathbf{n}}}_{J \cdot N_C \times 1} = \underbrace{\mathbf{b}}_{J \cdot N_C \times 1} \quad (38)$$

Hierin ist $\dot{\mathbf{n}}$ der Vektor der Komponentenmolenströme \dot{n}_i^j aller ein- bzw. austretenden J Ströme des betrachteten Apparates (K Ströme am Eintritt, $J - K$ Ströme am Austritt):

$$\dot{\mathbf{n}}^T = (\dot{n}_1^1, \dot{n}_2^1, \dots, \dot{n}_{N_C}^1, \dots, \dot{n}_1^J, \dot{n}_2^J, \dots, \dot{n}_{N_C}^J) \quad (39)$$

Die Formulierung in Komponentenmolenströmen \dot{n}_i^j ist zweckmäßig, da sich so ein lineares Gleichungssystem für den betrachteten Apparat (lineares Apparatemodell) aufstellen lässt. Die Koeffizientenmatrix \mathbf{A} besteht allgemein aus drei Bereichen (siehe Abbildung 24).

Gruppe A	Gruppe B
$\mathbf{A} = \left(\begin{array}{c} \text{Zulaufströme} \\ \text{Mengenbilanzen und} \\ \text{Stöchiometrie} \\ \text{Apparatevorgaben} \end{array} \right)$	$\mathbf{A} = \left(\begin{array}{c} \text{Zulaufströme} \\ \text{Mengenbilanzen und} \\ \text{Stöchiometrie} \\ \text{Thermodynamische} \\ \text{Limitierungen} \end{array} \right)$

Abbildung 24: Aufbau der Koeffizientenmatrix \mathbf{A} eines Apparatemodells (Gleichung (38)): Gruppe A: Apparate durch Vorgaben spezifiziert (Komponenten-Splitter, Umsatzreaktoren und Stromteiler). Gruppe B: Apparate mit thermodynamischen Limitierungen (Destillationskolonnen, Reaktoren und Dekanter).

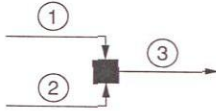
In den ersten Zeilen werden Zwangsbedingungen berücksichtigt, die sich aus der Vorgabe der K Zulaufströme ergeben. Diese haben die Form

$$\dot{n}_i^j = b_i^j \quad \text{für } i = 1, \dots, N_C \quad \text{und } j = 1, \dots, J - K, \quad (40)$$

wobei die Vorgaben über die Koeffizienten b_i^j des Vektors \underline{b} erfolgen. Folglich enthält jede dieser Zeilen der Koeffizientenmatrix \mathbf{A} genau eine Eins und ansonsten Nullen. Die folgenden Zeilen beschreiben die Mengenbilanzen der einzelnen Komponenten. Wenn keine chemische Umsetzung stattfindet, kann für einen Apparat mit J Strömen die Komponentenmengenbilanz der Komponente i durch folgende allgemeine lineare Gleichung (vgl. Gleichung (36)) repräsentiert werden:

$$\sum_{j=1}^J a_i^j \cdot \dot{n}_i^j = 0 \quad \text{für } i = 1, \dots, N_C. \quad (41)$$

Die Koeffizienten a_i^j der Komponentenmolenströme besitzen dabei für eingehende Ströme den Wert 1 und für ausgehende Ströme den Wert -1. Die entsprechenden Elemente b_i^j des Vektors \underline{b} werden jeweils zu Null gesetzt (vgl. Gleichung (41)). Gleichung (41) kann auch auf Reaktoren erweitert werden, wenn die stöchiometrischen Zwangsbedingungen eines Reaktionssystems über die Reaktionslaufzahlen ξ_R berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 4.4). Abbildung 25 zeigt als Beispiel das lineare Apparatmodell eines Mischers für zwei binäre Ströme mit Vorgabe der Komponentenmolenströme am Eintritt.



$$\begin{array}{l} \text{Zulaufströme} \\ \text{Mengenbilanzen} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \left(\begin{array}{cccccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ \hline 1 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & -1 \end{array} \right) \cdot \underbrace{\left(\begin{array}{c} \dot{n}_A^1 \\ \dot{n}_B^1 \\ \dot{n}_A^2 \\ \dot{n}_B^2 \\ \dot{n}_A^3 \\ \dot{n}_B^3 \end{array} \right)}_{\underline{n}} = \underbrace{\left(\begin{array}{c} b_A^1 \\ b_B^1 \\ b_A^2 \\ b_B^2 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right)}_{\underline{b}} \end{array} \right.$$

Abbildung 25: Lineares Apparatmodell eines Mischers für zwei binäre Ströme mit Vorgabe der Werte am Eintritt.

Selbstverständlich ist für die Bestimmung des Austrittstromes eine kompaktere Formulierung der linearen Gleichungen möglich, allerdings hat die in Abbildung 25 dargestellte Form ihre Vorzüge und ist auf alle in der vorliegenden Arbeit interessierenden Fälle anwendbar. Im Allgemeinen sind jedoch die Apparate von Reaktions-Destillations-Prozessen (Reaktoren, Destillationskolonnen, Dekanter, Komponenten-Splitter und Stromteiler) nicht allein durch die Vorgabe der Zulaufströme und der Mengenbilanzen vollständig spezifiziert. In diesen Fällen enthält die Koeffizientenmatrix \mathbf{A} unterhalb der Mengenbilanzen weitere apparatespezifische

sche Gleichungen (vgl. Abbildung 24), die entweder aus Apparatevorgaben abgeleitet werden können oder durch die thermodynamischen Limitierungen der Apparate vorgegeben werden. Deshalb werden in der vorliegenden Arbeit bezüglich des Aufbaus der Koeffizientenmatrix **A** zwei Gruppen von Apparaten unterschieden (siehe Abbildung 24).

Bei Komponenten-Splittlern, Stromteilern und Umsatzreaktoren (Gruppe A) gehen die apparatespezifischen Gleichungen aus weiteren bekannten Komponentenmengenbilanzen (Komponenten-Splitter), vorgegebenen Aufteilungsverhältnissen (Stromteiler) oder relativen Umsätzen abreagierender Komponenten (Umsatzreaktoren) hervor. Werden diese Zusammenhänge wiederum in Komponentenmolenströmen \dot{n}_i^j ausgedrückt, ergeben sich daraus weitere lineare Gleichungen, wie in den Abschnitten 4.2 und 4.4.1 ausführlicher erläutert wird. Durch diese zusätzlichen Gleichungen ist das lineare Gleichungssystem (Gleichung (38)) für die Apparate der Gruppe A vollständig bestimmt.

Bei Destillationskolonnen, Gleichgewichtsreaktoren und Dekantern (Gruppe B) ergeben sich die apparatespezifischen Gleichungen aus den jeweiligen thermodynamischen Limitierungen, die die erreichbaren Produktkonzentrationen festlegen. Aufgrund der segmentweisen Linearisierung der relevanten Stoffeigenschaften (siehe Kapitel 3), können die erreichbaren Produktkonzentrationen abschnittsweise durch lineare Gleichungen und Ungleichungen (siehe Abschnitt 3.1 Gleichungen (36) und (37)) repräsentiert werden [37]. Somit können auf Basis segmentweise linearisierter Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte, chemischer Gleichgewichte, Flüssig-flüssig Gleichgewichte und flüssiger Mehrphasengleichgewichte die ursprünglich nichtlinearen Modelle der Destillationskolonnen, Gleichgewichtsreaktoren und Dekanter durch einen Satz linearer Modelle (Gleichung (38)) repräsentiert werden (siehe Abschnitte 4.3, 4.4.2, und 4.5). Die Anzahl der erhaltenen linearen Apparatemodelle korreliert dabei direkt mit dem bei der segmentweisen Linearisierung der Stoffeigenschaften verwendeten Diskretisierungsgrad, da sich hieraus zahlreiche Varianten der Untermatrix „Thermodynamische Limitierungen“ ergeben. Werden alle linearen Modelle für die Untersuchung der jeweiligen Apparate in Betracht gezogen, kann der gesamte Betriebsbereich eines Apparates untersucht werden. Da hierbei nur lineare Gleichungssysteme gelöst werden müssen, werden immer alle existierenden Lösungen gefunden, wobei der Rechenaufwand direkt mit der Zahl der linearen Apparatemodelle skaliert.

Für jede Lösung muss allerdings überprüft werden, ob die entsprechenden linearen Ungleichungen der thermodynamischen Limitierungen ebenfalls eingehalten werden. Hierzu ist es zweckmäßig, die linearen Ungleichungen eines linearen Apparatemodells analog zu den linearen Gleichungen in der Matrix **C** zusammenzufassen. Dadurch kann mit der Bedingung

$$\underbrace{\mathbf{C}}_{N_{UGI} \times J \cdot N_C} \cdot \underbrace{\dot{\mathbf{n}}}_{J \cdot N_C \times 1} \leq 0 \quad (42)$$

überprüft werden, ob die ermittelte Lösung des Vektors der $J \cdot N_C$ Komponentenmolenströme $\underline{\dot{n}}$ thermodynamisch sinnvoll ist.

Allerdings ist zu beachten, dass aus der segmentweisen Linearisierung der Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte, chemischen Gleichgewichte, Flüssig-flüssig Gleichgewichte und flüssigen Mehrphasengleichgewichte die entsprechenden Diagramme in Molanteilen resultieren. Deshalb sind die linearen Gleichungen und Ungleichungen zur Beschreibung der möglichen Produktausträge der jeweiligen Apparate nicht in Komponentenmolenströmen \dot{n}_i^P sondern in Molanteilen x_i^P formuliert:

$$\sum_{i=1}^{N_C} a_i^P \cdot x_i^P = 0 \quad (43)$$

Wegen

$$\dot{n}^P \cdot \sum_{i=1}^{N_C} a_i^P \cdot x_i^P = \sum_{i=1}^{N_C} a_i^P \cdot \dot{n}^P \cdot x_i^P = \sum_{i=1}^{N_C} a_i^P \cdot \dot{n}_i^P = 0 \quad (44)$$

sind jedoch die Koeffizienten a_i^P in den Gleichungen (43) und (44) dieselben, wobei diese im Gegensatz zu den Koeffizienten der Mengenbilanzen (vgl. Gleichung (44)) beliebige Werte annehmen können.

Analog zu den linearen Gleichungen sind die Koeffizienten c_i^j in den linearen Ungleichungen der Molanteile

$$\sum_{i=1}^{N_C} c_i^P \cdot x_i^P \leq 0 \quad (45)$$

und der Komponentenmolenströme

$$\dot{n}^P \cdot \sum_{i=1}^{N_C} c_i^P \cdot x_i^P = \sum_{i=1}^{N_C} c_i^P \cdot \dot{n}^P \cdot x_i^P = \sum_{i=1}^{N_C} c_i^P \cdot \dot{n}_i^P \leq 0 \quad (46)$$

dieselben. Somit können die Koeffizienten der linearen Gleichungen und Ungleichungen zur Beschreibung der thermodynamischen Limitierungen in Molanteilen x_i^P direkt in die Matrizen **A** und **C** zur Beschreibung übernommen werden, um die erreichbaren Produktkomponentenmolenströme \dot{n}_i^P zu beschreiben.

4.2 Mischer, Komponenten-Splitter und Stromteiler

In einem Mischer werden J zulaufende Ströme $\dot{n}^{Z,1}$ bis $\dot{n}^{Z,J}$ zu einem Gesamtstrom \dot{n}^P gemischt (siehe Abbildung 26). Sind die Mengen und Zusammensetzungen aller J Zulaufströme bekannt, kann zusammen mit den Mengenbilanzen der N_C Komponenten (Gleichung (41)), ein vollständig bestimmtes lineares Gleichungssystem zur Berechnung der unbekanntenen Komponentenmolenströme des Gesamtstromes aufgestellt werden (siehe Tabelle 8).

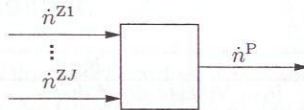


Abbildung 26: Fließbild eines Mischers.

Tabelle 8: Freiheitsgradanalyse für einen Mischer (Komponentenmolenströme \dot{n}_i^j als Variablen).

N_{Var}		N_{Gl}		N_{DOF}
J Zuläufe:	$J \cdot N_C$	Vorgabe der J Zuläufe:	$J \cdot N_C$	
Produkt:	N_C	Mengenbilanzen:	N_C	
	$(J+1) \cdot N_C$		$(J+1) \cdot N_C$	

Unter einem Komponenten-Splitter wird ein idealer Modellapparat verstanden, der aus einem Gemisch im Zulauf eine Komponente vollständig abtrennt und zwei Produktströme besitzt. In Abbildung 27 ist die ideale Abtrennung einer Komponente am Beispiel eines ternären Beispielsystem mit den Komponenten A, B und C dargestellt.

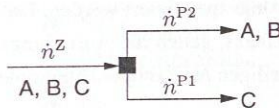


Abbildung 27: Ideale Stofftrennung im Komponenten-Splitter am Beispiel einer ternären Mischung der Komponenten A, B und C.

Im Zulaufstrom \dot{n}^Z wird das ternäre Gemisch dem Apparat zugeführt. Strom \dot{n}^{P1} enthält die reine Komponente C und im Strom \dot{n}^{P2} wird eine binäre Mischung der Komponenten A und B abgezogen. Allgemein können für die N_C Komponenten eines Stoffsystems folgende lineare Gleichungen zur Spezifikation der Produktströme aufgestellt werden, wenn im Komponenten-Splitter die N_C -te Komponente abgetrennt wird (Komponente C in Abbildung 27).

$$\dot{n}_i^Z = \dot{n}_i^{P1} \quad \text{für } i = N_C \quad (47)$$

$$\dot{n}_i^Z = \dot{n}_i^{P2} \quad \text{für } i = 1 \dots (N_C - 1) \quad (48)$$

Wird außerdem die Menge und Zusammensetzung des Zulaufstroms Z vorgegeben (N_C Gleichungen), ergibt sich zusammen mit den Mengenbilanzen der N_C Komponenten (siehe Gleichung (41)), ein vollständig bestimmtes lineares Gleichungssystem zur Berechnung der unbekanntenen Komponentenmolenströme (siehe Tabelle 9).

Tabelle 9: Freiheitsgradanalyse für einen Komponenten-Splitter (Komponentenmolenströme \dot{n}_i^j als Variablen).

N_{Var}		N_{Gl}		N_{DOF}
Zulauf:	N_C	Vorgabe des Zulaufs:	N_C	0
Produkt 1:	N_C	Mengenbilanzen:	N_C	
Produkt 2:	$+ N_C$	ideale Trennung:	$+ N_C$	
	$\underline{3N_C}$		$\underline{3N_C}$	

Ein Stromteiler (siehe Abbildung 28) ist ein Apparat, der einen eingehenden Strom \dot{n}^Z in zwei oder mehrere ausgehende Ströme \dot{n}^{P1} bis \dot{n}^{PK} aufteilt, ohne die Zusammensetzung des Stromes zu verändern.

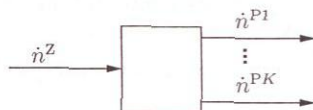


Abbildung 28: Fließbild eines Stromteilers.

Damit der Stromteiler vollständig bestimmt ist, müssen insgesamt $K - 1$ Aufteilungsverhältnisse für die K ausgehenden Ströme spezifiziert werden. Da sich die Zusammensetzung der Ströme beim Stromteiler nicht ändert, gelten die Aufteilungsverhältnisse der Gesamtmolenströme völlig analog für die jeweiligen N_C Komponentenmolenströme (siehe Gleichung (49)).

$$S_k = \frac{\dot{n}^{Pk}}{\dot{n}^Z} = \frac{\sum_{i=1}^{N_C} \dot{n}_i^{Pk}}{\sum_{i=1}^{N_C} \dot{n}_i^Z} \quad \text{für } k = 1, \dots, K - 1 \quad (49)$$

Somit resultieren aus den $K - 1$ Aufteilungsverhältnissen gemäß Tabelle 10 die fehlenden $(K - 1) \cdot N_C$ Gleichungen zur Berechnung der Komponentenmolenströme eines Stromteilers bei bekannter Menge und Zusammensetzung des Zulaufstromes.

Tabelle 10: Freiheitsgradanalyse für einen Stromteiler (Komponentenmolenströme \dot{n}_i^j als Variablen).

N_{Var}		N_{Gl}		N_{DOF}
Zulauf:	N_C	Vorgabe des Zulaufs:	N_C	$(K-1) \cdot N_C$
K Produkte:	$+ K \cdot N_C$	Mengenbilanzen:	$+ N_C$	
	$\frac{+}{(K+1) \cdot N_C}$		$\frac{+}{2N_C}$	

4.3 Destillationskolonnen

Bei der ∞/∞ -Analyse werden Kolonnen betrachtet, die unendlich hoch sind und unter unendlichem Rücklauf betrieben werden (siehe Abbildung 4). Die erreichbaren Zusammensetzungen und Mengen der Kopf- und Sumpfprodukte sind daher bei vorgegebenem Zulaufstrom vollständig durch das Splitverhältnis (Mengenbilanzen) und das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht beim betrachteten Betriebsdruck spezifiziert (siehe Abschnitt 2.3.3).

Da jeder Zu- bzw. Ablaufstrom N_C unbekannte Komponentenmolenströme besitzt, müssen bei einer ∞/∞ -Kolonne mit einem Zulaufstrom und zwei Produktströmen insgesamt $3N_C$ unbekannte Komponentenmolenströme bestimmt werden. Wird die Menge und Konzentration des Zulaufs in Form der Komponentenmolenströme vorgegeben, ergeben sich neben den N_C Komponentenmengenbilanzen weitere N_C Gleichungen für den Zulaufstrom. Tabelle 11 verdeutlicht allerdings, dass weitere N_C Gleichungen zur Bestimmung aller unbekanntenen Komponentenmolenströme fehlen.

Tabelle 11: Freiheitsgradanalyse für eine ∞/∞ -Kolonne nach Abbildung 4 (Komponentenmolenströme \dot{n}_i^j als Variablen).

N_{Var}		N_{Gl}		N_{DOF}
Zulauf:	N_C	Vorgabe des Zulaufs:	N_C	N_C
Kopfprodukt:	N_C	Mengenbilanzen:	$+ N_C$	
Sumpfprodukt:	$+ N_C$		$\frac{+}{2N_C}$	
	$\frac{+}{3N_C}$			

Gemäß Abschnitt 2.3.3 ergeben sich weitere Gleichungen aus den thermodynamischen Limitierungen der Trennschnitte einer ∞/∞ -Kolonne. Aufgrund des nichtlinearen Verhaltens der Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte werden die erreichbaren Zusammensetzungen der Kopf- und Sumpfprodukte einer ∞/∞ -Kolonne, die durch die invarianten Mannigfaltigkeiten der singulären Punkte des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtes bestimmt werden, durch nichtlineare Gleichungen und Ungleichungen beschrieben. Sind jedoch die Separatritzen der Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte segmentweise linearisiert, ist es möglich die thermodynamischen Limitierungen, abschnittsweise durch lineare Gleichungen und Ungleichungen zu modellieren. In Abbildung 29a sind alle möglichen ∞/∞ -Trennschnitte im segmentweise linearisier-

ecken zur Beschreibung möglicher Sumpfproduktzusammensetzungen bestehen (vgl. Tabelle 4), kann der Trennschnitt vom Typ I insgesamt durch sechs lineare Modelle (Trennschnitte Ia1 bis Ia3 und Ib1 bis Ib3) repräsentiert werden (siehe Abbildung 29b). Gemäß Tabelle 3 bestehen diese sechs linearen Trennschnittmodelle jeweils aus zwei linearen Gleichungen zur Beschreibung der möglichen Kopfproduktzusammensetzung (Punkt) und drei linearen Ungleichungen zur Modellierung der erreichbaren Sumpfproduktkonzentration (Dreieck). Für die beiden anderen Trennschnitttypen (Typ II und III) ergeben sich analog zum Trennschnitt I ebenfalls sechs lineare Modelle (siehe Abbildung 29c und d). Entsprechend der linearen Elemente der invarianten Mannigfaltigkeiten werden die beiden Produktkonzentrationen durch eine bestimmte Anzahl linearer Gleichungen und Ungleichungen beschrieben (siehe Tabelle 3).

Analog zu den ternären Stoffsystemen können die erreichbaren Kopf- und Sumpfproduktkonzentrationen der ∞/∞ -Trennschnitte bei quaternären Stoffsystemen durch lineare Gleichungen und Ungleichungen modelliert werden, wenn das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm in diskretisierter Form vorliegt. In Tabelle 12 sind die linearen Elemente, die den jeweiligen Kopf- und Sumpfproduktzusammensetzungen zugeordnet werden können, für ternäre und quaternäre Stoffsysteme zusammengestellt. Außerdem ist Anzahl der linearen Gleichungen N_{GI} und Ungleichungen N_{UGI} aufgeführt, die sich für die linearen Modelle der verschiedenen Trennschnitte (Typ I bis III) gemäß den beteiligten linearen Elementen zur Beschreibung der möglichen Produktkonzentrationen ergeben. Aus Tabelle 12 geht hervor, dass jedes lineare Modell eines Trennschnittes weitere $N_C - 1$ lineare Gleichungen zur Beschreibung der Kopf- und Sumpfproduktzusammensetzungen einer ∞/∞ -Kolonne besitzt. Zusätzlich muss noch je nach Typ des Trennschnittes eine bestimmte Anzahl linearer Ungleichungen, die den Konzentrationsbereich der möglichen Produkte des linearen Modells einschränken, berücksichtigt werden.

Trotz der $N_C - 1$ weiteren linearen Gleichungen bleiben die linearen Gleichungssysteme der Komponentenströme der einzelnen ∞/∞ -Trennschnitte weiter unterbestimmt (vgl. Tabelle 11), da das Splitverhältnis (Gleichung (35)) noch nicht spezifiziert wurde. Wird dieser Parameter vorgegeben, kann für jedes lineare Modell der einzelnen Trennschnitte (Typ I bis III) ein lineares Gleichungssystem (siehe Gleichung (38)) mit vollem Rang aufgestellt werden. Somit können die erreichbaren Konzentrationen und Mengen der Kopf- und Sumpfprodukte einer ∞/∞ -Kolonne durch Lösen der linearen Gleichungssysteme aller linearen Modelle (Gleichung (38)) unter Berücksichtigung der jeweiligen Ungleichungen (Gleichung (42)) zuverlässig bestimmt werden. Durch die systematische Variation des Splitverhältnisses im Definitionsbereich $[0,1]$, kann folglich eine rechnergestützte ∞/∞ -Analyse auf Basis linearer Trennschnittmodelle durchgeführt werden. Da mit linearen Gleichungssystemen gearbeitet wird, werden alle Lösungen, sofern sie existieren, ohne Konvergenzschwierigkeiten gefunden. Dabei werden auch mögliche mehrfach stationäre Zustände eindeutig identifiziert.

Tabelle 12: Lineare Modelle der Trennschnitte einer ∞/∞ -Kolonne (Typ I, II und III nach [21, 22]) auf Basis segmentweise linearisierter Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramme ternärer und quaternärer Stoffsysteme (● Kopfproduktzusammensetzung (K), ■ Sumpfproduktzusammensetzung (S), x Zulaufzusammensetzung (Z)).

N_C	Trennschnitt		Modellierung der Zusammensetzung des		N_{GI}	N_{UGI}
	Typ	Lineares Modell	Kopfprodukts	Sumpfprodukts		
3	I		Punkt ($N_{GI} = 2,$ $N_{UGI} = 0$)	Dreieck ($N_{GI} = 0,$ $N_{UGI} = 3$)	2	3
	II		Dreieck ($N_{GI} = 0,$ $N_{UGI} = 3$)	Punkt ($N_{GI} = 2,$ $N_{UGI} = 0$)	2	3
	III		Liniensegment ($N_{GI} = 1,$ $N_{UGI} = 2$)	Liniensegment ($N_{GI} = 1,$ $N_{UGI} = 2$)	2	4
4	I		Punkt ($N_{GI} = 3,$ $N_{UGI} = 0$)	Tetraeder ($N_{GI} = 0,$ $N_{UGI} = 4$)	3	4
	II		Tetraeder ($N_{GI} = 0,$ $N_{UGI} = 4$)	Punkt ($N_{GI} = 3,$ $N_{UGI} = 0$)	3	4
	III		Liniensegment ($N_{GI} = 2,$ $N_{UGI} = 2$)	Dreieck ($N_{GI} = 1,$ $N_{UGI} = 3$)	3	5
	III		Dreieck ($N_{GI} = 1,$ $N_{UGI} = 3$)	Liniensegment ($N_{GI} = 2,$ $N_{UGI} = 2$)	3	5

4.4 Reaktoren

Chemische Reaktoren werden durch das in Abbildung 30 dargestellte Schema in Verfahrensfließbildern repräsentiert.

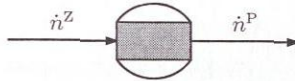


Abbildung 30: Fließbild eines Reaktors.

Die Produktmengenströme der einzelnen Komponenten \dot{n}_i^P eines Reaktors können bestimmt werden, wenn die Komponentenströme des Zulaufs \dot{n}_i^Z und die Reaktionslaufzahlen der N_R linear unabhängigen Reaktionen eines Reaktionssystems bekannt sind (siehe Gleichung (22)). Werden die Gleichungen für alle N_C Komponenten formuliert, so ergibt sich unter Berücksichtigung der Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten ST ein lineares Gleichungssystem für die Komponentenmolenströme des Produktes:

$$\begin{pmatrix} \dot{n}_1^P \\ \vdots \\ \dot{n}_{N_C}^P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{n}_1^Z \\ \vdots \\ \dot{n}_{N_C}^Z \end{pmatrix} + \underbrace{\begin{pmatrix} v_{1,1} & \cdots & v_{1,N_R} \\ \vdots & & \vdots \\ v_{N_C,1} & \cdots & v_{N_C,N_R} \end{pmatrix}}_{ST} \cdot \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \vdots \\ \xi_{N_R} \end{pmatrix} \quad (50)$$

Folglich können die $2N_C$ unabhängigen Komponentenmolenströme des in Abbildung 30 dargestellten Reaktors bei vorgegebenem Zulaufstrom (N_C Gleichungen) und mit den N_C Gleichungen für die Komponentenmolenströme des Produktes (Gleichung (50)) bestimmt werden. Allerdings bleibt das Gleichungssystem weiterhin unterbestimmt, da mit den Reaktionslaufzahlen der N_R linear unabhängigen Reaktionen ξ_1 bis ξ_{N_R} weitere Unbekannte auftreten. Da die Reaktionslaufzahlen jedoch nur einen Zusammenhang zwischen den Umsätzen der N_R Schlüsselkomponenten und den restlichen $N_C - N_R$ Komponenten liefern (vgl. Gleichung (20)), können sie als Variablen aus dem Gleichungssystem eliminiert werden. Dazu müssen die Gleichungen des Gleichungssystem der N_C Komponentenmolenströme (Gleichung (50)) einmal für die N_R Schlüsselkomponenten und einmal für die restlichen $N_C - N_R$ Komponenten getrennt formuliert werden (siehe Gleichungen (51) und (52)). Dabei sollen die letzten N_R der N_C Komponenten die Schlüsselkomponenten darstellen, die den Reaktionsfortschritt eines Reaktionssystem mit N_R linear unabhängigen Reaktionen aufgrund der Stöchiometrie eindeutig beschreiben.

$$\begin{pmatrix} \dot{n}_1^P \\ \vdots \\ \dot{n}_{N_C - N_R}^P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{n}_1^Z \\ \vdots \\ \dot{n}_{N_C - N_R}^Z \end{pmatrix} + \underbrace{\begin{pmatrix} v_{1,1} & \cdots & v_{1,N_R} \\ \vdots & & \vdots \\ v_{N_C - N_R,1} & \cdots & v_{N_C - N_R,N_R} \end{pmatrix}}_{ST1} \cdot \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \vdots \\ \xi_{N_R} \end{pmatrix} \quad (51)$$

$$\begin{pmatrix} \dot{n}_{N_C - N_R + 1}^P \\ \vdots \\ \dot{n}_{N_C}^P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{n}_{N_C - N_R + 1}^Z \\ \vdots \\ \dot{n}_{N_C}^Z \end{pmatrix} + \underbrace{\begin{pmatrix} v_{N_C - N_R + 1,1} & \cdots & v_{N_C - N_R + 1,N_R} \\ \vdots & & \vdots \\ v_{N_C,1} & \cdots & v_{N_C,N_R} \end{pmatrix}}_{ST2} \cdot \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \vdots \\ \xi_{N_R} \end{pmatrix} \quad (52)$$

Durch Umstellen der Gleichung (52) nach dem Vektor Reaktionslaufzahlen ξ_1 bis ξ_{N_R} (siehe Gleichung (53)) und Einsetzen in Gleichung (51) können aus den Umsätzen der N_R Schlüsselkomponenten die Umsätze bzw. Produktmengenströme \dot{n}^P der $N_C - N_R$ restlichen Komponenten bestimmt werden (siehe Gleichung (54)).

$$\begin{pmatrix} \xi_1 \\ \vdots \\ \xi_{N_R} \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} v_{N_C - N_R + 1,1} & \cdots & v_{N_C - N_R + 1,N_R} \\ \vdots & & \vdots \\ v_{N_C,1} & \cdots & v_{N_C,N_R} \end{pmatrix}}_{ST2^{-1}}^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \dot{n}_{N_C - N_R + 1}^P - \dot{n}_{N_C - N_R + 1}^Z \\ \vdots \\ \dot{n}_{N_C}^P - \dot{n}_{N_C}^Z \end{pmatrix} \quad (53)$$

$$\begin{pmatrix} \dot{n}_1^P \\ \vdots \\ \dot{n}_{N_C - N_R}^P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dot{n}_1^Z \\ \vdots \\ \dot{n}_{N_C - N_R}^Z \end{pmatrix} + ST1 \cdot ST2^{-1} \cdot \begin{pmatrix} \dot{n}_{N_C - N_R + 1}^P - \dot{n}_{N_C - N_R + 1}^Z \\ \vdots \\ \dot{n}_{N_C}^P - \dot{n}_{N_C}^Z \end{pmatrix} \quad (54)$$

Gleichung (54) verdeutlicht, dass nur die molaren Umsätze der N_R Schlüsselkomponenten freie Variablen darstellen und die Gleichungen der Umsätze der $N_C - N_R$ weiteren Komponenten linear abhängige Gleichungen sind. Somit stehen zur Berechnung der Komponentenmolenströme eines Reaktors bei gegebenem Zulauf (N_C lineare Gleichungen) weitere $N_C - N_R$ lineare Gleichungen (siehe Gleichung (54)), die sich aus der Mengenbilanz und der Stöchiometrie des Reaktionssystems ergeben, zur Verfügung. Dennoch fehlen zur Lösung des linearen Gleichungssystems weitere N_R Gleichungen zur Bestimmung der molaren Umsätze der Schlüsselkomponenten bzw. der Produktkomponentenmengenströme \dot{n}_i^P (siehe Tabelle 13).

Tabelle 13: Freiheitsgradanalyse für einen Reaktor und ein Reaktionssystem mit N_R linear unabhängigen Reaktionen (Komponentenmolenströme \dot{n}_i^j als Variablen).

N_{Var}		N_{Gl}		N_{DOF}
Zulauf:	N_C	Vorgabe des Zulaufs:	N_C	
Produkte:	$+ N_C$	linear abhängige molare Umsätze:	$+ (N_C - N_R)$	
	$\frac{2N_C}{2N_C}$		$\frac{2N_C - N_R}{2N_C - N_R}$	N_R

Die molaren Umsätze der N_R Schlüsselkomponenten können entweder direkt vorgegeben werden (Umsatzreaktoren) oder ergeben sich aus dem chemischen Gleichgewicht, das die Zusammensetzung des Reaktorausstrags eines Gleichgewichtsreaktors beschreibt.

4.4.1 Umsatzreaktoren

Da zur Charakterisierung des Ablaufs chemischer Reaktionen der relative Umsatz X einer abreagierenden Komponente (siehe Gleichung (23)) aussagekräftiger ist als der molare Umsatz, wird dieser bei den Umsatzreaktoren vorgegeben. Nach Tabelle 13 müssen für die N_R Schlüsselkomponenten relative Umsätze vorgegeben werden, um die molaren Umsätze eines Reaktionssystems mit N_R linear unabhängigen Reaktionen eindeutig zu beschreiben. In Gleichung (55) ist dieser Zusammenhang in vektorieller Form dargestellt.

$$\begin{pmatrix} \dot{n}_{N_C - N_R + 1}^P \\ \vdots \\ \dot{n}_{N_C}^P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (1 - X_{N_C - N_R + 1}) \cdot \dot{n}_{N_C - N_R + 1}^Z \\ \vdots \\ (1 - X_{N_C}) \cdot \dot{n}_{N_C}^Z \end{pmatrix} \quad (55)$$

Unter Berücksichtigung dieser N_R linearen Gleichungen ist das lineare Gleichungssystem der Komponentenmolenströme eines Reaktors vollständig bestimmt (vgl. Tabelle 13) und die Komponentenmolenströme des Reaktorausstrags \dot{n}_i^P können berechnet werden.


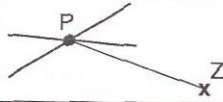
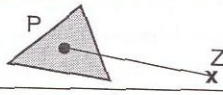
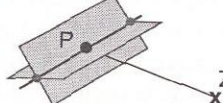
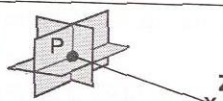
4.4.2 Gleichgewichtsreaktoren

Bei einem Gleichgewichtsreaktor wird angenommen, dass die ablaufenden Reaktionen eines Reaktionssystems das chemische Gleichgewicht erreichen und die Zusammensetzung des Reaktorausstrags der Konzentration im Gleichgewichtszustand entspricht. Das Reaktionsgleichgewicht einer Flüssigphasenreaktion wird durch die Reaktionsgleichgewichtskonstante K_G , die einen nichtlinearen Zusammenhang für die Zusammensetzungen des Produktstromes liefert (siehe Gleichung (24)), eindeutig beschrieben. Je nachdem wieviele linear unabhängige Reaktionen im betrachteten Reaktionssystem auftreten, ergeben sich unterschiedliche Geometrien für das chemische Gleichgewicht im Konzentrationsraum (siehe Tabelle 6). Diese Geometrien sind durch die Gleichgewichtskonstanten der beteiligten Reaktionen eindeutig bestimmt.

In Abschnitt 3.3 wurde für ternäre und quaternäre reaktive Stoffgemische gezeigt, dass diese Geometrien (Punkte, Linien und Flächen) abschnittsweise durch die in Tabelle 3 aufgeführten lineare Elemente modelliert werden können. Dadurch können die ursprünglich nichtlinearen Modelle der thermodynamischen Limitierungen von Gleichgewichtsreaktoren jeweils durch einen Satz linearer Modelle, die sich aus den linearen Elementen des segmentweise

linearisierten chemischen Gleichgewichtes ergeben, repräsentiert werden. Deshalb korreliert die Anzahl der linearen Modelle mit dem bei der segmentweisen Linearisierung der chemischen Gleichgewichte verwendeten Diskretisierungsgrad. Jedes lineare Modell erreichbarer Produktkonzentrationen eines Gleichgewichtsreaktors setzt sich – analog zu den linearen Modellen der Trennschnitte einer ∞/∞ -Kolonne (siehe Abschnitt 4.3) – gemäß Tabelle 3 aus einer bestimmten Anzahl an linearen Gleichungen und Ungleichungen zur Beschreibung der Zusammensetzung des Reaktorausstrages zusammen. In Tabelle 14 sind alle möglichen linearen Modelle erreichbarer Produktkonzentrationen eines Gleichgewichtsreaktors für ternäre und quaternäre reaktive Stoffsysteme in Abhängigkeit der linear unabhängigen Reaktionen eines Reaktionssystems N_R dargestellt.

Tabelle 14: Lineare Modelle erreichbarer Produktkonzentrationen eines Gleichgewichtsreaktors auf Basis segmentweise linearisierter chemischer Gleichgewichte ternärer und quaternärer Stoffsysteme bei unterschiedlicher Anzahl an linear unabhängigen Reaktionen N_R (● Produktzusammensetzung (P), x Zulaufzusammensetzung (Z)).

N_C	N_R	Lineares Reaktormodell	Modellierung der Produktzusammensetzung	N_{GI}	N_{UGI}
3	1		Liniensegment	1	2
	2		Punkt	2	0
4	1		Dreieck	1	3
	2		Liniensegment	2	2
	3		Punkt	3	0

Aus Tabelle 14 geht hervor, dass jedes lineare Modell erreichbarer Produktkonzentrationen eines Gleichgewichtsreaktors aus N_R linearen Gleichungen und einer bestimmten Anzahl an Ungleichungen aufgebaut ist. In Abschnitt 4.1 wurde gezeigt, wie sich hieraus entsprechende Gleichungen und Ungleichungen für die erreichbaren Produktkomponentenmolenströme \dot{n}_i^P ableiten lassen. Folglich kann ein Reaktor mit bekannter Zulaufmenge und -zusammensetzung abschnittsweise durch vollständig bestimmte lineare Gleichungssysteme für die Komponentenmolenströme (lineare Reaktormodelle) repräsentiert werden (vgl. Tabelle 13). Analog zu den Destillationskolonnen können somit die Komponentenmolenströme des Reaktorausstrages \dot{n}_i^P durch Lösen der Gleichungssysteme aller linearen Reaktormodelle (Gleichung (38)) unter Berücksichtigung der jeweiligen Ungleichungen (Gleichung (42)) berechnet werden.

4.5 Dekanter

In einem Dekanter (Phasenscheider) wird der Phasenzерfall einer flüssigen Mischung in mehrere koexistierende flüssige Phasen zur Trennung eines Stoffgemisches ausgenutzt. Die π flüssigen Phasen, die bei konstantem Druck und konstanter Temperatur (z.B. Umgebungsdruck und -temperatur) im Gleichgewicht miteinander stehen, werden als Produktströme $P1$ bis $P\pi$ aus dem Dekanter abgezogen (siehe Abbildung 31). Dabei soll in den Dekantern nur die Trennung flüssiger Phasen ohne Berücksichtigung chemischer Reaktionen betrachtet werden. Für reaktive Stoffsysteme wird deshalb angenommen, dass z.B. der Reaktionsfortschritt aufgrund der geringen Betriebstemperatur des Dekanters vernachlässigbar ist. Bei der Behandlung realer Systeme erfolgt die Nummerierung der Phasen in der vorliegenden Arbeit so, dass die schwerste Phase immer der Phase 1 und die leichteste Phase der Phase π entspricht (siehe Abbildung 31).

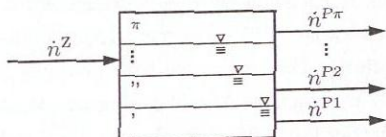


Abbildung 31: Fließbild eines Dekanters mit π Produktströmen (Phasengleichgewicht zwischen π koexistierenden flüssigen Phasen).

Zur eindeutigen Beschreibung des in Abbildung 31 dargestellten Dekanters mit π Produktströmen müssen für ein Stoffsystem mit N_C Komponenten insgesamt $N_C \cdot (\pi + 1)$ unbekannte Komponentenmolenströme bestimmt werden. Für den Dekanter gelten die in Gleichung (41) dargestellten N_C linearen Mengenbilanzgleichungen. Ist außerdem die Konzentration und Menge des Zulaufs bekannt, können weitere N_C lineare Gleichungen formuliert werden. So-mit fehlen weitere $N_C \cdot (\pi - 1)$ lineare Gleichungen, um ein vollständig bestimmtes lineares

Gleichungssystem für den betrachteten Dekanter zu erhalten (siehe Tabelle 15).

Tabelle 15: Freiheitsgradanalyse für einen Dekanter (Komponentenmolenströme n_i^j als Variablen).

N_{Var}		N_{Gl}		N_{DOF}
Zulauf:	N_C	Vorgabe des Zulaufs:	N_C	$N_C \cdot (\pi - 1)$
Produkte:	$+ N_C \cdot \pi$	Mengenbilanzen:	$+ N_C$	
	$\frac{N_C \cdot (\pi + 1)}{}$		$\frac{2N_C}{}$	

Die fehlenden Gleichungen ergeben sich aus dem Phasengleichgewicht, das zwischen den π koexistierenden flüssigen Phasen herrscht. Werden die Flüssig-flüssig Gleichgewichte bzw. flüssige Mehrphasengleichgewichte in diskretisierter Form bestimmt (siehe Kapitel 3.4), kann das ursprünglich nichtlineare Phasengleichgewicht abschnittsweise mit Dreiecken (ternäre Stoffsysteme) und Tetraedern (quaternäre Stoffsysteme) modelliert werden (lineare Modelle). Je nach Lage und Anzahl der beteiligten Phasen weisen diese Dreiecke bzw. Tetraeder unterschiedliche Kantenkonfigurationen zur linearen Modellierung des Phasengleichgewichtes auf (siehe Tabelle 64 und Tabelle 66 in Anhang B.2.1). Da jede Kante eines Dreiecks sowie die Kanten und Flächen eines Tetraeders mit einer bestimmten Anzahl an linearen Gleichungen und Ungleichungen eindeutig zu beschreiben sind (siehe Tabelle 3), gelten diese auch abschnittsweise für die Zusammensetzungen der einzelnen im Gleichgewicht stehenden Phasen und die entsprechenden Konoden (siehe Kapitel 3.4 und Anhang B.2.1). Werden die linearen Gleichungen und Ungleichungen außerdem mit den jeweiligen Gesamt mengen der entsprechenden Produktströme multipliziert (siehe Gleichungen (44) und (46) in Abschnitt 4.1), stellt jedes Dreieck und jeder Tetraeder der linearisierten Flüssig-flüssig Gleichgewichte bzw. flüssigen Mehrphasengleichgewichte ein lineares Modell der Produktströme des in Abbildung 31 dargestellten Dekanters dar. Je nachdem wieviele Stützstellen für den diskreten Verlauf der molaren freien Mischungsenthalpie Δg^{mix} verwendet wurden, ergibt sich die Anzahl der linearen Segmente der Flüssig-flüssig Gleichgewichte bzw. flüssigen Mehrphasengleichgewichte in diskretisierter Form und somit auch die Anzahl der linearen Modelle. In Tabelle 16 sind alle möglichen linearen Modelle der Produktkonzentrationen eines Dekanters auf Basis segmentweise linearisierter Flüssig-flüssig Gleichgewichte bzw. flüssiger Mehrphasengleichgewichte ternärer und quaternärer Stoffsysteme zusammengestellt.

Tabelle 16 verdeutlicht, dass die linearen Modelle der erreichbaren Produktkonzentrationen eines Dekanters jeweils die fehlenden $N_C \cdot (\pi - 1)$ Gleichungen für ein vollständig bestimmtes lineares Gleichungssystem der Komponentenmengenströme zur Modellierung des Dekanters liefern (vgl. Tabelle 15). Außerdem müssen die Produktströme die jeweiligen linearen Ungleichungen erfüllen, die sich aus den jeweiligen Abschnittsgrenzen ergeben. Damit können die Produktkomponentenmolenströme eines Dekanters bei vorgegebenem Zulaufstrom analog zu den Destillationskolonnen und Reaktoren durch Lösen der linearen Gleichungssysteme

Tabelle 16: Lineare Modelle der erreichbaren Produktkonzentrationen eines Dekanter auf Basis segmentweise linearisierter flüssiger Mehrphasengleichgewichte ternärer und quaternärer Stoffsysteme (--- heterogene Kante, — homogene Kante, ● Produkt-/Phasenzusammensetzungen (P1 bis P4), x Zulaufzusammensetzung (Z)).

N_C	Lineares Dekantermodell	Modellierung der Produkt-/Phasenzusammensetzungen (P1 bis P4)				N_{GI}	N_{UGI}
		P1	P2	P3	P4		
3		Punkt ($N_{GI} = 2$, $N_{UGI} = 0$)	Linien- segment ($N_{GI} = 1$, $N_{UGI} = 2$)	-	-	3	2
		Punkt ($N_{GI} = 2$, $N_{UGI} = 0$)	Punkt ($N_{GI} = 2$, $N_{UGI} = 0$)	Punkt ($N_{GI} = 2$, $N_{UGI} = 0$)	-	6	0
4		Punkt ($N_{GI} = 3$, $N_{UGI} = 0$)	Dreieck ($N_{GI} = 1$, $N_{UGI} = 3$)	-	-	4	3
		Linien- segment ($N_{GI} = 2$, $N_{UGI} = 2$)	Linien- segment ($N_{GI} = 2$, $N_{UGI} = 2$)	-	-	4	4
		Punkt ($N_{GI} = 3$, $N_{UGI} = 0$)	Punkt ($N_{GI} = 3$, $N_{UGI} = 0$)	Linien- segment ($N_{GI} = 2$, $N_{UGI} = 2$)	-	8	2
		Punkt ($N_{GI} = 3$, $N_{UGI} = 0$)	Punkt ($N_{GI} = 3$, $N_{UGI} = 0$)	Punkt ($N_{GI} = 3$, $N_{UGI} = 0$)	Punkt ($N_{GI} = 3$, $N_{UGI} = 0$)	12	0

me aller linearer Dekantermodelle (Gleichung (38)) unter Berücksichtigung der jeweiligen Ungleichungen (Gleichung (42)) ohne Konvergenzschwierigkeiten berechnet werden.

5 Rechnergestützter konzeptioneller Verfahrensentwurf

5.1 Prozessmodellierung

In Kapitel 4 wurde gezeigt, dass die einzelnen Apparate gekoppelter Reaktions-Destillations-Prozesse durch lineare Gleichungssysteme modelliert werden können. Voraussetzung hierfür ist allerdings die Betrachtung thermodynamisch limitierter Grenzfälle bei Reaktoren (Chemisches Gleichgewicht), Destillationskolonnen (∞/∞ -Analyse) und den Dekantern (Flüssig-flüssig Gleichgewicht bzw. flüssige Mehrphasengleichgewichte) und eine segmentweise Linearisierung der relevanten Stoffeigenschaften (siehe Kapitel 3). Werden die in Kapitel 4 vorgestellten linearen Modelle der Apparate miteinander kombiniert, können alle möglichen Verschaltungen dieser Apparate mit einer beliebigen Anzahl an Rückführungsströmen durch lineare Gleichungssysteme beschrieben werden. Dadurch kann der gesamte Betriebsbereich von Reaktions-Destillations-Prozessen ohne Startwert- und Konvergenzprobleme untersucht werden, da alle Lösungen, sofern sie existieren, sicher gefunden werden. Somit können für beliebige Reaktions-Destillations-Prozesse thermodynamische Analysen (Machbarkeitsstudien) rechnergestützt durchgeführt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde hierzu die in Abbildung 32 dargestellte Methodik entwickelt und für Stoffsysteme mit bis zu vier Komponenten in ein Softwarewerkzeug implementiert. Der Algorithmus der Machbarkeitsstudie ist in Abbildung 79 im Anhang C.2 schematisch dargestellt.

Aus dem Prozessfließbild einer zu betrachtenden Verfahrensalternative kann aus den vorgegebenen Einsatzströmen, den Mengenbilanzen und den linear abhängigen molaren Umsätzen eines Reaktionssystems mit bekannter Stöchiometrie eine bestimmte Anzahl an linearen Gleichungen für die J Komponentenmolenströme des Prozesses \dot{n}_i^j formuliert werden. Die gewünschten Produktspezifikationen des Prozesses können in Molanteilen vorgegeben werden und werden durch geeignete algebraische Umformungen, auf die in Anhang C.1 näher eingegangen wird, in Form von linearen Ungleichungen für die Komponentenmolenströme der Produkte berücksichtigt. Die Spezifikationen von Umsatzreaktoren, Komponenten-Splitter und Stromteilern (Apparategruppe A) liefern weitere lineare Gleichungen für die entsprechenden ausgehenden Komponentenmolenströme (siehe Abbildung 32). Hierzu müssen bei Umsatzreaktoren die relativen Umsätze von Eduktkomponenten vorgegeben werden (siehe Abschnitt 4.4). Bei Stromteilern und Komponenten-Splittern müssen die Aufteilungsverhält-

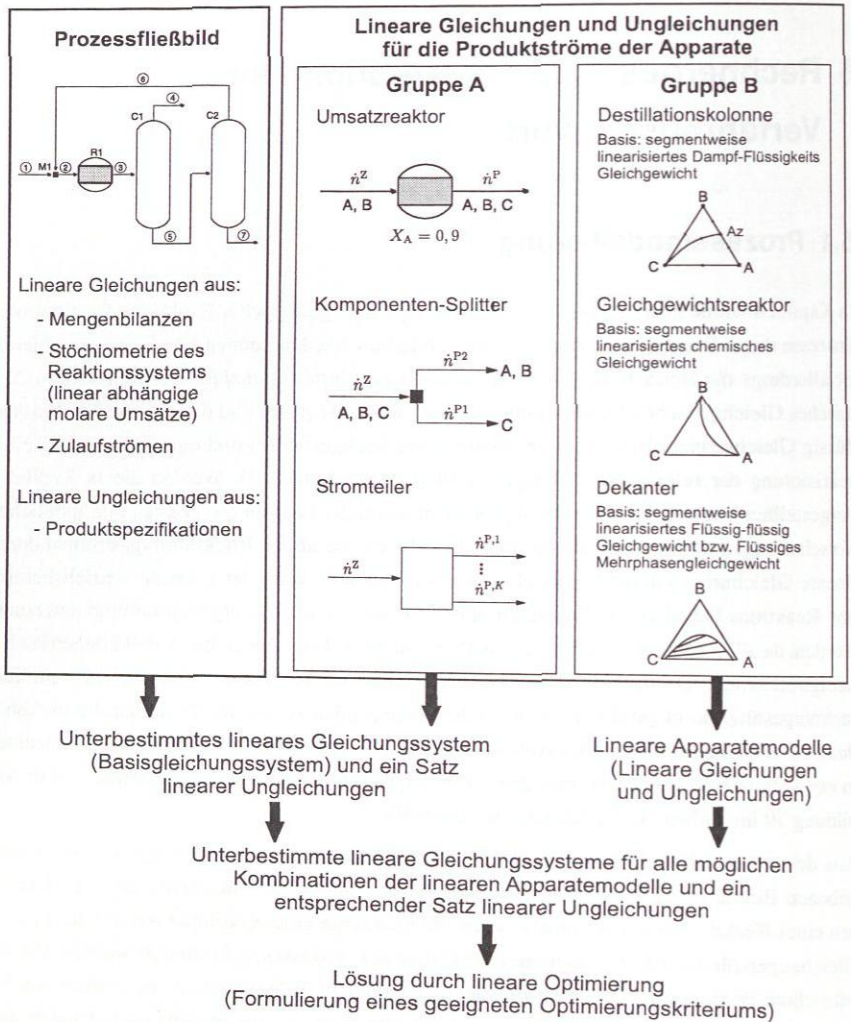


Abbildung 32: Thermodynamische Analyse (Machbarkeitsstudie) von Reaktions-Destillations-Prozessen für den konzeptionellen Verfahrensentwurf (Gruppe A: Apparate durch Vorgaben spezifiziert, Gruppe B: Apparatemodellierung basiert auf segmentweise linearisierten Stoffeigenschaften).

nisse bzw. die abzutrennenden Komponenten bekannt sein (siehe Abschnitt 4.2). Somit kann zur Modellierung des betrachteten Prozesses ein unterbestimmtes lineares Gleichungssystem (Gleichung (38)) zur Bestimmung aller J Komponentenmolenströme \dot{n}_i^j des Fließbildes aufgestellt werden (Basisgleichungssystem). Zusätzlich müssen die Komponentenmolenströme einen Satz linearer Ungleichungen, der sich aus den gewünschten Produktspezifikationen ergibt, erfüllen.

Werden alle möglichen linearen Modelle der Gleichgewichtsreaktoren, Destillationskolonnen und Dekanter kombiniert, ergeben sich für jede Kombinationsmöglichkeit weitere lineare Gleichungen und Ungleichungen zur Beschreibung der Komponentenmolenströme \dot{n}_i^j des betrachteten Prozesses (siehe Abbildung 32). Die linearen Gleichungen und Ungleichungen jeder Kombinationsmöglichkeit können dem bereits vorhandenen linearen Gleichungssystem (Basisgleichungssystem) und den linearen Ungleichungen der Produktspezifikationen hinzugefügt werden, wobei der Typ des zu lösenden mathematischen Problems unverändert bleibt. Folglich kann der gesamte Reaktions-Destillations-Prozess für jede Kombinationsmöglichkeit der linearen Modelle aller Apparate (Gleichgewichtsreaktoren, Destillationskolonnen und Dekanter) durch ein lineares Gleichungssystem für die Komponentenmolenströme \dot{n}_i^j modelliert werden (lineares Prozessmodell). Der korrespondierende Satz linearer Ungleichungen berücksichtigt die einzuhaltenden Prozessspezifikationen und legt die Abschnittsgrenzen des jeweiligen linearen Prozessmodells fest. In Abbildung 33 ist der Aufbau der Koeffizientenmatrizen der linearen Gleichungen $\tilde{\mathbf{A}}$ und Ungleichungen $\tilde{\mathbf{C}}$ eines linearen Prozessmodells nochmals anschaulich dargestellt.

<p>Koeffizientenmatrix aller Gleichungen</p> $\tilde{\mathbf{A}} = \left(\begin{array}{c} \text{Zulaufströme} \\ \text{Mengenbilanzen und} \\ \text{Stöchiometrie} \\ \text{Apparatevorgaben} \\ \text{Thermodynamische} \\ \text{Limitierungen} \end{array} \right)$	<p>Koeffizientenmatrix aller Ungleichungen</p> $\tilde{\mathbf{C}} = \left(\begin{array}{c} \text{Produktspezifikationen} \\ \text{Thermodynamische} \\ \text{Limitierungen} \end{array} \right)$
--	--

Abbildung 33: Aufbau der Koeffizientenmatrizen $\tilde{\mathbf{A}}$ und $\tilde{\mathbf{C}}$ eines linearen Prozessmodells.

Die Anzahl der erhaltenen linearen Gleichungssysteme (lineare Prozessmodelle) hängt vom verwendeten Diskretisierungsgrad der segmentweisen Linearisierung der Stoffeigenschaften ab, da dieser die Anzahl der linearen Modelle der jeweiligen Apparate und darüber auch die Anzahl aller Kombinationsmöglichkeiten bestimmt (siehe Kapitel 4). Soll der gesamte Betriebsbereich eines Prozesses untersucht werden, müssen alle linearen Prozessmodelle berücksichtigt werden. Für den in Abbildung 32 dargestellten Reaktions-Destillations-Prozess mit einem Reaktor und zwei Destillationskolonnen ergeben sich z.B. 360 zu lösende lineare

Gleichungssysteme, wenn für den Reaktor zehn und die beiden Destillationskolonnen jeweils sechs lineare Apparatemodelle existieren ($10 \cdot 6 \cdot 6 = 360$). Folglich skaliert der Rechenaufwand der thermodynamischen Analyse von Reaktions-Destillations-Prozessen exponentiell mit der Zahl der Apparate aus Gruppe B (Destillationskolonnen, Gleichgewichtsreaktoren und Dekanter).

Die linearen Gleichungssysteme zur Modellierung von Reaktions-Destillations-Prozessen bleiben allerdings weiter unterbestimmt, da die Rückführströme und im Allgemeinen die Produktstromverhältnisse nicht vorgegeben sind. Um diese Größen festzulegen, können Optimierungskriterien verwendet werden. Als Optimierungskriterium eignen sich alle Komponenten- oder Gesamtmolenströme oder ihre Summen und Differenzen, die abhängig vom betrachteten Prozess zur Optimierung minimiert oder maximiert werden sollen. Es kann z.B. der Gesamtmolenstrom einer Rückführung, der sich als Summe der einzelnen Komponentenmolenströme dieser Rückführung ergibt, minimiert werden. Somit entsteht aus jedem unterbestimmten linearen Gleichungssystem für die Komponentenmolenströme (Gleichung (56)) jeweils ein lineares Optimierungsproblem, dessen Lösung, sofern sie existiert, zuverlässig unter Berücksichtigung der jeweiligen linearen Ungleichungen (Gleichung (57)) mit dem Simplex-Verfahren gefunden werden kann. Hierzu ist es zweckmäßig, das Gütemaß f , das im Allgemeinen eine reine Funktion des Vektors aller Komponentenmengenströme des Prozesses \dot{n} ist, zu minimieren (Gleichung (58)).

$$\tilde{\mathbf{A}} \cdot \dot{n} = \mathbf{b} \quad (56)$$

$$\tilde{\mathbf{C}} \cdot \dot{n} \leq 0 \quad (57)$$

$$f(\dot{n}) \stackrel{!}{=} \min \quad (58)$$

Eine erhaltene Lösung für mindestens eines der formulierten Optimierungsprobleme zeigt, dass der betrachtete Prozess unter den vorgegebenen Eingabegrößen und Produktspezifikationen thermodynamisch machbar ist. Werden für mehrere lineare Gleichungssysteme Lösungen gefunden (lokale und globale Minima der Optimierungsfunktion), werden alle Lösungen gespeichert und daraus das globale Minimum ermittelt. Existiert für keines der linearen Gleichungssysteme eine Lösung, lassen sich die gewünschten Spezifikationen aus thermodynamischen Gründen mit der gewählten Verfahrensvariante nicht erreichen. Zur Vollständigkeit sei an dieser Stelle vermerkt, dass mit der vorgestellten Methodik jedoch keine Aussage über den notwendigen Energieaufwand thermodynamisch machbarer Prozesse getroffen werden kann, da die Modellierung der Destillationskolonnen auf der Annahme eines unendlichen Rücklaufverhältnisses basiert (siehe Abschnitt 2.3.3).

Die detaillierte Vorgehensweise des rechnergestützten konzeptionellen Verfahrenentwurfs wird im Folgenden an Fallstudien zweier industriell relevanter Reaktions-Destillations-Prozesse vorgestellt, um das Potenzial der entwickelten Software anhand der erhalte-

nen Ergebnisse aufzuzeigen. Als Beispielprozesse werden hierzu die Produktion von tert-Butylethylether (ETBE) sowie die Herstellung von 1-Butylacetat, bei der das Auftreten zweier flüssiger Phasen in einem Dekanter ausgenutzt wird, vorgestellt (siehe Abschnitt 5.2). Außerdem wurde das entwickelte Softwarewerkzeug zur Untersuchung destillativer Trennprozesse ternärer Stoffsysteme eingesetzt. Dabei wurden Trennungen komplexer ternärer Stoffgemische, homogene und heterogene Entrainerdestillationen sowie Heteroazeotropdestillationen untersucht. Die Ergebnisse der Machbarkeitsstudien dieser destillativen Verfahren sind im Anhang C.3 zusammengestellt. Ferner wird im Anhang C.4 anhand eines ternären Stoffsystems gezeigt, dass durch eine geeignete Verschaltung von Mischern und Dekantern auch die mehrstufige Extraktion mit der entwickelten Software untersucht werden kann.

Da integrierte Prozesse in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen haben [50, 64], wird am Beispiel der Methylacetat-Hydrolyse gezeigt, dass mit der vorgestellten Methodik auch Aussagen über die Realisierbarkeit von Reaktivdestillationsprozessen getroffen werden können, wenn das Stoffverhalten dies zulässt und die Prozesse durch eine sequentielle Ersatzschaltung repräsentiert werden können (siehe Abschnitt 5.3). Prinzipiell besteht darüber hinaus die Möglichkeit, die ∞/∞ -Analyse auch auf Reaktivdestillationskolonnen anzuwenden [52, 55, 56] und somit die vorgestellte Methodik des rechnergestützten konzeptionellen Verfahrensentwurfs auf Reaktivdestillationsprozesse zu erweitern. Voraussetzung hierzu wäre allerdings wiederum die segmentweise linearisierte Modellierung der entsprechenden Stoffeigenschaften (Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte reaktiver Systeme).

5.2 Reaktions-Destillations-Prozesse

5.2.1 ETBE-Synthese

Tert-Butylethylether (ETBE) wird hauptsächlich als Kraftstoffadditiv zur Erhöhung der Oktanzahl eingesetzt [87]. In der industriellen Produktion sind verschiedene Prozessalternativen zur Herstellung von tert-Butylethylether (Gleichung (II)) bekannt. Bei den konventionellen Prozessen wie dem Huels- und Oxeno-Prozess [87, 107] ist die sequentielle Abfolge von Reaktion und Stofftrennung über Rückführungsströme gekoppelt. Beim Reaktivdestillationsprozess wird die Reaktion und Stofftrennung simultan in einem Apparat durchgeführt [30, 111]. Als Beispielprozess für die Machbarkeitsstudie wird hier der konventionelle Huels-Prozess betrachtet, da er von den genannten Verfahren der apparativ aufwendigste Prozess ist. Abbildung 34 zeigt den für die Synthese von tert-Butylmethylether (MTBE) entwickelten Huels-Prozess ohne Methanolrückgewinnung [107]. Hier soll gezeigt werden, dass er grundsätzlich auch für die Herstellung von ETBE geeignet ist.

Der Prozess besteht aus einer Verschaltung von zwei Reaktoren (R1 und R2) sowie drei De-

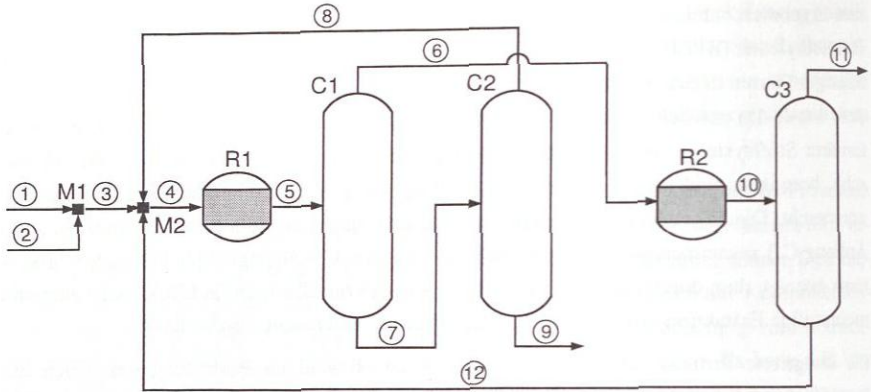


Abbildung 34: Huels-Prozess zur Herstellung von ETBE [107].

stillationskolonnen (C1 bis C3). Die externen Zulaufströme (Edukte) sind einerseits das reine Ethanol (Strom 1) und andererseits der C4-Schnitt einer Raffinerie, der als Isobuten-Quelle in der industriellen Produktion dient (Strom 2). Eine Auflistung verschiedener C4-Quellen und ihrer Zusammensetzungen findet sich z.B. in [87, 107]. Um die ETBE-Synthese für den konzeptionellen Verfahrensentwurf auf ein quaternäres Stoffsystem zu reduzieren, wurde für den C4-Schnitt angenommen, dass er aus 40 mol-% Isobuten und 60 mol-% inerten Komponenten, die in diesem Beispiel durch die Pseudokomponente *n*-Butan repräsentiert werden, besteht. Da sich bei der MTBE- bzw. ETBE-Synthese ein Überschuss des Alkohols positiv auf den Umsatz auswirkt und die Dimerisation von Isobuten (Nebenreaktion) unterdrückt [87, 107, 111], wurde die Machbarkeitsstudie des Huels-Prozesses für die ETBE-Synthese mit einem molaren Ethanolüberschuss von 10% bezogen auf den Gesamtzulauf durchgeführt. Die externen Zulaufströme werden zunächst im Mischer M1 gemischt und über den Mischer M2, in dem der externe Eduktzulauf mit den Rückführungen des Prozesses zusammengebracht werden, dem Reaktor R1 zugeführt. Dort findet eine gleichgewichtslimitierte Umsetzung in der flüssigen Phase statt. In der Kolonne C1 wird das mit Ethanol verunreinigte Produkt ETBE (Strom 7), von dem nicht umgesetzten Isobuten und den restlichen Komponenten getrennt, die zum zweiten Reaktor R2 geführt werden (Strom 6). In der Kolonne C2 wird das ETBE weiter aufgereinigt und spezifikationsgerecht abgezogen (Strom 9). Das dabei anfallende Ethanol wird über den Mischer M2 zum Reaktor R1 zurückgeführt (Strom 8). In der Kolonne C3 wird aus dem Produktstrom des Reaktors R2 eine binäre Mischung aus ETBE und Ethanol im Sumpf abgezogen und zum Reaktor R1 zurückgeführt (Strom 12). Im Destillatstrom wird das nicht abreagierte Ethanol in Form des Leichtsiederazeotrop aus Ethanol und *n*-Butan zur Ethanol-Rückgewinnung ausgeschleust (Strom 11).

Für diese Fallstudie wurde angenommen, dass die Destillationskolonnen C1 bis C3 bei ei-

dem Druck von 8 bar betrieben werden. Die Modellierung des Stoffverhaltens erfolgt mit dem UNIFAC-Modell [6], welches die vorhandenen experimentellen Daten sehr gut wiedergibt [30]. Die Nichtidealität der Gasphase wird dabei durch die Redlich-Kwong-Soave-Zustandsgleichung berücksichtigt. Das entsprechende Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm wurde bereits in Abbildung 15 gezeigt. Für die Flüssigphasenreaktoren R1 und R2 wurde angenommen, dass sie bei 50°C betrieben werden. Die gewünschte Produktreinheit für ETBE soll mindestens 99 mol-% betragen (Strom 9). Ferner wird der zur Ethanol-Rückgewinnung geführte Strom 11 so spezifiziert, dass die Summe der ETBE- und IB-Konzentrationen kleiner als 2 mol-% ist. Weitere Größen müssen für die Machbarkeitsstudie nicht vorgegeben werden. Die Rückführungsströme sind zwar noch nicht vollständig spezifiziert, doch sie werden durch die lineare Optimierung bestimmt (siehe Abschnitt 5.1). Dazu muss allerdings für den betrachteten Prozess ein geeignetes Optimierungskriterium formuliert werden. Im betrachteten Beispiel bietet es sich an, die Gesamtmenge der Rückführungsströme, d.h. die Summe der Ströme 8 und 12, zu minimieren. Alternativ wäre es auch möglich, z.B. den Isobutenumsatz im Reaktor R1 zu maximieren. Findet die lineare Optimierung mit dem Simplex-Verfahren (Gleichungen (56) bis (58)) eine Lösung, ist der betrachtete Prozess unter den vorgegebenen Betriebsparametern (Reaktortemperatur und Kolonnendruck) machbar und die Produkte können grundsätzlich mit den gewünschten Spezifikationen gewonnen werden. Die erhaltene Lösung für den betrachteten Huels-Prozess mit minimaler Gesamtmenge der Rückführungsströme (Summe der Ströme 8 und 12) ist in Form einer Stromleiste in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Optimale Lösung mit minimalem Gesamt-rückführungsstrom (Summe der Ströme 8 und 12) für die ETBE-Synthese mit dem Huels-Prozess (Abbildung 34).

Strom	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\dot{n}_{\text{ges}} / \text{mol/s}$	0,44	1	1,44	1,483	1,117	0,726	0,391	0	0,391	0,698	0,655	0,043
$\dot{n}_{\text{IB}} / \text{mol/s}$	0	0,4	0,4	0,4	0,034	0,034	0	0	0	0,005	0,005	0
$\dot{n}_{\text{NBUT}} / \text{mol/s}$	0	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0	0	0	0,6	0,6	0
$\dot{n}_{\text{EtOH}} / \text{mol/s}$	0,44	0	0,44	0,44	0,074	0,07	0,004	0	0,004	0,041	0,041	0
$\dot{n}_{\text{ETBE}} / \text{mol/s}$	0	0	0	0,043	0,41	0,023	0,387	0	0,387	0,051	0,008	0,043
$x_{\text{IB}} / \text{mol/mol}$	0	0,4	0,278	0,27	0,03	0,046	0	0	0	0,008	0,008	0
$x_{\text{NBUT}} / \text{mol/mol}$	0	0,6	0,417	0,405	0,537	0,826	0	0	0	0,86	0,917	0
$x_{\text{EtOH}} / \text{mol/mol}$	1	0	0,306	0,297	0,066	0,096	0,01	0	0,01	0,059	0,063	0
$x_{\text{ETBE}} / \text{mol/mol}$	0	0	0	0,029	0,367	0,031	0,99	0	0,99	0,073	0,012	1

Dabei müssen nur 3% des Gesamtzulaufstroms (Summe der Ströme 1 und 2) über den Mischer M2 zum Reaktor R1 zurückgeführt werden, um in dem Prozess einen Isobutenumsatz von 98,8% zu erzielen. Bei der Lösung fällt jedoch auf, dass in der Kolonne C2 kein Destillatstrom abgezogen wird und somit der Zulaufstrom (Strom 7) und der Sumpfabzug (Strom 9) identisch sind. D.h. die Kolonne C2 wird für das Erreichen der Produktspezifikationen nicht benötigt, da in ihr keine weitere Aufreinigung mehr stattfindet. Die entwickelte Software identifiziert also auch nicht benötigte Apparate eines Verfahrens. Wird die Kolonne C2 nicht mehr

benötigt, wird aus dem Huels-Prozess der Oxeno-Prozess (Abbildung 35), welcher ebenfalls in der industriellen Produktion eingesetzt wird [87]. Dabei ist auf der vorliegenden Betrachtungsebene der Oxeno-Prozess dem Huels-Prozess vorzuziehen, da beide Prozessalternativen an ihrem Optimum identisch sind und dem Oxeno-Prozess entsprechen. Zum gleichen Befund kommen auch Kossak et al. [67], die bei ihrer Optimierungsstudie die Rektifikationskörpermethode eingesetzt haben.

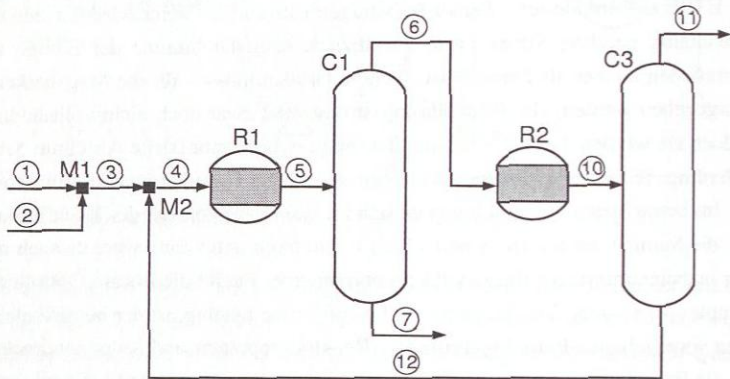


Abbildung 35: Oxeno-Prozess zur Herstellung von ETBE [87] (Strombezeichnungen analog zu Abbildung 34, d.h. Nummer 8 und 9 nicht belegt).

Durch die Visualisierung der Mengenbilanz im Konzentrationsraum werden die thermodynamischen Limitierungen der einzelnen Apparate aufgezeigt und tragen somit zu einem besseren Prozessverständnis bei. Die Mengenbilanz der optimalen Lösung des Huels- bzw. Oxeno-Prozesses (Abbildung 35) mit minimalem Rückführungstrom 12 ist in Abbildung 36 im segmentweise linearisierten chemischen Gleichgewichtsdiagramm bei 50 °C und im segmentweise linearisierten Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm bei 8 bar des quaternären Stoffsystems Isobuten (IB) - *n*-Butan (NBUT) - Ethanol (EtOH) - tert-Butylethylether (ETBE) dargestellt.

Im Mischer M1 werden die beiden externen Zulaufströme (Strom 1 und 2) miteinander vermischt. Dem ternären Gemisch (Strom 3) wird im Mischer M2 der ETBE-reiche Recyclestrom 10 zugeführt. Die quaternäre reaktive Mischung (Strom 4) reagiert im Reaktor R1 bis ins Gleichgewicht ab. In Kolonne C1 wird aus dem Reaktorausstrag (Strom 5) das reine ETBE als Sumpfprodukt (Strom 7) abgetrennt. Das Kopfprodukt der Kolonne C1 (Strom 6), ein *n*-butanreiches quaternäres Gemisch reagiert im Reaktor R2 erneut bis ins Gleichgewicht ab. Das Reaktionsprodukt (Strom 8) wird mit dem Trennschnitt der Kolonne C2 in reines ETBE als Sumpfprodukt abgezogen und über den Mischer M2 zum Reaktor R2 zurückgeführt. Über den Kopf der Kolonne C2 wird ein ternäres Gemisch aus Ethanol, Isobuten und *n*-Butan zur Ethanol-Rückgewinnung ausgeschleust (Strom 9).

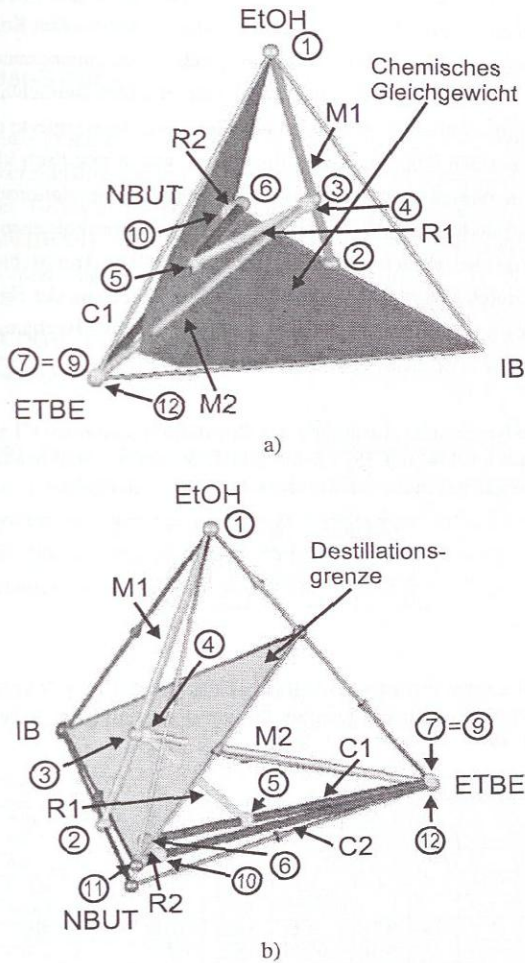


Abbildung 36: Optimale Lösung mit minimalem Gesamttrückführstrom für den Huels- bzw. Oxeno-Prozess (Mengenbilanz und Strombezeichnungen nach Abbildung 35):
 a) Segmentweise linearisiertes chemisches Gleichgewicht bei 50 °C, b) Segmentweise linearisiertes Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm bei 8 bar des quaternären Stoffsystems Isobuten (IB) - *n*-Butan (NBUT) - Ethanol (EtOH) - tert-Butylethylether (ETBE) (Berechnungen mit dem UNIFAC-Modell [6] und der Redlich-Kwong-Soave Zustandsgleichung), Konzentrationen in mol/mol.

Für den Oxeno-Prozess wurde zusätzlich eine rigorose Prozesssimulation durchgeführt, wobei die Stoffdatenmodelle mit denen der vereinfachten Betrachtung übereinstimmen. Für die Kolonnenhöhen und die Rücklaufverhältnisse der beiden verbleibenden Kolonnen wurden zunächst zum besseren Vergleich der Ergebnisse sehr große Werte angenommen ($N_A = N_V = 25$, $R = 10$). Als Startwerte wurden die Ergebnisse der vereinfachten Betrachtung verwendet (siehe Tabelle 17). Aufgrund dieser hervorragenden Startwerte konvergierte die Prozesssimulation in wenigen Iterationen. Die erhaltenen Ergebnisse waren praktisch identisch mit den in Tabelle 17 gezeigten Werten. Aufbauend auf diesem ersten Simulationsergebnis wurde eine überschlägige thermodynamische Auslegung der Destillationskolonnen, d.h. die Wahl der Kolonnenhöhe und des Rücklaufverhältnisses für die einzelnen Trennschnitte, auf Basis von N - Q -Kurven [144] durchgeführt (siehe Tabelle 18). Das Ergebnis der rigorosen Simulation des Oxeno-Prozesses mit festgelegten Stufenzahlen und Rücklaufverhältnissen der Destillationskolonnen C1 und C2 ist in Tabelle 19 zusammengestellt.

Tabelle 18: Thermodynamische Auslegung der Destillationskolonnen C1 und C2 des Oxeno-Prozesses (Abbildung 35) für die ETBE-Synthese (Stufenzahlen des Verstärker- und Abtriebsteil inklusive Kondensator und Verdampfer).

Kolonne	N_V	N_A	$R / -$
C1	8	10	0,414
C2	3	9	0,15

Tabelle 19: Ergebnisse der Prozesssimulation des Oxeno-Prozesses (Abbildung 35) für die ETBE-Synthese mit festgelegten Stufenzahlen und Rücklaufverhältnissen (siehe Tabelle 18).

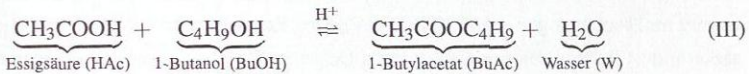
Strom	1	2	3	4	5	6	7	10	11	12
\dot{n}_{ges} / mol/s	0,44	1	1,440	1,483	1,111	0,720	0,391	0,694	0,651	0,043
\dot{n}_B / mol/s	0	0,4	0,4	0,4	0,028	0,028	0	0,002	0,002	0
\dot{n}_{NBUT} / mol/s	0	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0	0,6	0,6	0
\dot{n}_{EtOH} / mol/s	0,44	0	0,44	0,44	0,068	0,068	0	0,042	0,042	0
\dot{n}_{ETBE} / mol/s	0	0	0	0,043	0,415	0,025	0,391	0,051	0,008	0,043
x_{IB} / mol/mol	0	0,4	0,278	0,27	0,025	0,038	0	0,002	0,002	0
x_{NBUT} / mol/mol	0	0,6	0,417	0,405	0,540	0,833	0	0,865	0,922	0,001
x_{EtOH} / mol/mol	1	0	0,306	0,297	0,061	0,094	0	0,060	0,064	0
x_{ETBE} / mol/mol	0	0	0	0,029	0,374	0,034	0,999	0,073	0,012	0,999

Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Werten der Machbarkeitsstudie (Tabelle 17) und der Prozesssimulation (Tabelle 19). Die Ergebnisse aus der vereinfachten Betrachtung mit ∞/∞ -Kolonnen können in diesem Fall auf die Kolonnen mit endlicher Stufenzahl und endlichem Rücklauf übertragen werden. Die verbleibenden Differenzen sind im Wesentlichen auf die segmentweise Linearisierung des chemischen Gleichgewichts und der Separatrizen (Destillationsgrenzen) sowie die endlichen Rücklaufverhältnisse zurückzuführen.

ren. Basierend auf den vorgestellten Ergebnissen ist es nun möglich, die weiteren Apparate (Reaktoren R1 und R2) und das Gesamtverfahren komplett auszulegen.

5.2.2 Butylacetat-Synthese

1-Butylacetat hat eine große ökonomische Bedeutung und wird vor allem als Lösemittel in der Lack- und Papierindustrie sowie bei der Herstellung pharmazeutischer Produkte eingesetzt [85]. Der Ester 1-Butylacetat (BuAc) kann z.B. durch die Veresterung von Essigsäure (HAc) mit 1-Butanol (BuOH) unter Bildung von Wasser (W) als Koppelprodukt säurekatalysiert werden (siehe Gleichung (III)).



Das komplexe Stoffverhalten des Stoffsystems der 1-Butylacetat-Veresterung mit zahlreichen Azeotropen und einer Mischungslücke im quaternären Konzentrationsraum stellt ein anspruchsvolles Testsystem für einen gekoppelten Reaktions-Destillations-Prozess dar, bei dem das Auftreten zweier flüssiger Phasen in einem Dekanter ausgenutzt wird. In Abbildung 37 ist eine mögliche konventionelle Verfahrensvariante für die Herstellung von 1-Butylacetat dargestellt.

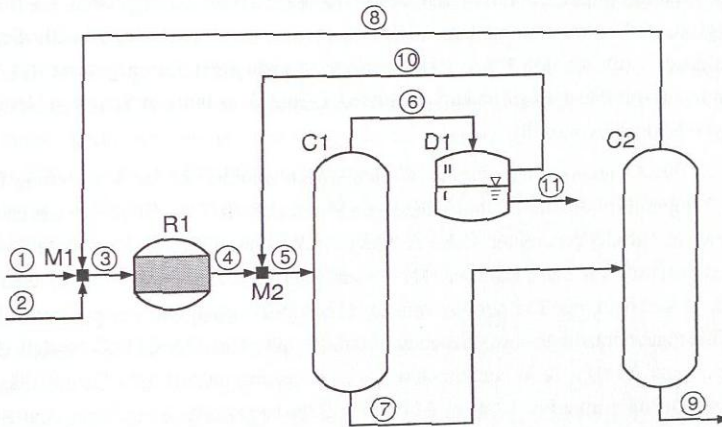


Abbildung 37: Prozess für die Veresterung von 1-Butanol zu 1-Butylacetat.

Da Veresterungsreaktionen gleichgewichtslimitiert sind, erhöht die simultane Durchführung der Reaktion und Stofftrennung die Ausbeute, weshalb sich die Reaktivdestillation in der

industriellen Produktion von Estern etabliert hat [27, 58, 64]. Allerdings können mit der entwickelten Software Reaktivdestillationskolonnen nur bedingt untersucht werden, wenn das Stoffverhalten dies zulässt und sie durch eine geeignete konventionelle Ersatzschaltung repräsentiert werden (siehe Abschnitt 5.3), was jedoch bei der Synthese von 1-Butylacetat nicht der Fall ist.

Im Folgenden wird gezeigt, dass sich die in Abbildung 37 dargestellte Verfahrensvariante, die aus der Verschaltung des Reaktors R1, der Heteroazeotropdestillationskolonne C1 mit dem Dekanter D1 und der Produktaufreinigungskolonnen C2 besteht, zur spezifikationsgerechten Herstellung von 1-Butylacetat eignet. Als externe Zulaufströme stehen für die Butylacetat-Synthese reines 1-Butanol (Strom 1) und reine Essigsäure (Strom 2) zur Verfügung. Der globale Schwersieder 1-Butylacetat soll als Sumpfprodukt der Kolonne C2 mit einer Reinheit von 99 mol% abgezogen werden (Strom 9). Das Koppelprodukt Wasser soll über die Heteroazeotropdestillationskolonne C1 und den Dekanter D1 als schwere Phase ebenfalls mit einer Reinheit von 99 mol% ausgeschleust werden (Strom 11).

Für diese Fallstudie wurde angenommen, dass die Destillationskolonnen C1 und C2 bei einem Druck von 1 bar betrieben werden. Das entsprechende Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm, welches mit dem UNIQUAC-Modell unter Berücksichtigung der Dimerisierung der Essigsäure in der Gasphase berechnet wurde (Modellparameter siehe Anhang A.2), ist in Abbildung 38a dargestellt. Das quaternäre reaktive System weist drei binäre und zwei ternäre Leichtsiederazeotrope sowie ein binäres Schwersiederazeotrop auf [45, 85]. Die instabile invariante Mannigfaltigkeit des ternären Leichtsiederazeotrops 1-Butylacetat – 1-Butanol – Wasser (globaler Leichtsieder und instabiler Knoten) ist die zweidimensionale Separatrix (Destillationsgrenze), die den Konzentrationsraum in zwei Destillationsgebiete mit den stabilen Knoten 1-Butylacetat (globaler Schwersieder) und dem binären Schwersiederazeotrop 1-Butanol – Essigsäure aufteilt.

Außerdem wurde angenommen, dass im Gleichgewichtsreaktor R1 die Veresterungsreaktion bei einer Temperatur von 100 °C in der flüssigen Phase abläuft. Das entsprechende chemische Gleichgewicht (Modellparameter siehe Anhang A.2) ist ebenfalls in Abbildung 38a dargestellt. Ferner wurde für den Dekanter D1, der zur Ausschleusung des Wassers dient, angenommen, dass er bei einer Temperatur von 20 °C betrieben wird. Das entsprechende Flüssig-Flüssig Gleichgewichtsdiagramm, welches ebenfalls mit dem UNIQUAC-Modell (Modellparameter siehe Anhang A.2) berechnet wurde, ist zusammen mit dem Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm bei 1 bar in Abbildung 38b dargestellt. Ausgehend vom Binärsystem 1-Butylacetat – Wasser erstreckt sich die Mischungslücke über die ternären Stoffsysteme 1-Butylacetat – Essigsäure – Wasser und 1-Butylacetat – 1-Butanol – Wasser in den Konzentrationsraum des quaternären Stoffsystems der Butylacetat-Synthese. Um die Machbarkeitsstudie für den betrachteten Prozess durchführen zu können, muss noch ein geeignetes Optimierungskriterium vorgegeben werden. Im betrachteten Beispielprozess bietet es sich an,

den Rücklaufstrom 8 zu minimieren, da der Rückführungsstrom 10 bereits durch die Produktspezifikation des Wassers (Strom 11) über die Mengenbilanz im Dekanter D1 festgelegt ist. Die erhaltene Lösung für die Butylacetat-Synthese (Mengenbilanz) ist in Abbildung 38 und in Tabelle 20 dargestellt.

Tabelle 20: Optimale Lösung für die Synthese von 1-Butylacetat mit minimalem Rückführstrom 8 (Strombezeichnungen nach Abbildung 37).

Strom	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
\dot{n}_{ges} / mol/s	1	1	3,536	3,536	4,119	1,583	2,536	1,536	1	0,583	1
\dot{n}_{BuOH} / mol/s	1	0	1,343	0,343	0,503	0,160	0,343	0,343	0	0,16	0
\dot{n}_{HAc} / mol/s	0	1	1,768	0,768	0,768	0	0,768	0,768	0	0	0
\dot{n}_{BuAc} / mol/s	0	0	0,425	1,425	1,737	0,312	1,425	0,425	1	0,312	0
\dot{n}_{W} / mol/s	0	0	0	1	1,111	1,111	0	0	0	0,111	1
x_{BuOH} / mol/mol	1	0	0,38	0,097	0,122	0,101	0,135	0,223	0	0,275	0
x_{HAc} / mol/mol	0	1	0,5	0,217	0,186	0	0,303	0,5	0	0	0
x_{BuAc} / mol/mol	0	0	0,12	0,403	0,422	0,197	0,562	0,277	1	0,535	0
x_{W} / mol/mol	0	0	0	0,283	0,270	0,702	0	0	0	0,19	1

Die beiden Feedströme (Ströme 1 und 2) werden zusammen mit dem Recyclestrom 8 im Mischer M1 vermischt und als Eduktstrom (Strom 3) dem Reaktor R1 zugeführt, wo eine gleichgewichtslimitierte Umsetzung stattfindet (Strom 4). Durch die Reaktion wird die Destillationsgrenze übersprungen, wodurch in der Kolonne C1 das heteroazeotrope Verhalten des Stoffsystems ausgenutzt werden kann. Im Mischer M2 wird hierzu der Reaktorausgang (Strom 4) mit dem organischen Rücklauf des Dekanters D1 (Strom 10) zum Strom 5 gemischt. Anschließend wird das ternäre Leichtsiederazeotrop 1-Butanol – 1-Butylacetat – Wasser in der Kolonne C1 als Kopfprodukt abgezogen (Strom 6). Durch die vollständige Kondensation des Kopfproduktes zerfällt das ternäre Leichtsiederazeotrop im Dekanter D1 in eine leichte organische Phase (Strom 10), die reich an 1-Butylacetat und 1-Butanol ist, sowie in reines Wasser (schwere Phase), was als Produkt ausgeschleust wird (Strom 11). Aus dem Sumpfprodukt der Kolonne C1 (Strom 7) wird der globale Schwersieder 1-Butylacetat in der Kolonne C2 spezifikationsgerecht abgetrennt (Strom 9) und die nicht abreagierten Edukte 1-Butanol und Essigsäure mit Restanteilen an 1-Butylacetat zum Reaktor R1 zurückgeführt (Strom 8).

Die Visualisierung der Mengenbilanz (Abbildung 38) verdeutlicht wiederum die thermodynamischen Grenzen der einzelnen Apparate. Außerdem werden die stöchiometrischen Zwangsbedingungen sowie die Abhängigkeiten der Mengenbilanz vom Phasenverhalten, insbesondere des Phasenzерfalls, aufgezeigt. Durch diese anschauliche Visualisierung wird ein besseres Verständnis für die einzelnen Schritte des Prozesses generiert. Die erhaltenen Ergebnisse können – wie bei der ETBE-Synthese gezeigt (siehe Abschnitt 5.2.1) – als Startwerte für die thermodynamische Auslegung der Apparate und des Gesamtverfahrens genutzt werden.

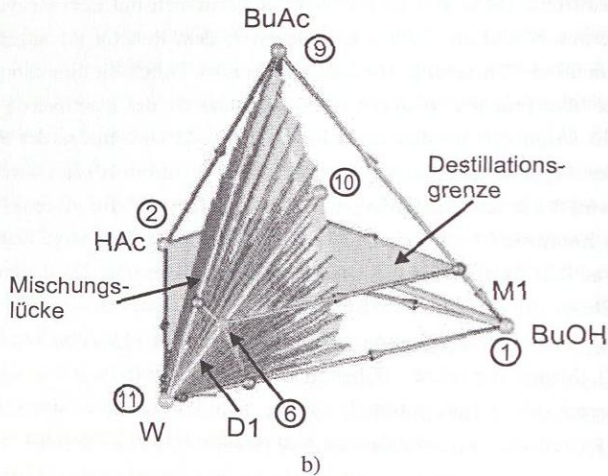
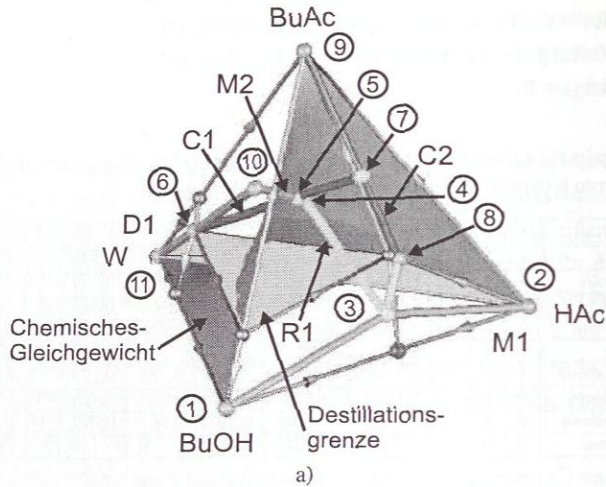


Abbildung 38: Optimale Lösung für die Synthese von 1-Butylacetat mit minimalem Rückführstrom 8 (Mengenbilanz und Strombezeichnungen nach Abbildung 37):
 a) Segmentweise linearisiertes chemisches Gleichgewicht bei 100 °C, b) Segmentweise linearisiertes Flüssig-flüssig Gleichgewicht bei 20 °C jeweils in der kombinierten Darstellung mit dem segmentweise linearisierten Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht bei 1 bar des Stoffsystems 1-Butanol (BuOH), Essigsäure (HAc), 1-Butylacetat (BuAc) und Wasser (W) (Berechnungen mit dem UNIQUAC-Modell, Modellparameter siehe Anhang A.2), Konzentrationen in mol/mol.

5.3 Reaktivdestillation

Da sich die simultane Durchführung von Reaktion und Destillation in einem Apparat positiv auf die Produktausbeute und -qualität auswirken und zu Einsparungen hinsichtlich der Invest- und Betriebskosten führen kann [50, 116], gewinnen hybride Verfahren wie die Reaktivdestillation in der Verfahrensentwicklung und der industriellen Produktion zunehmend an Bedeutung [64]. Sowohl für die Herstellung von ETBE [111] als auch die Synthese von 1-Butylacetat [85, 117] existieren mittlerweile heterogen katalysierte Reaktivdestillationen als Verfahrensvarianten. Die vorgestellte Methode für den rechnergestützten konzeptionellen Verfahrensentwurf (siehe Abschnitt 5.1) ist allerdings auf konventionelle Reaktions-Destillationsprozesse, d.h. Prozesse mit einer sequentiellen Abfolge der Reaktion und der destillativen Aufarbeitung der Produkte in getrennten Apparaten beschränkt. Im Folgenden soll jedoch am Beispiel einer gleichgewichtslimitierten Reaktion mit zwei Edukten und einem Produkt (siehe Reaktionsgleichung (IV)) gezeigt werden, dass mit der entwickelten Software unter bestimmten Bedingungen auch Rückschlüsse über die Realisierung von Reaktivdestillationsprozessen gezogen werden können.



Die Siedereihenfolge des zeotropen Stoffsystems sei A, B, C, wobei die Komponente C den Schwersieder darstellt.

Abbildung 39a zeigt den konventionellen Prozess mit sequentieller Prozessführung für die Reaktion und destillative Stofftrennung. Das reaktive Ausgangsgemisch A-B wird dem Reaktor R1 zugeführt und reagiert bis zum Erreichen des chemischen Gleichgewichts ab. In der nachfolgenden Destillationskolonne C1 wird das Produkt C in der gewünschten Reinheit als Sumpfprodukt abgetrennt. Das Kopfprodukt mit nicht abreagierten Edukten wird über den Mischer M1 zum Reaktor R1 zurückgeführt. Je nach Lage des chemischen Gleichgewichts können sich bei diesem Prozess teilweise sehr große Rückführströme ergeben, wodurch dieser Prozess unwirtschaftlich werden kann [120]. In diesen Fällen kann es sinnvoll sein, die Reaktion und die Stofftrennung simultan in einer Reaktivdestillationskolonne durchzuführen. Abbildung 39b zeigt die Verfahrensalternative der Reaktivdestillation für das betrachtete Beispielsystem, bei der die Kolonne unter totalem Rücklauf betrieben wird. Der Leichtsieder A wird der Kolonne unterhalb der Reaktionszone zugeführt und wandert über den Gasstrom in die Reaktionszone. Der Mittelsieder B wird am Kopf der Kolonne oberhalb der Reaktionszone in die Kolonne eingebracht und geht dort über die flüssige Phase in die Reaktionszone über. In der Reaktionszone wird durch die chemische Umsetzung das Produkt C gebildet, welches im Abtriebssteil der Kolonne abgetrennt wird. Auf diese Weise ist eine vollständige Umsetzung der Edukte möglich, wenn die Edukte in stöchiometrischer Zusammensetzung zugeführt werden und ein hinreichend großes Rücklaufverhältnis vorgegeben wird [120].

Wird bei der Reaktivdestillation kein Kopfprodukt abgezogen (Abbildung 39b), erscheint

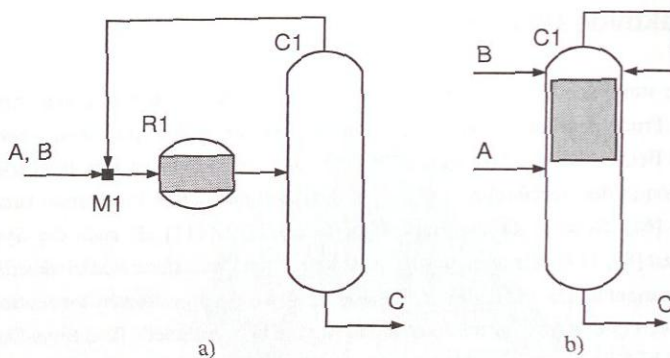


Abbildung 39: Gekoppelte Reaktions-Destillations-Prozesse für das reaktive Beispielsystem nach Reaktionsgleichung (IV): a) Konventioneller Prozess mit sequentieller Abfolge von Reaktion und Stofftrennung, b) Simultane Durchführung von Reaktion und Stofftrennung im Reaktivdestillationsprozess.

es plausibel, dass aus der Machbarkeit der konventionellen Reaktor-Kolonnen-Verschaltung (Abbildung 39a) auf die Realisierbarkeit des Reaktivdestillationsverfahren geschlossen werden kann. Dies lässt sich anschaulich erläutern, wenn die Verstärker- und Abtriebssteile der Destillations- bzw. Reaktivdestillationskolonne als separate Kolonnen dargestellt werden (siehe Abbildung 40).

Abbildung 40a zeigt den konventionellen Reaktions-Destillations-Prozess aus Abbildung 39a mit der Verstärkerkolonne C1a und der Abtriebskolonne C1b. Da das Kopfprodukt der Verstärkerkolonne nicht ausgeschleust sondern als Edukt direkt zum Reaktor zurückgeführt wird, erfüllt der Rückführungsstrom die gleiche Funktion wie der Rücklaufstrom einer reaktiven Verstärkerkolonne, die unter totalem Rücklauf betrieben wird (siehe Abbildung 40b), nämlich den nichtabreagierten Leichtsieder A in den Reaktor oder die Reaktionszone zurückzubringen. In beiden Fällen wird im Abtriebsteil das Produkt (Schwersieder C) weiter aufgereinigt und der Mittelsieder B wieder in die Reaktionszone zurückgebracht bzw. über den Kopfabzug zum Reaktor zurückgefahren. Um die Edukte in der Reaktionszone der reaktiven Verstärkerkolonne besser zu verteilen bietet es sich an, den Mittelsieder B oberhalb der Reaktionszone gemeinsam mit dem Rücklauf aufzugeben (siehe Abbildung 40c und Abbildung 39b).

Die konventionelle Verfahrensvariante kann zwar in einigen Fällen aufgrund eines sehr großen Rückführungsstromes unwirtschaftlich sein, aber aus ihrer Machbarkeit kann auf die Realisierung einer reaktiven Verstärkerkolonne, die unter totalem Rücklauf betrieben wird, geschlossen werden. Allerdings muss das Stoffverhalten diese Vorgehensweise wie im dargestellten Beispiel zulassen, weshalb an Abbildung 40 nicht der Anspruch eines Beweises gestellt werden darf. Dennoch ist diese Vorgehensweise in der Praxis anwendbar. Sie zeigt die Möglichkeit, eine reaktive Verstärkerkolonne ohne Kopfproduktaustrag (Betrieb mit totalem Rücklauf)

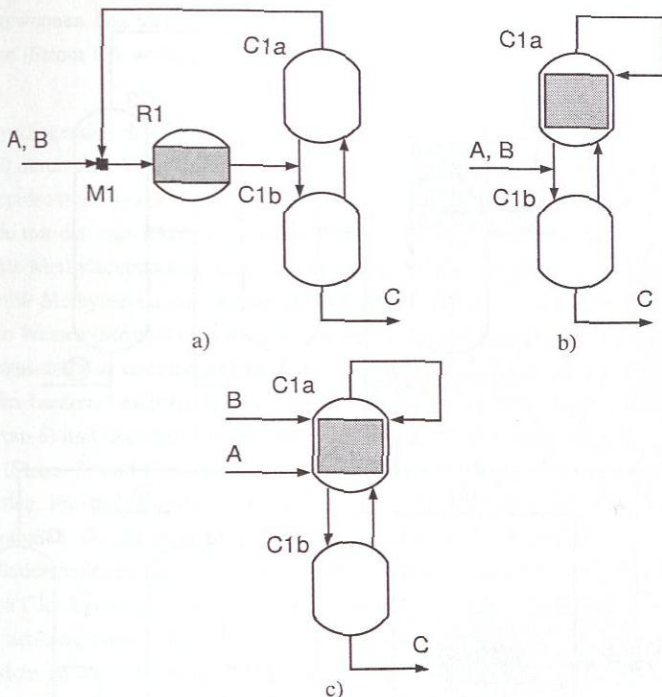


Abbildung 40: Realisierbarkeit eines Reaktivdestillationsprozesses mit totalem Rücklauf auf Basis der Machbarkeit eines konventionellen Verfahrens: a) Konventioneller Prozess mit sequentieller Abfolge von Reaktion und Stofftrennung, b) und c) Reaktivdestillationsprozess mit totalem Rücklauf und einem bzw. zwei Zuflussströmen.

für den konzeptionellen Entwurf durch eine sequentielle Schaltung eines Reaktors und einer Kolonne zu repräsentieren. Völlig analog können auch reaktive Abtriebskolonnen durch eine konventionelle Reaktor-Kolonnenverschaltung mit Rückführung des Sumpfaustrages abgebildet werden, wenn kein Sumpfprodukt abgezogen wird. Können Reaktivdestillationskolonnen durch eine Verschaltung konventioneller Apparate abgebildet werden (siehe Abbildung 39), dann können diese Prozesse mit der entwickelten Software ebenfalls analysiert werden.

Ein industriell relevantes Beispiel ist die Hydrolyse von Methylacetat, bei der Essigsäure (HAc) und Methanol (MeOH) aus Methylacetat (MeAc) und Wasser (W) gebildet wird (siehe Reaktionsgleichung (V)). Eine ausführliche Beschreibung des Reaktionssystems einschließlich der thermodynamischen Eigenschaften findet sich in Abschnitt 6.2. In Abbildung 41a ist die Variante eines Reaktivdestillationsprozess [71] für die Methylacetat-Hydrolyse abgebildet.

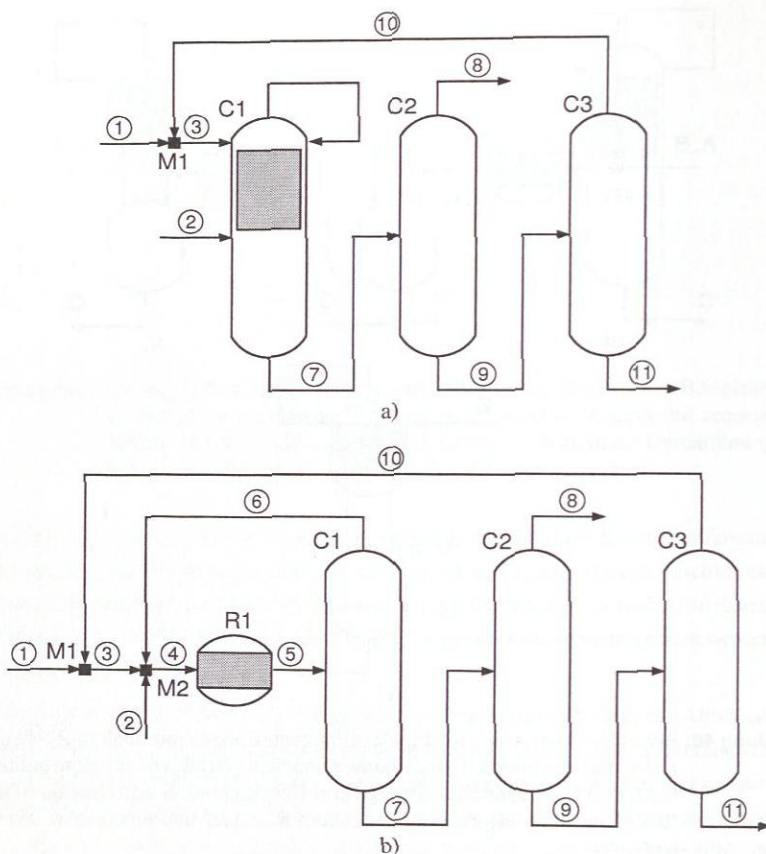


Abbildung 41: a) Reaktivdestillationsprozess für die Hydrolyse von Methylacetat mit direkter Trennsequenz in der Produktaufbereitung [71], b) Konventionelle Ersatzschaltung des Reaktivdestillationsprozesses gemäß Abbildung 40.

Analog zu Abbildung 39b wird der Mittelsieder Wasser (Strom 1) zusammen mit dem Rückführungsstrom 10 am Kopf der Reaktivdestillationskolonne C1 zugeführt (Strom 3). Diese Kolonne wird unter totalem Rücklauf betrieben, da kein Kopfprodukt abgezogen wird. Der Leichtsieder Methylacetat wird unterhalb der Reaktionszone in die Kolonne gebracht (Strom 2) und wandert in Form des binären Leichtsiederazeotropes Methylacetat-Methanol (globalen Leichtsieder, vgl Tabellen 22 und 23) in die Reaktionszone. Im Abtriebsteil der Reaktivdestillationskolonne C1 wird eine ternäre Mischung aus Methanol, Wasser und Essigsäure abgetrennt (Strom 7). Anschließend werden die Produkte Methanol (Strom 8) und Essigsäure (Strom 11) über eine direkte Destillationssequenz (Kolonnen C2 und C3) in gewünschter

Reinheit gewonnen. Das nicht abreagierte Wasser wird zur Reaktivdestillationskolonne C1 zurückgeführt (Strom 10), wodurch der externe Zulauf des Wassers (Strom 1) verringert werden kann.

Bei dem vorliegenden Stoffverhalten (siehe Abschnitt 6.2) kann dieser Prozess gemäß Abbildung 40 durch eine Verschaltung eines Reaktors (R1) mit drei Destillationskolonnen (C1 bis C3) repräsentiert werden (siehe Abbildung 41b). Für diese konventionelle Ersatzschaltung wurde mit der entwickelten Software eine rechnergestützte Machbarkeitsstudie durchgeführt. Als Methylacetatquelle steht ein binäres Gemisch aus Methylacetat und Methanol mit 60 mol% Methylacetat zur Verfügung (Strom 2). Dieses Gemisch wird zusammen mit dem reinen Wasser (Strom 1) im Reaktor R1 zu Essigsäure und Methanol gleichgewichtslimitiert umgesetzt. Aus dem Reaktorausgang (Strom 5) wird das nichtabreagierte Methylacetat in Form des binären Leichtsiederazeotropes Methylacetat-Methanol als Kopfprodukt abgetrennt (Strom 6) und über den Mischer M2 zum Reaktor R1 zurückgeführt. Für die Produkte Methanol (Strom 8) und Essigsäure (Strom 11) soll eine Reinheit von jeweils 99 mol% erreicht werden. Für die Destillationskolonnen wurden bei diesem Beispiel ein Druck von 1 bar angenommen. Da der Reaktor R1 und die Kolonne C1 als Ersatzschaltung für eine Reaktivdestillationskolonne dienen, wurde für den Flüssigphasenreaktor R1 das Erreichen des chemischen Gleichgewichts unter Siedebedingungen bei 1 bar vorgegeben. Der entsprechende Zusammenhang zwischen dem Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht und dem chemischen Gleichgewicht ist in Abbildung 42 dargestellt. Somit sind alle Eingabegrößen vorgegeben und die Rückführungsströme werden über die lineare Optimierung ermittelt. Im betrachteten Beispiel bietet es sich an, die Gesamtmenge der Rückführungsströme, d.h. die Summe der Ströme 6 und 10, zu minimieren. Die erhaltene Mengenbilanz für die Ersatzschaltung des Reaktivdestillationsprozesses der Methylacetat-Hydrolyse ist in Abbildung 42 und Tabelle 21 dargestellt.

Aus Abbildung 42 und Tabelle 21 geht hervor, dass die gewünschten Produktspezifikationen für die Methylacetat-Hydrolyse mit der konventionellen Ersatzschaltung erreichbar sind. In der Praxis ist die in Abbildung 40 erläuterte Vorgehensweise durchaus anwendbar, weshalb aus diesem Ergebnis auch der Schluss gezogen werden kann, dass der in Abbildung 41a dargestellte Reaktivdestillationsprozess ebenfalls realisierbar ist. Dies zeigt sich auch bei den in Tabelle 21 dargestellten Ergebnissen, die mit den Ergebnissen von Lin et al. [71], die für den in Abbildung 41a dargestellten Reaktivdestillationsprozess auf der Basis rigoroser Prozesssimulationen eine optimierte Lösung vorstellen, qualitativ übereinstimmen. Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen sind im Wesentlichen auf Unterschiede der thermodynamischen Modellierung zurückzuführen, da bei den rigorosen Simulationen der Einfluss der Reaktionskinetik, die sich auf die Produktausbeute und -qualität auswirkt, berücksichtigt wurde [71].

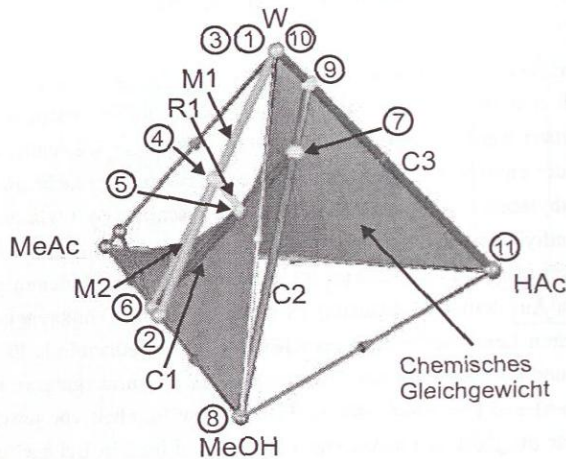


Abbildung 42: Optimale Lösung für die Hydrolyse von Methylacetat mit minimalem Gesamttrückführungsstrom (Summe der Ströme 6 und 10): Mengenbilanz (Strombezeichnungen nach Abbildung 41b) im kombinierten segmentweise linearisierten chemischen Gleichgewicht und Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht bei 1 bar des Stoffsystems Methylacetat (MeAc), Wasser (W), Methanol (MeOH) und Essigsäure (HAc) (Berechnung mit dem NRTL-Modell, Modellparameter siehe Tabelle 28), Konzentrationen in mol/mol.

Tabelle 21: Optimale Lösung für die Hydrolyse von Methylacetat mit minimalem Gesamttrückführungsstrom (Summe der Ströme 6 und 10) (Strombezeichnungen nach Abbildung 41b).

Strom	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\dot{n}_{\text{ges}} / \text{mol/s}$	1	1,667	6,458	12,915	12,915	4,791	8,124	1,67	6,454	5,458	0,997
$\dot{n}_{\text{MeAc}} / \text{mol/s}$	0	1	0	4,117	3,130	3,117	0,013	0,013	0	0	0
$\dot{n}_{\text{MeOH}} / \text{mol/s}$	0	0,667	0	2,341	3,328	1,674	1,653	1,653	0	0	0
$\dot{n}_{\text{W}} / \text{mol/s}$	1	0	6,458	6,458	5,471	0	5,471	0,003	5,468	5,458	0,01
$\dot{n}_{\text{HAc}} / \text{mol/s}$	0	0	0	0	0,987	0	0,987	0	0,987	0	0,987
$x_{\text{MeAc}} / \text{mol/mol}$	0	0,6	0	0,319	0,242	0,651	0,002	0,008	0	0	0
$x_{\text{MeOH}} / \text{mol/mol}$	0	0,4	0	0,181	0,258	0,349	0,204	0,990	0	0	0
$x_{\text{W}} / \text{mol/mol}$	1	0	1	0,5	0,424	0	0,673	0,002	0,847	1,000	0,01
$x_{\text{HAc}} / \text{mol/mol}$	0	0	0	0	0,076	0	0,121	0	0,153	0,000	0,99

6 Reaktivdestillation in einer Trennwandkolonne

6.1 Reaktive Trennwandkolonne

Die Trennwandkolonne wurde erstmalig 1946 vorgestellt [143]. Sie unterscheidet sich apparativ von einer gewöhnlichen Destillationskolonne nur durch den Einbau einer meist mittig angeordneten vertikalen Trennwand oberhalb und unterhalb der Zulaufstelle sowie einer Seitenentnahme (siehe Abbildung 43a).

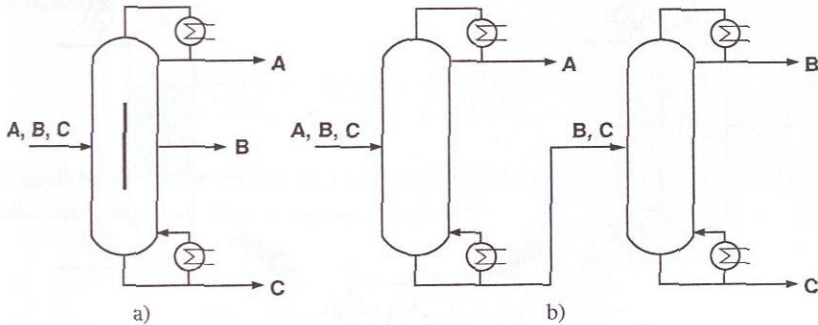


Abbildung 43: Destillative Trennung eines ternären Stoffgemisches (Leichtsieder A, Mittelsieder B und Schwersieder C): a) Direkte Destillationssequenz, b) Trennwandkolonne.

Die Trennwand unterteilt die Kolonne in eine Zulauf- und eine Entnahmeseite. Dadurch wird die Auftrennung eines ternären Gemisches in die reinen Fraktionen in einem Apparat ermöglicht, da der Mittelsieder B oberhalb und unterhalb der Trennwand zur Seitenentnahme geführt wird. Der Leichtsieder A und der Schwersieder C werden als Kopf- und Sumpfprodukt der Trennwandkolonne gewonnen. Folglich kann im Vergleich zu einer direkten Destillationssequenz (siehe Abbildung 43b) bei der Auftrennung eines zeotropen ternären Gemisches eine Kolonne eingespart werden. Zudem stellt die Trennwandkolonne thermodynamisch gesehen die effizienteste Methode dar, ein ternäres Stoffgemisches in die reinen Fraktionen in einem Apparat aufzutrennen [65, 88]. Somit können durch den Einsatz von Trennwandkolonnen sowohl Invest- als auch Betriebskosten eingespart werden, weshalb sie für die industrielle Produktion interessanter sind und normale Trennsequenzen immer häufiger ersetzen [46].

Die Reaktivdestillation, bei der die Reaktion mit der destillativen Stofftrennung simultan in einem Apparat durchgeführt wird, hat sich mittlerweile als Prozessalternative für gekoppelte Reaktions-Destillations-Prozesse in der industriellen Produktion etabliert [50, 64]. Neben der apparativen Integration sind insbesondere bei gleichgewichtslimitierten Reaktionen durch die simultane Entfernung der Produkte höhere Umsätze und Selektivitäten erreichbar. Dadurch kann sowohl der weitere apparative Aufwand zur Auftrennung der Produkte als auch die Anzahl der Rückführungsströme reduziert werden [116]. Aufgrund des erfolgreichen Einsatzes der Trennwandkolonnen und der Reaktivdestillation in der industriellen Produktion stellt sich die Frage, ob die Vorteile der Reaktivdestillation nicht mit den Vorzügen der Trennwandkolonnen in einem Apparat, der reaktiven Trennwandkolonne (siehe Abbildung 44), kombiniert werden können. Eine ausführliche Diskussion des möglichen Einsatzbereiches der reaktiven Trennwandkolonne ist in [78] beschrieben.

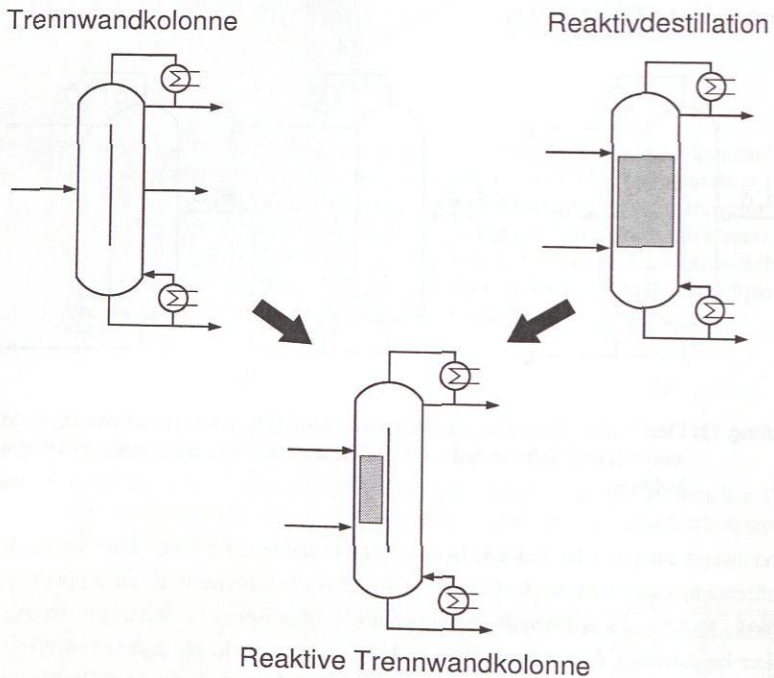


Abbildung 44: Kombination der Trennwandkolonne und der Reaktivdestillation zur Reaktiven Trennwandkolonne (grau unterlegt: Reaktionszone).

Das Konzept der reaktiven Trennwandkolonne wurde bereits vor über 20 Jahren vorgestellt [63]. Allerdings ist aufgrund des hohen Integrationsgrades bei der reaktiven Trennwandkolonne mit einem erhöhten Aufwand hinsichtlich der Auslegung zu rechnen. Außerdem wer-

den sehr hohe Anforderungen an den Betrieb gestellt. Ferner ist zu berücksichtigen, dass der Einsatzbereich der reaktiven Trennwandkolonne gegenüber konventionellen Verfahren deutlich eingeschränkt ist [46, 78], da der gesamte chemische Herstellungsprozess (Reaktion und destillative Stofftrennung) in einem Apparat und damit bei gleichen Betriebsbedingungen durchgeführt wird. Deshalb eignen sich nur bestimmte Stoffsysteme für die Reaktivdestillation in einer Trennwandkolonne, wie z.B. die Methylacetat-Hydrolyse [102].

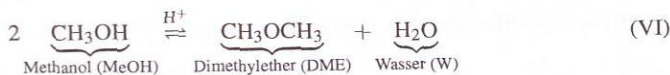
6.2 Beispielprozess Methylacetat-Hydrolyse

6.2.1 Reaktionssystem

Bei der Hydrolyse von Methylacetat werden die Produkte Essigsäure (HAc) und Methanol (MeOH) in einer gleichgewichtslimitierten Reaktion der Reaktanden (Methylacetat (MeAc) und Wasser (W)) gebildet:



Als mögliche Nebenreaktion tritt die Veretherung des Methanols (Selbstkondensation zweier Methanalmoleküle unter Wasserabspaltung) auf [136]:



Hydrolysereaktionen sind die Umkehrreaktionen der Veresterungsreaktionen, deren säurekatalysierter Reaktionsmechanismus detailliert in [45, 136] beschrieben wird. Da die autokatalytische Wirkung der Essigsäure gering ist, werden starke Mineralsäuren als *homogene* Katalysatoren oder stark saure Ionenaustauscherharze als *heterogene* Katalysatoren eingesetzt. Durch eine höhere Aktivität des eingesetzten Katalysators wird die Hydrolysereaktion stärker in Gang gesetzt, allerdings steigt auch die Bedeutung der Nebenreaktion (Bildung des Dimethylethers). Die wichtigsten Reinstoffeigenschaften (Molmasse und Siedetemperatur) des betrachteten Reaktionssystems sind in Tabelle 22 zusammengestellt.

Starke Nichtidealitäten beeinflussen die thermodynamischen Eigenschaften des betrachteten Stoffsystems. Methylacetat bildet sowohl mit Wasser als auch mit Methanol jeweils *homogene* Leichtsiederazeotrope, deren Zusammensetzungen und Siedetemperaturen in Tabelle 23 aufgeführt sind. Außerdem ist durch die Dimerisierung der Essigsäure das *nichtideale* Verhalten der Gasphase zu berücksichtigen. Ferner weist das Binärsystem Methylacetat-Wasser

Tabelle 22: Reinstoffeigenschaften der Komponenten im Stoffsystem der Methylacetat-Hydrolyse [10].

	$t_i^S / ^\circ\text{C}$ bei 101,3 kPa	$M_i / (\text{g/mol})$
Methylacetat	56,32	74,08
Methanol	64,4	32,04
Wasser	100,0	18,02
Essigsäure	117,87	60,05
Dimethylether	-24,85	46,06

Tabelle 23: Azeotrope im Stoffsystem der Methylacetat-Hydrolyse bei 101,3 kPa [8].

Art des Azeotrops	$t^S / ^\circ\text{C}$	$x_i / \text{mol mol}^{-1}$		
		MeAc	MeOH	W
homogen, binär	53,5	0,664	0,336	–
homogen, binär	56,0	0,9	–	0,1

eine Mischungslücke auf, die sich jedoch nicht mit dem Leichtsiederazeotrop (siehe Tabelle 23) überlappt. Dadurch bildet sich kein Heteroazeotrop aus, was eher ungewöhnlich ist. Die Siedetemperaturen der Reinstoffe und Azeotrope zeigen das Potential der Reaktivdestillation als Herstellverfahren auf. Durch eine simultane destillative Abtrennung des Produktes Essigsäure (globaler Schwersieder) kann der Reaktionsumsatz gesteigert werden. Allerdings muss beachtet werden, dass sich die Mischungslücke im Binärsystem Methylacetat-Wasser in den quaternären Konzentrationsraum erstreckt. Auf die Bedeutung der Mischungslücke für den Reaktivdestillationsprozess wird in Abschnitt 6.3.2 näher eingegangen.

6.2.2 Katalysator

Die Methylacetat-Hydrolyse kann sowohl durch den Einsatz starker Mineralsäuren (homogen) als auch stark saurer Ionenaustauscherharze (heterogen) katalysiert werden. Die heterogene Katalyse hat gegenüber der homogenen Katalyse den Vorteil, dass der Katalysator nicht vom gewünschten Produkt abgetrennt werden muss. Außerdem kann bei der heterogenen Katalyse die Reaktionszone bei der Reaktivdestillation durch den Einsatz katalytischer Einbauten genau definiert werden. Aus diesen Gründen haben sich in der industriellen Produktion, insbesondere bei Veretherungen, Veresterungen und Hydrolysen, stark saure Ionenaustauscherharze (z.B. Amberlyst^{®1}) als heterogene Katalysatoren etabliert [7]. Die Matrix makroporöser Ionenaustauscherharze besteht aus Polystyrolketten, die über Divinylbenzolkü moleküle quervernetzt sind. Die katalytische Funktion der Harze wird durch Sulfonieren der Divinylbenzolkü meringe erreicht, die somit stark saure Sulfonsäuregruppen (SO₃H) als funktionel-

¹ Rohm and Haas Company, Paris Cedex, Frankreich.

le Gruppen aufweisen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Amberlyst 48 als heterogener Katalysator eingesetzt. Die wichtigsten Charakteristika von Amberlyst 48 sind in Tabelle 24 zusammengefasst. Der Katalysatorhersteller garantiert zwar eine Mindestkapazität des Ionenaustauscherharzes, allerdings hängt die tatsächliche Kapazität des Ionenaustauscherharzes von der jeweiligen Produktionskampagne ab. Aus diesem Grund wurde die Kapazität des eingesetzten Amberlyst 48 nach [4] bestimmt. Der gemessene Wert der Kapazität ist in Tabelle 24 ebenfalls angegeben und wird im weiteren Verlauf der Arbeit verwendet.

Tabelle 24: Spezifikation der Katalysatoren Amberlyst 48 ([†] Produktdatenblatt [7], [‡] von Parada [85], * Messungen dieser Arbeit).

$c_{\text{Kat, tr}}^{\text{H}^+} / \text{mmol}_{\text{H}^+} / \text{g}_{\text{Kat, tr}}$	5,29*
$c_{\text{Kat, tr}}^{\text{H}^+, \text{min}} / \text{mmol}_{\text{H}^+} / \text{g}_{\text{Kat, tr}}$	$\geq 4,83^{\dagger}$
$d_{\text{Kat, w}} / \text{mm}$	0,6 - 1,18 [†]
d_p / nm	24 [†]
$A_{\text{spez, Kat, tr}} / \text{m}^2 / \text{g}_{\text{Kat, tr}}$	44 [†]
$t_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	140 [†]
MHC / %	49 - 46 [†]
$\epsilon_{\text{P, Kat, tr}} / \text{ml}_{\text{Porenvolumen}} / \text{g}_{\text{Kat, tr}}$	0,35 [‡]
$\epsilon_{\text{P, Kat}}^{\text{S}} / \text{ml}_{\text{Zwischenraum}} / \text{ml}_{\text{Kat-Schüttung}}$	0,33 [‡]

Da Ionenaustauscherharze mehr oder weniger stark quervernetzte Polymere sind, nehmen sie Lösungsmittel unterschiedlich stark in sich auf und quellen entsprechend. In Tabelle 25 sind die Quelleigenschaften von Amberlyst 48 für die Komponenten, die bei der Methylacetat-Hydrolyse beteiligt sind, aufgeführt.

Tabelle 25: Quelleigenschaften des Amberlyst 48 im Stoffsystem der Methylacetat-Hydrolyse (Messungen dieser Arbeit).

	W	MeOH	HAc	MeAc
$v_{\text{Quell, Kat, i}} / \text{ml}_{\text{Kat, gequollen, i}} / \text{g}_{\text{Kat, tr}}$	2,683	2,576	2,311	2,314
$\epsilon_{\text{Quell, Kat, i}} / \text{ml}_{\text{Kat, gequollen, i}} / \text{ml}_{\text{Kat, gequollen, W}}$	1	0,96	0,861	0,862

Das Quellverhalten wurde in Form eines auf die trockene Katalysatormasse bezogenen spezifischen Volumens $v_{\text{Quell, Kat, i}}$ ermittelt. Diese Darstellung hat den Vorteil, dass die trockene Katalysatormasse $m_{\text{Kat, tr}}$, die ein verlässliches Maß für die Katalysatormenge ist [105], unmittelbar aus dem im Lösungsmittel vorliegendem Katalysatorvolumen ermittelt werden kann. Aus den spezifischen Volumina können wiederum die Quellfaktoren $\epsilon_{\text{Quell, Kat, i}}$ z.B. bezogen

auf die wassergequollene Form des Katalysators bestimmt werden. Die Werte verdeutlichen, dass der Katalysator die Aufnahme des polaren Wassers gegenüber den anderen Komponenten deutlich bevorzugt. Gegenüber der wassergequollenen Form schrumpft das Volumen des Amberlyst 48 in Methanol bereits um 4 %. In essigsäure- bzw. methylacetatgequollener Form verringert sich das Volumen des Katalysators sogar um ca. 14 %.

6.2.3 Realisierung der reaktiven Trennwandkolonne

Bei der Polyvinylalkoholproduktion (PVA) fällt Methylacetat (MeAc) in großen Mengen als Koppelprodukt an. Da die Entsorgung des Methylacetats teuer ist, werden durch die Hydrolyse von Methylacetat die Einsatzstoffe Methanol und Essigsäure wiedergewonnen und dem Prozess zurückgeführt. Durch die Anwendung einer Reaktivdestillation lässt sich der apparative Aufwand bei der Hydrolyse von Methylacetat deutlich reduzieren [39]. Außerdem können bei der Reaktivdestillation Methylacetatumsätze bis zu 99% erreicht und die Energiekosten gegenüber dem konventionellen Produktionsverfahren deutlich gesenkt werden [77]. Abbildung 45a zeigt das industriell eingesetzte Reaktivdestillationsverfahren, das aus einer Reaktivdestillationskolonne sowie einer nachgeschalteten Destillationskolonne besteht [77]. Die beiden Zulaufströme Wasser (W) und Methylacetat (MeAc) werden oberhalb und unterhalb der Reaktionszone der Reaktivdestillationskolonne zugeführt. Im Kopf der Reaktivdestillationskolonne werden leichtflüchtige Spurenkomponenten, die über das Methylacetat in den Prozess eingebracht werden, und das nichtabreagierte Methylacetat (MeAc) in Form des Leichtsiederazeotrops Methylacetat-Methanol (MM-Aze) als kleiner Abfallstrom ausgeschleust. In der zweiten Kolonne werden die verbleibenden Komponenten aus dem Sumpf der Reaktivdestillationskolonne destillativ getrennt und die Produkte Methanol (MeOH) am Kopf der Kolonne und eine wässrige Essigsäure (HAc und W) am Sumpf der Kolonne abgezogen.

Wird die Reaktionszone auf der Zulaufseite einer Trennwandkolonne realisiert, kann die Hydrolyse von Methylacetat auch in einer reaktiven Trennwandkolonne, die in Abbildung 45b dargestellt ist, durchgeführt werden. Das Leichtsiederazeotrop Methylacetat-Methanol (MM-Aze) wird mit den leichtflüchtigen Spurenkomponenten wiederum über den Kopf der Kolonne ausgeschleust. Der Mittelsieder Methanol (MeOH) wird ober- und unterhalb der Trennwand herumgeführt und über den Seitenabzug als Produkt geonnen. Im Sumpf der Kolonne wird die wässrige Essigsäure (HAc und W) als Sumpfprodukt abgezogen. Durch die Realisierung des Prozesses in einer reaktiven Trennwandkolonne wird eine mögliche Rückreaktion (Methylacetat-Synthese), die aufgrund der hohen Verweilzeit des Methanols und der Essigsäure im Sumpf der Reaktivdestillationskolonne stattfindet und das Kopfprodukt der zweiten Kolonne verunreinigt (siehe Abbildung 45a), unterbunden [102].

Die Hydrolyse von Methylacetat bietet auch die Möglichkeit, das Leichtsiederazeotrop Methylacetat-Methanol (MM-Aze), das in der industriellen Produktion ebenfalls in großen

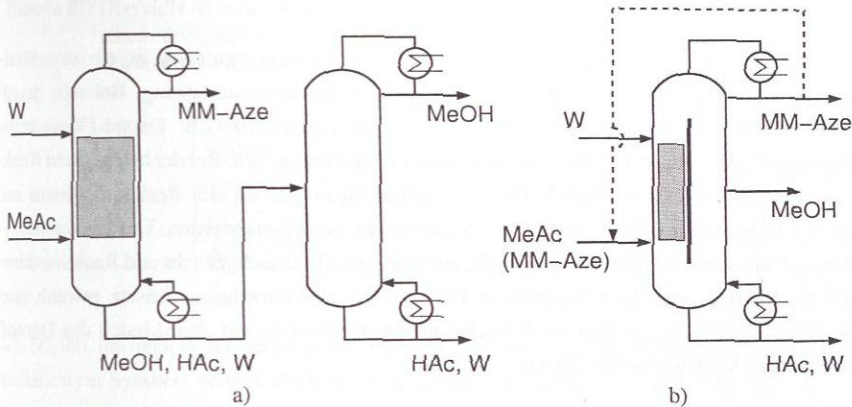


Abbildung 45: Verfahrensfließbild der Hydrolyse von Methylacetat: a) Reaktivdestillationsprozess, b) Realisierung in einer reaktiven Trennwandkolonne (--- Möglichkeit der Destillatrückführung).

Mengen als Abfallstrom anfällt, in die Wertprodukte Methanol und Essigsäure umzuwandeln. In diesem Fall wird der reaktiven Trennwandkolonne anstatt des reinen Methylacetats das Azeotrop Methylacetat-Methanol (MM-Aze) als Zulaufstrom unterhalb der Reaktionszone zugeführt. Bei dieser Fahrweise bietet es sich an den Kopfabzugsstrom, dessen Zusammensetzung ebenfalls dem Azeotrop Methylacetat-Methanol entspricht, zum Zulaufstrom zurückzuführen (gestrichelte Linie in Abbildung 45b). Dadurch kann das eingesetzte Methylacetat, abgesehen von Methylacetatverunreinigungen im Methanol-Seitenabzug, vollständig umgesetzt werden. Hierbei müssten jedoch leichtflüchtige Spurenkomponenten, die ggf. mit dem Azeotrop Methylacetat-Methanol eingeschleppt werden, durch einen kleinen Purgestrom ausgeschleust werden, damit sich diese im Prozess nicht aufpegeln.

Für die Methylacetat-Hydrolyse in einer reaktiven Trennwandkolonne ergeben sich somit zwei Verfahrensvarianten, die sich hinsichtlich der Destillatabzugsmenge, den Einsatzstoffen und der Prozessführung unterscheiden. Beide Verfahrensvarianten – mit und ohne Destillatrückführung – wurden in der vorliegenden Arbeit mit gängigen Auslegungswerkzeugen modelliert und simuliert sowie zur Validierung mit Pilotmaßstabexperimenten verglichen.

6.3 Stoffdaten – Experimente und Modellierung

Für die Modellentwicklung und thermodynamische Prozesssimulation ist die zuverlässige Beschreibung des Stoffverhaltens eine wichtige Grundvoraussetzung. Bei rein destillativen Verfahren genügt es, die physikalischen Eigenschaften (z.B. Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte) durch geeignete Modelle akkurat wiederzugeben. Bei der heterogenen Reaktivdestillation müssen zusätzlich die chemischen Eigenschaften des Reaktionssystems unter Berücksichtigung des verwendeten Katalysators modelliert werden. Um ein thermodynamisch konsistentes Gesamtmodell (Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht und Reaktionskinetik) zu erhalten, wird hier ein aktivitätsbasierter reaktionskinetischer Ansatz gewählt (siehe Abschnitt 2.2.3), bei dem die Berechnung der Aktivitäten mit dem Modell des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts erfolgt.

6.3.1 Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht

Das Stoffsystem der Methylacetat-Hydrolyse besteht aus insgesamt fünf Komponenten (vgl. Abschnitt 6.2.1). Da die reaktive Trennwandkolonne bei Umgebungsdruck betrieben wird (siehe Abschnitt 6.4), kann jedoch die Bildung des Dimethylethers vernachlässigt werden [114, 98]. Folglich müssen nur die Komponenten der Hauptreaktion (Reaktion <V>) für die Beschreibung der Phasengleichgewichte in der reaktiven Trennwandkolonne berücksichtigt werden.

Das Phasenverhalten des betrachteten Stoffsystems ist in der Vergangenheit bereits sehr häufig experimentell untersucht worden. Tabelle 26 und 27 geben einen Überblick über die in der Literatur [8] vorhandenen Messdaten zu den Dampf-Flüssigkeits und Flüssig-flüssig Gleichgewichten (VLE und LLE) sowie Informationen zu azeotropem Verhalten (AZD) aller Binär- und Ternärssysteme des quaternären Stoffsystems der Methylacetat-Hydrolyse.

Tabelle 26: Übersicht über die Anzahl an Literaturquellen zu Phasengleichgewichten der binären Teilsysteme des Reaktionssystems der Methylacetat-Hydrolyse (Quelle: Dortmunder Datenbank [8]).

Binär-system	W HAc	W MeOH	W MeAc	HAc MeOH	HAc MeAc	MeOH MeAc
VLE	135	146	13	10	5	49
LLE	—	—	8	—	—	—
AZD	—	—	18	—	—	83

Aufgrund der großen Datenbasis sind in der Literatur zahlreiche Parametersätze für das NRTL-Modell (siehe Anhang A.1.1) als auch das UNIQUAC-Modell (siehe Anhang A.1.2) zur Beschreibung der binären Untersysteme des betrachteten Stoffsystems veröffentlicht [40,

Tabelle 27: Übersicht über die Anzahl an Literaturquellen zu Phasengleichgewichten der ternären Teilsysteme des Reaktionssystems der Methylacetat-Hydrolyse (Quelle: Dortmundur Datenbank [8]).

Ternär- system	W	W	W	HAc
	HAc MeAc	HAc MeOH	MeAc MeOH	MeOH MeAc
VLE	4	1	3	1
LLE	1	—	2	—
AZD	—	—	—	—

43, 60, 98], die auch in der Vergangenheit bereits erfolgreich bei Simulationen der Reaktivdestillation zur Synthese oder Hydrolyse von Methylacetat eingesetzt wurden [99, 59, 71].

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte eine sorgfältige Überprüfung der vorhandenen Modellparameter anhand experimenteller Daten [8, 60], um sicherzustellen, dass die Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte bei den Betriebsbedingungen der reaktiven Trennwandkolonne gut modelliert werden. Dabei wurde insbesondere auf die Modellierung der Aktivitätskoeffizienten Wert gelegt, da diese auch in das reaktionskinetische Modell der heterogen katalysierten Reaktion eingehen (siehe Abschnitt 6.3.2). Da der Verlauf der Aktivitätskoeffizienten in den Binärsystemen Methylacetat-Essigsäure und Methanol-Essigsäure mit den vorhandenen Parametersätzen [40, 98] nicht zufriedenstellend wiedergegeben wurde, wurden die NRTL-Parameter dieser Binärsysteme an die zur Verfügung stehenden experimentellen Daten [8, 60] angepasst. In Tabelle 28 sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten NRTL-Parameter der einzelnen Binärsysteme des Stoffsystems der Methylacetat-Hydrolyse und ihre jeweiligen Quellen aufgeführt.

Tabelle 28: NRTL-Parameter zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtes im System Methylacetat (MeAc), Wasser (W), Methanol (MeOH) und Essigsäure (HAc), (* Parameteranpassung dieser Arbeit).

Komponente i	MeAc	MeAc	MeAc	MeOH	MeOH	W
Komponente j	MeOH	W	HAc	W	HAc	HAc
a_{ij}	-5,786	-1,910	2,834	-3,940	-3,255	0,265
a_{ji}	4,781	4,504	-2,509	6,304	7,154	-0,071
b_{ij} / K	2003,846	755,974	-623,084	1337,558	652,009	354,220
b_{ji} / K	-1324,735	-573,118	620,935	-1891,945	-1878,651	-36,720
c_{ij}	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,4158
Quelle	[40]	[40]	*	[40]	*	[43]

Das nichtideale Verhalten der Essigsäure in der Gasphase (Dimerisierung) wurde mit der Chemischen Theorie, die in [42] detailliert beschrieben wird, modelliert. Die Dimerisierungsgleichgewichtskonstante K_D wird durch folgende temperaturabhängige Funktion beschrieben:

$$\ln K_{D,\text{HAc}}(T) = a_{\text{HAc}} + \frac{b_{\text{HAc}}}{T/\text{K}} \quad \text{für } p^\ominus = 1 \text{ bar} \quad (59)$$

Die Parameter $a_{\text{HAc}} = 17,375$ und $b_{\text{HAc}} = 7290$ sind der Literatur entnommen [42].

6.3.2 Heterogen katalysierte Reaktionskinetik

Pöpken gibt in seiner Dissertation [96] einen kurzen Literaturüberblick über die bis dato publizierten Arbeiten zur heterogen katalysierten Reaktion der Synthese und Hydrolyse von Methylacetat. Pöpken et al. [98] erweiterten die von Götze [51] geschaffene Datenbasis und stellten für das Ionenaustauscherharz Amberlyst 15 zwei kinetische Modelle, das pseudohomogene und das adsorptionsbasierte Modell, zur Beschreibung der Synthese und Hydrolyse von Methylacetat und die dazugehörigen Parametersätze vor. Für die Methylacetat-Synthese mit Lewatit K2621 als Katalysator ist ebenfalls ein Parametersatz eines adsorptionsbasierten Kinetikmodells vorhanden [82].

In der vorliegenden Arbeit wurde allerdings Amberlyst 48 als heterogener Katalysator eingesetzt (siehe Abschnitt 6.2.2). Für diesen Katalysator sind bisher noch keine kinetischen Daten zur Synthese und Hydrolyse von Methylacetat in der Literatur vorhanden. Deshalb wurden reaktionskinetische Experimente mit Amberlyst 48 in einem Rohrreaktor durchgeführt, um ein thermodynamisch konsistentes reaktionskinetisches Modell für die heterogen katalysierte Reaktivdestillation zu entwickeln.

Versuchsplanung

Um eine gute Übertragbarkeit einer im Labor gemessenen Kinetik auf die Reaktivdestillation zu gewährleisten, sollte der Temperatur- und Konzentrationsbereich der kinetischen Experimente mit dem realen Betriebsbereich der Reaktivdestillation übereinstimmen [85, 105]. Aus Machbarkeitsstudien zur reaktiven Trennwandkolonne [12], die mit dem Gleichgewichtsstufenmodell, unter Berücksichtigung der für den Amberlyst 15 ermittelten Reaktionskinetik von Pöpken [98], durchgeführt wurden, konnte der Temperatur- und Konzentrationsbereich der Reaktionszone abgeschätzt werden.

Auf Basis dieser Studien zeigte sich, dass in der reaktiven Trennwandkolonne ein hoher Methylacetatumsatz erreicht wird, wenn in der Reaktionszone Temperaturen zwischen 50 und 60 °C herrschen. Um die Temperaturabhängigkeit über einen weiteren Temperaturbereich gut wiederzugeben, wurden die reaktionskinetischen Experimente bei 50, 60 und 70 °C durchge-

führt. Abbildung 46 zeigt, dass die Vorlagezusammensetzungen der reaktionskinetischen Experimente (Zahlenwerte siehe Anhang D.3) den für die reaktive Trennwandkolonne relevanten Konzentrationsbereich abdecken (siehe [103] sowie Abschnitt 6.4 und Anhang D.4). Die Darstellung erfolgt in transformierten Koordinaten nach Ung und Doherty [131]. Zusätzlich sind in Abbildung 46 experimentelle Daten der Flüssig-Flüssig Gleichgewichte der Ternärsysteme MeAc-W-MeOH und MeAc-W-HAc aus [8] aufgeführt, die zur besseren Darstellung linear verbunden sind. In diesem Bereich wurden keine reaktionskinetischen Untersuchungen durchgeführt, da die Vorlage nicht temperiert werden kann und somit bei Raumtemperatur in zwei flüssige Phasen zerfallen würde. Da die Mischungslücke auch bei Siedbedingungen auftritt, sollte dieser Bereich auch beim Betrieb einer Reaktivdestillation vermieden werden.

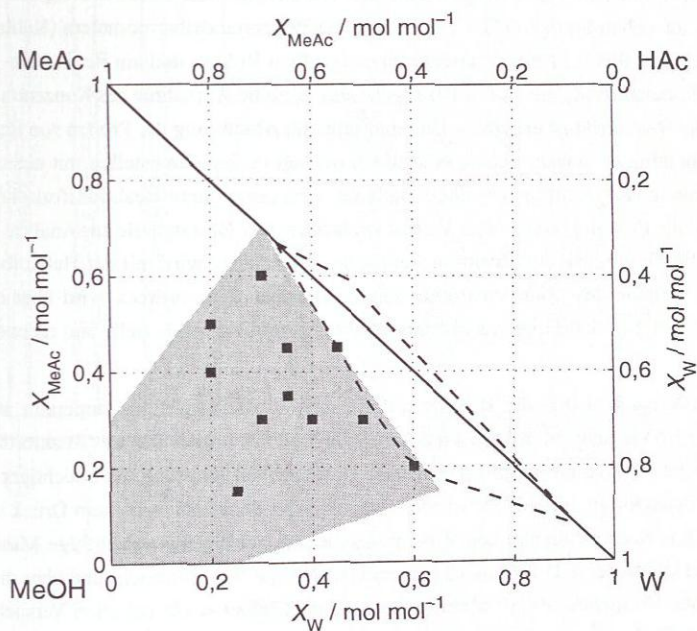


Abbildung 46: Doppeldreiecksdiagramm des Stoffsystems der Methylacetat-Hydrolyse in transformierten Molanteilen nach Ung und Doherty [131]: ■ Vorlagekonzentrationen der Experimente zur heterogen katalysierten Reaktionskinetik, - - - Mischungslücke der Ternärsysteme MeAc-W-MeOH und MeAc-W-HAc bei 25 °C aus experimentellen Daten nach [8], grau unterlegt: Konzentrationsbereich der Reaktionszone bei den Labor- und Pilotmaßstabexperimenten zur reaktiven Trennwandkolonne (siehe Abschnitt 6.4 und Anhang D.4.2 sowie [40, 103]).

Versuchsaufbau und -durchführung

Die Untersuchung der heterogen katalysierten Reaktionskinetik der Methylacetat-Hydrolyse erfolgte in einem Rohrreaktor, der von Schmitt [105] aufgebaut wurde. Dieser Reaktortyp eignet sich sehr gut zur Bestimmung heterogen katalysierter Reaktionskinetiken für die Anwendung in der Reaktivdestillation [85, 105]. Abbildung 47 zeigt das Fließbild des verwendeten Reaktors, der aus neun Einzelrohren mit einem Innendurchmesser d_i von 10,3 mm besteht.

Für den Betrieb werden die Rohre mit dem heterogenen Katalysator gefüllt. Der gesamte Reaktor befindet sich in einem thermostatisierbaren Bad, um eine isotherme Vermessung der Kinetik zu gewährleisten. Der Reaktorzulauf wird durch eine Leitungsschleife im Bad ebenfalls auf Reaktionstemperatur vorgewärmt. Die rechnergestützte Überwachung der Temperatur erfolgt an sieben Stellen (TI1 - TI7) mit Pt100-Widerstandsthermometern (Kalibrierungsgenauigkeit $\pm 0,005$ K [105]). Zwischen den einzelnen Rohren und am Reaktorein- und austritt sind Probenahmestellen (X1-X10) angebracht, die eine Aufnahme des Konzentrationsprofils über der Reaktorlänge erlauben. Um eine schnelle Abkühlung der Proben von Reaktor- zu Raumtemperatur zu gewährleisten, sind die einzelnen Probenahmestellen mit einer Doppelmantelkühlung (K1-K10) ausgestattet. Dadurch wird der weitere Reaktionsfortschritt unterdrückt und die Proben können ohne Verlust leichtflüchtiger Bestandteile zur Analyse abgefüllt werden. Die Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Reaktor wird mit der Hubkolbenpumpe P1 durch Vorgabe des Volumenstromes eingestellt. Der Reaktordruck wird über das Feinventil V7, welches den Druckverlust des Reaktors reguliert, eingestellt und rechnergestützt überwacht.

Bei jedem Versuch wurde der Reaktor auf die gewünschte Reaktionstemperatur aufgeheizt und mit einem kleinen Volumenstrom durchströmt, um die Einstellung des Reaktordrucks mit dem Feinventil V7 zu ermöglichen. Um eine partielle Verdampfung leichtflüchtiger Komponenten im Reaktor zu vermeiden, wurden die Versuche bei einem erhöhtem Druck von 6 bar durchgeführt. Nach Erreichen der Versuchstemperatur wurde der gewünschte Massenstrom des Versuches über eine Differenzwägung mit der Waage W1 eingestellt und über die gesamte Dauer des Versuches alle 30 Minuten kontrolliert (Fehler $< 1\%$ bei allen Versuchen). Die Reaktoraustrittskonzentration wurde ebenfalls alle 30 Minuten bestimmt. Der Reaktor wurde in diesem Zustand mindestens 90 Minuten ohne Veränderung von Versuchsparametern betrieben, um einen stationären Betriebszustand zu gewährleisten. Über die gesamte Versuchsdauer und Reaktorlänge war die Temperaturkonstanz stets besser als 0,1 K, so dass isotherme Versuchsbedingungen sichergestellt waren. Nach Erreichen der Stationarität wurden aus dem Reaktor vom Reaktoraustritt beginnend, d.h. von X10 nach X1, Proben gezogen und mit dem Gaschromatographen analysiert und mit Natronlauge, zur Bestimmung der Essigsäurekonzentration, titriert. Eine ausführliche Beschreibung der Analysemethoden sowie Angaben zum Analysefehler der einzelnen Komponenten finden sich in Anhang D.2. Die Reinheiten

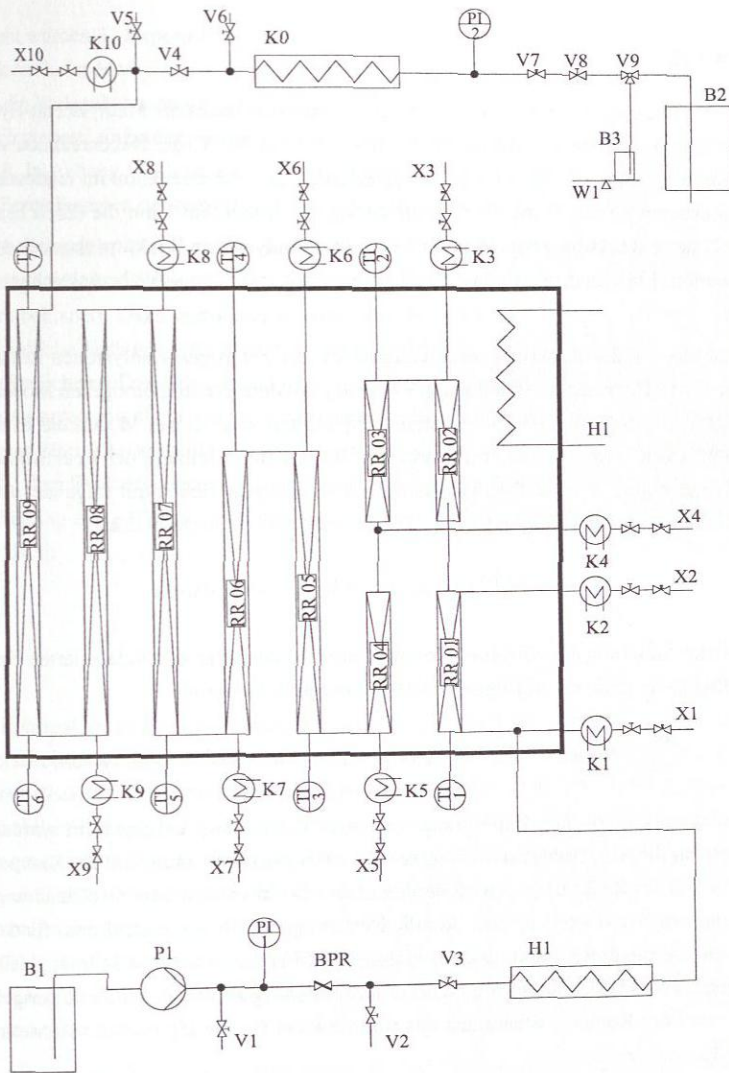


Abbildung 47: Fließbild des Rohrreaktors zur Durchführung der heterogen katalysierten Reaktionskinetikexperimente (B - Behälter, BPR - Rückdruckventil, H - Heizung, K - Kühlung, P - Pumpe, V - Ventil, X - Probenahmestelle).

der verwendeten Chemikalien sind im Anhang D.1 aufgeführt.

Modellierung

Für die Modellierung der Reaktionskinetik des Reaktionssystems der Methylacetat-Hydrolyse kann im interessierenden Temperaturbereich von 50 bis 70 °C die Nebenreaktion vernachlässigt werden [98, 114], da der Reaktionsfortschritt der Nebenreaktion im interessierenden Temperaturbereich von 50 bis 70 °C sehr gering ist. Außerdem kann die durch Essigsäure autokatalysierte Reaktion gegenüber der heterogen katalysierten Reaktion ebenfalls vernachlässigt werden [98], so dass hier nur die Hauptreaktion (Gleichung V) berücksichtigt werden muss.

Die Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeit r der heterogen katalysierten Reaktionskinetik der Hydrolysereaktion (Gleichung V) erfolgt mit dem pseudohomogenen Modell (siehe Abschnitt 2.2.3). Schmitt [105] und Parada [85] zeigten, dass dieses Modell die Kinetik aus dem Rohrreaktor sehr gut wiedergibt und sich für die Beschreibung der Reaktivdestillation ebenfalls gut eignet. Für die Methylacetat-Hydrolyse ergibt sich somit folgender Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit r (vgl. Gleichung (30) in Abschnitt 2.2.3):

$$r = k_h(T) \cdot a_{\text{MeAc}} \cdot a_{\text{W}} - k_r(T) \cdot a_{\text{HAc}} \cdot a_{\text{MeOH}} \quad (60)$$

Die zeitliche Änderung der einzelnen Komponenten bei der heterogen katalysierten Hydrolyse von Methylacetat kann damit folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\frac{dn_i}{dt} = m_{\text{Kat,tr}} \cdot c_{\text{Kat,tr}} \cdot v_i \cdot (k_h(T) \cdot a_{\text{MeAc}} \cdot a_{\text{W}} - k_r(T) \cdot a_{\text{HAc}} \cdot a_{\text{MeOH}}) \quad (61)$$

Da die reaktionskinetischen Experimente in einem Rohrreaktor durchgeführt wurden, muss der Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit r noch in Zusammenhang mit der Komponentenmengenbilanz des Reaktors gebracht werden, damit das kinetische Modell (Gleichungen (61) und (32)) parametrisiert werden kann. Auf die Herleitung der Komponentenbilanz für den Rohrreaktor und die entsprechenden Modellannahmen wird in der Arbeit von Schmitt [105] im Detail eingegangen. In Gleichung (62) ist der Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit r und der Komponentenbilanz des Rohrreaktors für die Hydrolyse von Methylacetat dargestellt.

$$\dot{n} \cdot \frac{dx_i}{dm_{\text{Kat,tr}}} = c_{\text{Kat,tr}}^{\text{H}^+} \cdot v_i \cdot r \quad \text{für } i = \text{MeAc, W, HAc, MeOH} \quad (62)$$

Setzt man Gleichung (60) in Gleichung (62) ein, ergibt sich ein direkter Zusammenhang zwischen den Konzentrationsprofilen der einzelnen Komponenten bezogen auf die im Reaktor verbaute Katalysatormenge und den vier anpassbaren Parametern $k_j(T^*)$ und E_j des reaktionskinetischen Ansatzes.

Ergebnisse

Insgesamt wurden 31 Experimente zur Untersuchung der mit Amberlyst 48 katalysierten Reaktionskinetik der Methylacetat-Hydrolyse in zwei Versuchskampagnen durchgeführt. Dabei wurden die Vorlagekonzentration, die Temperatur und der Massenstrom des Rohrreaktors systematisch variiert. Außerdem wurde die Güte der Experimente durch Reproduktionsversuche überprüft. In Anhang D.3 sind die experimentellen Daten aller Rohrreaktorexperimente und die die Bezeichnungen der einzelnen Versuche tabellarisch zusammengefasst.

Es wurde untersucht, ob bei den Experimenten im Rohrreaktor eine externe Stofftransportlimitierung vorliegt, die den Zu- und Abtransport der Komponenten zum bzw. vom Katalysatorkorn behindert. Dazu wurde der Massenstrom bei einer Temperatur von 60 °C für zwei unterschiedliche Vorlagekonzentrationen variiert. Abbildung 48 zeigt ein typisches Ergebnis. Zur anschaulicheren Darstellung sind nur die Konzentrationsverläufe der Essigsäure gezeigt, die für drei unterschiedliche Flüssigkeitsbelastungen über der Verweilzeit im Rohrreaktor τ aufgetragen sind. Die Verweilzeit kann aus dem Massenstrom \dot{m} , der mittleren Flüssigkeitsdichte $\bar{\rho}_L$, dem Reaktorvolumen $(\pi/4)d_1^2 z$ und dem Leerraum-Volumenanteil der Katalysatorkugelschüttung $\epsilon_{P,Kat}^S$ (Daten siehe Anhang D.3 bzw. Tabelle 24) folgendermaßen berechnet werden [105]:

$$\tau = \frac{\epsilon_{P,Kat}^S \cdot \pi \cdot d_1^2 \cdot z \cdot \bar{\rho}_L}{4 \cdot \dot{m}} \quad (63)$$

Die im Rohrreaktor gewählten Flüssigkeitsbelastungen von 4 bis 26 m³/(m²h) (bezogen auf die Querschnittsfläche der Katalysatorschüttung) können auf den Flüssigkeitsbelastungsbereich einer Reaktivdestillationskolonne umgerechnet werden [105, 85]. Daraus ergeben sich für die reaktive Packung Katapak-SP 11 Belastungen von 1 bis 7 m³/(m²h) (bezogen auf den Leerrohrquerschnitt). Dieser Belastungsbereich der reaktiven Packung stimmt sehr gut mit dem realen Betriebsbereich der reaktiven Trennwandkolonne von 4,5 bis 7,5 m³/(m²h) bei den Pilotmaßstabexperimenten überein (siehe Abschnitt 6.4). Die experimentellen Konzentrationsverläufe der Essigsäure sind im Rahmen der Reproduktionsgenauigkeit deckungsgleich. Dadurch kann bei den Rohrreaktorexperimenten eine externe Stofftransportlimitierung ausgeschlossen werden.

Um die Qualität der Rohrreaktorexperimente zu überprüfen und die Reproduktionsgüte der Versuche abzuschätzen, wurden Reproduktionsversuche durchgeführt. In Abbildung 49 sind die Ergebnisse der Reproduktionsversuche 16A, 16B und 16C dargestellt. Die Auftragung der Konzentrationsverläufe erfolgt über der akkumulierten Trockenmasse des Katalysators $m_{Kat,ir}$, die im Rohrreaktor verbaut wurde.

Die Konzentrationsprofile der einzelnen Komponenten stimmen bei den drei Reproduktions-

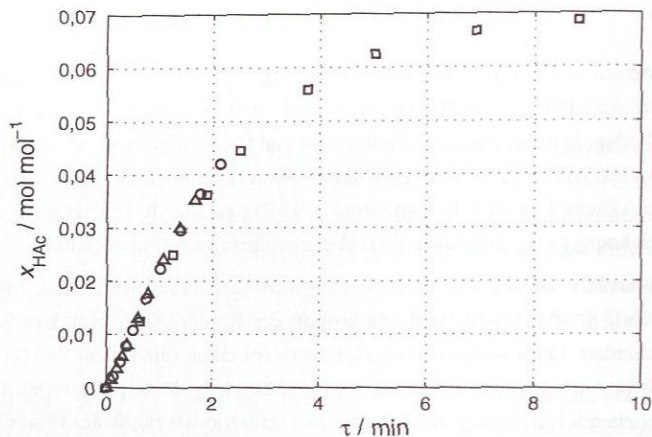


Abbildung 48: Untersuchung der heterogen katalysierten Reaktion der Methylacetat-Hydrolyse (Reaktion (V)) auf externe Stofftransportlimitierung: experimentelle Verläufe der Essigsäurekonzentration bei einer Katalysatorbelastung $w_{L,\text{Kat}}$ von $4,0 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$ (□, Exp. 5A), $20,2 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$ (○, Exp. 6) und $25,9 \text{ m}^3/(\text{m}^2\text{h})$ (Δ, Exp. 7) als Funktion der Verweilzeit τ .

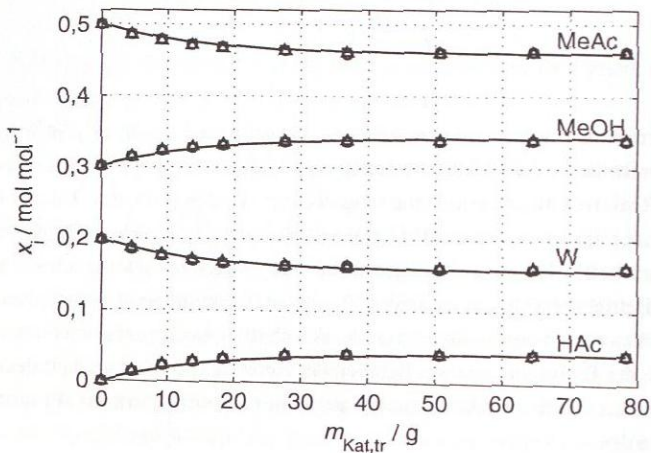


Abbildung 49: Reproduktionsgüte der kinetischen Experimente zur heterogen katalysierten Reaktion der Methylacetat-Hydrolyse (Reaktion (V)): Experimentelle Konzentrationsverläufe der Reproduktionsexperimente 16A (□), 16B (○) und 16C (Δ), Simulationsergebnisse mit dem pseudohomogenen Modell (—).

experimenten sehr gut überein und die einzelnen Messpunkte sind nahezu deckungsgleich. Dies zeigt sich auch an den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k_h(T)$ und $k_r(T)$ (siehe Tabelle 59 in Anhang D.3), die für jedes Experiment individuell angepasst wurden. Die maximale Abweichung der Ergebnisse der Einzelfits bezogen auf den jeweiligen Mittelwert liegt unter 1%. Die Reproduktionsgüte der durchgeführten reaktionskinetischen Experimente liegt somit im Bereich der Analysegenauigkeit von 2% (siehe Anhang D.2). Die Qualität der Reproduktionen wird durch die für jede Komponente individuell berechneten Reaktionslaufzahlen bestätigt, die ebenfalls nur geringe Abweichungen zu ihrem Mittelwert aufweisen.

Abbildung 49 zeigt ferner, dass das pseudohomogene reaktionskinetische Modell in der Lage ist, die Konzentrationsverläufe der einzelnen Komponenten und das erreichte Reaktionsgleichgewicht qualitativ und quantitativ sehr gut wiederzugeben. Die Modellparameter des pseudohomogenen aktivitätsbasierten Modells (Gleichungen (32), (60) und (62)), die durch eine Anpassung an die reaktionskinetischen Experimente ermittelt wurden, sind in Tabelle 29 aufgeführt. Die mittlere relative Abweichung der Simulation mit dem pseudohomogenen Modell von der Gesamtheit der experimentellen Daten (Messwerte der Konzentrationen) zur heterogen katalysierten Reaktionskinetik beträgt nur 2,8%.

Tabelle 29: Parametersatz für das pseudohomogene aktivitätsbasierte reaktionskinetische Modell (Bezugstemperatur $T^* = 333,15$ K) zur Beschreibung der heterogen katalysierten Reaktionskinetik der Methylacetat-Hydrolyse (Reaktion <V>).

$k_h(T^*) / \text{mol}/(\text{mol}_H + s)$	$k_r(T^*) / \text{mol}/(\text{mol}_H + s)$	$E_h / \text{J/mol}$	$E_r / \text{J/mol}$	$\frac{\overline{\Delta}^{rel}}{\Delta} / \%$
0,002374	0,073003	57598,6	62236,1	2,8

Da die reaktionskinetischen Experimente in einem großen Konzentrationsbereich durchgeführt wurden (vgl. Abbildung 46), stellt sich die Frage, ob die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten die Konzentrationsabhängigkeit in diesem Bereich zufriedenstellend wiedergeben. Abbildung 50 verdeutlicht die gute Übereinstimmung zwischen den simulierten und experimentell ermittelten Konzentrationsverläufen, die bei unterschiedlichen Vorlagekonzentrationen und bei 60°C bestimmt wurden. Für eine anschaulichere Darstellung sind in Abbildung 50 allerdings nur die Konzentrationsverläufe des Wassers gezeigt. Die Verläufe der anderen Komponenten ergeben sich entsprechend der Stöchiometrie in gleicher Weise. Durch die Einführung eines linearen Zusammenhangs zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten [105] könnte die Abhängigkeit von der Wasserkonzentration noch besser erfasst werden (siehe Abbildung 96 in Anhang D.3). Aufgrund des geringen Gesamtfehlers des pseudohomogenen aktivitätsbasierten Modells (Gleichungen (32), (60) und (62)) mit dem in Tabelle 29 dargestellten Parametersatz, wurde jedoch auf diese Erweiterung des reaktionskinetischen Modells verzichtet.

Damit das Modell für die Simulation einsetzbar ist, muss außer der Konzentrationsabhän-

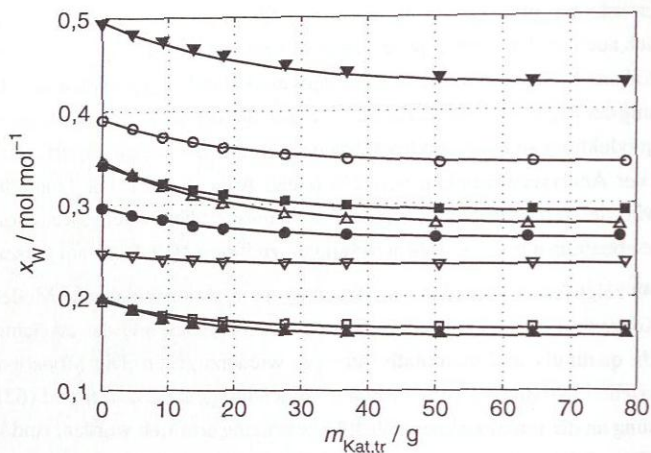


Abbildung 50: Reaktionskinetik der heterogen katalysierten Methylacetat-Hydrolyse (Reaktion (V)): Konzentrationsverläufe von Wasser bei Experimenten mit unterschiedlichen Vorlagekonzentrationen bei 60°C (● Exp. 3, △ Exp. 5A, ▲ Exp. 16A, □, Exp. 19, ■ Exp. 22, ○ Exp. 25, ▽ Exp. 28, ▼ Exp. 30) und zugehörige Simulationsergebnisse (—).

gigkeit auch die Temperaturabhängigkeit der heterogen katalysierten Reaktionskinetik der Methylacetat-Hydrolyse gut beschrieben werden. Zur Veranschaulichung wird in Abbildung 51 die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_h und k_r des Gesamtfits mit den individuell angepassten Konstanten der Experimente (siehe Anhang D.3), die den Reaktionsfortschritt der einzelnen Experimente sehr gut modellieren, verglichen.

Zwar streuen bei den jeweiligen Temperaturen die Werte der individuell angepassten Konstanten, aufgrund der teilweise großen Konzentrationsunterschiede in den Vorlagekonzentrationen, ein wenig um die Werte des Gesamtfits, aber dennoch wird die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit dem Arrhenius-Ansatz (Gleichung (32)) und den in Tabelle 29 aufgeführten Parametern für die Gesamtheit der Versuche gut erfasst.

Das pseudohomogene reaktionskinetische Modell ist in der Lage, sowohl die Temperatur- als auch die Konzentrationsabhängigkeit in dem für die reaktive Trennwandkolonne interessierenden Temperatur- und Konzentrationsbereich sehr gut zu beschreiben. Zusammen mit den in Abschnitt 6.3.1 ermittelten Modellparametern für das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht steht damit ein thermodynamisch konsistentes Modell für die Hydrolyse von Methylacetat zur Verfügung, das zur Versuchsplanung der Labor- und Pilotmaßstabexperimente (siehe Abschnitt 6.4) und Simulation der reaktiven Trennwandkolonne (siehe Abschnitt 6.5) eingesetzt wurde.

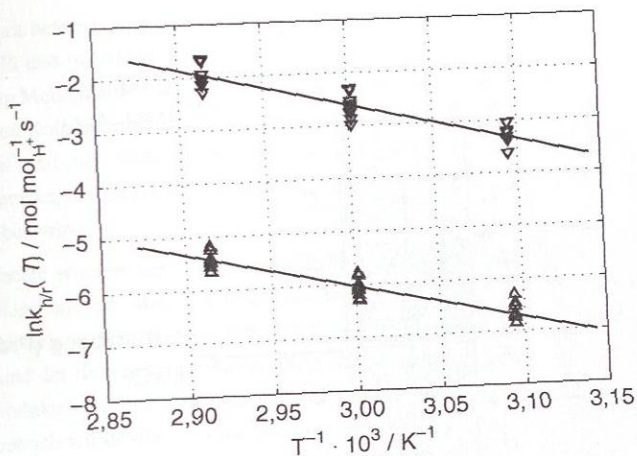


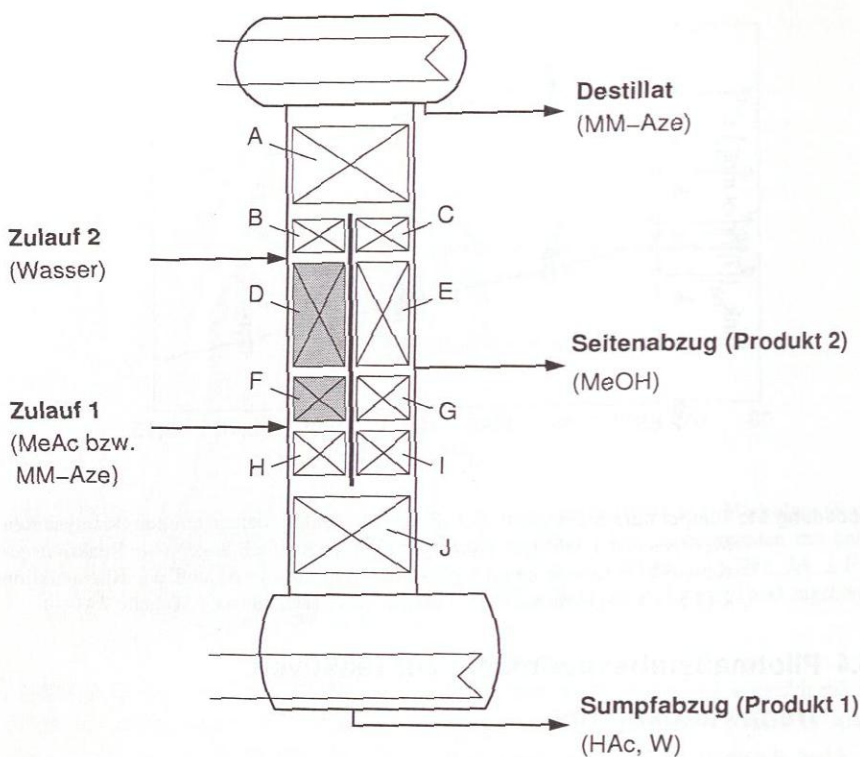
Abbildung 51: Temperaturabhängigkeit der Reaktionskinetik der heterogen katalysierten Methylacetat-Hydrolyse (Reaktion (V)): Individuell angepasste Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion $k_h(T)$ (Δ) und der Rückreaktion $k_r(T)$ (∇), Ergebnisse der Simulation mit Parametern aus Tabelle 29 (—).

6.4 Pilotmaßstabexperimente zur reaktiven Trennwandkolonne

6.4.1 Versuchsaufbau- und durchführung

Die Pilotmaßstabexperimente zur reaktiven Trennwandkolonne wurden im Rahmen des EU-Projekts INSERT [9] in zwei Versuchskampagnen mit einem zeitlichen Abstand von vier Monaten bei der Sulzer Chemtech AG in Winterthur (Schweiz) durchgeführt (Bericht: [103]). Die beiden Versuchskampagnen wurden in einer Trennwandkolonne aus Edelstahl gefahren, deren prinzipieller Aufbau inklusive der eingebauten Packungsbetten in Abbildung 52 dargestellt ist.

Die Kolonne hat einen Innendurchmesser d_i von 220 mm und ist über die gesamte Höhe (ohne Kondensator und Blase) von 14,3 m, inklusive der Sammler- und Verteilereinheiten zwischen den einzelnen Kolonnenschüssen isoliert. Die Kolonnenschüsse sind zusätzlich mit Begleitheizungen ausgestattet, um einen adiabaten Betrieb der Kolonne zu gewährleisten. Die Trennwand aus Edelstahl mit einer Höhe von 8,36 m ist in die entsprechenden Trennwandschüsse mittig eingeschweißt (siehe Abbildung 98 in Anhang D.4), so dass sich ein symmetrisches Flächenverhältnis im Trennwandbereich von 50:50 ergibt. Im Trennwandbereich ist die rechte Seite mit dem Seitenabzug (Methanol) mit halben Packungselementen vom Typ Mel-



Bett	Packung	$h_{\text{Pack}} / \text{m}$	Packungslagenanzahl	$m_{\text{Kat, tr}} / \text{kg}$
A [†] , J [†]	MellapakPlus 752.Y	1.99	10	-
B*, C*	MellapakPlus 752.Y	0.995	5	-
D*	Katapak-SP 11	3.6	18	6.179
E*	MellapakPlus 752.Y	3.582	18	-
F*	Katapak-SP 11	1.6	8	3,09
G*, H*, I*	MellapakPlus 752.Y	1.592	8	-

Abbildung 52: Aufbau der reaktiven Trennwandkolonne im Pilotmaßstab inklusive der eingebauten Packungen (* halbe Packungselemente, † ganze Packungselemente).

lapakPlus 752.Y bestückt (Packungsbetten C, E, G und I). Die linke Seite ist unterhalb des Zulaufs 1 (Azeotrop Methylacetat-Methanol bzw. Methylacetat) sowie oberhalb des Zulaufs 2 (Wasser) ebenfalls mit halben Packungselementen vom Typ MellapakPlus 752.Y ausgestattet (Packungsbetten B und H). In der Reaktionszone zwischen den beiden Zulaufströmen sind katalytische Packungen vom Typ Katapak-SP 11 eingebaut, deren katalytische Taschen mit

Amberlyst 48 als heterogenem Katalysator gefüllt sind (Packungsbetten D und F). Im Verstärkteil oberhalb und im Abtriebsteil unterhalb der Trennwand kommen ganze Packungselemente vom Typ MellapakPlus 752.Y zum Einsatz (Packungsbetten A und J). Der Kondensator ist direkt in den Kolonnenkopf integriert (interner Rücklaufstrom) und wird mit Kühlwasser, dessen Eintitts- und Austrittstemperatur gemessen wird, betrieben. Als Verdampfer dient ein Fallfilmverdampfer, der direkt auf die Blase im Sumpf aufgesetzt ist und über eine Umwälzpumpe betrieben wird.

Alle Experimente wurden bei Umgebungsdruck durchgeführt. Die Steuerung und der Betrieb der Anlage erfolgte über ein Prozessleitsystem. Die beiden Zulaufströme wurden in Durchlauferhitzern vorgewärmt und über die Stellung des Dosierventils vorgegeben. Der Destillatstrom und der Seitenabzug wurden ebenfalls über Dosierventile geregelt. Der Austrag des Sumpfproduktes erfolgte über eine Füllstandsregelung. Zur Verteilung der Flüssigkeit im Trennwandbereich wurde die gesamte Flüssigphase oberhalb der Trennwand aus der Kolonne heraus gefahren und in den jeweiligen Trennwandsektionen wiederaufgegeben. Das Aufteilungsverhältnis oberhalb der Trennwand wurde manuell geregelt und über eine Volumstrommessung erfasst. Zusätzlich wurde die Verdampferleistung im Sumpf vorgegeben, wodurch die Menge des internen Rücklaufs aus der Energiebilanz ermittelt werden konnte, da die Kühlwasserein- und austrittstemperatur erfasst wurden und die Destillatabzugsmenge über ein Dosierventil geregelt wurde. Über Durchflussmessgeräte wurden alle externen Massenströme (Zulauf 1, Zulauf 2, Kopf- und Sumpfprodukt sowie Seitenabzug) erfasst und durch regelmäßige Differenzwägungen über bestimmte Zeitintervalle überprüft. Die Überprüfung des Massenstroms des Zulaufs 1 (Methylacetat-Methanol) erfolgte aus der Gesamtmassenbilanz der Anlage, da ein festinstallierter Vorlagetank keine Differenzwägung erlaubte.

Bei den beiden Versuchskampagnen wurde die Kolonne rund um die Uhr im Schichtbetrieb gefahren. Die durchschnittliche Versuchsdauer lag bei ca. 48 Stunden. Der stationäre Betrieb der einzelnen Versuche wurde anhand der Temperatur- und Konzentrationsprofile, die regelmäßig aufgezeichnet wurden, kontrolliert und sichergestellt. Bei jedem Versuch wurden die Temperatur, der Massenstrom sowie die Konzentration aller externen Ströme (Zulauf 1, Zulauf 2, Kopfprodukt, Seitenabzug und Sumpfprodukt) erfasst. Der Fehler der Massenstrommessungen liegt bei etwa $\pm 5\%$. Das Temperaturprofil der Trennwandkolonne wurde mit 14 über der Kolonnenhöhe verteilten Meßfühlern, die in Anhang D.4.1 im Detail aufgelistet sind, ermittelt. Die Temperaturschwankungen während der stationären Betriebsphasen lag unter $\pm 1\text{ K}$ um den jeweiligen Mittelwert. Für das Konzentrationsprofil wurden an acht Stellen unterhalb der jeweiligen Packungsbetten Proben der flüssigen Phase gezogen und gaschromatographisch analysiert. Zusätzlich wurde die Zusammensetzung der Gasphase auf beiden Seiten der Trennwand im oberen Bereich mit dem Gaschromatographen bestimmt. Details zur Lage der einzelnen Probenahmestellen werden ebenfalls in Anhang D.4.1 angegeben. Die gaschromatographische Analyse wurde entsprechend der in Anhang D.2 beschriebenen Methode vor

Ort durchgeführt. Allerdings wurde bei den Pilotmaßstabexperimenten die Essigsäurekonzentration nur mit dem Gaschromatographen bestimmt, was zu einem etwas höheren relativen Analysefehler von $\pm 3\%$ führt.

6.4.2 Ergebnisse

Zur Untersuchung der reaktiven Trennwandkolonne im Pilotmaßstab wurden insgesamt acht Experimente in zwei Versuchskampagnen durchgeführt. Bei der Versuchplanung konnte auf experimentelle Ergebnisse aus dem Labormaßstab [40, 103] zurückgegriffen werden, die ebenfalls im Rahmen des EU-Projekts INSERT [9] bei der BASF SE in Ludwigshafen durchgeführt wurden. Im Gegensatz zu den Labormaßstabexperimenten, bei denen zahlreiche Variationen einzelner Parameter durchgeführt wurden, um die relevanten Betriebsparameter der reaktiven Trennwandkolonne zu identifizieren und ihren Einfluss auf den Betrieb zu ermitteln, lag der Fokus bei den Pilotmaßstabexperimenten auf dem stabilen Betrieb der Kolonne. Auf Basis der im Labormaßstab gewonnenen Kenntnisse wurden bei den Pilotmaßstabexperimenten zwischen den einzelnen Versuchen mehrere Parameter gleichzeitig verändert. Zwar ist bei den Pilotmaßstabexperimenten eine eindeutige Zuordnung des Einflusses einzelner Parameter nicht möglich, aber dennoch können die durchgeführten Experimente in zwei wesentliche Versuchsreihen unterteilt werden. Tabelle 30 gibt einen Überblick über die erreichten Umsätze und Produktreinheiten sowie die Bereiche wesentlicher Betriebsparameter der reaktiven Trennwandkolonne. Die experimentellen Ergebnisse aller durchgeführten Versuche (Betriebsparameter, Mengenbilanzen, Konzentrations- und Temperaturprofile) sind im Detail in Anhang D.4 zusammengestellt.

Der Betriebsbereich der ersten Versuchsreihe (Experimente 1 bis 3) ist so gewählt, dass sie dem Verfahren mit Destillatrückführung entsprechen (siehe Abbildung 45). Bei dieser Versuchsreihe wurde als Methylacetatquelle (Zulauf 1 in Abbildung 52) das Azeotrop Methylacetat - Methanol (MM-Aze) verwendet. Da beim Experiment 3 (Fahrweise mit Destillatrückführung) der in Tabelle 30 angegebene Bereich verlassen wurde, ist der Methylacetatumsatz eingebrochen (siehe Tabelle 63 in Anhang D.4.2). Folglich konnten die gewünschten Produkte nicht mehr gewonnen werden, weshalb dieser Versuch in Tabelle 30 nicht berücksichtigt ist. Bei der zweiten Versuchsreihe (Experimente 4 bis 8), bei der sowohl reines Methylacetat als auch das Azeotrop Methylacetat - Methanol (MM-Aze) als Zulauf 1 eingesetzt wurde, wird der Destillatabzugsstrom als auszuschleusender Abfallstrom betrachtet (Fahrweise ohne Destillatrückführung nach Abbildung 45). Folglich wird die Kolonne mit einem sehr geringen Destillatabzugsstrom \dot{m}^D und höheren Rücklaufverhältnissen R gefahren (siehe Tabelle 30).

Tabelle 30: Betriebsbereiche der reaktiven Trennwandkolonne im Pilotmaßstab bei der Fahrweise mit und ohne Destillatrückführung gemäß Abbildung 45 (Zulauf 1: † MM-Aze, ‡ MeAc).

Experiment	Reaktive Trennwandkolonne	
	mit Destillatrückführung 1 und 2	ohne Destillatrückführung 4 - 8
$X_{\text{MeAc}}/\%$	41,3 [†] - 49,2 [†]	77,4 [†] - 78,5 [†] 79,1 [‡] - 89,1 [‡]
$\tilde{n}_W^{Z2} / \tilde{n}_{\text{MeAc}}^{Z1} / \text{mol/mol}$	2,71 - 2,92	3,87 - 5,67
$x_{\text{MeOH}}^{(m),\text{SAZ}} / \text{g/g}$	0,85 - 0,92	0,56 - 0,83
$x_{\text{HAc}}^{(m),\text{S}} / \text{g/g}$	0,38 - 0,41	0,33 - 0,6
$\dot{m}^D / \text{kg/h}$	4,95 - 8,25	0,48 - 0,82
\dot{Q}_V / kW	15,3 - 39,9	39,8 - 41,9
$R / -$	21,7 - 30,81	317,1 - 542,9
$F^{\text{Kopf}} / \text{Pa}^{0,5}$	0,56 - 1,31	1,29 - 1,37
$\dot{m}^{\text{MP}} : \dot{m}^{\text{KSP}} / (\text{kg/h}) : (\text{kg/h})$	1,29 - 1,5 : 1	1,36 - 1,67 : 1

Reaktive Trennwandkolonne mit Destillatrückführung

Bei dieser Versuchsreihe (Experimente 1 bis 3) konnte zwar die Destillatrückführung (siehe Abbildung 45) aufgrund des Versuchsaufbaus nicht geschlossen werden, aber das im Destillat produzierte Azeotrop Methylacetat-Methanol (MM-Aze) wurde bei den Versuchen als Zulauf 1 (Methylacetatzulauf) wiederverwendet. Im einfachen Durchlauf wurde bei den Experimenten 1 und 2 ein relativer Methylacetatumsatz X_{MeAc} zwischen 40 und 50 % erreicht. Der erzielte Umsatz reicht aus, um mindestens eine 38%-ige Essigsäure zu gewinnen. Außerdem konnte der Mittelsieder Methanol im rechten Bereich der Trennwand so aufgebaucht werden, dass er als Produkt über die Seitenentnahme (SAZ) mit zufriedenstellenden Reinheiten abgezogen werden konnte. Bei dieser Versuchsreihe wurde der Durchsatz der Kolonne (externe Mengenströme) und die Belastung der eingebauten Packungen (interne Mengenströme) erhöht, was sich an höheren Verdampferleistungen \dot{Q}_V und Rücklaufverhältnissen R zeigt (vgl. Tabelle 30 und Tabelle 63 im Anhang D.4.2). Dabei wurde außerdem das Aufteilungsverhältnis der Flüssigkeit im Trennwandbereich $\dot{m}^{\text{MP}} : \dot{m}^{\text{KSP}}$ so angepasst, dass die nichtreaktive Produktseite stärker belastet wurde. Wird allerdings die nichtreaktive Produktseite zu stark belastet und dabei zu wenig Destillat abgezogen, um einen höheren Durchsatz zu realisieren (Experiment 3), bricht der Umsatz in der Reaktionszone ein und die gewünschten Produkte können nicht mehr gewonnen werden (siehe Abbildung 102 in Anhang D.4.2).

Stellvertretend für die Fahrweise mit Destillatrückführung sind in Abbildung 53 die experimentellen Konzentrations- und Temperaturprofile des zweiten Experiments über der Netto-Packungshöhe h_{Pack} der Trennwandkolonne aufgetragen. Zur besseren Darstellung sind die einzelnen Messpunkte (Symbole) linear miteinander verbunden. In der Reaktionszone (linke Trennwandhälfte) liegt Methylacetat im Überschuss vor (siehe Abbildung 53a). In der Reaktionszone herrscht eine konstante Temperatur von ca. 55 °C (siehe Abbildung 53c), was einen hohen Methylacetatumsatz gewährleistet. Dadurch wird in der Reaktionszone Essigsäure und Methanol gebildet, was sich im unteren Bereich der Reaktionszone zusammen mit dem nicht abreagierten Wasser anreichert. Oberhalb und unterhalb der Reaktionszone werden jeweils die Leichtsieder (Azeotrop Methylacetat-Methanol) und Schwersieder (Essigsäure und Wasser) angereichert. Oberhalb der Trennwand findet keine nennenswerte Stofftrennung mehr statt, da sich bereits das Leichtsiederazeotrop Methylacetat-Methanol angereichert hat (siehe Abbildung 53b). Im Bereich rechts der Trennwand wird der Mittelsieder Methanol aufgebaucht und kann über die Seitenentnahme bei 5,2 m als Produkt abgezogen werden. Aufgrund der geringen Anzahl an Probenahmestellen konnte allerdings die Ausprägung des Mittelsiederbauches nicht genauer bestimmt werden. Da das Methylacetat im linken Teil der Trennwand unterhalb der Reaktionszone nicht ganz vollständig abgetrennt wurde (siehe Abbildung 53a), wird im Seitenabzugstrom noch Methylacetat mitausgeschleust. Unterhalb des Seitenabzuges wird das Methanol von den beiden Schwersiedern Essigsäure und Wasser abgetrennt, die im Abtriebsteil unterhalb der Trennwand weiter aufgereinigt werden und im Sumpf eine 38 %-ige Essigsäure als Produkt gewonnen wird. Das Temperaturprofil oberhalb, rechts und unterhalb der Trennwand (siehe Abbildung 53d) zeigt das typische Temperaturprofil der Destillation. Durch die Anreicherung des globalen Leichtsieders im Kopf herrschen bei 11,8 m Netto-Packungshöhe die geringsten Temperaturen, die durch die Anreicherung der schwerersiedenden Komponenten bei geringeren Packungshöhen bis hin zur Siedetemperatur der Schwersieders im Sumpf ansteigen. Der geringe Temperaturrückgang im Sumpfprodukt bei -0,2 m Packungshöhe (Lage des Verdampfers) ist auf die Abkühlung des Sumpfproduktes in der Rohrleitung, wo sich die Messstelle befindet, zurückzuführen.

Reaktive Trennwandkolonne ohne Destillatrückführung

Bei dieser Versuchsreihe (Experimente 4 bis 8) wird wenig Kopfprodukt abgezogen, da der Destillatabzug \dot{m}^D als Abfallstrom betrachtet wird und folglich nicht zum Zulauf 1 zurückgeführt wird. Die Kolonne wurde bei gleichbleibenden Verdampferleistungen \dot{Q}_V mit sehr hohen Rücklaufverhältnissen betrieben (siehe Tabelle 30), um das Methylacetat zurück in die Reaktionszone zu drücken. Dadurch konnte der relative Methylacetatumsatz X_{MeAc} in den Experimenten 4 und 7 im Vergleich zur ersten Versuchsreihe (Experimente 1 bis 3) auf ca. 78 % erhöht werden (siehe Tabelle 30). Wird im Zulauf 1 der reaktiven Trennwandkolonne anstatt des Azeotropes Methylacetat-Methanol (MM-Aze) reines Methylacetat zugeführt, kann der

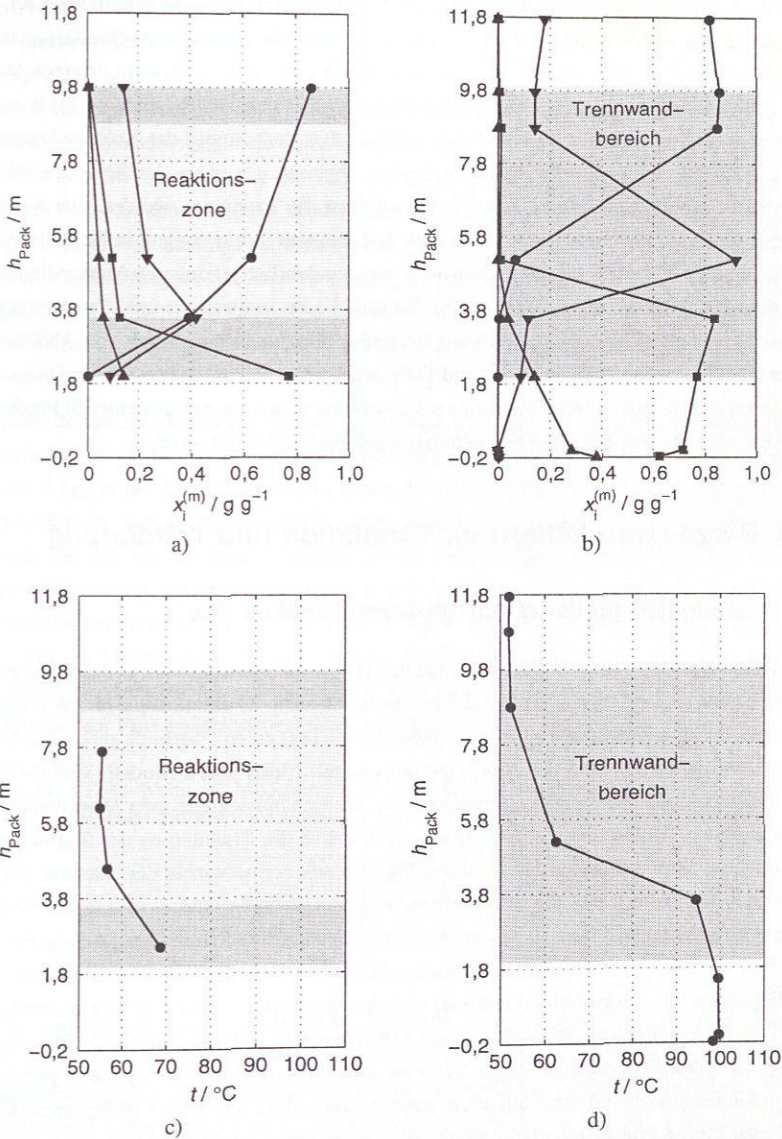


Abbildung 53: Konzentrationsprofil der flüssigen Phase (● MeAc, ■ W, ▲ HAC, ▼ MeOH) und Temperaturprofil (●) der reaktiven Trennwandkolonne im Pilotmaßstabexperiment 2 (a) und c) reaktive Trennwandseite, b) und d) Bereich oberhalb, unterhalb und rechts der Trennwand; dunkelgrau unterlegt: Trennwandbereich, hellgrau unterlegt: Reaktionszone).

relative Umsatz des Methylacetats auf knapp 90 % gesteigert werden (siehe Tabelle 30). Zwar wurden in den einzelnen Experimenten unterschiedliche Methylacetatumsätze X_{MeAc} erreicht, allerdings ist es nicht möglich, den Einfluss einem Parameter (z.B. dem externen Moleinsatzverhältnis $\bar{n}_W^{Z2} / \bar{n}_{\text{MeAc}}^{Z1}$) eindeutig zuzuordnen, da bei den Experimenten 4 bis 8 mehrere Betriebsparameter gleichzeitig verändert wurden. Aus dem Sumpf der Kolonne konnte eine wässrige Essigsäure mit mindestens 33 Gew-% abgezogen werden. Im Seitenabzug konnte Methanol in zufriedenstellender Reinheit (>70 Gew-%) gewonnen werden. Die Ausnahme hierbei ist Experiment 6 bei dem zu den Methylacetatverunreinigungen in der Seiteneinnahme auch noch Wasser ausgeschleust wurde, was zu deutlich geringeren Methanolreinheiten (56 Gew-%) führt (siehe Abbildung 105). Da sich die Konzentrations- und Temperaturprofile der reaktiven Trennwandkolonne dieser Versuchsreihe nur unwesentlich von Abbildung 53 unterscheiden (siehe Anhang D.4.2 und D.5), wird auf eine Diskussion der Profile an dieser Stelle verzichtet und auf den Abschnitt 6.5.2 verwiesen, wo die experimentellen Ergebnissen im Vergleich mit den Simulationsergebnissen detailliert erläutert werden.

6.5 Prozessmodellierung, Simulation und Validierung

6.5.1 Modellierung der reaktiven Trennwandkolonne

Bei jeder Modellierung stellt sich die Frage nach der Modellierungstiefe. In der Vergangenheit wurden zahlreiche Arbeiten zur Modellierung von Reaktivdestillationsprozessen vorgestellt, über die Taylor und Krishna [123] sowie Noeres et al. [83] einen Überblick geben. Das Gleichgewichtsstufenmodell und das Stoffübergangsmodell (rated-based Modell) sind die beiden wichtigsten Ansätze für reaktive Trennprozesse, die sich hinsichtlich ihrer Modellierungstiefe unterscheiden. Müller und Kenig [78] stellten kürzlich die Erweiterung des Stoffübergangsmodells für die Reaktivdestillation in der Trennwandkolonne vor. In der Literatur [86, 105] wurde allerdings berichtet, dass das einfachere Gleichgewichtsstufenmodell für die Modellierung der Reaktivdestillation ausreicht, wenn die physikalisch-chemischen Stoffeigenschaften gut beschrieben werden und die benötigten NTSM-Werte gut sind. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit ebenfalls mit diesem Modell gearbeitet. Außerdem zeigten bereits Moritz [76, 77] und Pöpkén [96, 99], dass das Gleichgewichtsstufenmodell für die Modellierung der Reaktivdestillationsprozesse zur Synthese und Hydrolyse von Methylacetat geeignet ist. Beim Gleichgewichtsstufenmodell wird angenommen, dass die beiden Bulkphasen (flüssige und gasförmige Phase) innerhalb einer Stufe ideal durchmischt sind und die austretenden Dampf- und Flüssigkeitsströme sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Eine detaillierte Beschreibung des Gleichgewichtsstufenmodells, das in allen gängigen Prozesssimulatoren implementiert ist, findet sich in [83, 123].

Die Reaktion am festen Katalysator wird beim Gleichgewichtsstufenmodell nur in der flüs-

sigen Phase berücksichtigt [83, 123] und kann entweder als Gleichgewichtsreaktion oder durch reaktionskinetische Ansätze modelliert werden. Da die Annahme des chemischen Gleichgewichts nur bei sehr schnellen Reaktionen gerechtfertigt ist, müssen für die Modellierung klassischer heterogen katalysierter Reaktivdestillationsprozesse (Veresterungen, Hydrolysen und Veretherungen) reaktionskinetische Modelle für die Reaktion eingesetzt werden [77, 106]. Die Modellierung der heterogen katalysierten Reaktionskinetik erfolgt entweder mit dem pseudohomogenen Modell oder dem adsorptionsbasierten Modell [98, 105]. Auch hier zeigte sich, dass das einfachere pseudohomogene Modell ausreicht, praxisrelevante Reaktivdestillationsprozesse wie Veresterungen und Umesterungen sehr gut wiederzugeben [85, 105, 106, 117, 118]. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit das pseudohomogene Modell (siehe Abschnitt 6.3 Gleichungen (32), (60) und (62)) zur Beschreibung der heterogen katalysierten Reaktionskinetik der Methylacetat-Hydrolyse verwendet.

Die Höhe der trennwirksamen Einbauten einer Kolonne kann mit der zur Modellierung benötigten Anzahl an theoretischen Stufen über den sogenannten NTSM-Wert (Number of theoretical Stages per Meter) korreliert werden. Mit diesem Wert wird beim Gleichgewichtsstufenmodell die Trennwirkung der Einbauten berücksichtigt. Folglich ist der NTSM-Wert abhängig von den verwendeten Einbauten sowie den jeweiligen Gas- und Flüssigkeitsbelastungen. Die entsprechenden NTSM-Werte und weitere Daten zu den in der reaktiven Trennwandkolonne verwendeten Packungen, sind im Detail in Tabelle 62 im Anhang D.4.1 angegeben. Für die Modellierung der in Abschnitt 6.4.1 vorgestellten Packungen der reaktiven Trennwandkolonne wurden konstante NTSM-Werte angenommen, die den fluiddynamischen Bedingungen der Pilotmaßstabexperimente entsprechen (siehe Tabelle 31).

Tabelle 31: NTSM-Werte zur Modellierung der bei den Pilotmaßstabexperimenten eingesetzten strukturierten Packungen Katapak-SP 11 und MellapakPlus 752.Y.

Packung	NTSM/(1/m)	Quelle
Katapak-SP 11	1,65	[11, 103]
MellapakPlus 752.Y	5,2	[1]

Für die thermodynamische Simulation wird die reaktive Trennwandkolonne in der vorliegenden Arbeit durch eine Verschaltung mehrerer Apparate repräsentiert. Dadurch sind einzelne Betriebsparameter, z.B. das Flüssigkeitsverteilungsverhältnis im Trennwandbereich, leichter zugänglich und lassen sich bei der Simulation komfortabler variieren. In Abbildung 54 ist das hier verwendete Modell der reaktiven Trennwandkolonne dargestellt, das aus einer Verschaltung dreier Destillationskolonnen aufgebaut ist. Zwar wird bei der Modellierung einer Trennwandkolonne mit mehreren Apparaten der Wärmedurchgang durch die Trennwand nicht berücksichtigt, aber Müller und Kenig [78] zeigten, dass sich dieser nur marginal auf die externen Ströme auswirkt.

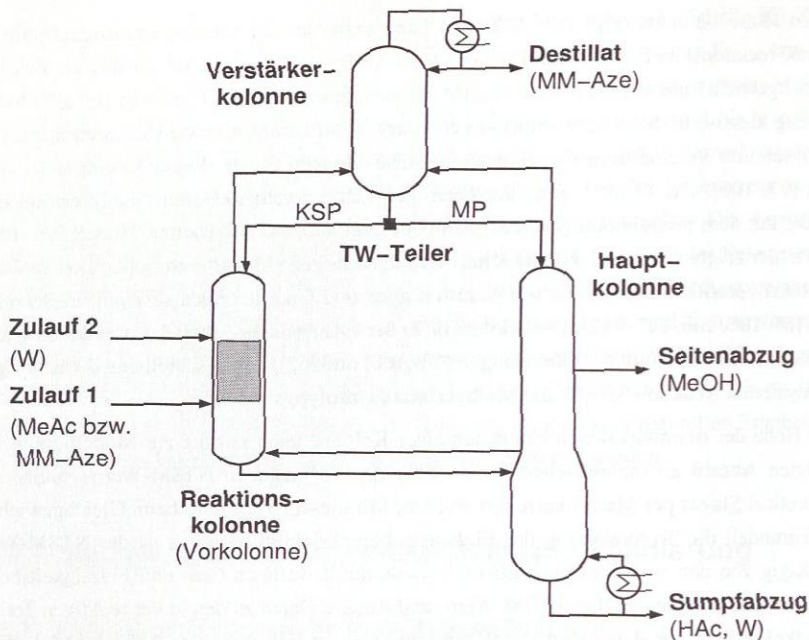


Abbildung 54: Modell der reaktiven Trennwandkolonne (Reaktionskolonne: Packungsbetten B, D, F und H in Abbildung 52 mit Zulaufströmen, Verstärkerkolonne: Packungsbett A in Abbildung 52 inklusive Kondensator und Destillataustrag, Hauptkolonne: Packungsbetten C, E, G, I und J in Abbildung 52 mit Seitenabzug sowie Verdampfer und Sumpfabzug).

Die beiden Zulaufströme werden der Reaktions- bzw. Vorkolonne zugeführt, die den Teil links der Trennwand mit der Reaktionszone und den nichtreaktiven Packungselementen ober- und unterhalb der Zulaufstellen repräsentiert (Packungsbetten B, D, F und H in Abbildung 52). Die Verstärkerkolonne entspricht dem Verstärkerteil der reaktiven Trennwandkolonne oberhalb der Trennwand (Packungsbett A in Abbildung 52) inklusive Kondensator und dem Destillataustrag. Die Hauptkolonne modelliert den Bereich rechts der Trennwand mit dem Seitenabzug (Packungsbetten C, E, G und I in Abbildung 52), den Abtriebsteil unterhalb der Trennwand (Packungsbett J in Abbildung 52) inklusive Verdampfer und Sumpfabzug. Die drei Kolonnen werden durch Flüssigkeits- und Gasströme, die den internen Strömen der reaktiven Trennwandkolonne entsprechen, miteinander verschaltet. Demzufolge wird in diesem Modell ein möglicher Wärmedurchgang durch die Trennwand nicht berücksichtigt. Die Flüssigkeitsverteilung im Trennwandbereich wird durch einen gesonderten Stromteiler (TW-Teiler) beschrieben, der die flüssigen Phase aus der Verstärkerkolonne auf die Reaktions- und Hauptkolonne aufteilt. Für die Aufteilung wird das Flüssigkeitsverteilungsverhältnis zwischen

der nichtreaktiven Produktseite rechts der Trennwand (MP) und dem reaktiven Teil links der Trennwand (KSP) $\dot{m}^{\text{MP}} : \dot{m}^{\text{KSP}}$ vorgegeben. Die Gasaufteilung unterhalb der Trennwand stellt sich in einer Trennwandkolonne so ein, dass der Druckverlust über den Trennwandbereich Δp^{TW} auf beiden Seiten der Trennwand gleich groß ist (siehe Gleichung (64)).

$$\Delta p^{\text{TW,KSP}} = \Delta p^{\text{TW,MP}} \quad (64)$$

Der Druckverlust der verwendeten Packungen wird über Korrelationen, die die Hydrodynamik der Einbauten beschreiben, in der Simulation berücksichtigt. Da die Druckverlustkorrelationen teilweise große Unsicherheiten (bis ca. 30 %) aufweisen, wurde das Gasaufteilungsverhältnis in der Simulation variiert. Allerdings wurde überprüft, dass Gleichung (64) im Rahmen der Ungenauigkeiten der Druckverlustkorrelationen eingehalten wird.

6.5.2 Simulation und experimentelle Validierung

Die thermodynamische Simulationen der Pilotmaßstabexperimente zur reaktiven Trennwandkolonne wurden mit dem Prozesssimulator OPEN CHEMASIM^{®1} durchgeführt. Das in der vorliegenden Arbeit entwickelte aktivitätsbasierte pseudohomogene Modell der heterogen katalysierten Reaktionskinetik (siehe Gleichungen (32), (60) und (62) in Abschnitt 6.3) wurde hierzu in den Prozesssimulator implementiert. Die Berechnung der Aktivitäten erfolgte dabei thermodynamisch konsistent zum Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht, das mit dem NRTL-Modell (siehe Anhang A.1.1) modelliert wird. Die verwendeten Parameter des pseudohomogenen Modells und des NRTL-Modells sind in den Tabellen 28 und 29 aufgeführt.

Bei der Simulation wurden sämtliche externe Mengenströme, die Zulaufzusammensetzungen, der Gesamtdruck und das Rücklaufverhältnis gemäß den experimentellen Daten (siehe Tabelle 63 und Abbildungen 100 bis 107 in Anhang D.4.2) vorgegeben. Für das Flüssigkeitsverteilungsverhältnis oberhalb der Trennwand zwischen der nichtreaktiven Produktseite rechts der Trennwand (MP) und dem reaktiven Teil links der Trennwand (KSP) $\dot{m}^{\text{MP}} : \dot{m}^{\text{KSP}}$ wurde ebenfalls der experimentell ermittelte Wert verwendet. Der experimentell ermittelte Druckverlust der Trennwandkolonne Δp^{RTWK} wurde auf den Druckverlust einer theoretischen Stufe umgerechnet und in der Simulation berücksichtigt. Für die reaktiven bzw. nichtreaktiven Stufen wurden unterschiedliche Druckverlustwerte angenommen, damit Gleichung (64) erfüllt wird. Das Gasaufteilungsverhältnis wurde über die gasförmige Seitenentnahme der Hauptkolonne, die der Vorkolonne am unteren Ende zugeführt wird, so variiert, dass die experimentell ermittelten Konzentrationsprofile der flüssigen Phase sowie die Temperaturprofile möglichst gut wiedergegeben werden. Mit Hilfe fluidynamischer Berechnungen für die eingebauten Packungsbetten wurde deshalb zusätzlich überprüft, ob Gleichung (64) im Rahmen der Un-

¹ BASF SE, Ludwigshafen, Deutschland.

genauigkeiten der Druckverlustkorrelationen (ca. 30 %) erfüllt ist, um physikalisch sinnvolle Gasaufteilungsverhältnisse zu gewährleisten. Die Berechnung des Druckverlusts der nichtreaktiven Packung MellapakPlus 752.Y wurde mit der Software SULPAK [2] durchgeführt. Der Druckverlust der katalytischen Packung Katapak-SP 11 wurde mit einer Korrelation aus [11] berechnet.

Abbildung 55 zeigt repräsentativ für die erste Versuchsgruppe (Fahrweise mit Destillatrückführung: geringe Rücklaufverhältnisse und höhere Destillatabzugsströme) den Vergleich zwischen Simulation und experimentellen Daten (Experiment 2) anhand des Konzentrationsprofils der flüssigen Phase und des Temperaturprofils der reaktiven Trennwandkolonne. Die Konzentrationsverläufe der einzelnen Komponenten und die Temperaturverläufe der Simulation stimmen sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Am unteren Ende der Reaktionszone gibt es zwar zwischen den Messwerten und den berechneten Werten der Methylacetat- und Methanolkonzentrationen Abweichungen, aber der Konzentrationsverlauf der beiden Komponenten wird sehr gut wiedergegeben.

Tabelle 32 verdeutlicht, dass der berechnete Druckverlust im Trennwandbereich Δp^{TW} zwischen der nichtreaktiven Produktseite rechts der Trennwand (MP) und dem reaktiven Teil links der Trennwand (KSP) nahezu identisch ist. Dies weist darauf hin, dass ein physikalisch sinnvolles Gasaufteilungsverhältnis ermittelt wurde und dieses Verhältnis nicht als anpassbarer Parameter der Simulation verwendet wurde. Außerdem stimmt der berechnete Druckverlust der gesamten Trennwandkolonne Δp^{RTWK} mit dem experimentellen Wert im Rahmen der Genauigkeit der Druckverlustkorrelationen überein.

Tabelle 32: Reaktive Trennwandkolonne im Pilotmaßstab: Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten Druckverluste (Experiment 2).

	Simulation		Experiment
	KSP	MP	
$\Delta p^{TW}/\text{mbar}$	12,95	12,85	–
$\Delta p^{RTWK}/\text{mbar}$	17,29	17,19	16,4

In Abbildung 56 ist repräsentativ für die zweite Versuchsgruppe (Fahrweise ohne Destillatrückführung: hohe Rücklaufverhältnisse und geringe Destillatabzugsströme) der Vergleich zwischen Simulation und experimentellen Daten (Experiment 7) anhand des Konzentrationsprofils der flüssigen Phase und des Temperaturprofils der reaktiven Trennwandkolonne dargestellt. Im Anhang D.5 sind die außerdem noch Vergleiche zwischen der Simulation und den Experimenten 5 und 6 zu finden. Die Konzentrations- und Temperaturprofile stimmen wiederum mit den experimentellen Werten, bis auf die bereits erwähnten geringen Differenzen der Methylacetat- und Methanolkonzentrationen in der Reaktionszone, sehr gut überein. In Ta-

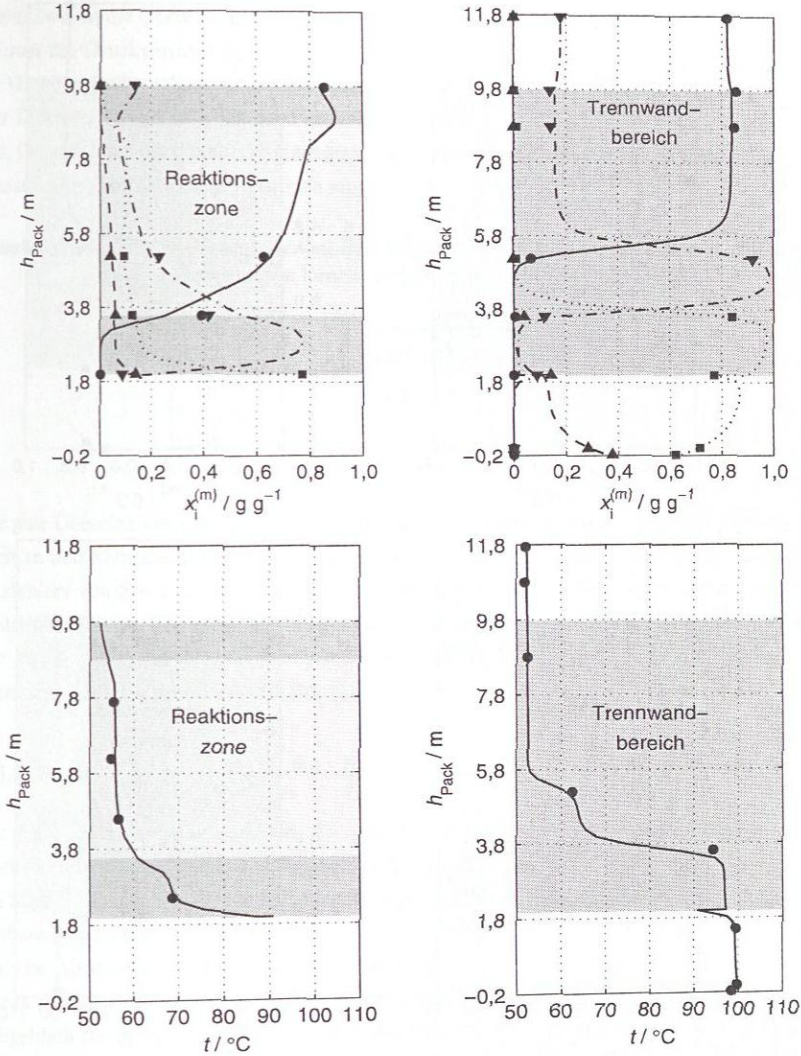


Abbildung 55: Konzentrationsprofil der Flüssigphase und Temperaturprofil der reaktiven Trennwandkolonne im Pilotmaßstab (links: reaktive Trennwandseite, rechts: Bereich oberhalb, rechts und unterhalb der Trennwand; dunkelgrau unterlegt: Trennwandbereich, hellgrau unterlegt: Reaktionszone): Vergleich zwischen experimentellen Daten (● MeAc und t , ■ W, ▲ HAc, ▼ MeOH, Experiment 2) und Simulation (— MeAc und t , ... W, --- HAc, -.- MeOH).

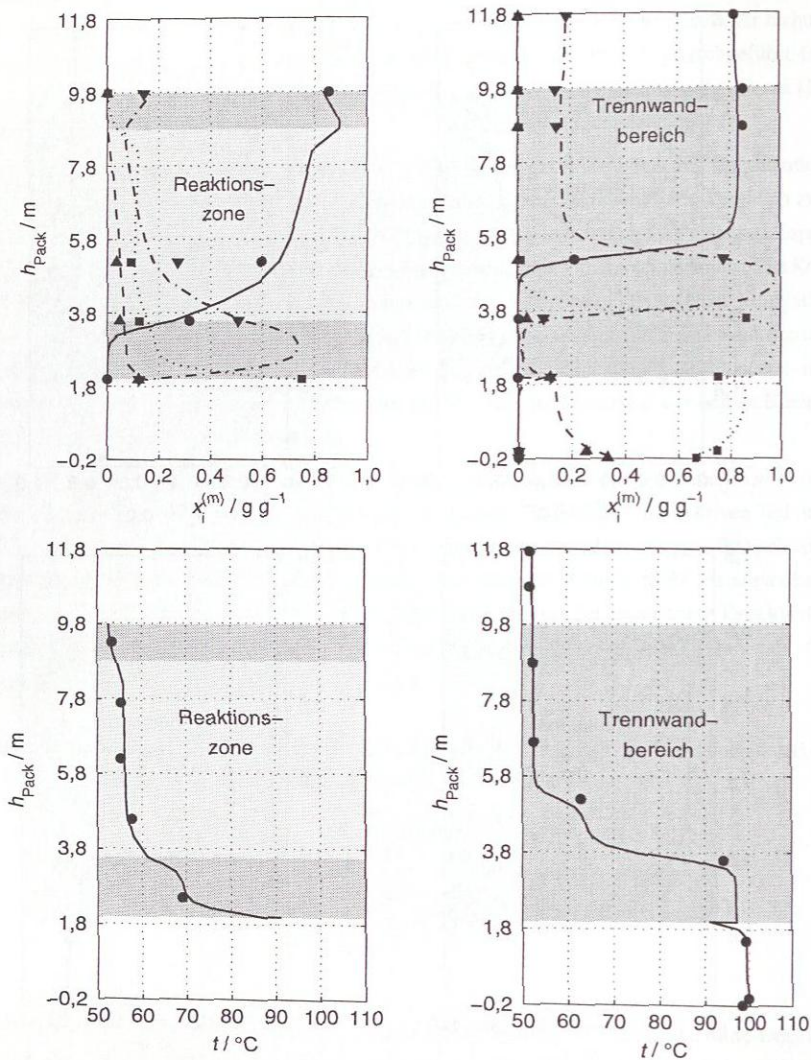


Abbildung 56: Konzentrationsprofil der Flüssigphase und Temperaturprofil der reaktiven Trennwandkolonne im Pilotmaßstab (links: reaktive Trennwandseite, rechts: Bereich oberhalb, rechts und unterhalb der Trennwand; dunkelgrau unterlegt: Reaktionszone, hellgrau unterlegt: Trennwandbereich); Vergleich zwischen experimentellen Daten (● MeAc und t , ■ W, ▲ HAC, ▼ MeOH, Experiment 7) und Simulation (— MeAc und t , ... W, -- HAC, --- MeOH).

belle 33 sind die berechneten und experimentell ermittelten Druckverlustwerte gegenübergestellt. Zwar ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentell ermittelten Werten des Druckverlusts in diesem Fall nicht so gut wie beim Experiment 2 (vgl. Tabelle 32), aber die berechneten Werte sind im Trennwandbereich im Rahmen der Genauigkeit der Druckverlustkorrelationen und stimmen auch mit dem experimentellen Wert gut überein. Deshalb kann auch hier davon ausgegangen werden, dass das in der Simulation gewählte Gasaufteilungsverhältnis physikalisch sinnvoll ist.

Tabelle 33: Reaktive Trennwandkolonne im Pilotmaßstab: Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten Druckverluste (Experiment 7).

	Simulation		Experiment
	KSP	MP	
$\Delta p^{\text{TW}}/\text{mbar}$	12,40	16,57	–
$\Delta p^{\text{RTWK}}/\text{mbar}$	17,14	21,31	19,3

Die gute Übereinstimmung aller durchgeführten Simulationen mit dem Experiment zeigt sich auch an den Mengenströmen der externen Ströme, die im Rahmen des relativen Massenbilanzfehlers von 5 % liegen. Die Differenz zwischen den errechneten und gemessenen Konzentrationen der externen Ströme stimmen bis auf zwei Gewichtsprozent (absolut) überein. Die Verdampfer- und Kondensatorleistungen werden von der Simulation im Vergleich zum Experiment auf 1% genau (relativ) bestimmt.

6.5.3 Fazit

Das thermodynamische Verhalten der reaktiven Trennwandkolonnen wird mit dem Gleichgewichtsstufenmodell unter Berücksichtigung einer Reaktionskinetik sehr gut wiedergegeben. Die Simulationen zeigen bis auf die bereits diskutierten Abweichungen der Methylacetat- und Methanolkonzentrationen im Bereich der Reaktionszone keine systematischen Abweichungen. Die Abweichungen zwischen Simulation und Experiment sind im Wesentlichen auf die bereits diskutierten experimentellen Unsicherheiten zurückzuführen. Der Druckverlust, der maßgeblich für die Gasaufteilung im Trennwandbereich ist, wurde über Druckverlustkorrelationen für die eingebauten Packungen bei der Simulation berücksichtigt. Die berechneten Werte des Druckverlusts stimmen ebenfalls mit den experimentell ermittelten Werten im Rahmen der verwendeten Druckverlustkorrelationen überein. Außerdem zeigen die Ergebnisse, dass die Annahme, den Wärmedurchgang durch die Trennwand zu vernachlässigen, bei der Hydrolyse von Methylacetat durchaus gerechtfertigt ist, da die Temperaturen auf beiden Seiten der Trennwand oberhalb des Seitenabzuges nahezu identisch sind und unterhalb der Seitentnahme in der Regel eine moderate Temperaturdifferenz ($\Delta T^{\text{TW, max}} \lesssim 30 \text{ K}$) vorherrscht.

Die dargestellten Ergebnisse verdeutlichen, dass zur Auslegung der reaktiven Trennwandkolonne keine höhere Modellierungstiefe nötig ist. Eine Prozessauslegung auf Basis des Gleichgewichtsstufenmodells ist möglich, wenn die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Stoffsystems im interessierenden Betriebsbereich der reaktiven Trennwandkolonne qualitativ gut bestimmt sind. Außerdem muss das fluiddynamische Verhalten der eingebauten Packungen berücksichtigt werden, damit belastbare NTSM-Werte für die Simulation vorhanden sind.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein neues Werkzeug für den konzeptionellen Entwurf gekoppelter Reaktions-Destillations-Prozesse vorgestellt. Die entwickelte Software liefert für ein aus beliebig vielen Reaktoren, Destillationskolonnen und Dekantern bestehendes vorgegebenes Verfahrensfließbild nicht nur eine Aussage über die Machbarkeit des Prozesses sondern auch eine vollständige Mengenbilanz in Form einer Stromleiste für realisierbare Prozesse. Als Eingabegrößen müssen hierzu nur die Einsatzströme und die gewünschten Produktspezifikationen vorgegeben werden. Grundlage hierfür ist die Betrachtung thermodynamischer Grenzfälle bei der Reaktion (chemisches Gleichgewicht), der Destillation (∞/∞ - Analyse) und den Phasenscheidern (Flüssig-flüssig Gleichgewicht bzw. flüssige Mehrphasengleichgewichte) sowie eine abschnittsweise lineare Approximation der relevanten Stoffeigenschaften, die jedoch auf der Basis beliebig detaillierter Modelle ermittelt werden. Die entwickelte Methodik ist prinzipiell nicht in der Anzahl der Apparate und Komponenten limitiert. Außer der abschnittswisen linearen Approximation der relevanten Stoffeigenschaften werden keine vereinfachenden Annahmen hinsichtlich der Modellierung des Stoffverhaltens angenommen. Das entwickelte Werkzeug kann mit Stoffdatenberechnungsroutinen gängiger kommerzieller Software, wie z.B. ASPEN Properties^{®1}, verknüpft werden. Außerdem kann bei der Modellierung der Reaktions-Destillations-Prozesse auch auf Komponenten-Splitter und Stromteiler zurückgegriffen werden.

Einen Schwerpunkt dieser Arbeit stellt die zuverlässige Bestimmung von Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichten, chemischen Gleichgewichten, Flüssig-flüssig Gleichgewichten und flüssigen Mehrphasengleichgewichten sowie ihre segmentweise Beschreibung durch lineare Elemente dar. Da eine Visualisierung und anschauliche Validierung nur für ternäre und quaternäre Systeme möglich ist, beschränkt sich die Implementierung der segmentweisen Linearisierung relevanter Stoffeigenschaften in der vorliegenden Arbeit auf Mischungen mit bis zu vier Komponenten. Für die Bestimmung der Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramme beliebig komplexer Mehrstoffgemische wurde der von Blagov und Hasse vorgestellte evolutionäre Ansatz [25] eingesetzt. Dieser wurde in der vorliegenden Arbeit zusammen mit weiteren Algorithmen zur segmentweisen Linearisierung der Separatrizen in ein Softwarewerkzeug implementiert. Um eine abschnittsweise lineare Modellierung der chemischen Gleichgewichte zu ermöglichen, wurden für die thermodynamische Modellierung der Reaktion ebenfalls geeignete Algorithmen entwickelt. Für die zuverlässige Bestimmung von Flüssig-flüssig Gleich-

¹ Aspen Technology, Inc., Cambridge, MA, USA.

gewichten und flüssigen Mehrphasengleichgewichten ternärer und quaternärer Stoffsysteme wird in dieser Arbeit eine neue Methode, die Umhüllendenmethode, vorgestellt. Auf Basis des diskreten Verlaufs der molaren freien Mischungsenthalpie Δg^{mix} ist es möglich, über die Berechnung der nach unten konvexen Umhüllenden das Phasenverhalten von Flüssig-flüssig Gleichgewichten und komplexen flüssigen Mehrphasengleichgewichten eindeutig zu bestimmen. Die im Gleichgewicht stehenden flüssigen Phasen werden hierbei abschnittsweise durch lineare Elemente beschrieben. Die Umhüllendenmethode wurde ebenfalls in das bereits erwähnte Softwarewerkzeug implementiert. Die Validierung der entwickelten Methoden und Algorithmen zur Ermittlung der segmentweise linearisierten Stoffeigenschaften erfolgt an einer Vielzahl von Testsystemen, die zum Teil ein äußerst komplexes Phasenverhalten aufweisen.

Durch die segmentweise Linearisierung der Stoffeigenschaften wird erreicht, dass gekoppelte Reaktions-Destillations-Prozesse abschnittsweise durch unterbestimmte lineare Gleichungssysteme sowie einem Satz linearer Ungleichungen für die Produktspezifikationen und die jeweiligen Bereichsgrenzen modelliert werden. Dabei bestimmt der Diskretisierungsgrad, der für die segmentweise Linearisierung verwendet wurde, die Zahl der zu lösenden Gleichungssysteme und damit den Rechenaufwand, der exponentiell mit der Zahl thermodynamisch limitierter Apparate (Destillationskolonnen, Gleichgewichtsreaktoren und Dekanter) skaliert. Die unterbestimmten Gleichungssysteme können mit Hilfe eines Optimierungskriteriums als lineares Optimierungsproblem formuliert werden und somit immer zuverlässig ohne Konvergenzprobleme gelöst werden. Dadurch kann für die vereinfachend modellierten Reaktions-Destillations-Prozesse auf der Basis beliebig komplexer Stoffdatenmodelle eine rechnergestützte Machbarkeitsstudie durchgeführt werden. Das Potential der entwickelten Software wird am Beispiel der Herstellung von ETBE und 1-Butylacetat aufgezeigt. Die generierten Mengenbilanzen stellen zudem exzellente Startwerte für nachfolgende detaillierte Prozesssimulationen dar, die dann für die vielversprechendsten Varianten durchgeführt werden, was am Beispiel des Oxeno-Prozesses für die ETBE-Herstellung verdeutlicht wurde. Außerdem wurde die Leistungsfähigkeit der Software bereits bei der Entwicklung eines neuen destillativen Verfahrens zur Trioxansynthese verdeutlicht, bei der ein Prototyp der Software erfolgreich eingesetzt wurde [47, 48].

Bei der simultanen Durchführung der Reaktion und Stofftrennung in einem Apparat können, insbesondere bei gleichgewichtslimitierten Reaktionen, Synergieeffekte ausgenutzt werden [50, 64, 72, 83, 116, 123]. Am Beispiel eines Reaktivdestillationsprozesses zur Methylacetat-Hydrolyse wurde gezeigt, dass die für konventionelle Reaktions-Destillations-Prozesse entwickelte Software teilweise auch Aussagen über die Realisierung von Reaktivdestillationsprozessen liefern kann, wenn die betrachteten Prozesse durch geeignete sequentielle Ersatzschaltungen von Reaktoren und Destillationskolonnen repräsentiert werden können und das Stoffverhalten des Reaktionssystems dies zulässt. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit

die ∞/∞ -Analyse unter Berücksichtigung des chemischen Gleichgewichts auf Reaktivdestillationskolonnen zu erweitern [52, 55, 56]. Würden diese Ideen kombiniert mit der segmentweisen Linearisierung der entsprechenden Stoffeigenschaften in das vorhandene Softwarewerkzeug implementiert werden, könnten auch für Reaktivdestillationsprozesse rechnergestützte Machbarkeitsstudien durchgeführt werden.

Neben den hybriden Prozessen haben sich auch integrierte Prozesse wie die Trennwandkolonne, bei der mehrere Trennschnitte in einem Apparat durchgeführt werden, in der industriellen Produktion etabliert [46]. Eine konsequente Weiterentwicklung der Trennwandkolonnentechnologie ist das Konzept der reaktiven Trennwandkolonne, welches zwar vor über 20 Jahren vorgestellt wurde [63], aber in der offenen Literatur seither nicht umfassend untersucht wurde. Im Rahmen dieser Arbeit wird die heterogen katalysierte Reaktivdestillation in einer Trennwandkolonne am Beispiel der gleichgewichtslimitierten Hydrolysereaktion von Methylacetat vorgestellt. Als Katalysator wurde hierzu der Amberlyst 48 eingesetzt. Dabei werden in dieser Arbeit viele Fragen von der Stoffdaten- und Prozessmodellierung bis hin zur experimentellen Validierung beantwortet und eine Vorgehensweise zur Auslegung und prädiktiven Simulation einer reaktiven Trennwandkolonne aufgezeigt.

Grundlage einer aussagekräftigen und belastbaren Prozesssimulation ist eine validierte physikalisch-chemische Stoffdatenbasis, die für die heterogen katalysierte Methylacetat-Hydrolyse in einer Reaktivdestillation vorgestellt wird. Hierzu wurden Literaturdaten sorgfältig geprüft, das NRTL-Modell zur Beschreibung der Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte parametrisiert und umfangreiche Experimente zur Reaktionskinetik durchgeführt. Bei den reaktionskinetischen Untersuchungen wurde darauf geachtet, dass der abgedeckte Konzentrationsbereich den Bedingungen der Reaktivdestillation in der Trennwandkolonne entspricht. Die reaktionskinetische Modellierung basiert dabei thermodynamisch konsistent auf den Aktivitäten der flüssigen Phase.

Für die experimentelle Validierung der Simulation werden in der vorliegenden Arbeit Pilotmaßstabexperimente (Kolonne mit einem Durchmesser von 220 mm und eingeschweißter Trennwand, durchgeführt bei Sulzer Chemtech AG, Winterthur, Schweiz) zur reaktiven Trennwandkolonne vorgestellt. Zwar genügt der erreichte Methylacetatumsatz und die Reinheiten des Methanol noch nicht den Ansprüchen der industriellen Produktion, aber dennoch zeigt der stabile Betrieb der reaktiven Trennwandkolonne das Potential als Prozessalternative für die Hydrolyse von Methylacetat auf. Zusammen mit den Experimenten im Labormaßstab [40, 103] liegt damit eine umfangreiche experimentelle Datenbasis für die Reaktivdestillation in einer Trennwandkolonne vor. Der Vergleich zwischen Simulation und Experiment zeigt, dass zur Modellierung der reaktiven Trennwandkolonne ein Gleichgewichtsstufenmodell unter Berücksichtigung der heterogen katalysierten Reaktionskinetik in der Reaktionszone geeignet ist. Werden die Einflüsse der wesentlichen Betriebsparameter der Trennwandkolonne, insbesondere die Gas- und Flüssigkeitsaufteilung im Trennwandbereich, sinnvoll be-

rücksichtigt, kann die bekannte Vorgehensweise der Reaktivdestillation auch zur Simulation der reaktiven Trennwandkolonne angewendet werden.

Anhang

A Ergänzungen zur Stoffdatenmodellierung

A.1 G^E-Modelle

A.1.1 NRTL-Modell

Für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten γ_i in einer Mischung aus N_C Komponenten ergibt sich aus dem NRTL-Modell [100] folgender Zusammenhang:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{N_C} x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{j=1}^{N_C} x_j G_{ji}} + \sum_{j=1}^{N_C} \left(\frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^{N_C} x_k G_{kj}} \cdot \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^{N_C} x_k G_{kj} \tau_{kj}}{\sum_{k=1}^{N_C} x_k G_{kj}} \right) \right) \quad (65)$$

mit

$$G_{ij} = \exp(\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (66)$$

Die Temperaturabhängigkeit der anpassbaren Binärparameter $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$ und $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ kann auf unterschiedliche Weise modelliert werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden folgende Zusammenhänge verwendet:

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T/K} + e_{ij} \cdot \ln(T/K) + f_{ij} \cdot (T/K) \quad (67)$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T/K - 273, 15) \quad (68)$$

A.1.2 UNIQUAC-Modell

Das UNIQUAC-Modell [13] unterscheidet bei den Aktivitätskoeffizienten γ_i zwischen einem kombinatorischen Anteil γ_i^{comb} und einen residuellen Anteil γ_i^{res} :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{comb}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (69)$$

Für die beiden Anteile gilt:

$$\ln \gamma_i^{\text{comb}} = \ln \frac{\psi_i}{x_i} + 5q_i \ln \frac{\Theta_i}{\psi_i} + l_i - \frac{\psi_i}{x_i} \sum_{j=1}^N x_j l_j \quad (70)$$

$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^N \Theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^N \frac{\Theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^N \Theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (71)$$

mit

$$l_i = 5(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (72)$$

Die Anzahl der Segmente r_i einer Komponente i sowie die relative Oberfläche q_i sind Rein-
stoffparameter, die der Literatur [8] entnommen werden können. Damit lässt sich der Ober-
flächenanteil Θ_i und der Segmentanteil ψ_i durch folgende Gleichungen bestimmen:

$$\psi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{k=1}^N x_k r_k} \quad (73)$$

$$\Theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{k=1}^N x_k q_k} \quad (74)$$

Die Temperaturabhängigkeit der anpassbaren Binärparameter $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$ kann auf unterschied-
liche Weise modelliert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird folgender Zusammenhang ver-
wendet:

$$\tau_{ij} = \exp \left[a_{ij} + \frac{b_{ij}}{(T/K)} + c_{ij} \cdot \ln \left(\frac{T}{K} \right) + d_{ij} \cdot \left(\frac{T}{K} \right) \right] \quad (75)$$

A.2 Modellparameter

A.2.1 Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte

In den Tabellen 34 bis 41 sind die G^E -Modellparameter zur Beschreibung der Dampf-
Flüssigkeits Gleichgewichte aller im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Stoffsysteme zusam-
mengestellt. Die NRTL-Parameter zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts
im System Methylacetat (MeAc), Wasser (W), Methanol (MeOH) und Essigsäure (HAc) wur-
den bereits in Tabelle 28 in Abschnitt 6.3.1 vorgestellt.

Tabelle 34: NRTL-Parameter zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts im ternären Stoffsystem Ethylacetat, Ethanol und Aceton unter Berücksichtigung der Nichtidealitäten in der Gasphase mit der Redlich-Kwong Zustandsgleichung (Parametersätze VLE-RK aus [5]).

Komponente i	Ethylacetat	Ethylacetat	Ethanol
Komponente j	Ethanol	Aceton	Aceton
a_{ij}	-0,4331	0	-0,2589
a_{ji}	-1,1015	0	-1,0295
b_{ij} / K	336,9451	-12,9791	228,2788
b_{ji} / K	512,1041	76,9825	416,7485
c_{ij}	0,3	0,3	0,3

Tabelle 35: NRTL-Parameter zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts im ternären Stoffsystem Wasser, Ethanol und Tetrahydrofuran unter der Annahme eines idealen Gasverhaltens (Parametersätze VLE-IG aus [5]).

Komponente i	Wasser	Wasser	Ethanol
Komponente j	Ethanol	Tetrahydrofuran	Tetrahydrofuran
a_{ij}	3,4578	4,7602	-2,777
a_{ji}	-0,8009	1,2141	2,3225
b_{ij} / K	-586,0809	-733,4016	905,739
b_{ji} / K	246,18	157,7809	-524,9086
c_{ij}	0,3	0,473	0,3

Tabelle 36: NRTL-Parameter zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts im ternären Stoffsystem Aceton, Chloroform und Benzol unter der Annahme eines idealen Gasverhaltens (Parametersätze VLE-IG aus [5]).

Komponente i	Aceton	Aceton	Benzol
Komponente j	Chloroform	Benzol	Chloroform
a_{ij}	0,9646	-0,1015	0
a_{ji}	0,5382	0,4224	0
b_{ij} / K	-590,026	306,0663	-375,4311
b_{ji} / K	-106,4216	-239,9009	313,0115
c_{ij}	0,3	0,3	0,47

Tabelle 37: NRTL-Parameter zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts im quaternären Stoffsystem Aceton (Ace), Chloroform (Chloro), Ethanol (EtOH) und Methanol (MeOH) (Parametersätze VLE-IG aus [5]).

Komponente i	Ace	Ace	Ace	Chloro	Chloro	MeOH
Komponente j	Chloro	MeOH	EtOH	MeOH	EtOH	EtOH
a_{ij}	0,96	0	-0,35	0	0	4,71
a_{ji}	0,54	0	-1,08	0	0	-2,31
b_{ij} / K	-590,03	101,89	206,6	690,07	690,27	-1162,29
b_{ji} / K	-106,42	114,13	479,05	-71,9	-148,95	483,84
c_{ij}	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Tabelle 38: NRTL-Parameter zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts im quaternären Stoffsystem Aceton (Ace), Chloroform (Chloro), Ethanol (EtOH) und n-Hexan (n-Hex) (Parametersätze VLE-IG aus [5]).

Komponente i	Ace	Ace	Ace	EtOH	EtOH	Chloro
Komponente j	EtOH	Chloro	n-Hex	Chloro	n-Hex	n-Hex
a_{ij}	-0,35	0,96	0	0	0	0
a_{ji}	-1,08	0,54	0	0	0	0
b_{ij} / K	206,6	-590,03	319,32	-148,95	497,81	360,66
b_{ji} / K	479,05	-106,42	279,46	690,27	738,64	-154,5
c_{ij}	0,3	0,3	0,3	0,3	0,47	0,3

Tabelle 39: UNIQUAC-Parameter zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts im ternären Stoffsystem Wasser, 1-Butanol und Ethylacetat (Parametersätze VLE-LIT aus [5]).

Komponente i	Wasser	Wasser	1-Butanol
Komponente j	1-Butanol	Ethylacetat	Ethylacetat
b_{ij} / K	-292,4437	-76,309	49,6568
b_{ji} / K	-34,223	-381,2306	-146,0997

Tabelle 40: UNIQUAC-Parameter zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts im ternären Stoffsystem Wasser, Ethanol und Benzol (Parametersätze LLE-LIT für das Binärsystem Wasser – Benzol und VLE-LIT für die Binärsysteme Wasser – Ethanol und Ethanol – Benzol aus [5]).

Komponente i	Wasser	Wasser	Ethanol
Komponente j	Ethanol	Benzol	Benzol
b_{ij} / K	-116,7152	-369,01	53,0035
b_{ji} / K	-25,6061	-860,81	-385,6947

Tabelle 41: UNIQUAC-Parameter zur Beschreibung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts im System 1-Butanol (BuOH), Essigsäure (HAc), 1-Butylacetat (BuAc) und Wasser (W) (Quelle: [45]).

Komponente i	W	W	W	BuAc	BuAc	BuOH
Komponente j	BuAc	BuOH	HAc	BuOH	HAc	HAc
a_{ij}	-0,687	-0,107	0,770	0,608	1,967	-0,651
a_{ji}	0,651	-0,116	1,316	-0,073	-1,278	0,639
b_{ij} / K	22,09	-230,01	33,82	-327,08	-950,36	-31,89
b_{ji} / K	-588,35	-5,99	-1074,6	60,29	581,68	-18,15

A.2.2 Chemische Gleichgewichtskonstante

In Tabelle 42 sind die verwendeten Parameter der temperaturabhängigen Korrelation zur Beschreibung der aktivitätsbasierten chemischen Gleichgewichtskonstante K_a (Gleichung (25)) von Flüssigphasenreaktionen zusammengestellt. Die entsprechenden Literaturquellen der Parameter aller Stoffsysteme sind ebenfalls aufgeführt.

Tabelle 42: Parameter der temperaturabhängigen Korrelation zur Beschreibung der chemischen Gleichgewichtskonstante K_a (Gleichung (25)) für die Synthese von tert-Butylethylether (ETBE), n-Butylacetat (BuAc) und Dimethylether (DME) sowie die Hydrolyse von Methylacetat (MeAc), (* Berechnung aus den in Tabelle 29 aufgeführten reaktionskinetischen Parametern).

Reaktion	a	b	c	d	Quelle
$\text{IB} + \text{EtOH} \rightleftharpoons \text{ETBE}$	19,5309	3997,9918	2,4638	-0,010445	[134]
$\text{BuOH} + \text{HAc} \rightleftharpoons \text{BuAc} + \text{W}$	2,2907	440,5	-	-	[45]
$\text{MeOH} \rightleftharpoons \text{DME} + \text{W}$	0,7631	1239,8	-	-	[32]
$\text{MeAc} + \text{W} \rightleftharpoons \text{HAc} + \text{MeOH}$	-5,1002	557,7923	-	-	*

A.2.3 Flüssig-flüssig Gleichgewichte und flüssige Mehrphasengleichgewichte

In den Tabellen 43 bis 45 sind die UNIQUAC-Modellparameter aller Stoffsysteme, die zur Berechnung flüssiger Mehrphasengleichgewichte mit der neuen geometrischen Methode und für den Vergleich mit rigorosen Dekantersimulationen eingesetzt wurden (vgl. Tabelle 7), zusammengestellt. Parameter aus Gleichung (75), die in den Tabellen 43 bis 45 nicht aufgeführt werden, sind zu Null gesetzt.

Tabelle 43: UNIQUAC-Parameter zur Beschreibung der Flüssig-flüssig Gleichgewichte verschiedener ternärer Stoffsysteme (Parametersätze LLE-LIT aus [5]).

Wasser – Ethanol – Benzol			
Komponente i	Wasser	Wasser	Ethanol
Komponente j	Ethanol	Benzol	Benzol
b_{ij} / K	167,38	-369,01	171,7
b_{ji}	185,3	-860,81	-177,34
Ethanol – Cyclohexan – Wasser			
Komponente i	Ethanol	Ethanol	Cyclohexan
Komponente j	Cyclohexan	Wasser	Wasser
b_{ij} / K	95,392	185,3	-1247,3
b_{ji} / K	-385,65	167,38	-540,36
Benzol – Pyridin – Wasser			
Komponente i	Benzol	Benzol	Pyridin
Komponente j	Pyridin	Wasser	Wasser
b_{ij} / K	16,91	-860,81	-76,601
b_{ji} / K	173,19	-369,01	355,31
Toluol – Aceton – Wasser			
Komponente i	Toluol	Toluol	Aceton
Komponente j	Aceton	Wasser	Wasser
b_{ij} / K	-269,35	-950,6	-336,17
b_{ji} / K	141,79	-350,21	74,348
Wasser – Ethylenglycol – Methylacetat			
Komponente i	Wasser	Wasser	Ethylenglycol
Komponente j	Ethylenglycol	Methylacetat	Methylacetat
b_{ij} / K	123,56	-91,819	-107,49
b_{ji} / K	89,715	-288,63	-174,63

Tabelle 44: UNIQUAC-Parameter zur Beschreibung der Flüssig-flüssig Gleichgewichte und flüssigen Mehrphasengleichgewichte verschiedener ternärer Stoffsysteme
 (* Parametersätze LLE-LIT aus [5], † Quelle: [115]).

Ethylacetat – 1-Butanol – Wasser*			
Komponente i	Ethylacetat	Ethylacetat	1-Butanol
Komponente j	1-Butanol	Wasser	Wasser
b_{ij} / K	90,82	-405,68	9,179
b_{ji} / K	-210,56	-79,477	-267,1
Wasser – Ethylenglycol – Ethylformiat*			
Komponente i	Wasser	Wasser	Ethylenglycol
Komponente j	Ethylenglycol	Ethylformiat	Ethylformiat
b_{ij} / K	221,13	-170,57	-211,54
b_{ji} / K	39,881	-363,06	-104,7
Furfural – 2-Methylpropanol – Wasser*			
Komponente i	Furfural	Furfural	2-Methylpropanol
Komponente j	2-Methylpropanol	Wasser	Wasser
b_{ij} / K	67,704	-185,52	-52,254
b_{ji} / K	-401,61	-103,14	-207,5
Wasser – Nitromethan – 1-Hexanol†			
Komponente i	Wasser	Wasser	Nitromethan
Komponente j	Nitromethan	1-Hexanol	1-Hexanol
b_{ij} / K	-229,72	-276,54	-59,312
b_{ji} / K	-421,7	-109,38	-342,15
Nonanol – Nitromethan – Wasser*			
Komponente i	Nonanol	Nonanol	Nitromethan
Komponente j	Nitromethan	Wasser	Wasser
b_{ij} / K	-375,55	-120,3	-421,7
b_{ji} / K	-45,711	-366,53	-229,72
Phenol – Aceton – Wasser†			
Komponente i	Phenol	Phenol	Aceton
Komponente j	Aceton	Wasser	Wasser
b_{ij} / K	278,76	187,88	-30,5
b_{ji} / K	248,26	-290,44	-48,44

Tabelle 45: UNIQUAC-Parameter zur Beschreibung flüssiger Mehrphasengleichgewichte verschiedener quaternärer Stoffsysteme (Quellen: * [45], † Parametersätze LLE-LIT aus [5], ‡ Parametersätze VLE-LIT aus [5]).

1-Butanol – Essigsäure – 1-Butylacetat – Wasser*										
Komponente i	Wasser		1-Butanol		1-Butylacetat		1-Butylacetat		1-Butanol	
	1-Butylacetat	1-Butanol	Essigsäure	1-Butanol	Essigsäure	1-Butylacetat	Essigsäure	1-Butylacetat	Essigsäure	1-Butanol
a_{ij}	0,252	-5,284	0,770	0,608	1,967	-0,651				
a_{ji}	1,093	-2,690	1,316	-0,073	-1,278	0,639				
b_{ij} / K	-198,78	1016,79	33,816	-327,08	-950,36	-31,89				
b_{ji} / K	-872,21	168,67	-1074,60	60,29	581,68	-18,15				
d_{ij}	0	0,00356	0	0	0	0				
d_{ji}	0	0,00709	0	0	0	0				

n-Heptan – Benzol – Wasser – Essigsäurenitril†										
Komponente i	n-Heptan		n-Heptan		Benzol		Benzol		Wasser	
	Benzol	Wasser	Essigsäurenitril	Wasser	Essigsäurenitril	Wasser	Essigsäurenitril	Essigsäurenitril	Essigsäurenitril	Wasser
b_{ij} / K	108,5	-1283,20	-579,72	-860,81	-29,417	-91,529				
b_{ji} / K	120,28	-575,85	-34,444	-369,01	209,79	-156,47				

Tetrachlormethan – Wasser – Essigsäure – Benzol										
Komponente i	Tetrachlormethan		Tetrachlormethan		Benzol		Benzol		Wasser	
	Benzol	Wasser	Essigsäure	Wasser	Essigsäure	Wasser	Essigsäure	Essigsäure	Essigsäure	Wasser
b_{ij} / K	-1,5867‡	-1204,8‡	-87,21‡	-860,81‡	-41,416‡	-73,444‡				
b_{ji} / K	0,6667‡	-502,85‡	-98,37‡	-369,01‡	-56,488‡	219,66‡				

B Ergänzungen zur segmentweisen Linearisierung der Stoffeigenschaften

B.1 Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht

B.1.1 Implementierung am ternären Beispielsystem

In Tabelle 46 ist die Implementierung der segmentweisen Linearisierung von Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichten am Beispiel des in Abschnitt 3.2 diskutierten ternären Beispielsystems (vgl. Abbildung 6b und Tabelle 4) anschaulich dargestellt. Durch die segmentweise Linearisierung der Separatrizen können die invarianten Mannigfaltigkeiten der singulären Punkte, mit den in Tabelle 3 aufgeführten linearen Elementen modelliert werden. Jedes lineare Element wird wiederum durch eine bestimmte Anzahl an linearen Gleichungen N_{GI} (siehe Gleichung 36) und linearen Ungleichungen N_{UGI} (siehe Gleichung 37) modelliert (siehe Tabelle 3). Die Gleichungen und Ungleichungen der linearen Elemente werden bei der Implementierung zweckmäßigerweise in Matrizenform abgespeichert. Somit lassen sich die einzelnen linearen Elemente der invarianten Mannigfaltigkeiten der singulären Punkte durch ein System aus linearen Gleichungen

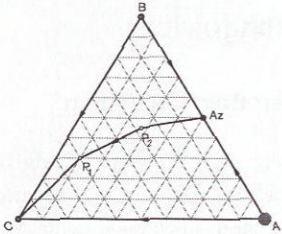
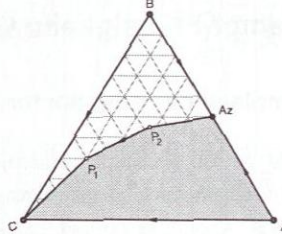
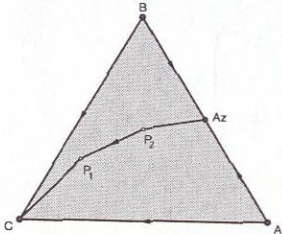
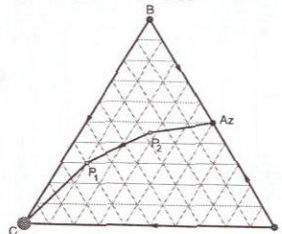
$$\mathbf{A} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_{N_C} \end{pmatrix} = 0 \quad (76)$$

und Ungleichungen

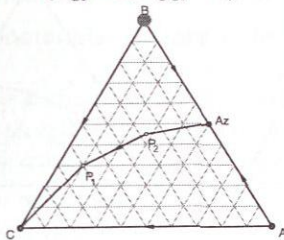
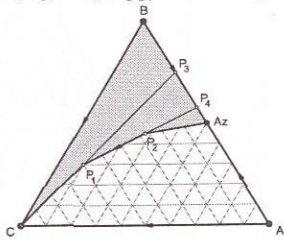
$$\mathbf{C} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ \vdots \\ x_{N_C} \end{pmatrix} \leq 0 \quad (77)$$

beschreiben. Die entsprechenden Matrizen \mathbf{A} und \mathbf{C} der einzelnen linearen Elemente sind in Tabelle 46 ebenfalls aufgeführt, falls die entsprechende Anzahl der Gleichungen N_{GI} und Ungleichungen N_{UGI} größer als null ist. Um die Zahlenwerte in Tabelle 46 ggf. nachvollziehen zu können, sind die Zusammensetzungen der Punkte des linearisierten Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts aus Tabelle 46 in Tabelle 47 aufgeführt.

Tabelle 46: Beispiel der Modellierung eines linearisierten Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramms (vgl. Abbildung 6b und Tabelle 4).

Singulärer Punkt	invariante Mannigfaltigkeit	
	stabil	instabil
A	Punkt A $(N_{GI} = 2, N_{UGI} = 0)$: 	Region A-Az-P2-P1-C $(N_{GI} = 0, N_{UGI} = 5)$: 
	Punkt A $A = \begin{pmatrix} 0 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	Fünfeck A-Az-P2-P1-C $C = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -0,65 & 0,64 & -0,41 \\ -0,8 & 0,58 & -0,16 \\ -0,95 & 0,32 & 0 \end{pmatrix}$
C	Region A-B-C $(N_{GI} = 0, N_{UGI} = 3)$: 	Punkt C $(N_{GI} = 2, N_{UGI} = 0)$: 
	Dreieck A-B-C $C = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	Punkt C $A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$

Fortsetzung Tabelle 46

Singulärer Punkt	invariante Mannigfaltigkeit	
	stabil	instabil
B	<p>Punkt B ($N_{GI} = 2, N_{UGI} = 0$):</p> 	<p>Region B-P₃-P₄-Az-P₂-P₁-C ($N_{GI} = 0, N_{UGI} = 3 \cdot 3 = 9$):</p> 
	<p>Punkt B</p> $A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	<p>Dreieck C-P₁-P₃</p> $C = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0,8 & -0,58 & 0,16 \end{pmatrix}$ <p>Dreieck P₁-P₂-P₄</p> $C = \begin{pmatrix} 0,8 & -0,58 & 0,16 \\ 0 & 0 & -1 \\ -0,95 & 0,32 & 0 \end{pmatrix}$ <p>Dreieck P₂-P₄-Az</p> $C = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -0,8 & 0,58 & -0,16 \\ 0,65 & -0,64 & 0,41 \end{pmatrix}$

Fortsetzung Tabelle 46

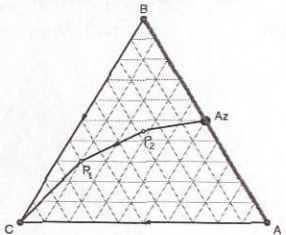
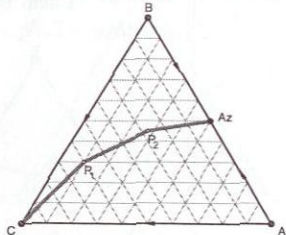
Singulärer Punkt	invariante Mannigfaltigkeit	
	stabil	instabil
Az	<p>Linie A-B ($N_{GI} = 1, N_{UGI} = 2$):</p>  <p>Linie A-B</p> $\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ $\mathbf{C} = \begin{pmatrix} 0 & -2 & -1 \\ -2 & 0 & -1 \end{pmatrix}$	<p>Linie C-P₁-P₂-Az ($N_{GI} = 3 \cdot 1, N_{UGI} = 3 \cdot 2 = 6$):</p>  <p>Linie C-P₁</p> $\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -0,95 & 0,32 & 0 \end{pmatrix}$ $\mathbf{C} = \begin{pmatrix} -0,1 & -0,3 & 0 \\ 0 & 0,2 & -0,1 \end{pmatrix}$ <p>Linie P₁-P₂</p> $\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -0,8 & 0,59 & -0,16 \end{pmatrix}$ $\mathbf{C} = \begin{pmatrix} -0,11 & -0,09 & 0,06 \\ 0,06 & 0,03 & -0,12 \end{pmatrix}$ <p>Linie P₂-Az</p> $\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0,56 & -0,56 & 0,36 \end{pmatrix}$ $\mathbf{C} = \begin{pmatrix} -0,14 & 0,03 & 0,08 \\ 0,09 & -0,09 & -0,14 \end{pmatrix}$

Tabelle 47: Zusammensetzungen der Punkte des linearisierten Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts aus Tabelle 46 (vgl. Abbildung 6b).

Punkt	A	B	C	Az	P ₁	P ₂
$x_A/\text{mol mol}^{-1}$	1	0	0	0,5	0,1	0,28
$x_B/\text{mol mol}^{-1}$	0	1	0	0,5	0,3	0,45
$x_C/\text{mol mol}^{-1}$	0	0	1	0	0,6	0,27

B.1.2 Implementierung der segmentweise Linearisierung zweidimensionaler Separatrizen

Im Gegensatz zu den eindimensionalen Separatrizen werden die mehrdimensionalen Separatrizen der Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichte nicht explizit durch die Differentialgleichung der Rückstandslinien (Gleichung (33)) bzw. der Differenzgleichung der Destillationslinien (Gleichung (34)) beschrieben. Aus der Berechnung von Rückstands- bzw. Destillationslinien können beliebig viele Punkte der zweidimensionalen Separatrizen (Destillationsgrenzen) quaternärer Stoffsysteme bestimmt werden und somit ihre Geometrie näherungsweise modelliert werden [23, 96, 97]. Da in der vorliegenden Arbeit der von Blagov und Hasse vorgestellte evolutionäre Ansatz [25] zur Bestimmung der Topologie eines Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichts implementiert wurde, können die Geometrien der Separatrizen direkt aus der Anzahl der singulären Punkte und ihrer Verbindungen untereinander bestimmt werden. Hierzu werden die Verbindungen zwischen den singulären Punkten zunächst als Liniensegmente modelliert. Dadurch können die zweidimensionalen Separatrizen bereits in diesem Stadium abschnittsweise durch Dreieckssegmente modelliert werden (siehe Abbildung 7). Allerdings reicht dieser geringe Diskretisierungsgrad nicht aus, um gekrümmte zweidimensionale Separatrizen ausreichend genau wiederzugeben. Um die Modellierung der segmentweise linearisierten Separatrizen in diesen Fällen zu verbessern, muss foglich der Diskretisierungsgrad erhöht werden.

Da die Geometrien der zweidimensionalen Separatrizen nach der Bestimmung der Topologie schon in einer groben Ausgangsdiskretisierung vorliegen, wurden zur Bestimmung weiterer Diskretisierungspunkte speziell abgestimmte Algorithmen in das Softwarewerkzeug implementiert. Abbildung 57 zeigt schematisch die Vorgehensweise zur Erhöhung des Diskretisierungsgrad zweidimensionaler Separatrizen.

In Abbildung 57a ist die Ausgangsdiskretisierung einer zweidimensionalen Separatrix schematisch dargestellt. Dabei wird die Separatrix durch die beiden Dreiecke A-B-C und A-C-D abschnittsweise modelliert. Um den Diskretisierungsgrad zu erhöhen, wird als neuer Diskre-

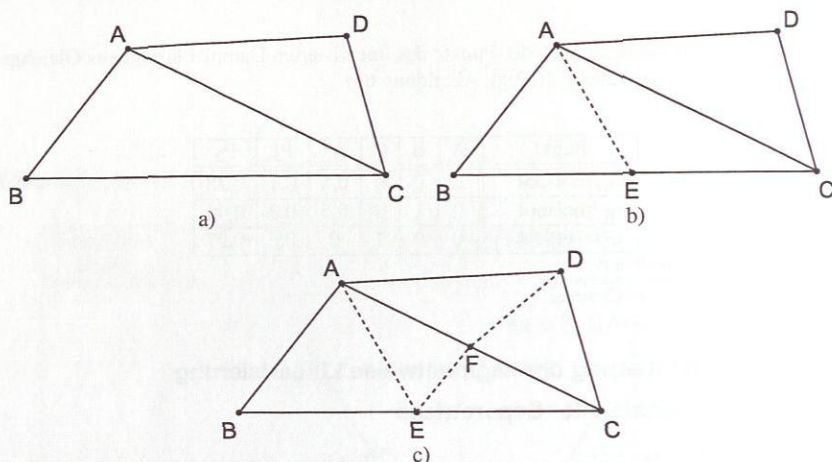


Abbildung 57: Vorgehen zur Diskretisierung der zweidimensionalen segmentweise linearisierten Separatzen eines Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramms:
 a) Ausgangssituation, b) 1. Diskretisierungsschritt, c) 2. Diskretisierungsschritt.

tisierungspunkt der Mittelpunkt der längsten Kante aller vorhanden Dreiecke ermittelt (Punkt E als Mittelpunkt der Kante B-C in Abbildung 57b). Dadurch werden alle an der aktuell längsten Kante beteiligten Dreieckssegmente (maximal zwei) jeweils durch zwei neue Dreieckssegmente ersetzt. Da die aktuell längste Kante in diesem Fall am Rand liegt und nur das Dreieckssegment A-B-C an der längsten Kante beteiligt ist, ergeben sich nur zwei neue Dreieckssegmente (A-B-E und A-E-C). Zur besseren Auflösung können weitere Diskretisierungspunkte (z.B. Punkt F als Mittelpunkt der aktuell längsten Kante A-C in Abbildung 57c) ermittelt werden. Diese Vorgehensweise kann so lange wiederholt werden, bis die Kanten aller Dreieckssegmente aller zweidimensionalen Separatzen kürzer als eine vom Benutzer vorgegebene Länge sind.

Allerdings muss bei dieser Vorgehensweise beachtet werden, dass nur mit dem Setzen eines neuen Mittelpunktes der aktuell längsten Kante keine Verbesserung der Modellierung der Separatzen erreicht wird. Dazu muss noch die jeweilige Lage des neuen Diskretisierungspunktes der betrachteten Separatrix im Konzentrationsraum ermittelt werden. Die entsprechende Vorgehensweise zur Bestimmung der Lage der neuen Diskretisierungspunkte ist in Abbildung 58 anschaulich am ternären Beispielsystem aus Abbildung 3a dargestellt.

Abbildung 58a zeigt das segmentweise linearisierte Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht des ternären Beispielsystems aus Abbildung 3 in der Ausgangsdiskretisierung, die sich direkt aus der Topologie ergibt. Hierbei entspricht die Separatrix Az-C der direkten linearen Verbindung der beiden Punkte miteinander (Ausgangsdiskretisierung mit einem linearen Segment). Die-

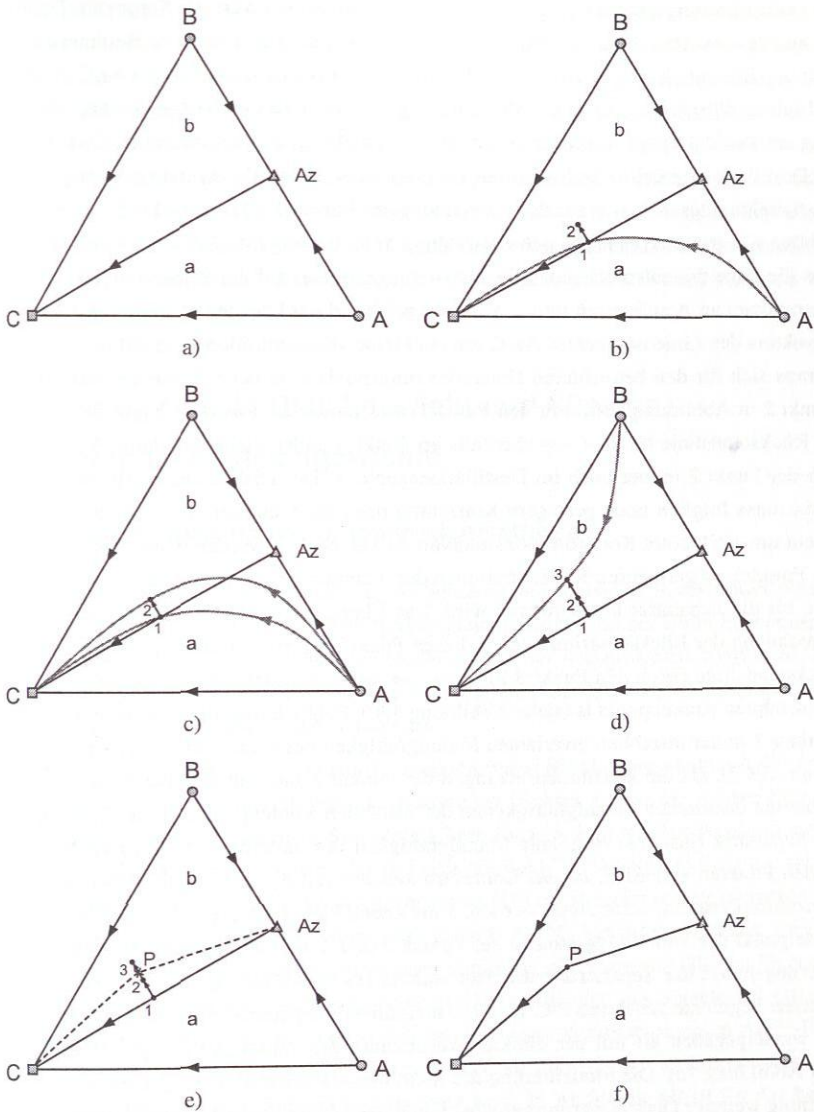


Abbildung 58: Vorgehen zur Bestimmung von Diskretisierungspunkten der segmentweise linearisierten Separatrizen eines Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramms am Beispiel des ternären Beispielsystems aus Abbildung 3 (○ instabiler Knoten, □ stabiler Knoten, △ Sattelpunkt): segmentweise linearisierte Separatrix mit einem linearen Element (—) und mit zwei linearen Elementen (---).

ser Diskretisierungsgrad reicht allerdings nicht aus, um die gekrümmte Separatrix (Destillationsgrenze) aus Abbildung 3a zufriedenstellend zu beschreiben. Durch die Bestimmung eines weiteren Diskretisierungspunktes, z.B. der Mittelpunkt des Liniensegmentes Az-C (Punkt 1 in Abbildung 58b), kann jedoch die Modellierung der Separatrix verbessert werden. Allerdings liegt der Punkt 1 in der instabilen invarianten Mannigfaltigkeit des instabilen Knotenpunktes A (Destillationsgebiet a) und nicht auf der Separatrix (instabile invariante Mannigfaltigkeit des Sattelpunktes Az), was aus der Berechnung der Rückstandslinie, die für $\bar{\tau} \rightarrow -\infty$ zum instabilen Knotenpunkt A läuft (siehe Abbildung 58b), hervorgeht. Daraus lässt sich schließen, dass die Lage des entsprechenden Diskretisierungspunktes auf der Separatrix geringere Konzentrationen an A aufweisen muss. Aus diesem Grund wird der Punkt 1 entlang des Normalenvektors des Liniensegmentes Az-C um ein kleines Konzentrationsintervall Δx verschoben, woraus sich für den betrachteten Diskretisierungspunkt eine neue Zusammensetzung ergibt (Punkt 2 in Abbildung 58b). Für den Punkt 2 wird erneut die Rückstandslinie berechnet. Da die Rückstandslinie für $\bar{\tau} \rightarrow -\infty$ ebenfalls im Punkt A endet (siehe Abbildung 58c), befindet sich der Punkt 2 immer noch im Destillationsgebiet a. Der Diskretisierungspunkt der Separatrix muss folglich noch geringere Konzentrationen an A aufweisen, weshalb der Punkt 2 erneut um ein kleines Konzentrationsintervall Δx verschoben werden muss. Das Verschieben des Punktes zu geringeren Konzentrationen der Komponente A wird dabei so lange wiederholt, bis die Separatrix übersprungen wird. Das Überspringen der Separatrix wird durch die Berechnung der Rückstandslinie durch diesen Punkt überprüft. In diesem Beispiel endet die Rückstandslinie durch den Punkt 3 für $\bar{\tau} \rightarrow -\infty$ nicht im instabilen Knotenpunkt A sondern im instabilen Knotenpunkt B (siehe Abbildung 58d). Folglich liegt die Zusammensetzung des Punktes 3 in der instabilen invarianten Mannigfaltigkeit des singulären Punktes B (siehe Abschnitt 2.3.2). Da die Zusammensetzungen der Punkte 2 und 3 in den jeweils verschiedenen instabilen invarianten Mannigfaltigkeiten der instabilen Knotenpunkte A und B liegen, muss die Separatrix (instabile invariante Mannigfaltigkeit des Sattelpunktes Az) zwischen diesen beiden Punkten verlaufen. Ist das Konzentrationsintervall Δx , um die die Punkte jeweils im Konzentrationsraum verschoben werden, hinreichend klein (z.B. $\Delta x < 0,01 \text{ mol-\%}$), kann der Mittelpunkt der Verbindungsstrecke der Punkte 2 und 3 in guter Näherung als neuer Diskretisierungspunkt der Separatrix betrachtet werden (siehe Abbildung 58e). Durch die beiden linearen Segmente Az-P und P-C wird die nichtlineare Separatrix Az-C bereits deutlich besser wiedergegeben als mit der direkten Verbindung der Punkte Az-C (vgl. Abbildung 58f und Abbildung 3a). Die Modellierung der nichtlinearen Separatrix Az-C kann durch die Ermittlung weiterer Diskretisierungspunkte gemäß der in Abbildung 58 vorgestellten Methodik kontinuierlich verbessert werden.

Somit ergibt sich zur Bestimmung der zweidimensionalen Separatrizen im dreidimensionalen Konzentrationsraum quaternärer Stoffsysteme ein iteratives Vorgehen zwischen dem Setzen eines neuen Punktes in die bereits vorhandenen segmentweise linearisierten Separatrizen und

dem Ermitteln seiner neuen Lage im Konzentrationsraum. Dabei hängt die schnelle und effiziente Bestimmung der Lage der Diskretisierungspunkte bei der vorgestellten Vorgehensweise stark von der Richtung des Konzentrationsintervalls Δx ab. Bei der Implementierung dieser Methode zeigte sich, dass der Normalenvektor der bestehenden linearen Segmente als Verschiebungsrichtung am Besten geeignet ist [38]. Da bei quaternären Stoffsystemen die zweidimensionalen Separatrizen durch Dreieckssegmente repräsentiert werden, ist bei der vorgestellten Vorgehensweise ein Diskretisierungspunkt an bis zu vier Dreieckssegmenten beteiligt (siehe Abbildung 57). In diesem Fall wird ein gemittelter Normalenvektor als Verschiebungsrichtung für den betrachteten Punkt ermittelt, der sich aus dem arithmetischen Mittel der Normalenvektoren der beteiligten Dreiecke ergibt.

B.2 Flüssig-flüssig Gleichgewicht und flüssige Mehrphasengleichgewichte

B.2.1 Implementierung der Umhüllendenmethode

In Abbildung 59 ist der Algorithmus zur Bestimmung segmentweise linearisierter Flüssig-flüssig Gleichgewichte und flüssiger Mehrphasengleichgewichte mit der Umhüllendenmethode in allgemeiner Form, d.h. unabhängig von der Anzahl der Komponenten, dargestellt. Aufgrund der allgemeinen Darstellung wird in Abbildung 59 der Oberbegriff Simplex für die linearen Segmente der Umhüllenden verwendet.

Zunächst wird der diskretisierte Verlauf der molaren freien Mischungsenthalpie Δg^{mix} ermittelt. Hierzu wird der Konzentrationsraum diskretisiert (Schritt a) und die molare freie Mischungsenthalpie an den einzelnen Stützstellen berechnet (Schritt b). Zur Bestimmung der (nach unten) konvexen Umhüllenden der diskretisierten Δg^{mix} -Verläufe in Schritt c wird in der vorliegenden Arbeit der „Quickhull“-Algorithmus [16] zur Berechnung der konvexen Hüllen (Einhüllende) von Punktmengen (hier: diskretisierte Δg^{mix} -Verläufe) eingesetzt. Im zweidimensionalen Δg^{mix} -Raum von Binärsystemen entspricht die konvexe Hülle im Gegensatz zur konvexen Umhüllenden einer geschlossenen Fläche, die sich aus einzelnen Liniensegmenten zusammensetzt. Analog ergeben sich im drei- bzw. vierdimensionalen Δg^{mix} -Raum ternärer bzw. quaternärer Stoffsysteme die entsprechenden drei- bzw. vierdimensionale Körper, die aus Dreiecken bzw. Tetraedern aufgebaut sind. In Abbildung 60 ist für das bereits in Abbildung 2 gezeigte Binärsystem die konvexe Hülle sowie die hiervon zu unterscheidene (nach unten) konvexe Umhüllende dargestellt.

Der Übergang von der mit dem „Quickhull“-Algorithmus ermittelten konvexen Hülle zur benötigten konvexen Umhüllenden setzt die Elimination der physikalisch nicht relevanten Elemente (Linie -- in Abbildung 60) voraus. Bei der konvexen Hülle ternärer und quaternärer

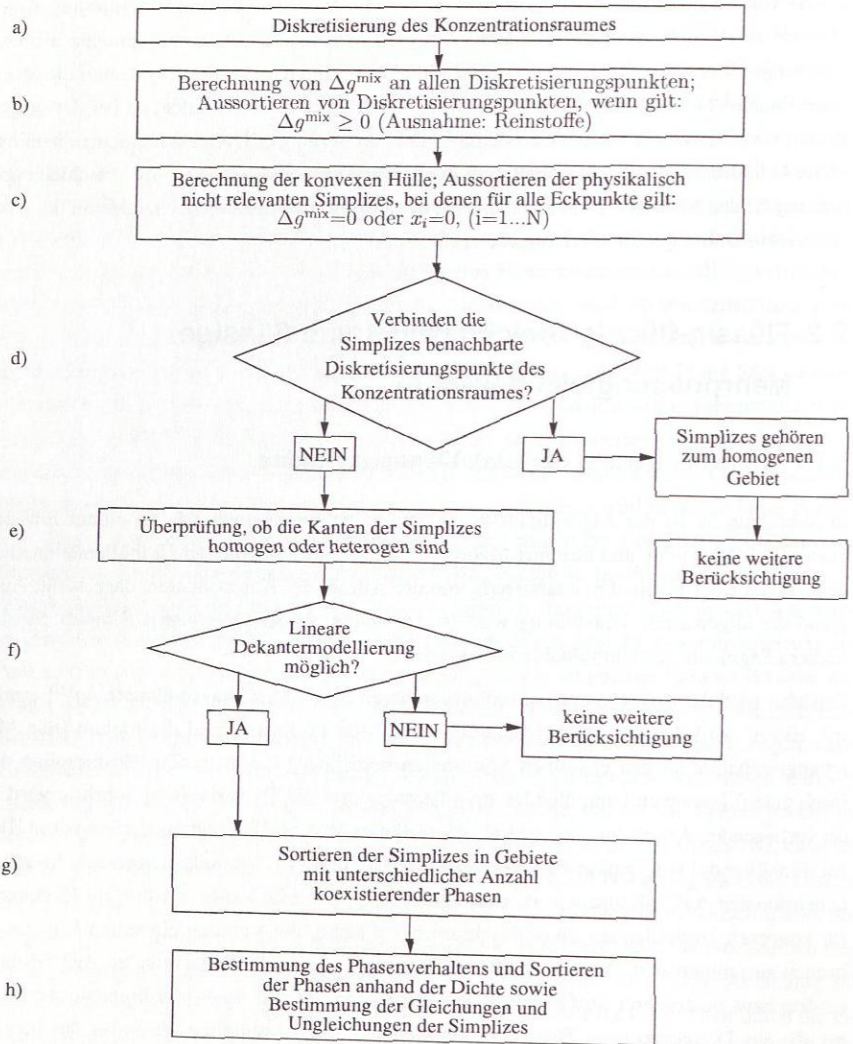


Abbildung 59: Algorithmus zur Bestimmung von Flüssig-flüssig Gleichgewichten und flüssigen Mehrphasengleichgewichten mit der Umhüllendenmethode.

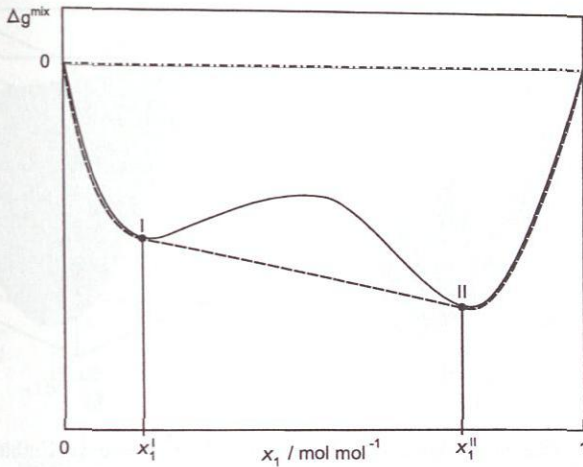


Abbildung 60: Vergleich der konvexen Hülle (geschlossener Linienzug aus --- und - - -) und der (nach unten) konvexen Umhüllenden (- - -) des Verlaufs der molaren freien Mischungsenthalpie Δg^{mix} (—) des in Abbildung 2 gezeigten Binärsystems.

Stoffsysteme treten außer der Verbindung der Reinstoffpunkte ($\Delta g^{\text{mix}} = 0$) weitere physikalisch nicht relevante Simplizes auf, wie in Abbildung 61a am Beispiel des ternären Stoffsystems Wasser (W), 1-Butanol (BuOH) und Ethylacetat (EAc) gezeigt wird. Hierzu gehören Dreiecke, die sich über die binären Seitenflächen des Δg^{mix} -Raumes ($x_{\text{W}} = 0$, $x_{\text{BuOH}} = 0$ und $x_{\text{EAc}} = 0$) aufspannen. Werden die genannten Dreiecke nicht weiter berücksichtigt (Schritt c), ergibt sich aus den resultierenden Dreiecken die gesuchte Δg^{mix} -Umhüllende (siehe Abbildung 61b).

Die Identifikation der physikalisch nicht relevanten Liniensegmente lässt sich vereinfachen, wenn bei der Berechnung der konvexen Hülle in Schritt c außer den Punkten der Reinstoffwerte nur Punkte mit negativen Δg^{mix} -Werten berücksichtigt werden. Dies hat außerdem den Vorteil, dass somit auch die Elemente der konvexen Umhüllenden, die sich über die Phasenzersetzungsgebiete aufspannen und diese repräsentieren, eindeutig bestimmt werden können (siehe Abbildung 62).

Abbildung 62a zeigt, dass im Binärsystem Wasser und Ethylacetat die molare freie Mischungsenthalpie Δg^{mix} an einzelnen Stützstellen auch positive Werte annimmt. Werden bei der Berechnung der konvexen Hülle alle Stützstellen berücksichtigt, treten insgesamt drei Liniensegmente auf, die nicht benachbarte Punkte miteinander verbinden. Dadurch ist eine eindeutige Identifikation der physikalisch nicht relevanten Segmente sowie des Segments, das das diskretisierte Flüssig-flüssig Gleichgewichte repräsentiert, mit dem in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Kriterium der benachbarten Punkte nicht mehr möglich. Da jedoch Stützstellen,

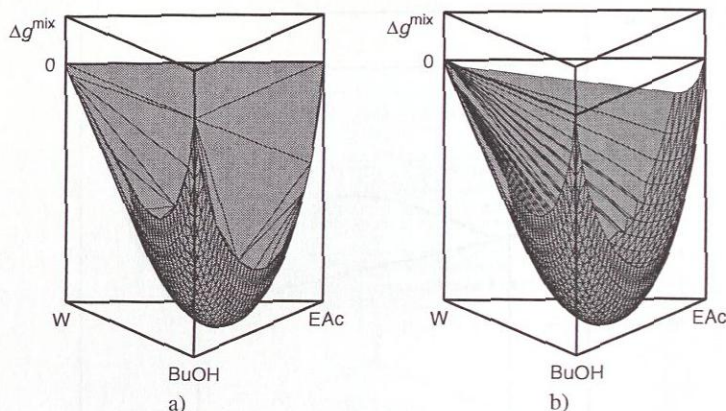
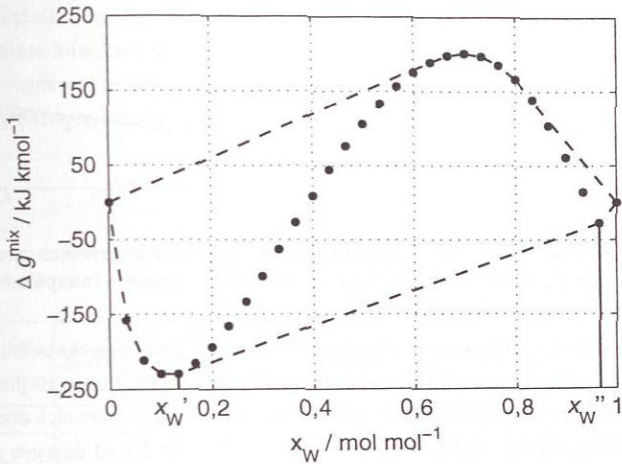


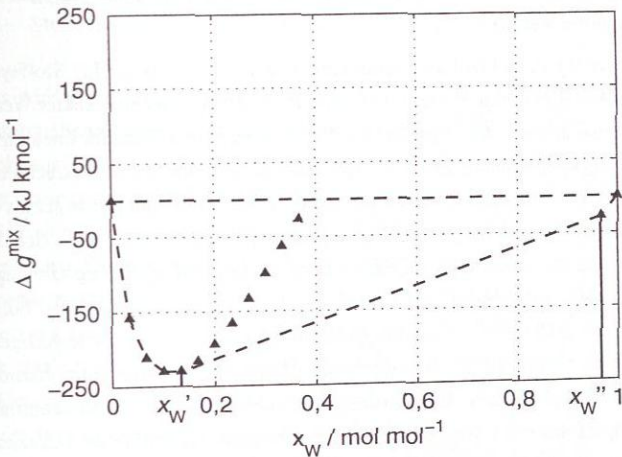
Abbildung 61: Vergleich der konvexen Hülle (a) und der konvexen Umhüllenden (b) der diskreten Stützstellen mit $\Delta g^{\text{mix}} \leq 0$ im Ternärsystem Wasser (W), 1-Butanol (BuOH) und Ethylacetat (EAc) bei 20 °C, Konzentrationen in mol/mol.

die positive Δg^{mix} -Werte aufweisen, immer instabile oder metastabile Zustände repräsentieren, müssen diese Stützstellen zur Ermittlung der konvexen Hülle nicht berücksichtigt werden. Abbildung 62b verdeutlicht, dass in diesem Fall nur zwei Segmente auftreten, die nicht benachbarte Punkte miteinander verbinden. Somit ist eine eindeutige Identifikation der Zusammensetzungen der beiden flüssigen Phasen des Flüssig-flüssig Gleichgewichts über das Kriterium der benachbarten Punkte möglich, da die Verbindung der beiden Reinstoffpunkte kein Element der konvexen Umhüllenden ist (vgl. Abbildung 60).

Die Überprüfung, ob die Simplizes der konvexen Umhüllenden benachbarte Punkte des Diskretisierungsgitters miteinander verbinden (Schritt d), erfolgt über die Streckenlänge, die zwei direkt benachbarte Gitterpunkte im jeweiligen Konzentrationsraum aufweisen. Allerdings werden mit diesem geometrischen Kriterium nicht bei jedem Stoffsystem alle Simplizes, die sich über homogene Konzentrationsbereiche aufspannen, eindeutig identifiziert. Deshalb werden im Schritt e alle Seitenkanten der bis dahin verbleibenden Simplizes überprüft, ob sie sich über den Konzentrationsraum des Phasenzersfalls erstrecken (heterogene Kanten). Zur Überprüfung der einzelnen Seitenkanten wird entlang dieser Kanten eine bestimmte Anzahl an Stützstellen festgelegt, an denen die molare freie Mischungsenthalpie Δg^{mix} berechnet wird. Über den Vergleich dieser exakten Werte mit den Werten der linearen Interpolationen der jeweiligen Eckpunkte der Simplizes, ist es möglich, alle heterogenen Kanten zu identifizieren. Abbildung 63 verdeutlicht dieses Vorgehen der thermodynamischen Überprüfung der Seitenkanten anschaulich am Beispiel eines zweidimensionalen Simplex (Dreieck).



a)



b)

Abbildung 62: Bestimmung des linearisierten Flüssig-flüssig Gleichgewichts am binären Beispielsystem Wasser (W) und Ethylacetat (EAc) bei 20 °C: a) Konvexe Hülle (---) aller diskreter Punkte der molaren freien Mischungsenthalpie Δg^{mix} (●), b) Konvexe Hülle (---) diskreter Punkte mit negativen Werten der molaren freien Mischungsenthalpie Δg^{mix} (▲) und den Reinstoffpunkten.

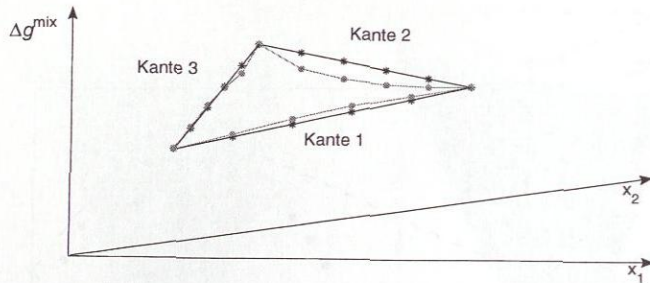


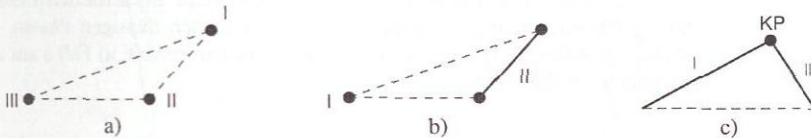
Abbildung 63: Molare freie Mischungsenthalpie entlang der Kanten eines zweidimensionalen Simplex (●) exakte Werte, (*) Werte der linearen Interpolation.

Bei den Seitenkanten 1 und 3 des in Abbildung 63 dargestellten Dreiecks treten exakte Werte der molaren freien Mischungsenthalpie auf, die größere Werte annehmen als die entsprechenden Werte der linearen Interpolation. Folglich erstrecken diese Kanten sich über den heterogenen Konzentrationsbereich (heterogene Kanten). Bei Kante 2 sind dagegen die Werte der linearen Interpolation immer größer als die exakten Werte, weshalb diese Kante entweder im Konzentrationsraum mit einer homogenen Phase liegt oder einen Teil des Binodalraums darstellt (homogene Kante).

Diese Untersuchung der einzelnen Seitenkanten der Simplizes ist für Stoffsysteme mit einer beliebigen Anzahl an Komponenten möglich. Ist mindestens ein exakter Wert der molaren freien Mischungsenthalpie Δg^{mix} größer als der entsprechende Wert der linearen Interpolation, weist das Phasengleichgewicht zwischen den beiden Endpunkten der betrachteten Kante eine geringere molare freie Mischungsenthalpie auf und ist energetisch günstiger als der Gleichgewichtszustand, der durch den exakten Wert repräsentiert wird. Somit muss sich die betrachtete Kante über den heterogenen Konzentrationsbereich des Flüssig-flüssig Gleichgewichts bzw. flüssigen Mehrphasengleichgewichts erstrecken (heterogene Seitenkante). Folglich ergeben sich homogene Seitenkanten, wenn alle exakt berechneten Werte der jeweiligen Stützstellen einer Kante kleiner sind als die entsprechenden Werte der linearen Interpolation. Diese Seitenkanten stellen folglich Teile der Binodalräume dar oder liegen im Konzentrationsraum mit einer homogenen Phase. Da Simplizes, die nur homogene Seitenkanten besitzen, nicht weiter für die segmentweise linearisierte Modellierung von Flüssig-flüssig Gleichgewichten und flüssigen Mehrphasengleichgewichten berücksichtigt werden müssen, ist bereits an dieser Stelle eine Visualisierung der flüssigen Mehrphasengleichgewichte möglich (siehe Abbildung 19).

Zur vollständigen linearisierten Modellierung der Flüssig-flüssig Gleichgewichte und der flüssigen Mehrphasengleichgewichte (Anzahl und Zusammensetzungen der beteiligten flüssigen Phasen) muss allerdings noch die Information der Kantenkonfigurationen ausgenutzt werden (Schritt f). Ein Simplex mit heterogenen Seitenkanten stellt ein lineares Modell des Flüssig-

flüssig Gleichgewichts bzw. flüssigen Mehrphasengleichgewichts dar, welche durch die Gesamtheit aller verbleibenden Simplizes mit heterogenen Kanten repräsentiert werden. In Abbildung 64 sind alle möglichen Kombinationsmöglichkeiten homogener und heterogener Kanten der einzelnen Simplizes ternärer Flüssig-Flüssig Gleichgewichte und flüssiger Mehrphasengleichgewichte sowie ihre physikalische Interpretationen hinsichtlich der Anzahl der koexistierenden flüssigen Phasen dargestellt.



Fall	Kantenanzahl		Anzahl der Phasen	lineare Dekantermodellierung möglich?
	homogen	heterogen		
a	0	3	3	ja
b	1	2	2	ja
c	2	1	2	nein

Abbildung 64: Kombinationsmöglichkeiten der Seitenkanten der Simplizes von Flüssig-flüssig Gleichgewichten und flüssigen Mehrphasengleichgewichten ternärer Stoffsysteme (— homogene Kante, - - - heterogene Kante).

In Fall a aus Abbildung 64 repräsentiert das betrachtete Dreieck die lineare Approximation der Tangentialebene eines Dreiphasengebietes, da alle möglichen Seitenkanten heterogen sind. Die Eckpunkte dieses Simplexes beschreiben jeweils eine der drei Phasen. Treten bei einem Dreieckssegment zwei heterogene Kanten und eine homogene Kante auf (Fall b in Abbildung 64), so entspricht dieses Dreieck der linearen Approximation der Tangentialebene eines Flüssig-flüssig Gleichgewichts, wobei der Schnittpunkt der beiden heterogenen Kanten die Zusammensetzung der ersten flüssigen Phase bestimmen und die homogene Kante die Zusammensetzung der zweiten flüssigen Phase festlegt. Fall c der Abbildung 64 entspricht einem Dreieck, das ein Flüssig-flüssig Gleichgewicht in der Nähe des kritischen Punktes (KP) modelliert. Der Schnittpunkt der beiden homogenen Kanten, die jeweils der linearisierte Binodalkurve der beiden flüssigen Phasen entsprechen, entspricht dem kritischen Punkt (KP). Dieses Dreieck kann allerdings nicht zur eindeutigen Modellierung des Phasenzufalles in einem Dekanter verwendet werden. Abbildung 65b verdeutlicht, dass bei diesem Dreieck, im Gegensatz zum Fall a in Abbildung 65a unendlich viele Massenbilanzlinien existieren, die durch eine mögliche Zulaufkonzentration im Dreieckssegment laufen und die jeweiligen linearen Gleichungen und Ungleichungen der beiden homogenen Kanten, die alle möglichen Zusammensetzungen der beiden flüssigen Phasen beschreiben, erfüllen.

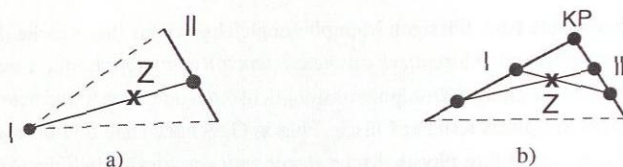
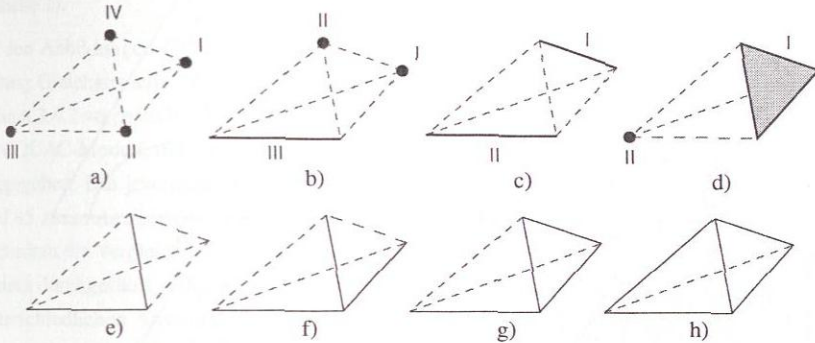


Abbildung 65: Mengenbilanz eines Dekanters mit der Zulaufkonzentration Z (x) innerhalb eines linearen Dreieckssegmentes der segmentweise linearisierten Flüssig-flüssig Gleichgewichte (— Binodalkurven der beiden flüssigen Phasen, --- Konoden, ● Produkte des Dekanters, KP Kritischer Punkt): a) Fall a aus Abbildung 64, b) Fall c aus Abbildung 64.

Bei quaternären Stoffsystemen ergeben sich deutlich mehr Kombinationsmöglichkeiten der homogenen und heterogenen Kanten der linearen Modelle (Tetraeder) eines Flüssig-flüssig Gleichgewichts bzw. flüssigen Mehrphasengleichgewichts. Die Kombinationsmöglichkeiten der Kanten quaternärer Simplizes (Tetraeder) sowie ihre physikalische Interpretation hinsichtlich der Anzahl koexistierender Phasen sind in Abbildung 66 gezeigt.

Die Simplizes der Fälle a bis d aus Abbildung 66 repräsentieren analog zu den Fällen a und b bei ternären Stoffsystemen (siehe Abbildung 64) jeweils lineare Modelle der Phasengleichgewichte mit vier, drei oder zwei koexistierenden flüssigen Phasen. Auch bei quaternären Stoffsystemen treten Simplizes auf, deren homogenen Kanten die jeweiligen Verläufe der Binodalen (gekrümmte Fläche im Raum) repräsentieren, aber keine eindeutige Modellierung eines Dekanters erlauben (Fälle e bis h in Abbildung 66). Untersuchungen haben gezeigt, dass die Simplizes der Fälle e bis h aus Abbildung 66 insbesondere in der Umgebung des kritischen Punktes auftreten und vereinzelt auch in der Nähe der Grenzen einzelner Phasengebiete vorkommen. Diese Simplizes treten jedoch hauptsächlich bei niedrigen Diskretisierungsgraden auf. Mit steigender Anzahl an Stützstellen, die den Verlauf der molaren freien Mischungsenthalpie Δg^{mix} wiedergeben, verschwindet dieses Phänomen zunehmend.

Die Simplizes, die keine eindeutige Modellierung eines Dekanters erlauben, werden zur linearisierten Modellierung der Flüssig-flüssig Gleichgewichte und flüssigen Mehrphasengleichgewichte nicht weiter berücksichtigt. Dies führt zwar insbesondere in der Nähe des kritischen Punktes zu einem gewissen Fehler, der jedoch durch eine höhere Ausgangsdiskretisierung des Verlaufs der molaren freien Mischungsenthalpie Δg^{mix} minimiert werden kann. Die verbleibenden Simplizes können anhand ihrer Kantenkonfigurationen und die Identifikation benachbarter Simplizes einzelnen Regionen der Flüssig-flüssig Gleichgewichte und flüssigen Mehrphasengleichgewichte, die unterschiedliche Anzahlen an koexistierenden flüssigen Phasen aufweisen, zugeordnet werden (Schritt g in Abbildung 59). Abschließend wird das Phasenverhalten der einzelnen Simplizes, die lineare Untermodelle der flüssigen Mehrphasengleichgewichte darstellen, anhand der Dichte bestimmt (Schritt h in Abbildung 59). Außerdem werden in diesem Schritt die Zusammensetzungen der einzelnen flüssigen Phasen,



Fall	Kantenanzahl		homogene Kanten in einer Fläche?	Anzahl der Phasen	lineare Dekantermodellierung möglich?
	homo- gen	hetero- gen			
a	0	6	–	4	ja
b	1	5	–	3	ja
c	2	4	nein	2	ja
d	3	3	ja	2	ja
e	2	4	ja	3	nein
f	3	3	nein	2	nein
g	4	2	–	2	nein
h	5	1	–	2	nein

Abbildung 66: Kombinationsmöglichkeiten der Seitenkanten der Simplizes von Flüssig-flüssig Gleichgewichten und flüssigen Mehrphasengleichgewichten quaternärer Stoffsysteme (— homogene Kante, - - - heterogene Kante).

die durch die entsprechenden linearen Gleichungen und Ungleichungen der jeweiligen linearen Elemente (Punkt, Liniensegment und Dreieck) beschrieben werden (siehe Tabelle 3 sowie Gleichungen (36) und (37), für die verbleibenden Simplizes ermittelt.

B.2.2 Validierung der Umhüllendenmethode

Abbildung 67 gibt in Anlehnung an Sørensen und Arlt [115] sowie Urdaneta [132] einen Überblick über die verschiedenen Typen ternärer Flüssig-flüssig Gleichgewichte und flüssiger Mehrphasengleichgewichte. Die jeweilige Anzahl der koexistierenden Phasen in den einzelnen Konzentrationsregionen der verschiedenen Typen ternärer Flüssig-flüssig Gleichgewichte bzw. flüssiger Mehrphasengleichgewichte sind ebenfalls dargestellt.

Um die in Abschnitt 3.4 vorgestellte Methode zur Bestimmung von Flüssig-flüssig Gleichgewichten und flüssigen Mehrphasengleichgewichten für ternäre und quaternäre Stoffsysteme zu validieren, wurden insgesamt elf ternäre und drei quaternäre Stoffgemische untersucht (siehe

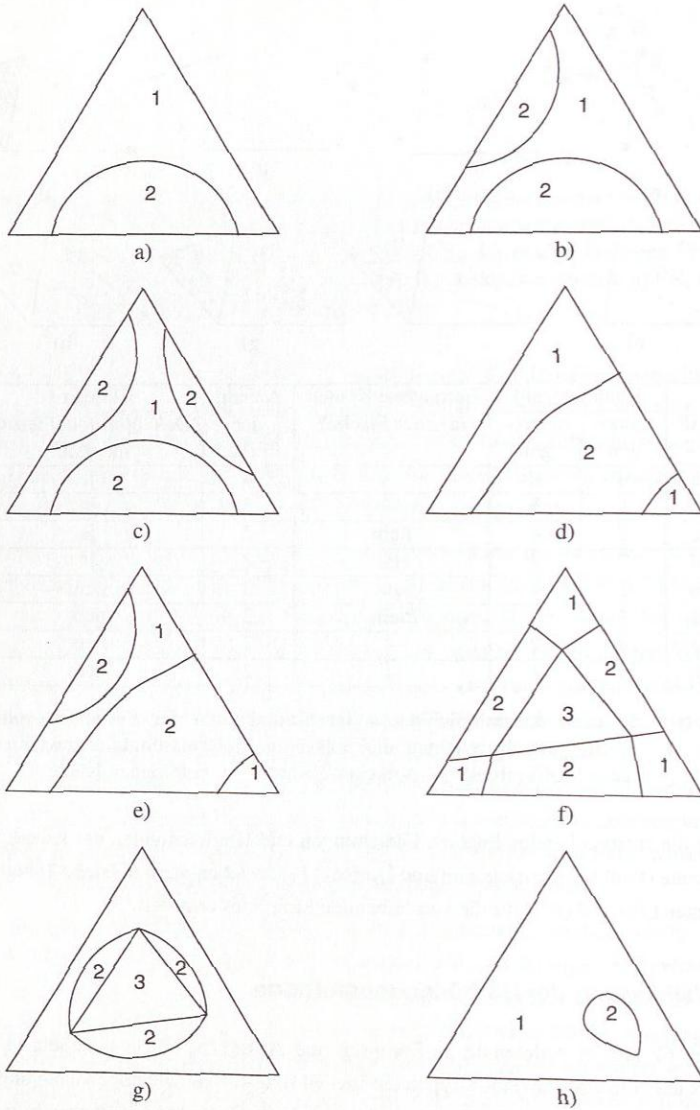


Abbildung 67: Typen von Flüssig-flüssig Gleichgewichten und flüssigen Mehrphasengleichgewichten in ternären Stoffsystemen (1, 2, 3 Anzahl der koexistierenden flüssigen Phasen des jeweiligen Konzentrationsbereiches).

Tabelle 7).

In den Abbildungen 68 bis 78 sind die Ergebnisse aller in Tabelle 7 aufgeführten Flüssig-flüssig Gleichgewichte und flüssige Mehrphasengleichgewichte dargestellt, die nicht im Abschnitt 3.4.2 vorgestellt werden. Die experimentellen Daten aller Systeme [8] werden mit dem UNIQUAC-Modell, das für die thermodynamische Modellierung verwendet wurde, gut wiedergegeben. Die jeweiligen Modellparameter der Stoffsysteme sind in den Tabellen 43, 44 und 45 zusammengestellt. Bei den ternären Beispielsystemen (Abbildungen 68 bis 76) sind außerdem die Vergleiche mit rigorosen Dekantersimulationen, die mit denselben Modellparametern durchgeführt wurden, abgebildet. Die beiden quaternären Systeme sind jeweils in drei unterschiedlichen Ansichten dargestellt (siehe Abbildungen 77 und 78), um einen Eindruck über die Lage der Flüssig-flüssig Gleichgewichte im dreidimensionalen Konzentrationsraum (Tetraeder) zu bekommen.

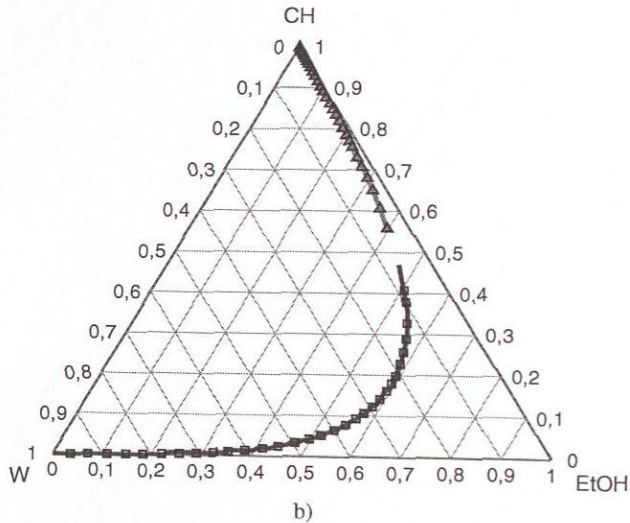
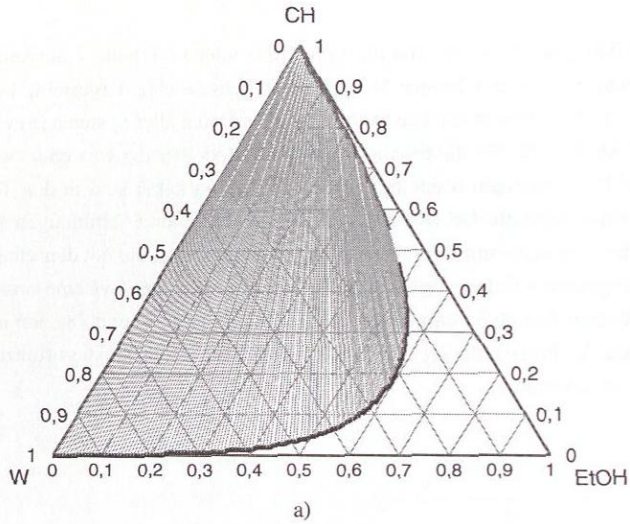


Abbildung 68: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im ternären Stoffsystem Ethanol (EtOH) – Cyclohexan (CH) – Wasser (W) bei 25 °C: a) Bestimmung mit der Umhüllendenmethode, b) Vergleich mit Werten aus rigorosen Dekantersimulationen (\square schwere Phase, Δ leichte Phase, Linien: segmentweise linearisierte Binodal-kurven), Konzentrationen in mol/mol.

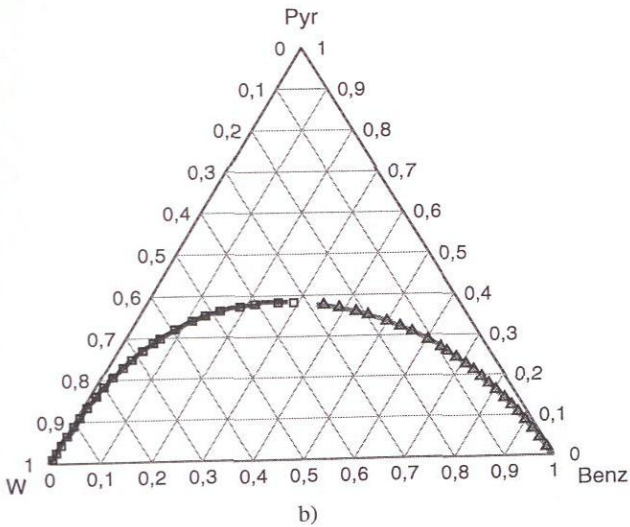
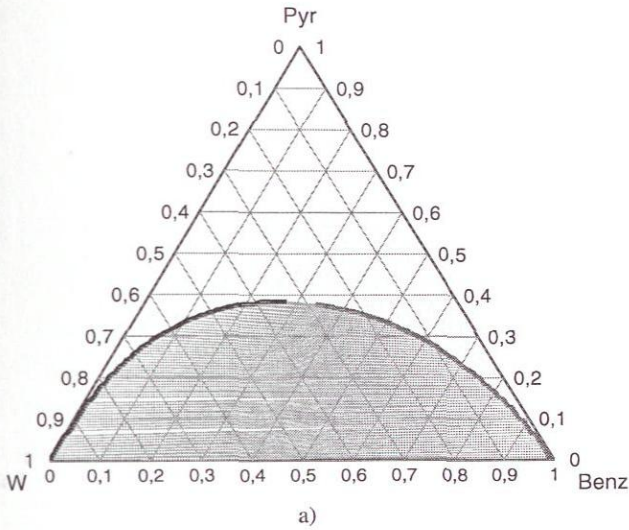


Abbildung 69: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im ternären Stoffsystem Benzol (Benz) – Pyridin (Pyr) – Wasser (W) bei 25 °C: a) Bestimmung mit der Umhüllendenmethode, b) Vergleich mit Werten aus rigorosen Dekantersimulationen (□ schwere Phase, Δ leichte Phase, Linien: segmentweise linearisierte Binodalkurven), Konzentrationen in mol/mol.

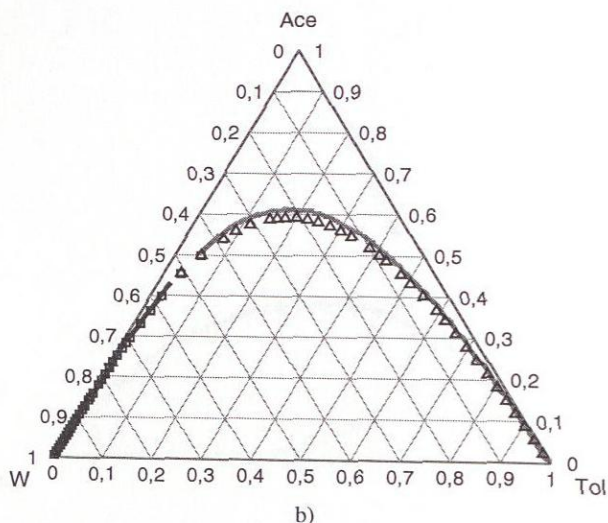
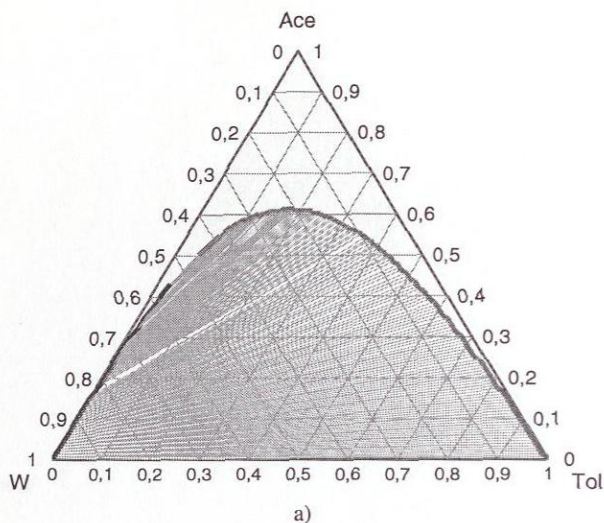


Abbildung 70: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im ternären Stoffsystem Toluol (Tol) – Aceton (Ace) – Wasser (W) bei 20 °C: a) Bestimmung mit der Umhüllendenmethode, b) Vergleich mit Werten aus rigorosen Dekantersimulationen (□ schwere Phase, Δ leichte Phase, Linien: segmentweise linearisierte Binodalkurven), Konzentrationen in mol/mol.

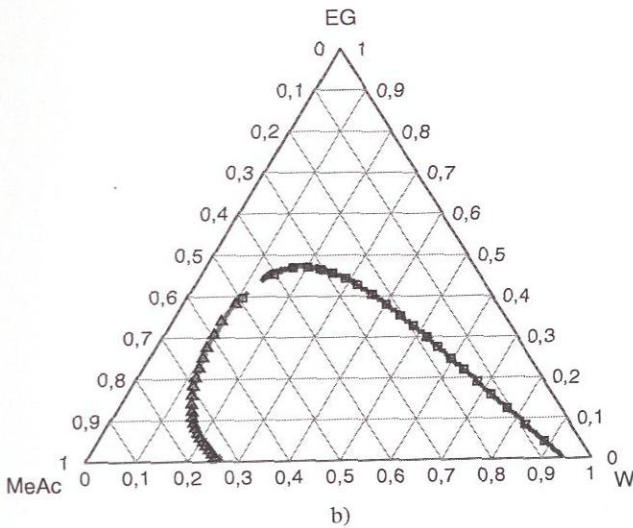
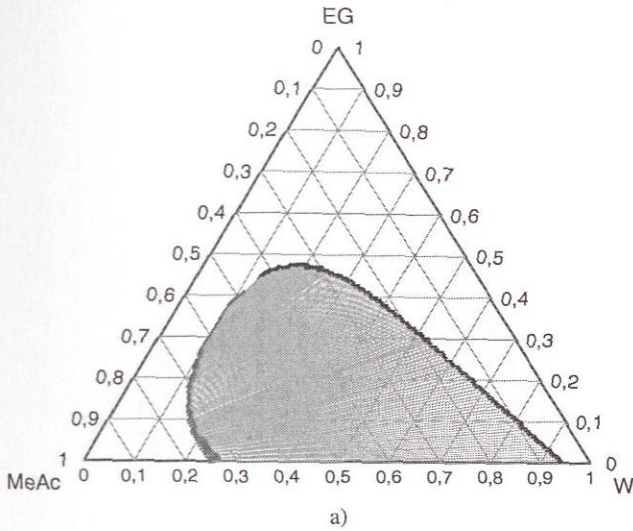


Abbildung 71: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im ternären Stoffsystem Wasser (W) – Ethylenglycol (EG) – Methylacetat (MeAc) bei 25 °C: a) Bestimmung mit der Umhüllendenmethode, b) Vergleich mit Werten aus rigorosen Dekantersimulationen (□ schwere Phase, Δ leichte Phase, Linien: segmentweise linearisierte Binodalcurven), Konzentrationen in mol/mol.

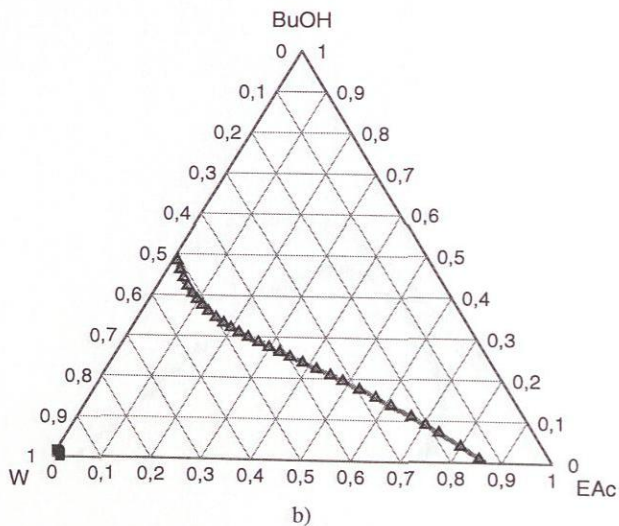
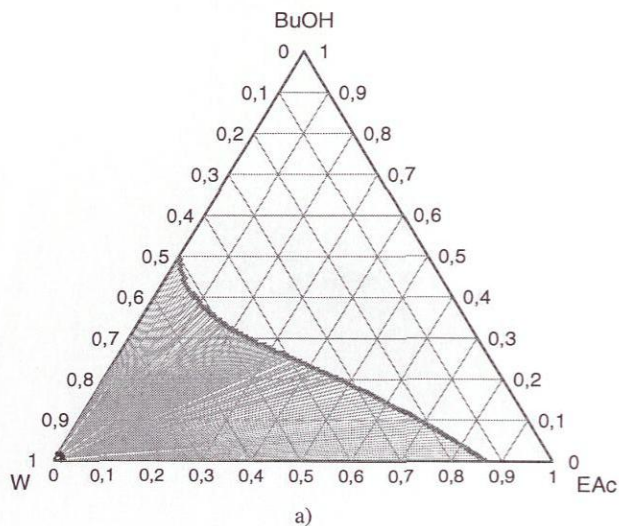


Abbildung 72: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im ternären Stoffsystem Ethylacetat (EAc) – 1-Butanol (BuOH) – Wasser (W) bei 20 °C: a) Bestimmung mit der Umhüllendenmethode, b) Vergleich mit Werten aus rigorosen Dekantersimulationen (□ schwere Phase, Δ leichte Phase, Linien: segmentweise linearisierte Binodalcurven), Konzentrationen in mol/mol.

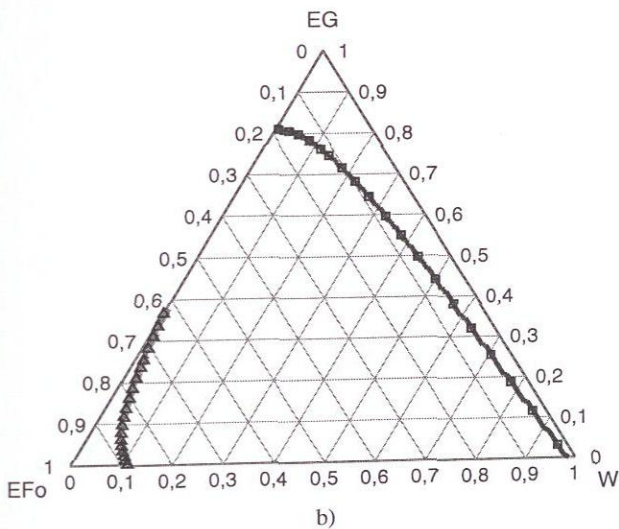
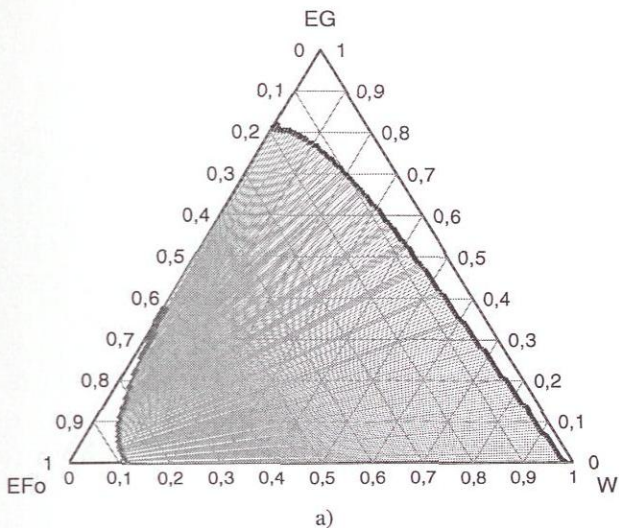


Abbildung 73: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im ternären Stoffsystem Wasser (W) – Ethylenglycol (EG) – Ethylformiat (EFo) bei 30 °C: a) Bestimmung mit der Umhüllendenmethode, b) Vergleich mit Werten aus rigorosen Dekantersimulationen (□ schwere Phase, Δ leichte Phase, Linien: segmentweise linearisierte Binodalcurven), Konzentrationen in mol/mol.

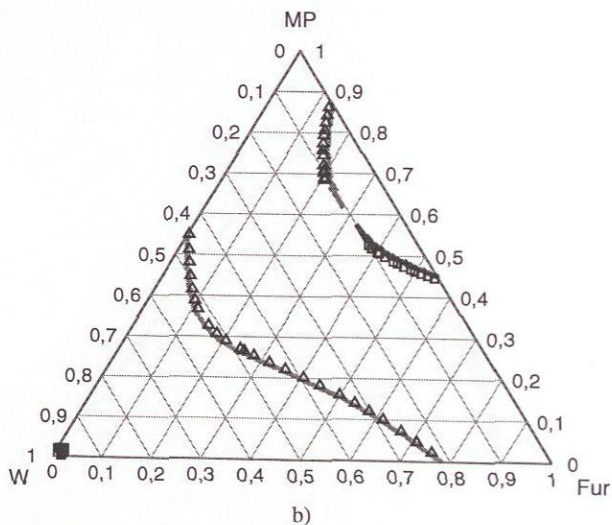
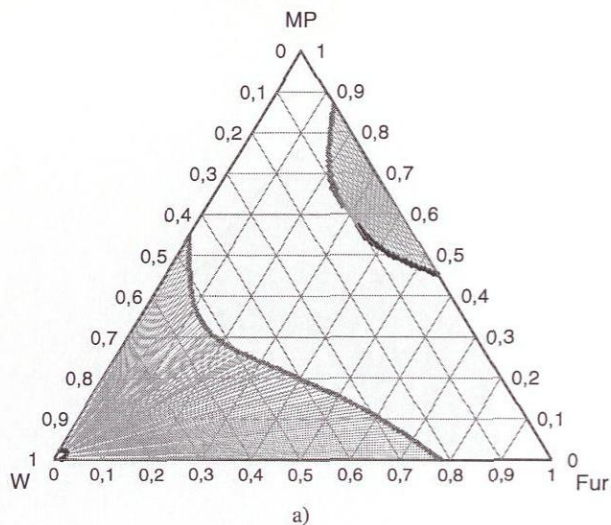
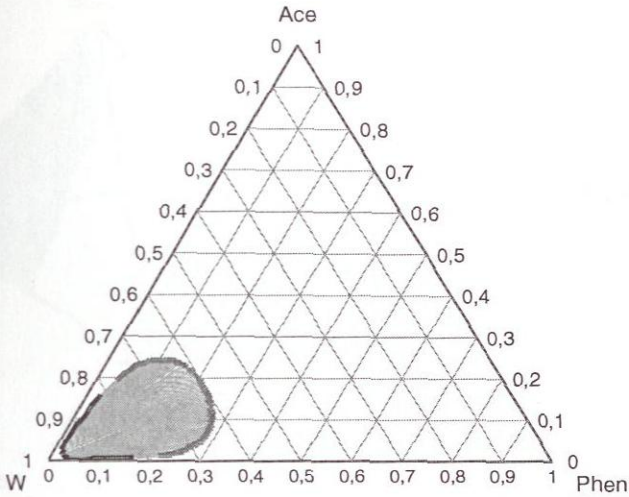
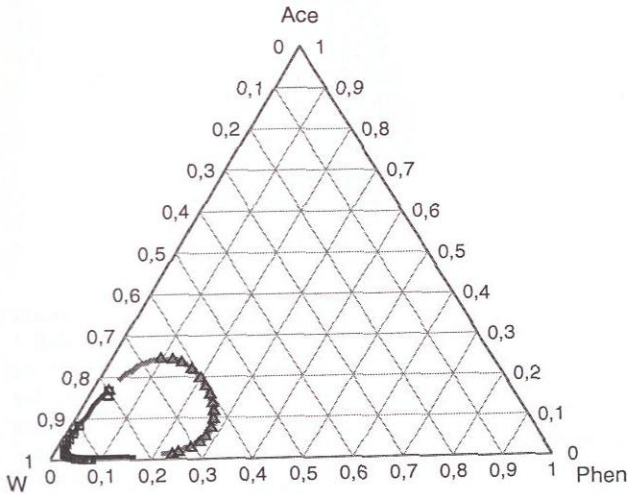


Abbildung 74: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im ternären Stoffsystem Furfural (Fur) – 2-Methylpropanol (MP) – Wasser (W) bei 25 °C: a) Bestimmung mit der Umhüllendenmethode, b) Vergleich mit Werten aus rigorosen Dekantersimulationen (□ schwere Phase, Δ leichte Phase, Linien: segmentweise linearisierte Binodalkurven), Konzentrationen in mol/mol.

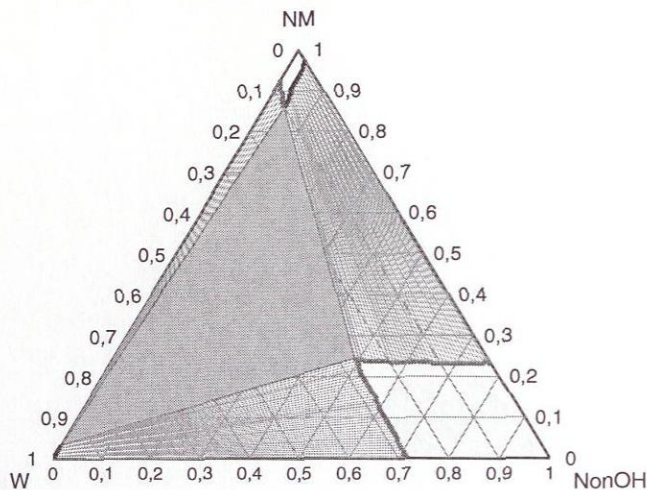


a)

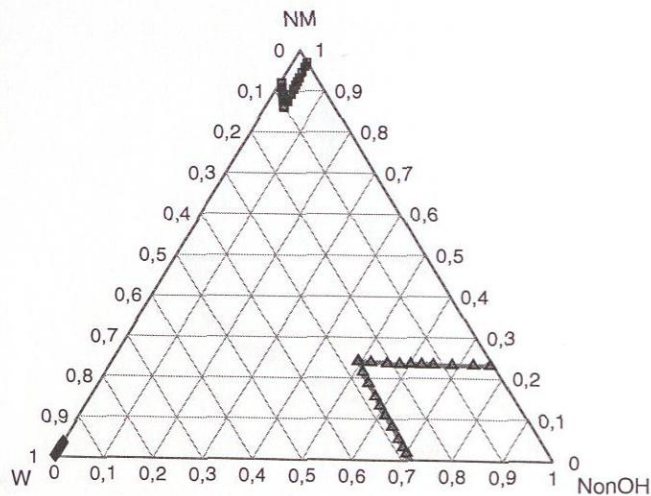


b)

Abbildung 75: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im ternären Stoffsystem Phenol (Phen) – Aceton (Ace) – Wasser (W) bei 56,5 °C: a) Bestimmung mit der Umhüllendenmethode, b) Vergleich mit Werten aus rigorosen Dekantersimulationen (□ schwere Phase, Δ leichte Phase, Linien: segmentweise linearisierte Binodalkurven), Konzentrationen in mol/mol.



a)



b)

Abbildung 76: Flüssig-flüssig-flüssig Gleichgewicht und Flüssig-flüssig Gleichgewichte im ternären Stoffsystem 1-Nonanol (NonOH) – Nitromethan (NM) – Wasser (W) bei 45,1 °C: a) Bestimmung mit der Umhüllendenmethode, b) Vergleich mit Werten aus rigorosen Dekantersimulationen (◇ schwere Phase, △ leichte Phase, □ mittlere Phase, Linien: segmentweise linearisierte Binodalkurven, Dreiphasengebiet: grau unterlegtes Dreieck), Konzentrationen in mol/mol.

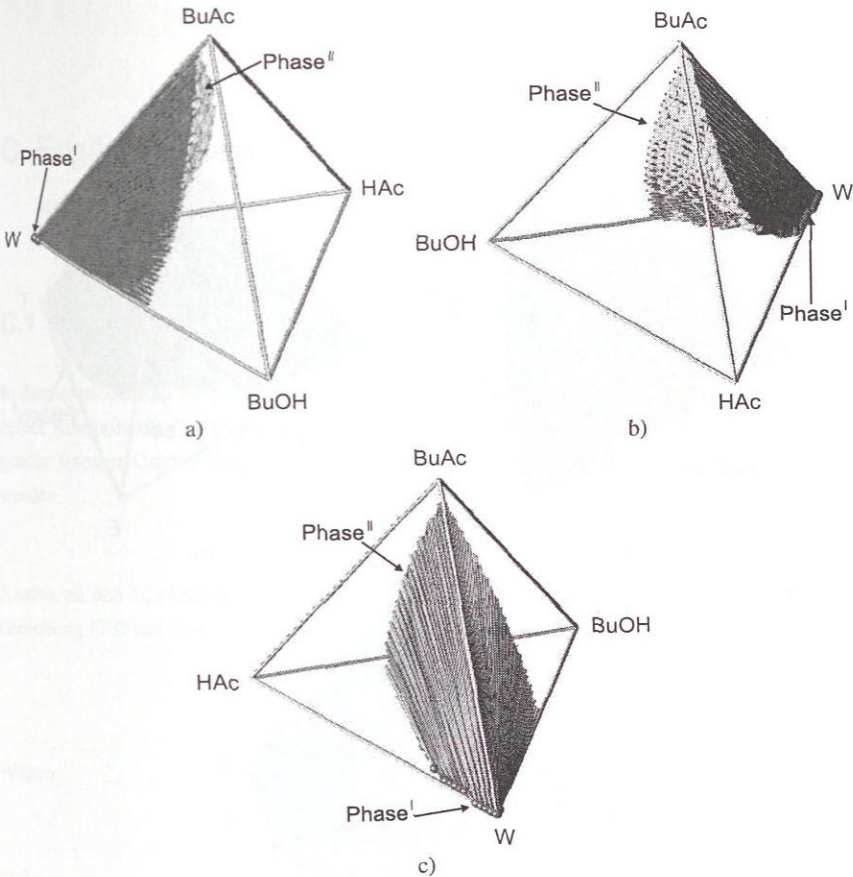


Abbildung 77: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im quaternären Stoffsystem 1-Butanol (BuOH) – Essigsäure (E) – 1-Butylacetat (BuAc) – Wasser (W) bei 20 °C (Berechnung mit dem UNIQUAC-Modell): a) Ansicht auf Ternärsysteme BuOH – E – BuAc, BuOH – W – BuAc, b) Ansicht auf Ternärsysteme W – BuOH – BuAc, W – E – BuAc, c) Ansicht auf Ternärsysteme E – W – BuAc, E – BuOH – BuAc, Konzentrationen in mol/mol.

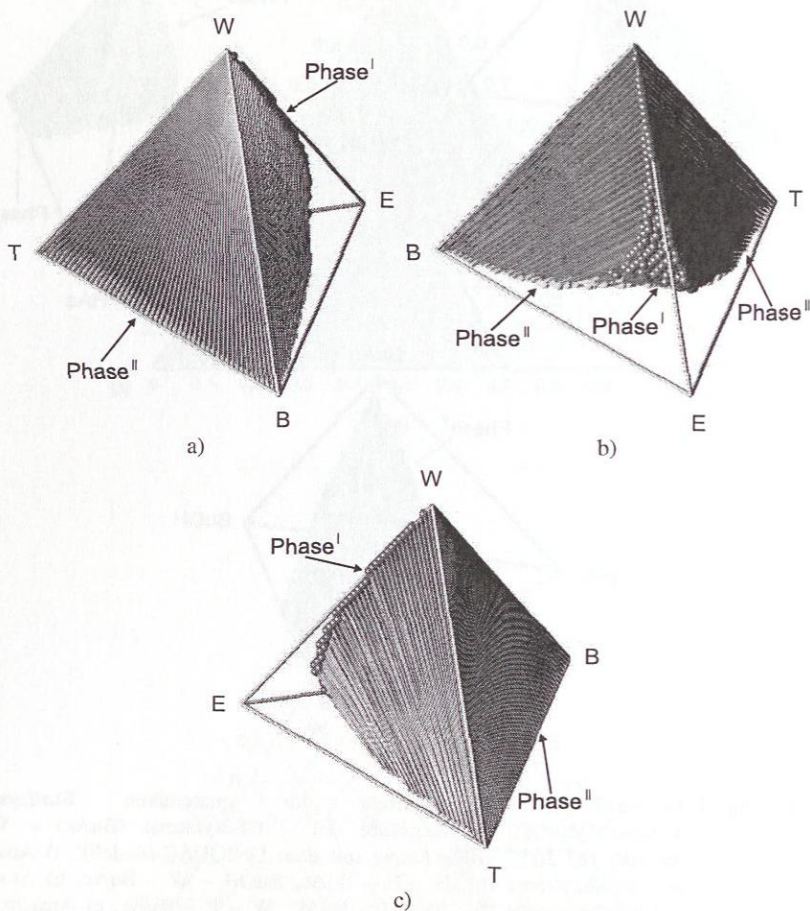


Abbildung 78: Flüssig-flüssig Gleichgewicht im quaternären Stoffsystem Tetrachlormethan (T) – Wasser (W) – Essigsäure (E) – Benzol (B) bei 25 °C (Berechnung mit dem UNIQUAC-Modell): a) Ansicht auf Ternärsysteme T – B – W, T – E – W, b) Ansicht auf Ternärsysteme E – T – W, E – B – W, c) Ansicht auf Ternärsysteme B – A – W, B – T – W, Konzentrationen in mol/mol.

C Ergänzungen zum rechnergestützten konzeptionellen Verfahrensentwurf

C.1 Prozessmodellierung

In dem entwickelten Softwarewerkzeug können die gewünschten Produktspezifikationen einzelner Komponenten vorgegeben werden. Dabei müssen vom Benutzer die Koeffizienten folgender linearer Ungleichung für die Molanteile des betrachteten Produktstromes spezifiziert werden.

$$\sum_{i=1}^{N_C} c_i^P \cdot x_i^P \leq d^P \quad (78)$$

Analog zu den Ungleichungen der linearen Apparatemodelle (Gleichungen 45 und 46) kann Gleichung (78) mit dem Gesamtmolstrom \dot{n}^P multipliziert werden.

$$\dot{n}^P \cdot \sum_{i=1}^{N_C} c_i^P \cdot x_i^P \leq d^P \cdot \dot{n}^P \quad (79)$$

Wegen

$$\dot{n}^P \cdot \sum_{i=1}^{N_C} c_i^P \cdot x_i^P = \sum_{i=1}^{N_C} c_i^P \cdot \dot{n}^P \cdot x_i^P = \sum_{i=1}^{N_C} c_i^P \cdot \dot{n}_i^P \quad (80)$$

und

$$d^P \cdot \dot{n}^P = d^P \cdot \sum_{i=1}^{N_C} \dot{n}_i^P = \sum_{i=1}^{N_C} d^P \cdot \dot{n}_i^P \quad (81)$$

kann die vorgegebene Produktspezifikation somit durch folgende lineare Ungleichung für die Komponentenmolströme \dot{n}_i^P repräsentiert werden

$$\sum_{i=1}^{N_C} c_i^P \cdot \dot{n}_i^P - \sum_{i=1}^{N_C} d^P \cdot \dot{n}_i^P \leq 0 \quad (82)$$

Um diese Ungleichung bei der Prozessmodellierung mit den linearen Ungleichungen der thermodynamischen Limitierungen der linearen Apparatemodell zu einer gemeinsamen Matrix \tilde{C} zusammenzuführen, ist es zweckmäßig Gleichung (82) in folgende Form umzuschreiben:

$$\sum_{i=1}^{N_C} (c_i^P - d^P) \cdot \dot{n}_i^P = \sum_{i=1}^{N_C} \tilde{c}_i^P \cdot \dot{n}_i^P \leq 0 \quad (83)$$

C.2 Algorithmus der rechnergestützten Machbarkeitsstudie

In Abbildung 79 ist der implementierte Algorithmus der Machbarkeitsstudie, die in Abschnitt 5.1 erläutert wurde, schematisch dargestellt.

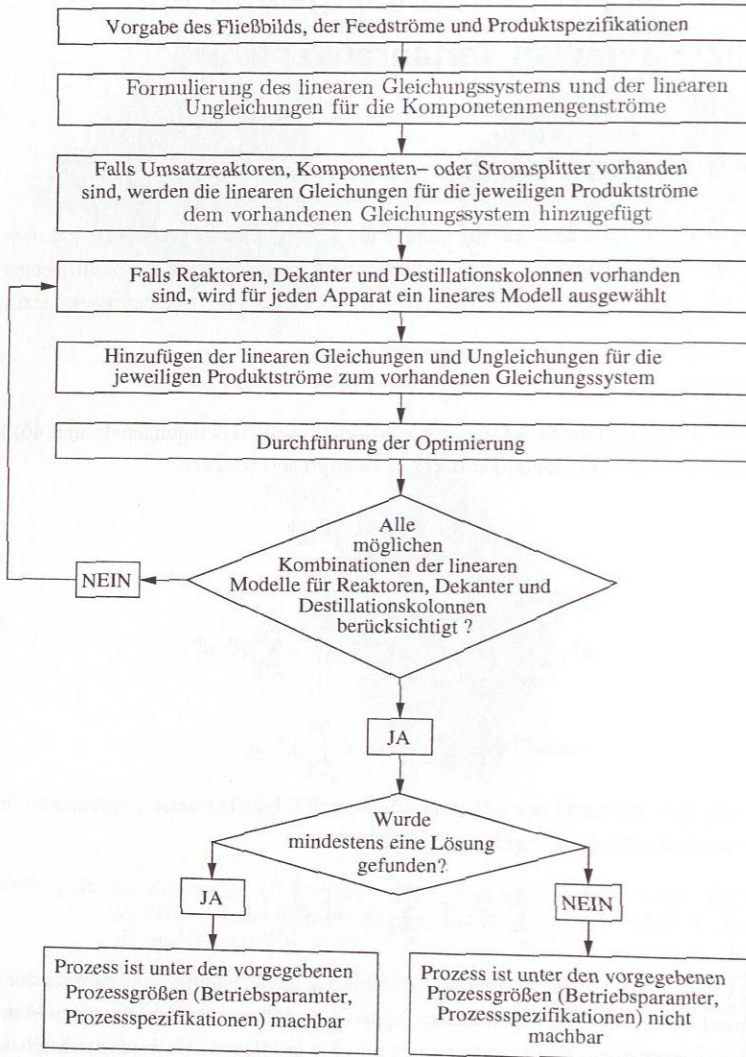


Abbildung 79: Algorithmus der Machbarkeitsstudie für Reaktions-Destillations-Prozessen.

C.3 Destillationsprozesse zur Trennung von Azeotropen

C.3.1 Destillative Trennung azeotroper Gemische

Abbildung 80 zeigt eine Verfahrensvariante zur destillativen Reindarstellung der Komponenten einer ternären azeotropen Mischung aus Aceton, Chloroform und Benzol [122].

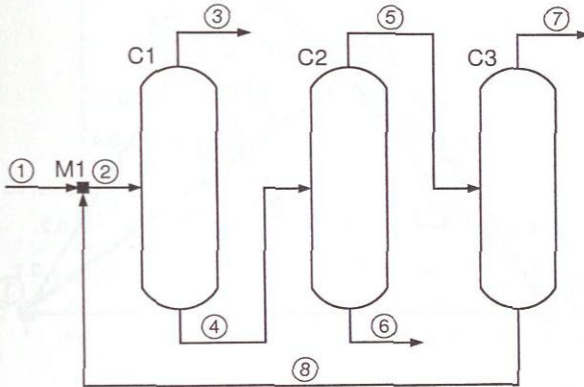


Abbildung 80: Destillationssequenz zur Trennung eines ternären Gemisches aus Aceton, Chloroform und Benzol in die reinen Komponenten bei 1 bar.

Mit dem entwickelten Softwarewerkzeug wurde überprüft, ob sich die in Abbildung 80 gezeigte Schaltung eignet, eine ternäre Mischung mit 40 mol-% Aceton, 30 mol-% Chloroform und 30 mol-% Benzol in die reinen Komponenten aufzutrennen. Hierbei soll der globale Leichtsieder Aceton in der Kolonne C1 und das Chloroform in der Kolonne C3 als Kopfprodukt gewonnen werden. Das reine Benzol soll im Sumpf der Kolonne C2 abgezogen werden. Für alle Komponenten wird eine Reinheit von mehr als 99 mol-% vorgegeben, wobei die drei Kolonnen bei einem Druck von 1 bar betrieben werden sollen. Das entsprechende Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm, welches mit dem NRTL-Modell (Modellparameter siehe Tabelle 36) berechnet wurde, ist in Abbildung 81 dargestellt. Das Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht des ternären Stoffsystems weist eine stark gekrümmte Separatrix (Destillationsgrenze) auf, die zwischen dem Schwertsiederazeotrop im Binärsystem Aceton - Chloroform und dem globalen Schwertsieder Benzol verläuft und den Konzentrationsraum in zwei Destillationsgebiete unterteilt. Allerdings lässt sich die starke Krümmung der Destillationsgrenze für die destillative Trennung ausnutzen, wie die Mengenbilanz der optimalen Lösung mit minimalem Rückführstrom (Strom 8) aus der rechnergestützten Machbarkeitsstudie zeigt (siehe Abbildung 81 und Tabelle 48).

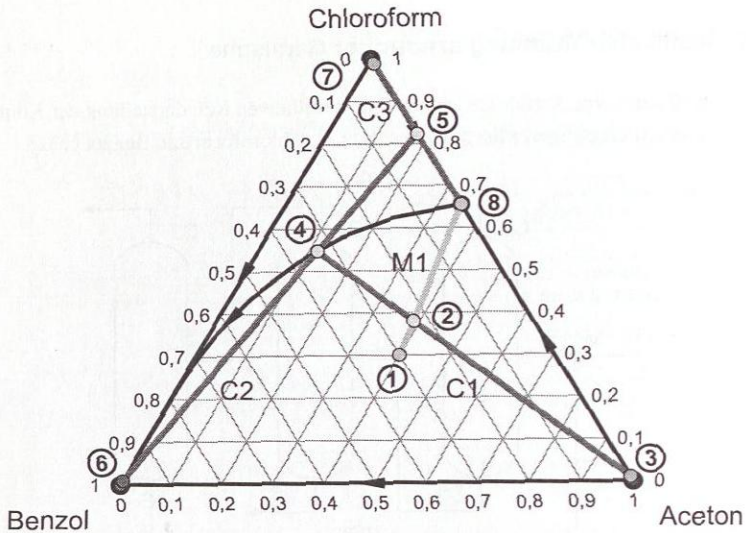


Abbildung 81: Optimale Lösung mit minimalem Rückführstrom (Strom 8) für die Destillationssequenz zur Trennung eines ternären Gemisches aus Aceton, Chloroform und Benzol in die reinen Komponenten: Mengenbilanz im linearisierten Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm bei 1 bar (Modellparameter siehe Tabelle 36, Strombezeichnungen nach Abbildung 80), Konzentrationen in mol/mol.

Tabelle 48: Optimale Lösung mit minimalem Rückführstrom (Strom 8) für die Destillationssequenz zur Trennung eines ternären Gemisches aus Aceton, Chloroform und Benzol in die reinen Komponenten bei 1 bar (Strombezeichnungen nach Abbildung 80).

Strom	1	2	3	4	5	6	7	8
$\dot{n}_{\text{ges}} / \text{mol/s}$	1,000	1,295	0,401	0,894	0,591	0,303	0,296	0,295
$\dot{n}_{\text{Aceton}} / \text{mol/s}$	0,400	0,502	0,397	0,105	0,105	0,000	0,003	0,102
$\dot{n}_{\text{Chloroform}} / \text{mol/s}$	0,300	0,493	0,004	0,489	0,486	0,003	0,293	0,193
$\dot{n}_{\text{Benzol}} / \text{mol/s}$	0,300	0,300	0,000	0,300	0,000	0,300	0,000	0,000
$x_{\text{Aceton}} / \text{mol/mol}$	0,400	0,387	0,990	0,117	0,177	0,000	0,010	0,345
$x_{\text{Chloroform}} / \text{mol/mol}$	0,300	0,381	0,010	0,547	0,823	0,010	0,990	0,655
$x_{\text{Benzol}} / \text{mol/mol}$	0,300	0,232	0,000	0,336	0,000	0,990	0,000	0,000

C.3.2 Druckwechseldestillation

In Abbildung 82 ist ein destillatives Trennverfahren mit Druckwechsel zur Trennung der azeotropen ternären Mischung aus Ethylacetat (EAc), Ethanol (EtOH) und Aceton (Aceton) dargestellt [122].

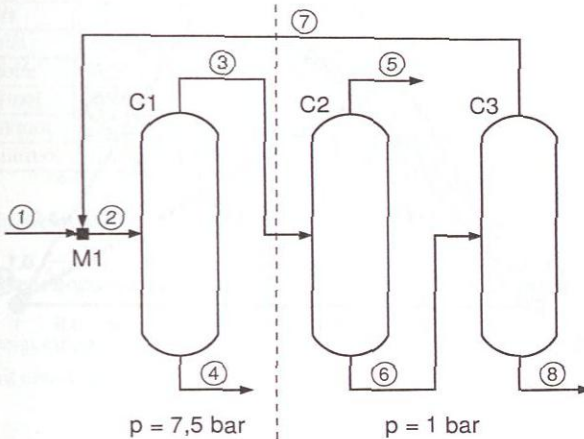


Abbildung 82: Druckwechseldestillation für die Trennung eines ternären Gemisches aus Ethylacetat, Ethanol und Aceton ($p_{C1} = 7,5 \text{ bar}$, $p_{C2} = p_{C3} = 1 \text{ bar}$).

In diesem Prozess soll eine Mischung mit 50 mol-% Ethylacetat und jeweils 25 mol-% Ethanol bzw. Aceton in die reinen Komponenten ($\geq 99 \text{ mol-\%}$) aufgetrennt werden. Die Schwertsieder Ethylacetat und Ethanol sollen in den Kolonnen C1 und C3 als Sumpfprodukt abgezogen werden und der globale Leichtsieder soll als Kopfprodukt der Kolonne C2 gewonnen werden. Die Kolonne C1 wird bei einem Betriebsdruck von 7,5 bar betrieben und für die Kolonnen C2 und C3 ist ein Betriebsdruck von 1 bar vorgesehen. Die entsprechenden Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramme, welche mit dem NRTL-Redlich-Kwong-Modell (Modellparameter siehe Tabelle 34) berechnet wurden, sind in Abbildung 83 dargestellt. Das Stoffsystem EAc-EtOH-Aceton weist bei 1 bar eine Separatrix (Destillationsgrenze) auf, die zwischen dem globalen Leichtsieder Aceton und dem binären Leichtsiederazeotrop EAc-EtOH verläuft (siehe Abbildung 83). Allerdings ist die Zusammensetzung des binären Leichtsiederazeotropes und die daraus resultierende Destillationsgrenze im Ternärsystem stark vom Druck abhängig, was bei der destillativen Trennung ausgenutzt werden kann (siehe Abbildung 80 und Tabelle 49). Für die rechnergestützte Machbarkeitsstudie wurde wiederum ein minimaler Rückführungsstrom (Strom 7) als Optimierungskriterium gewählt.

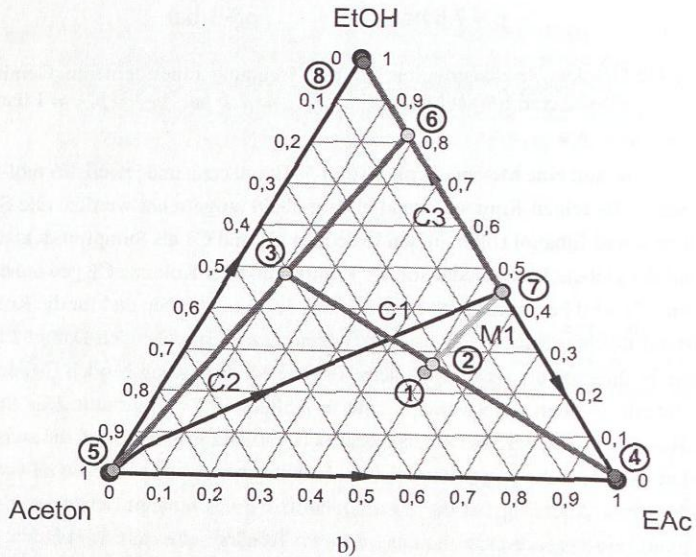
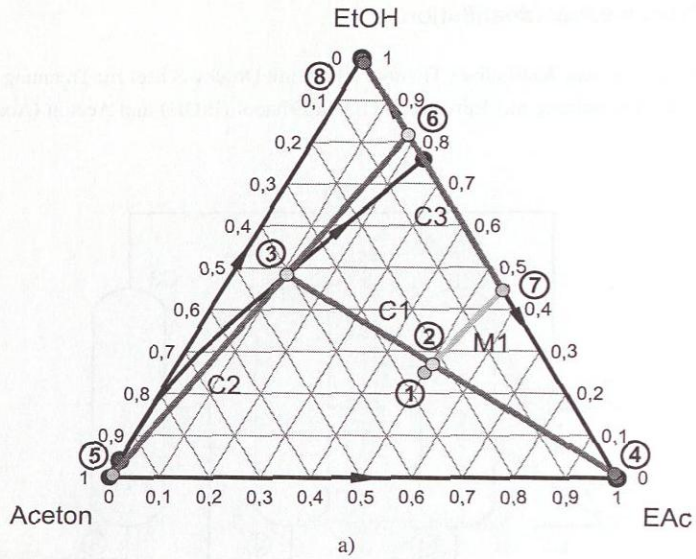


Abbildung 83: Optimale Lösung mit minimalem Rückführstrom für die Druckwechseldestillation zur Trennung eines ternären Gemisches aus Ethylacetat (EAe), Ethanol (EtOH) und Aceton: Mengenbilanz im linearisierten Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm bei 7,5 bar (a) und bei 1 bar (b) (Strombezeichnungen nach Abbildung 80), Konzentrationen in mol/mol.

Tabelle 49: Optimale Lösung mit minimalem Rückführungsstrom für die Druckwechseldestillation zur Trennung eines ternären Gemisches aus Ethylacetat (EAc), Ethanol (EtOH) und Aceton (Strombezeichnungen nach Abbildung 80).

Strom	1	2	3	4	5	6	7	8
$\dot{n}_{\text{ges}} / \text{mol/s}$	1,000	1,115	0,613	0,502	0,253	0,360	0,115	0,246
$\dot{n}_{\text{EAc}} / \text{mol/s}$	0,500	0,564	0,067	0,497	0,001	0,066	0,064	0,002
$\dot{n}_{\text{EtOH}} / \text{mol/s}$	0,250	0,301	0,296	0,005	0,002	0,294	0,051	0,243
$\dot{n}_{\text{Aceton}} / \text{mol/s}$	0,250	0,250	0,250	0,000	0,250	0,000	0,000	0,000
$x_{\text{EAc}} / \text{mol/mol}$	0,500	0,506	0,109	0,990	0,004	0,183	0,554	0,010
$x_{\text{EtOH}} / \text{mol/mol}$	0,250	0,270	0,483	0,010	0,006	0,817	0,446	0,990
$x_{\text{Aceton}} / \text{mol/mol}$	0,250	0,224	0,408	0,000	0,990	0,000	0,000	0,000

C.3.3 Entrainerdestillation

Trennung des Azeotrops n-Hexan–Methylacetat mit dem Entrainer Methanol

Abbildung 84 zeigt einen Destillationsprozess zur Trennung des binären Azeotrops n-Hexan–Methylacetat mit dem Entrainer Methanol [68].

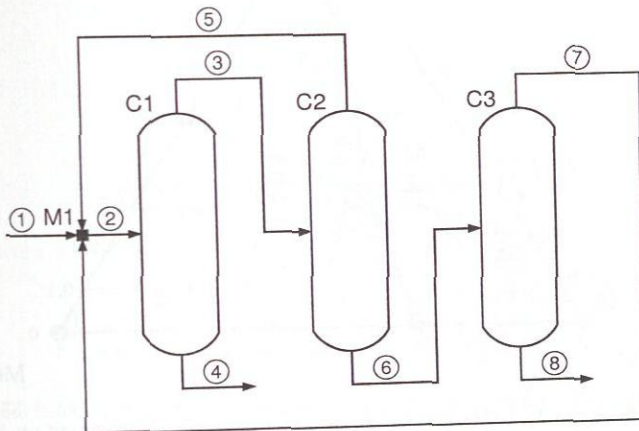


Abbildung 84: Trennung des binären Azeotrops n-Hexan–Methylacetat mit dem Entrainer Methanol bei 1 bar.

Der Prozess besteht aus einer Verschaltung dreier Kolonnen mit zwei Rückführungsströmen (Strom 5 und Strom 7). Dabei soll das reine Methylacetat als Sumpfprodukt der Kolonne C1 und der globale Schwersieder n-Hexan als Sumpfprodukt der Kolonne C3 jeweils mit einer Reinheit von mehr als 99 mol-% gewonnen werden. Bei diesem Prozessbeispiel sollen die Destillationskolonnen bei einem Druck von 1 bar betrieben werden. Das entsprechende

Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm der ternären Mischung, welches mit dem UNIFAC-Modell berechnet wurde, ist in Abbildung 85 dargestellt. Bei 1 bar besitzt das Stoffsystem ein ternäres Leichtsiederazeotrop (globaler Leichtsieder) und 3 weitere Leichtsiederazeotrope in den jeweiligen Binärsystemen. Durch die resultierenden Separatrizen (Destillationsgrenzen) wird der Konzentrationsraum in drei Destillationsgebiete (I, II und III) aufgeteilt, die als Schwersieder jeweils die reinen Komponenten aufweisen. Auch in diesem Beispiel kann der stark gekrümmte Verlauf der Destillationsgrenze zwischen dem ternären Azeotrop und dem binären Azeotrop n-Hexan – Methylacetat für die destillative Trennung ausgenutzt werden. In diesem Beispiel wurde für die rechnergestützte Machbarkeitsstudie das Optimierungskriterium so gewählt, dass die Summe der beiden Rückführungsströme (Strom 5 und Strom 7) minimal wird. Die optimale Lösung für den in Abbildung 84 vorgestellten Destillationsprozess ist in Abbildung 85 und Tabelle 50 dargestellt.

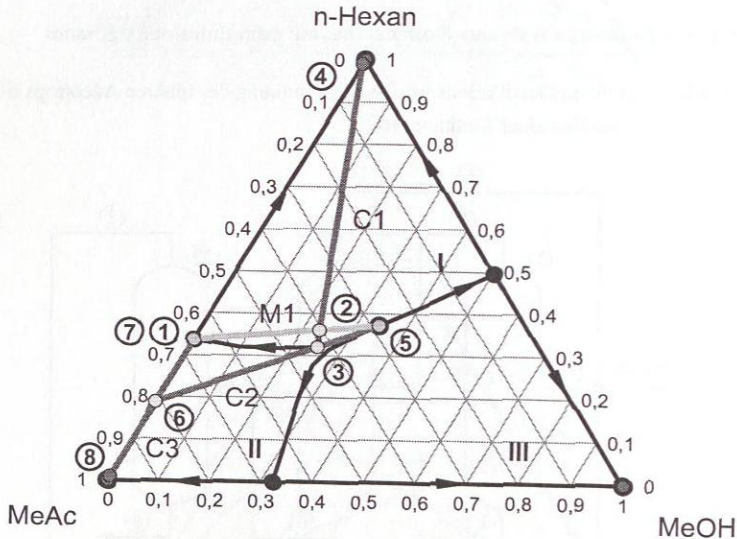


Abbildung 85: Optimale Lösung mit minimalem Gesamtrückführungsstrom für die Trennung des binären Azeotrops Methylacetat (MeAc) – Methanol (MeOH) bei 1 bar mit n-Hexan als homogener Entrainer: Mengenbilanz im linearisierten Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht (Strombezeichnungen nach Abbildung 84), Konzentrationen in mol/mol.

Tabelle 50: Optimale Lösung mit minimalem Gesamttrückführungsstrom für die Trennung des binären Azeotrops Methylacetat (MeAc) – Methanol (MeOH) bei 1 bar mit n-Hexan als homogener Entrainer (Strombezeichnungen nach Abbildung 84).

Strom	1	2	3	4	5	6	7	8
$\dot{n}_{\text{ges}} / \text{mol/s}$	1,000	5,558	5,223	0,335	3,767	1,456	0,791	0,665
$\dot{n}_{\text{MeOH}} / \text{mol/s}$	0,000	1,298	1,298	0,000	1,298	0,000	0,000	0,000
$\dot{n}_{\text{n-Hexan}} / \text{mol/s}$	0,338	2,005	1,674	0,331	1,400	0,274	0,267	0,007
$\dot{n}_{\text{MeAc}} / \text{mol/s}$	0,662	2,254	2,251	0,003	1,068	1,183	0,524	0,659
x_{MeOH} / mol/mol	0,000	0,234	0,248	0,000	0,345	0,000	0,000	0,000
$x_{\text{n-Hexan}}$ / mol/mol	0,338	0,361	0,321	0,990	0,372	0,188	0,338	0,010
x_{MeAc} / mol/mol	0,662	0,406	0,431	0,010	0,284	0,812	0,662	0,990

Trennung von Wasser und Ethanol mit leichtsiedendem Entrainer

Abbildung 86 zeigt einen Destillationsprozess mit zwei Kolonnen zur Trennung einer binären Mischung aus Wasser (W) und Ethanol (EtOH) mit dem leichtsiedenden Entrainer Tetrahydrofuran (THF) [121].

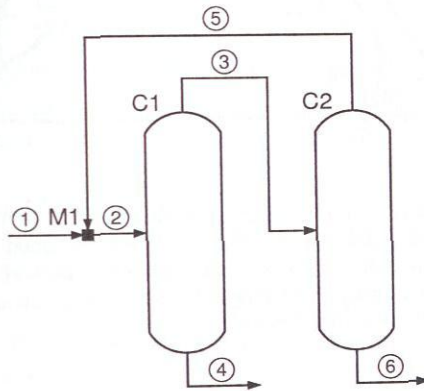


Abbildung 86: Ethanol-Wasser-Trennung bei 1 bar mit Tetrahydrofuran als homogener Entrainer.

Durch die Zugabe des Entrainers THF bildet sich in der Mischung Wasser und THF ein Leichtsiederazeotrop (globaler Leichtsieder) aus, wie das in Abbildung 87 dargestellte Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm bei 1 bar zeigt, welches mit dem NRTL-Modell berechnet wurde (Modellparameter siehe Tabelle 35). Neben dem globalen Leichtsieder im Binärsystem Wasser-THF treten in den beiden anderen Binärsystemen ebenfalls binäre Leichtsiederazeotrope auf. Daraus ergeben sich zwei Separatrizen (Destillationsgrenzen), die den Konzentrationsraum in drei Destillationsgebiete unterteilen. Dabei ist die Destillationsgrenze

zwischen den Azeotropen der beiden Binärsysteme mit Wasser so stark gekrümmt, dass dies bei der Destillation ausgenutzt werden kann. In Abbildung 87 und Tabelle 51 ist die optimale Lösung der rechnergestützten Machbarkeitsstudie mit minimalem Rückführstrom (Strom 5) dargestellt. Bei dieser Studie wurde die Trennung einer Mischung mit 25 mol-% Ethanol und 75 mol-% Wasser in die reinen Komponenten (≥ 99 mol-%) untersucht.

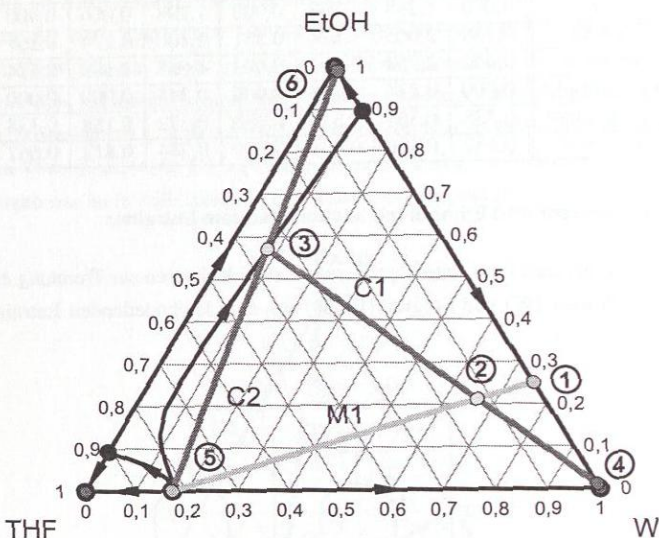


Abbildung 87: Optimale Lösung mit minimalem Rückführstrom für die Trennung von Ethanol (EtOH) und Wasser (W) mit dem homogenen Entrainer Tetrahydrofuran (THF): Mengenbilanz im linearisierten Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht (Modellparameter siehe Tabelle 35, Strombezeichnungen nach Abbildung 86), Konzentrationen in mol/mol.

Tabelle 51: Optimale Lösung mit minimalem Rückführstrom für die Trennung von Ethanol (EtOH) und Wasser (W) mit dem homogenen Entrainer Tetrahydrofuran (THF) (Strombezeichnungen nach Abbildung 86).

Strom	1	2	3	4	5	6
$\dot{n}_{\text{ges}} / \text{mol/s}$	1,000	1,180	0,425	0,755	0,180	0,245
$\dot{n}_{\text{W}} / \text{mol/s}$	0,750	0,781	0,033	0,748	0,031	0,002
$\dot{n}_{\text{EtOH}} / \text{mol/s}$	0,250	0,250	0,242	0,008	0,000	0,242
$\dot{n}_{\text{THF}} / \text{mol/s}$	0,000	0,149	0,149	0,000	0,149	0,000
$x_{\text{W}} / \text{mol/mol}$	0,750	0,662	0,078	0,990	0,170	0,010
$x_{\text{EtOH}} / \text{mol/mol}$	0,250	0,212	0,570	0,010	0,000	0,990
$x_{\text{THF}} / \text{mol/mol}$	0,000	0,127	0,352	0,000	0,830	0,000

Heteroazeotropdestillationsverfahren zur Trennung von Wasser und Ethanol

Abbildung 88 zeigt einen Heteroazeotropdestillationsprozess zur Trennung der binären Mischung aus Wasser (W) und Ethanol (EtOH) bei dem das heteroazeotrope Phasenverhalten, das durch einen geeigneten Entrainer, z.B. Benzol, ausgelöst wird, ausgenutzt werden kann (z.B. [101, 121]).

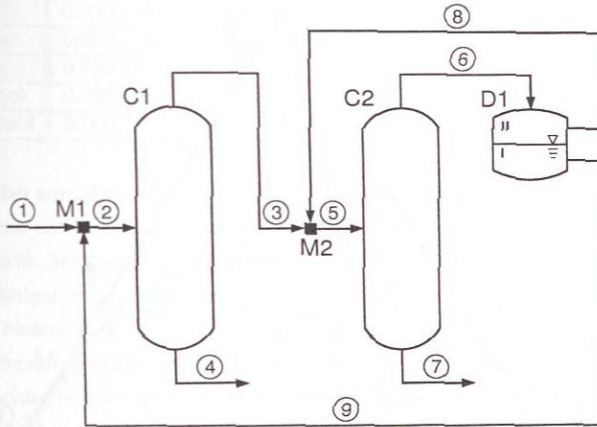


Abbildung 88: Heteroazeotropdestillation zur Trennung von Wasser und Ethanol bei 1 bar mit Benzol.

Die Reindarstellung von Ethanol und Wasser (≥ 99 mol-%) aus einer binären Mischung mit 5 mol-% Ethanol und 95 mol-% Wasser mit Hilfe des Entrainers Benzol erfolgt in einer Trennsequenz bestehend aus zwei Kolonnen und einem Dekanter mit zwei Recycleströmen (Ströme 8 und 9). Bei diesem Prozessbeispiel sollen die Destillationskolonnen bei einem Druck von 1 bar betrieben werden. Das entsprechende Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm, das mit dem UNIQUAC-Modell (Modellparameter siehe Tabelle 40) berechnet wurde, ist in Abbildung 89 dargestellt. Das Ternärsystem besitzt bei 1 bar ein ternäres *Heteroazeotrop* (globaler Leichtsieder) und in den Binärsystemen ebenfalls Leichtsiederazeotrope. Zwischen den binären Azeotropen und dem ternären Leichtsiederazeotrop verlaufen jeweils Separatritzen (Destillationsgrenzen). Die Destillationsgrenzen teilen den Konzentrationsraum in drei Destillationsgebiete auf, die als Schwersieder jeweils die reinen Komponenten besitzen. Für den Dekanter wurde eine Betriebstemperatur von 25 °C vorgegeben. Das entsprechende Flüssig-Flüssig Gleichgewichtsdiagramm, das ebenfalls mit dem UNIQUAC-Modell (Modellparameter siehe Tabelle 43) berechnet wurde, wird in Abbildung 89 über die segmentweise linearisierten Binodalkurven skizziert. Bei dem in Abbildung 88 dargestellten Heteroazeotropdestillationsverfahren wird außer dem heteroazeotropen Phasenverhalten der gekrümmte Verlauf der Destillationsgrenze zwischen dem ternären Azeotrop und dem Azeotrop der Mischung

Wasser und Ethanol für die Trennung ausgenutzt. Die optimale Lösung der rechnergestützten Machbarkeitsstudie ist in Abbildung 89 und Tabelle 52 dargestellt. Hierbei wurde als Optimierungskriterium ein minimaler Rückführstrom der wasserreichen Phase des Dekaners (Strom 9) gewählt.

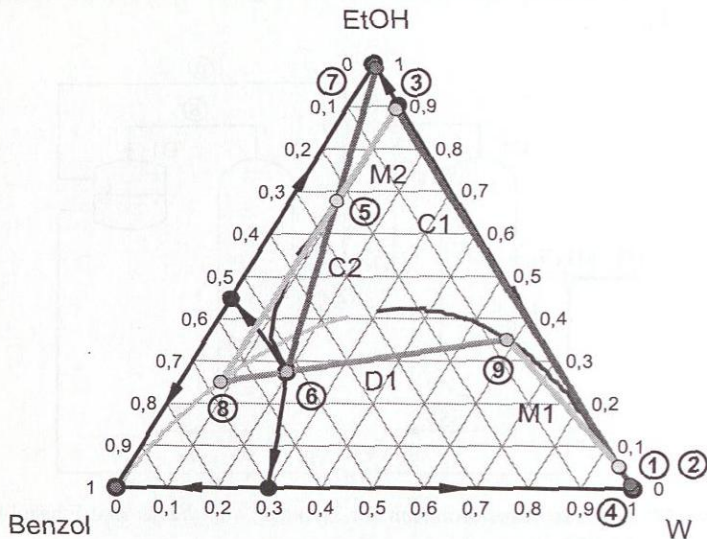


Abbildung 89: Optimale Lösung mit minimalem Rückführstrom der wässrigen Phase (Strom 9) für die Trennung von Wasser (W) und Ethanol (EtOH) mit dem Entrainer Benzol: Mengenbilanz im linearisierten Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht bei 1 bar mit segmentweise linearisierten Binodalkurven bei 25 °C (Modellierung des Stoffverhaltens mit dem UNIQUAC-Modell (Modellparameter siehe Tabelle 40 und 43), Strombezeichnungen nach Abbildung 88), Konzentrationen in mol/mol.

C.3.4 Heteroazeotropdestillation zur Trennung temperaturempfindlicher Substanzen

Bei der gewöhnlichen Heteroazeotropdestillation wird das Auftreten der beiden flüssigen Phasen beispielsweise zum Überspringen von Destillationsgrenzen ausgenutzt (siehe Abschnitt C.3.3). Dabei wird das Heteroazeotrop üblicherweise am Kopf, seltener am Sumpf, über eine Verschaltung mit einem Dekanter abgezogen, was zum Beispiel zum Brechen von Azeotropen ausgenutzt werden kann (siehe Abbildung 88). Allerdings kann die Heteroazeotropdestillation auch zur Trennung temperaturempfindlicher Substanzen eingesetzt wer-

Tabelle 52: Optimale Lösung mit minimalem Rückführstrom der wässrigen Phase (Strom 9) für die Trennung von Wasser (W) und Ethanol (EtOH) mit dem Entrainer Benzol (Strombezeichnungen nach Abbildung 88).

Strom	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\dot{n}_{\text{ges}} / \text{mol/s}$	1,000	1,007	0,048	0,959	0,072	0,032	0,041	0,024	0,007
$\dot{n}_{\text{W}} / \text{mol/s}$	0,950	0,954	0,005	0,950	0,007	0,006	0,000	0,002	0,004
$\dot{n}_{\text{EtOH}} / \text{mol/s}$	0,050	0,053	0,043	0,010	0,049	0,009	0,040	0,006	0,003
$\dot{n}_{\text{Benzol}} / \text{mol/s}$	0,000	0,000	0,000	0,000	0,017	0,017	0,000	0,016	0,000
$x_{\text{W}} / \text{mol/mol}$	0,950	0,947	0,097	0,990	0,091	0,196	0,010	0,079	0,583
$x_{\text{EtOH}} / \text{mol/mol}$	0,050	0,052	0,893	0,010	0,678	0,275	0,990	0,252	0,351
$x_{\text{Benzol}} / \text{mol/mol}$	0,000	0,000	0,010	0,000	0,231	0,530	0,000	0,669	0,066

den [84]. Hierbei wird durch die Zugabe eines Entrainers, der mit den zu trennenden Komponenten jeweils ein Heteroazeotrop bildet, eine Temperaturabsenkung in der destillativen Trennung erreicht. Bei diesem Verfahren wird die Destillationskolonne über die gesamte Höhe mit zwei flüssigen Phasen betrieben und bei ausreichender Trennleistung können somit die ausgebildeten binären Heteroazeotrope als Kopf- und Sumpfprodukt gewonnen werden. Durch die Verschaltung mit Dekanern im Kopf und Sumpf kann somit der Phasenzerrfall der flüssigen Phase zur Ausschleusung der gewünschten Produkte ausgenutzt werden (siehe Abbildung 90). Für eine detailliertere Beschreibung des Prozesses und die notwendigen Stoffeigenschaften sei an dieser Stelle auf Ottenbacher [84] verwiesen, der im Rahmen seiner Dissertation die Grundlagen zur Auslegung des Verfahrens erarbeitet hat.

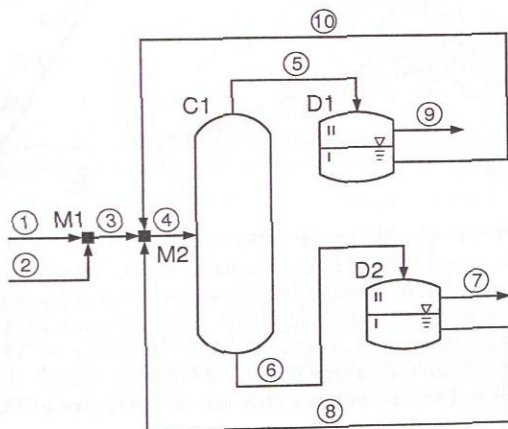


Abbildung 90: Heteroazeotropdestillation zur Trennung temperaturempfindlicher Substanzen.

Aufgrund des komplexen Stoffverhaltens und der vielen internen Kreislaufströme ist die Modellierung und Simulation des Verfahrens aufwendig [84]. Mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Softwarewerkzeug wurden für dieses Verfahren ebenfalls eine rechnergestützte Machbarkeitsstudie für die Trennung von 1-Butanol und Ethylacetat bei 1 bar durchgeführt (70 mol-% 1-Butanol). Um die notwendigen Heteroazeotrope auszubilden, wurde als Entrainer Wasser eingesetzt. Das entsprechende Dampf-Flüssigkeits Gleichgewichtsdiagramm, das mit dem UNIQUAC-Modell berechnet wurde (Modellparameter siehe Tabelle 39), ist in Abbildung 91 dargestellt. Für die Dekanter wird in dieser Studie eine Betriebstemperatur von 20 °C angenommen. Das entsprechende Flüssig-flüssig Gleichgewicht des Stoffsystems, das ebenfalls mit dem UNIQUAC-Modell berechnet wurde (Modellparameter siehe Tabelle 44), ist in Abbildung 91 durch die beiden Binodalkurven ebenfalls skizziert.

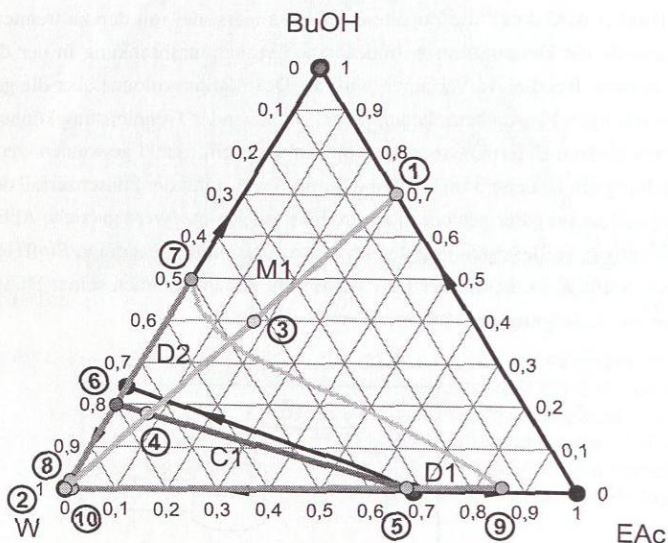


Abbildung 91: Optimale Lösung für die Heteroazeotropdestillation zur Trennung temperaturempfindlicher Substanzen mit minimaler Wassermenge im Sumpfumlauf (Strom 8): Mengenbilanz im segmentweise linearisierten Dampf-Flüssigkeits Gleichgewicht und Flüssig-flüssig Gleichgewichts 20 °C des ternären Stoffsystems Ethylacetat (EAc), 1-Butanol (BuOH) und Wasser (W) (Modellierung des Stoffverhaltens mit dem UNIQUAC-Modell (Modellparameter siehe 39 und 44), Strombezeichnungen nach Abbildung 90), Konzentrationen in mol/mol.

Die beiden Produktströme (Ströme 7 und 9) entsprechen jeweils den organischen Phasen der Flüssig-flüssig Gleichgewichte der beiden Binärsysteme mit Wasser. Diese Ströme sollen jeweils nur noch maximal 1 mol-% 1-Butanol bzw. Ethylacetat enthalten. Außerdem wurde

für den Sumpfabzugstrom eine Mindestkonzentration an Wasser vorgegeben (80 mol-%), um sicherzustellen, dass im Sumpf der Kolonne zwei flüssige Phasen vorliegen und somit die Kolonne über die gesamte Höhe mit zwei flüssigen Phasen betrieben wird. Bei der rechnergestützten Machbarkeitsstudie wurde das Optimierungskriterium so gewählt, dass möglichst geringe Entrainermengen im Sumpf umgewälzt werden (Strom 8). In Abbildung 91 und Tabelle 53 ist die optimale Lösung für das skizzierte Beispiel dargestellt. Die Trennung von Ethylacetat und 1-Butanol kann durch das Ausnutzen des heteroazeotropen Phasenverhaltens bei deutlich geringeren Temperaturen durchgeführt werden [84]. Allerdings müssen aus den gewonnenen Produktströmen (Ströme 7 und 8), die den organischen Phasen der beiden Binärsysteme mit Wasser entsprechen, noch die Restmengen des Entrainers (Wasser) entfernt werden, um die reinen Produkte 1-Butanol und Ethylacetat zu gewinnen (siehe Abbildung 91 und Tabelle 53).

Tabelle 53: Optimale Lösung für die Dreiphasendestillation mit minimaler Wassermenge im Sumpfumlauf (Strom 8) am Beispiel des ternären Stoffsystems Ethylacetat (EAc), 1-Butanol (BuOH) und Wasser (W) (Strombezeichnungen nach Abbildung 90).

Strom	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\dot{n}_{\text{ges}} / \text{mol/s}$	1,000	0,755	1,755	4,164	0,452	3,712	1,402	2,310	0,353	0,100
$\dot{n}_{\text{EAc}} / \text{mol/s}$	0,300	0,000	0,300	0,301	0,301	0,000	0,000	0,000	0,300	0,001
$\dot{n}_{\text{BuOH}} / \text{mol/s}$	0,700	0,000	0,700	0,746	0,004	0,742	0,696	0,046	0,004	0,000
$\dot{n}_{\text{W}} / \text{mol/s}$	0,000	0,755	0,755	3,117	0,147	2,969	0,706	2,264	0,049	0,098
$x_{\text{EAc}} / \text{mol/mol}$	0,300	0,000	0,171	0,072	0,666	0,000	0,000	0,000	0,851	0,013
$x_{\text{BuOH}} / \text{mol/mol}$	0,700	0,000	0,399	0,179	0,008	0,200	0,497	0,020	0,010	0,000
$x_{\text{W}} / \text{mol/mol}$	0,000	1,000	0,430	0,749	0,326	0,800	0,503	0,980	0,139	0,987

C.4 Extraktion

In Abschnitt 5.1 wurde erwähnt, dass das entwickelte Softwarewerkzeug auch zur Untersuchung von Extraktionen eingesetzt werden kann. Bei der Extraktion wird ein flüssiger Inhaltsstoff aus einer Trägerflüssigkeit mit Hilfe eines Lösungsmittels abgetrennt. Um die Trennung durchführen zu können, muss allerdings die Trägerflüssigkeit mit dem Lösungsmittel eine ausgeprägte Mischungslücke aufweisen [73]. Wird die Extraktion mit dem Gleichgewichtsstufenmodell modelliert, wird bei der einstufigen Extraktion der Feedstrom zusammen mit dem Lösungsmittel in die Trennstufe gegeben, wobei das Mischungsverhältnis so eingestellt wird, dass sich der Mischungspunkt im Phasenzersetzungsgebiet befindet (siehe Abbildung 92a). Dabei stellt sich zwischen einer trägerflüssigkeitsreichen Phase R (Raffinatphase) und einer lösungsmittelreichen Phase E (Extraktphase) ein Flüssig-flüssig Gleichgewicht ein, die jeweils als Produkt abgezogen werden. Für den konzeptionellen Entwurf kann die einstufige Extraktion (Gleichgewichtsstufe) durch einen Mischer und Dekanter modelliert werden (siehe Abbildung 92b).

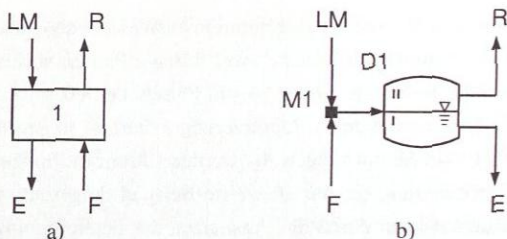


Abbildung 92: Gleichgewichtsstufenmodell der Extraktion, b) Modellierung der einstufigen Extraktion mit Mischer und Dekanter.

Der Phasenzerrfall zwischen der Trägerflüssigkeit und dem Lösungsmittel kann auch mehrmals ausgenutzt werden, um eine höhere Reinheit der Raffinatphase oder ein höherer Anteil am Inhaltsstoff im Extrakt zu erreichen oder eine geringere Menge an Lösungsmittel zu verbrauchen. Für die Modellierung mit dem Gleichgewichtsstufenmodell werden hierzu mehrere Gleichgewichtsstufen hintereinander geschaltet (mehrstufige Extraktion). Abbildung 93 zeigt die Modellierung einer dreistufigen Extraktion mit dem Gleichgewichtsstufenmodell und die entsprechende Modellierung mit einer Verschaltung aus Mischern und Dekantern.

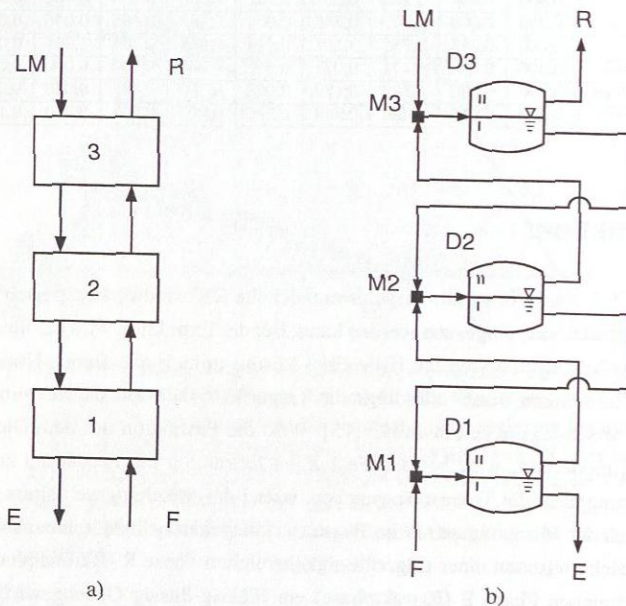


Abbildung 93: Modellierung der dreistufigen Extraktion: a) mit dem Gleichgewichtsstufenmodell, b) Verschaltung aus Mischern und Dekantern.

Um zu zeigen, dass mit dem entwickelte Softwarewerkzeug auch mehrstufige Extraktionen berechnet werden können, soll die zweistufigen Extraktion von Ethanol aus einem binären Gemisch von Ethanol (EtOH) und n-Butan (NBUT) mit dem Extraktionsmittel Wasser (W) als Beispielprozess betrachtet werden (siehe Abbildung 94).

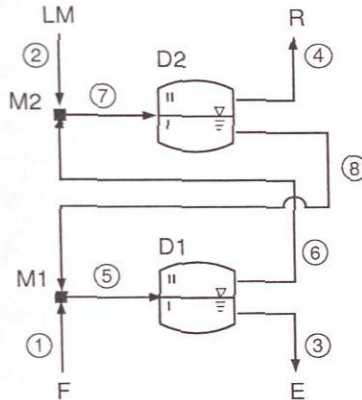


Abbildung 94: Modellierung der zweistufigen Extraktion für den konzeptionellen Verfahrensentwurf.

Dabei soll das Ethanol aus einer binären Mischung mit 6,4 mol% n-Butan mit reinem Wasser als Lösungsmittel extrahiert werden. Der Raffinatstrom (Strom 4) soll möglichst wenig Ethanol enthalten und das Extrakt soll nur noch geringe Mengen an n-Butan aufweisen (jeweils ≤ 1 mol-%). Die Extraktion soll bei einem Druck von 10 bar und einer Temperatur von 40 °C durchgeführt werden. Die entsprechende Binodalkurve des Flüssig-flüssig Gleichgewichtsdiagramms, das mit dem UNIFAC-Modell [6] unter Berücksichtigung der Redlich-Kwong-Soave Zustandsgleichung berechnet wurde, ist in Abbildung 95 dargestellt. Bei diesen Betriebsbedingungen besitzt das Stoffsystem die für die Extraktion geforderte ausgeprägte Mischungslücke, die sich ausgehend von dem Binärsystem n-Butan (NBUT) – Wasser (W) in das Konzentrationsgebiet der ternären Mischung mit Ethanol (EtOH) erstreckt. Da das verwendete Lösungsmittel in den meisten Fällen aufgearbeitet werden muss, soll der minimale Lösungsmittelbedarf dieser Trennaufgabe ermittelt werden (Optimierungskriterium für die Machbarkeitsstudie). Abbildung 95 zeigt die Mengenbilanz der zweistufigen Extraktion mit dem geringsten Lösungsmittelstrom.

Im Mischer M1 wird der Zulaufstrom zusammen mit der schweren, wasserreichen Phase aus Dekanter D2 (Strom 8) gemischt, wobei die Zusammensetzung dieser Mischung im Flüssig-flüssig Phasenzersetzungsgebiet liegt. Im Dekanter D1 erfolgt die Phasentrennung in eine leichte, n-Butanreiche Phase (Strom 6) und in eine schwere, wasserreiche Phase (Strom 3), die als Extraktstrom aus dem Prozess abgezogen wird. Im Mischer M2 wird das reine Lösungsmittel

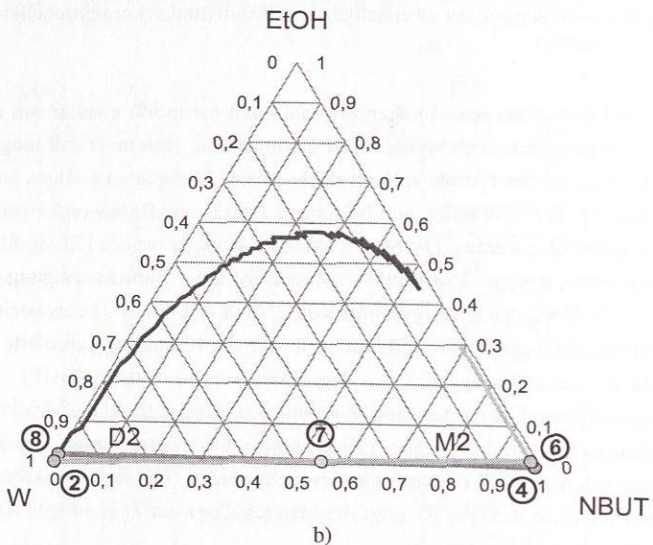
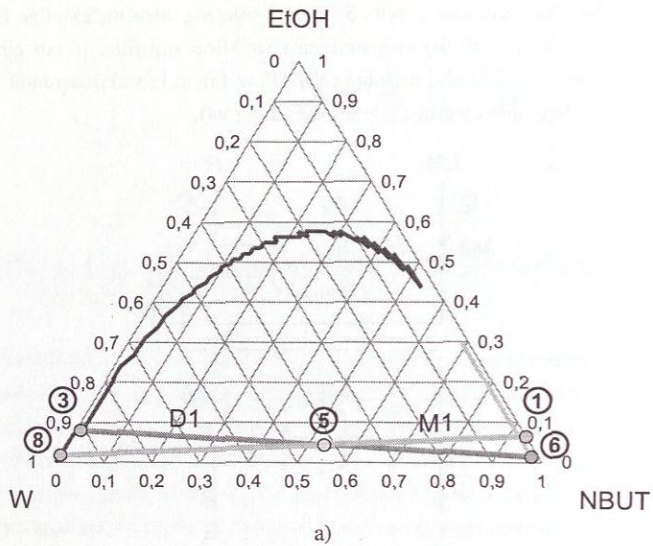


Abbildung 95: Lösung mit minimalem Lösungsmittelstrom für die zweistufige Extraktion im linearisierten Flüssig-flüssig Gleichgewicht des ternären Stoffsystems n-Butan (NBUT), Ethanol (EtOH) und Wasser (W) bei 10 bar und 40 °C:
 a) Mengenbilanz der ersten Gleichgewichtsstufe, b) der Mengenbilanz der zweiten Gleichgewichtsstufe (Strombezeichnungen nach Abbildung 94), Konzentrationen in mol/mol.

mit der leichten Phase des Dekanters D1 vermischt und dem Dekanter D2 zugeführt. Die beim Phasenzerrfall entstehende leichte Phase verlässt den Prozess als Raffinatstrom (Strom 4) und die schwere, wasserreiche Phase (Strom 8) wird zum Mischer M1 geführt. In Tabelle 54 sind die Mengen und Zusammensetzungen der einzelnen Ströme des Prozesses in Form einer Stromleiste zusammengefasst.

Tabelle 54: Lösung mit minimalem Lösungsmittelstrom für die zweistufige Extraktion von Ethanol (EtOH) aus n-Butan (NBUT) mit dem Lösungsmittel Wasser (W) (Strombezeichnungen nach Abbildung 94).

Strom	1	2	3	4	5	6	7	8
$\dot{n}_{\text{ges}} / \text{mol/s}$	1,000	0,740	0,800	0,941	1,754	0,955	1,695	0,754
$\dot{n}_{\text{NBUT}} / \text{mol/s}$	0,936	0,000	0,008	0,928	0,936	0,928	0,928	0,000
$\dot{n}_{\text{EtOH}} / \text{mol/s}$	0,064	0,000	0,064	0,000	0,078	0,013	0,013	0,013
$\dot{n}_{\text{W}} / \text{mol/s}$	0,000	0,740	0,727	0,013	0,741	0,013	0,754	0,741
$x_{\text{NBUT}} / \text{mol/mol}$	0,936	0,000	0,010	0,986	0,533	0,972	0,547	0,000
$x_{\text{EtOH}} / \text{mol/mol}$	0,064	0,000	0,080	0,000	0,044	0,014	0,008	0,018
$x_{\text{W}} / \text{mol/mol}$	0,000	1,000	0,910	0,014	0,422	0,014	0,445	0,982

D Ergänzungen zur reaktiven Trennwandkolonne

D.1 Chemikalien

Für die reaktionskinetischen Experimente wurde bidestilliertes Wasser eingesetzt. Das verwendete Methylacetat stammte von der Solvadis GmbH, Frankfurt (Main) und die Essigsäure und das Methanol wurde von der BASF SE, Ludwigshafen geliefert. In Tabelle 55 sind die Reinheiten der eingesetzten Chemikalien aufgeführt, die mittels der Gaschromatographie (GC) ermittelt wurden.

Tabelle 55: Reinheiten der verwendeten Chemikalien (GC-Messungen dieser Arbeit).

Stoff	Reinheit / g/g
Methylacetat	0,9978
Methanol	0,9972
Essigsäure	0,9995

D.2 Analyse

Die Analyse der Proben wurde mit einem HP 6890 Gaschromatograph der Firma Hewlett Packard durchgeführt, welcher mit einem Autosampler ausgestattet war, um eine gute Reproduktionsgüte der Analysen zu gewährleisten. Die rechnergestützte Steuerung der Analyse sowie die Auswertung erfolgte mit der Software HP-GC-ChemStation [3]. Die Details der Apparatekonfiguration und der verwendeten Analysenmethode sind in Tabelle 56 zusammengefasst.

Zur Quantifizierung der einzelnen Komponenten wurde die Methode des Internen Standards (IS), die in [44] detailliert beschrieben wird, verwendet. Aufgrund seiner geeigneten Retentionszeit wurde 1,4-Dioxan (DIO) als interner Standard gewählt. Die Kalibrierung des Gaschromatographen erfolgte mit binären Testgemischen (Komponente i und interner Standard). Dadurch wurden Referenzpunkte bestimmt, die für jede Komponente den Zusammenhang zwischen Flächenanteil des Chromatogramms und dem im Analysegemisch vorliegenden Massenanteil beschreiben. In dieser Arbeit wurde dazu folgende quadratische Kalibrier-

Tabelle 56: Gaschromatographische Analysenmethode.

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

funktion verwendet.

$$\frac{A_i}{A_{IS}} = a_{i,IS} \left(\frac{m_i}{m_{IS}} \right)^2 + b_{i,IS} \frac{m_i}{m_{IS}} + c_{i,IS} = a_{i,IS} \left(\frac{m_{\text{Probe}}}{m_{IS}} x_i^{(m)} \right)^2 + b_{i,IS} \frac{m_{\text{Probe}}}{m_{IS}} x_i^{(m)} + c_{i,IS} \quad (84)$$

Aus Gleichung (84) lässt sich der Massenanteil der einzelnen Komponenten $x_i^{(m)}$ berechnen, wenn das Massenverhältnis m_{Probe}/m_{IS} sowie die Parameter $a_{i,IS}$, $b_{i,IS}$ und $c_{i,IS}$ der Kalibrierfunktion (siehe Tabelle 57) bekannt ist.

Tabelle 57: Parameter der Kalibrierfunktion der gaschromatographischen Analyse.

Komponente i	$a_{i,IS}$	$b_{i,IS}$	$c_{i,IS}$
Methylacetat	0,00043107	1,1295567	0,0015544
Methanol	0,00819286	1,4627426	0,0002026
Wasser	0,0000196	1,5180512	0,007729
Essigsäure	-0,0002216	1,1386284	-0,0036784

Zur Überprüfung der Analysengenauigkeit wurden 30 Testgemische mit bekannter Einwaage der vier Komponenten (Methylacetat, Methanol, Essigsäure und Wasser) angesetzt und mit dem Gaschromatographen analysiert. Zusätzlich erfolgte die Bestimmung der Essigsäurekonzentrationen durch Titration mit 0,1 molarer Natronlauge. Dabei zeigte sich, dass die Bestimmung der Essigsäurekonzentration durch Titration vorteilhafter ist. Aus diesem Grund wurde bei allen reaktionskinetischen Experimenten die Essigsäurekonzentration durch Titration ermittelt. Die Konzentrationen der restlichen Komponenten (Methylacetat, Methanol und Wasser) wurden mit dem Gaschromatographen bestimmt. Tabelle 58 gibt eine Übersicht über die Analyseunsicherheit der einzelnen Komponenten. Für jede Komponente sind die über alle

Testgemische gemittelte absolute Abweichung $\bar{\Delta}^{\text{abs}}$ sowie die entsprechende mittlere relative Abweichung $\bar{\Delta}^{\text{rel}}$, die sich folgendermaßen berechnen lassen

$$\bar{\Delta}^{\text{abs}} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{Proben}}} |x_i^{(m), \text{Analyse}} - x_i^{(m), \text{Einwaage}}|}{N_{\text{Proben}}} \quad (85)$$

$$\bar{\Delta}^{\text{rel}} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{Proben}}} \left| \frac{x_i^{(m), \text{Analyse}} - x_i^{(m), \text{Einwaage}}}{x_i^{(m), \text{Einwaage}}} \right|}{N_{\text{Proben}}}, \quad (86)$$

angegeben. Außerdem sind die jeweiligen Standardabweichungen der absoluten Abweichung $\sigma(\Delta^{\text{abs}})$ und der relativen Abweichung $\sigma(\Delta^{\text{rel}})$ über alle Testgemische aufgeführt.

Tabelle 58: Komponentenspezifische absolute und relative Abweichung ($\bar{\Delta}^{\text{abs}}$ und $\bar{\Delta}^{\text{rel}}$) der Analyse mit dem Gaschromatographen und der Titration mit 0,1 molarer Natronlauge.

	MeAc	MeOH	HAc	W
$\bar{\Delta}^{\text{abs}} / \text{g/g}$	0,002	0,003	0,001	0,002
$\sigma(\Delta^{\text{abs}}) / \text{g/g}$	0,003	0,002	0,001	0,002
$\bar{\Delta}^{\text{rel}} / \%$	0,82	0,90	0,77	1,97
$\sigma(\Delta^{\text{rel}}) / \%$	1,15	0,59	1,16	2,09

D.3 Reaktionskinetische Untersuchungen im Rohrreaktor

Die Ergebnisse aller im Rohrreaktor durchgeführten Experimente zur heterogen katalysierten Reaktionskinetik der Methylacetat-Hydrolyse mit Amberlyst 48 im Rohrreaktor sind in Tabelle 59 zusammengestellt. Für jeden Versuch sind die Betriebsbedingungen, Temperatur und Massstrom, des Rohrreaktors aufgeführt. Zusätzlich sind die an jedes Experiment individuell angepassten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion k_h und k_r angegeben.

Bei den Experimenten wurden zunächst bei 60 °C und für zwei unterschiedlichen Vorlagekonzentrationen der Mengenstrom zwischen 5 und 32 g/min variiert (Experimente 1 bis 3 und Experimente 4 bis 7), was einer Flüssigkeitsbelastung von 4 bis 26 m³/(m² h) (bezogen auf die Querschnittsfläche der Katalysatorschüttung) bzw. von 1 bis 7 m³/(m² h) (bezogen auf den Leerrohrquerschnitt) einer reaktiven Packung (Sulzer Katapak-SP 11) entspricht. Bei diesen Experimenten wird zusätzlich noch eine gemittelte Gemischdichte $\bar{\rho}$ angegeben, die sich aus dem Mittelwert der Einzeldichten der zehn Konzentrationsproben bei der entsprechenden Versuchstemperatur ergibt.

Ab Experiment 8 wurde die Vorlagekonzentration und die Temperatur im Bereich von 50 bis 70 °C systematisch variiert, um den in Abbildung 46 dargestellten Betriebsbereich der reaktiven Trennwandkolonne abzudecken. Zusätzlich wurden bei zwei unterschiedlichen Vorlagekonzentrationen Reproduktionsversuche durchgeführt (Experimente 5B, 16B und 16C), um die Qualität der Experimente abzuschätzen.

In Abbildung 96 ist die Konzentrationsabhängigkeit der heterogen katalysierten Reaktion anschaulich dargestellt. Anstatt der dreidimensionalen Auftragung über den transformierten Molanteilen, die den Vorlagekonzentrationen der reaktionskinetischen Experimente entsprechen, sind für jedes Experiment bei 60 °C die individuell angepassten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion k_h und k_r über dem transformierten Molanteil des Wassers X_W aufgetragen.

Tabelle 59: Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zur heterogen katalysierten Reaktionskinetik der Methylacetat-Hydrolyse.

	$m_{\text{Kat, tr}} /$ g	$x_{\text{MeAc}} /$ mol/mol	$x_{\text{MeOH}} /$ mol/mol	$x_{\text{HAc}} /$ mol/mol	$x_W /$ mol/mol
Experiment 1 $T = 333,48 \text{ K}$ $\dot{m} = 24,92 \text{ g/min}$ $\bar{\rho}_L = 858,33 \text{ kg/m}^3$ $k_h(T) = 0,00243 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_r(T) = 0,05980 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,295	0,410	0,000	0,295
	4,5	0,290	0,407	0,001	0,302
	9,1	0,291	0,414	0,003	0,292
	13,7	0,289	0,415	0,005	0,290
	18,3	0,287	0,417	0,006	0,289
	27,5	0,286	0,420	0,009	0,285
	36,7	0,283	0,422	0,012	0,283
	50,1	0,279	0,426	0,016	0,279
	63,7	0,275	0,429	0,019	0,277
	77,4	0,273	0,431	0,022	0,275
Experiment 2 $T = 333,55 \text{ K}$ $\dot{m} = 15,09 \text{ g/min}$ $\bar{\rho}_L = 857,81 \text{ kg/m}^3$ $k_h(T) = 0,00247 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_r(T) = 0,07303 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,290	0,411	0,000	0,298
	4,5	0,293	0,413	0,002	0,292
	9,1	0,288	0,417	0,005	0,290
	13,7	0,286	0,419	0,008	0,287
	18,3	0,283	0,421	0,010	0,286
	27,5	0,280	0,425	0,014	0,281
	36,7	0,276	0,428	0,018	0,278
	50,1	0,272	0,432	0,022	0,274
	63,7	0,269	0,435	0,026	0,271
	77,4	0,267	0,437	0,028	0,269

Fortsetzung Tabelle 59

	$m_{\text{Kat,tr}} / \text{g}$	$x_{\text{MeAc}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{MeOH}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{HAc}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{w}} / \text{mol/mol}$
Experiment 3 $T = 333,46 \text{ K}$ $\dot{m} = 5,05 \text{ g/min}$ $\bar{\rho}_{\text{L}} = 857,29 \text{ kg/m}^3$ $k_{\text{h}}(T) = 0,00246 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_{\text{r}}(T) = 0,07905 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,292	0,411	0,000	0,297
	4,5	0,285	0,419	0,007	0,289
	9,1	0,278	0,425	0,014	0,284
	13,7	0,275	0,430	0,019	0,277
	18,3	0,270	0,433	0,022	0,274
	27,5	0,266	0,438	0,028	0,269
	36,7	0,263	0,440	0,030	0,267
	50,1	0,261	0,442	0,032	0,264
	63,7	0,260	0,443	0,033	0,264
77,4	0,259	0,443	0,033	0,265	
Experiment 4 $T = 333,02 \text{ K}$ $\dot{m} = 24,95 \text{ g/min}$ $\bar{\rho}_{\text{L}} = 889,37 \text{ kg/m}^3$ $k_{\text{h}}(T) = 0,00228 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_{\text{r}}(T) = 0,03548 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,444	0,211	0,000	0,345
	4,5	0,440	0,214	0,002	0,344
	9,1	0,438	0,217	0,005	0,340
	13,7	0,432	0,220	0,008	0,340
	18,3	0,432	0,223	0,011	0,334
	27,5	0,428	0,229	0,017	0,326
	36,7	0,422	0,234	0,022	0,322
	50,1	0,415	0,241	0,030	0,315
	63,7	0,407	0,249	0,036	0,308
77,4	0,404	0,252	0,042	0,302	
Experiment 5A $T = 333,04 \text{ K}$ $\dot{m} = 4,98 \text{ g/min}$ $\bar{\rho}_{\text{L}} = 888,11 \text{ kg/m}^3$ $k_{\text{h}}(T) = 0,00237 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_{\text{r}}(T) = 0,07180 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,443	0,212	0,000	0,346
	4,5	0,431	0,225	0,013	0,331
	9,1	0,419	0,237	0,025	0,319
	13,7	0,408	0,247	0,036	0,309
	18,3	0,400	0,255	0,044	0,300
	27,5	0,389	0,266	0,056	0,289
	36,7	0,383	0,272	0,062	0,282
	50,1	0,379	0,276	0,067	0,278
	63,7	0,377	0,278	0,069	0,277
77,4	0,377	0,278	0,068	0,276	
Experiment 5B $T = 333,0 \text{ K}$ $\dot{m} = 4,94 \text{ g/min}$ $\bar{\rho}_{\text{L}} = 888,31 \text{ kg/m}^3$ $k_{\text{h}}(T) = 0,00213 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_{\text{r}}(T) = 0,06207 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,441	0,213	0,000	0,346
	4,5	0,433	0,221	0,008	0,338
	9,1	0,421	0,234	0,022	0,323
	13,7	0,409	0,245	0,035	0,311
	18,3	0,401	0,254	0,044	0,302
	27,5	0,390	0,265	0,056	0,289
	36,7	0,383	0,271	0,064	0,282
	50,1	0,379	0,275	0,068	0,277
	63,7	0,377	0,277	0,070	0,276
77,4	0,376	0,278	0,070	0,276	

Fortsetzung Tabelle 59

	$m_{\text{Kat, tr}} / \text{g}$	$x_{\text{MeAc}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{MeOH}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{HAc}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{w}} / \text{mol/mol}$
Experiment 6 $T = 333,12 \text{ K}$ $\dot{m} = 24,91 \text{ g/min}$ $\bar{p}_{\text{L}} = 889,92 \text{ kg/m}^3$ $k_{\text{h}}(T) = 0,00219 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_{\text{r}}(T) = 0,03144 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,446	0,208	0,000	0,346
	4,5	0,443	0,211	0,002	0,344
	9,1	0,440	0,214	0,005	0,341
	13,7	0,435	0,217	0,008	0,340
	18,3	0,432	0,220	0,011	0,337
	27,5	0,428	0,225	0,017	0,330
	36,7	0,423	0,231	0,022	0,324
	50,1	0,415	0,237	0,030	0,318
	63,7	0,409	0,243	0,036	0,311
	77,4	0,405	0,249	0,042	0,305
Experiment 7 $T = 332,99 \text{ K}$ $\dot{m} = 32,02 \text{ g/min}$ $\bar{p}_{\text{L}} = 890,42 \text{ kg/m}^3$ $k_{\text{h}}(T) = 0,00206 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_{\text{r}}(T) = 0,00000 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,448	0,206	0,000	0,346
	4,5	0,447	0,207	0,001	0,345
	9,1	0,443	0,210	0,004	0,343
	13,7	0,441	0,212	0,006	0,340
	18,3	0,439	0,214	0,008	0,339
	27,5	0,435	0,219	0,013	0,333
	36,7	0,430	0,224	0,018	0,328
	50,1	0,424	0,229	0,024	0,323
	63,7	0,419	0,235	0,030	0,316
	77,4	0,414	0,240	0,035	0,311
Experiment 8 $T = 323,06 \text{ K}$ $\dot{m} = 5,00 \text{ g/min}$ $k_{\text{h}}(T) = 0,00105 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_{\text{r}}(T) = 0,02652 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,447	0,208	0,000	0,345
	4,5	0,442	0,213	0,005	0,341
	9,1	0,434	0,219	0,011	0,335
	13,7	0,427	0,226	0,019	0,328
	18,3	0,420	0,232	0,025	0,322
	27,5	0,410	0,243	0,036	0,311
	36,7	0,402	0,251	0,045	0,302
	50,1	0,394	0,259	0,054	0,293
	63,7	0,388	0,266	0,061	0,286
	77,4	0,384	0,269	0,064	0,283
Experiment 9 $T = 343,04 \text{ K}$ $\dot{m} = 5,02 \text{ g/min}$ $k_{\text{h}}(T) = 0,00384 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_{\text{r}}(T) = 0,11796 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,445	0,208	0,000	0,347
	4,5	0,428	0,225	0,017	0,331
	9,1	0,409	0,244	0,037	0,309
	13,7	0,395	0,257	0,052	0,296
	18,3	0,387	0,265	0,060	0,288
	27,5	0,380	0,272	0,068	0,280
	36,7	0,377	0,275	0,070	0,278
	50,1	0,377	0,276	0,071	0,276
	63,7	0,376	0,276	0,071	0,276
	77,4	0,378	0,276	0,071	0,276

Fortsetzung Tabelle 59

	$m_{\text{Kat, tr}} /$ g	$x_{\text{MeAc}} /$ mol/mol	$x_{\text{MeOH}} /$ mol/mol	$x_{\text{HAc}} /$ mol/mol	$x_{\text{w}} /$ mol/mol
Experiment 10 $T = 332,94 \text{ K}$ $\dot{m} = 5,01 \text{ g/min}$ $k_{\text{h}}(T) = 0,00350 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_{\text{r}}(T) = 0,10247 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,448	0,106	0,000	0,445
	4,5	0,430	0,125	0,018	0,427
	9,1	0,405	0,150	0,044	0,401
	13,7	0,385	0,170	0,064	0,381
	18,3	0,371	0,183	0,078	0,367
	27,5	0,357	0,197	0,093	0,352
	36,7	0,351	0,203	0,100	0,346
	50,1	0,348	0,206	0,102	0,344
	63,7	0,347	0,207	0,103	0,343
	77,4	0,347	0,207	0,103	0,344
Experiment 11 $T = 333,03 \text{ K}$ $\dot{m} = 5,02 \text{ g/min}$ $k_{\text{h}}(T) = 0,00187 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_{\text{r}}(T) = 0,05060 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,446	0,106	0,000	0,448
	4,5	0,436	0,116	0,009	0,439
	9,1	0,423	0,131	0,024	0,423
	13,7	0,409	0,144	0,038	0,409
	18,3	0,397	0,156	0,050	0,397
	27,5	0,379	0,175	0,070	0,377
	36,7	0,366	0,187	0,083	0,364
	50,1	0,356	0,197	0,093	0,354
	63,7	0,350	0,202	0,099	0,350
	77,4	0,348	0,204	0,100	0,348
Experiment 12 $T = 323,05 \text{ K}$ $\dot{m} = 4,98 \text{ g/min}$ $k_{\text{h}}(T) = 0,00180 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_{\text{r}}(T) = 0,04723 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,469	0,357	0,000	0,173
	4,5	0,464	0,363	0,008	0,165
	9,1	0,453	0,372	0,014	0,161
	13,7	0,457	0,370	0,018	0,155
	18,3	0,441	0,382	0,021	0,156
	27,5	0,440	0,383	0,024	0,153
	36,7	0,432	0,388	0,026	0,154
	50,1	0,424	0,395	0,027	0,154
	63,7	0,420	0,398	0,027	0,155
	77,4	0,418	0,399	0,027	0,156
Experiment 13 $T = 333,04 \text{ K}$ $\dot{m} = 4,99 \text{ g/min}$ $k_{\text{h}}(T) = 0,00222 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_{\text{r}}(T) = 0,06479 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,591	0,113	0,000	0,296
	4,5	0,579	0,125	0,011	0,285
	9,1	0,560	0,144	0,030	0,266
	13,7	0,543	0,160	0,047	0,250
	18,3	0,531	0,171	0,060	0,238
	27,5	0,517	0,186	0,075	0,223
	36,7	0,510	0,192	0,082	0,216
	50,1	0,507	0,195	0,085	0,212
	63,7	0,505	0,197	0,086	0,212
	77,4	0,504	0,197	0,087	0,213

Fortsetzung Tabelle 59

	$m_{\text{Kat, tr}} /$ g	$x_{\text{MeAc}} /$ mol/mol	$x_{\text{MeOH}} /$ mol/mol	$x_{\text{HAc}} /$ mol/mol	$x_w /$ mol/mol
Experiment 14 $T = 343,00 \text{ K}$ $\dot{m} = 5,00 \text{ g/min}$ $k_h(T) = 0,12787 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_r(T) = 0,00414 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,591	0,113	0,000	0,296
	4,5	0,568	0,134	0,023	0,274
	9,1	0,537	0,162	0,057	0,244
	13,7	0,516	0,179	0,078	0,226
	18,3	0,511	0,189	0,080	0,219
	27,5	0,505	0,196	0,087	0,212
	36,7	0,504	0,197	0,088	0,210
	50,1	0,504	0,197	0,088	0,210
	63,7	0,504	0,198	0,088	0,210
	77,4	0,503	0,198	0,088	0,211
Experiment 15 $T = 323,03 \text{ K}$ $\dot{m} = 4,98 \text{ g/min}$ $k_h(T) = 0,00154 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_r(T) = 0,03600 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,511	0,296	0,000	0,193
	4,6	0,503	0,304	0,007	0,186
	9,2	0,497	0,310	0,013	0,180
	13,7	0,489	0,317	0,018	0,177
	18,3	0,488	0,318	0,022	0,172
	27,6	0,481	0,323	0,029	0,167
	36,8	0,477	0,327	0,033	0,162
	50,7	0,473	0,331	0,037	0,160
	64,5	0,472	0,332	0,038	0,158
	78,3	0,471	0,333	0,038	0,158
Experiment 16A $T = 333,48 \text{ K}$ $\dot{m} = 5,02 \text{ g/min}$ $k_h(T) = 0,00303 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_r(T) = 0,10004 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,500	0,301	0,000	0,198
	4,6	0,487	0,315	0,013	0,185
	9,2	0,479	0,323	0,022	0,176
	13,7	0,472	0,328	0,029	0,171
	18,3	0,469	0,332	0,032	0,167
	27,6	0,464	0,336	0,037	0,163
	36,8	0,462	0,338	0,040	0,161
	50,7	0,461	0,338	0,040	0,160
	64,5	0,461	0,339	0,040	0,160
	78,3	0,461	0,339	0,040	0,160
Experiment 16B $T = 333 \text{ K}$ $\dot{m} 4,95 \text{ g/min}$ $k_h(T) = 0,003029 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_r(T) = 0,100039 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,500	0,301	0,000	0,198
	4,6	0,487	0,315	0,013	0,185
	9,2	0,479	0,323	0,022	0,176
	13,7	0,473	0,328	0,028	0,171
	18,3	0,469	0,332	0,033	0,167
	27,6	0,464	0,336	0,037	0,163
	36,8	0,459	0,337	0,040	0,164
	50,7	0,462	0,338	0,040	0,160
	64,5	0,462	0,338	0,040	0,160
	78,3	0,462	0,338	0,040	0,160

Fortsetzung Tabelle 59

	$m_{\text{Kat, tr}} / \text{g}$	$x_{\text{MeAc}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{MeOH}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{HAc}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{w}} / \text{mol/mol}$
Experiment 16C $T = 333,05 \text{ K}$ $\dot{m} = 4,99 \text{ g/min}$ $k_{\text{h}}(T) = 0,003028 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_{\text{r}}(T) = 0,100041 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,500	0,302	0,000	0,199
	4,6	0,485	0,314	0,014	0,187
	9,2	0,477	0,323	0,023	0,177
	13,7	0,471	0,329	0,029	0,171
	18,3	0,467	0,332	0,032	0,168
	27,6	0,463	0,336	0,037	0,163
	36,8	0,461	0,338	0,039	0,162
	50,7	0,460	0,339	0,040	0,161
	64,5	0,460	0,339	0,040	0,161
	78,3	0,460	0,339	0,039	0,161
Experiment 17 $T = 343,01 \text{ K}$ $\dot{m} = 5,00 \text{ g/min}$ $k_{\text{h}}(T) = 0,00558 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_{\text{r}}(T) = 0,19154 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,510	0,296	0,000	0,194
	4,6	0,489	0,317	0,021	0,173
	9,2	0,479	0,326	0,031	0,164
	13,7	0,474	0,330	0,036	0,159
	18,3	0,472	0,332	0,039	0,157
	27,6	0,470	0,334	0,040	0,156
	36,8	0,470	0,334	0,041	0,155
	50,7	0,470	0,334	0,041	0,156
	64,5	0,471	0,334	0,040	0,155
	78,3	0,470	0,334	0,041	0,156
Experiment 18 $T = 323,07 \text{ K}$ $\dot{m} = 5,03 \text{ g/min}$ $k_{\text{h}}(T) = 0,00144 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_{\text{r}}(T) = 0,04751 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,405	0,401	0,000	0,194
	4,6	0,399	0,407	0,005	0,190
	9,2	0,394	0,410	0,009	0,186
	13,7	0,391	0,413	0,013	0,182
	18,3	0,387	0,416	0,016	0,181
	27,6	0,384	0,420	0,020	0,176
	36,8	0,381	0,423	0,023	0,173
	50,7	0,379	0,425	0,026	0,170
	64,5	0,376	0,426	0,028	0,170
	78,3	0,376	0,427	0,028	0,168
Experiment 19 $T = 333,08 \text{ K}$ $\dot{m} = 5,04 \text{ g/min}$ $k_{\text{h}}(T) = 0,00291 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_{\text{r}}(T) = 0,09720 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,400	0,404	0,000	0,196
	4,6	0,390	0,413	0,010	0,187
	9,2	0,384	0,419	0,016	0,181
	13,7	0,380	0,423	0,020	0,177
	18,3	0,377	0,425	0,023	0,174
	27,6	0,373	0,428	0,027	0,171
	36,8	0,371	0,429	0,029	0,170
	50,7	0,371	0,431	0,030	0,168
	64,5	0,371	0,431	0,030	0,168
	78,3	0,371	0,431	0,030	0,168

Fortsetzung Tabelle 59

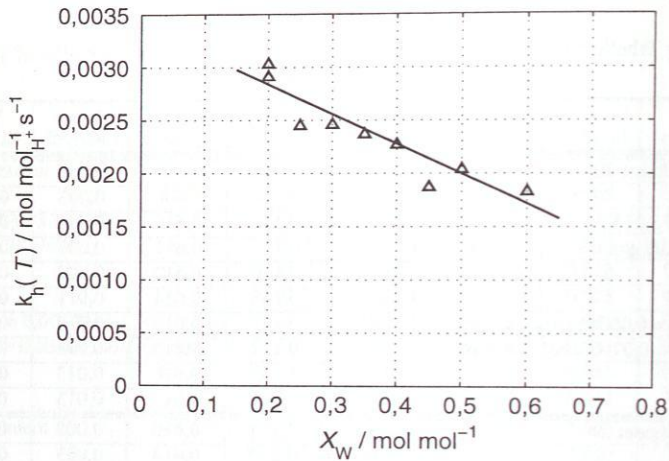
	$m_{\text{Kat, tr}} / \text{g}$	$x_{\text{MeAc}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{MeOH}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{HAc}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{W}} / \text{mol/mol}$
Experiment 20 $T = 343,16 \text{ K}$ $\dot{m} = 5,01 \text{ g/min}$ $k_{\text{h}}(T) = 0,00526 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_{\text{r}}(T) = 0,18397 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,404	0,401	0,000	0,195
	4,6	0,390	0,415	0,014	0,181
	9,2	0,382	0,422	0,022	0,174
	13,7	0,378	0,425	0,026	0,171
	18,3	0,377	0,427	0,028	0,169
	27,6	0,375	0,428	0,029	0,168
	36,8	0,375	0,428	0,030	0,167
	50,7	0,375	0,428	0,030	0,167
	64,5	0,374	0,428	0,030	0,167
	78,3	0,375	0,428	0,029	0,168
Experiment 21 $T = 323,06 \text{ K}$ $\dot{m} = 5,01 \text{ g/min}$ $k_{\text{h}}(T) = 0,00117 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_{\text{r}}(T) = 0,03600 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,351	0,304	0,000	0,345
	4,6	0,343	0,310	0,005	0,341
	9,2	0,342	0,315	0,011	0,332
	13,7	0,338	0,319	0,015	0,328
	18,3	0,334	0,323	0,020	0,323
	27,6	0,327	0,329	0,027	0,317
	36,8	0,321	0,335	0,033	0,311
	50,7	0,315	0,341	0,039	0,305
	64,5	0,309	0,345	0,044	0,302
	78,3	0,309	0,347	0,046	0,298
Experiment 22 $T = 333,04 \text{ K}$ $\dot{m} = 5,00 \text{ g/min}$ $k_{\text{h}}(T) = 0,00237 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_{\text{r}}(T) = 0,07462 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,355	0,303	0,000	0,342
	4,6	0,344	0,315	0,010	0,330
	9,2	0,334	0,323	0,020	0,322
	13,7	0,327	0,330	0,027	0,316
	18,3	0,322	0,335	0,033	0,311
	27,6	0,314	0,342	0,040	0,303
	36,8	0,310	0,346	0,045	0,298
	50,7	0,307	0,350	0,049	0,294
	64,5	0,305	0,351	0,050	0,293
	78,3	0,305	0,352	0,051	0,293
Experiment 23 $T = 343,23 \text{ K}$ $\dot{m} = 5,01 \text{ g/min}$ $k_{\text{h}}(T) = 0,00448 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_{\text{r}}(T) = 0,14315 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,354	0,304	0,000	0,342
	4,6	0,336	0,322	0,018	0,323
	9,2	0,323	0,334	0,031	0,311
	13,7	0,315	0,341	0,039	0,305
	18,3	0,311	0,345	0,044	0,299
	27,6	0,306	0,350	0,049	0,295
	36,8	0,304	0,352	0,051	0,293
	50,7	0,303	0,352	0,052	0,293
	64,5	0,302	0,352	0,052	0,294
	78,3	0,303	0,352	0,052	0,293

Fortsetzung Tabelle 59

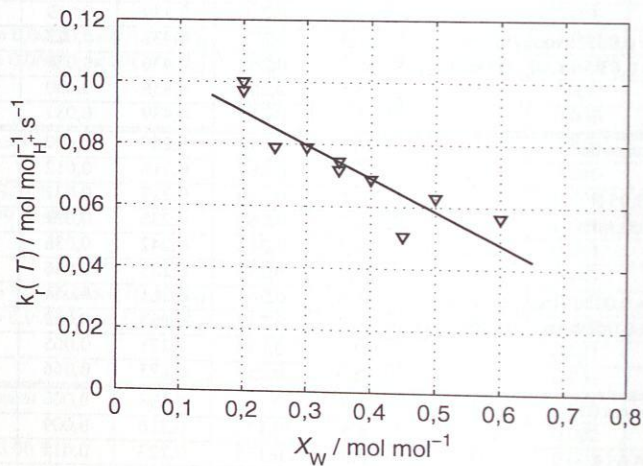
	$m_{\text{Kat, tr}} /$ g	$x_{\text{MeAc}} /$ mol/mol	$x_{\text{MeOH}} /$ mol/mol	$x_{\text{HAc}} /$ mol/mol	$x_w /$ mol/mol
Experiment 24 $T = 323,13 \text{ K}$ $\dot{m} = 4,96 \text{ g/min}$ $k_h(T) = 0,00120 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_r(T) = 0,03406 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,292	0,317	0,000	0,391
	4,6	0,288	0,322	0,005	0,384
	9,2	0,284	0,327	0,010	0,380
	13,7	0,276	0,330	0,014	0,379
	18,3	0,276	0,334	0,018	0,372
	27,6	0,269	0,340	0,025	0,366
	36,8	0,263	0,345	0,031	0,362
	50,7	0,258	0,350	0,037	0,354
	64,5	0,255	0,354	0,041	0,349
	78,3	0,249	0,356	0,044	0,351
Experiment 25 $T = 333,14 \text{ K}$ $\dot{m} = 5,02 \text{ g/min}$ $k_h(T) = 0,00227 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_r(T) = 0,06883 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,292	0,317	0,000	0,391
	4,6	0,282	0,326	0,010	0,382
	9,2	0,276	0,334	0,018	0,372
	13,7	0,268	0,340	0,025	0,367
	18,3	0,265	0,344	0,030	0,361
	27,6	0,258	0,352	0,038	0,353
	36,8	0,253	0,356	0,043	0,348
	50,7	0,249	0,359	0,047	0,344
	64,5	0,245	0,361	0,050	0,345
	78,3	0,245	0,362	0,050	0,343
Experiment 26 $T = 343,21 \text{ K}$ $\dot{m} = 4,99 \text{ g/min}$ $k_h(T) = 0,13023 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_r(T) = 0,00425 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,292	0,317	0,000	0,391
	4,6	0,277	0,333	0,016	0,374
	9,2	0,265	0,344	0,028	0,363
	13,7	0,258	0,350	0,036	0,355
	18,3	0,253	0,355	0,041	0,351
	27,6	0,248	0,360	0,047	0,345
	36,8	0,245	0,361	0,050	0,344
	50,7	0,246	0,363	0,050	0,341
	64,5	0,245	0,363	0,051	0,341
	78,3	0,245	0,363	0,051	0,342
Experiment 27 $T = 323,06 \text{ K}$ $\dot{m} = 5,02 \text{ g/min}$ $k_h(T) = 0,00126 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_r(T) = 0,04046 \text{ mol}_i / (s \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,149	0,603	0,000	0,248
	4,6	0,145	0,608	0,002	0,245
	9,2	0,144	0,607	0,003	0,246
	13,7	0,144	0,609	0,004	0,243
	18,3	0,142	0,609	0,005	0,243
	27,6	0,141	0,611	0,007	0,240
	36,8	0,139	0,612	0,008	0,240
	50,7	0,139	0,615	0,010	0,237
	64,5	0,138	0,615	0,011	0,236
	78,3	0,138	0,615	0,011	0,236

Fortsetzung Tabelle 59

	$m_{\text{Kat.tr}} / \text{g}$	$x_{\text{MeAc}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{MeOH}} / \text{mol/mol}$	$x_{\text{HAc}} / \text{mol/mol}$	$x_w / \text{mol/mol}$
Experiment 28 $T = 333,01 \text{ K}$ $\dot{m} = 5,00 \text{ g/min}$ $k_h(T) = 0,00245 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_r(T) = 0,07903 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,148	0,604	0,000	0,247
	4,6	0,144	0,608	0,003	0,246
	9,2	0,143	0,610	0,006	0,241
	13,7	0,140	0,611	0,007	0,241
	18,3	0,140	0,612	0,009	0,239
	27,6	0,138	0,614	0,011	0,237
	36,8	0,137	0,615	0,012	0,237
	50,7	0,137	0,615	0,012	0,236
	64,5	0,135	0,616	0,013	0,236
78,3	0,135	0,615	0,013	0,238	
Experiment 29 $T = 323,14 \text{ K}$ $\dot{m} = 5,02 \text{ g/min}$ $k_h(T) = 0,00125 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_r(T) = 0,03891 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,294	0,410	0,000	0,296
	4,6	0,289	0,414	0,003	0,293
	9,2	0,286	0,418	0,008	0,288
	13,7	0,283	0,422	0,012	0,283
	18,3	0,280	0,425	0,014	0,281
	27,6	0,276	0,429	0,019	0,276
	36,8	0,272	0,432	0,023	0,272
	50,7	0,268	0,436	0,028	0,269
	64,5	0,265	0,438	0,030	0,267
78,3	0,265	0,439	0,031	0,264	
Experiment 30 $T = 333,05 \text{ K}$ $\dot{m} = 5,05 \text{ g/min}$ $k_h(T) = 0,00204 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_r(T) = 0,06298 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,298	0,207	0,000	0,495
	4,6	0,287	0,218	0,012	0,483
	9,2	0,276	0,227	0,021	0,476
	13,7	0,268	0,235	0,029	0,468
	18,3	0,262	0,242	0,036	0,460
	27,6	0,251	0,253	0,046	0,450
	36,8	0,244	0,261	0,054	0,442
	50,7	0,235	0,267	0,062	0,436
	64,5	0,233	0,271	0,065	0,431
78,3	0,231	0,273	0,066	0,430	
Experiment 31 $T = 333,05 \text{ K}$ $\dot{m} = 5,03 \text{ g/min}$ $k_h(T) = 0,00183 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$ $k_r(T) = 0,05657 \text{ mol}_i / (\text{s} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+})$	0,0	0,186	0,208	0,000	0,606
	4,6	0,177	0,216	0,009	0,599
	9,2	0,172	0,223	0,015	0,590
	13,7	0,165	0,229	0,021	0,585
	18,3	0,161	0,234	0,026	0,579
	27,6	0,148	0,242	0,037	0,573
	36,8	0,147	0,249	0,040	0,564
	50,7	0,140	0,255	0,046	0,559
	64,5	0,137	0,258	0,050	0,555
78,3	0,134	0,260	0,052	0,554	



a)



b)

Abbildung 96: Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionskinetik der heterogen katalysierten Methylacetat-Hydrolyse (Reaktion (V)) bei 60°C: a) Individuell angepasste Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion $k_h(T)$ (Δ), b) Individuell angepasste Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion $k_r(T)$ (∇), (—) Ergebnisse der Berechnung mit Parametern aus Tabelle 29.

D.4 Pilotmaßstabexperimente

D.4.1 Messstellen und Einbauten der Pilotkolonne

Abbildung 97 zeigt die für das Konzentrations- und Temperaturprofil der Pilotexperimente wesentlichen Probenahme- und Temperaturmessstellen der Pilotkolonne. Die Probenahmestellen der Flüssigkeitsproben befinden sich an den Sammlern zwischen den einzelnen Kolonnenschüssen. Die Probenahmestelle X8 dient der Entnahme am Rücklaufteiler und befindet sich ausserhalb der Kolonne an der Rohrleitung zwischen Sammler oberhalb und den Verteilern links und rechts der Trennwand. Die Bezeichnungen der jeweiligen Messstellen sowie deren exakte Lage ist in den Tabellen 60 und 61 angegeben.

Tabelle 60: Bezeichnung der Probenahmestellen der flüssigen Phase (*) und der gasförmigen Phase (†) entlang der Kolonnenhöhe für die Experimente im Pilotmaßstab entsprechend Abbildung 97 (zusätzliche Probenahmestellen im Zulauf 1 (X14), Zulauf 2 (X15) sowie im Sumpfprodukt (X1) und Destillat (X10)).

$h_{\text{Pack}} / \text{m}$	Bezeichnung
0	X2*
1,99	X3*
3,582	X4*
5,174	X5*
7,164	X6†
8,756	X7*
9,751	X8*
11,741	X9*
3,582	X11*
5,182	X12*
7,182	X13†

Die eingesetzte Edelstahlkolonne bei den Pilotmaßstabexperimenten war eine Trennwandkolonne mit mittig eingeschweißter Trennwand. Abbildung 98 zeigt einen Kolonnenschuss mit eingeschweißter Trennwand vor der Montage.

Da die Reaktionszone der reaktiven Trennwandkolonne im Trennwandbereich realisiert wird, müssen halbe Packungselemente eingebaut werden. In Abbildung 99 sind halbe Packungselemente der katalytischen Packung Katapak-SP 11 dargestellt. Diese Packung ist aus abwechselnden Lagen mit Katalysatortaschen, die mit dem Katalysator Amberlyst 48 gefüllt sind, und Trennblechen der Packung MellapakPlus 752.Y aufgebaut. Um bei den halben Packungselementen eine gute Gas- und Flüssigkeitsaufteilung zu erreichen, wird die reaktive Zone der Trennwandkolonne abwechselnd aus zwei unterschiedlichen Bautypen der Packung aufge-

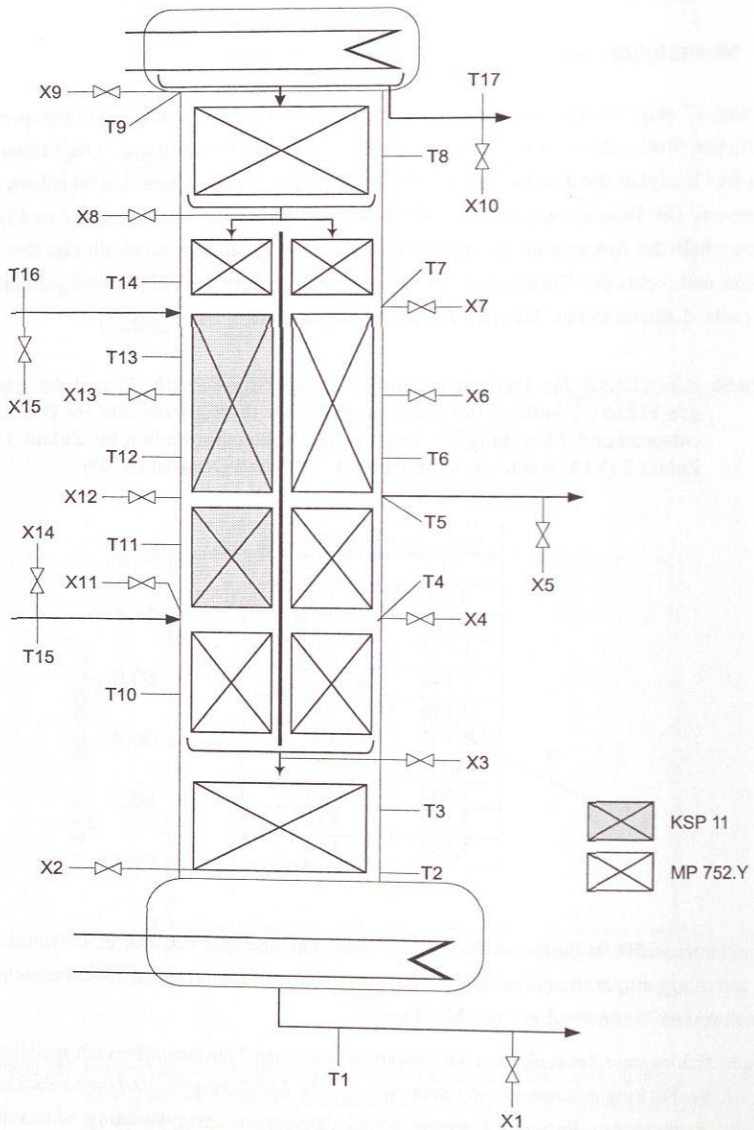


Abbildung 97: Probenahmestellen (X) und Temperaturmessstellen (T) der reaktiven Trennwandkolonne im Pilotmaßstab.

Tabelle 61: Bezeichnung der Temperaturmessstellen entlang der Kolonnenhöhe für die Experimente im Pilotmaßstab entsprechend Abbildung 97 (zusätzliche Temperaturmessstellen im Zulauf 1 (T15), Zulauf 2 (T16) sowie im Sumpfprodukt (T1) und Destillat (T17)).

$h_{\text{Pack}} / \text{m}$	Bezeichnung
0	T2
1,5	T3
3,6	T4
5,2	T5
6,7	T6
8,8	T7
10,8	T8
11,741	T9
2,5	T10
4,582	T11
6,182	T12
7,682	T13
9,3	T14

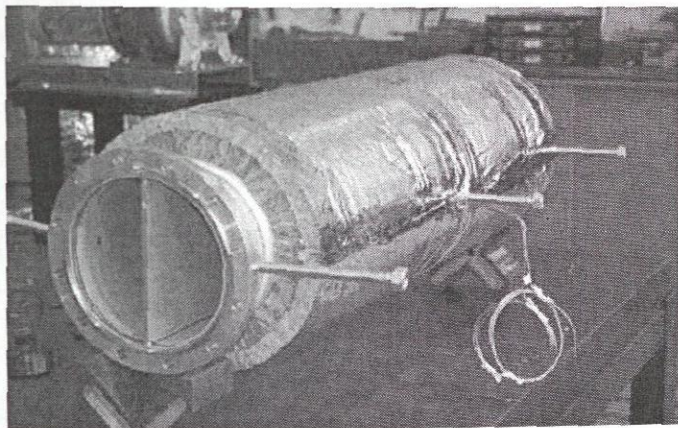


Abbildung 98: Kolonnenschuss mit eingeschweißter Trennwand vor der Montage.

baut, die sich hinsichtlich der Anordnung der Katalysatortaschen und Trennbleche zur Trennwand unterscheiden. Beim ersten Typ sind die Katalysatortaschen und Trennbleche vertikal zur Trennwand angeordnet (siehe Abbildung 99 links), während sie beim zweiten Typ die parallel zur Trennwand eingebaut sind (siehe Abbildung 99 rechts). Die für diese Arbeit benötigten Eigenschaften der katalytischen Packung Katapak-SP 11 sind in Tabelle 62 angegeben. In

den nichtreaktiven Bereichen wurde die Trennwandkolonne mit der strukturierten Packung MellapakPlus752.Y bestückt, wobei im Trennwandbereich wiederum halbe Elemente eingesetzt wurden. Die Eigenschaften dieser Packung sind ebenfalls in Tabelle 62 aufgeführt.

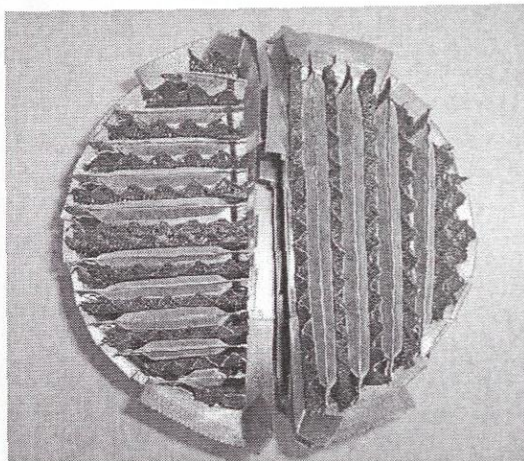


Abbildung 99: Halbe Packungselemente der strukturierten Packung Katapak-SP 11 (Ansicht von oben): links Katalysatortaschen vertikal zur Trennwand, rechts Katalysatortaschen parallel zur Trennwand.

Tabelle 62: Eigenschaften der bei den Pilotmaßstabexperimenten eingesetzten strukturierten Packungen Katapak-SP 11 und MellapakPlus 752.Y.

Packungstyp	Katapak-SP 11		MellapakPlus 752.Y
Nenndurchmesser / mm	220		220
Lagenhöhe / mm	200		199
NTSM/m ⁻¹	1,6 - 1,8		5,0 - 5,8
Katalysator	Amberlyst 48		-
	vertikal	parallel	-
Anzahl der Katalysatortaschen	10	4	-
$m_{\text{Kat, tr}}$ pro Lage / g	306	407	-
Quelle	[11, 103]		[1]

D.4.2 Daten der Pilotmaßstabexperimente

In Tabelle 63 sind die Betriebsparameter der stationären Betriebszustände der durchgeführten Pilotmaßstabexperimente zur reaktiven Trennwandkolonne zusammengefasst. Neben den typischen Betriebsdaten wie die Verdampfer- und Kondensatorleistung \dot{Q}_V bzw. \dot{Q}_K , dem Kolonnendruck p und dem Rücklaufverhältnis R ist auch das wichtige Aufteilungsverhältnis der Flüssigkeit im Trennwandbereich $\dot{m}^{MP} : \dot{m}^{KSP}$ angegeben. Außerdem ist der erreichte Methylacetatumsatz X_{MeAc} und das Moleinsatzverhältnis des Wassers bezogen auf das eingesetzte Methylacetat aufgeführt $\dot{n}_W^{Z2} / \dot{n}_{MeAc}^{Z1}$. Ferner sind noch fluiddynamische Kenngrößen wie der Druckverlust über die gesamten Kolonne Δp^{RTWK} , der Druckverlust über den Trennwandbereich Δp^{TW} sowie die Gasbelastung am Kopf der Kolonne in Form des F-Factors F angegeben, sofern diese Daten bei den einzelnen Experimenten bestimmt wurden. Die entsprechenden Mengenbilanzen, Konzentrations- und Temperaturprofile der jeweiligen Experimente sind in den Abbildungen 100 bis 107 dargestellt.

Tabelle 63: Betriebsparameter der reaktiven Trennwandkolonne im Pilotmaßstab bei den einzelnen Experimenten der jeweiligen Versuchskampagne (* mit Destillatrückführung, † ohne Destillatrückführung).

Kampagne Experiment	1						2	
	1*	2*	3*	4†	5†	6†	7†	8†
$X_{MeAc} / \%$	49,2	41,3	1,1	77,4	79,1	82,2	78,5	89,1
$\dot{n}_W^{Z2} / \dot{n}_{MeAc}^{Z1} /$ mol mol^{-1}	2,71	2,92	2,97	3,87	4,37	2,97	5,67	5,03
p / mbar	962,4	959	958,6	964,3	974,1	977,2	959,7	961
\dot{Q}_V / kW	15,3	39,9	39,9	41,9	39,8	40	41,8	39,9
\dot{Q}_K / kW	16,69	38,98	38,79	40,34	38,37	38,7	40,71	39,27
$R / -$	21,7	30,81	51,37	542,9	534,5	317,1	526,7	498,4
$\dot{m}^{MP} : \dot{m}^{KSP} /$ $\text{kg h}^{-1} : \text{kg h}^{-1}$	1,29 : 1	1,5 : 1	1,8 : 1	1,4 : 1	1,36 : 1	1,36 : 1	1,67 : 1	1,51 : 1
$F^{\text{Kopf}} / \text{Pa}^{0,5}$	0,56	1,31	1,31	1,36	1,29	1,29	1,37	1,32
$\Delta p^{\text{RTWK}} / \text{mbar}$	4,4	16,4	15,7	20	16,9	17,8	19,3	16,9
$\Delta p^{\text{TW}} / \text{mbar}$	–	–	7,36	5,3	8,93	–	–	8,62
Zulauf 1	MM- Aze	MM- Aze	MM- Aze	MM- Aze	MeAc	MeAc	MM- Aze	MeAc

D.4.2 Daten der Pilotmaßstabexperimente

In Tabelle 63 sind die Betriebsparameter der stationären Betriebszustände der durchgeführten Pilotmaßstabexperimente zur reaktiven Trennwandkolonne zusammengefasst. Neben den typischen Betriebsdaten wie die Verdampfer- und Kondensatorleistung \dot{Q}_V bzw. \dot{Q}_K , dem Kolonnendruck p und dem Rücklaufverhältnis R ist auch das wichtige Aufteilungsverhältnis der Flüssigkeit im Trennwandbereich $\dot{m}^{MP} : \dot{m}^{KSP}$ angegeben. Außerdem ist der erreichte Methylacetatsatz X_{MeAc} und das Moleinsatzverhältnis des Wassers bezogen auf das eingesetzte Methylacetat aufgeführt $\dot{n}_W^{Z2} / \dot{n}_{MeAc}^{Z1}$. Ferner sind noch fluiddynamische Kenngrößen wie der Druckverlust über die gesamten Kolonne Δp^{RTWK} , der Druckverlust über den Trennwandbereich Δp^{TW} sowie die Gasbelastung am Kopf der Kolonne in Form des F-Faktors F angegeben, sofern diese Daten bei den einzelnen Experimenten bestimmt wurden. Die entsprechenden Mengenbilanzen, Konzentrations- und Temperaturprofile der jeweiligen Experimente sind in den Abbildungen 100 bis 107 dargestellt.

Tabelle 63: Betriebsparameter der reaktiven Trennwandkolonne im Pilotmaßstab bei den einzelnen Experimenten der jeweiligen Versuchskampagne (* mit Destillatrückführung, † ohne Destillatrückführung).

Kampagne Experiment	1						2	
	1*	2*	3*	4†	5†	6†	7†	8†
$X_{MeAc}/\%$	49,2	41,3	1,1	77,4	79,1	82,2	78,5	89,1
$\dot{n}_W^{Z2} / \dot{n}_{MeAc}^{Z1} /$ mol mol^{-1}	2,71	2,92	2,97	3,87	4,37	2,97	5,67	5,03
p / mbar	962,4	959	958,6	964,3	974,1	977,2	959,7	961
\dot{Q}_V / kW	15,3	39,9	39,9	41,9	39,8	40	41,8	39,9
\dot{Q}_K / kW	16,69	38,98	38,79	40,34	38,37	38,7	40,71	39,27
$R / -$	21,7	30,81	51,37	542,9	534,5	317,1	526,7	498,4
$\dot{m}^{MP} : \dot{m}^{KSP} /$ $\text{kg h}^{-1} : \text{kg h}^{-1}$	1,29 : 1	1,5 : 1	1,8 : 1	1,4 : 1	1,36 : 1	1,36 : 1	1,67 : 1	1,51 : 1
$F^{\text{Kopf}} / \text{Pa}^{0,5}$	0,56	1,31	1,31	1,36	1,29	1,29	1,37	1,32
$\Delta p^{\text{RTWK}} / \text{mbar}$	4,4	16,4	15,7	20	16,9	17,8	19,3	16,9
$\Delta p^{\text{TW}} / \text{mbar}$	-	-	7,36	5,3	8,93	-	-	8,62
Zulauf 1	MM- Aze	MM- Aze	MM- Aze	MM- Aze	MeAc	MeAc	MM- Aze	MeAc

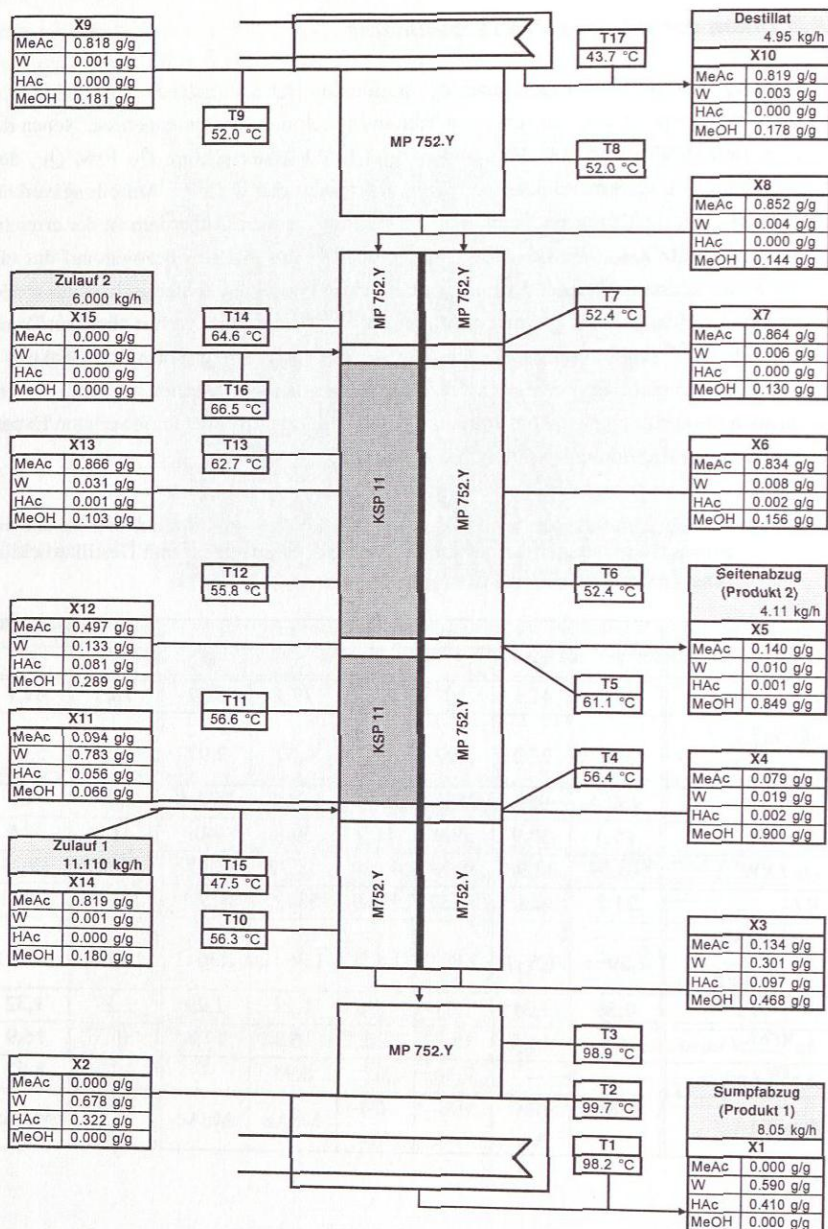


Abbildung 100: Mengenbilanz, Konzentrations- und Temperaturprofile beim Experiment 1.

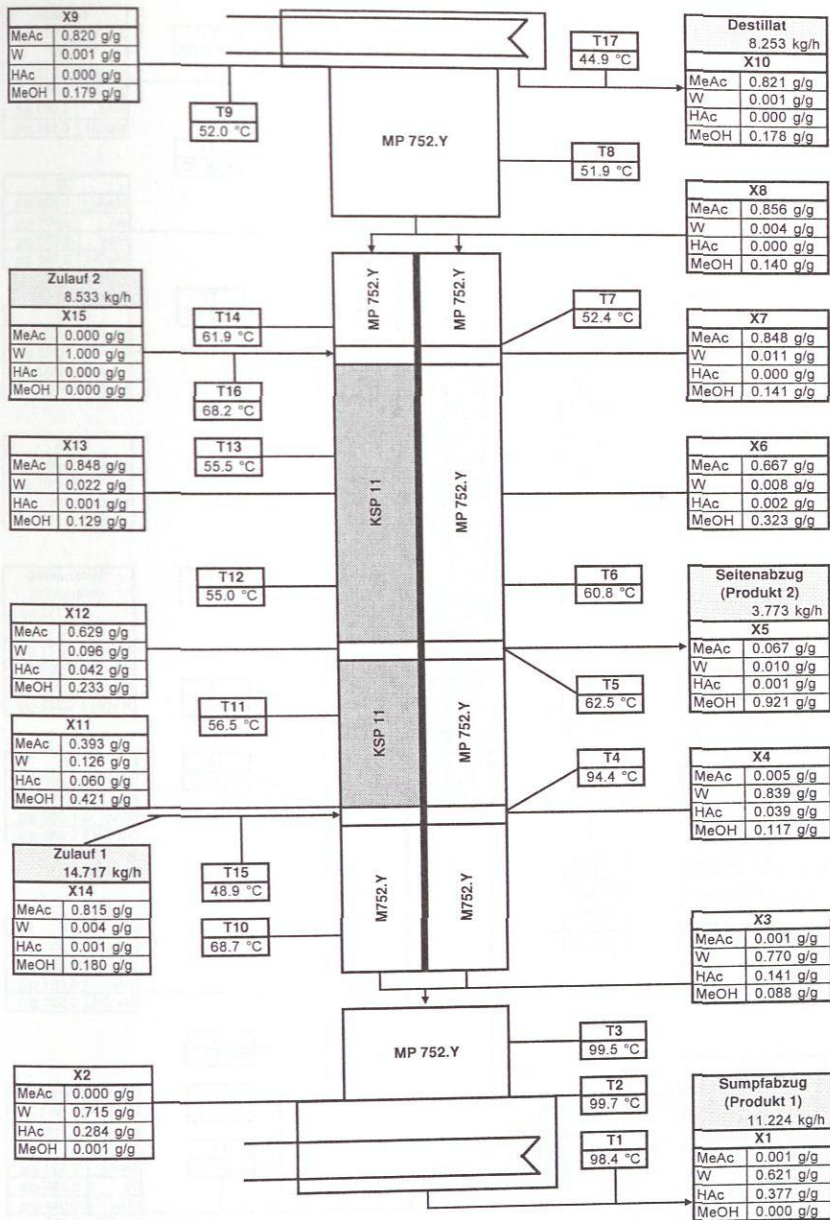


Abbildung 101: Mengenbilanz, Konzentrations- und Temperaturprofile beim Experiment 2.

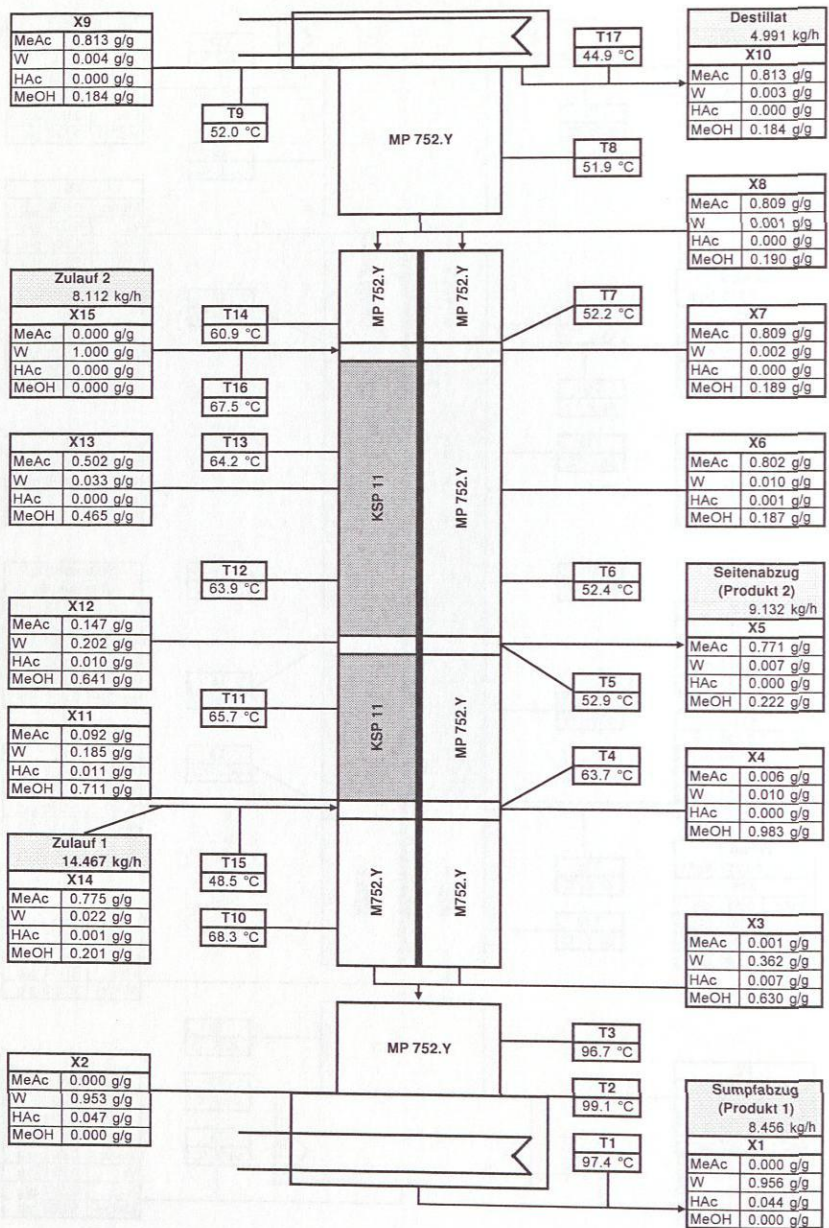


Abbildung 102: Mengenbilanz, Konzentrations- und Temperaturprofile beim Experiment 3.

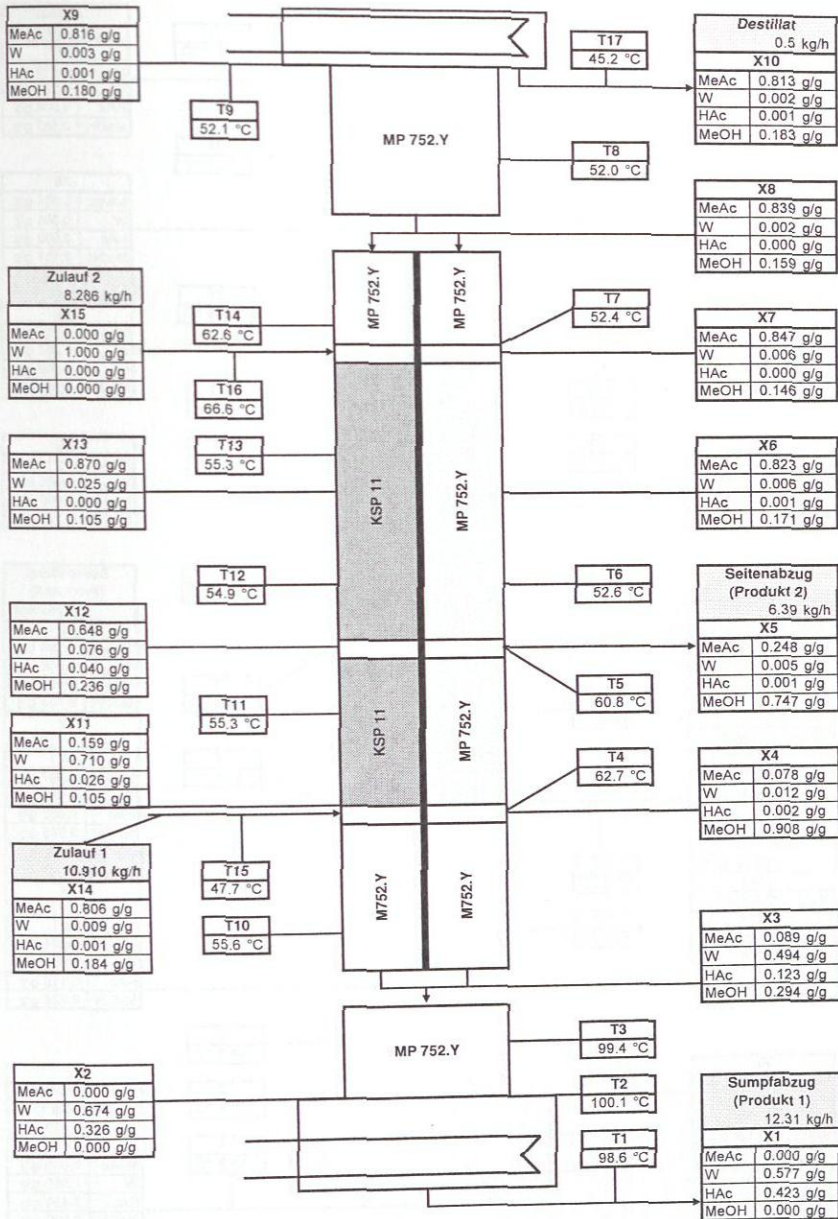


Abbildung 103: Mengenbilanz, Konzentrations- und Temperaturprofile beim Experiment 4.

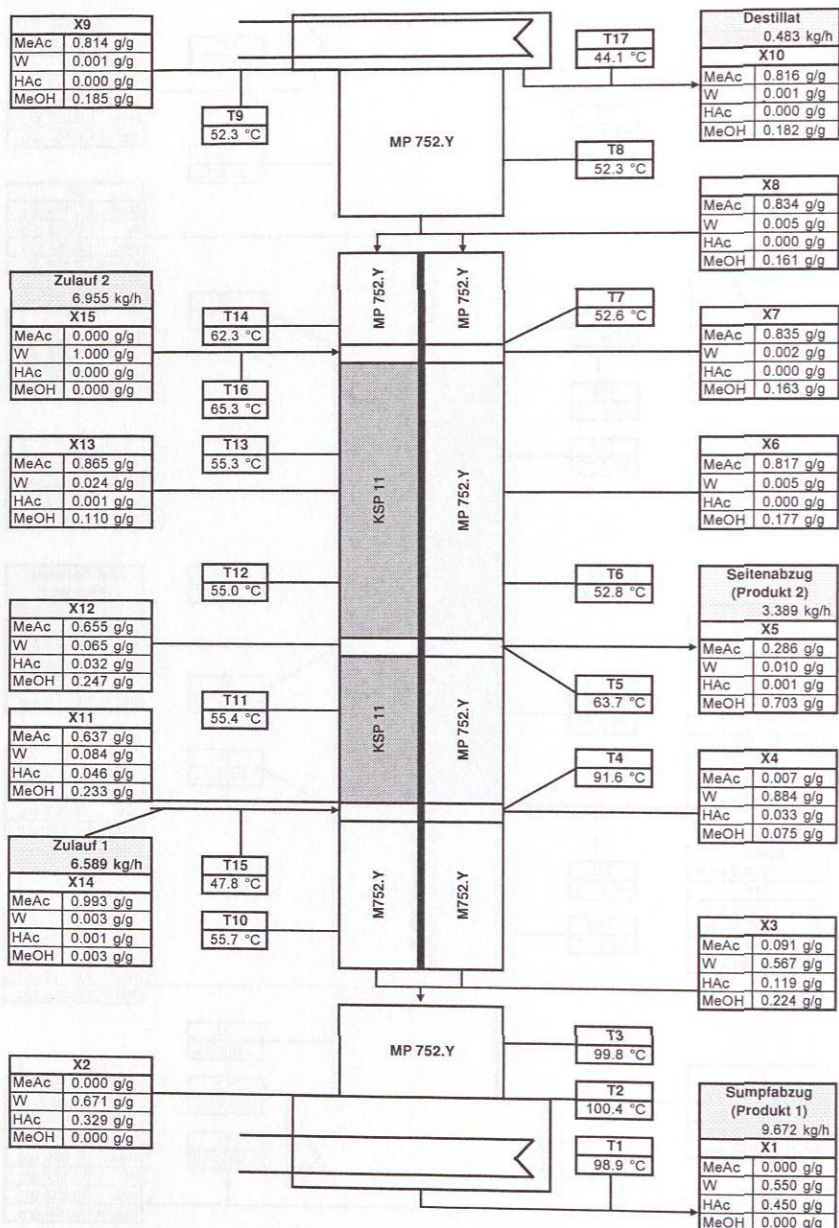


Abbildung 104: Mengenbilanz, Konzentrations- und Temperaturprofile beim Experiment 5.

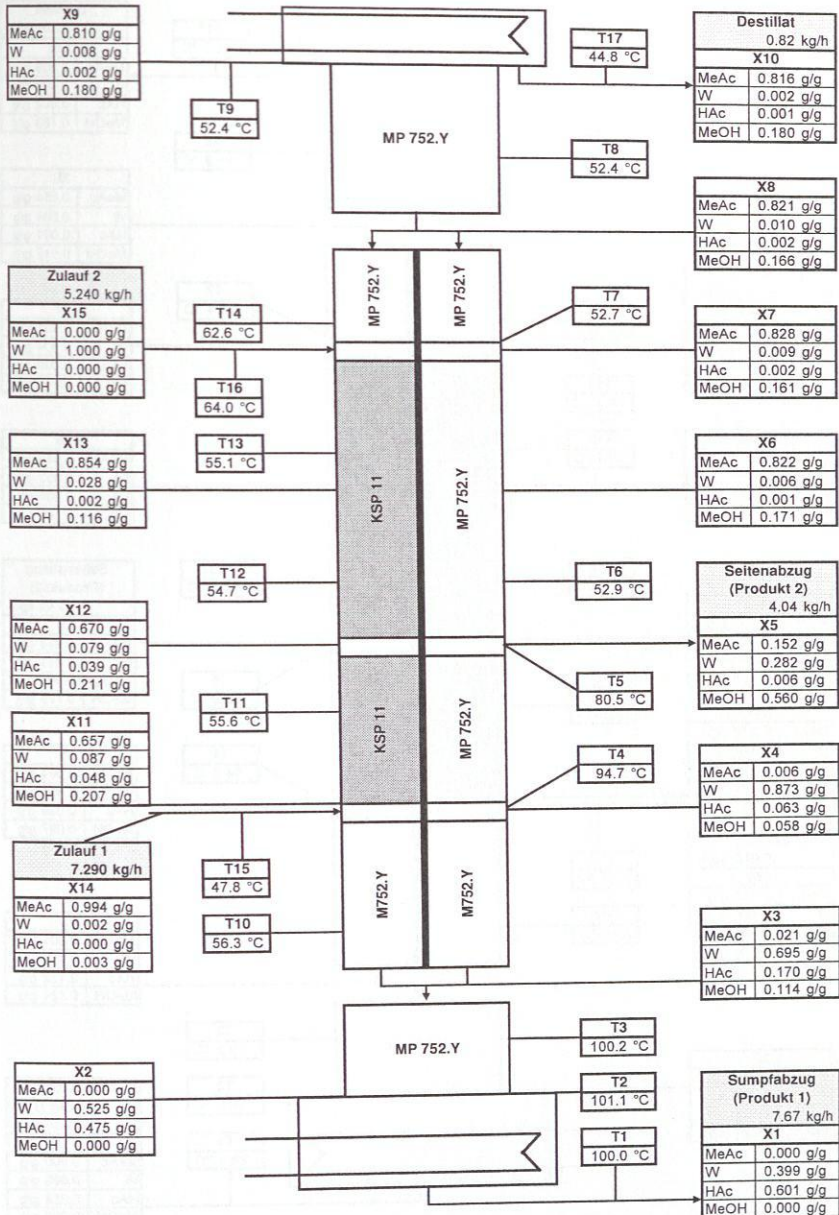


Abbildung 105: Mengenbilanz, Konzentrations- und Temperaturprofile beim Experiment 6.

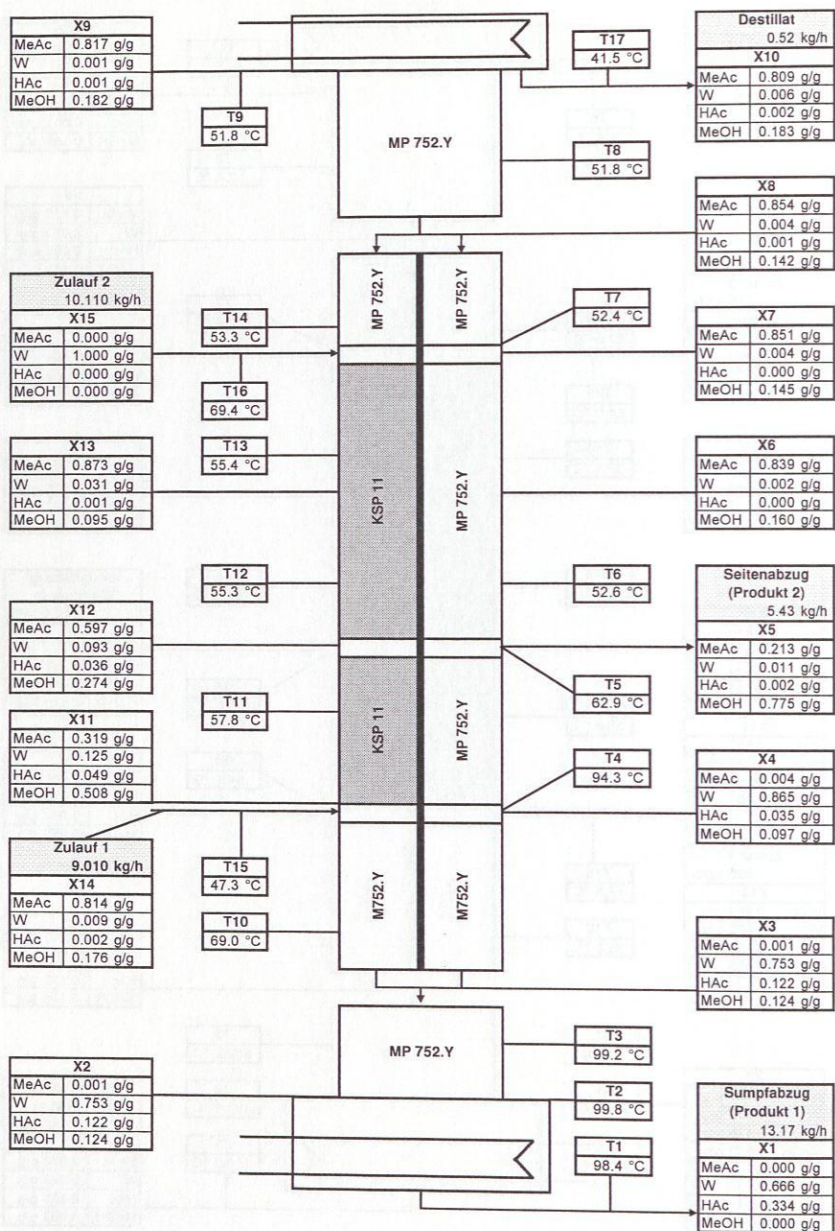


Abbildung 106: Mengenbilanz, Konzentrations- und Temperaturprofile beim Experiment 7.

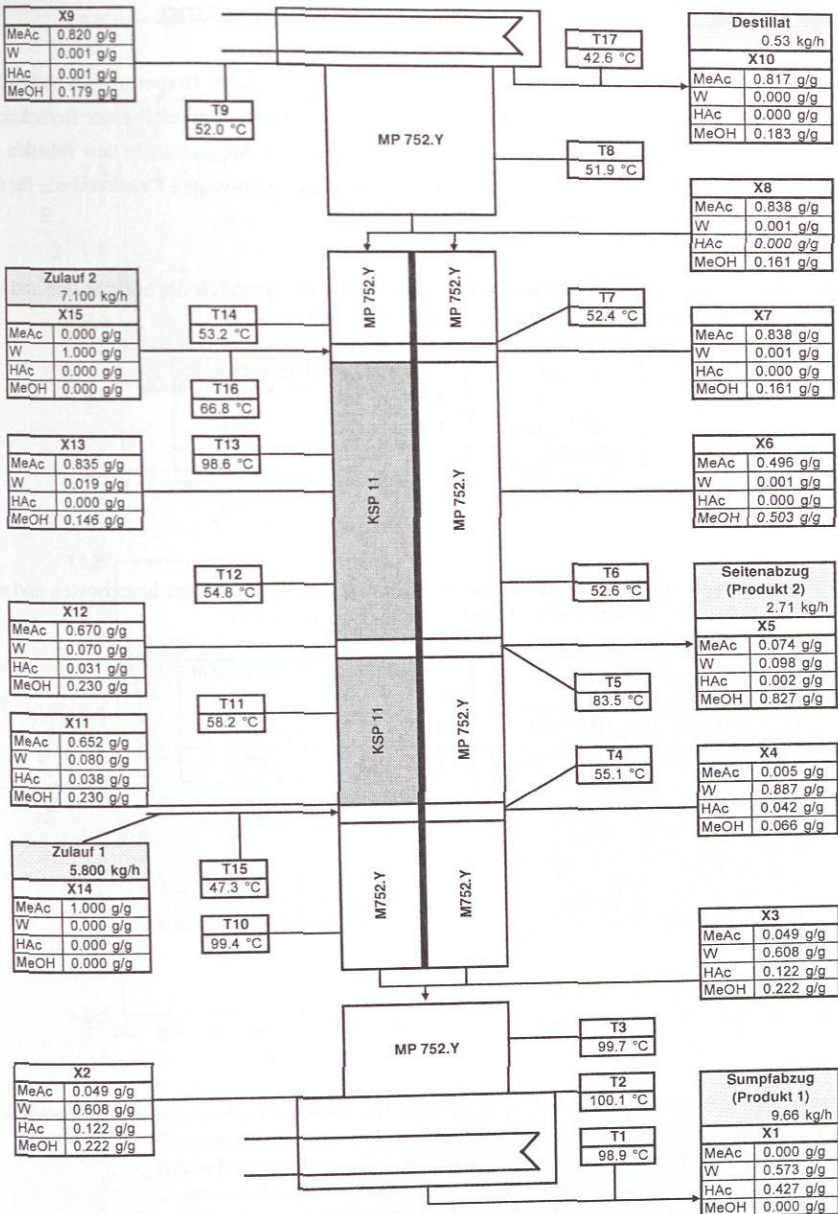


Abbildung 107: Mengenbilanz, Konzentrations- und Temperaturprofile beim Experiment 8.

D.5 Simulation und experimentelle Validierung

In den Abbildungen 108 und 109 ist für weitere zwei Experimente (Experiment 5 und 6) der Vergleich zwischen der Simulation mit dem Gleichgewichtsstufenmodell unter Berücksichtigung der Reaktionskinetik und den experimentellen Daten dargestellt. In den Tabellen 64 und 64 ist der Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten Druckverluste für die Experimente 5 und 6 dargestellt.

Tabelle 64: Reaktive Trennwandkolonne im Pilotmaßstab: Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten Druckverluste (Experiment 5).

	Simulation		Experiment
	KSP	MP	
$\Delta p^{\text{TW}}/\text{mbar}$	7,25	10,91	8,93
$\Delta p^{\text{RTWK}}/\text{mbar}$	11,61	15,27	16,9

Tabelle 65: Reaktive Trennwandkolonne im Pilotmaßstab: Vergleich der berechneten und experimentell ermittelten Druckverluste (Experiment 6).

	Simulation		Experiment
	KSP	MP	
$\Delta p^{\text{TW}}/\text{mbar}$	14,22	10,91	–
$\Delta p^{\text{RTWK}}/\text{mbar}$	18,58	15,27	17,8

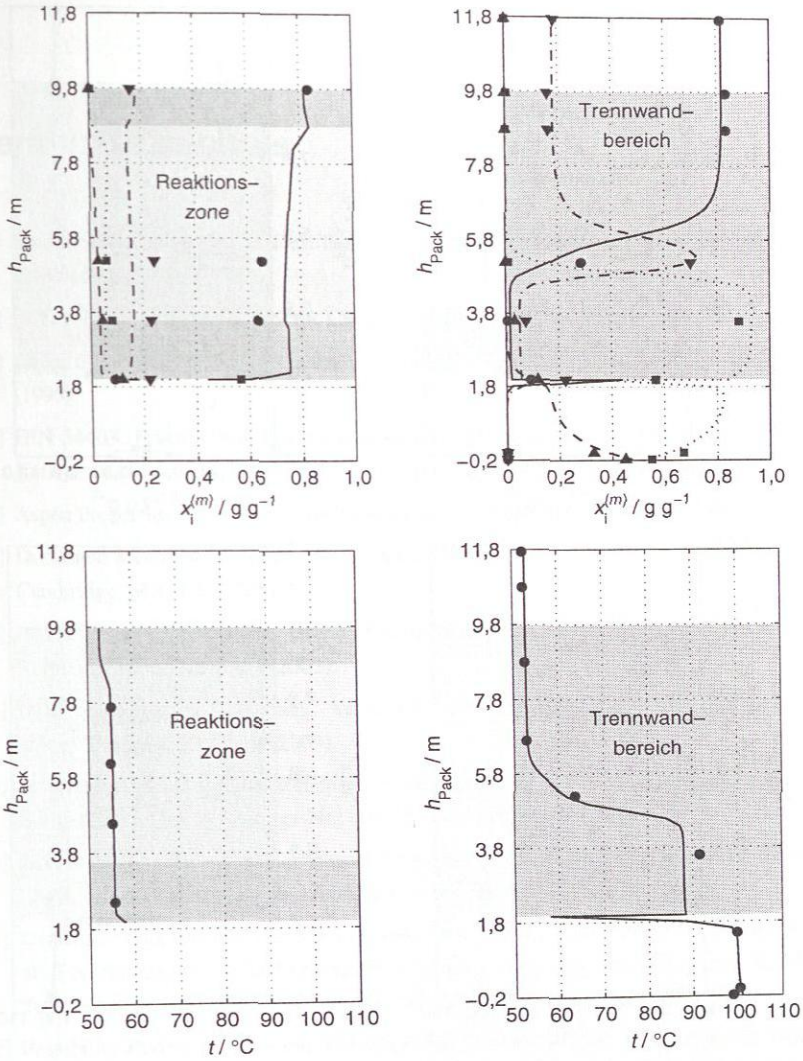


Abbildung 108: Konzentrationsprofil der Flüssigphase und Temperaturprofil der reaktiven Trennwandkolonne im Pilotmaßstab (links: reaktive Trennwandseite, rechts: Bereich oberhalb, rechts und unterhalb der Trennwand; dunkelgrau unterlegt: Trennwandbereich, hellgrau unterlegt: Reaktionszone): Vergleich zwischen experimentellen Daten (● MeAc und t , ■ W, ▲ HAC, ▼ MeOH, Experiment 5) und Simulation (— MeAc und t , --- W, --- HAC, --- MeOH).

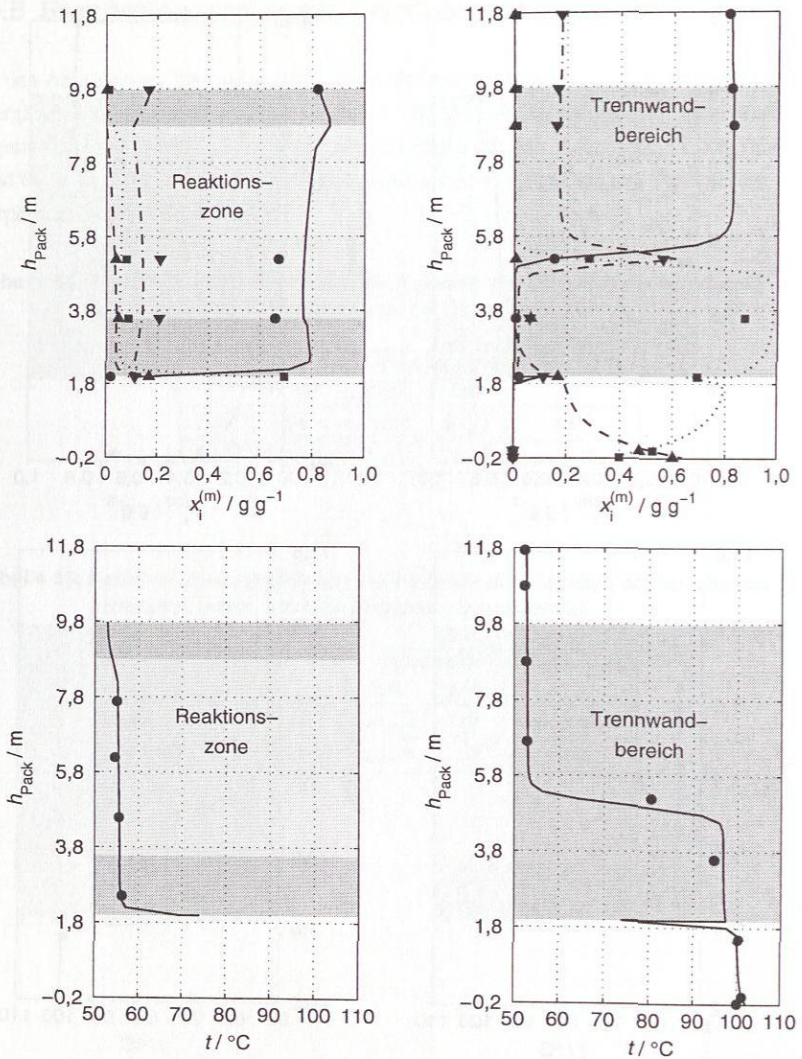


Abbildung 109: Konzentrationsprofil der Flüssigphase und Temperaturprofil der reaktiven Trennwandkolonne im Pilotmaßstab (links: reaktive Trennwandseite, rechts: Bereich oberhalb, rechts und unterhalb der Trennwand; dunkelgrau unterlegt: Trennwandbereich, hellgrau unterlegt: Reaktionszone): Vergleich zwischen experimentellen Daten (● MeAc und t , ■ W, ▲ HAC, ▼ MeOH, Experiment 6) und Simulation (— MeAc und t , ... W, --- HAC, --- MeOH).

Literaturverzeichnis

- [1] Strukturierte Packungen für Destillation, Absorption und Reaktivdestillation. SULZER Chemtech Ltd.
- [2] SULPAK, Version 3.0. SULZER Chemtech Ltd.
- [3] Chem Station Konzepte. Handbuch, Hewlett Packard GmbH, D-76337 Waldbronn (1999).
- [4] DIN 54403: Prüfung von Ionenaustauschern; Bestimmung der totalen Kapazität von Kationenaustauschern (2000).
- [5] Aspen Properties 11.1. Aspen Technology Inc. , Cambridge, MA, USA (2001).
- [6] Dortmund Modified UNIFAC-Model, Aspen Properties 11.1. Aspen Technology Inc. , Cambridge, MA, USA (2001).
- [7] Amberlyst 48. Industrial Grade Strongly Acidic Acid. Product Data Sheet. Rohm and Haas Company (2002).
- [8] DDB - Dortmunder Datenbank. Version 1.3, DDBST Software and Separation Technology GmbH, Oldenburg (2003).
- [9] Integrating Separation and Reaction Technologies (INSERT). Forschungsprojekt der Europäischen Union, Vertrags-Nr.: NMP2-CT-2003-505862 (2004).
- [10] DIPPR Projekt 801. Thermophysical Properties Laboratory, Department of Chemical Engineering, Brigham Young University, Provo, Utah (2005).
- [11] Database of parameters for test systems, final version. Deliverable 15 (confidential), Forschungsprojekt der Europäischen Union: „Integrating Separation and Reaction Technologies (INSERT)“, Vertrags-Nr.: NMP2-CT-2003-505862 (2006).
- [12] Feasibility studies for Reactive Dividing Wall Column (RDWC). Deliverable 5 (confidential), Forschungsprojekt der Europäischen Union: „Integrating Separation and Reaction Technologies (INSERT)“, Vertrags-Nr.: NMP2-CT-2003-505862 (2006).
- [13] D. ABRAMS, J. PRAUSNITZ: Statistical Thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE J.* **21** (1975) 116.
- [14] J. ARGYRIS, G. FAUST, M. HAASE: *Die Erforschung des Chaos*. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden (1994).

- [15] M. BAERNS, H. HOFMANN, A. RENKEN: Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 1. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 3. Auflage (1999).
- [16] C. BARBER, D. DOBKIN, H. HUHDANPAA: The Quickhull algorithm for convex hulls. *ACM Transactions on Mathematical Software* **22** (1996) 469–483.
- [17] D. BARBOSA, M. F. DOHERTY: The influence of equilibrium chemical-reactions on vapor liquid-phase diagrams. *Chem. Eng. Sci.* **43** (1988) 529–540.
- [18] D. BARBOSA, M. F. DOHERTY: The simple distillation of homogeneous reactive mixtures. *Chem. Eng. Sci.* **43** (1988) 541–550.
- [19] J. BAUSA, R. VON WATZDORF, W. MARQUARDT: Shortcut methods for nonideal multicomponent distillation: 1. simple columns. *AIChE J.* **44** (1998) 2181–2198.
- [20] N. BEKIARIS, G. A. MESKI, M. MORARI: Multiple Steady States in Heterogeneous Azeotropic Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 207–227.
- [21] N. BEKIARIS, G. A. MESKI, C. M. RADU, M. MORARI: Multiple steady states in homogeneous azeotropic distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **32** (1993) 2023–2038.
- [22] N. BEKIARIS, M. MORARI: Multiple steady states in distillation: ∞/∞ predictions, extensions, and implications for design, synthesis, and simulation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 4264–4280.
- [23] M. BELLOWS, A. LUCIA: The geometry of separation boundaries: four-component mixtures. *AIChE J.* **53** (2007) 1770–1778.
- [24] S. BLAGOV, B. BESSLING, H. SCHOENMAKERS, H. HASSE: Feasibility and multiplicity in reaction-distillation processes for systems with competing irreversible reactions. *Chem. Eng. Sci.* **55** (2000) 5421–5436.
- [25] S. BLAGOV, H. HASSE: Topological analysis of vapor-liquid equilibrium diagrams for distillation process design. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 896–908.
- [26] E. BLASS: Entwicklung verfahrenstechnischer Prozesse. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2. Auflage (1997).
- [27] U. BLOCK, B. HEGNER: Verfahrensvarianten eines Veresterungsverfahrens. *Verfahrenstechnik* **11** (1977) 157–160.
- [28] J. BONET, R. THERY, X.-M. MEYER, M. MEYER, J.-M. RENEAUME, M.-I. GALAN, J. COSTA: Infinite/infinite analysis as a tool for an early oriented synthesis of a reactive pressure swing distillation. *Comput. Chem. Eng.* **31** (2007) 487–495.
- [29] S. BRÜGGEMANN: Rapid screening of conceptual design alternatives for distillation processes. Dissertation, RWTH Aachen (2005).

- [30] G. DANIEL, M. JOBSON: Conceptual design of equilibrium reactor-reactive distillation flowsheets. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46** (2007) 559–570.
- [31] M. F. DOHERTY, G. A. CALDAROLA: Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations. 3. The sequencing of columns for azeotropic and extractive distillations. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **24** (1985) 474–485.
- [32] M. F. DOHERTY, M. F. MALONE: *Conceptual Design of Distillation Systems*. McGraw-Hill, New York, USA, 1. Auflage (2001).
- [33] M. F. DOHERTY, J. D. PERKINS: On the dynamics of distillation processes I: Simple distillation of multicomponent non-reacting, homogeneous liquid-mixtures. *Chem. Eng. Sci.* **33** (1978) 281–301.
- [34] M. F. DOHERTY, J. D. PERKINS: On the dynamics of distillation processes III: The topological structure of ternary residue curve maps. *Chem. Eng. Sci.* **34** (1979) 1401–1414.
- [35] K. ESBJERG, D. ANDERSEN, TORBEN RAVN MÜLLER, W. MARQUARDT, S. B. JØRGENSEN: Multiple steady states in heterogeneous azeotropic distillation sequences. *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 4434–4452.
- [36] G. FENG, L. T. FAN, F. FRIEDLER, P. A. SEIB: Identifying operating units for the design and synthesis of azeotropic-distillation systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 175–184.
- [37] G. FENG, L. T. FAN, P. A. SEIB, B. BERTOK, L. KALOTAI, F. FRIEDLER: Graph-Theoretic method for the algorithmic synthesis of azeotropic-distillation systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003) 3602–3611.
- [38] X. FU: Modellierung der Destillationsgrenzen komplexer quaternärer Systeme. Studienarbeit, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart (2008).
- [39] Y. FUCHIGAMI: Hydrolysis of methyl acetate in distillation column packed with reactive packing of ion exchange resin. *J. Chem. Eng. Jpn.* **23** (1990) 354–359.
- [40] E. GEISLER: Persönliche Mitteilung (2005).
- [41] J. GMEHLING, A. BREHM: Grundoperationen, Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 2. Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York (1996).
- [42] J. GMEHLING, B. KOLBE: *Thermodynamik*. VCH Verlag, Weinheim, 2. Auflage (1992).
- [43] J. GMEHLING, U. ONKEN: DECHEMA Chemistry Data Series – Vapor-liquid equilibrium data collection, Band I.1. DECHEMA, Frankfurt/Main (1977).
- [44] W. GOTTWALD: *GC für Anwender*, Band 1. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 1. Auflage (1995).

- [45] S. GROB: Experimentelle Untersuchung und Modellierung von Reaktion und Phasengleichgewicht am Beispiel des Stoffsystems n-Butanol-Essigsäure-n-Butylacetat-Wasser. Dissertation, Universität Stuttgart (2004).
- [46] C. GROSSMANN, E. Y. KENIG: Trennwandkolonnen: Entwicklungsstand und Perspektiven. *CITplus* **5** (2007) 38–41.
- [47] T. GRÜTZNER: Entwicklung eines destillationbasierten Verfahrens zur Herstellung von Trioxan. Dissertation, Universität Stuttgart (2007).
- [48] T. GRÜTZNER, H. HASSE, N. LANG, M. SIEGERT, E. STRÖFER: Development of a new industrial process for trioxane production. *Chem. Eng. Sci.* **62** (2007) 5613–5620.
- [49] C. GÄRTNER: Thermodynamische Modellierung flüssiger Mehrphasengleichgewichte für den konzeptionellen Verfahrensentwurf. Studienarbeit, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart (2007).
- [50] A. GÓRAK, A. HOFFMANN, P. KREIS: Prozessintensivierung: Reaktive und membranunterstützte Rektifikation. *Chem. Ing. Tech.* **79** (2007) 1581–1600.
- [51] L. GÖTZE: Makrokinetik der heterogen katalysierten Veresterung von Methanol und Essigsäure sowie der Hydrolyse von Methylacetat in strukturierten Packungselementen. Dissertation, Universität Oldenburg (1998).
- [52] T. E. GÜTTINGER: Multiple steady states in Azeotropic and Reactive Distillation. Dissertation, ETH Zurich (1998).
- [53] T. E. GÜTTINGER, C. DORN, M. MORARI: Experimental study of multiple steady states in homogeneous azeotropic distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 794–802.
- [54] T. E. GÜTTINGER, M. MORARI: Multiple steady states in homogeneous separation sequences. *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 4597–4611.
- [55] T. E. GÜTTINGER, M. MORARI: Predicting multiple steady states in equilibrium reactive distillation. 1. Analysis of nonhybrid systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 1633–1648.
- [56] T. E. GÜTTINGER, M. MORARI: Predicting multiple steady states in equilibrium reactive distillation. 2. Analysis of hybrid systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 1649–1665.
- [57] R. HAASE: Thermodynamik der Mischphasen. Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1956).
- [58] H. HARTIG, H. REGNER: Verfahrenstechnische Auslegung einer Veresterungskolonne. *Chem. Ing. Tech.* **18** (1971) 1001–1048.
- [59] A. HOFFMANN: Scale-up von Reaktivrektifikationskolonnen mit katalytischen Packungen. Dissertation, Universität Dortmund (2004).

- [60] S. HORSTMANN, T. PÖPKEN, J. GMEHLING: Phase equilibria and excess properties for binary systems in reactive distillation processes; Part I. Methyl acetate synthesis. *Fluid Phase Equilib.* **180** (2001) 221–234.
- [61] V. JULKA, M. F. DOHERTY: Geometric behavior and minimum flows for nonideal multicomponent distillation. *Chem. Eng. Sci.* **45** (1990) 1801–1822.
- [62] V. JULKA, M. F. DOHERTY: Geometric nonlinear-analysis of multicomponent nonideal distillation - A simple computer-aided-design procedure. *Chem. Eng. Sci.* **48** (1993) 1367–1391.
- [63] G. KAIBEL: Verfahren zur Durchführung von chemischen Reaktionen und gleichzeitiger Zerlegung eines Produktgemisches in mehrere Fraktionen mittels einer Destillationskolonne. Europäisches Patent EP 0 123 288 A2 (1984).
- [64] G. KAIBEL, C. MILLER, T. HOLTSMANN, H. SCHOENMAKERS: Reaktivdestillation. *Chem. Ing. Tech.* **77** (2005) 1749–1758.
- [65] G. KAIBEL, C. MILLER, M. STROEZEL, R. VON WATZDORF, H. JANSEN: Industrielles Einsatz von Trennwandkolonnen und thermisch gekoppelten Destillationskolonnen. *Chem. Ing. Tech.* **76** (2004) 258–263.
- [66] V. N. KIVA, E. K. HILMEN, S. SKOGESTAD: Review: Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey. *Chem. Eng. Sci.* **58** (2003) 1903–1953.
- [67] S. KOSSACK, A. REFINIUS, S. BRÜGGEMANN, W. MARQUARDT: Konzeptioneller Entwurf von Reaktions-Destillations-Prozessen mit Näherungsverfahren. *Chem. Ing. Tech.* **79** (2007) 1601–1612.
- [68] L. LAROCHE, N. BEKIARIS, H. W. ANDERSEN, M. MORARI: Homogeneous azeotropic distillation: Separability and flowsheet synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **31** (1992) 2190–2209.
- [69] S. G. LEVY, D. B. VANDONGEN, M. F. DOHERTY: Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations. 2. Minimum reflux calculations for nonideal and azeotropic columns. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **24** (1985) 463–474.
- [70] X. LI, A. KRASLAWSKI: Conceptual process synthesis: past and current trends. *Chem. Eng. Process.* **43** (2004) 589–600.
- [71] Y.-D. LIN, J.-H. CHEN, J.-K. CHENG, H. HSIAO-PING, Y. CHENG-CHING: Process alternatives for methyl acetate conversion using reactive distillation. 1. Hydrolysis. *Chem. Eng. Sci.* **63** (2008) 1668–1682.
- [72] M. F. MALONE, M. F. DOHERTY: Reactive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 3953–3957.
- [73] A. MERSMANN, M. KIND, J. STICHLMAIR: Thermische Verfahrenstechnik. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2. Auflage (2005).

- [74] M. MICHELSEN: The isothermal flash problem. Part I. Stability. *Fluid Phase Equilibria* **9** (1982) 1–19.
- [75] M. MINOTTI, M. F. DOHERTY, M. F. MALONE: A geometric method for the design of liquid extractors. *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 2672–2681.
- [76] P. MORITZ: Scale-up der Reaktivdestillation mit Sulzer Katapak-S. Dissertation, Universität Stuttgart (2001).
- [77] P. MORITZ, S. BLAGOV, H. HASSE: Hetrogen Katalysierte Reaktivdestillation: Design und Scale-up am Beispiel von Methylacetat. *Chem. Ing. Tech.* **74** (2002) 1207–1218.
- [78] I. MUELLER, E. Y. KENIG: Reactive distillation in a dividing wall column: rate-based modeling and simulation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46** (2007) 3709–3719.
- [79] D. MÜLLER: Modellierung und Analyse der Heteroazeotrop-Rektifikation im Wechselspiel zwischen Simulation und Experiment. Dissertation, RWTH Aachen (1998).
- [80] D. MÜLLER, W. MARQUARDT: Experimental verification of multiple steady states in heterogeneous azeotropic distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 5410–5418.
- [81] S. L. NAZANSKII, A. V. SOLOKHIN, S. A. BLAGOV, V. S. TIMOFEEV: Steady states of the reactor–distillation column system for an $A + B \leftrightarrow C$ reaction. *Theor. Found. Chem. Eng.* **35** (2001) 479–485.
- [82] C. NOERES, K. DADHE, R. GESTHUISEN, S. ENGELL, A. GÓRAK: Model-based design, control and optimisation of catalytic distillation processes. *Chem. Eng. Process.* **43** (2004) 421–434.
- [83] C. NOERES, E. KENIG, A. GÓRAK: Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation. *Chem. Eng. Process.* **42** (2003) 157–178.
- [84] M. OTTENBACHER: Heteroazeotropdestillation als Verfahren zur Trennung thermisch empfindlicher Substanzen. Dissertation, Universität Stuttgart (2007).
- [85] S. PARADA: Nebenreaktionen bei der heterogen katalysierten Reaktivdestillation am Beispiel der Herstellung von Butylacetat. Dissertation, Universität Stuttgart (eingereicht) (2008).
- [86] J. PENG, S. LEXTRAIT, T. F. EDGAR, R. B. ELDRIDGE: A comparison of steady-state equilibrium and rate-based models for packed reactive distillation columns. *Ind. Eng. Chem. Res.* **41** (2002) 2735 – 2744.
- [87] U. PETERS, F. NIERLICH, E. SCHULTE-KÖRNE, M. SAKUTH, R. DEEB, M. LAUGIER, M. SUOMINEN, KAVANAUGH: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry – Methyl Tert-Butyl Ether. Electronic Release. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 7. Auflage (2007).

- [88] F. PETLYUK, V. PLATONOV, D. SLAVINSKII: Thermodynamically optimal method for separating multicomponent mixtures. *Int. Chem. Eng.* **5** (1965) 555–561.
- [89] F. B. PETLYUK: Simple methods for predicting deasible sharp separations of azeotropic mixtures. *Theor. Found. Chem. Eng.* **32** (1998) 245–253.
- [90] F. B. PETLYUK, V. S. AVET'YAN: Investigation of the rectification of three-component mixtures with infinite reflux. *Theor. Found. Chem. Eng.* **5** (1971) 499–507.
- [91] A. PFENNIG: Thermodynamik der Gemische. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2004).
- [92] H. N. PHAM, M. F. DOHERTY: Design and synthesis of heterogeneous azeotropic distillations - II. Residue curve maps. *Chem. Eng. Sci.* **45** (1990) 1837–1843.
- [93] H. N. PHAM, M. F. DOHERTY: Design and synthesis of heterogeneous azeotropic distillations - III. Column sequences. *Chem. Eng. Sci.* **45** (1990) 1845–1854.
- [94] I. PRIGOGINE, R. DEFAY: Chemische Thermodynamik. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffgüterindustrie Leipzig (1962).
- [95] P. PÖLLMANN, B. M. H., E. BLASS: Investigation of vapor-liquid equilibrium of non-ideal multicomponent systems. *Gas. Sep. Purif.* **10** (1996) 225–241.
- [96] T. PÖPKEN: Reaktive Rektifikation unter besonderer Berücksichtigung der Reaktionskinetik am Beispiel von Veresterungsreaktionen. Dissertation, Universität Oldenburg (2000).
- [97] T. PÖPKEN, J. GMEHLING: Simple method for determining the location of distillation region boundaries in quaternary systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** (2004) 777–783.
- [98] T. PÖPKEN, L. GÖTZE, J. GMEHLING: Reaction kinetics and chemical equilibrium of homogeneously and heterogeneously catalyzed acetic acid esterification with methanol and methyl acetate hydrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 2601–2611.
- [99] T. PÖPKEN, S. STEINIGEWEG, J. GMEHLING: Synthesis and hydrolysis of methyl acetate by reactive distillation using structured catalytic packings: Experiments and simulation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001) 1566–1574.
- [100] H. RENON, J. M. PRAUSNITZ: Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* **14** (1968) 135 – 144.
- [101] P. J. RYAN, M. F. DOHERTY: Design/optimization of ternary heterogeneous azeotropic distillation sequences. *AIChE J.* **35** (1989) 1592–1601.
- [102] S. SANDER, F. FLISCH, E. GEISSLER, H. SCHOENMAKERS, O. RYLL, H. HASSE: Methyl acetate hydrolysis in a reactive divided wall column. *Chem. Eng. Res. Des.* **85** (2007) 149–154.

- [103] S. SANDER, E. GEISLER: Pilot Plant Experiments for Test System 6 in Different Equipment. Deliverable 18 (confidential), Forschungsprojekt der Europäischen Union: „Integrating Separation and Reaction Technologies (INSERT)“, Vertrags-Nr.: NMP2-CT-2003-505862 (2006).
- [104] G. SCHEMBECKER, S. TLATLIK: Process synthesis for reactive separations. *Chem. Eng. Process.* **42** (2003) 179–189.
- [105] M. SCHMITT: Heterogen katalysierte Reaktivdestillation: Stoffdaten, experimente, Simulation und Scale-up am Beispiel der Synthese von Hexylacetat. Dissertation, Universität Stuttgart (2006).
- [106] M. SCHMITT, H. HASSE, K. ALTHAUS, H. SCHOENMAKERS, L. GÖTZE, P. MORITZ: Synthesis of n-hexyl acetate by reactive distillation. *Chem. Eng. Process.* **43** (2004) 397–409.
- [107] B. SCHOLZ, H. BUTZERT, J. NEUMEISTER, F. NIERLICH: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry – Methyl Tert-Butyl Ether, *Electronic Release*, Band A16. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 6. Auflage (1998).
- [108] M. SCHWAAB, J. C. PINTO: Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant. *Chem. Eng. Sci.* **62** (2007) 2750–2764.
- [109] L. A. SERAFIMOV, T. V.S., B. M.I.: Rectification of multicomponent mixtures. II. Local and general characteristics of the trajectories of rectification processes at infinite reflux ratio. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae* **75** (1973) 193–211.
- [110] L. A. SERAFIMOV, V. T. ZHAROV, V. S. TIMOFEEV: Rectification of multicomponent mixtures. I. Topological analysis of liquid-vapour phase equilibrium diagrams. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae* **69** (1971) 383–396.
- [111] M. G. SNEESBY, M. O. TADÉ, R. DATTA, T. N. SMITH: ETBE Synthesis via Reactive Distillation. 1. Steady-State Simulation and Design Aspects. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 1855–1869.
- [112] A. SOFYAN, A. GHAJAR, K. GASEM: Multiphase equilibrium calculations using Gibbs minimization techniques. *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003) 3786–3801.
- [113] M. A. SOLOKHIN, A. V. SOLOKHIN, V. S. TIMOFEEV: Linearization of phase-separation diagrams as a way of intensifying process design. *Theor. Found. Chem. Eng.* **37** (2003) 41–44.
- [114] W. SONG, G. VVENIMADHAVAN, J. M. MANNING, M. F. MALONE, M. F. DOHERTY: Measurement of residue curve maps and heterogeneous kinetics in methyl acetate synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 1917–1928.

- [115] J. M. SØRENSEN, W. ARLT: Liquid-liquid equilibrium data collection: ternary systems. DECHEMA (Chemistry Data Series Vol.V, Part 2) (1980).
- [116] S. STEINGEWEG: Zur Entwicklung von Reaktivrektifikationsprozessen am Beispiel gleichgewichtslimitierter Reaktionen. Dissertation, Universität Oldenburg (2003).
- [117] S. STEINGEWEG, J. GMEHLING: n-Butyl acetate synthesis via reactive distillation: Thermodynamic aspects, reaction kinetics, pilot-plant experiments, and simulation studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* **41** (2002) 5483–5490.
- [118] S. STEINGEWEG, J. GMEHLING: Transesterification processes by combination of reactive distillation and pervaporation. *Chem. Eng. Process.* **43** (2004) 447–456.
- [119] K. STEPHAN, F. MAYINGER: Thermodynamik 2: Mehrstoffsysteme. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 14. Auflage (1999).
- [120] J. STICHLMAIR, T. FREY: Prozesse der Reaktivdestillation. *Chemie Ingenieur Technik* **70** (1998) 1507–1516.
- [121] J. G. STICHLMAIR, J. R. FAIR: Distillation: Principles and Practice. WILEY-VCH Verlag, New York, NY, USA, 1. Auflage (1998).
- [122] SUTJIAN: Synthesis and Optimisation of Ternary Homogenous Azeotropic Distillation Flowsheets. Dissertation, Universität Manchester, Institute of Science and Technology (2002).
- [123] R. TAYLOR, R. KRISHNA: Modelling reactive distillation. *Chem. Eng. Sci.* **55** (2000) 5183 – 5229.
- [124] J. TESTER, M. MODELL: Thermodynamics and Its Applications. Prentice Hall PTR, New Jersey, 3. Auflage (1997).
- [125] D. Y.-C. THONG, M. JOBSON: Multicomponent homogeneous azeotropic distillation 2. Column design. *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 4393–4416.
- [126] D. Y.-C. THONG, M. JOBSON: Multicomponent homogeneous azeotropic distillation 3. Column sequence synthesis. *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 4417–4432.
- [127] S. D. TISHAEVA, A. S. SHUVALOV, Y. A. PISARENKO, L. A. SERAFIMOV: Method for analyzing the structures of reactive distillation diagrams. *Theor. Found. Chem. Eng.* **39** (2005) 5–15.
- [128] N. TUFFILARO, T. ABBOTT, J. REILLY: An experimental Approach to Nonlinear Dynamics and Chaos. Addison-Wesley, New York (1992).
- [129] J. ULRICH: Operation and control of azeotropic distillation column sequences. Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology (ETH) Zurich (2002).
- [130] J. ULRICH, M. MORARI: Operation of homogeneous azeotropic distillation column sequences. *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003) 4512–4534.

- [131] S. UNG, M. F. DOHERTY: Vapor-liquid phase-equilibrium in systems with multiple chemical-reactions. *Chem. Eng. Sci.* **50** (1995) 23–48.
- [132] R. Y. URDANETA PÉREZ: Targeting and conceptual design of heteroazeotropic distillation processes. Dissertation, RWTH Aachen (2005).
- [133] D. B. VAN DONGEN, M. F. DOHERTY: Design and synthesis of homogeneous azeotropic distillations. 1. Problem formulation for a single column. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **24** (1985) 454–463.
- [134] M. VILA, F. CUNILL, J.-F. IZQUIERDO, J. TEJERO, M. IBORRA: Equilibrium constants for ethyl tert-butyl ether liquid-phase synthesis. *Chem. Eng. Commun.* **124** (1993) 223–232.
- [135] A. VOGELPOHL: Definition von Destillationslinien bei der Trennung von Mehrstoffgemischen. *Chem. Ing. Tech.* **65** (1993) 515–522.
- [136] K. P. C. VOLLHARDT: Organische Chemie. VCH Verlag, Weinheim, 1. Auflage (1988).
- [137] O. M. WAHNSCHAFFT, J.-P. L. RUDULIER, A. W. WESTERBERG: A problem decomposition approach for the synthesis of complex separation processes with recycles. *Ind. Eng. Chem. Res.* **32** (1993) 1121–1141.
- [138] S. M. WALAS: Phase Equilibria in Chemical Engineering. Butterworth-Heinemann, Newton, MA, USA, 1. Auflage (1985).
- [139] C. WALLERT: Konzeptioneller Entwurf und wirtschaftliche Bewertung hybrider Trennprozesse mit Näherungsverfahren. Dissertation, RWTH Aachen (2008).
- [140] S. K. WASYLKIEWICZ, L. N. SRIDHAR, M. F. DOHERTY, M. F. MALONE: Global stability analysis and calculation of liquid-liquid equilibrium in multicomponent mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 1395–1408.
- [141] A. W. WESTERBERG: A retrospective on design and process synthesis. *Comput. Chem. Eng.* **28** (2004) 447–458.
- [142] S. WIDAGDO, W. D. SEIDER: Azeotropic Distillation. *AIChE J.* **42** (1996) 96–130.
- [143] R. WRIGHT: Fractionation Apparatus. U.S. Patent 2,471,134 (1949).
- [144] S. ZECK: Einfluß von thermodynamischen Stoffdaten auf die Auslegung und den Betrieb von Destillationskolonnen. *Chemie Ingenieur Technik* **62** (1990) 707–717.
- [145] V. T. ZHAROV, L. A. SERAFIMOV: Physikalisch-chemische Grundlagen der Destillation und Rektifikation (auf russisch). Khimiya, Leningrad, Russland (1975).

Logos Verlag Berlin

ISBN 978-3-8325-2269-8