

Reaktive Rektifikation unter besonderer Berücksichtigung der Reaktionskinetik am Beispiel von Veresterungsreaktionen

Vom Fachbereich Chemie der



zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
angenommene

D i s s e r t a t i o n

von

Dipl.-Chem. Tim Pöpken

geb. am 28.3.1972
in Oldenburg (Oldb.)

Erstreferent: Prof. Dr. Jürgen Gmehling
Korreferent: Prof. Dr. Axel Brehm

Tag der Disputation: 19.12.2000

Berichte aus der Verfahrenstechnik

Tim Pöpken

**Reaktive Rektifikation unter
besonderer Berücksichtigung
der Reaktionskinetik am Beispiel
von Veresterungsreaktionen**

Shaker Verlag
Aachen 2001

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

Pöpken, Tim:

Reaktive Rektifikation unter besonderer Berücksichtigung
der Reaktionskinetik am Beispiel von Veresterungsreaktionen/

Tim Pöpken. Aachen: Shaker, 2001

(Berichte aus der Verfahrenstechnik)

Zugl.: Oldenburg, Univ., Diss., 2000

ISBN 3-8265-8638-7

Copyright Shaker Verlag 2001

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

Printed in Germany.

ISBN 3-8265-8638-7

ISSN 0945-1021

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

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

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

Für meine Eltern und Heike

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen April 1998 und Oktober 2000 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg. Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jürgen Gmehling für die interessante Themenstellung, die hervorragenden Arbeitsbedingungen und die stete Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. Axel Brehm danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates, viele hilfreiche Ratschläge und seine stete Diskussionsbereitschaft.

Den Diplom-Chemikern Sven Steinigeweg und Peter Kunze möchte ich für die Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten danken. Auch die technischen Mitarbeiter Bernd Werner und Reiner Böltz sollen dankend erwähnt werden. Ihre hilfreiche Hand hat maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Spezieller Dank gebührt den Herren Oliver Bäiler, Dr. Lars Götze und Dr. Peter Moritz von der Sulzer Chemtech AG für die fruchtbare Zusammenarbeit und die finanzielle Unterstützung im gemeinsamen Projekt.

Dem Fonds der Chemischen Industrie schließlich gilt mein aufrichtiger Dank für die unkomplizierte Gewährung eines Stipendiums.

Zu guter letzt möchte ich mich noch bei all denen bedanken, die als 'Guter Geist' diese Arbeit unterstützt haben. Dies sind die derzeitigen und ehemaligen Mitglieder der Arbeitsgruppe Technische Chemie I. Die angenehme Arbeitsatmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft werde ich vermissen. Außerdem sind dies meine lieben Eltern und nicht zuletzt Heike, die mich durch manche Höhen und Tiefen dieser Arbeit begleitet haben.

Inhaltsverzeichnis

VORWORT	I
INHALTSVERZEICHNIS	III
SYMBOL- UND ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	VII
1 EINLEITUNG.....	1
2 LITERATURÜBERSICHT	7
2.1 ANALYSE DER REAKTIVREKTIFIKATION.....	7
2.1.1 Vorteile gegenüber klassischen Verfahren	7
2.1.2 Einfluß der Reaktion auf die Stofftrennung.....	8
2.1.3 Klassifizierung von Reaktivrektifikationsprozessen	8
2.1.4 Untersuchung mehrfacher stationärer Zustände	8
2.2 PROZEßSYNTHESE	10
2.2.1 Ist die Prozeßführung als Reaktivrektifikation sinnvoll?	10
2.2.2 Prozeßsynthese unter Annahme chemischen Gleichgewichtes	11
2.2.3 Prozeßsynthese unter Berücksichtigung einer Reaktionskinetik.....	12
2.2.4 Weitere Methoden der Prozeßsynthese.....	13
2.2.5 Apparateauswahl	14
2.2.6 Gestaltung der reaktiven Zone	16
2.3 SIMULATION	18
2.3.1 Annahme chemischen Gleichgewichtes	19
2.3.2 Gleichgewichtsstufenmodelle	20
2.3.3 Stoffübergangsmodelle.....	21
2.3.4 Andere Modelle: Neuronale Netze.....	22
2.3.5 Vergleich und Bewertung der Modelle	22
2.4 EXPERIMENTELLE ARBEITEN	23
2.4.1 Synthese von Methylacetat	23
2.4.2 Hydrolyse von Methylacetat	24
2.4.3 Andere Veresterungen	25
2.4.4 Andere Systeme	25

2.5 ANWENDUNGEN.....	26
2.5.1 Erhöhung des Umsatzes: Betriebskosteneinsparung.....	26
2.5.2 Prozeßintensivierung: Investitionskosteneinsparung.....	27
2.5.3 Vermeidung von Folgereaktionen.....	28
2.5.4 Trennung von azeotropen Gemischen.....	28
3 BERECHNUNG UND ANWENDUNG VON RÜCKSTANDSKURVENKARTEN	31
3.1 THEORETISCHER HINTERGRUND.....	31
3.1.1 Rückstandskurven und Destillationslinien.....	31
3.1.2 Berücksichtigung der chemischen Reaktion.....	32
3.1.3 Azeotropie.....	37
3.1.4 Topologie des Systems.....	41
3.2 ANWENDUNGEN VON RÜCKSTANDSKURVENKARTEN	45
3.3 EIN PROGRAMM ZUR BERECHNUNG VON RÜCKSTANDSKURVEN UND DESTILLATIONSGRENZEN	45
3.3.1 Spezifikation der Berechnung.....	46
3.3.2 Berechnung von Azeotropen und Topologie.....	47
3.3.3 Berechnung von Rückstandskurven und Destillationslinien.....	50
3.3.4 Berechnung von Destillationsgrenzen.....	51
3.4 RÜCKSTANDSKURVEN DER EXPERIMENTELL UNTERSUCHTEN SYSTEME.....	56
4 DIE CHEMISCHE REAKTION	58
4.1 HERSTELLUNG UND VERWENDUNG VON ESTERN	58
4.1.1 Kondensation von Alkohol und Säure.....	58
4.1.2 Addition einer Säure an ein Alken.....	59
4.1.3 Umesterung.....	60
4.1.4 Säurechlorid + Alkohol.....	60
4.1.5 Spezielle Verfahren.....	61
4.2 KINETIK DER SYNTHESE UND HYDROLYSE VON METHYLACETAT	62
4.2.1 Literaturübersicht	62
4.2.2 Untersuchungen zur Lage des chemischen Gleichgewichtes	63
4.2.3 Kinetik der homogen durch Essigsäure katalysierten Reaktion	66
4.2.4 Kinetik der heterogen durch Amberlyst 15 katalysierten Reaktion	69

4.2.5	<i>Anpassung der Kinetik der heterogen katalysierten Reaktion</i>	76
4.2.6	<i>Fazit</i>	84
4.3	KINETIK DER SYNTHESE UND HYDROLYSE VON ISOPROPYLACETAT	84
4.3.1	<i>Bestimmung der Adsorptionskonstanten</i>	84
4.3.2	<i>Ermittlung der Reaktionskinetik</i>	86
4.4	VERGLEICH DER UNTERSUCHTEN REAKTIONEN.....	89
5	EXPERIMENTE UND SIMULATION ZUR REAKTIVREKTIFIKATION	91
5.1	VERESTERUNG UND HYDROLYSE VON METHYLACETAT MIT KATAPAK [®] -S.....	91
5.1.1	<i>Experimenteller Aufbau und Vorgehensweise</i>	91
5.1.2	<i>Simulation</i>	95
5.1.3	<i>Synthese von Methylacetat in einer Kolonne mit einer Zulaufstelle</i>	97
5.1.4	<i>Synthese von Methylacetat in einer Kolonne mit zwei Zulaufstellen</i>	99
5.1.5	<i>Hydrolyse von Methylacetat in einer Kolonne mit zwei Zulaufstellen</i>	105
5.1.6	<i>Parametrische Sensitivität</i>	108
5.1.7	<i>Fazit</i>	109
5.2	SYNTHESE VON ISOPROPYLACETAT MIT KATAPAK [®] -S	109
5.2.1	<i>Experimenteller Aufbau und Vorgehensweise</i>	110
5.2.2	<i>Simulation</i>	110
5.2.3	<i>Synthese von Isopropylacetat in einer Kolonne mit einer Zulaufstelle</i>	112
5.2.4	<i>Synthese von Isopropylacetat in einer Kolonne mit zwei Zulaufstellen</i>	115
5.2.5	<i>Fazit</i>	117
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	119
7	LITERATUR.....	121
8	ANHANG	137
8.1	ANALYTIK	137
8.1.1	<i>Gaschromatographie</i>	137
8.1.2	<i>Titration</i>	137
8.2	PARAMETERANPASSUNGEN	137

8.3	UNIQUAC-PARAMETER.....	138
8.3.1	<i>Methylacetatsystem</i>	139
8.3.2	<i>Isopropylacetatsystem</i>	139
8.3.3	<i>Bemerkung zur Verwendung dieser Parameter in Aspen Plus</i>	140
8.4	DATENBASIS UND PROGRAMM FÜR DIE ANPASSUNG DER KINETIKEN.....	141
8.4.1	<i>Quellgleichgewichtsdaten</i>	141
8.4.2	<i>Kinetik im Methylacetatsystem, ohne zugesetzten Katalysator</i>	142
8.4.3	<i>Kinetik im Methylacetatsystem, Amberlyst 15 als Katalysator</i>	143
8.4.4	<i>Isopropylacetatsystem, Amberlyst 15 als Katalysator</i>	144
8.4.5	<i>Programm zur Anpassung der Kinetiken</i>	145
8.5	EXPERIMENTELLE UND BERECHNETE PHASENGLEICHGEWICHTSDATEN	146
8.5.1	<i>Azeotrope im Methylacetatsystem</i>	146
8.5.2	<i>Azeotrope im Isopropylacetatsystem</i>	146
8.5.3	<i>Flüssig-Flüssig Phasengleichgewicht im Isopropylacetatsystem</i>	147
8.6	DATEN DER REAKTIVREKTIFIKATIONSVERSUCHE.....	147
8.6.1	<i>Methylacetatsynthese, rein reaktive Kolonne mit einer Zulaufstelle</i>	148
8.6.2	<i>Methylacetatsynthese, Kolonne mit zwei Zulaufstellen</i>	148
8.6.3	<i>Methylacetathydrolyse, Kolonne mit zwei Zulaufstellen</i>	150
8.6.4	<i>Isopropylacetatsynthese, rein reaktive Kolonne, endlicher Rücklauf</i>	151
8.6.5	<i>Isopropylacetatsynthese, rein reaktive Kolonne, unendlicher Rücklauf</i>	152
8.6.6	<i>Isopropylacetatsynthese, Kolonne mit zwei Zulaufstellen</i>	153
8.7	SIMULATIONEN MIT ASPEN PLUS	153
8.7.1	<i>FORTRAN-Blöcke für die Berücksichtigung der Kinetik</i>	154

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Symbole

a :	Spezifische Oberfläche [$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$]
a_i :	Aktivität der Komponente i [-]
B :	Sumpfstrom [$\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$]
\dot{D} :	Destillatstrom [$\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$]
D_a :	(erste) Damköhlerzahl [-]
$\dot{D} : \dot{F}$:	Verhältnis vom Destillatstrom zu der Summe der Zulaufströme [$\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$]
$E_{A,i}$:	Aktivierungsenergie [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]
\dot{F} :	Zulaufstrom [$\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$]
I :	Einheitsmatrix
$k_{r,\text{min}}$:	Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion bei der minimalen Siedetemperatur [s^{-1}]
k_i :	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}$], [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$]
k_i^0 :	Frequenzfaktor [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}$], [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$]
K_a :	Thermodynamische Gleichgewichtskonstante [-]
K_d :	Dissoziationsgleichgewichtskonstante [-]
K_i :	Adsorptionskonstante der Komponente i [-]
K_c :	Chemische Gleichgewichtskonstante, auf Stoffmengenanteile bezogen [-]
K_p :	Produkt der Aktivitätskoeffizienten aller Komponenten potenziert mit den jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten [-]
L :	Stoffmenge der Flüssigkeit [mol]
m_{cat} :	Katalysator- bzw. Adsorbensmasse [g]
m^{L} :	Vor Beginn der Adsorption vorhandene Lösungsmittelmasse [g]
m^{S} :	Gesamte adsorbierte Masse [g]
m_i^{S} :	Adsorbierte Masse der Komponente i [g]
M_i :	Molmasse der Komponente i [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]
n :	Gesamtzahl der Datenpunkte bzw. Komponenten [-]
$n_{\text{DG,max}}$:	Maximale Anzahl der Destillationsgebiete [-]
n_i :	Stoffmenge der Komponente i [mol]
n_{IK} :	Anzahl instabiler Knoten [-]
n_{sing} :	Anzahl singulärer Punkte
n_{SK} :	Anzahl stabiler Knoten [-]
N :	Nachbarschaftsmatrix
N_j :	Anzahl der Knoten in Subsystemen mit j Komponenten [-]
P :	Druck [kPa], [mbar]
q :	Quellfaktor [-]
r :	Zahl der chemischen Reaktionen [-]
r :	Reaktionsgeschwindigkeit [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}$], [s^{-1}], [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$]
R :	Allgemeine Gaskonstante [$8.31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
R :	Erreichbarkeitsmatrix
S_j :	Anzahl der Sattelpunkte in Subsystemen mit j Komponenten [-]
t :	Zeit [s]
T :	Absolute Temperatur [K]
T^0 :	Referenztemperatur [298.15 K]
\dot{V} :	Dampfstrom [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$]
V_R :	Reaktionsvolumen [dm^3]
w_i :	Massenanteil der Komponente i [-]
w_i^0 :	Massenanteil der Komponente i in der Flüssigphase vor der Adsorption [-]
w_i^{L} :	Massenanteil der Komponente i in der Flüssigphase nach der Adsorption [-]
w_i^{S} :	Massenanteil der Komponente i in der Adsorbathase [-]

VIII

x_B :	Stoffmengenanteil im Sumpffprodukt [-]
x_D :	Stoffmengenanteil im Destillat [-]
x_i :	Stoffmengenanteil der Komponente i in der Flüssigphase [-]
x_i^S :	Stoffmengenanteil der Komponente i in der Adsorbatphase [-]
\mathbf{x}_j :	Vektor der Flüssigkeitszusammensetzung auf der Stufe j [-]
X :	Umsatz [-]
X_i :	Nach Gl. 3.5 transformierte Flüssigphasenzusammensetzung [-]
y_i :	Stoffmengenanteil der Komponente i in der Dampfphase [-]
y_i , experimentell:	Experimentelle Größe [verschiedene Einheiten]
y_i , berechnet:	Berechnete Größe [verschiedene Einheiten]
\mathbf{y}_j :	Vektor der Dampfzusammensetzung auf der Stufe j [-]
Y_i :	Nach Gl. 3.5 transformierte Dampfphasenzusammensetzung [-]
z_F :	Stoffmengenanteil im Zulauf [-]

Griechische Symbole

α_i :	(Zharov-) Transformierte Zusammensetzung [-]
α_{ij} :	Relative Flüchtigkeit bzw. Trennfaktor der Komponenten i und j [-]
A_{ij} :	Reaktiver Trennfaktor [-]
γ_i :	Aktivitätskoeffizient der Komponente i [-]
Δh_B^0 :	Standardbildungsenthalpie [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
Δh_R^0 :	Standardreaktionsenthalpie [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
Δg_B^0 :	Gibbssche Standardbildungsenthalpie [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
Δg_R^0 :	Gibbssche Standardreaktionsenthalpie [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]
Δu_{ij} :	UNIQUAC – Wechselwirkungsparameter [K]
η :	Bodenwirkungsgrad [-]
η_R :	Reaktionswirkungsgrad [-]
ν_i :	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i [-]
ν_T :	Summe aller stöchiometrischen Koeffizienten [-]
\mathbf{v} :	Vektor der stöchiometrischen Koeffizienten [-]
ϑ :	Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]
ξ :	normierte Integrationsvariable [-]

Abkürzungen

CSTR:	Kontinuierlich betriebener idealer Rührkessel (<i>continuous stirred tank reactor</i>)
ETBE:	Ethyl- <i>tert</i> -butylether
HETP:	Packungshöhe, die einer theoretischen Trennstufe entspricht (<i>height equivalent of a theoretical plate</i>) [m]
MTBE:	Methyl- <i>tert</i> -butylether
MINLP:	Mixed Integer Non-Linear Programming
NTSM:	Anzahl theoretischer Stufen je Meter Packung (<i>number of theoretical stages per meter</i>) [m^{-1}]
PVA:	Poly(vinylalkohol)
TAME:	<i>tert</i> -Amylmethylether