

Theoretische und experimentelle Untersuchung der reaktiven Rektifikation in Trennwandkolonnen (MBFSt 2909)

Dipl.-Ing. Christoph Ehlers, Prof. Dr.-Ing. Georg Fieg

Institut für Prozess- und Anlagentechnik, Technische Universität Hamburg-Harburg

Abstract

Reaktive Trennwandkolonnen sind höchst komplexe Rektifikationsapparate. In diesem Projekt wurde ein Modell entwickelt, welches das stationäre und dynamische Betriebsverhalten dieser Apparate abbildet. Für dieses Modell wurden die benötigten Eingabeparameter wie Phasengleichgewichte, Druckverluste der Einbauten und Reaktionskinetiken vermessen. Der experimentelle Betrieb einer reaktiven Trennwandkolonne im Technikumsmaßstab mit einem Beispielstoffsystem macht deutlich, dass der Apparat stabil betrieben werden kann. Es zeigt sich, dass weitere reaktionskinetische Untersuchungen die Qualität der Modellvorhersagen noch zusätzlich erhöhen können.

Einleitung

Reaktive Trennwandkolonnen (RTWK) sind höchst komplexe Rektifikationsapparate, deren Anwendungsziel darin besteht, im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren für eine Prozessintensivierung zu sorgen. Schematisch ergibt sich dieser Apparatyp aus der Kombination einer Reaktivrektifikationskolonne und einer Trennwandkolonne (Abbildung 1). Es werden somit zwei mittlerweile in der Industrie etablierte Apparate zu einer höheren Stufe der Prozessintegration zusammengefasst [1, 2]. Ein erhebliches Potential zur Prozessintensivierung ist bei dieser Art von

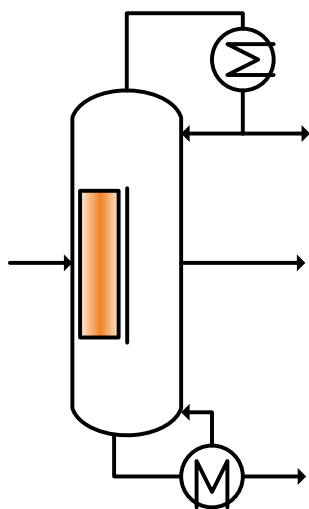


Abbildung 1: Schema einer RTWK

Apparaten für bestimmte Anwendungen zu erwarten [3, 4]. Allerdings ist sowohl der Betrieb als auch die Auslegung solcher Apparate als äußerst anspruchsvoll zu betrachten [5].

Aus industrieller Sicht ist die praktische Nutzung von RTWK untrennbar mit der detaillierten Erforschung aller Phasen (stationär, transientes Verhalten) des Verfahrens verbunden. Ziel des Forschungsvorhabens ist somit, durch eine Verbesserung des Prozessverständnisses Anreize für den Anwender zu schaffen, die Einsparpotentiale dieser neuen und interessanten Technologie in industriellen Prozessen zu nutzen. Im Rahmen des Projektes wird deshalb ein mathematisches Modell zur Abbildung des realen Verhaltens reaktiver Trennwandkolonnen entwickelt und dieses anhand von Versuchen mit einem Beispielstoffsystem an einer Anlage im Technikumsmaßstab überprüft.

Methodisches Vorgehen

Die Arbeiten, die im Rahmen des Forschungsprojektes durchgeführt werden, lassen sich grob in drei Arbeitsabschnitte unterteilen, die insgesamt das Ziel haben, ein experimentell überprüftes mathematisches Modell zur Vorhersage des Verhaltens reaktiver Trennwandkolonnen zu liefern.

Als erstes ist die Entwicklung des eigentlichen Modells zu nennen, welches sowohl das stationäre als auch das dynamische Verhalten reaktiver Trennwandkolonnen berücksichtigt. Hierbei ist anzumerken, dass das erstellte Modell auf umfangreichen früheren Forschungsarbeiten des Instituts für Prozess- und Anlagentechnik fußt [6, 7]. Es zeichnet sich durch verschiedene wichtige Funktionalitäten aus, die für die Vorhersage des Anlagenverhaltens essentiell sind. Das Modell beruht auf dem in der Kolonnentechnik bekannten Prinzip der Gleichgewichtsstufe. Es können eine unbegrenzte Anzahl an ablaufenden Reaktionen auf diesen Stufen mit Hilfe von beliebig aufgebauten reaktionskinetischen Ansätzen berücksichtigt werden. Weitere wesentliche Funktionalitäten des Modells sind die Berücksichtigung von Wärmeverlusten der Kolonne sowie die direkte Berechnung des Dampfteilungsverhältnisses unterhalb der Trennwand mit Hilfe von Druckverlustkorrelationen der verwendeten Einbauten. Zuletzt sei nochmals auf die für den Anwender wichtige Funktionalität hingewiesen, neben dem stationären Verhalten auch das dynamische Betriebsverhalten im aufgeheizten Zustand und das Anfahren ausgehend von einer kalten Kolonne zu berechnen.

Den zweiten wesentlichen thematischen Block der durchgeführten Arbeiten bilden umfangreiche Laboruntersuchungen zum verwendeten Stoffsystem und dem eingesetzten Anlagenequipment. Diese haben das Ziel, die Eingabeparameter zu bestimmen, welche für die Anlagensimulation benötigt werden. Es werden die Druckverluste der verwendeten Einbauten vermessen, die Dampf-Flüssig-Gleichgewichte der verwendeten Komponenten und die Kinetiken der vom eingesetzten Katalysator unterstützten chemischen Reaktionen.

Als letzter Arbeitsschritt ist der eigentliche experimentelle Betrieb der Trennwandkolonne zu nennen. Hierbei werden die experimentellen Ergebnisse der Anlage gezielt mit den Modellvorhersagen verglichen und Potentiale für eine weitere Verbesserung der Vorhersagequalität des Modells in Bezug auf das Verhalten der Versuchsanlage identifiziert. Dabei ist es besonders hilfreich, neben dem reaktiven Betrieb auch gezielt das nicht-reaktive Verhalten der Anlage zu untersuchen und mit Modellvorhersagen zu vergleichen.

Ergebnisse

Zunächst werden an dieser Stelle auszugsweise die Ergebnisse der durchgeführten Laboruntersuchungen zur Bestimmung der Eingabeparameter für das mathematische Modell beschrieben. Entscheidend ist zum einen die genaue Vorhersage der Phasengleichgewichte der eingesetzten Komponenten. Für die vier Hauptkomponenten des eingesetzten Stoffsystems werden sämtliche binären Untersysteme bei Drücken von 600 und 900 mbar vermessen, zu denen bisher keine Messwerte veröffentlicht sind. Beispielhaft sind in Abbildung 2 die Gleichgewichtszusammensetzungen der Dampf- und Flüssigphase für das binäre System aus n-Butylacetat und 1-Hexanol dargestellt.

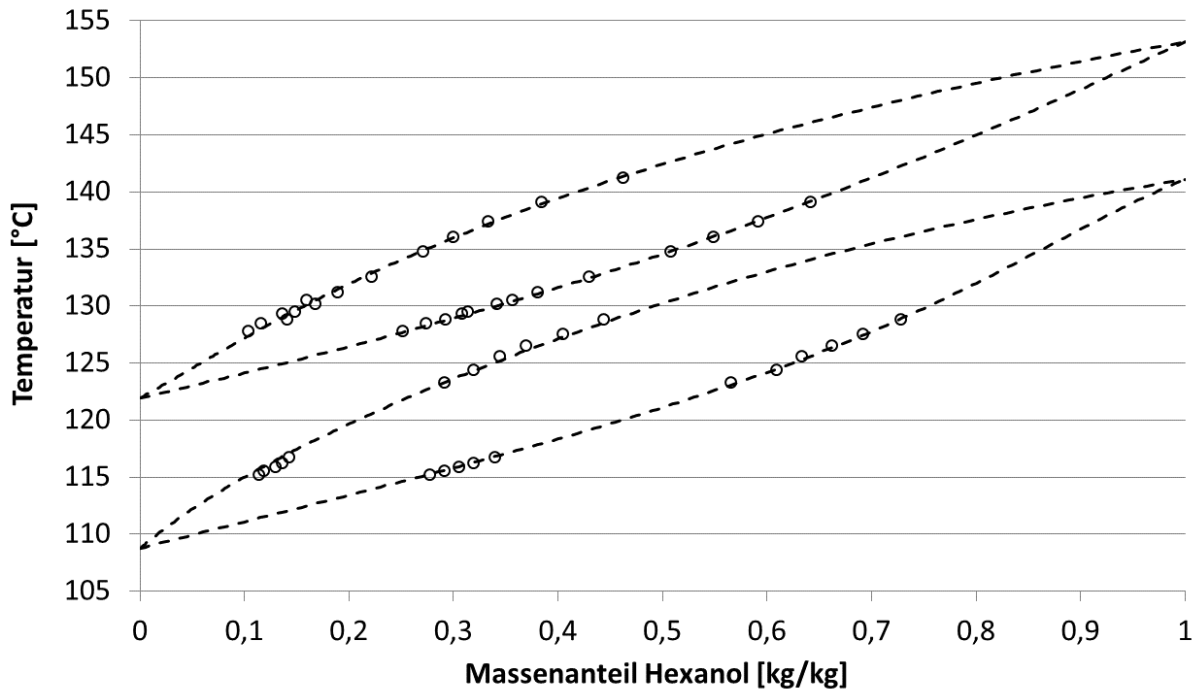


Abbildung 2: Phasengleichgewicht für n-Butylacetat/1-Hexanol bei 600 und 900 mbar

Diese Stoffe bilden die Edukte der Umesterung zu 1-Butanol und n-Hexylacetat und werden beim reaktiven Betrieb als Zulaufstrom in die Kolonne geleitet. Zu sehen sind die mit einem Ebulliometer ermittelten Messwerte sowie der mit Hilfe der UNIQUAC-Gleichung regressierte Verlauf.

Für die Berechnung von Trennwandkolonnen ist zudem eine fundierte Kenntnis der Druckverluste bedeutsam. Nur so können gesicherte Vorhersagen über die Dampfaufteilung am unteren Ende der Trennwand gemacht werden, welche messtechnisch kaum zu erfassen ist. In der Versuchsanlage werden zwei verschiedene Packungstypen eingesetzt. Im reaktiven Bereich auf der Zulaufseite der Trennwand ist die katalytische Packung Katapak-SP-Labor der Fa. Sulzer mit einem Innendurchmesser von 54 mm implementiert. Im restlichen Teil der Kolonne befindet sich die Packung B1-500 der Fa. Montz, wobei im Trennwandbereich ein Innendurchmesser von 54 mm und im restlichen Kolonnenbereich von 68 mm realisiert ist. Die experimentellen Ergebnisse zum trockenen Druckverlust beider Packungstypen sind in Abbildung 3 dargestellt. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Druckverluste der reaktiven Packung trotz der eingebauten Katalysatortaschen mit dem der nicht-reaktiven Packung nahezu übereinstimmen.

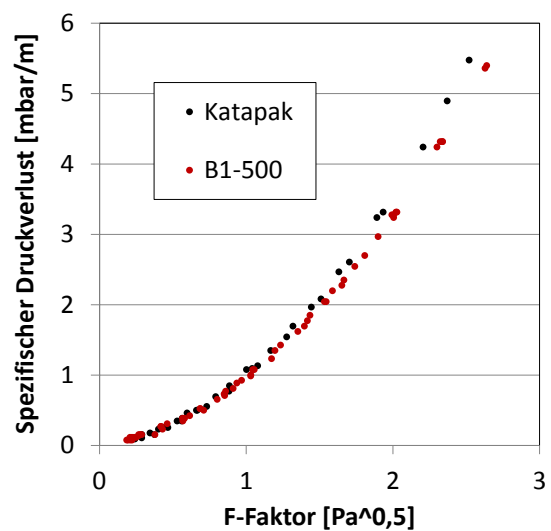


Abbildung 3: Trockene Druckverluste zweier Strukturpackungen

Die durchgeführten reaktionskinetischen Untersuchungen umfassen sowohl die Hin- und Rückreaktion der Umesterung von n-Butylacetat mit 1-Hexanol als auch ablaufende Nebenreaktionen

wie die Bildung von Alkenen und Etherverbindungen. Zur Untersuchung der Reaktionskinetiken wird ein temperierter Rührkessel eingesetzt. Die Vorlagemenge an Edukten beträgt jeweils ca. 150 ml. Zur Katalyse wird das kommerziell verfügbare, saure Ionenaustauscherharz Amberlyst 35 Dry der Dow Chemical Company eingesetzt. Dieses zeichnet sich durch eine hohe Temperaturstabilität aus ($T_{\max} = 150 \text{ °C}$). Die Katalysatorpartikel befinden sich im Inneren des Reaktors in einer Tasche aus Teflontextil. Die Laboruntersuchungen machen deutlich, dass zusätzlich zur eigentlichen Umesterung auch Nebenprodukte gebildet werden.

Bei der Modellvalidierung wird - wie bereits erwähnt - zunächst überprüft, ob mit Hilfe des gewählten Modellansatzes das nicht-reaktive Verhalten der Versuchsanlage zufriedenstellend wiedergegeben wird. Frühere Untersuchungen haben zwar bereits gezeigt, dass dies für andere Stoffsysteme der Fall ist. Trotzdem muss dies auch für das hier untersuchte Stoffsystem überprüft werden. Experimentelle Untersuchungen, bei denen die Trennwandkolonne ohne Katalysator und ausschließlich mit der Packung B1-500 gefüllt ist, zeigen, dass bei diesem Stoffsystem bei einem HETP-Wert von 6 Stufen pro Meter gute Vorhersagen des experimentell beobachteten Trennverhaltens möglich sind.

Im Folgenden werden Simulationsergebnisse zum Anfahren der reaktiven Versuchsanlage gezeigt. Detaillierte simulative Untersuchungen mit dem Ziel, die Anfahrtdauer der Anlage auf ein Minimum zu reduzieren, machen deutlich, dass ein Anfahrvorgang mit einer temporär erhöhten Seitenstromentnahme den Anfahrvorgang erheblich verkürzen kann. Die Untersuchungen machen deutlich, dass bei der Umesterung von Butylacetat und Hexanol das Erreichen der finalen Hexylacetat-Konzentration im Sumpf der Kolonne die meiste Zeit in Anspruch nimmt. Durch die erhöhte Seitenstromentnahme wird nicht umgesetztes Hexanol aus dem Sumpf der Kolonne entfernt und die finale Hexylacetat-Konzentration schnell erreicht. In Abbildung 4 ist der simulierte Verlauf der Temperaturen der drei Produktströme für diese Anfahrstrategie dargestellt. Außerdem ist der Zeitraum der erhöhten Seitenstromentnahme kenntlich gemacht (gestrichelte Linien). Diese Untersuchungen sind nur möglich, weil das Simulationsmodell dynamische Berechnungen ermöglicht und an dieser Stelle entscheidende Größen wie die Flüssigkeitsmengen in den Packungselementen und den Sammlern/Verteilern sowie die Stahlmasse der Versuchsanlage berücksichtigt. Grundsätzlich sind Untersuchungen zum Anfahrverhalten nicht nur im Bereich der Forschung, sondern auch für die industrielle Anwendung von enormer Wichtigkeit. Aufgrund der Vielzahl möglicher Stelleingriffe und -zeitpunkte ist das Ermitteln einer optimalen Anfahrstrategie für eine reaktive Trennwandkolonne ohne simulative Unterstützung äußerst zeit- und kostenintensiv.

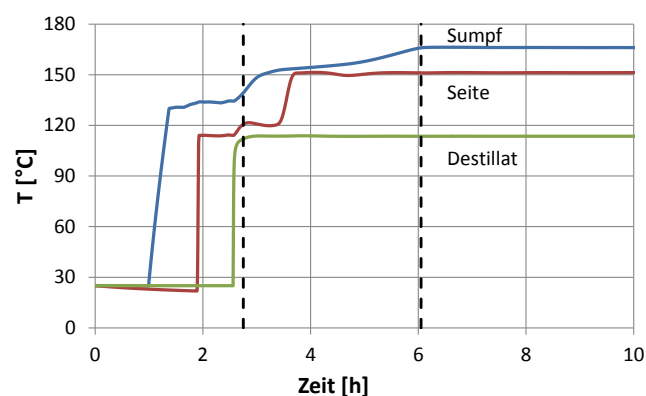


Abbildung 4: Simulierter Anfahrvorgang mit erhöhter Seitenstromentnahme

Das Forschungsvorhaben hatte zudem zum Ziel, zu überprüfen, inwieweit ein mit Hilfe des Modells entwickeltes Prozessführungskonzept inkl. der Regelparameter in der Lage ist, für einen stabilen Anlagenbetrieb zu sorgen. Die ersten reaktiven Versuche zeigen, dass die Anlage mit Hilfe der gewählten Strategie stabil betrieben werden kann. Verwendet wurden hierzu PI-Regler, die den Rücklauf- und den Seitenstrom mit Hilfe von Temperaturen in der Kolonne geregelt haben. Zusätzlich wurden Füllstandsregelungen (P-Regler eingesetzt), um mit Hilfe des Destillat- und Sumpfproduktstromes die Füllstände im Destillattank und im Sumpf der Kolonne zu regeln. Dass ein stabiler Betrieb während der Technikumsversuche realisiert werden konnte, wird durch Abbildung 5 deutlich. Dargestellt sind die Massenstromverläufe über 20 Minuten während eines stationären Betriebspunktes, wobei Mittelwerte der gemessenen Massenströme jeweils über 20 Sekunden gebildet sind. Zusätzlich sind die vier angesprochenen Regelgrößen im entsprechenden zeitlichen Verlauf dargestellt.

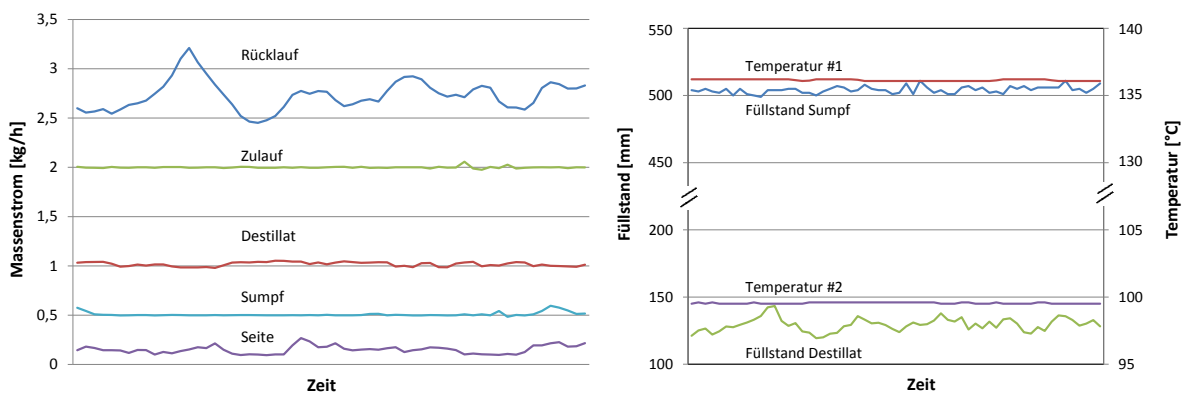


Abbildung 6: Stell- und Regelgrößenverläufe während stationären Betriebs über 20 Minuten

Die ersten experimentellen Untersuchungen der reaktiven Versuchsanlage zeigen, dass das Modell die Vorgänge in der Kolonne prinzipiell gut wiedergeben kann. Die Produktion der Nebenkomponente Hexen wird jedoch vom Modell unterschätzt. Deshalb sind speziell zu den Reaktionswegen, auf denen diese Komponente entstehen kann, weitere Laboruntersuchungen durchzuführen.

Fazit

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde ein vorhandenes Gleichgewichtsstufenmodell weiterentwickelt, so dass mit dessen Hilfe Vorhersagen für das stationäre und dynamische Betriebsverhalten reaktiver Trennwandkolonnen möglich sind. Für dieses Modell wurden viele Eingabeparameter experimentell bestimmt. Dazu zählen Phasengleichgewichtsmessungen, Druckverlustmessungen und Messungen zur Kinetik der ablaufenden Reaktionen. Der stabile experimentelle Betrieb einer reaktiven Trennwandkolonne im Technikumsmaßstab wurde erfolgreich durchgeführt. Die Auswertung der durchgeführten Untersuchungen zeigt, dass weitere reaktionskinetische Untersuchungen die Qualität der Modellvorhersagen noch zusätzlich erhöhen können.

Literatur

- [1] Asprion, N. and Kaibel, G.: Dividing wall columns: Fundamentals and recent advances. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49, 139-146, 2010
- [2] Sundmacher, K.: *Reactive Distillation: Status and Future Directions*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003
- [3] . Mueller, C. Pech, D. Bhatia, E. Y. Kenig: Rate-based analysis of reactive distillation sequences with different degrees of integration. *Chemical Engineering Science*, 62, 7327-7335, 2007
- [4] Kiss, A.A., Pragt, J.J., van Strien, C.J.G.: Reactive dividing-wall columns – How to get more with less resources? *Chemical Engineering Communications*, 196, 1366-1374, 2009
- [5] Ryll, O.: *Thermodynamische Analyse gekoppelter Reaktions-Destillations-Prozesse: konzeptioneller Entwurf, Modellierung, Simulation und experimentelle Validierung*. Berlin: Logos Verlag, 2009
- [6] Niggemann, G., Hiller, C., Fieg, G.: Experimental and theoretical studies of a dividing-wall column used for the recovery of high purity products. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49 (14), 6566-6577, 2010
- [7] Gruetzmann, S., Fieg, G., Skogestad, S.: Experimental and Theoretical Studies on the Start-Up Operation of a Multivessel Batch Distillation Column. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 5336-5343, 2009

Publikationen

Ergebnisse des Projektes werden auf der Jahrestagung der Fachgemeinschaft Fluidodynamik und Trenntechnik vorgestellt. Weitere Vorträge und Veröffentlichungen sind geplant.

Ehlers, C., Fieg, G., Hugen, T., Rietfort, T. Simulationsergebnisse zur reaktiven Trennwandkolonne und Konzept zur experimentellen Modellvalidierung. Vortrag bei der Jahrestagung der Fachgemeinschaft Fluidodynamik und Trenntechnik, 25. September 2013, Würzburg