

## **Abschlussbericht an die Max-Buchner-Forschungstiftung (MBFSt)**

**Kennziffer: 2453**

Antragsteller: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Andrzej Górak

Anschrift: Universität Dortmund,  
Fachbereich Bio- und Chemieingenieurwesen,  
Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik,  
Emil-Figge-Str. 70, 44221 Dortmund

Forschungsgebiet: Thermische Verfahrenstechnik, reaktive Trenntechnik,  
Prozesssimulation,

Thema: Modellierung und Simulation katalytischer Rektifikation für  
Reaktionssysteme mit Folge- und Parallelreaktionen

Doktorand: Dipl.-Ing. Joachim Richter

Zuständig: DECHEMA-Forschungsausschuss  
"Computeranwendungen in der Chemischen Industrie",  
Arbeitsausschuss "Prozesssimulation und Prozesssynthese"

## Motivation

Die Kombination von Reaktion und Stofftrennung in einem integrierten Prozess stellt eine viel versprechende Möglichkeit für die Intensivierung verschiedener, in der Industrie häufig auftretender Reaktionstypen dar. Bei Verwendung eines heterogenen Katalysators in einem solchen integrierten Reaktions- und Trennverfahren wird das gesamte Verfahren in der Regel als „Katalytische Rektifikation“ (engl.: „Catalytic Distillation“, CD) bezeichnet. Neben der Überwindung von thermodynamischen Limitierungen bietet sich die Möglichkeit, bei gleichgewichtslimitierten Reaktionen den Umsatz wesentlich zu erhöhen, da die Entfernung eines Produktes die Rückreaktion nicht oder nur in sehr geringem Maße zulässt. Neben diesen auf das Reaktionssystem bezogenen Aspekten kann die Anwendung einer katalytischen Rektifikation die Katalysatorstandzeit verlängern und nachfolgende Trennoperationen vereinfachen, so dass Investitions- und Betriebskosten für den Gesamtprozess wesentlich verringert werden können. Diese Synergieeffekte werden unter anderem bei der Estersynthese, der Herstellung von Antiklopfmitteln für Kraftstoffe sowie der Herstellung von Ethylenglykol, Alkoholen und Benzolderivaten industriell genutzt [1].

Zu den in der Literatur diskutierten Reaktionstypen, für die sich die katalytische Rektifikation als Prozessalternative zu konventionellen sequentiell angeordneten Verfahren anbietet, zählen u. a. Veresterungen [2], Esterspaltungen [3], Aldolkondensationen [4] und Umesterungen [5]. Diese für eine Anwendung in der CD geeigneten Reaktionssysteme weisen jedoch zumeist nur eine einzelne Hauptreaktion auf, deren Umsatz durch die integrierte Abtrennung der Reaktionsprodukte signifikant erhöht wird. Die Fragestellung der Beeinflussung der Selektivität durch den Einsatz der katalytischen Rektifikation wird nicht gestellt. Eine Erhöhung der Selektivität neben der Maximierung des Umsatzes erfordert aber zumindest einen weiteren Reaktionsschritt, der wahlweise unterdrückt oder gefördert werden soll. Reaktionssysteme, die dieses Kriterium erfüllen, wurden bislang aber kaum untersucht. Ein interessantes Reaktionssystem, das die Untersuchung dieser Aspekte erlaubt, ist die Synthese von Diethylcarbonat (DEC) aus Dimethylcarbonat (DMC) [6].

## Reaktionssystem

Ziel dieser Forschungsarbeit ist die Modellierung und Simulation eines Reaktivdestillationsprozesses für ein Reaktionssystem mit Folge- und/oder Parallelreaktionen. Nach der Modellierung soll anhand von Simulationsstudien für den integrierten Trennprozess Reaktivrektifikation das Potenzial zur Prozessintensivierung bei komplexen Reaktionssystemen untersucht werden. Dabei stehen die Selektivitätssteuerung durch katalytische Rektifikation und die dazu notwendigen Kolonnenkonfigurationen im Vordergrund.

Tabelle 1: Siedetemperaturen von Reinstoffen und Azeotropen bei 1 bar

Komponente/ Azeotrop	Temperatur [°C]
MeOH-DMC	63,8
DMC	64,5
EtOH-EMC	74,9
EtOH-DMC	77,8
EtOH	78,5
DMC	90,2
EMC	109,2
DEC	126,0

Im Rahmen des Projektes wurde zunächst die zweistufige Umesterung von Dimethylcarbonat (DMC) mit Ethanol (EtOH) zu Diethylcarbonat (DEC) untersucht. Die Umsetzung erfolgt in zwei Reaktionsschritten über das Zwischenprodukt Ethylmethylcarbonat (EMC) unter Freisetzung von Methanol (MeOH) bei jedem Reaktionsschritt (vgl. Abbildung 1 und Abbildung 2).

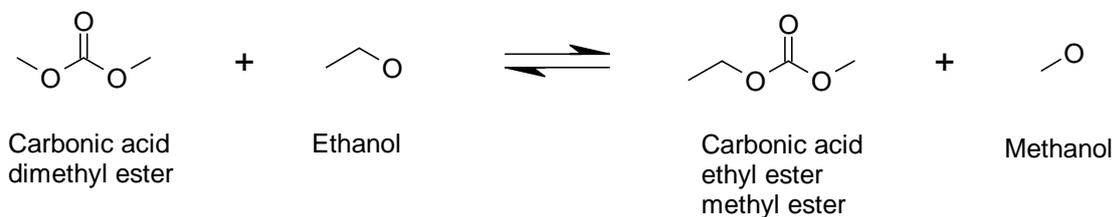


Abbildung 1: Umesterung von Dimethylcarbonat zu Ethylmethylcarbonat

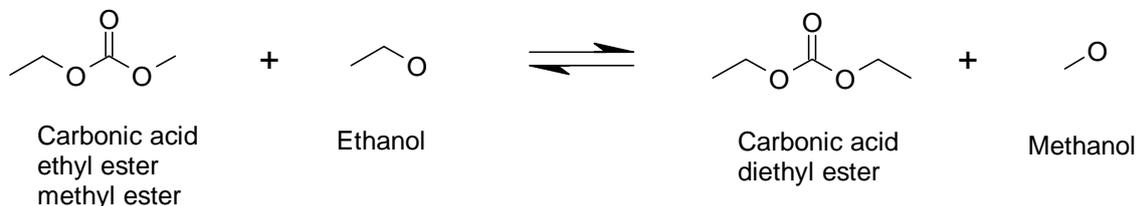


Abbildung 2: Umesterung von Ethylmethylcarbonat zu Dimethylcarbonat

Die molare, temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante für die erste Reaktion beträgt  $K_{X1}=1,9-2,1$ ; für die zweite Reaktion beträgt der Wert  $K_{X2}=0,44-0,46$  im Bereich der für einen CD-Prozess relevanten Siedetemperaturen zwischen 64,5°C

(DMC) und 126,0°C (DEC). Weitere Siedetemperaturen sowie bei Normaldruck auftretende Azeotrope sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Das vorgestellte Reaktionssystem ist von besonderem Interesse, da der zweite Reaktionsschritt sowohl eine Folgereaktion bezüglich des Zwischenproduktes Ethylmethylcarbonat als auch eine Parallelreaktion bezogen auf den Ausgangsstoff Ethanol darstellt. Dieses Reaktionssystem ist somit erheblich komplexer als beispielsweise die Methylacetat-Synthese.

## Modellierung

Die Implementierung des Beispielsystems erfolgte in verschiedenen Modellierungstiefen, vom Gleichgewichtsmodell bis hin zum Stoffaustauschmodell, um durch den Vergleich der Simulationsergebnisse eine erste Abschätzung der für die Problemstellung notwendigen Modellierungstiefe treffen zu können [7-11]. Als Umgebung für die Implementation der Modelle wurde das kommerzielle Tool gPROMS gewählt.

Das erstellte Gesamtmodell weist eine modulare Struktur sowie definierte Schnittstellen zwischen den Untermodellen auf, um die Realisierung verschiedener Modellierungstiefen sowie den Austausch einzelner Modellstrukturen möglichst zeiteffektiv durchführen zu können. Für die thermodynamischen Berechnungen wurden gesonderte Schnittstellen definiert, um auch externe Berechnungsroutinen anbinden zu können. Die Struktur des gewählten Modellaufbaus ist in Abbildung 3 wiedergegeben.

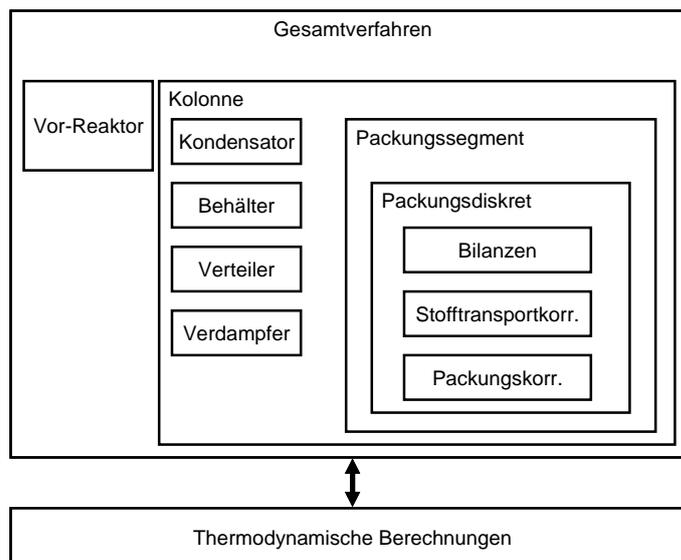


Abbildung 3: Modellstruktur der Modellbibliothek

## Simulationsstudien

Auf der Basis der erzielten Ergebnisse wurden im Anschluss Simulationsstudien mit dem Ziel durchgeführt, durch Anpassung von Kolonnenkonfiguration und Betriebsparametern (z.B. Rücklaufverhältnis, Heizleistung) eine gezielte Steuerung der Selektivität zu erreichen.

Die für die Simulationsstudien verwendete Kolonnenkonfiguration ist in Abbildung 4 dargestellt. In Abbildung 5 und Abbildung 6 ist der Verlauf des Umsatzes an Dimethylcarbonat und der Selektivität von DMC bzgl. des Endproduktes Diethylcarbonat in Abhängigkeit von der Heizleistung und für verschiedene Rücklaufverhältnisse aufgetragen.

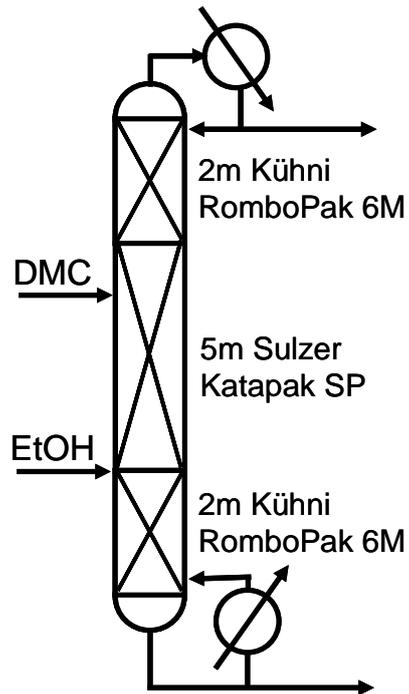


Abbildung 4: Kolonnenkonfiguration für die Synthese vom Diethylcarbonat

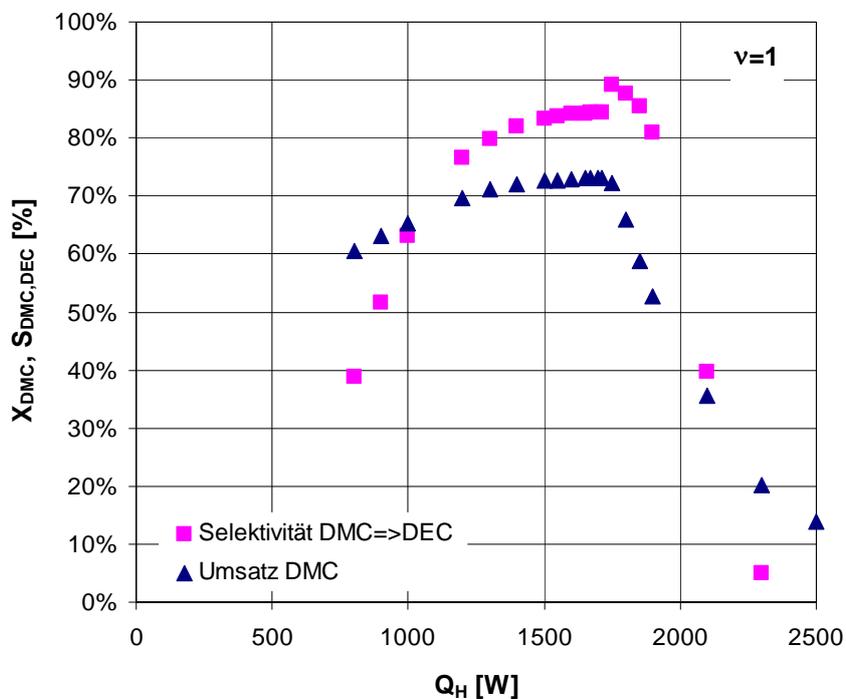


Abbildung 5: Umsatz und Selektivität in Abhängigkeit von der Heizleistung für ein Rücklaufverhältnis  $\nu = 1$

Ein Vergleich der Graphen zeigt einen prinzipiell identischen Verlauf für alle drei Rücklaufverhältnisse sowohl für den Umsatz als auch die Selektivität. Der Verlauf der Umsatzkurve lässt sich mit ansteigender Heizleistung in drei Abschnitte unterteilen: er steigt zunächst an und erreicht einen nahezu konstanten Wert, der über einen weiten Bereich der Heizleistung beibehalten wird. Nach Erreichen einer bestimmten Heizleistung, die gleichzeitig mit einem Maximum im Verlauf der Selektivität zusammenfällt, bricht der Umsatz ein und verringert sich kontinuierlich bis nahezu null. Abbildung 5 zeigt diesen Verlauf beispielhaft für ein Rücklaufverhältnis  $\nu=1$ . Ein vergleichbarer Verlauf kann in Abbildung 6 für ein Rücklaufverhältnis von  $\nu=3$  beobachtet werden.

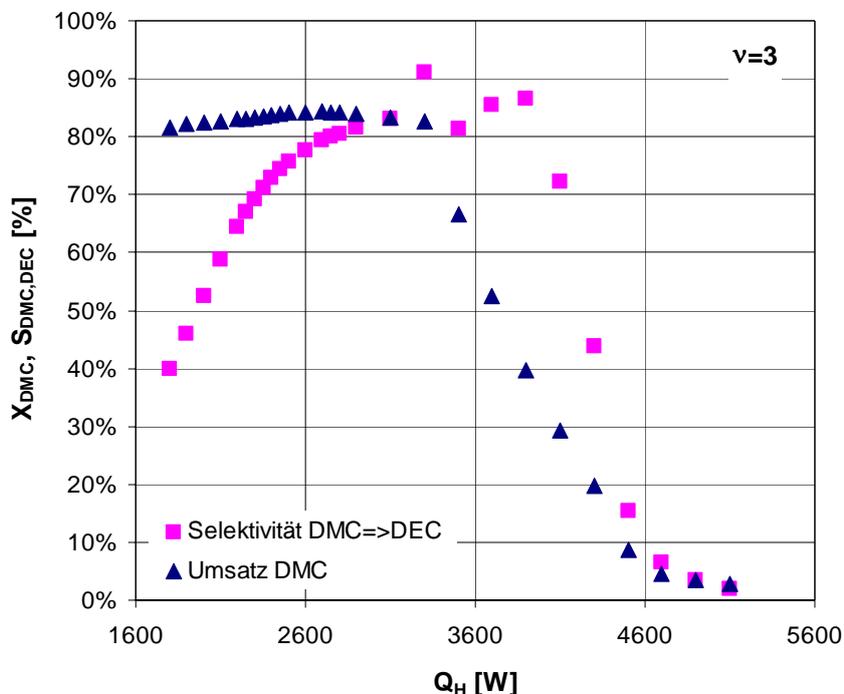


Abbildung 6: Umsatz und Selektivität in Abhängigkeit von der Heizleistung für ein Rücklaufverhältnis  $\nu=3$

Die Selektivität zeigt ebenfalls bei steigender Heizleistung für verschiedene Rücklaufverhältnisse vergleichbare Ergebnisse (vgl. Abbildung 5 und Abbildung 6). Eine Analyse der innerhalb der Reaktivrektifikationskolonne vorherrschenden Konzentrationsprofile verdeutlicht, dass die durch die steigende Heizleistung beeinflusste Zusammensetzung im Bereich der reaktiven Zone (s. Abbildung 4) entscheidend ist. Bei relativ geringer Heizleistung entsteht zunächst eine Ethanolanreicherung, die den Umsatz beider Reaktionen positiv

beeinflusst. Durch eine zu geringe Temperatur in der reaktiven Zone ist die Verweilzeit des im ersten Reaktionsschritt gebildeten EMC jedoch zu gering, so dass nur ein kleiner Anteil weiter zum Endprodukt DEC abreagiert und eine geringe Selektivität vom DMC zum DEC besteht. Eine Erhöhung der Heizleistung führt zunächst zu einer zunehmenden Anreicherung des EMC in der reaktiven Packung, das mit dem noch vorhandenen EtOH weiter zu DEC reagieren kann. Somit steigt die Selektivität kontinuierlich an. Eine weitere Erhöhung der Heizleistung führt zu einer Verdrängung des Ethanol und danach des DMC aus der Reaktionszone, der Umsatz bricht ein. Der zu beobachtende Anstieg der Selektivität ist durch das sofortige Abreagieren der nur noch geringen Mengen an neu gebildetem Ethylmethylcarbonat zu Diethylcarbonat zu erklären. Wird die Heizleistung weiter erhöht, werden schlussendlich alle Reaktanden aus der reaktiven Zone verdrängt, Umsatz und Selektivität brechen endgültig ein.

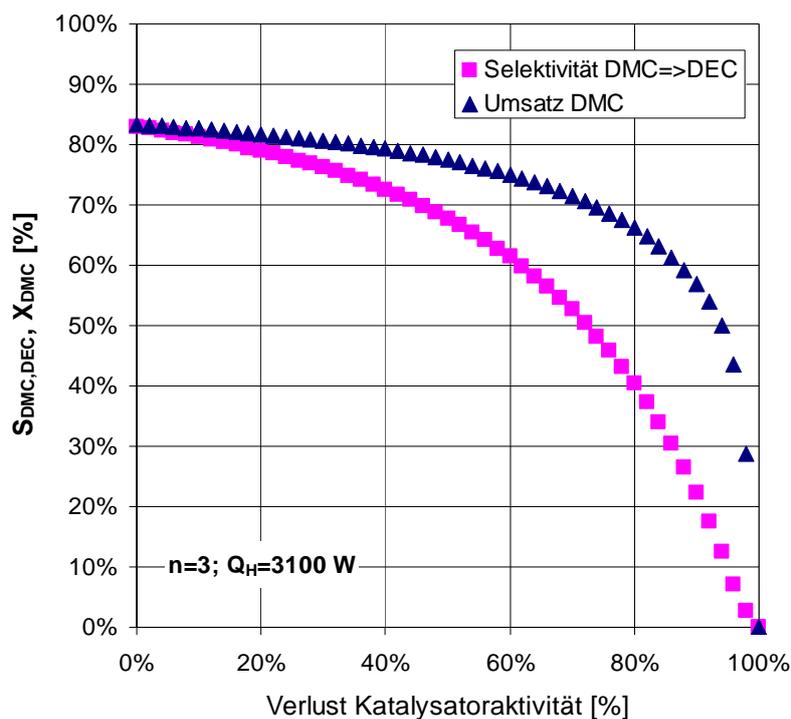


Abbildung 7: Umsatz von DMC und Selektivität für DEC bei fortschreitender Katalysatordeaktivierung innerhalb der CD-Kolonne

In weiteren Studien wurde der Einfluss der Deaktivierung des Katalysators (s. Abbildung 7) auf den Umsatz und die Selektivität für die Synthese von Diethylcarbonat untersucht. Es wird deutlich, dass der Verlust an katalytischer Aktivität zunächst den Umsatz an DMC nur geringfügig beeinträchtigt, jedoch

sofort Auswirkungen auf die Selektivität bezüglich Diethylcarbonat ausweist. Dieses Phänomen kann durch die langsamere Reaktionsgeschwindigkeit des zweiten Reaktionsschrittes erklärt werden. Mit Zunahme der Deaktivierung verstärkt sich der Effekt weiter, bis bei einem Verlust der Katalysatoraktivität von mehr als 35% auch ein größerer Einbruch des Reaktionsumsatzes zu beobachten ist.

### **Zusammenfassung**

Die Umesterung von Dimethylcarbonat mit Ethanol zu Diethylcarbonat über das Zwischenprodukt Ethylmethylcarbonat wurde untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine Modellbibliothek entwickelt und mit Hilfe der so verfügbaren Modelle Simulationsstudien durchgeführt. Die Studien zeigen, dass die Beeinflussung von Umsatz und Selektivität dieses Reaktionssystems über die Kolonnenkonfiguration sowie die Wahl geeigneter Betriebsparameter möglich ist.

## Literatur

- [1] Stichlmair, J. and T. Frey, *Reactive Distillation Processes*. Chem Eng Technol, 1999. **22**(2): p. 95-103.
- [2] Górak, A. and A. Hoffmann, *Catalytic Distillation in Structured Packings: Methyl Acetate Synthesis*. American Institute of Chemical Engineers Journal, 2001. **47**(5): p. 1067-1076.
- [3] Pöpken, T., S. Steinigeweg, and J. Gmehling, *Synthesis and Hydrolysis of Methyl Acetate by Reactive Distillation Using Structured Catalytic Packings: Experiments and Simulation*. Ind. Eng. Chem. Res., 2001. **40**: p. 1566-1574.
- [4] Zheng, Y.X., F.T.T. Ng, and G.L. Rempel, *Catalytic distillation: A three-phase nonequilibrium model for the simulation of the aldol condensation of acetone*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001. **40**(23): p. 5342-5349.
- [5] Steinigeweg, S. and J. Gmehling, *Transesterification processes by combination of reactive distillation and pervaporation*. Chemical Engineering and Processing, 2003. **43**(3): p. 447-456.
- [6] Luo, H.P. and W.D. Xiao, *A reactive distillation process for a cascade and azeotropic reaction system: Carbonylation of ethanol with dimethyl carbonate*. Chemical Engineering Science, 2001. **56**(2): p. 403-410.
- [7] Gorak, A., *Simulation thermischer Trennverfahren fluider Vielkomponentengemische*. Schuler, H.: Prozesssimulation, 1995: p. 349-408.
- [8] Huang, C., et al., *Application of catalytic distillation for the aldol condensation of acetone: a rate-based model in simulating the catalytic distillation performance under steady-state operations*. Chemical Engineering Science, 1998. **53**(19): p. 3489-3499.
- [9] Kreul, L.U., et al., *Dynamic catalytic distillation: Advanced simulation and experimental validation*. Computers & Chemical Engineering, 1998. **22**: p. S371-S378.
- [10] Schneider, R., *Modelloptimierung für die dynamische Simulation der reaktiven Absorption und Rektifikation*, in *Fachbereich Chemietechnik*. 2000, Universität Dortmund: Leverkusen. p. 164.
- [11] Noeres, C., E.Y. Kenig, and A. Gorak, *Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation*. Chemical Engineering and Processing, 2003. **42**(3): p. 157-178.