

# Inhalt

<b>Inhalt.....</b>	<b>I</b>
<b>Symbolverzeichnis .....</b>	<b>VI</b>
<b>Lateinische Symbole.....</b>	<b>VI</b>
<b>Griechische Symbole .....</b>	<b>IX</b>
<b>Indizes.....</b>	<b>IX</b>
<b>Abkürzungen .....</b>	<b>XI</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>XIV</b>
<b>Kurzfassung.....</b>	<b>XVI</b>
<b>Kapitel 1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>Kapitel 2 Stand des Wissens .....</b>	<b>5</b>
<b>2.1. Integrierte reaktive Trennverfahren .....</b>	<b>5</b>
2.1.1. Multifunktionale Reaktoren.....	5
2.1.2. Phasenmodell.....	7
2.1.3. Freiheitsgrade reaktiver Trennprozesse .....	9
2.1.4. Reaktionsraumkonzept .....	10
2.1.5. Produktbereiche nicht-reaktiver und reaktiver Trennungen .....	14
2.1.6. Betriebsfenster .....	21

<b>2.2.</b>	<b>Ausgewählte Aspekte der chemischen Verfahrenstechnik.....</b>	<b>22</b>
2.2.1.	Reaktionstechnik .....	23
2.2.1.1.	Reaktionstechnische Kennzahlen .....	23
2.2.1.2.	Reaktionskinetik .....	24
2.2.1.3.	Ideale Reaktoren .....	25
2.2.2.	Adsorption und reaktive Chromatographie .....	27
2.2.2.1.	Prinzip von Adsorption und Desorption .....	27
2.2.2.2.	Adsorptionsgleichgewicht – linearer Modellansatz.....	28
2.2.2.3.	Prinzip der Reaktivchromatographie .....	28
2.2.2.4.	Moving-Bed Prozesse.....	29
2.2.3.	Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte bei der Extraktion.....	31
2.2.4.	Numerische Optimierung .....	33
<b>2.3.</b>	<b>Methoden der Prozesssynthese .....</b>	<b>34</b>
<b>Kapitel 3</b>	<b>Verteilung von Funktionalitäten .....</b>	<b>40</b>
<b>3.1.</b>	<b>Allgemeiner Teil .....</b>	<b>40</b>
3.1.1.	Begriff der Funktionalität .....	40
3.1.2.	Integrationsgrade und räumliche Struktur .....	43
<b>3.2.</b>	<b>Funktionalitätenverteilung in der reaktiven Chromatographie – Design idealer Stoffsysteme .....</b>	<b>45</b>
3.2.1.	Beschreibung des Simulationsmodells .....	46
3.2.1.1.	Modellierung einer Einzelsäule und Verknüpfung zum TMBR.....	47
3.2.2.	Vorgehensweise bei den Simulationsstudien.....	50
3.2.3.	Auswertung der Simulationsstudien.....	53
3.2.3.1.	Reaktionstyp $A \rightleftharpoons B + C$ .....	53
3.2.3.2.	Reaktionstyp $A + B \rightleftharpoons C + D$ .....	61
3.2.3.3.	Reaktionstyp $A + B \rightleftharpoons C$ .....	69
3.2.4.	Eignung chromatographischer Reaktoren für verschiedene Reaktionen .....	72
<b>3.3.</b>	<b>Funktionalitätenverteilung in der reaktiven Rektifikation – Design realer Stoffsysteme.....</b>	<b>75</b>
3.3.1.	Herstellung von Methylacetat durch reaktive Rektifikation.....	77
3.3.1.1.	Thermodynamik des MeAc-Systems.....	77

3.3.1.2.	Prozessdesign und Simulation des MeAc-Systems .....	78
3.3.2.	Herstellung von Ethylacetat durch reaktive Rektifikation.....	82
3.3.2.1.	Thermodynamik des EtAc-Systems .....	82
3.3.2.2.	Prozessdesign und Simulation des EtAc-Systems .....	84
3.3.3.	Herstellung von Propylacetat durch reaktive Rektifikation.....	88
3.3.3.1.	Thermodynamik des PrAc-Systems .....	89
3.3.3.2.	Prozessdesign und Simulation des PrAc-Systems .....	91
3.3.4.	Herstellung von Butylacetat durch reaktive Rektifikation .....	93
3.3.4.1.	Thermodynamik des BuAc-Systems .....	94
3.3.4.2.	Prozessdesign und Simulation des BuAc-Systems .....	96
<b>3.4.</b>	<b>Funktionalitätenverteilung in einem partiell integrierten Verfahren - Designoptimierung mit mathematischen Algorithmen.....</b>	<b>100</b>
3.4.1.	Thermodynamik des MTBE-Systems.....	102
3.4.2.	Prozessdesign des MTBE-Systems.....	103
3.4.3.	Beschreibung des Optimierungsmodells .....	105
3.4.3.1.	Modellierungskonzept .....	105
3.4.3.2.	Zielfunktion.....	106
3.4.3.3.	Berechnungsmethode .....	106
3.4.4.	Numerische Untersuchungen.....	107
3.4.4.1.	Ein externer Reaktor.....	107
3.4.4.2.	Mehrere externe Reaktoren .....	115
3.4.4.3.	Veränderte Reaktionskinetik .....	117
3.4.5.	Regeln für die Prozesssynthese reaktiver Rektifikationsprozesse .....	120
<b>3.5.</b>	<b>Schlussfolgerungen für die Prozesssynthese.....</b>	<b>121</b>
<b>Kapitel 4</b>	<b>Produktbereiche bei reaktiven Extraktionen.....</b>	<b>126</b>
<b>4.1.</b>	<b>Untersuchte Reaktionssysteme.....</b>	<b>126</b>
<b>4.2.</b>	<b>Beschreibung des Simulationsmodells und graphische Darstellung .....</b>	<b>127</b>
<b>4.3.</b>	<b>Auswertung der Simulationsstudien.....</b>	<b>130</b>
4.3.1.	Reaktionstyp $A \rightleftharpoons B$ mit inerter Komponente.....	130
4.3.1.1.	Mischungslücke zwischen Edukt und Produkt.....	130

4.3.1.2.	Mischungslücke zwischen reaktiver Komponente und Lösungsmittel .....	132
4.3.1.3.	Kombinierte Mischungslücken .....	133
4.3.1.4.	Heuristische Regeln für den Reaktionstyp $A \rightleftharpoons B$ mit inerter Komponente .....	135
4.3.2.	Reaktionstyp $A + B \rightleftharpoons 2C$ ohne inerte Komponente .....	136
4.3.2.1.	Mischungslücke zwischen den Edukten .....	136
4.3.2.2.	Mischungslücke zwischen Edukt und Produkt .....	138
4.3.2.3.	Kombinierte Mischungslücken .....	138
4.3.2.4.	Heuristische Regeln für den Reaktionstyp $A + B \rightleftharpoons 2C$ ohne inerte Komponente .....	139
4.3.3.	Reaktionstyp $2C \rightleftharpoons A + B$ mit inerter Komponente .....	140
4.3.3.1.	Mischungslücke zwischen den Produkten .....	141
4.3.3.2.	Mischungslücke zwischen Edukt und Produkt .....	143
4.3.3.3.	Mischungslücken zwischen den Produkten und Edukt und Produkt .....	145
4.3.3.4.	Mischungslücken zwischen dem Edukt und den Produkten .....	147
4.3.3.5.	Heuristische Regeln für den Reaktionstyp $2C \rightleftharpoons A + B$ mit inerter Komponente .....	148
4.3.4.	Allgemeine heuristische Regeln der Reaktivextraktion .....	149

## **Kapitel 5 Generische Prozesssynthesemethodik .....150**

### **5.1. Vorgehensweise bei der Prozesssynthese integrierter reaktiver**

#### **Trennverfahren ..... 151**

5.1.1.	Zieldefinition .....	151
5.1.2.	Thermodynamische Analyse .....	151
5.1.3.	Untersuchung der reaktiven Phase .....	153
5.1.4.	Identifizierung potenzieller Vorteile einer Integration .....	153
5.1.5.	Auswahl des Trennverfahrens .....	154
5.1.6.	Prüfung der Ausschlusskriterien .....	156
5.1.7.	Abschätzung der Produktbereiche bei vollständiger Integration .....	156
5.1.8.	Maßnahmen zur Gewährleistung der Produktqualität .....	157
5.1.9.	Verteilung von Funktionalitäten .....	157
5.1.10.	Nutzung des Designvorschlags für die Prozessoptimierung .....	158

### **5.2. Anwendung der Prozesssynthesemethodik auf verschiedene Beispiele ..... 159**

5.2.1.	Beispiel 1: Umsatzsteigerung durch Verteilung von Funktionalitäten .....	160
5.2.2.	Beispiel 2: Selektivitätssteuerung durch Verteilung von Funktionalitäten .....	168
5.2.3.	Beispiel 3: Katalysator-Recycling durch Verteilung von Funktionalitäten .....	182

<b>Kapitel 6</b>	<b>Fazit und Ausblick</b>	<b>191</b>
<b>Kapitel 7</b>	<b>Anhang</b>	<b>193</b>
<b>Anhang A</b>	<b>Transformierte Koordinaten</b>	<b>193</b>
<b>Anhang B</b>	<b>Reaktive Chromatographie</b>	<b>194</b>
B.1	Bilanzgleichungen des differenziellen Volumenelements im TMBR-Modell	194
B.2	Fluid-Differentialgleichungen für die reaktive Chromatographie	195
B.3	Herleitung der dimensionslosen Reaktionsgeschwindigkeit $\Phi(X)$	198
B.4	Molmassen der idealen Systeme bei der reaktiven Chromatographie	200
B.5	Maximale Reinheiten für den Reaktionstyp $A \rightleftharpoons B + C$	201
B.6	Maximale Produktivitäten für den Reaktionstyp $A + B \rightleftharpoons C + D$	202
B.7	Umsatz-Reinheits-Diagramme für verschiedene Fälle	202
<b>Anhang C</b>	<b>Reaktive Rektifikation</b>	<b>226</b>
C.1	Chemische Gleichgewichtskonstanten für die reaktive Rektifikation	226
C.2	Antoine Konstanten für die reaktive Rektifikation	226
C.3	NRTL-Parameter für die reaktive Rektifikation	227
C.4	Simulationsergebnisse der vier Veresterungsprozesse	230
C.5	Reaktionskinetik und Wilson-Ansatz für das MTBE-Beispiel	232
C.6	Verfahrenstechnische Beschränkungen bei der mathematischen Optimierung	234
<b>Anhang D</b>	<b>Reaktive Extraktion</b>	<b>237</b>
D.1	Bezugssysteme bei den Dreistoffgemischen	237
D.2	Bezugssysteme bei den Vierstoffgemischen	237
D.3	Untersuchte Mischungslücken	238
D.4	UNIQUAC-Gleichung für die reaktive Extraktion	240
D.5	UNIQUAC-Parameter für die reaktive Extraktion	241
<b>Literatur</b>		<b>243</b>