

Modellierung, Simulation und Optimierung eines Batch-Polymerisationsprozesses

Von der Fakultät für Umweltwissenschaften und
Verfahrenstechnik der Brandenburgischen Technischen
Universität Cottbus zur Erlangung des akademischen
Grades eines Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Ingenieurin
Ina Fischer
aus Magdeburg

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Klaus Schnitzlein,
Lehrstuhl Chemische Reaktionstechnik,
BTU Cottbus

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Rüdiger Lange,
Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik
und Anlagentechnik, TU Dresden

Tag der mündlichen Prüfung: 17. November 2005

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Prozesssystemtechnik der Brandenburgischen Technischen Universität Cottbus entstanden.

An dieser Stelle möchte ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, herzlich danken, insbesondere

Herrn Dr.-Ing. Ludwig Dietzsch vom Lehrstuhl Prozesssystemtechnik der BTU Cottbus für die Betreuung dieser Arbeit sowie

Herrn Prof. Dr.-Ing. Klaus Schnitzlein vom Lehrstuhl Chemische Reaktionstechnik der BTU Cottbus und Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Rüdiger Lange vom Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik und Anlagentechnik der TU Dresden für die Übernahme der Gutachten.

Ganz besonderer Dank gilt meinen studentischen Hilfskräften, Studien- und Diplomarbeitern, ohne deren tatkräftige Unterstützung diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Diese Arbeit entstand im Rahmen eines Drittmittelprojektes mit der BASF Schwarzheide GmbH. Ich bedanke mich herzlich für die Zusammenarbeit sowie für die finanzielle Förderung.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VIII
Verzeichnis der Symbole, Indizes und Abkürzungen	IX
1 Einleitung	1
1.1 Prozessbeschreibung	2
1.2 Ziele und Aufbau der Arbeit	4
2 Stand des Wissens	5
2.1 Polykondensationsreaktionen zwischen Diolen und Dicarbonsäuren	5
2.1.1 Reaktionskinetik.....	5
2.1.2 Mittlerer Polymerisationsgrad.....	12
2.1.3 Molekulargewichtsverteilung.....	13
2.1.4 Rigorose Modellierung der linearen, reversiblen Polykondensation	15
2.2 Batch-Rektifikationsprozesse	19
2.2.1 Modellierung und Simulation der Batch-Rektifikation	19
2.2.2 Prozessführungsstrategien für Batch-Rektifikationsprozesse.....	24
2.2.3 Optimierung der Betriebsführung	24
2.3 Einordnung der eigenen Arbeit.....	27
3 Modellierung und Simulation des Batch-Polymerisationsprozesses	29
3.1 Chemische Reaktion	29
3.1.1 Vorüberlegungen zum reaktionskinetischen Modell	29
3.1.2 Modell der Polykondensation für den ChemCAD-Simulator.....	34
3.1.3 Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter.....	36
3.1.4 Bewertung des Kinetikmodells	56
3.2 Physikalische und thermodynamische Eigenschaften von DEA und PEAG.....	58
3.3 Phasengleichgewicht.....	59
3.3.1 Grundlagen.....	59
3.3.2 Polymerphasengleichgewichte.....	60
3.4 Stofftransportkoeffizienten in strukturierten Packungen	68

3.4.1	Modell von Bravo, Rocha und Fair (Bravo et al., 1985; Rocha et al., 1996)	68
3.4.2	Modell von Billet und Schultes (1993, 1995, 1999).....	71
3.4.3	Diffusionskoeffizienten.....	72
3.5	Dynamisches Prozessmodell.....	73
3.5.1	Reaktor.....	73
3.5.2	Packungskolonne	75
3.5.3	Kondensator	80
3.5.4	Regelkreise.....	81
3.5.5	Lösung des Modellgleichungssystems.....	81
3.6	Implementierung des Prozessmodells in ChemCAD.....	82
3.7	Modellvalidierung.....	85
4	Optimierung der Betriebsführung	91
4.1	Optimierungsalgorithmus	91
4.1.1	Motivation.....	91
4.1.2	Grundlagen des Optimierungsalgorithmus nach Jacob (1982).....	92
4.1.3	Berücksichtigung von Beschränkungen und Nebenbedingungen.....	94
4.1.4	Implementierung	94
4.2	Schnittstelle zwischen Excel und ChemCAD.....	95
4.2.1	Grundlagen.....	95
4.2.2	Entwickelte Benutzeroberfläche und Steuerungsroutinen	96
4.3	Umsetzung der Optimierung von ChemCAD-Prozessmodellen	98
4.3.1	Benutzeroberfläche, Schnittstellen und prinzipieller Ablauf der Optimierung ..	98
4.3.2	Besonderheiten bei der Optimierung von dynamischen Prozessen	101
4.3.3	Bewertung des Optimierungskonzeptes.....	101
4.4	Optimale Produktwechselstrategie für eine Destillationskolonne	102
4.5	Optimale Temperaturführung eines Batch-Reaktors	104
4.6	Optimale Betriebsführung des Batch-Polymerisationsprozesses	106
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	114
6	Anhang.....	116
6.1	Kinetische Daten für die unkatalysierte Reaktion von Adipinsäure und Ethylenglykol aus der Literatur.....	116

6.2	Physikalische und thermodynamische Eigenschaften von DEA und PEAG....	118
6.3	Stoffwerte prozessrelevanter Spezies	119
6.4	Daten ausgewählter Packungstypen.....	119
6.4.1	Allgemeine Daten	119
6.4.2	Bravo, Rocha und Fair (Bravo et al., 1985; Rocha et al., 1993, 1996).....	119
6.4.3	Billet und Schultes (1991, 1993a, 1993b, 1995, 1999).....	120
6.5	Orthogonalisierung nach Gram-Schmidt	120
7	Literatur	121

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Vereinfachtes Schema des Batch-Prozesses	2
Abbildung 2.1:	Experimentelle Ergebnisse von Flory, links: Umsatz bis 0.8, rechts: gesamter Reaktionsverlauf, DE-A: Diethylenglykol-Adipinsäure, DE-C: Diethylenglykol-Hexansäure, Quelle: Flory (1939).....	7
Abbildung 2.2:	Experimentelle Ergebnisse von Flory, T=202°C, L-A: Laurylalkohol-Adipinsäure, L-L: Laurylalkohol-Laurinsäure, DM-A: 1,10-Decandiol-Adipinsäure, Quelle: Flory (1939).....	7
Abbildung 2.3:	Zusammenhang zwischen Umsatz und mittlerem zahlengemitteltem Polymerisationsgrad bei Stufenwachstumsreaktionen für unterschiedliche Vorlageverhältnisse der Monomere, Gleichung (2.25).....	12
Abbildung 2.4:	Häufigkeitsverteilung linearer Polykondensate in Abhängigkeit des Umsatzes, äquimolares Verhältnis der funktionellen Gruppen, Gleichung (2.28).....	14
Abbildung 2.5:	Massenverteilung linearer Polykondensate in Abhängigkeit des Umsatzes, äquimolares Verhältnis der funktionellen Gruppen, Gleichung (2.29).....	14
Abbildung 3.1:	Anpassung experimenteller Datensätze aus der Literatur für die Reaktion von Adipinsäure und Ethylenglykol mit einem einfachen, reversiblen Ansatz nach Gleichung (3.1).....	30
Abbildung 3.2:	Anpassung experimenteller Datensätze aus der Literatur für die Reaktion von Adipinsäure und Ethylenglykol mit dem Ansatz zweier parallel ablaufender Reaktionsmechanismen nach Gleichung (3.2).....	31
Abbildung 3.3:	Regressionsergebnisse für die Teilreaktion I, Gleichung (3.10) mit einer Reaktionsordnung von 1 bezüglich Adipinsäure, experimentelle Daten von Beigzadeh et al. (1995).....	39
Abbildung 3.4:	Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung von Stoßfaktor und Aktivierungsenergie von Hinreaktion I	40
Abbildung 3.5:	Mittlerer relativer Fehler bei der Regression an verschiedene Literaturdatensätze für unterschiedliche Reaktionsordnungen bzgl. DEA in Teilreaktion II.....	41

Abbildung 3.6:	Korrelation der Datensätze von Kuo und Chen (1989) für die autokatalytische Polykondensation von Adipinsäure und Ethylenglykol durch das zweistufige Modell	42
Abbildung 3.7:	Korrelation der Datensätze von Chen und Hsiao (1981) bzw. Chen und Wu (1982) für die autokatalytische Polykondensation von Adipinsäure und Ethylenglykol durch das zweistufige Modell.....	43
Abbildung 3.8:	Korrelation der Datensätze von Beigzadeh et al. (1995) für die autokatalytische Polykondensation von Adipinsäure und Ethylenglykol durch das zweistufige Modell	43
Abbildung 3.9:	Arrhenius-Diagramm für Teilreaktion II (Hinreaktion)	46
Abbildung 3.10:	Arrhenius-Diagramm für Teilreaktion II (Rückreaktion).....	47
Abbildung 3.11:	Einfluss von Fehlern bei der Abschätzung der Wasserkonzentration auf die Arrhenius-Parameter der Hydrolyse am Beispiel eines Datensatzes aus der Literatur	48
Abbildung 3.12:	Abbildung von Prozessdaten verschiedener Chargen (fortgeschrittene Reaktion, Vakuumphase) durch die Teilreaktion II des Modells	49
Abbildung 3.13:	Korrektur der aus Literaturdaten von Beigzadeh et al. (1995) ermittelten Stoßfaktoren für die Teilreaktion II (Hinreaktion) anhand von Prozessdaten	50
Abbildung 3.14:	Korrektur der aus Literaturdaten von Beigzadeh et al. (1995) ermittelten Stoßfaktoren für die Teilreaktion II (Rückreaktion) anhand von Prozessdaten	51
Abbildung 3.15:	Veränderung der Zielfunktion in der Nähe des Optimums in Abhängigkeit jeweils eines Stoßfaktors (Hinreaktion I, Hinreaktion II, Rückreaktion II) bei gleichzeitiger Konstanz aller anderen Parameter	54
Abbildung 3.16:	Veränderung der Zielfunktion in der Nähe des Optimums in Abhängigkeit jeweils einer Aktivierungsenergie (Hinreaktion I, Hinreaktion II, Rückreaktion II) bei gleichzeitiger Konstanz aller anderen Parameter.....	54
Abbildung 3.17:	Vorausberechnete Dampf-Flüssig-Gleichgewichte des Systems Ethylenglykol/DEA bei 101kPa (x-y-Diagramm)	66
Abbildung 3.18:	Vorausberechnete Dampf-Flüssig-Gleichgewichte des Systems Ethylenglykol/DEA bei 101kPa (x ,y-T-Diagramm).....	67
Abbildung 3.19:	Sulzer BX Metallgewebepackung, Seitenansicht (links) und Röntgenaufnahme (rechts), Quellen: Sulzer Chemtech (1997) und Schmit et al. (2001).....	68

Abbildung 3.20:	Sulzer Packungen Mellapak (links) und Optiflow (rechts), Quelle: Sulzer Chemtech (1994, 1997)	69
Abbildung 3.21:	Modellgeometrie für strukturierte Packungen mit dreieckigen oder rautenförmigen Strömungskanälen nach Bravo, Rocha und Fair ...	69
Abbildung 3.22:	Bilanzraum Reaktor	74
Abbildung 3.23:	Differentielles Kolonnenelement	76
Abbildung 3.24:	Schematische Darstellung eines Kolonnensegmentes	78
Abbildung 3.25:	Bilanzraum Kondensator	80
Abbildung 3.26:	Implementierung des Prozessmodells als ChemCAD-Flowsheet ..	83
Abbildung 3.27:	Vorgegebenes Druckprofil im System und Temperaturprofil im Reaktor	84
Abbildung 3.28:	Trennleistungen verschiedener Packungstypen, Quelle: Sulzer Chemtech (1997).....	85
Abbildung 3.29:	Simulierte und gemessene Konzentrationen im Reaktor	87
Abbildung 3.30:	Simulierte und gemessene Gesamtdestillatmenge	87
Abbildung 3.31:	Simulierte und gemessene Kopftemperatur der Kolonne	88
Abbildung 3.32:	Simulierte und gemessene Sumpftemperatur der Kolonne.....	88
Abbildung 3.33:	Schwankungen des Kopftemperaturprofils während der Vakuumphase im Vergleich von 18 Chargen	89
Abbildung 3.34:	Schwankungen des Sumpftemperaturprofils während der Vakuumphase im Vergleich von 18 Chargen	89
Abbildung 4.1:	Prinzip des Algorithmus zum Auffinden eines lokalen Extremums (Jacob, 1982).....	92
Abbildung 4.2:	Parabolische Extrapolation durch 3 Punkte	93
Abbildung 4.3:	Benutzeroberfläche zur Steuerung von ChemCAD aus Excel heraus	96
Abbildung 4.4:	Importierte bzw. zu exportierende Stromdaten eines ChemCAD-Jobs in Excel	98
Abbildung 4.5:	Benutzeroberfläche zur Optimierung.....	99
Abbildung 4.6:	Kopplung von Excel-Oberfläche, Optimierungsalgorithmus und ChemCAD	99
Abbildung 4.7:	Ablaufschema des Optimierungskonzepts.....	100
Abbildung 4.8:	Optimale Profile der Stellgrößen	103

Abbildung 4.9:	Konzentrationsprofile bei konventioneller und optimierter Strategie	103
Abbildung 4.10:	Optimales Temperaturprofil im Reaktor.....	105
Abbildung 4.11:	Stoffmengen der einzelnen Komponenten im Reaktor.....	105
Abbildung 4.12:	Optimierte Strategie für den Batch-Polymerisationsprozess	107
Abbildung 4.13:	Verlauf der COOH-Konzentration.....	108
Abbildung 4.14:	Verlauf der PEAG-Konzentration	109
Abbildung 4.15:	Verlauf der Wasserkonzentration	109
Abbildung 4.16:	Verlauf der OH-Konzentration	110
Abbildung 4.17:	Zusammensetzung des Dampfes aus dem Reaktor.....	111
Abbildung 4.18:	Vergleich von Betriebsstrategien mit unterschiedlichen Rücklaufverhältnissen in der Vakuumphase.....	111

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1:	Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktion I.....	38
Tabelle 3.2:	Kinetische Parameter der Teilreaktion I (Hinreaktion) auf Basis unterschiedlicher experimenteller Daten aus der Literatur	40
Tabelle 3.3:	Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktion II	44
Tabelle 3.4:	Wasserkonzentrationsunabhängige Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse	46
Tabelle 3.5:	Kinetische Parameter der Teilreaktion II auf Basis verschiedener experimenteller Daten aus der Literatur.....	47
Tabelle 3.6:	Anhand von Betriebsdaten verschiedener Chargen bestimmte Geschwindigkeitskonstanten für Teilreaktion II.....	50
Tabelle 3.7:	Korrigierte Stoßfaktoren der Teilreaktion II.....	51
Tabelle 3.8:	Auf Basis von Betriebsdaten optimierte kinetische Parameter	52
Tabelle 3.9:	Wichtigste Symbole des ChemCAD-Flowsheets.....	83
Tabelle 4.1:	VB-Unterprogramme des Optimierungsalgorithmus.....	94
Tabelle 4.2:	VB-Subroutinen zur Steuerung von ChemCAD und zum Datenaustausch zwischen ChemCAD und Excel.....	97

Verzeichnis der Symbole, Indizes und Abkürzungen

Lateinische Symbole

a	Parameter in Gl. (2.17)	[-]
a^*	Phasengrenzfläche	[m ²]
a_1, a_2, a_3	Parameter in Gl. (3.59)	[-]
a_{eff}	Effektive Stoffaustauschfläche	[m ² /m ³]
a_p	Spezifische Oberfläche der Packung	[m ² /m ³]
a_{SRK}	Parameter der SRK-Zustandsgleichung	[-]
b	Parameter in Gl. (2.17)	[-]
\tilde{b}_i	Parameter von UNIFAC-FV	[-]
b_{SRK}	Co-Volumenparameter der SRK-Zustandsgleichung	[-]
B	Breite der Grundseite eines dreieckförmigen Strömungskanal	[m]
c	Parameter in Gl. (2.18)	[-]
c	Konzentration	[mol/kg]
\tilde{c}	Molare Dichte	[mol/m ³]
c_p	Molare Wärmekapazität	[J/(mol·K)]
$c_{1\text{SRK}}, c_{2\text{SRK}}, c_{3\text{SRK}}$	Mathias-Copeman-Konstanten	[-]
C	Parameter in Gl. (3.66)	[-]
C	Konzentration aller COOH-Gruppen im Reaktionsmedium in Gl. (2.31) bis (2.33)	[mol/kg]
\tilde{C}_i	Parameter von UNIFAC-FV	[-]
C_L, C_V	Packungsspezifische Parameter in Gl. (3.74) und Gl. (3.77)	[-]
CC_m/CC_n	Konzentration der Polymere mit m bzw. n monomeren Einheiten, die zwei Carboxyl-Endgruppen besitzen in Gl. (2.31) bis (2.33)	[mol/kg]

CH_m/CH_n	Konzentration der Polymere mit m bzw. n monomeren Einheiten, die je eine Carboxyl- und eine Hydroxyl-Endgruppen besitzen in Gl. (2.31) bis (2.33)	[mol/kg]
CX_i	Beitrag der First-Order-Group vom Typ i in Gl. (3.31)	[-]
d	Parameter in Gl. (2.18)	[-]
d_{eq}	Äquivalentdurchmesser	[m]
d_h	Hydraulischer Durchmesser	[m]
D, D_{ij}	Binärer Diffusionskoeffizient	[m ² /s], [cm ² /s]
D_{ij}^∞	Diffusionskoeffizient bei unendlicher Verdünnung	[cm ² /s]
DX	Vektor der Suchschrittweiten bei der Optimierung	[-]
E_A	Aktivierungsenergie	[J/mol]
EX_j	Beitrag der Second-Order-Group vom Typ j in Gl. (3.31)	[-]
f	Fugazität	[kPa]
f^0	Standard- oder Bezugsfugazität	[kPa]
f	Funktion	[-]
F	Gasbelastungsfaktor	$\left[\frac{m}{s} \sqrt{\frac{kg}{m^3}} \right]$
Fr	Froude-Zahl	[-]
g	Erdbeschleunigung	[m/s ²]
Δg_i^0	Molare freie Gibbs'sche Standard-Bildungsenthalpie der Komponente i	[J/mol]
Δg_M	Molare freie Gibbs'sche Enthalpie der realen Mischung	[J/mol]
Δg_M^{id}	Molare freie Gibbs'sche Enthalpie der idealen Mischung	[J/mol]
Δg_M^E	Molare freie Gibbs'sche Exzessenthalpie der Mischung	[J/mol]
Δg_R^0	Molare freie Gibbs'sche Standard-Reaktionsenthalpie	[J/mol]
Δg_R	Molare freie Gibbs'sche Reaktionsenthalpie	[J/mol]
G	Wichtungsfaktor	[-]
h	Molare Enthalpie	[J/mol]

Δh_i^0	Molare Standard-Bildungsenthalpie der Komponente i	[J/mol]
Δh_M	Molare Enthalpie der Mischung	[J/mol]
Δh_R^0	Molare Standard-Reaktionsenthalpie	[J/mol]
Δh_V	Molare Verdampfungsenthalpie	[J/mol]
H	Konzentration aller OH-Gruppen im Reaktionsmedium in Gl. (2.31) bis (2.33)	[mol/kg]
H	Höhe eines dreieckförmigen Strömungskanals	[m]
HH_m/HH_n	Konzentration der Polymere mit m bzw. n monomeren Einheiten, die zwei Hydroxyl-Endgruppen besitzen	[mol/kg]
HU	Volumetrischer Holdup	[m ³ /m ³]
j	Polymerisationsgrad	[-]
\bar{j}_N, \bar{j}_M	Zahlen-, massengemittelter Polymerisationsgrad	[-]
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für eine Gesamtreaktionsordnung κ	$\left[\frac{\text{kg}^{\kappa-1}}{\text{mol}^{\kappa-1} \cdot \text{min}} \right]$
k°	Produkt aus Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (Hydrolyse) für eine Gesamtreaktionsordnung κ und Wasserkonzentration, $k^\circ = k \cdot [\text{H}_2\text{O}]$	$\left[\frac{\text{kg}^{\kappa-2}}{\text{mol}^{\kappa-2} \cdot \text{min}} \right]$
k_∞	Stoßfaktor für eine Gesamtreaktionsordnung κ	$\left[\frac{\text{kg}^{\kappa-1}}{\text{mol}^{\kappa-1} \cdot \text{min}} \right]$
k_{ST}	Binärer Stofftransportkoeffizient	[m/s]
k_{WT}	Wärmetransportkoeffizient	[W/(m ² ·K)]
K	Phasengleichgewichtskonstante	[-]
K_C	Auf Konzentrationen bezogene Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion	[-]
K_D	Dissoziations-Gleichgewichtskonstante	[-]
K_{ST}	Stofftransportkoeffizient eines Komponentenpaares im Mehrkomponentengemisch	[m/s]
m	Masse	[g], [kg]
M	Molare Masse	[g/mol]
M_{ij}	Mittlere molare Masse, Parameter in Gl. (3.78)	[g/mol]
MX_j	Anzahl der Second-Order-Groups vom Typ j in Gl. (3.31)	[-]
n	Stoffmenge	[mol]

\dot{n}	Stoffmengenstrom	[mol/s]
N	Anzahl der Moleküle	[-]
NCX	Anzahl von First-Order-Group-Typen i in Gl. (3.31)	[-]
NE	Anzahl der Messpunkte	[-]
NEX	Anzahl von Second-Order-Group-Typen i in Gl. (3.31)	[-]
NK	Anzahl der Komponenten im Gemisch	[-]
NR	Anzahl der chemischen Reaktionen	[-]
NS	Anzahl der Segmente eines Polymermoleküls im Flory-Huggins-Modell	[-]
NV	Anzahl der Variablen	[-]
NX_i	Anzahl der First-Order-Groups vom Typ i in Gl. (3.31)	[-]
NZ	Anzahl der Zeitabschnitte	[-]
O	Konzentration aller COO-Gruppen im Reaktionsmedium in Gl. (2.31) bis (2.33)	[mol/kg]
p	Druck	[kPa], [bar]
Δp	Druckverlust	[kPa], [bar]
p_i	Partialdruck der Komponente i	[kPa]
p_{kr}	Kritischer Druck	[kPa]
P	Wahrscheinlichkeit	[-]
P_k	Konzentration einer polymeren Spezies der Kettenlänge k	[mol/kg]
$P(s)$	s-transformierte Größe P	[-]
$P(z)$	z-transformierte Größe P	[-]
q	Anteil des verdampften Wassers in Gl. (3.22) und Gl. (3.24)	[-]
Q	Wärme	[J]
\dot{Q}	Wärmestrom	[J/s]
r	Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/(kg·min)]
r_0	Vorlageverhältnis der Monomere, $r_0 < 1$ in Gl. (2.25), sonst $r_0 > 1$	[-]
r_i	Massebezogene Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der Komponente i	[mol/(kg·min)], [mol/(kg·s)]
\tilde{r}_i	Volumenparameter von UNIFAC	[-]

R	Allgemeine Gaskonstante	[J/(mol·K)]
Re	Reynolds-Zahl	[-]
R _V	Rücklaufverhältnis	[-]
Δs _M	Molare Entropie der Mischung	[J/(mol·K)]
Δs _R ⁰	Molare Standard-Reaktionsentropie	[J/(mol·K)]
S	Länge des Schenkels eines dreieckförmigen Strömungskanal	[m]
Sc	Schmidt-Zahl	[-]
Sh	Sherwood-Zahl	[-]
t	Zeit	[s], [min], [h]
t _{Ch}	Chargendauer	[min], [h]
t _K	Kontaktzeit	[s]
t _p	Umschaltzeitpunkt von Normaldruck auf Vakuum	[min], [h]
T	Temperatur	[K], [°C]
T _{kr}	Kritische Temperatur	[K]
T _r	Reduzierte Temperatur	[-]
T _S	Siedetemperatur	[K]
U	Umsatz	[-]
v	Spezifisches Volumen	[m ³ /kg]
\tilde{V}_C, \tilde{V}_m	Parameter von UNIFAC-FV	[-]
V	Molares Volumen	[cm ³ /mol]
V _{kr}	Kritisches molares Volumen	[cm ³ /mol]
\bar{w}	Leerrohrgeschwindigkeit	[m/s]
w _{eff}	Effektive Geschwindigkeit	[m/s]
W	Konzentration des Wassers im Reaktionsmedium in Gl. (2.31) bis (2.33)	[mol/kg]
We	Weber-Zahl	[-]
x	Molanteil in der Flüssigphase	[mol/mol]
X	Bestimmte Stoffeigenschaft in Gl. (3.31)	
X	Vektor der Optimierungsvariablen, X = {X ₁ , ..., X _{NV} }	[-]
$\underline{X}_i, \bar{X}_i$	Untere und obere Schranken des Konfidenzintervalls für Parameter X _i	[-]
y	Molanteil in der Dampfphase	[mol/mol]

z	Packungshöhe	[m]
[AS]	Konzentration von Adipinsäure	[mol/kg]
[COO]	Konzentration der Estergruppen	[mol/kg]
[COOH]	Konzentration der Carboxylgruppen	[mol/kg]
[DEA]	Konzentration von DEA	[mol/kg]
[EG]	Konzentration von Ethylenglykol	[mol/kg]
[H ⁺]	Konzentration dissoziierter Wasserstoffionen	[mol/kg]
[H ₂ O]	Wasserkonzentration	[mol/kg]
[OH]	Konzentration von Hydroxylgruppen	[mol/kg]
[PEAG]	Konzentration von PEAG	[mol/kg]

Griechische Symbole

α	Neigungswinkel eines Strömungskanals von Packungen zur Horizontalen	[°]
α	Parameter zur Berücksichtigung einer umsatzabhängigen Dielektrizität in Gl. (2.19) und Gl. (2.20)	[-]
α_{SRK}	Parameter zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von a_{SRK}	[-]
γ	Aktivitätskoeffizient	[-]
γ^{C}	Kombinatorischer Anteil des Aktivitätskoeffizienten (UNIFAC)	[-]
γ^{R}	Residualer Anteil des Aktivitätskoeffizienten (UNIFAC)	[-]
γ^{FV}	Freier Volumen-Anteil des Aktivitätskoeffizienten (UNIFAC-FV)	[-]
ε	Hohlraumvolumenanteil	[-]
ε	Dielektrizitätskonstante	[-]
κ	Reaktionsordnung	[-]
$\lambda_{\text{P},k}$	k-tes Moment der Verteilung P	[-]
μ	Dynamische Viskosität	[Pa·s]
μ	Chemisches Potential	[J/mol]
ν	Stöchiometrischer Faktor	[-]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
σ	Oberflächenspannung	[kg/s ²]
σ_{ij}	Parameter in Gleichung (3.78)	[(cm ³ /mol) ^{1/3}]

φ	Fugazitätskoeffizient	[-]
ϕ	Assoziationsfaktor in Gl. (3.81)	[-]
Φ	Volumen- oder Massenanteil im Flory-Huggins-Modell	[-]
χ, χ_{ij}	Binäre Flory-Huggins-Parameter	[-]
Ψ	Längenbezogener molarer Holdup	[mol/m]
ω	Azentrischer Faktor	[-]
Ω_D	Diffusions-Kollisions-Integral in Gl. (3.78)	[-]

Hochgestellte Indizes

*	Phasengrenze, Phasengleichgewicht
0	Bezugszustand
I	Reaktion I des Kinetikmodells der Polykondensation
II	Reaktion II des Kinetikmodells der Polykondensation
ber	Berechnet
Chang	Modell von Chang und Karalis (1993)
E	Exzessgröße
exp	Experimentell bestimmt
FH	Modell von Flory (1941) und Huggins (1942)
Flory	Modell von Flory (1946)
id	Ideal
j	Reaktion j, Linearkombination j
L	Flüssigkeit
NRTL	NRTL-Modell
soll	Sollwert
V	Dampf
ZGL	Zustandsgleichung
γ	Aktivitätskoeffizientenmodell

Tiefgestellte Indizes

0	Anfangszustand
AC	Autokatalyse
C	Extern katalysiert
Ch	Charge
D	Destillat
DB	Destillatbehälter
F	Feed Reaktor
FP	Flutpunkt
h	Hinreaktion
HAC	Hydrolyse (autokatalysierte Veresterung)
HC	Hydrolyse (katalysierte Veresterung)
HNC	Hydrolyse (nicht katalysierte Veresterung)
i	Komponente i, Zeitabschnitt i, Parameter i
j	Polymerisationsgrad j
k	Messpunkt k
K	Kopfdampf Kolonne
L	Flüssigkeitsabzug Reaktor
m	Segment der Packung
M	Mischung
NC	Nicht katalysierte bimolekulare Reaktion
r	Rückreaktion
R	Reaktor
RL	Rücklauf
S	Kolonnensumpf
spec	Spezifikation
t	Zeitpunkt t
V	Dampfabzug Reaktor
verd	verdampft

Abkürzungen

AS	Adipinsäure
COM	Component Object Model
COO	Estergruppe
COOH	Carboxylgruppe
DAE	Differential-algebraische Gleichung
DEA	Di(ethylen adipate)
EG	Ethylenglykol
g^E	Gibbs'sche Exzessenthalpie
HETP	Height Equivalent to a Theoretical Plate
NLP	Nichtlineare Programmierung
NTSM	Number of Theoretical Stages Per Meter
OH	Hydroxylgruppe
PEAG	Poly(ethylen adipate) glycol
SQP	Successive Quadratic Programming

1 Einleitung

Batch-Prozesse werden vielfach in der chemischen Industrie eingesetzt, insbesondere wenn eine große Flexibilität, hohe Produktreinheiten oder häufige Produktwechsel von Interesse sind. In der Vergangenheit sind nicht nur die Anforderungen hinsichtlich Produktqualität und Wirtschaftlichkeit, sondern auch hinsichtlich Sicherheit und Umweltverträglichkeit stetig gestiegen. Die Prozessoptimierung hat aus diesem Grund immer stärker an Bedeutung gewonnen.

Batch-Prozesse zeichnen sich durch eine Vielzahl sich gegenseitig komplex beeinflussender Größen und kompliziertes dynamisches Verhalten aus. Aufgrund des großen Informationsumfanges und der komplexen nichtlinearen Zusammenhänge lassen sich empirische Aussagen bezüglich des Verhaltens und der Optimierung eines Prozesses oft nur schwer ableiten. Prozessführungsstrategien in der Industrie beruhen zum großen Teil auf langjährigen praktischen Erfahrungen. Experimentelle Untersuchungen sind eine Möglichkeit, die Fahrweise von Prozessen zu verbessern. Sie erfordern jedoch eine Vielzahl an Versuchen und können nicht garantieren, dass die optimale Prozessführungsstrategie gefunden wird. Sicherheitstechnische und wirtschaftliche Aspekte erlauben zudem in der Regel keine Experimente am realen Prozess. Daher werden zunehmend die Möglichkeiten der Prozesssimulation genutzt.

Die Modellierung und Simulation von verfahrenstechnischen Prozessen gehört mittlerweile zum Stand der Technik. Sie wird vielfältig eingesetzt, z.B. beim Design von Anlagen und der Auslegung von Apparaten, bei der Analyse bestehender Anlagen bis hin zur Optimierung. Nicht zuletzt die rasante Entwicklung der Rechentechnik in den letzten zwei Jahrzehnten hat der Simulation neue Möglichkeiten eröffnet. Inzwischen werden zahlreiche leistungsstarke Programmpakete (z.B. ChemCAD, Aspen, MATLAB/Simulink) für die unterschiedlichsten Simulationsaufgaben angeboten. Mit ihrer Hilfe kann das Verhalten vieler Prozesse auf relativ einfache Weise abgebildet werden, wenngleich Standardlösungen nicht für alle Probleme existieren.

Die mathematische Optimierung verfahrenstechnischer Prozesse ist seit Jahrzehnten Gegenstand der Forschung. Zu diesem Zweck wird eine Zielfunktion entsprechend des Vorhabens der Optimierung formuliert. Diese bildet zusammen mit den Modellgleichungen, den Nebenbedingungen und den Beschränkungen der Variablen ein Optimierungsproblem, welches numerisch gelöst wird. Die Methoden und Algorithmen zur Optimierung werden stetig weiterentwickelt, z.B. im Hinblick auf die Ermittlung globaler Optima. Breite Einsatzmöglichkeiten für neue Optimierungsansätze ergeben sich jedoch nur, wenn diese auch an die gängigen Standardwerkzeuge zur Modellierung und Simulation gekoppelt werden können.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Modellierung, Simulation und Optimierung eines industriellen Batch-Prozesses der Firma BASF Schwarzheide GmbH zur Herstellung

von Polyesterolen. Zunächst wird mit Hilfe des Softwarepaketes ChemCAD ein geeignetes Prozessmodell erstellt. Schwerpunkt bildet dabei die Abbildung der Polykondensationsreaktion. Des Weiteren wird eine Methodik zur Optimierung dynamischer verfahrenstechnischer Prozesse entwickelt, die auf den Simulator ChemCAD aufsetzt.

1.1 Prozessbeschreibung

Der in dieser Arbeit untersuchte industrielle Batch-Prozess besteht aus einem Rührkesselreaktor mit einer nachgeschalteten Packungskolonne, einem Kondensator und zwei Destillatbehältern (Abbildung 1.1).

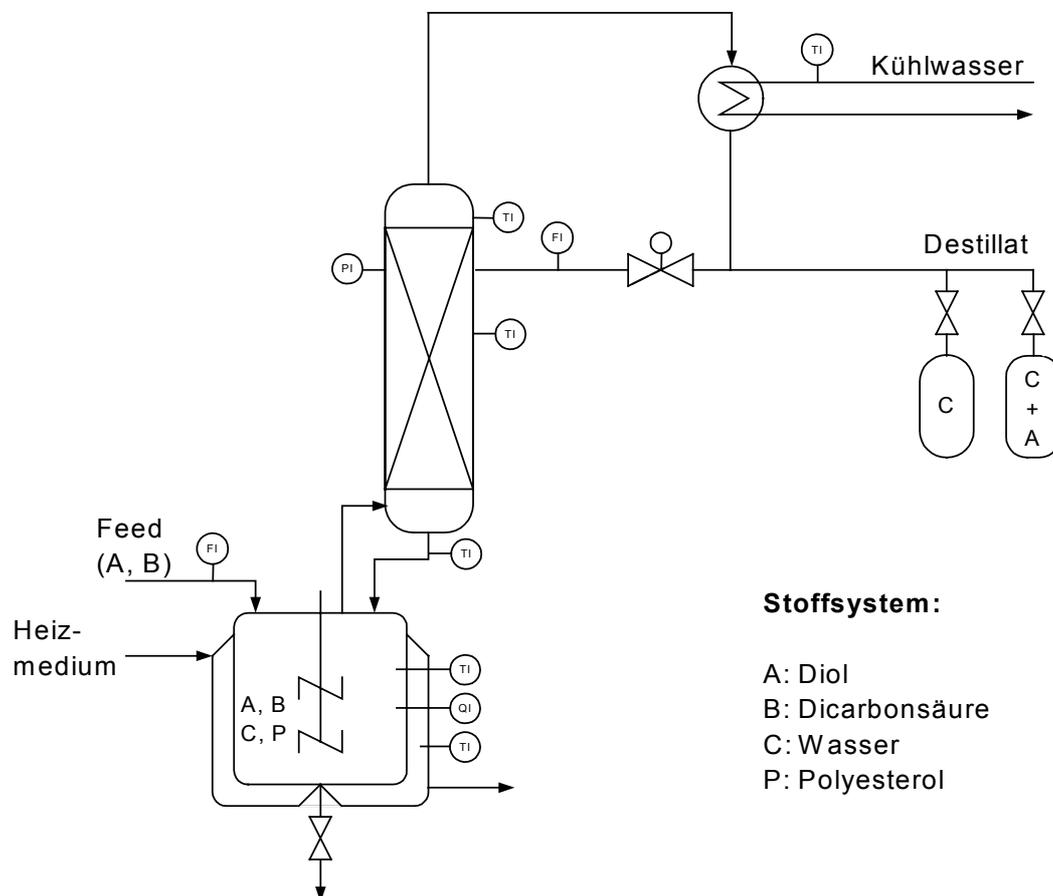
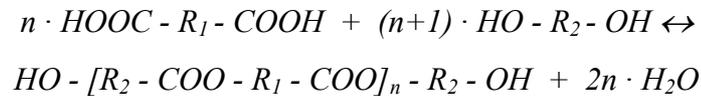


Abbildung 1.1: Vereinfachtes Schema des Batch-Prozesses

Im Reaktor wird ein Polymer durch Polykondensation aus einem Diol und einer Dicarbonsäure gewonnen. Die ablaufende Gleichgewichtsreaktion kann vereinfacht als



dargestellt werden. Praktisch besteht das Endprodukt aus einem Gemisch von Polyesterolen mit unterschiedlicher Kettenlänge. Diese sind linear aus zwei alternierenden monomeren Einheiten aufgebaut.

Zunächst werden die Monomere vorgelegt. Danach erfolgt die Aufheizung des Reaktors. Das bei der Veresterung entstehende Wasser wird durch Verdampfen aus dem Reaktor entfernt. Dadurch wird zum einen die Produktreinheit gewährleistet und zum anderen das chemische Gleichgewicht in Richtung der Produkte verschoben. Neben dem Wasser verdampft auch ein Teil des Eduktdiols. Das verdampfte Gemisch wird in der Kolonne getrennt. Während das im Sumpf angereicherte Diol zurück in den Reaktor läuft, wird das Wasser über Kopf abgezogen. Der Prozess läuft zunächst bei Normaldruck ab. Um die Entfernung des Wassers aus dem Reaktor zu begünstigen, wird in einer späteren Phase der Druck abgesenkt. Das Chargenende wird durch das Erreichen einer definierten Produktqualität (Säurezahl, OH-Zahl, Viskosität) bestimmt.

Die Kolonne besitzt keinen eigenen Verdampfer und arbeitet als reine Verstärkungssäule. Das Rücklaufverhältnis ist die einzige Stellgröße. Mit dieser Variante können nicht gleichzeitig eine hohe Kopf- und eine hohe Sumpfproduktreinheit erzielt werden. Mit steigender Destillatreinheit wird mehr Wasser mit dem Sumpfprodukt zurück in den Reaktor gefahren. Umgekehrt werden bei möglichst wasserfreiem Sumpfprodukt größere Verluste an Eduktdiol über das Destillat auftreten. Da sowohl eine höhere Wasserkonzentration als auch eine niedrigere Diolkonzentration im Reaktor die Reaktion hemmen, gilt es, einen Kompromiss zwischen beiden Fahrweisen zu finden. Zu Beginn der Reaktion ist eine hohe Destillatreinheit wünschenswert. Damit werden gleichzeitig Diolverluste vermieden. Im späteren Verlauf, wenn der größte Teil der Edukte bereits zu länger-kettigen Polyester-molekülen reagiert hat und die Reaktion sich dem Gleichgewicht nähert, ist die Wasserentfernung aus dem Reaktor von zunehmender Bedeutung.

Ein Modell des Prozesses existiert bisher nicht. Die Kinetik der ablaufenden Polykondensationsreaktion ist nur zum Teil untersucht und kann nicht exakt beschrieben werden. Die gegenwärtige Fahrweise entstammt langjährigen Erfahrungen. Inwieweit sie einem Optimum angenähert ist bzw. welches Optimierungspotential weiterhin besteht, kann bisher jedoch kaum beurteilt werden. Die entsprechenden Untersuchungen bilden den Gegenstand dieser Arbeit.

1.2 Ziele und Aufbau der Arbeit

Aus den einleitenden Ausführungen lassen sich folgende allgemeine Schwerpunkte der Arbeit ableiten:

- Wie kann das umfangreiche Know-how, welches in den verbreiteten Simulationspaketen integriert ist, für die Optimierung von Batch-Prozessen genutzt werden?
- Welche Modelltiefe ist im Hinblick auf die Genauigkeit der Ergebnisse und auf die Recheneffizienz für die Optimierung erforderlich?
- Welche Optimierungsalgorithmen eignen sich besonders?
- Auf welche Weise können Optimierungsalgorithmen und Simulatoren gekoppelt werden?
- Wie kann eine möglichst große Bedienerfreundlichkeit gewährleistet werden?

Darüber hinaus ergeben sich für den speziell untersuchten Polymerisationsprozess folgende Fragestellungen:

- Wie kann die Polykondensationsreaktion geeignet modelliert werden?
- Wie können die entsprechenden kinetischen Parameter ermittelt werden?
- Welches Optimierungspotential besteht gegenüber der herkömmlichen Fahrweise des Prozesses?
- Wie kann eine optimierte Führungsstrategie umgesetzt werden?

Das Kapitel 2 gibt einen Überblick über den Stand des Wissens zur Beschreibung von Polykondensationsreaktionen zwischen Diolen und Dicarbonsäuren sowie über die bisherigen wesentlichen Arbeiten zur Modellierung, Simulation und Optimierung von Batch-Rektifikationsprozessen.

Eine detaillierte Beschreibung des dynamischen Prozessmodells der Polyesteranlage erfolgt in Kapitel 3. Besondere Schwerpunkte bilden dabei die Abbildung der Polykondensationsreaktion in ChemCAD und die Ermittlung der reaktionskinetischen Parameter. Das entwickelte Modell kann den Prozess gut beschreiben, wie ein Vergleich der Simulationsergebnisse mit Betriebsdaten zeigt.

Das Kapitel 4 ist der Optimierung der Betriebsführung gewidmet. Vorgestellt wird ein Optimierungskonzept für verfahrenstechnische Prozesse, das auf der Anbindung eines stochastischen Optimierungsalgorithmus an den Simulator ChemCAD beruht. Diese Methodik wird am Beispiel zweier Prozesse aus der Literatur getestet und schließlich auf den Batch-Polymerisationsprozess angewendet. Auf diese Weise kann eine optimierte Betriebsstrategie abgeleitet werden, welche die Chargendauer minimiert.

Die Ergebnisse dieser Arbeit werden abschließend in Kapitel 5 reflektiert. Auf zukünftige Aufgaben und Möglichkeiten wird verwiesen.

2 Stand des Wissens

Dieses Kapitel fasst die grundlegenden Erkenntnisse, die im Hinblick auf die Modellierung, Simulation und Optimierung des in dieser Arbeit betrachteten Batch-Polymerisationsprozesses von Bedeutung sind, zusammen.

2.1 Polykondensationsreaktionen zwischen Diolen und Dicarbonsäuren

In diesem Abschnitt werden verschiedene Ansätze zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit von Polykondensationen sowie zur Bestimmung des mittleren Polymerisationsgrades und der Molmassenverteilung dargestellt.

2.1.1 Reaktionskinetik

Die ersten Untersuchungen zu den Mechanismen und zur Kinetik von Stufenwachstumspolymerisationen stammen von Flory (1937, 1939, 1940, 1946). Diese klassischen Publikationen bilden die Basis aller nachfolgenden Arbeiten. Seit den Veröffentlichungen von Flory (1937, 1939, 1940, 1946) sind viele andere Studien zur Kinetik der Polyesterbildung erschienen. Die Interpretationen der experimentellen Ergebnisse sind kontrovers, da einige Autoren nur den Bereich hoher Umsätze, andere dagegen den gesamten Umsatzbereich betrachten. In neueren Arbeiten (z.B. Chen und Wu, 1982; Kuo und Chen, 1989; Beigzadeh et al., 1995) wird häufig der Einfluss der umsatzabhängigen Dielektrizität auf die Reaktionsgeschwindigkeit berücksichtigt.

Theorie von Flory

Eine grundlegende Annahme der Theorie von Flory (1937, 1939, 1940, 1946) besteht darin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Veresterung unabhängig von der Kettenlänge bzw. von kettenlängenabhängigen Eigenschaften wie der Viskosität oder der Molmasse ist. Anhand experimenteller Daten zeigt Flory (1939), dass sowohl Mono- als auch Polyesterbildung in gleicher Weise beschrieben werden können.

Flory (1939, 1946) beschreibt unkatalysierte Veresterungen, bei denen das entstehende Wasser fortwährend entfernt wird, als irreversible Reaktionen 3. Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_{AC} \cdot [\text{COOH}]^2 \cdot [\text{OH}] \quad (2.1)$$

Veresterungen werden im Wesentlichen von Wasserstoff-Ionen katalysiert. In Abwesenheit einer anderen stärkeren Säure wirken nur die dissoziierten Wasserstoff-Ionen der Carbonsäure als Katalysatoren. Durch diesen autokatalytischen Effekt geht die Konzentration der Carboxylgruppen mit der Reaktionsordnung 2 in die Gleichung (2.1) ein.

Für äquimolare Verhältnisse der funktionellen Gruppen, d.h. $[\text{COOH}] = [\text{OH}]$, kann Gleichung (2.1) vereinfacht werden:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_{\text{AC}} \cdot [\text{COOH}]^3 \quad (2.2)$$

Durch Integration von Gleichung (2.2) erhält man:

$$\frac{1}{[\text{COOH}]^2} = 2 \cdot k_{\text{AC}} \cdot t + \text{Const.} \quad (2.3)$$

Die Integrationskonstante beträgt $1/[\text{COOH}]_0^2$, vorausgesetzt die Reaktion kann von Beginn an über die gesamte Dauer mit einer Reaktionsordnung von 3 beschrieben werden. Definiert man den Umsatz U_{COOH} an Säuregruppen als

$$U_{\text{COOH}} = \frac{[\text{COOH}]_0 - [\text{COOH}]}{[\text{COOH}]_0} \quad (2.4)$$

und vernachlässigt man die Masseänderung durch die Verdampfung des Wassers, dann kann die Carboxylgruppenkonzentration durch

$$[\text{COOH}] = [\text{COOH}]_0 \cdot (1 - U_{\text{COOH}}) \quad (2.5)$$

beschrieben werden. Durch Einsetzen von (2.5) in (2.3) lässt sich zeigen, dass bei Gültigkeit von Gleichung (2.1) und äquimolarem Verhältnis der Edukte eine lineare Abhängigkeit zwischen $1/(1-U_{\text{COOH}})^2$ und der Zeit t herrschen muss.

In Abbildung 2.1 und Abbildung 2.2 sind die experimentellen Ergebnisse von Flory (1939) dargestellt¹. Im Bereich von Umsätzen über 0,8 wird der lineare Zusammenhang für die Bildung eines Monoesters und zweier Polyester bei unterschiedlichen Temperaturen bestätigt.

Zu Beginn der Reaktion im Bereich niedriger Umsätze ($U < 0,8$) zeigen die Messdaten jedoch ein abweichendes Verhalten und folgen eher einer Reaktionsordnung von 1 bezüglich der Säuregruppenkonzentration. Ob die Reaktion in diesem Bereich tatsächlich wie ein bimolekularer Mechanismus verläuft, konnte bisher nicht umfassend geklärt werden. Es existieren verschiedene Erklärungsansätze für diese Beobachtungen.

Flory (1939) begründet die Abweichungen zum Teil mit der durch die Wasserverdampfung hervorgerufenen Masseänderung, die in der Anfangsphase der Reaktion besonders ausgeprägt ist.

¹ In den Veröffentlichungen von Flory (1937, 1939, 1940, 1946) wird der Umsatz mit p bezeichnet (Abbildung 2.1, Abbildung 2.2).

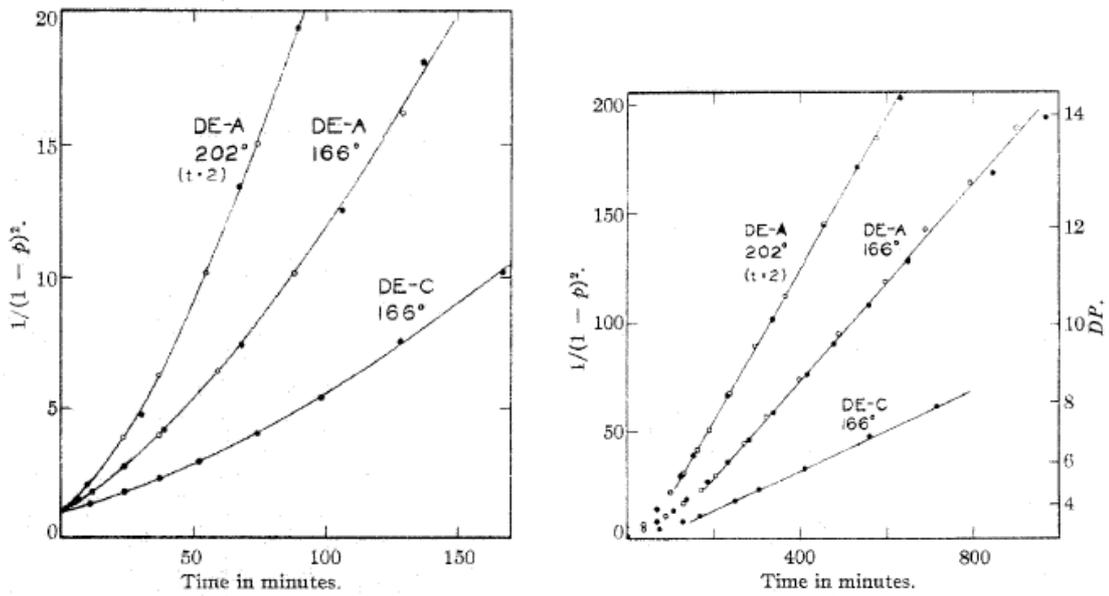


Abbildung 2.1: Experimentelle Ergebnisse von Flory, links: Umsatz bis 0,8, rechts: gesamter Reaktionsverlauf, DE-A: Diethylenglykol-Adipinsäure, DE-C: Diethylenglykol-Hexansäure, Quelle: Flory (1939)

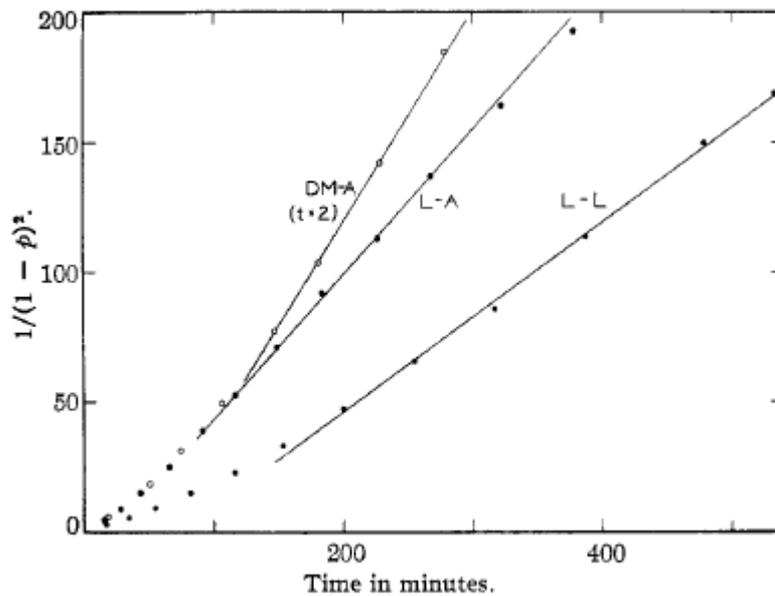


Abbildung 2.2: Experimentelle Ergebnisse von Flory, $T=202^{\circ}\text{C}$, L-A: Laurylalkohol-Adipinsäure, L-L: Laurylalkohol-Laurinsäure, DM-A: 1,10-Decandiol-Adipinsäure, Quelle: Flory (1939)

Viele Autoren (Chen und Wu, 1982; Kuo und Chen, 1989; Beigzadeh et al., 1995) vermuten in der starken Änderung der Stoffeigenschaften während der Anfangsphase der Reaktion die Ursache für die Abweichungen. Die Dielektrizitätskonstante spielt in diesem Zusammenhang eine große Rolle, da sie die Dissoziation der Carboxylgruppen und damit ihre katalytische Wirkung beeinflusst. Im Experiment konnte gezeigt werden, dass zu Beginn der Reaktion tatsächlich kaum dissoziierte Wasserstoff-Ionen vorliegen (Fradet und Marechal, 1982). Erst mit zunehmendem Reaktionsfortschritt und sinkender Dielektrizitätskonstante nimmt die Säuredissoziation und damit der autokatalytische Effekt zu.

Lehmus et al. (1999) dagegen begründen dieses Phänomen mit der Vernachlässigung der Kettenlänge. Da jedoch auch bei der Monoesterbildung im Bereich niedriger Umsätze eine Abweichung von Gleichung (2.1) zu beobachten ist, erscheint diese Erklärung nicht ausreichend.

Eine ausführliche Übersicht über kinetische Studien zur Polyesterbildung wird von Fradet und Marechal (1982) angegeben. Obwohl viele der von Fradet und Marechal (1982) zitierten Veröffentlichungen die Schlussfolgerungen von Flory (1939) belegen, herrscht keinesfalls Einigkeit über die Mechanismen von Polykondensationsreaktionen. Selbst aus identischen experimentellen Daten werden von verschiedenen Autoren völlig unterschiedliche Reaktionsmechanismen geschlussfolgert. Einige Studien betrachten den gesamten Bereich der Veresterung. In diesen Fällen wird meist eine Reaktionsordnung von 2,5 gefunden. Andere Autoren berücksichtigen nur den Bereich höherer Umsätze mit der Begründung, dass die bereits erwähnte starke Änderung der Dielektrizität zu Beginn der Reaktion kinetische Studien unmöglich macht. Für die Veresterung wurden so Reaktionsordnungen zwischen 2 und 6 ermittelt. Fradet und Marechal (1981) kritisieren, dass die experimentellen Daten häufig unter unzureichenden Bedingungen ermittelt werden und daher inkonsistent sind.

Extern katalysierte Polykondensation

In Anwesenheit einer starken Säure werden die Wasserstoff-Ionen hauptsächlich durch diesen externen Katalysator bereitgestellt. Flory (1946) vernachlässigt daher autokatalytische Effekte und formuliert für eine konstante Katalysatorsäurekonzentration eine Reaktion 2. Ordnung:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = \underbrace{k^{\text{Flory}}}_{k_c^{\text{Flory}}} \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{COOH}] \cdot [\text{OH}] \quad (2.6)$$

Bei höheren Temperaturen ist jedoch die Dissoziation der Carboxylgruppen und damit ihre autokatalytische Wirkung stärker ausgeprägt. Dieser Einfluss auf die Reaktion kann dann nicht mehr vernachlässigt werden (Chen und Wu, 1982; Kuo und Chen, 1989; Chang und Karalis, 1993). Daher formulieren Chang und Karalis (1993) folgende Gleichung:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_{AC} \cdot [\text{COOH}]^2 \cdot [\text{OH}] + \underbrace{k^{\text{Chang}}}_{k_C^{\text{Chang}}} \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{COOH}] \cdot [\text{OH}] \quad (2.7)$$

Reversibilität der Polykondensationsreaktion

Die Polyesterbildung ist eine Gleichgewichtsreaktion. Unter Berücksichtigung der Hydrolyse (Rückreaktion) lautet die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung für den rein autokatalysierten Fall:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_{AC} \cdot [\text{COOH}]^2 \cdot [\text{OH}] - k_{HAC} \cdot [\text{COO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \quad (2.8)$$

Die Gleichgewichtslage wird durch die Gleichgewichtskonstante bestimmt. Bei Äquivalenz der Einsatzprodukte gilt folgender Zusammenhang zwischen der auf Konzentrationen bezogenen Gleichgewichtskonstanten K_C und den Gleichgewichtskonzentrationen:

$$K_C = \frac{[\text{COO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{COOH}] \cdot [\text{OH}]} \quad (2.9)$$

Gleichgewichtskonstanten können experimentell bestimmt oder aus den thermodynamischen Beziehungen berechnet werden. Die molare freie Gibbs'sche Reaktionsenthalpie Δg_R ist ein Maß für die Triebkraft einer chemische Reaktion.

$$\Delta g_R = \sum_{i=1}^{NK} (v_i \cdot \mu_i) \quad (2.10)$$

Die Berechnung kann auf Grundlage verschiedener Standardzustände bzw. Konzentrationsmaße erfolgen (Czeslik et al., 2001). Das chemische Potential μ_i einer Komponente in der Mischung kann beispielsweise mit Hilfe von Konzentrationen und einem Bezugspotential μ_i^0 beschrieben werden:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{c_i}{c^0} \quad (2.11)$$

Die Konzentrationen werden auf eine Bezugskonzentration c^0 normiert. Mit (2.10) ergibt sich:

$$\Delta g_R = \underbrace{\sum_{i=1}^{NK} (v_i \cdot \mu_i^0)}_{\Delta g_R^0} + R \cdot T \cdot \ln \underbrace{\prod_{i=1}^{NK} \left(\frac{c_i}{c^0} \right)^{v_i}}_{K_C} \quad (2.12)$$

Das chemische Gleichgewicht ist erreicht, wenn gilt:

$$\Delta g_R = \Delta g_R^0 + R \cdot T \cdot \ln K_C = 0 \quad (2.13)$$

Die molare freie Gibbs'sche Standard-Reaktionsenthalpie Δg_R^0 kann über die Gibbs-Helmholtz-Beziehung mit der molaren Standard-Reaktionsenthalpie Δh_R^0 und der molaren Standard-Reaktionsentropie Δs_R^0 gekoppelt werden:

$$\Delta g_R^0 = \Delta h_R^0 - T \cdot \Delta s_R^0 \quad (2.14)$$

mit

$$\Delta h_R^0(T) = \Delta h_R^0(298K) + \int_{298K}^T c_p dT, \quad (2.15)$$

$$\Delta s_R^0(T) = \Delta s_R^0(298K) + \int_{298K}^T c_p \frac{dT}{T}. \quad (2.16)$$

Die genaueste Methode besteht darin, die Temperaturabhängigkeiten der Wärmekapazitäten aller Reaktionskomponenten zu berücksichtigen, sofern diese bekannt sind.

Häberlein (2004) nennt als typische Größenordnungen für Gleichgewichtskonstanten bei Polykondensationen beispielhaft $K_C(186^\circ\text{C}) = 9,6$ für die äquimolare Reaktion von Terephthalsäure mit Ethylenglykol und $K_C(280^\circ\text{C}) = 4,9$ für die äquimolare Reaktion von Dimethylterephthalat mit Ethylenglykol.

Berücksichtigung einer umsatzabhängigen Dielektrizität

Zwischen der Gleichgewichtsdissoziationskonstanten K_D von Carbonsäuren und der Dielektrizitätskonstante ε des Reaktionsmediums wurde experimentell folgende Beziehung ermittelt (Chen und Wu, 1982):

$$\ln K_D = \frac{a}{\varepsilon} - b \quad (2.17)$$

Unter Annahme des linearen Zusammenhangs

$$\frac{1}{\varepsilon} = c \cdot U + d \quad (2.18)$$

zwischen dem Umsatz U und dem Kehrwert der Dielektrizitätskonstante ε kann die Dissoziationsgleichgewichtskonstante als

$$K_D = K_{D,0} \cdot \exp\{\alpha \cdot U\} \quad (2.19)$$

mit $K_{D,0} = \exp\{a \cdot d - b\}$ und $\alpha = a \cdot c$ dargestellt werden.

Da die autokatalytische Wirkung der Carboxylgruppen von ihrem Dissoziationsgrad abhängig ist, berücksichtigen viele Autoren diesen Effekt (Lin und Yu, 1978; Chen und Wu, 1982; Kuo und Chen, 1989; Beigzadeh et al., 1995). Die korrigierte Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung für den autokatalysierten, reversiblen Fall lautet dann (Chen und Wu, 1982):

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = \underbrace{k_{AC} \cdot K_{D,0}}_{k'_{AC}} \cdot \exp\left\{\alpha \cdot \frac{[\text{COOH}]_0 - [\text{COOH}]}{[\text{COOH}]_0}\right\} \cdot [\text{COOH}]^2 \cdot [\text{OH}] - k_{HAC} \cdot [\text{COO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \quad (2.20)$$

Der Parameter α wird wie die Geschwindigkeitskonstanten aus den experimentellen Daten bestimmt. Die meisten veröffentlichten kinetischen Parameter für Reaktionen zwischen Diolen und Dicarbonsäuren wurden durch Anpassung der experimentellen Daten an die Gleichung (2.20) ermittelt (z.B. Chen und Wu, 1982; Kuo und Chen, 1989; Beigzadeh, 1995).

Berücksichtigung nichtkatalytischer, bimolekularer Reaktionen

Bacaloglu et al. (1988, 1998) gehen davon aus, dass autokatalytische und bimolekulare Mechanismen parallel ablaufen. In der entsprechenden Modellgleichung wird diese Annahme durch zwei Terme, in welche die Säuregruppenkonzentration mit unterschiedlicher Reaktionsordnung eingeht, berücksichtigt:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_{\text{AC}} \cdot [\text{COOH}]^2 \cdot [\text{OH}] + k_{\text{NC}} \cdot [\text{COOH}] \cdot [\text{OH}] - (k_{\text{HAC}} + k_{\text{HNC}}) \cdot [\text{COO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \quad (2.21)$$

In der Modellvorstellung von Bacaloglu et al. (1988, 1998) dominiert der bimolekulare Mechanismus jedoch bei hohen Umsätzen und liefert damit keine Erklärung für die von Flory (1939) festgestellten Abweichungen vom autokatalytischen Mechanismus bei kleinen Umsätzen.

Komplexe Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen

Die Berücksichtigung aller in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten Effekte führt zu den komplexen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen. Für die autokatalysierte, reversible Polykondensation erhält man folgenden Zusammenhang:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_{\text{AC}} \cdot \exp\left\{\alpha \cdot \frac{[\text{COOH}]_0 - [\text{COOH}]}{[\text{COOH}]}\right\} \cdot [\text{COOH}]^2 \cdot [\text{OH}] + k_{\text{NC}} \cdot [\text{COOH}] \cdot [\text{OH}] - (k_{\text{HAC}} + k_{\text{HNC}}) \cdot [\text{COO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \quad (2.22)$$

Die extern katalysierte, reversible Polykondensation kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_{\text{AC}} \cdot \exp\left\{\alpha \cdot \frac{[\text{COOH}]_0 - [\text{COOH}]}{[\text{COOH}]}\right\} \cdot [\text{COOH}]^2 \cdot [\text{OH}] + (k_{\text{C}} + k_{\text{NC}}) \cdot [\text{COOH}] \cdot [\text{OH}] - (k_{\text{HAC}} + k_{\text{HC}} + k_{\text{HNC}}) \cdot [\text{COO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \quad (2.23)$$

Bei der Wahl eines solchen Ansatzes ist jedoch zu bedenken, dass der Parameter α und die temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten durch Regression aus Messdaten bestimmt werden müssen. Da in den meisten Fällen auch mit einfacheren Ansätzen gute Anpassungen erzielt werden können, finden diese komplexen Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen in der Praxis kaum Anwendung.

2.1.2 Mittlerer Polymerisationsgrad

Das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades \bar{j}_N lässt sich als Verhältnis der ursprünglich vorhandenen Monomermoleküle zur Gesamtzahl der Moleküle zum betrachteten Zeitpunkt t beschreiben. Unter Berücksichtigung des Umsatzes U folgt daraus die Carothers-Gleichung (Tieke, 1997):

$$\bar{j}_N = \frac{1}{1 - U} \quad (2.24)$$

Bei Copolymerisationen mit Überschuss eines Monomers muss die Nichtäquivalenz der funktionellen Gruppen berücksichtigt werden. Die Carothers-Gleichung lautet dann (Tieke, 1997):

$$\bar{j}_N = \frac{(1 + r_0)}{(1 + r_0 - 2 \cdot r_0 \cdot U)} \quad (2.25)$$

mit r_0 als stöchiometrischem Verhältnis der Monomere, wobei $r_0 < 1^2$.

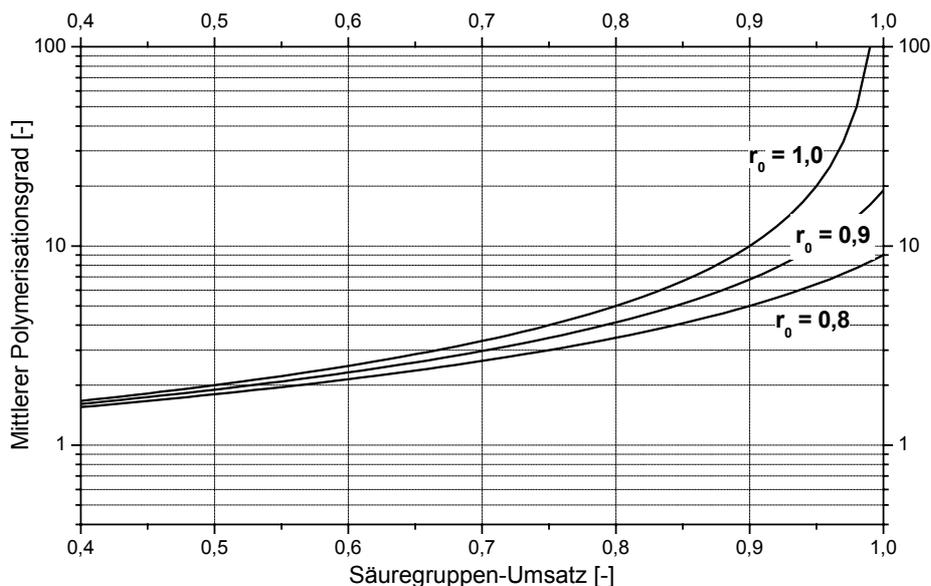


Abbildung 2.3: Zusammenhang zwischen Umsatz und mittlerem zahlengemitteltem Polymerisationsgrad bei Stufenwachstumsreaktionen für unterschiedliche Vorlageverhältnisse der Monomere, Gleichung (2.25)

² Das stöchiometrische Verhältnis r_0 der Monomere wird in der Literatur unterschiedlich festgelegt, wobei in anderen Zusammenhängen häufig auch per Definition $r_0 \geq 1$. (siehe Kapitel 3.1)

Sehr hohe Polymerisationsgrade werden nur bei äquimolaren oder nahezu äquimolaren Verhältnissen der Monomere erreicht. Mit wachsendem Überschuss eines Monomers nimmt der mittlere Polymerisationsgrad stark ab (Abbildung 2.3).

2.1.3 Molekulargewichtsverteilung

Unter der Annahme, dass die Reaktionsfähigkeit der funktionellen Gruppen gleich, d.h. unabhängig von der Kettenlänge ist, lässt sich die Molekulargewichtsverteilung von Polykondensaten aus statistischen Überlegungen ableiten. Der Umsatz U kann dabei als Wahrscheinlichkeit aufgefasst werden, mit der eine der ursprünglich vorhandenen funktionellen Gruppen reagiert hat. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine funktionelle Gruppe nicht reagiert hat, beträgt $(1-U)$. Damit ein Molekül mit j monomeren Einheiten entsteht, müssen $(j-1)$ Gruppen reagiert haben und eine Gruppe nicht. Die Wahrscheinlichkeit $P(j)$ für die Bildung dieses Moleküls beträgt demnach:

$$P(j) = U^{j-1} \cdot (1-U) \quad (2.26)$$

Die Anzahl der Moleküle mit dem Polymerisationsgrad j lässt sich mit Hilfe der Gesamtzahl der Moleküle N_t zum betrachteten Zeitpunkt t ausdrücken:

$$N_j = P(j) \cdot N_t = N_t \cdot U^{j-1} \cdot (1-U) \quad (2.27)$$

Mit $N_t = N_0 \cdot (1-U)$ lässt sich für äquimolare Verhältnisse der funktionellen Gruppen folgende Verteilungsfunktion ableiten (Küchler, 1951; Tieke, 1997):

Häufigkeitsverteilung (Abbildung 2.4)

$$\frac{N_j}{N_0} = U^{j-1} \cdot (1-U)^2 \quad (2.28)$$

Mit $m_0 = N_0 \cdot M_0$ und $m_j = N_j \cdot (j \cdot M_0)$ ergibt sich:

Massenverteilung (Abbildung 2.5)

$$\frac{m_j}{m_0} = j \cdot U^{j-1} \cdot (1-U)^2 \quad (2.29)$$

Dabei bezeichnet m_j die Masse der Moleküle mit j monomeren Einheiten, m_0 die Masse der Moleküle zum Zeitpunkt $t = 0$ und M_0 die Molmasse des Monomers. Die Verteilungsfunktionen gelten für Polykondensationen bifunktioneller Monomere und für Polykondensationen zweier monofunktioneller Monomere, wenn diese in äquivalenten Mengen vorhanden sind.

Für Copolymerisationen, bei denen eine Komponente im Überschuss vorliegt, müssen mit komplexeren Beziehungen die Verteilungsfunktionen für alle in Bezug auf die Endgruppen verschiedenen Arten von polymeren Molekülen berechnet werden (Flory, 1946; Küchler, 1951).

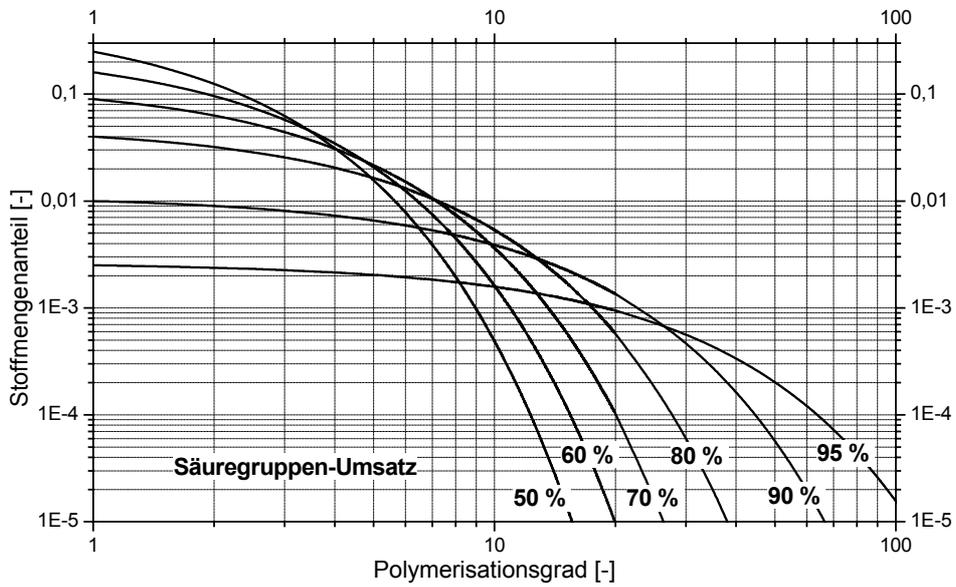


Abbildung 2.4: Häufigkeitsverteilung linearer Polykondensate in Abhängigkeit des Umsatzes, äquimolares Verhältnis der funktionellen Gruppen, Gleichung (2.28)

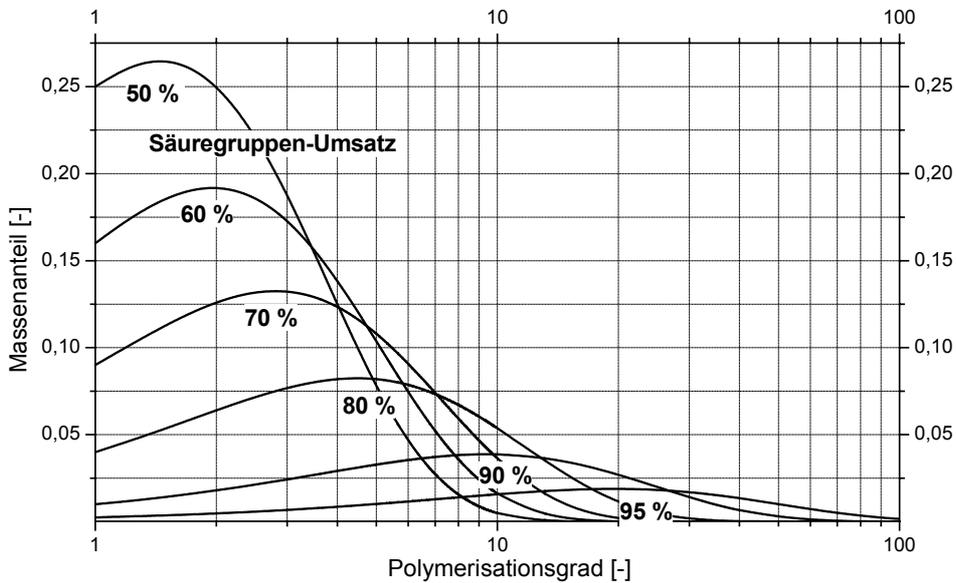


Abbildung 2.5: Massenverteilung linearer Polykondensate in Abhängigkeit des Umsatzes, äquimolares Verhältnis der funktionellen Gruppen, Gleichung (2.29)

Der statistische Ansatz betrachtet die Molekulargewichtsverteilung lediglich als Funktion des Umsatzes und der Stöchiometrie. Für reversible Polykondensationsreaktionen in homogenen Batch-Reaktoren ausgehend von Monomeren ist diese Methode in der Regel gut geeignet. Sie lässt sich jedoch nicht auf komplexere Systeme übertragen (Kilkson, 1964, 1968; Costa und Villermaux, 1988). In vielen Fällen ist die Molekulargewichtsverteilung vom Reaktionsweg bzw. von der Reaktorkonfiguration abhängig. Dann müssen Nebenreaktionen, Mischungseffekte oder zusätzliche Feedströme berücksichtigt werden. Die Molekulargewichtsverteilung im Prozessverlauf kann nicht mehr über einfache statistische Betrachtungen, sondern nur über rigorose Ansätze abgeleitet werden.

2.1.4 Rigorose Modellierung der linearen, reversiblen Polykondensation

Detaillierte mathematische Modelle zur Beschreibung von Polykondensationen wurden von Min und Ray (1978) sowie Jacobsen und Ray (1992) veröffentlicht und im Simulationspaket PolyRED implementiert. Unter Berücksichtigung aller möglichen Reaktionen werden sämtliche Spezies im Prozess bilanziert. Die Stoffbilanzen des jeweiligen Reaktortyps, Stofftransporteffekte und die Anfangsbedingungen fließen ebenfalls in das Modell ein. Kilkson (1964, 1968) sowie Costa und Villermaux (1986a, 1988, 1989a) entwickeln rigorose Ansätze zur Simulation von Polykondensationsreaktionen in Semi-batch-, Batch- und kontinuierlich betriebenen Reaktoren. Sie beschäftigen sich weiterhin ausführlich mit den analytischen Methoden zur Lösung der komplexen Modellgleichungssysteme, insbesondere der Z- und der S-Transformation.

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten industriellen Prozess werden ein Diol und eine Dicarbonsäure verestert. Die funktionellen Endgruppen reagieren reversibel miteinander und bilden eine Estergruppe sowie Wasser:



Werden bei der Polykondensation Monomere mit zwei jeweils gleichen funktionellen Endgruppen eingesetzt, können Polymermoleküle mit gleichen, d.h. zwei Carboxyl- bzw. zwei Hydroxyl-Endgruppen, oder unterschiedlichen Endgruppen entstehen. Die drei unterschiedlichen Produkttypen müssen bei der Bilanzierung berücksichtigt werden.

Kilkson (1964) sowie Costa und Villermaux (1986a, 1988, 1989a) treffen folgende Modellannahmen:

- Die Reaktivität der funktionellen Gruppen (COOH, OH, COO) ist unabhängig von der Kettenlänge oder kettenlängenabhängigen Eigenschaften sowie unabhängig von der Art der benachbarten Gruppen.
- Ringbildende und andere Nebenreaktionen werden vernachlässigt.

- Die Reaktionen sind erster Ordnung in Bezug auf die beteiligten funktionellen Gruppen bzw. Wasser.

Sämtliche Reaktionen, durch die ein Polymermolekül bestimmten Typs und bestimmter Kettenlänge gebildet und zerstört werden kann, werden nun betrachtet. Ein Polymermolekül der Kettenlänge n mit zwei Carboxyl-Endgruppen (CC_n) kann beispielsweise entstehen durch:

- die Reaktion (Veresterung) eines Moleküls der Kettenlänge m mit zwei Carboxyl-Endgruppen (CC_m) mit einem Molekül der Kettenlänge $n-m$, welches zwei unterschiedliche Endgruppen (CH_{n-m}) besitzt,
- die Rückreaktion (Hydrolyse) eines Moleküls beliebiger Kettenlänge $>n$ mit mindestens einer Carboxyl-Endgruppe.

Das gleiche Polymermolekül (CC_n) kann zerstört werden durch:

- die weitere Reaktion (Veresterung) mit einem Molekül beliebiger Kettenlänge, das mindestens eine Hydroxyl-Endgruppe besitzt,
- die eigene Rückreaktion (Hydrolyse) von CC_n ,

Daraus lässt sich für die massebezogene Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit des Molekültyps CC_n ableiten (Costa und Villermaux, 1989a):

$$r_{CC_n} = 2 \cdot k_h \cdot \left[\sum_{m=1}^{n-1} (CC_m \cdot CH_{n-m}) - H \cdot CC_n \right] + k_r \cdot W \cdot \left[2 \cdot C - \sum_{m=1}^{n-1} (CH_m + 2 \cdot CC_m) - 2 \cdot n \cdot CC_n \right] \quad (2.31)$$

Analog lassen sich die Beziehungen für die beiden anderen Produkttypen herleiten.

$$r_{HH_n} = 2 \cdot k_h \cdot \left[\sum_{m=1}^{n-1} (HH_m \cdot CH_{n-m}) - C \cdot HH_n \right] + k_r \cdot W \cdot \left[2 \cdot H - \sum_{m=1}^{n-1} (CH_m + 2 \cdot HH_m) - 2 \cdot n \cdot HH_n \right] \quad (2.32)$$

$$r_{CH_n} = k_h \cdot \left[\sum_{m=1}^{n-1} (CH_m \cdot CH_{n-m}) + 4 \cdot \sum_{m=1}^n (CC_m \cdot HH_{n-m+1}) - (C + H) \cdot CH_n \right] + k_r \cdot W \cdot \left[C + H - 2 \cdot \sum_{m=1}^n (CC_m + HH_m) - 2 \cdot \sum_{m=1}^{n-1} CH_m - (2 \cdot n + 1) \cdot CH_n \right] \quad (2.33)$$

Bedeutung der verwendeten Symbole:

- C – Konzentration aller COOH-Gruppen im Reaktionsmedium
- H – Konzentration aller OH-Gruppen im Reaktionsmedium
- W – Konzentration des Wassers im Reaktionsmedium
- O – Konzentration der COO-Gruppen im Reaktionsmedium
- CC_m/CC_n – Konzentration der Polymermoleküle mit m bzw. n monomeren Einheiten, die zwei Carboxyl-Endgruppen besitzen
- HH_m/HH_n – Konzentration der Polymermoleküle mit m bzw. n monomeren Einheiten, die zwei Hydroxyl-Endgruppen besitzen
- CH_m/CH_n – Konzentration der Polymermoleküle mit m bzw. n monomeren Einheiten, die jeweils eine Hydroxyl- und eine Carboxyl-Endgruppe besitzen

Costa und Villiermaux (1986a, 1988, 1989a) berücksichtigen neben Veresterung und Hydrolyse weitere reversible Austauschreaktionen zwischen Ester- und Hydroxylgruppen (Alkoholyse), zwischen Ester- und Carboxylgruppen (Acidolyse) sowie zwischen zwei Estergruppen (Ersterolyse). Die Gleichungen (2.31) bis (2.33) müssen dann um diese Reaktionen ergänzt werden und nehmen sehr komplexe Formen an. Für die Simulation werden sie mit den Bilanzgleichungen des gewählten Reaktors kombiniert.³ Es ergeben sich Systeme von Differentialgleichungen (Batchreaktor, Strömungsrohr) oder algebraischen Gleichungen (stationärer Rührkesselreaktor), aus denen die Molmassenverteilung bestimmt werden kann. Die Lösung, die u.a. die Auswertung der komplexen Summenbeziehungen beinhaltet, gestaltet sich jedoch schwierig und sehr aufwendig. Zur Vereinfachung bedienen sich Kilkson (1964) sowie Costa und Villiermaux (1986a, 1988, 1989a) daher der Z- bzw. der S-Transformation:

Z-Transformation

$$P(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{1}{z}\right)^k \cdot P_k \quad (2.34)$$

S-Transformation

$$P(s) = \sum_{k=1}^{\infty} s^k \cdot P_k \quad (2.35)$$

P_k stellt die Konzentration einer polymeren Spezies der Kettenlänge k dar. Durch die Transformation lassen sich die Summen über n bzw. m aus den Beziehungen (2.31) bis (2.33) eliminieren, wodurch die Lösung des Modellgleichungssystems entsprechend vereinfacht wird.

³ Bilanzgleichungen für kontinuierliche und diskontinuierliche Reaktoren sind in Grundlagenwerken (z.B. Hagen, 1993) ausführlich erläutert. Die Zusammenhänge für den in dieser Arbeit betrachteten Batch-Reaktor sind in Kapitel 3.5.1 dargestellt.

Die S-Transformation ermöglicht darüber hinaus die direkte Berechnung der Momente der Kettenlängenverteilung (Costa und Villermaux, 1986a, 1988, 1989a):

$$\lambda_{P,k} = \sum_{k=1}^{\infty} n^k \cdot P_k = \left[\frac{\partial^k P(s)}{\partial (\log s)^k} \right]_{s=1} \quad (2.36)$$

Aus den Momenten können wiederum bekannte Kenngrößen wie der zahlen- oder der massengemittelte Polymerisationsgrad bestimmt werden (Costa und Villermaux, 1988):

Zahlengemittelter Polymerisationsgrad

$$\bar{j}_N = \frac{\lambda_{P,1}}{\lambda_{P,0}} \quad (2.37)$$

Massengemittelter Polymerisationsgrad

$$\bar{j}_M = \frac{\lambda_{P,2}}{\lambda_{P,1}} \quad (2.38)$$

Inzwischen verfügen einige kommerzielle Simulationspakete über spezielle Module zur Modellierung verschiedener Polymerisationsreaktionen und Reaktoren sowie zur Vor-ausberechnung von Polymerstoffdaten und –phasengleichgewichten (Aspen, ChemCAD, Pro/II, PolyRED). Die Anwendung ist jedoch meist auf einzelne Probleme beschränkt, z.B. auf stationäre Prozesse (Pro/II) bzw. radikalische Homopolymerisationen (ChemCAD). Speziell zur Simulation von Polymerisationsreaktionen wurde das Programm PREDICI (Wulkow, Computing in Technology GmbH) entwickelt. Es ermöglicht die rigorose Modellierung und Simulation fast aller Arten von Polymerisationen (radikalisch, Ziegler-Natta, Polykondensation, ..) in Batch-, Semibatch- oder kontinuierlich betriebenen Reaktoren. Im Gegensatz zu Simulatoren wie ChemCAD, Aspen oder Pro/II umfasst die Modellbibliothek von PREDICI jedoch keine anderen Unit Operations wie z.B. Trennkolonnen. Die Simulation von gekoppelten Reaktoren ist jedoch möglich.

2.2 Batch-Rektifikationsprozesse

Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über die grundlegenden Arbeiten zur Modellierung, Simulation und Optimierung von Batch-Destillationsprozessen, die in der Vergangenheit durchgeführt wurden.

2.2.1 Modellierung und Simulation der Batch-Rektifikation

Bei der Wahl eines Modells ist zum einen zu bedenken, dass die Genauigkeit der Abbildung des Prozesses den Anforderungen entspricht. Zum anderen ist der Rechenaufwand zu berücksichtigen, der zur Lösung des Modellgleichungssystems erforderlich ist. Für ein sehr komplexes Modell existieren u.U. keine effizienten Verfahren zur Simulation oder Optimierung. Basierend auf diesen Überlegungen wurden verschiedene Modelle für die Batch-Rektifikation entwickelt, die in Shortcut- und rigorose Modelle unterschieden werden können.

Shortcut-Methoden

Aus der Stoffbilanz um eine Anlage zur diskontinuierlichen einfachen Batch-Destillation ergibt sich die Rayleigh-Gleichung zu (Sattler, 1995):

$$\frac{dn_s}{n_s} = \frac{dx}{y-x} \quad (2.39)$$

Dabei ist n_s der Inhalt der Sumpfblase, x und y stellen die Stoffmengenanteile der Bezugskomponente im Sumpf und im Dampf dar. Für ein binäres Stoffsystem kann die rechte Seite der Gleichung grafisch ausgewertet werden.

Näherungsmethoden wie das grafische Verfahren von McCabe-Thiele und das Verfahren nach Fenske, Underwood und Gilliland können benutzt werden, um die Zahl der theoretischen Trennstufen bzw. das Rücklaufverhältnis für eine gegebene Trennaufgabe zu bestimmen. Dabei nimmt man an, dass:

- der Stoffaustausch zwischen Gas und Flüssigkeit äquimolar stattfindet,
- die relativen Flüchtigkeiten jeder Komponente über die gesamte Kolonnenhöhe konstant sind,
- der Holdup im Kondensator und auf den Kolonnenböden vernachlässigt werden kann und
- keine Wärmeverluste auftreten.

Die Anwendung von Shortcut-Methoden für die Batch-Rektifikation bei Fahrweise mit konstanter Destillatkonzentration bzw. mit konstantem Rücklauf ist u.a. in Perry (1985), Weiss (1993) und Sattler (1995) ausführlich beschrieben.

Coward (1967) und Robinson (1969, 1970) verwenden die Methode von McCabe-Thiele und die Rayleigh-Gleichung zur Beschreibung der Batch-Destillation eines idealen binären bzw. durch Einführung von Schlüsselkomponenten reduzierten Stoffgemisches.

Diwekar und Madhavan (1991) schlagen eine Modifizierung der Methode von Fenske, Underwood und Gilliland für die Batch-Destillation unter Einbeziehung der Rayleigh-Gleichung vor, mit der die Konzentrationsprofile im Kopf und im Sumpf berechnet werden können („Shortcut Method“). Diese Vorgehensweise wird später erweitert („Modified Shortcut Method“), um den Holdup zu berücksichtigen. Eine ausführliche Beschreibung beider Methoden mit allen Gleichungen findet sich in Diwekar (1995). „Shortcut Method“ und „Modified Shortcut Method“ wurden in dem Programmpaket BATCH-DIST (Diwekar und Madhavan, 1991) implementiert und können dort zur Auslegung, Simulation und Optimierung von Batch-Rektifikationsprozessen verwendet werden.

Weitere Shortcut-Methoden, die ebenfalls auf die Gleichungen von Rayleigh, Fenske, Underwood und/oder Gilliland zurückgehen, werden von Salomone et al. (1997), Zamar et al. (1998) sowie Kim und Ju (1999) vorgestellt.

Shortcut-Methoden beschreiben die Batch-Rektifikation mit einer geringen Anzahl von differentiellen und algebraischen Gleichungen. Sie erfordern daher wenig Rechenaufwand, sind aber nur für überschlägige Untersuchungen geeignet. Insbesondere bei Stoffgemischen, die stärker vom idealen Verhalten abweichen, können große Ungenauigkeiten auftreten. Die Ergebnisse der Shortcut-Methoden werden jedoch häufig als Startwerte für Simulationen mit rigorosen Modellen verwendet.

Rigorese Modelle

Rigorese Modelle ermöglichen eine exaktere Beschreibung der Batch-Destillationsprozesse. Die meisten von ihnen beschreiben den Prozess auf der Basis von Trennstufen, auf denen sich das Phasengleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit einstellt. Für jede Gleichgewichtsstufe können dann

- die Energiebilanz,
- die Massenbilanz für jede Komponente,
- das Phasengleichgewicht für jede Komponente sowie
- die Summenbeziehungen der Komponentenanteile in der Dampf- und in der Flüssigphase

aufgestellt werden. Man erhält ein nichtlineares dynamisches Differential-algebraisches Gleichungssystem (DAE-System), das nur numerisch gelöst werden kann. Dazu werden die Gleichungen in der Regel zunächst zeitlich diskretisiert.

Huckaba und Danly (1960) entwickeln das erste rigorese Modell für die Batch-Rektifikation eines idealen binären Stoffsystems (Methanol/t-Butanol). Meadows (1963) veröf-

fentlicht ein detailliertes Modell für die diskontinuierliche Mehrstoffrektifikation, welches von Distefano (1968) umfangreich analysiert und mit verschiedenen Methoden numerisch gelöst wird. Diese Arbeiten bilden die Grundlage für viele der nachfolgenden Veröffentlichungen anderer Autoren.

Farhat et al. (1990) präsentieren ein rigoroses Modell zur Simulation und Optimierung der Batch-Rektifikation eines Dreistoffgemisches. Sie vernachlässigen den Holdup der Trennstufen und des Kondensators, den Druckverlust und die Änderung der Dampf- und Flüssigkeitsströme in der Kolonne.

Soll die Dynamik eines Batch-Rektifikationsprozesses jedoch hinreichend beschrieben werden, so kann zumindest der Flüssigkeits-Holdup nicht vernachlässigt werden. Robinson (1970) zeigt bereits, welche Abweichungen von der Realität durch die vereinfachenden Annahmen eines „No Holdup“-Modells auftreten können. Mujtaba und Macchietto (1991) untersuchen die Effekte des Holdups im Kondensator und auf den Trennstufen bei der Optimierung einer binären Batch-Rektifikation.

Logsdon und Biegler (1993) berücksichtigen den Holdup auf den Stufen und im Kondensator und zeigen, welchen Einfluss der Holdup auf das optimale Rücklaufverhältnis hat. Optimierungsrechnungen mit vereinfachten Modellen ohne Berücksichtigung des Holdup können daher nur suboptimale Führungsstrategien liefern.

Diwekar und Madhavan (1991) haben in das Programm BATCH-DIST auch ein rigoroses Modell eingebunden. Sie setzen dabei einen adiabaten Betrieb und einen konstanten Flüssigkeits-Holdup auf den einzelnen Stufen voraus. Der Dampf-Holdup wird vernachlässigt. Das Modell mit seinen Gleichungen und verschiedene numerische Lösungsverfahren sind in Diwekar (1995) erläutert.

Mujtaba und Macchietto (1997) sowie Sorensen et al. (1996) vernachlässigen in ihren Modellen die zeitlichen Enthalpieänderungen auf den Stufen und verwenden die algebraische Energiebilanz ohne dynamischen Term.

Reuter (1995) entwickelt das Programm BARESI zur Simulation von (reaktiven) Batch-Rektifikationsprozessen. Das von ihm verwendete umfangreiche rigorose Modell kann die Messdaten zweier Beispielprozesse gut abbilden. In der Weiterentwicklung von Li (1998) umfasst es die dynamischen Stoff- und Energiebilanzen für Sumpfbilase, Trennstufen und Kondensator, die rigorosen Phasengleichgewichts- und die Summenbeziehungen für jeden Boden.

Mit der Genauigkeit eines Modells nimmt die Dimension des DAE-Systems und damit die Rechenzeit stark zu. Daher sind effiziente Simulationsmethoden erforderlich. In den frühen Arbeiten (Huckaba und Danly, 1960; Meadows, 1963; Boston et al., 1981) wird das Modellgleichungssystem sequentiell gelöst, d.h., die Differential- und die algebraischen Gleichungen werden für jede Stufe getrennt gelöst. Zur Integration der gewöhnlichen Differentialgleichungen werden explizite Euler- oder Runge-Kutta-Verfahren verwendet. Diese iterativen Methoden erfordern einen großen Rechenaufwand. Reuter (1995) und Li (1998) verwenden dagegen das Newton-Raphson-Verfahren (Gear,

1971), um das DAE-System für jeden Zeitschritt simultan zu lösen. Als Diskretisierungsmethode wählt Reuter (1995) ein implizites Euler-Verfahren. Li (1998) schlägt die orthogonale Kollokation vor und kann zeigen, dass damit die Rechenzeit gegenüber dem impliziten Euler-Verfahren erheblich reduziert werden kann. Die Veröffentlichungen von Reuter (1995) und Li (1998) belegen die positiven Eigenschaften der simultanen Methode hinsichtlich Stabilität und Konvergenz.

Alle bisher in diesem Kapitel genannten Autoren betrachten Bodenkolumnen und vernachlässigen hydrodynamische Effekte. Reuter (1995) und Li (1998) berücksichtigen die Nichtidealitäten bei der Einstellung des Phasengleichgewichts durch einen Stufenwirkungsgrad. Die meisten anderen Autoren betrachten nur ideale Trennstufen.

Obwohl in der Praxis häufig Packungskolumnen eingesetzt werden, existieren im Vergleich zu Bodenkolumnen weniger Veröffentlichungen, die sich mit der rigorosen Modellierung und Simulation von Packungskolumnen beschäftigen. In den meisten Fällen wird die Packung entsprechend dem HEPT (Height of a Theoretical Plate) - Konzept in eine bestimmte Anzahl von Stoffübertragungseinheiten geteilt und mit einem Gleichgewichtsstufenmodell behandelt. Die Gründe, warum erst in den letzten Jahren Simulationsmodelle für Packungskolumnen entwickelt wurden, liegen darin, dass diese Modelle sehr komplex sind und effiziente Lösungsalgorithmen sowie leistungsstarke Rechnertechnik benötigen. Außerdem werden zur Beschreibung Stofftransportkoeffizienten benötigt, für deren Berechnung erst in jüngerer Zeit geeignete Korrelationen entwickelt wurden (Bravo et al., 1985; Rocha et al. 1996; Billet und Schultes, 1991, 1993a, 1995, 1999). Die Parameter der Korrelationen sind von der speziellen Geometrie eines Packungsmaterials abhängig und bisher längst nicht für alle Packungstypen verfügbar.

Die erste Simulation einer Batch-Rektifikation in einer Packungskolonne mit einem rigorosen Modell wird von Hitch und Rousseau (1988) durchgeführt. Sie verwenden eine Methode, bei der jeder Variable die Modellgleichung zugeordnet wird, die ihren Wert am direktesten bestimmt. Jede Gleichung wird linearisiert, indem alle anderen außer der ihr zugeordneten Variable als konstant angenommen werden. Dann wird das Gleichungssystem mit der Finite-Differenzen-Methode diskretisiert und die Variablen werden nacheinander berechnet, wobei die berechneten Werte der Variablen im vorhergehenden Zeitabschnitt als konstante Größen in den jeweiligen Gleichungen eingesetzt werden. Dieser Simulationsalgorithmus wurde von Hitch und Rousseau (1988) im Programmpaket DISTCAL umgesetzt und arbeitet sehr stabil.

Wajge et al. (1997) übernehmen das Simulationsmodell von Hitch und Rousseau (1988) und erweitern es für einen reaktiven Batch-Destillationsprozess. Außerdem untersuchen sie verschiedene Diskretisierungsmethoden (finite Differenzen, orthogonale Kollokation, stückweise Kollokation) für das DAE-System.

Sogenannte Nonequilibrium-Modelle für Packungskolumnen, die eine direkte Berechnung des Stoffübergangs an der Phasengrenze zwischen Dampf und Flüssigkeit in Abhängigkeit der Stofftransportkoeffizienten und der effektiven Stoffaustauschfläche

beinhalten, werden z.B. von Krishnamurthy und Taylor (1985), Sivasubramanian et al. (1987), Taylor und Krishna (1993) sowie Pelkonen (1997) beschrieben.

Inzwischen enthalten auch etliche der kommerziell vertriebenen Simulationsprogramme (ChemCAD, Aspen Dynamics, PRO/II, Hysys Dynamics) Module für die Modellierung von dynamischen, diskontinuierlichen Prozessen wie die Batch-Rektifikation. Auch Korrelationen für Packungskolonnen wurden implementiert. Allerdings sind die benötigten Parameter nicht für alle Packungstypen erhältlich.

Reaktion und Batch-Rektifikation

Im Gegensatz zur reinen Batch-Rektifikation oder zur kontinuierlichen Reaktiv-Rektifikation existieren deutlich weniger Arbeiten zur Batch-Rektifikation mit überlagerter Reaktion. Die Kopplung von Reaktion und Rektifikation ist insbesondere für Gleichgewichtsreaktionen interessant, bei denen durch Verdampfen eines Produktes die Lage des chemischen Gleichgewichts beeinflusst werden kann.

Zur Beschreibung der chemischen Reaktion im Prozessmodell sind genaue kinetische Daten erforderlich. Daher wird vielfach auf gut dokumentierte Reaktionen zurückgegriffen, für die kinetische Parameter veröffentlicht wurden. Häufiges Beispiel ist die Veresterung von Ethanol und Essigsäure (Mujtaba und Macchietto, 1997, Wajge et al., 1997; Giessler et al. 2001). Da jedoch keine experimentellen Daten zur Verfügung stehen, kann die Genauigkeit der berechneten Profile nicht überprüft werden.

Cuille und Reklaitis (1986) entwickeln ein Simulationsmodell für die Batch-Rektifikation mit chemischer Reaktion im Verdampfer, auf den Stufen und im Kondensator. Sie lösen das DAE-System simultan mit der Methode von Gear (1971). Zur Beschreibung der Reaktion (Veresterung von Essigsäure und 1-Propanol) verwenden Cuille und Reklaitis (1986) eine vereinfachte Reaktionsgleichung mit temperaturunabhängigen Geschwindigkeitskonstanten.

Reuter (1995) und Li (1998) untersuchen eine Umesterungsreaktion, die nur im Verdampfer stattfindet, und validieren ihr Prozessmodell anhand experimenteller Daten einer Pilotanlage.

Mujtaba und Macchietto (1997) betrachten eine reaktive Batch-Rektifikation, bei der die Reaktion im Sumpf, auf den Stufen und im Kondensator stattfinden kann.

Die einzige Batch-Rektifikation mit überlagerter Polymerisationsreaktion wird von Sorensen et al. (1996) beschrieben. Dabei handelt es sich um eine Polykondensation. Die Reaktion von Terephthalsäure mit den Alkoholen 1,2 Propandiol und 1,6 Hexandiol findet nur im Verdampfer statt. Das entstehende Polymer wird als separate, feste Phase betrachtet und nicht in das Modell der Rektifikation einbezogen.

Auch Batch-Rektifikationsprozesse mit überlagerter Reaktion können inzwischen von einigen kommerziellen Simulationsprogrammen behandelt werden.

2.2.2 Prozessführungsstrategien für Batch-Rektifikationsprozesse

Man unterscheidet bei den Prozessführungsstrategien für Batch-Rektifikationsprozesse zunächst zwei Extremfälle, die Fahrweise mit konstantem Rücklaufverhältnis und die Fahrweise mit konstanter Destillatkonzentration. Während bei der ersten Variante bei gleichbleibendem Rücklaufverhältnis die Destillatkonzentration mit der Zeit variiert und im Mittel einer geforderten Reinheit entsprechen muss, wird das Rücklaufverhältnis bei der zweiten Variante stetig nachgeführt, so dass die Zusammensetzung des Destillats konstant bleibt. Die Fahrweise mit konstantem Rücklaufverhältnis wird bevorzugt bei der Zerlegung von Mehrstoffgemischen angewandt. Die Variante mit konstanter Destillatkonzentration findet häufiger bei der Trennung von Zweistoffgemischen Anwendung (Sattler, 1995). Diese Fahrweise ist auch flexibler, erfordert allerdings die größere Heizleistung.

Neben diesen beiden Fahrweisen kann eine optimale Strategie im Hinblick auf ein bestimmtes Ziel, z.B. die Minimierung der Batchdauer, verwendet werden. Bei dieser Fahrweise variieren sowohl das Rücklaufverhältnis als auch die Destillatkonzentration mit der Zeit. Sie stellt einen Kompromiss zwischen der Fahrweise mit konstantem Rücklaufverhältnis und der Fahrweise mit konstanter Destillatkonzentration dar (Diwekar, 1995).

Die Ermittlung optimaler Prozessführungsstrategien wird ausführlich im folgenden Kapitel behandelt.

2.2.3 Optimierung der Betriebsführung

Bevor eine optimale Führungsstrategie für einen Prozess entwickelt werden kann, muss zunächst das Ziel der Optimierung definiert werden. Bei Batch-Rektifikationsprozessen wird in der Regel eines der folgenden Probleme betrachtet (Diwekar, 1995):

- das „Minimum Time Problem“, dessen Optimierungsziel die Minimierung der Batchdauer darstellt,
- das „Maximum Distillate Problem“, bei dem innerhalb einer vorgegebenen Batchzeit eine möglichst große Destillatmenge abgezogen werden soll, oder
- das „Maximum Profit Problem“, bei dem eine ökonomische Zielfunktion optimiert wird.

Für die Batch-Rektifikation mit überlagerter Reaktion wird in der Literatur auch das „Maximum Conversion Problem“ genannt (Mujtaba und Macchietto, 1997).

Als Optimierungsvariablen kommen in Abhängigkeit von der konkreten Ausführung des Prozesses die zeitlichen Profile von Feedströmen, Rücklaufverhältnis und/oder Heizleistung in Frage.

Das Optimierungsproblem besteht neben der Zielfunktion aus Gleichungs- und Ungleichungsnebenbedingungen. Die Gleichungsnebenbedingungen ergeben sich aus den Modellgleichungen. Die Ungleichungsnebenbedingungen resultieren aus den Beschrän-

kungen der Variablen, z.B. einzuhaltenden Produktspezifikationen oder technischen Einschränkungen hinsichtlich maximaler Durchflussmengen.

Albet et al. (1991) und Reuter (1995) versuchen, das zeitliche Profil des Rücklaufverhältnisses durch wiederholte Simulationen zu optimieren. Diese Methode ist jedoch sehr aufwendig und führt in der Regel nicht zu einem Optimum.

Die mathematischen Methoden zur Lösung dieser dynamischen Optimierungsprobleme werden in indirekte und direkte Verfahren unterschieden. Zu den indirekten Verfahren gehören das Maximum Prinzip von Pontryagin (Pontryagin et al., 1962) und die dynamische Programmierung (Bellmann, 1957). Der mathematische Aufwand zur Umsetzung dieser beiden Methoden ist sehr hoch. Daher sind sie zur Lösung großer dynamischer Optimierungsprobleme nicht geeignet (Li et al., 1998b). Sollen diese Verfahren dennoch angewandt werden, wird im Allgemeinen mit vereinfachten Modellen gearbeitet, um die Komplexität des Problems zu reduzieren. Converse und Gross (1963) maximieren die Destillatmenge innerhalb einer vorgegebenen Zeitspanne mittels der Dynamischen Programmierung. Coward (1967), Robinson (1969, 1970) sowie Hansen und Jorgensen (1986) lösen das „Minimum Time Problem“, Kerkhof und Vissers (1978) das „Maximum Profit Problem“ mit Hilfe des Maximum Prinzips von Pontryagin. Sie verwenden dabei ein vereinfachtes Modell der Batch-Rektifikation ohne Berücksichtigung des Holdup.

Bei den direkten Verfahren werden die dynamischen Modellgleichungen diskretisiert und zu einem algebraischen Gleichungssystem umgeformt. Das Problem kann dann mit Hilfe eines Nichtlinearen Programmierungsverfahrens (NLP) gelöst werden. Bekannte Diskretisierungsverfahren sind die orthogonale Kollokation (Biegler, 1984; Cuthrell und Biegler, 1987) oder das Multiple Shooting (Bock und Plitt, 1984). In den meisten Fällen wird für die Optimierung ein Successive Quadratic Programming (SQP)-Algorithmus verwendet.

Farhat et al. (1990) formulieren ein NLP-Problem mit dem Ziel, die Destillatmenge einer Mehrfraktionen-Batch-Rektifikation zu maximieren. Sie verwenden verschiedene Funktionen (konstant, linear, polynomisch), um das Rücklaufverhältnis innerhalb einer Fraktion anzunähern. Logsdon und Biegler (1993) betrachten ebenfalls das „Maximum Distillate Problem“ und formulieren ein NLP-Problem unter Verwendung der orthogonalen Kollokation zur Diskretisierung des Modellgleichungssystems. Zur Lösung des Optimierungsproblems wird ein SQP-Algorithmus verwendet.

Mujtaba und Macchietto (1997) lösen zunächst das „Maximum Conversion Problem“ mit dem über die gesamte Batchdauer konstanten Rücklaufverhältnis als Optimierungsvariable sowie verschiedenen gegebenen Parametersätzen aus Batchdauer und Produktreinheit. Sie formulieren dazu ein NLP-Problem, welches mit Hilfe eines SQP-Verfahrens gelöst wird. Das optimale Rücklaufverhältnis kann dann mit Hilfe von polynomischer Kurvenanpassung als Funktion der Batchdauer mit der Produktreinheit als Parameter dargestellt werden. Diese Polynome werden dann verwendet, um auf einfache Weise die Zielfunktion des „Maximum Profit Problems“, das nun ein einfaches alge-

braisches Optimierungsproblem mit der Batchdauer als einziger Variable ist, zu berechnen.

Optimale Führungsstrategien für Batch-Rektifikationsprozesse unter Berücksichtigung von recycelten Zwischenfraktionen werden u.a. von Christensen und Jorgensen (1987) sowie Mujtaba und Macchietto (1992, 1993) untersucht.

Die Diskretisierung und das Einbeziehen aller Variablen und Gleichungen in das NLP-Problem führt schnell zu sehr hohen Dimensionen, die derzeit kaum effizient behandelt werden können. Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahren verschiedene Dekompositionsstrategien zur Reduktion der Variablenzahl vorgeschlagen (Logsdon und Biegler, 1992; Biegler et al., 2002; Li, 1998). Eine Möglichkeit besteht darin, nur die diskretisierten Steuervariablen und ihre Beschränkungen in das Optimierungsproblem einzubeziehen und die Zustandsgrößen durch Simulation zu ermitteln. Die Anzahl der Variablen kann auf diese Weise stark reduziert werden, allerdings muss nun das Modellgleichungssystem in jeder Iterationsschleife gelöst werden. Dieser Ansatz wird u.a. von Li et al. (1998a, 1998b) und Sorensen et al. (1996) benutzt, um Batch-Rektifikationsprozesse mit überlagerter Reaktion zu optimieren.

Die Steuervariablen werden häufig als abschnittsweise konstant angenommen (Mujtaba und Macchietto, 1993, 1997; Li et al., 2000, Giessler et al., 2001). Denkbar sind weiterhin andere Approximationen. Sarkar und Modak (2003) verwenden beispielsweise ein Neuronales Netz, um die unabhängige Variable als Funktion der Zeit darzustellen. Die zu optimierenden Variablen sind dann die Gewichte und Schwellenwerte der Neuronen. Giessler et al. (2001) untersuchten am Beispiel einer Batch-Reaktivrektifikation, welchen Einfluss die Anzahl der Zeitabschnitte bei der Diskretisierung der Steuergrößen auf das Optimierungsergebnis und den Rechenaufwand hat. Anzahl und Länge der Zeitabschnitte können auch als Teil des Optimierungsproblems aufgefasst werden (Biegler et al., 2002; Low und Sorensen, 2004).

Zur Modellierung und Simulation von Batch-Rektifikationsprozessen werden in zunehmendem Maße (kommerzielle) Softwarepakete verwendet, in denen die Forschungsergebnisse von Jahrzehnten vereint sind. Die Optimierung der mit diesen Tools modellierten Prozesse gestaltet sich allerdings schwieriger, da der Anwender nicht immer einfachen Zugriff auf die Modellgleichungen hat und diese dem gewählten Optimierungsverfahren entsprechend behandeln kann. So werden bei gradientenbasierten Verfahren wie SQP Informationen über die Ableitungen der Zielfunktion und der Nebenbedingungen benötigt, die dann nur numerisch approximiert werden können (Hanke und Li, 2001).

Eine Alternative stellt die Verwendung eines gradientenfreien Optimierungsalgorithmus, einer sogenannten Direct Search Methode, dar. Dazu zählen u.a. das Simulated Annealing, genetische Algorithmen, die Simplex Methode oder das Verfahren nach Hooke und Jeeves (Belegundu und Chandrupatla, 1999). Die Steuervariablen werden ebenfalls diskretisiert und die Zustandsvariablen durch Simulation berechnet. Es müssen jedoch keine Gradienten berechnet werden. Die Implementierung und Anbindung an

Simulationstools gestaltet sich relativ einfach. Direct Search Methoden, die stochastische Elemente beinhalten (Simulated Annealing, genetische Algorithmen), können außerdem mit großer Wahrscheinlichkeit ein globales Optimum finden. SQP-Verfahren dagegen konvergieren gegen ein lokales Optimum.

Hanke und Li (2001) lösen das Problem der Gewinnmaximierung für eine Batch-Rektifikation mit überlagerter Reaktion mit Hilfe eines Simulated Annealing-Verfahrens.

Stochastische Suchmethoden werden zunehmend auch für Probleme der gemischt-ganzzahligen nichtlinearen Programmierung (MINLP) verwendet, um beispielsweise Design und Betriebsführung der Batch-Rektifikation simultan zu optimieren (Low und Sorensen, 2004).

Über die Kopplung von Direct Search-Methoden mit kommerziellen Simulationswerkzeugen wird bisher kaum berichtet. Li et al. (2000) realisieren die Anbindung eines Simulated Annealing-Algorithmus an SPEEDUP. Zobel (2002) verwendet einen evolutionären Algorithmus in Verbindung mit ChemCAD im stationären Simulationsmodus zur simultanen Optimierung der Struktur und Parametrierung verfahrenstechnischer Prozesse.

2.3 Einordnung der eigenen Arbeit

Die im Kapitel 2.2 zitierten Publikationen belegen, dass in den vergangenen Jahrzehnten große Fortschritte im Bereich der Modellierung, Simulation und Optimierung von Batch-Prozessen erzielt wurden. Sowohl die dynamischen Prozessmodelle, als auch die Optimierungsalgorithmen und -methoden werden stetig weiterentwickelt. Es zeigen sich jedoch Diskrepanzen zwischen den einzelnen Bereichen:

Für die Simulation von Batch-Prozessen stehen heute leistungsstarke kommerzielle Programmpakete zur Verfügung. Diese sind weit verbreitet und werden in der industriellen Praxis für die überwiegende Anzahl der Simulationsaufgaben eingesetzt. Im Gegensatz dazu existieren nur vereinzelt Veröffentlichungen, die sich mit der Optimierung von Prozessmodellen, welche mit Hilfe der gebräuchlichen Simulationstools erstellt wurden, beschäftigen. In der Regel werden eigene Simulationsmodelle in verschiedenen Programmiersprachen entwickelt. Die Schnittstellen zwischen Modell und Optimierungsalgorithmus sind dann jeweils auf den speziellen Fall zugeschnitten. Die Anbindung der weiterentwickelten Optimierungsalgorithmen an die sequentiell-modularen Simulatoren wird von den meisten Autoren vernachlässigt. Daher finden die modernen Methoden der Prozessoptimierung schwer Eingang in die industrielle Praxis.

Einige Simulatoren, z.B. ChemCAD, verfügen zwar ihrerseits auch über Optimierungswerkzeuge, diese sind jedoch weniger leistungsfähig und können nur auf einfache Probleme angewandt werden. Komplexe Zielfunktionen können damit nicht optimiert werden. Ebenso wenig können die optimalen zeitliche Profile von Steuergrößen, z.B. im Hinblick auf die minimale Chargendauer, für dynamische Prozesse bestimmt werden.

Die Simulation und Optimierung von Prozessen, bei denen Polymerisationen ablaufen, erweist sich als besonders schwierig. Die im Kapitel 2.1 vorgestellten Erkenntnisse über die Mechanismen und die Kinetik von Polykondensationsreaktionen haben größtenteils noch keinen Eingang in die verbreiteten Simulationspakete gefunden. Während kinetische Studien in der Literatur nahezu ausschließlich mit funktionellen Gruppen arbeiten, müssen bei der Simulation eines verfahrenstechnischen Prozesses die kettenlängenabhängigen physikalischen Stoffdaten der einzelnen Spezies sowie die Phasengleichgewichte berücksichtigt werden.

Diese Arbeit soll einen Beitrag dazu leisten, den Forschungs- und Entwicklungsbedarf, der im Hinblick auf die Abbildung von Polykondensationsreaktionen durch kommerzielle Simulatoren sowie die Anbindung von Optimierungsalgorithmen an diese Programme besteht, zu verringern.

Die Zielstellungen dieser Arbeit umfassen daher:

- die Entwicklung eines kinetischen Modells der Polykondensation für den Simulator ChemCAD,
- die Entwicklung einer Methodik, welche die Optimierung der Prozessführung beliebiger mit ChemCAD modellierter dynamischer Prozesse ermöglicht,
- die Anbindung eines stochastischen Optimierungsalgorithmus an den Simulator ChemCAD

sowie für den speziell betrachteten Prozess der BASF Schwarzheide GmbH:

- die Ermittlung der kinetischen Parameter einer Beispielreaktion für das Modell der Polykondensation,
- die Abbildung des gesamten Prozesses in ChemCAD und
- die Optimierung der Betriebsführung des Batch-Polymerisationsprozesses mit Hilfe des ChemCAD-Modells.

3 Modellierung und Simulation des Batch-Polymerisationsprozesses

Die Modellierung des in dieser Arbeit betrachteten Batch-Polymerisationsprozesses unter Verwendung des Simulationspaketes ChemCAD besitzt einige Vorteile. Mit Hilfe dieses Standardwerkzeugs können auf einfache, komfortable und relativ schnelle Weise Prozessmodelle mit beliebig vielen Unit Operations erstellt werden, die später auch noch erweitert werden können. Die integrierten Stoffdatenbanken und thermodynamische Berechnungsmethoden ermöglichen die Beschreibung von Phasengleichgewichten oder auch die Vorausberechnung von Reinstoffdaten. Der Austausch von Daten und Modellen zwischen verschiedenen Benutzern wird durch die standardisierten Schnittstellen, Import- und Exportroutinen vereinfacht. Der Simulator ChemCAD ist zudem am Lehrstuhl vorhanden und wird bereits seit vielen Jahren in Lehre und Forschung eingesetzt.

Umfangreichere Überlegungen erfordert das reaktionskinetische Modell. Im Gegensatz zu einigen anderen Simulationsprogrammen, die spezielle Polymer-Module enthalten, ist die Beschreibung von Polykondensationen bisher in ChemCAD nicht vorgesehen. Zu diesem Zweck wird ein eigenes kinetisches Modell entwickelt.

Ausgehend von der Abbildung der Reaktionskinetik wird in diesem Kapitel das dynamische Prozessmodell im Detail erläutert. Anschließend werden die Simulationsergebnisse vorgestellt und diskutiert.

3.1 Chemische Reaktion

Aus der Produktpalette der Polyesteranlage der BASF Schwarzheide GmbH wird für diese Arbeit beispielhaft eine Reaktion ausgewählt. Betrachtet wird die unkatalysierte Veresterung von Adipinsäure (AS) mit Ethylenglykol (EG).

3.1.1 Vorüberlegungen zum reaktionskinetischen Modell

Im Hinblick auf die Recheneffizienz, insbesondere bei der Optimierung mit dem Modell, sollte ein möglichst einfacher Ansatz gewählt werden, der die gemessenen Konzentrationsverläufe dennoch hinreichend genau beschreiben kann. Daher wird zunächst geprüft, welche Modellierungstiefe für die Kinetik prinzipiell erforderlich ist, d.h., welche der in Kapitel 2.1.1 vorgestellten Reaktionsmechanismen in das kinetische Modell einfließen müssen. Zu diesem Zweck werden verschiedene kinetische Ansätze an experimentelle Daten für die Polykondensation von Adipinsäure und Ethylenglykol aus der Literatur (Beigzadeh et al., 1995) angepasst.

Zunächst wird ein sehr einfacher Ansatz unter Annahme eines rein autokatalytischen, reversiblen Reaktionsmechanismus betrachtet. Entsprechend der Theorie von Flory (1939, 1946) wird angenommen, dass die Veresterung einer Reaktion 2. Ordnung in Bezug auf die Carboxylgruppenkonzentration und 1. Ordnung in Bezug auf die Hydroxylgruppenkonzentration folgt. Die Rückreaktion (Hydrolyse) besitzt eine Gesamtreaktionsordnung von 2. Beigzadeh et al. (1995) gehen von einer konstanten Wasserkonzentration im Reaktionsmedium aus. Dann gilt:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_{\text{AC}} \cdot [\text{COOH}]^2 \cdot [\text{OH}] - \underbrace{k_{\text{HAC}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]}_{k^{\circ}\text{HAC}} \cdot [\text{COO}] \quad (3.1)$$

Abbildung 3.1 zeigt, dass mit diesem Ansatz jedoch keine besonders gute Beschreibung experimentell bestimmter Konzentrationsverläufe aus der Literatur (Beigzadeh et al., 1995) gelingt. Weitere Einflüsse auf die Reaktionsgeschwindigkeit müssen demnach berücksichtigt werden.

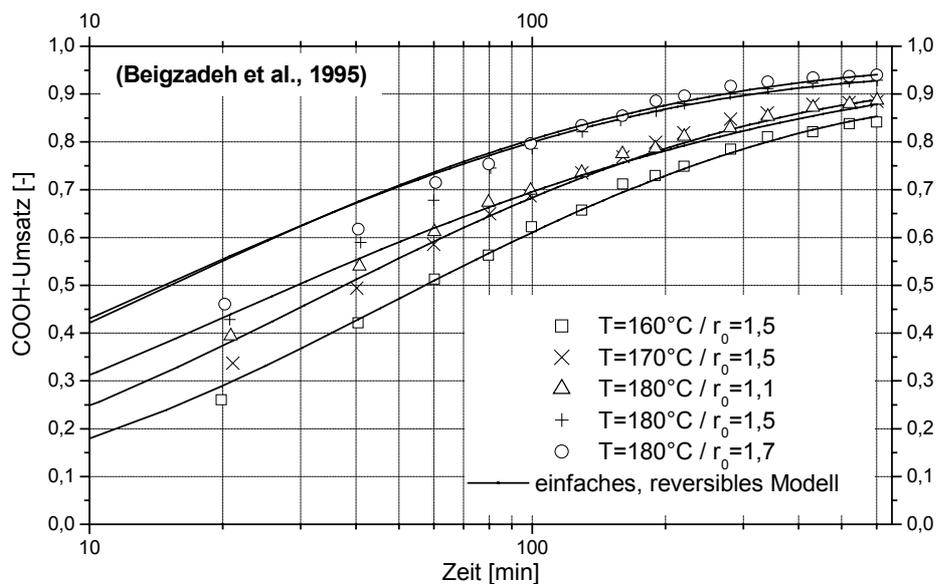


Abbildung 3.1: Anpassung experimenteller Datensätze aus der Literatur für die Reaktion von Adipinsäure und Ethylenglykol mit einem einfachen, reversiblen Ansatz nach Gleichung (3.1)

Die in Kapitel 2.1.1 vorgestellten Beobachtungen von Flory (1939) deuten darauf hin, dass bei Polykondensationsreaktionen zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen parallel ablaufen. Im Bereich niedriger Umsätze dominiert ein bimolekularer Mechanismus, während bei fortgeschrittener Reaktion die Autokatalyse vorherrscht. In der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung kann die Vorstellung zweier verschiedener Reaktionsmechanismen bei der Veresterung durch zwei Terme, in denen die Säuregruppenkonzentration mit unterschiedlicher Reaktionsordnung eingeht, berücksichtigt werden:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_{\text{NC}} \cdot [\text{COOH}] \cdot [\text{OH}] + k_{\text{AC}} \cdot [\text{COOH}]^2 \cdot [\text{OH}] - \underbrace{(k_{\text{HNC}} + k_{\text{HAC}})}_{k_{\text{H}}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{COO}] \quad (3.2)$$

Abbildung 3.2 zeigt, dass die Polykondensationsreaktion durch das Modell zweier parallel ablaufender Reaktionsmechanismen sehr gut beschrieben werden kann. Der Ansatz ist dennoch einfach. Gegenüber Gleichung (3.1) ist lediglich ein Term bzw. ein aus experimentellen Daten zu ermittelnder Parameter hinzugekommen. Da die Messdaten aus der Literatur (Beigzadeh et al., 1995) mit diesem Ansatz bereits sehr gut wiedergegeben werden, erscheint es nicht sinnvoll, die Komplexität des Modells durch Berücksichtigung weiterer Einflüsse, z.B. einer umsatzabhängigen Dielektrizität, zu erhöhen.

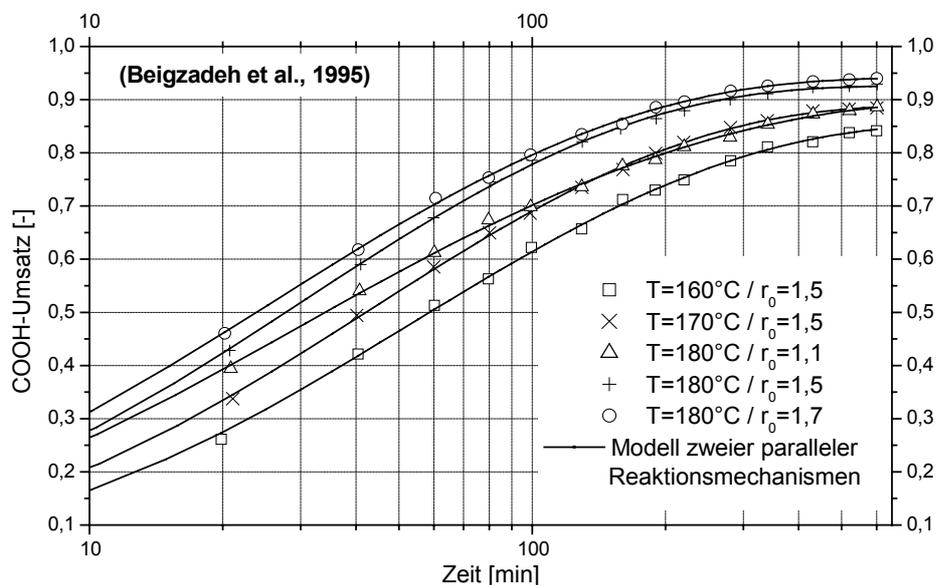
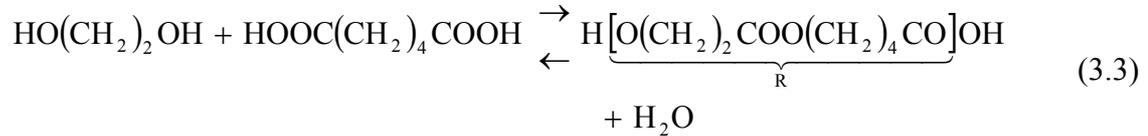


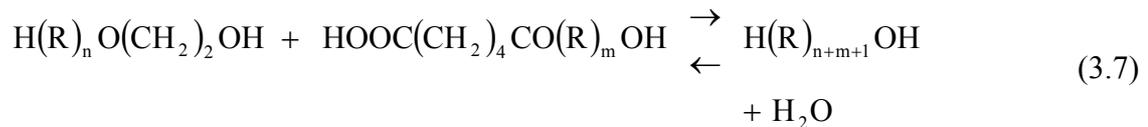
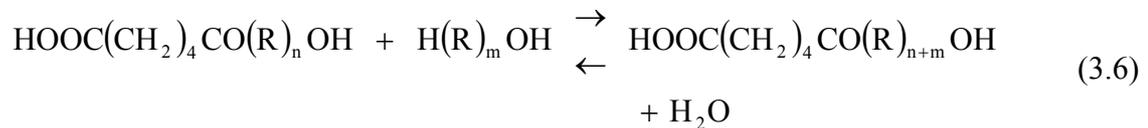
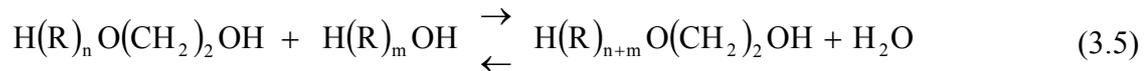
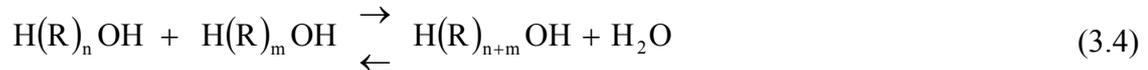
Abbildung 3.2: Anpassung experimenteller Datensätze aus der Literatur für die Reaktion von Adipinsäure und Ethylenglykol mit dem Ansatz zweier parallel ablaufender Reaktionsmechanismen nach Gleichung (3.2)

Es lässt sich feststellen, dass die Polykondensation unter Berücksichtigung bimolekularer und autokatalytischer Mechanismen sehr gut modelliert werden kann. Die verwendete Gleichung (3.2) arbeitet mit funktionellen Gruppen. ChemCAD erlaubt jedoch nur Reaktionen zwischen Modellspezies, denen physikalische Stoffdaten zugewiesen werden können. Eine Modellierung der Kinetik ausschließlich auf Basis von funktionellen Gruppen, wie sie in der Literatur (z.B. Flory, 1937, 1939, 1946) beschrieben wird, kann daher nicht erfolgen.

Betrachtet man die einzelnen Spezies, so reagieren zunächst die Monomere Adipinsäure und Ethylenglykol zu einem Dimer:



Die Dimere reagieren untereinander oder mit den Monomeren weiter. Eine lineare Stufenwachstumsreaktion setzt ein. Es können 3 in Bezug auf die Endgruppen verschiedene Polymere entstehen. Folgende Reaktionen der Produkttypen untereinander können auftreten:



Entsprechend den in Kapitel 2.1.4 vorgestellten rigorosen Modellen müssten nun die Bilanzen für alle Polymere bis zu einer festgelegten Kettenlänge (theoretisch geht der mögliche Polymerisierungsgrad gegen unendlich) aufgestellt werden. Unter der Annahme, dass die Reaktivität der funktionellen Gruppen konstant bleibt (Kilkson, 1964; Costa und Villermaux, 1986a, 1988, 1989a), könnte jede Veresterung mit denselben kinetischen Parametern charakterisiert werden. Die zuvor gewonnenen Erkenntnisse

über die zu berücksichtigenden bimolekularen und autokatalytischen Reaktionsmechanismen können in den Geschwindigkeitsansatz einfließen⁴.

Die Implementierung eines solchen rigorosen Modells unter Berücksichtigung der Kettenlängenverteilung durch den Benutzer ist prinzipiell möglich. Zu diesem Zweck müssten Moleküle mit allen denkbaren Endgruppen und Kettenlängen als einzelne Spezies definiert und sämtliche möglichen Reaktionen zwischen ihnen beschrieben werden. Neben den Stoffdaten für jede Modellkomponente werden Angaben zur Beschreibung der Phasengleichgewichte benötigt. Da praktisch jedoch nie monodisperse Polymere vorliegen, ist es unmöglich, die benötigten Stoff- und Phasengleichgewichtsdaten experimentell zu bestimmen. Es kann lediglich auf Vorausberechnungsmethoden zurückgegriffen werden, die für Polymere immer noch recht fehlerbehaftet sind. Aufgrund der hohen Anzahl von Spezies und Reaktionen wäre ein solches Modell sehr komplex und rechenintensiv.

Bei dem betrachteten industriellen Prozess wird der Reaktionsverlauf anhand von Säurezahl, OH-Zahl und Viskosität verfolgt. Diese Größen sind einfach online messbar. Die Molmassenverteilung wurde lediglich für das Endprodukt einiger Chargen exemplarisch bestimmt. Daher erscheint es wenig sinnvoll, mit Hilfe eines komplexen Modells einen zeitlichen Verlauf der Kettenlängenverteilung zu simulieren, der nicht anhand experimenteller Daten überprüft werden kann und im realen Betrieb nur von untergeordneter Bedeutung ist.

Zusammenfassend lassen sich folgende Erkenntnisse in Bezug auf das kinetische Modell festhalten:

- Bimolekulare und autokatalytische Reaktionsmechanismen sollten bei der Beschreibung der Polykondensation berücksichtigt werden.
- Das kinetische Modell für den Simulator ChemCAD muss mit einzelnen Spezies und nicht nur mit funktionellen Gruppen arbeiten.
- Die Berücksichtigung von Spezies aller Typen und Kettenlängen sowie ihrer Reaktionen führt jedoch zu einem äußerst komplexen, rechenintensiven Modell, dessen Vorhersagen (Kettenlängenverteilung) nicht überprüft werden können.

Das entwickelte kinetische Modell der Polykondensation für den Simulator ChemCAD stellt einen Kompromiss im Hinblick auf die genannten Anforderungen und Limitierungen dar. Es wird im folgenden Abschnitt ausführlich erläutert.

⁴ Costa und Villermaux (1986a, 1988, 1989a) vernachlässigen autokatalytische Reaktionsmechanismen.

3.1.2 Modell der Polykondensation für den ChemCAD-Simulator

Für den Simulator ChemCAD wird ein Modell der Polykondensation entwickelt, das zwar mit einzelnen, jedoch nicht mit allen denkbaren Polymerspezies arbeitet. Außerdem werden nicht alle Stufen der Polymerisation bzw. nicht alle Reaktionen, die zwischen Polymermolekülen unterschiedlicher Kettenlänge und unterschiedlichen Typs (in Bezug auf die Endgruppen) auftreten können, betrachtet. Das Reaktionsschema wird auf eine zweistufige Veresterung vereinfacht und auf eine fiktive Stöchiometrie reduziert. Zu diesem Zweck werden zwei Modellkomponenten, die Polymerspezies DEA⁵ (kurzkettiges Zwischenprodukt) und PEAG⁶ (langkettiges Endprodukt), eingeführt. Die Erkenntnisse über bimolekulare und autokatalytische Mechanismen bei der Polykondensation (Kapitel 2.1.1 und 3.1.1) fließen in die Modellvorstellung ein. Die Polykondensation wird durch zwei Teilreaktionen beschrieben (Machefer, 2002):

Teilreaktion I

In einem ersten Schritt reagieren die Monomere Adipinsäure und Ethylenglykol zu dem kurzkettigen Zwischenprodukt DEA. Diese Reaktion wird als bimolekularer Mechanismus betrachtet. Die Reaktionsordnung bezüglich Adipinsäure beträgt 1. Laut Flory (1939) dominiert bei Umsätzen über 70-80% die Autokatalyse. Eine Reaktionsordnung von 1 bezüglich der Säuregruppen kann nur im Bereich kleinerer Umsätze angenommen werden. Für das Zwischenprodukt wird daher mit Hilfe der Carothers-Gleichung (2.25) bei einem Umsatz von 70-80% ein Polymerisationsgrad von $j_{\text{DEA}} = 4$ abgeschätzt.

Die Struktur des Zwischenprodukts kann außerdem nur so gewählt werden, dass eine weitere Verkettung der DEA-Moleküle im zweiten Reaktionsschritt möglich ist. Es muss daher zwei unterschiedliche funktionelle Gruppen aufweisen.

Teilreaktion II

Im zweiten Schritt, einer Folgereaktion, reagieren die kurzkettigen DEA-Moleküle zum langkettigen Endprodukt PEAG. Die Säuregruppen werden durch das im Überschuss vorliegende Ethylenglykol vollständig abgesättigt. Der Polymerisationsgrad der Modellkomponente PEAG wird entsprechend der experimentell bestimmten mittleren Molmasse des industriellen Endprodukts mit $j_{\text{PEAG}} = 21$ festgelegt.

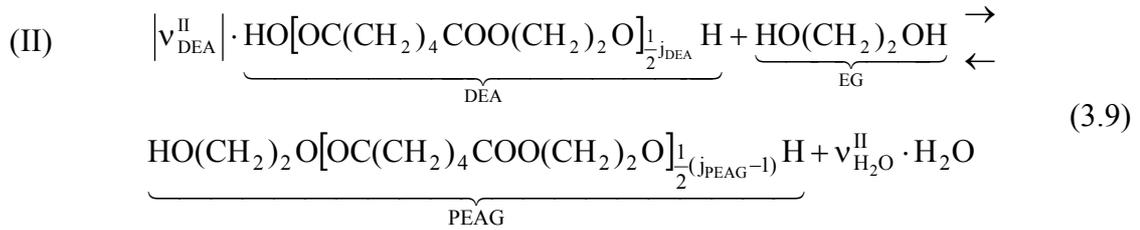
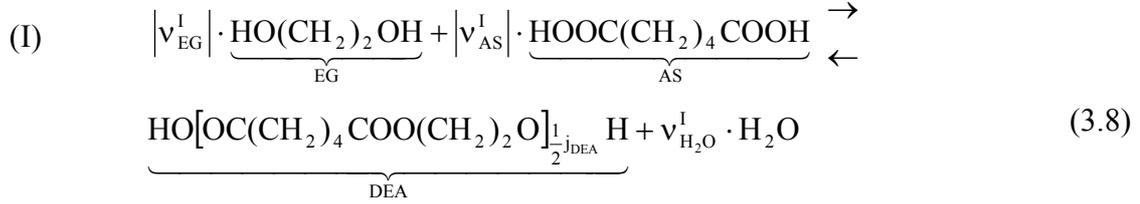
Da die Teilreaktion II die im fortgeschrittenen Reaktionsstadium dominierenden autokatalytischen Effekte beschreiben soll, liegt die Reaktionsordnung des DEA zwischen 1 und 2. Eine Reaktionsordnung von 2 wäre zu hoch gewählt, weil das Zwischenprodukt sowohl Carboxyl- als auch Hydroxylgruppen besitzt und daher keine reine Säure darstellt.

⁵ DEA = Di(ethylen adipate)

⁶ PEAG = Poly(ethylene adipate) glycol (Chang und Karalis, 1993)

Stöchiometrie

Die Stöchiometrie der beiden Teilreaktionen wird folgendermaßen dargestellt:



mit

$$\begin{aligned} v_{EG}^I = v_{AS}^I = -\frac{1}{2}j_{DEA} = -2 & \quad v_{H_2O}^I = 2 \cdot \left|v_{AS}^I\right| - 1 = 3 \\ v_{H_2O}^{II} = \left|v_{DEA}^{II}\right| = 5 & \quad v_{DEA}^{II} = \frac{j_{PEAG} - 1}{2 \cdot v_{AS}^I} = -5 \end{aligned}$$

Reaktionskinetik

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Teilreaktionen wird als Funktion der Konzentrationen mit einem Potenzansatz beschrieben. Die Temperaturabhängigkeit der Stoßfaktoren für die Hin- und Rückreaktionen wird mit Hilfe eines Arrhenius-Ansatzes erfasst.

$$(I) \quad \begin{aligned} r^I = \frac{r_i^I}{v_i^I} = k_{\infty,h}^I \cdot \exp\left\{\frac{-E_{A,h}^I}{R \cdot T}\right\} \cdot [\text{AS}]^{k_{AS}^I} \cdot [\text{EG}]^{k_{EG}^I} \\ - k_{\infty,r}^I \cdot \exp\left\{\frac{-E_{A,r}^I}{R \cdot T}\right\} \cdot [\text{DEA}]^{k_{DEA}^I} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{k_{H_2O}^I} \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$(II) \quad \begin{aligned} r^{II} = \frac{r_i^{II}}{v_i^{II}} = k_{\infty,h}^{II} \cdot \exp\left\{\frac{-E_{A,h}^{II}}{R \cdot T}\right\} \cdot [\text{DEA}]^{k_{DEA}^{II}} \cdot [\text{EG}]^{k_{EG}^{II}} \\ - k_{\infty,r}^{II} \cdot \exp\left\{\frac{-E_{A,r}^{II}}{R \cdot T}\right\} \cdot [\text{PEAG}]^{k_{PEAG}^{II}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{k_{H_2O}^{II}} \end{aligned} \quad (3.11)$$

Für die Reaktionsordnungen der einzelnen Komponenten gilt:

$$\begin{array}{cccc} \kappa_{AS}^I = 1 & \kappa_{EG}^I = 1 & \kappa_{DEA}^I = 1 & \kappa_{H_2O}^I = 1 \\ \kappa_{DEA}^{II} = 1..2 & \kappa_{EG}^{II} = 1 & \kappa_{PEAG}^{II} = 1 & \kappa_{H_2O}^{II} = 1 \end{array}$$

Insgesamt müssen 9 kinetische Parameter durch Regression von experimentellen Daten bestimmt werden. Diese sind die Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien der Hin- und Rückreaktionen I und II sowie die Reaktionsordnung von DEA in der Teilreaktion II.

3.1.3 Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter

Kinetische Daten für Polykondensationsreaktionen zwischen Diolen und Dicarbonsäuren wurden u.a. von Chen und Hsiao (1981), Chen und Wu (1982), Kuo und Chen (1989) sowie Beigzadeh et al. (1995) veröffentlicht (siehe Anhang).

Die massebezogene Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der einzelnen Komponenten kann wie folgt aus den Reaktionsgeschwindigkeiten der Teilreaktionen bestimmt werden:

$$r_i = \frac{1}{m} \cdot \frac{dn_i}{dt} = \sum_{j=1}^{NR} (v_i^j \cdot r^j) \quad (3.12)$$

Nur für den Fall einer konstanten Reaktionsmasse gilt mit $dn_i/m = dc_i$:

$$r_i = \frac{dc_i}{dt} = \sum_{j=1}^{NR} (v_i^j \cdot r^j) \quad (3.13)$$

Veröffentlicht sind in der Regel die zeitlichen Verläufe des Umsatzes, wobei der Umsatz aus den gemessenen Konzentrationen bestimmt wird:

$$U_{COOH} = \frac{[COOH]_0 - [COOH]}{[COOH]_0} \quad (3.14)$$

Die Masseänderung, die durch das Verdampfen des entstehenden Wassers eintritt, wird dabei nicht berücksichtigt. Es handelt sich daher um einen „scheinbaren“ und nicht um den realen Umsatz. Die kinetischen Parameter werden ebenfalls unter Vernachlässigung des entfernten Wassers durch Regression an Gleichung (3.13) bestimmt.

Als Begründung für diese Vorgehensweise wird meistens angegeben, dass die Wasserkonzentration erst im späten Reaktionsverlauf einen signifikanten Einfluss hat. Zu diesem Zeitpunkt ist bereits das meiste Wasser verdampft, die Bildungsraten sind nur noch gering und somit kann eine konstante Wasserkonzentration angenommen werden (Chen und Wu, 1982; Kuo und Chen, 1989; Beigzadeh et al., 1995).

In der Literatur werden einzelne, zum Teil jedoch falsche Approximationen vorgeschlagen, um den Wasserverlust für den Fall zu berücksichtigen, dass die gesamte entstehende Wassermenge verdampft (Fradet und Marechal, 1982). In keiner Veröffentlichung wurde der Verlauf der Wasserkonzentration verfolgt. Lediglich der Wassergehalt bei Versuchsende wurde von wenigen Autoren stichprobenartig ermittelt. Die Angaben darüber, welcher Anteil des gebildeten Wassers im Reaktionsmedium verbleibt, reichen von 10-15% (Tang und Yao, 1959) bis zu 34% bzw. 41% (Chen und Wu, 1982). In Anbetracht dieser Informationslage erscheint es fraglich, ob die Korrektur der Konzentrationen bzw. Umsätze um eine geschätzte Menge verdampften Wassers die Genauigkeit der Korrelationen erhöht.

Zur Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter werden daher die Annahmen aus der Literatur übernommen. Die massebezogenen Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Komponenten berechnen sich daher wie folgt:

$$\frac{d[\text{AS}]}{dt} = -2 \cdot \underbrace{\left(k_h^I \cdot [\text{AS}] \cdot [\text{EG}] - k_r^{I\circ} \cdot [\text{DEA}] \right)}_{r^I} \quad (3.15)$$

$$\frac{d[\text{PEAG}]}{dt} = \underbrace{\left(k_h^{II} \cdot [\text{DEA}]^{a_{\text{DEA}}} \cdot [\text{EG}] - k_r^{II\circ} \cdot [\text{PEAG}] \right)}_{r^{II}} \quad (3.16)$$

$$\frac{d[\text{EG}]}{dt} = -2 \cdot r^I - r^{II} \quad (3.17)$$

$$\frac{d[\text{DEA}]}{dt} = r^I - 5 \cdot r^{II} \quad (3.18)$$

mit

$$k_r^{I\circ} = k_r^I \cdot [\text{H}_2\text{O}], \quad k_r^{II\circ} = k_r^{II} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \quad \text{und} \quad [\text{H}_2\text{O}] \approx \text{konst.}$$

Die kinetischen Parameter werden nun nacheinander durch Regression bestimmt. Dazu werden die Daten von Chen und Hsiao (1981), Chen und Wu (1982), Kuo und Chen (1989) sowie Beigzadeh et al. (1995) verwendet. Die genaue Vorgehensweise wird im Folgenden erläutert.

Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktion I

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktion I werden nur Messdaten bei Umsätzen $\leq 0,7$ verwendet. In diesem Bereich soll die Reaktion I und damit der von Flory (1939) beschriebene bimolekulare Mechanismus dominieren. Die Regression erfolgt unter Vernachlässigung von Reaktion II ($k_h^{II} = 0, k_r^{II} = 0$).

Die Konzentrationsprofile der Modellkomponenten werden entsprechend den Gleichungen (3.15) bis (3.18) berechnet. Als Zielfunktion der Anpassung wird die Summe der relativen Fehler zwischen der experimentell bestimmten Carboxylgruppenkonzentration $[\text{COOH}]_m^{\text{exp}}$ und der berechneten Carboxylgruppenkonzentration $[\text{COOH}]_m^{\text{ber}}$ über alle Messpunkte k verwendet:

$$\min \sum_{k=1}^{NE} \left| \frac{[\text{COOH}]_k^{\text{exp}} - [\text{COOH}]_k^{\text{ber}}}{[\text{COOH}]_k^{\text{exp}}} \right| \quad (3.19)$$

Die berechnete Carboxylgruppenkonzentration setzt sich aus den ermittelten Konzentrationen der Modellkomponenten Adipinsäure und DEA zusammen:

$$[\text{COOH}]_m^{\text{ber}} = 2 \cdot [\text{AS}]_m^{\text{ber}} + [\text{DEA}]_m^{\text{ber}} \quad (3.20)$$

Zur Lösung des Optimierungsproblems wird ein Quasi-Newton-Verfahren verwendet. Das Abbruchkriterium, d.h. die relative Änderung der Zielfunktion, beträgt 0,00001.

In Tabelle 3.1 sind die für die Teilreaktion I ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zusammengefasst. Für die Rückreaktion I ergeben sich bei der Regression ausnahmslos Geschwindigkeitskonstanten von $k_r^{I^\circ} = 0$. Daher wird im weiteren die Rückreaktion I vernachlässigt. Diese Annahme erscheint gerechtfertigt, da die Teilreaktion I in der Modellvorstellung den bimolekularen Reaktionsmechanismus beschreibt. Dieser dominiert bei niedrigen Umsätzen und damit in einem Bereich, der vom chemischen Gleichgewicht noch weit entfernt ist. Aufschluss könnte eine Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten aus den thermodynamischen Größen geben (2.13). Diese sind jedoch nicht für alle Reaktionsteilnehmer bekannt. Insbesondere für die Modellkomponente DEA kann nur auf Vorausberechnungsmethoden zur Abschätzung einzelner thermophysikalischer Stoffdaten zurückgegriffen werden (Kapitel 3.2).

Tabelle 3.1: Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktion I

Quelle	T [°C]	r_0 [-]	$[\text{COOH}]_0$ [mol/kg]	k_h^I [kg/(mol·min)]	$k_r^{I^\circ}$ [1/min]
Beigzadeh et al. (1995)	160	1,5496	8,2261	0,00185	0
	170	1,5523	8,2196	0,00255	0
	180	1,0741	9,3618	0,00454	0
	180	1,5430	8,2356	0,00369	0
	180	1,7008	7,9160	0,00390	0
Kuo und Chen (1989)	140	1,9336	7,5221	0,00078	0
	140	2,4923	6,6482	0,00078	0
	160	1,0824	9,3849	0,00179	0
	160	2,8696	6,1745	0,00218	0
	180	1,0729	9,4109	0,00219	0
Chen und Hsiao (1981), Chen und Wu (1982)	180	2,0394	7,3334	0,00411	0
	140	2,4973	6,6410	0,00074	0
	160	2,8128	6,2990	0,00150	0
	160	1,0005	9,5920	0,00336	0
	166	1,0050	9,5920	0,00358	0
	180	1,5914	8,1660	0,00846	0
	180	2,8000	6,2510	0,00392	0
180	3,5546	5,4530	0,00230	0	

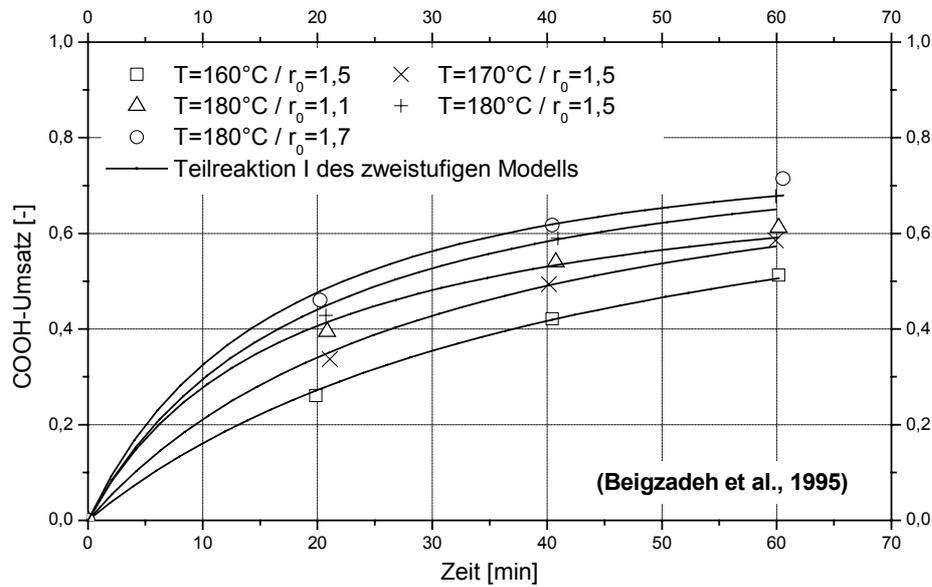


Abbildung 3.3: Regressionsergebnisse für die Teilreaktion I, Gleichung (3.10) mit einer Reaktionsordnung von 1 bezüglich Adipinsäure, experimentelle Daten von Beigzadeh et al. (1995)

Auffällig ist, dass die Geschwindigkeitskonstanten für die Hinreaktion I bei gleichen Temperaturen, aber unterschiedlichen Reaktandenverhältnissen r_0 voneinander abweichen. In der Literatur (z.B. Chen und Wu, 1982) wird darauf verwiesen, dass die Stoffeigenschaften des Reaktionsmediums bei unterschiedlichen Reaktandenverhältnissen variieren und einen Einfluss auf die Reaktion ausüben. Aus Tabelle 3.1 lässt sich jedoch kein eindeutiger Trend bezüglich r_0 ablesen. Die Ursachen dafür sind in den speziellen, keinesfalls identischen Bedingungen, unter denen die Experimente der einzelnen Autoren durchgeführt wurden, sowie in der Güte der einzelnen Anpassungen zu suchen.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit einer Reaktionsordnung von 1 bezüglich Adipinsäure die gemessenen Verläufe gut beschrieben werden können (Abbildung 3.3). Die Beobachtungen von Flory (1939) werden somit bestätigt.

Bestimmung der Arrhenius-Parameter der Hinreaktion I

Über eine Arrhenius-Auftragung (Abbildung 3.4) der für die Hinreaktion I ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k können der Stoßfaktor k_∞ und die Aktivierungsenergie E_A über die Beziehung

$$k = k_\infty \cdot \exp\left\{-\frac{E_A}{R \cdot T}\right\} \quad (3.21)$$

gewonnen werden.

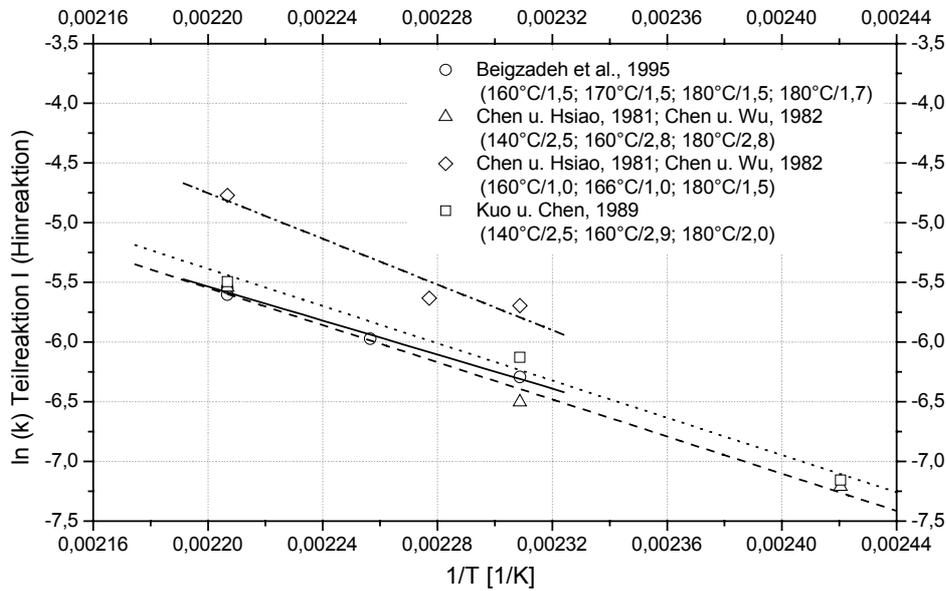


Abbildung 3.4: Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung von Stoßfaktor und Aktivierungsenergie von Hinreaktion I

Tabelle 3.2: Kinetische Parameter der Teilreaktion I (Hinreaktion) auf Basis unterschiedlicher experimenteller Daten aus der Literatur

Quelle	Verwendete Daten T / r_0	$k_{\infty,h}^I$ [kg/(mol·min)]	$E_{a,h}^I$ [kJ/mol]
Beigzadeh et al., 1995	160°C / 1,5 170°C / 1,5 180°C / 1,5 180°C / 1,7	25336	58,53
Kuo und Chen (1989)	140°C / 2,5 160°C / 2,9 180°C / 2,0	130092	64,08
Chen und Hsiao (1981), Chen und Wu (1982)	160°C / 1,0 166°C / 1,0 180°C / 1,6	12225	78,67
	140°C / 2,5 160°C / 2,8 180°C / 2,8	105662	63,90

Die Arrhenius-Parameter werden durch lineare Regression von Datenpunkten mit jeweils annähernd gleichem Reaktandenverhältnis bestimmt. Für das Prozessmodell werden Parameter gewählt, die aus Datensätzen ermittelt wurden, deren vorgelegtes Eduktverhältnis in etwa dem des realen Prozesses entspricht.

Die ermittelten Aktivierungsenergien für die Hinreaktion I liegen alle in der gleichen Größenordnung (Tabelle 3.2). Lediglich die aus den Daten von Chen und Hsiao (1981) bzw. Chen und Wu (1982) für Reaktandenverhältnisse nahe 1 bestimmte Aktivierungsenergie weicht stärker von den anderen ab. Die Lage der Geraden im Arrhenius-Diagramm deutet bereits darauf hin (Abbildung 3.4). Bei den Stoßfaktoren zeigen sich größere Abweichungen für die unterschiedlichen Reaktandenverhältnisse.

Bestimmung der Reaktionsordnung von DEA in der Teilreaktion II

Zur Ermittlung der Reaktionsordnung von DEA in der Teilreaktion II werden Anpassungen an die Literaturdaten mit unterschiedlichen Reaktionsordnungen im Bereich von 1 bis 3 durchgeführt. Für die Anpassungen werden das vollständige kinetische Modell mit beiden Teilreaktionen, die zuvor bestimmten Parameter der Teilreaktion I und die Messdaten über den gesamten Umsatzbereich verwendet. Die Geschwindigkeitskonstanten k_h^{II} und $k_r^{II^0}$ bilden die Regressionsparameter.

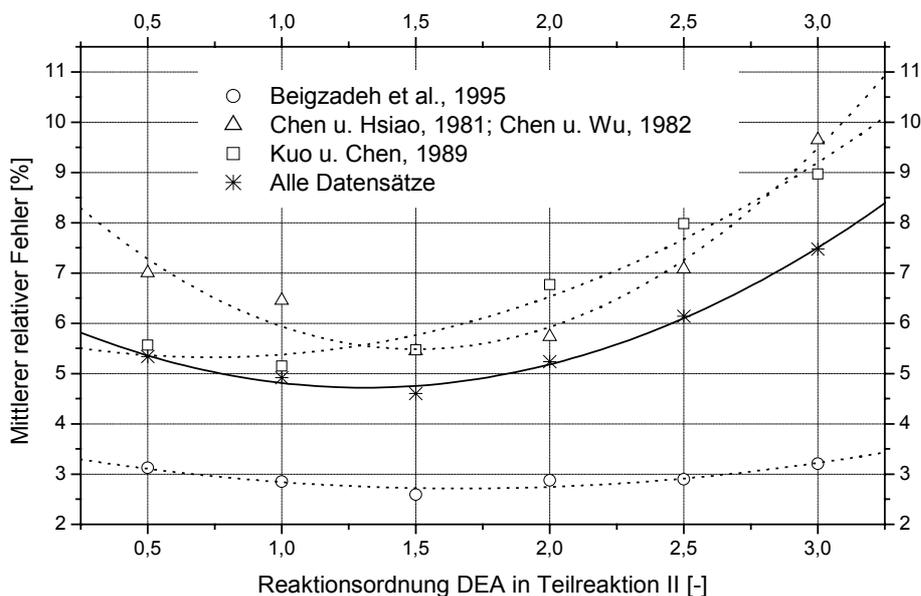


Abbildung 3.5: Mittlerer relativer Fehler bei der Regression an verschiedene Literaturdatensätze für unterschiedliche Reaktionsordnungen bzgl. DEA in Teilreaktion II

Das Fehlerminimum bei der Regression liegt im Bereich von Reaktionsordnungen zwischen 1,4 und 1,6 bezüglich DEA (Abbildung 3.5). Für das kinetische Modell wird $\kappa_{\text{DEA}}^{\text{II}} = 1,5$ gewählt.

Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktion II

Die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktion II werden wie im vorigen Abschnitt beschrieben durch Regression mit dem vollständigen Kinetikmodell (Gleichungen (3.10) und (3.11)) gewonnen. Alle zuvor bestimmten Parameter, d.h. der Stoßfaktor und die Aktivierungsenergie von Hinreaktion I sowie die Reaktionsordnung von DEA in der Teilreaktion II, werden vorausgesetzt.

Die Anpassung der Parameter erfolgt nach dem gleichen Verfahren wie für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Teilreaktion I (Quasi-Newton-Verfahren, Zielfunktion (3.19), Abbruchkriterium 0,00001).

Die gemessenen Konzentrationsverläufe können mit dem zweistufigen Modell, das sowohl bimolekulare als auch autokatalytische Mechanismen berücksichtigt, gut wiedergegeben werden (Abbildung 3.6 bis Abbildung 3.8).

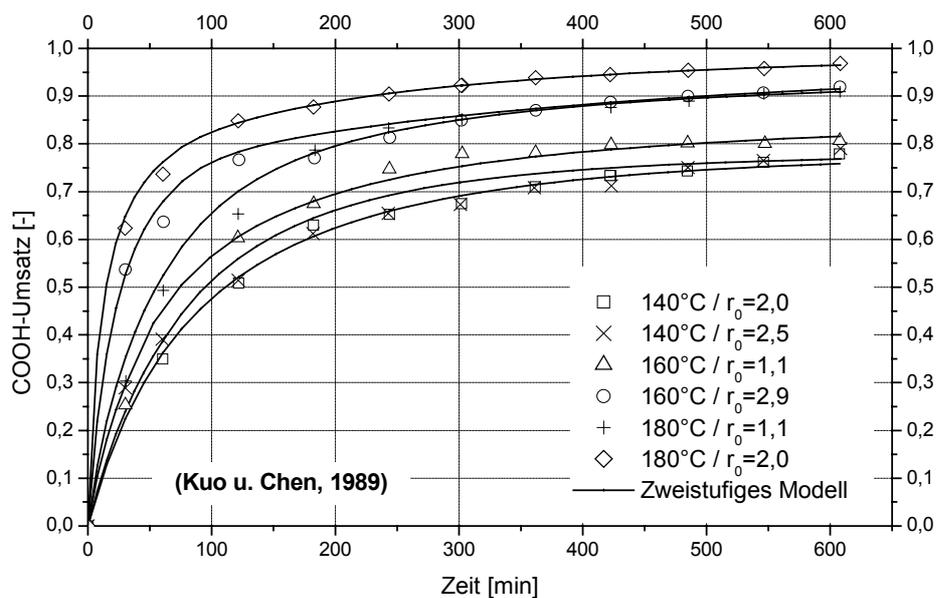


Abbildung 3.6: Korrelation der Datensätze von Kuo und Chen (1989) für die autokatalytische Polykondensation von Adipinsäure und Ethylenglykol durch das zweistufige Modell

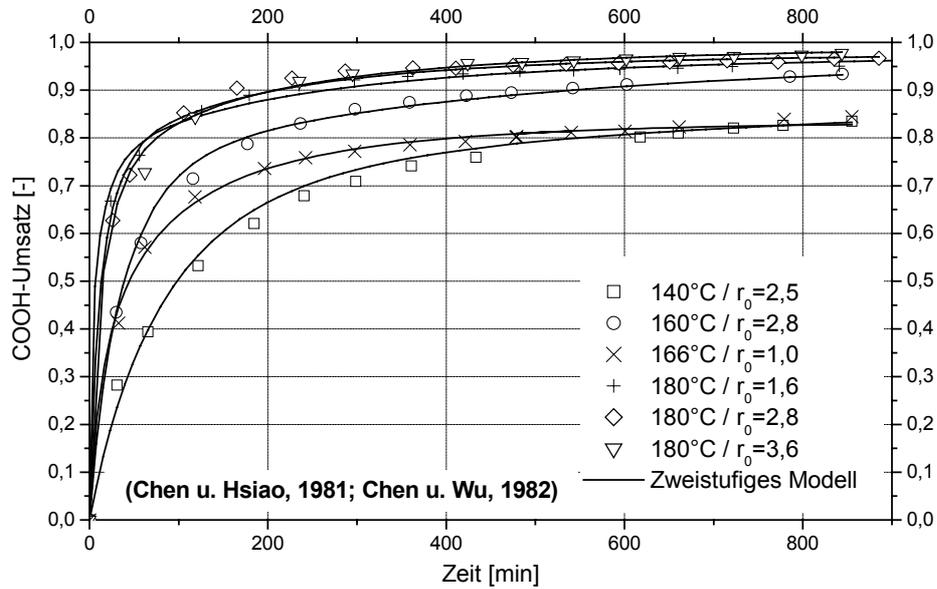


Abbildung 3.7: Korrelation der Datensätze von Chen und Hsiao (1981) bzw. Chen und Wu (1982) für die autokatalytische Polykondensation von Adipinsäure und Ethylenglykol durch das zweistufige Modell

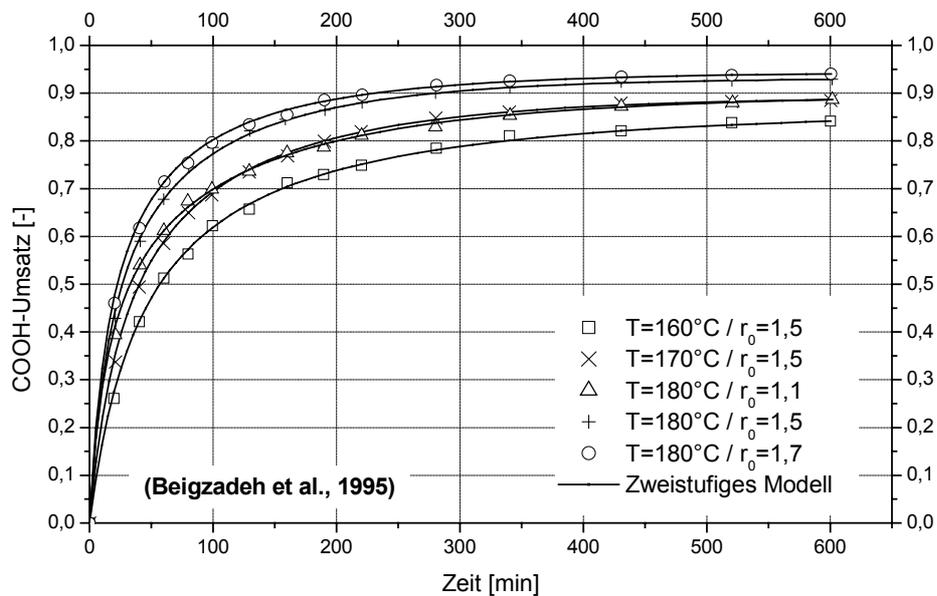


Abbildung 3.8: Korrelation der Datensätze von Beigzadeh et al. (1995) für die autokatalytische Polykondensation von Adipinsäure und Ethylenglykol durch das zweistufige Modell

Tabelle 3.3: Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktion II

Quelle	T [°C]	r_0 [-]	$[\text{COOH}]_0$ [mol/kg]	k_h^I [kg/(mol·min)]	$k_r^{I^\circ}$ [1/min]	k_h^{II} [(kg/mol) ^{1.5} ·min ⁻¹]	$k_r^{II^\circ}$ [1/min]
Beigzadeh et al. (1995)	160	1,5496	8,2261	0,00185	0	0,000076	0,000540
	170	1,5523	8,2196	0,00255	0	0,000161	0,000666
	180	1,0741	9,3618	0,00454	0	0,000634	0
	180	1,5430	8,2356	0,00369	0	0,000346	0,000731
	180	1,7008	7,9160	0,00390	0	0,000345	0,000732
Kuo und Chen (1989)	140	1,9336	7,5221	0,00078	0	0,000086	0
	140	2,4923	6,6482	0,00078	0	0,000003	0
	160	1,0824	9,3849	0,00179	0	0,000460	0,001136
	160	2,8696	6,1745	0,00218	0	0,000059	0
	180	1,0729	9,4109	0,00219	0	0,001106	0
	180	2,0394	7,3334	0,00411	0	0,000209	0
Chen und Hsiao (1981), Chen und Wu (1982)	140	2,4973	6,6410	0,00074	0	0,000016	0,000116
	160	2,8128	6,2990	0,00150	0	0,000072	0,000018
	160	1,0005	9,5920	0,00336	0	0,000258	0
	166	1,0050	9,5920	0,00358	0	0,000485	0
	180	1,5914	8,1660	0,00846	0	0,000321	0,000355
	180	2,8000	6,2510	0,00392	0	0,000205	0,000367
	180	3,5546	5,4530	0,00230	0	0,000270	0,000093

Die zur Bestimmung der Parameter verwendeten Messungen (siehe Anhang) wurden bei unterschiedlichen Endumsätzen abgebrochen. Kuo und Chen (1989) messen nur bis zu Umsätzen von ca. 80%. Dieser Bereich ist vom chemischen Gleichgewicht noch relativ weit entfernt, der Einfluss der Hydrolyse dementsprechend gering. Daher liefern viele Datensätze Geschwindigkeitskonstanten von Null für die Rückreaktion (Tabelle 3.3). Da zudem keinerlei Angaben über die Wasserkonzentrationen vorliegen, bestehen größere Unsicherheiten bei der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse.

Abschätzung der wasserkonzentrationsunabhängigen Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktion II

Bei dem zu modellierenden Batch-Prozess kann nicht von einer konstanten Wasserkonzentration im Reaktor ausgegangen werden. Diese Tatsache muss bei der Simulation berücksichtigt werden. Die Entfernung des Kondensats ist eine der entscheidenden Einfluss- und somit Optimierungsgrößen des Prozesses. Daher muss die Reaktionsgeschwindigkeit durch das Modell auch als Funktion der Wasserkonzentration abgebildet werden.

Eine Möglichkeit besteht darin, die Wasserkonzentration aus den gemessenen Endkonzentrationen unter der Annahme, dass ein bestimmter Anteil $q = 0..1$ des insgesamt ge-

bildeten Wassers verdampft, abzuschätzen. Die Masse des verdampften Wassers ergibt sich dann zu (Fradet und Marechal, 1982):

$$\begin{aligned} m_{\text{H}_2\text{O,verd}} &= 0,018 \cdot (n_{\text{COOH},0} - n_{\text{COOH}}) \cdot q \\ &= 0,018 \cdot ([\text{COOH}]_0 \cdot m_0 - [\text{COOH}] \cdot m) \cdot q \end{aligned} \quad (3.22)$$

Mit

$$m = m_0 - m_{\text{H}_2\text{O,verd}} \quad (3.23)$$

ergibt sich:

$$m = m_0 \cdot \left(\frac{1 - 0,018 \cdot [\text{COOH}]_0 \cdot q}{1 - 0,018 \cdot [\text{COOH}] \cdot q} \right) \quad (3.24)$$

Aus diesen Größen kann die Wasserkonzentration berechnet werden. Für die verwendeten Datensätze aus der Literatur (Chen und Hsiao, 1981; Chen und Wu, 1982; Kuo und Chen, 1989; Beigzadeh et al., 1995) existieren jedoch keine Angaben über den Anteil des verdampften Wassers. Es ist anzunehmen, dass dieser Anteil mit der Temperatur und den Stoffeigenschaften des Produktes, die wiederum durch das Vorlageverhältnis der Edukte beeinflusst werden, variiert. Bei Experimenten bis in hohe Umsatzbereiche ist der verbleibende Wassergehalt wahrscheinlich geringer, da dann die Bildungsgeschwindigkeit des Wassers im Vergleich zur Verdampfungsrate klein ist. Der spezielle Versuchsaufbau kann sich ebenfalls auf den Wassergehalt auswirken. Um wenigstens eine grobe Abschätzung der Wasserkonzentration vornehmen zu können, werden Daten aus dem realen Prozess hinzugezogen. Es wird angenommen, dass die Temperaturabhängigkeit der Wasserkonzentration im Reaktor sich tendenziell umgekehrt zur Verdampfungsrate des Wassers aus dem Reaktor verhält (Machefer, 2001):

$$\frac{[\text{H}_2\text{O}](T_i)}{[\text{H}_2\text{O}](T_{i-1})} = \frac{\text{Verdampfungsrate} / \text{Wassermenge}(T_{i-1})}{\text{Verdampfungsrate} / \text{Wassermenge}(T_i)} \quad (3.25)$$

Die Verdampfungsrate bezogen auf die jeweilige Wassermenge im Reaktor kann für unterschiedliche Temperaturen aus den gemessenen Destillatmengen ermittelt werden. Dabei wird vorausgesetzt, dass das Destillat nur Wasser beinhaltet, was für die Normaldruckphase mit guter Näherung angenommen werden kann. Als Ausgangspunkt dient die im Prozess gemessene Wasserkonzentration bei fortgeschrittener Reaktion nahe dem chemischen Gleichgewicht ($U \approx 0,99$; $T \approx 245^\circ\text{C}$; $[\text{H}_2\text{O}] \approx 0,0093$). Die auf diese Weise abgeschätzten Wasserkonzentrationen und die korrigierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 3.4 dargestellt. Diese Werte sind sehr ungenaue Schätzungen. Die Fehler, die bei dieser Vorgehensweise auftreten können, ihr Einfluss und Korrekturmöglichkeiten werden in späteren Abschnitten dieses Kapitels noch ausführlich diskutiert.

Tabelle 3.4: Wasserkonzentrationsunabhängige Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse

Quelle	T [°C]	r_0 [-]	$[\text{COOH}]_0$ [mol/kg]	$k_r^{\text{II}^\circ}$ [1/min]	$[\text{H}_2\text{O}]$ geschätzt [mol/kg]	k_r^{II} [kg/(mol·min)]
Beigzadeh et al. (1995)	160	1,5496	8,2261	0,000540	0,0892	0,006054
	170	1,5523	8,2196	0,000666	0,0571	0,011656
	180	1,5430	8,2356	0,000731	0,0397	0,018420
	180	1,7008	7,9160	0,000732	0,0397	0,018438
Chen und Hsiao (1981), Chen und Wu (1982)	140	2,4973	6,6410	0,000116	0,3920	0,000297
	160	2,8128	6,2990	0,000018	0,0892	0,000206
	180	1,5914	8,1660	0,000355	0,0397	0,008957
	180	2,8000	6,2510	0,000367	0,0397	0,000924

Bestimmung der Arrhenius-Parameter der Teilreaktion II

Die Arrhenius-Parameter der Teilreaktion II werden analog zu denen der Teilreaktion I bestimmt (Abbildung 3.9, Abbildung 3.10). Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion können nur für 2 Datensätze ermittelt werden. Der Datensatz (T/r_0 : 160°C/1,0; 166°C/1,0; 180°C/1,5) von Chen und Hsiao (1981) zeigt bei der Auftragung für die Hinreaktion eine sehr starke Abweichung vom linearen Verlauf und eine völlig andere Steigung als die anderen Arrhenius-Geraden. Er wurde daher nicht zur Bestimmung der Parameter verwendet.

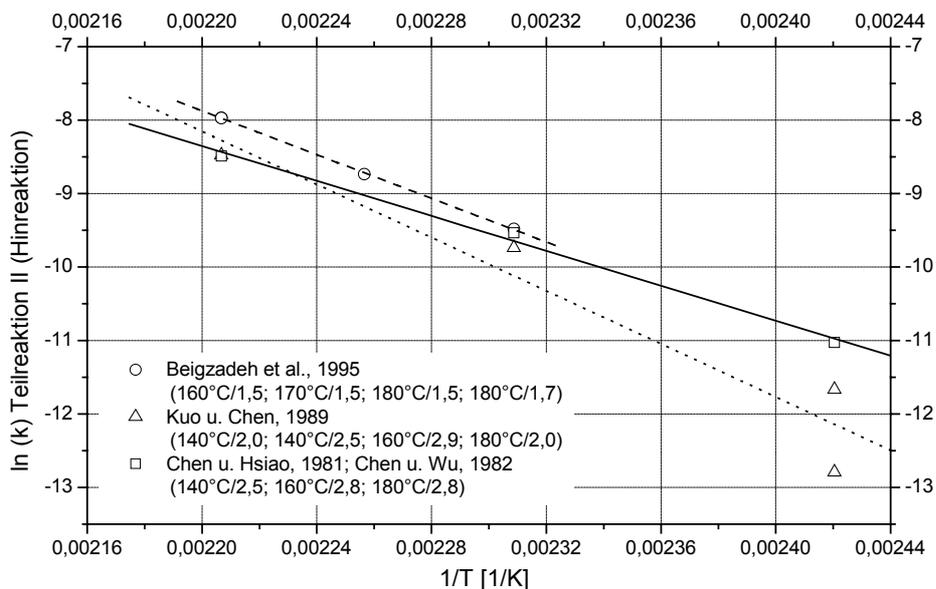


Abbildung 3.9: Arrhenius-Diagramm für Teilreaktion II (Hinreaktion)

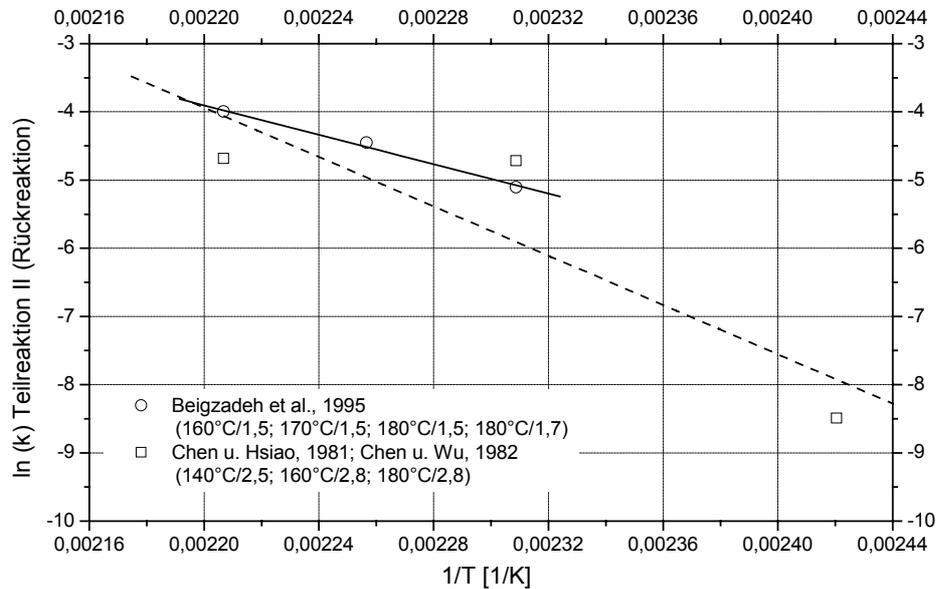


Abbildung 3.10: Arrhenius-Diagramm für Teilreaktion II (Rückreaktion)

Tabelle 3.5: Kinetische Parameter der Teilreaktion II auf Basis verschiedener experimenteller Daten aus der Literatur

Quelle	Verwendete Daten T / r_0	$k_{\infty,h}^{II}$ [(kg/mol) ^{1,5} ·min ⁻¹]	$E_{a,h}^{II}$ [kJ/mol]	$k_{\infty,r}^{II}$ [kg/(mol·min)]	$E_{a,r}^{II}$ [kJ/mol]
Beigzadeh et al. (1995)	160°C / 1,5 170°C / 1,5 180°C / 1,5 180°C / 1,7	$6,3227 \cdot 10^{10}$	122,26	$4,0242 \cdot 10^8$	88,56
Kuo und Chen (1989)	140°C / 2,5 160°C / 2,9 180°C / 2,0	$5,4926 \cdot 10^{13}$	148,56	-	-
Chen und Hsiao (1981), Chen und Wu (1982)	140°C / 2,5 160°C / 2,8 180°C / 2,8	$5,5064 \cdot 10^7$	97,735	$3,5974 \cdot 10^{15}$	148,45

Die aus den verschiedenen Datensätzen ermittelten Stoßfaktoren weichen sowohl für die Hin- als auch für die Rückreaktion um einen Faktor von $10^3 \dots 10^7$ voneinander ab (Tabelle 3.5). Bei den Aktivierungsenergien treten ebenfalls Unterschiede von bis zu 50% auf. Der Datensatz von Beigzadeh et al. (1995) liefert eine größere Aktivierungsenergie für die Hinreaktion als für die Rückreaktion. Dagegen lassen die experimentel-

len Daten von Chen und Hsiao (1981) auf das Gegenteil schließen. Da die Polyesterbildung schwach exotherm verläuft, muss sich nach dem Prinzip von Le Chatelier das chemische Gleichgewicht dieser reversiblen Reaktion bei zunehmender Temperatur in Richtung der Edukte verschieben. Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Hin- und Rückreaktion muss daher mit steigender Temperatur abnehmen. Übertragen auf die Teilreaktion II kann aus

$$\frac{k_h^{\text{II}}}{k_r^{\text{II}}}(T) \cong \exp\left\{\frac{-E_{A,h}^{\text{II}} + E_{A,r}^{\text{II}}}{RT}\right\} \quad (3.26)$$

gefolgert werden, dass die Aktivierungsenergie der Hinreaktion kleiner sein muss als die der Rückreaktion. Der Datensatz von Beigzadeh et al. (1995) liefert demnach keine konsistenten Parameter. Da bei schwacher Wärmetönung nur eine geringfügige Verschiebung des chemischen Gleichgewichts mit der Temperatur erfolgt, sind eher geringe Unterschiede zwischen den Aktivierungsenergien von Hin- und Rückreaktion zu erwarten. Diese Überlegungen fließen in die spätere Feinanpassung der reaktionskinetischen Parameter mit ein.

Korrektur der Stoßfaktoren der Teilreaktion II

Abbildung 3.11 verdeutlicht den Einfluss von Fehlern bei der Schätzung der Wasserkonzentration im Reaktor auf die Bestimmung der Arrhenius-Parameter.

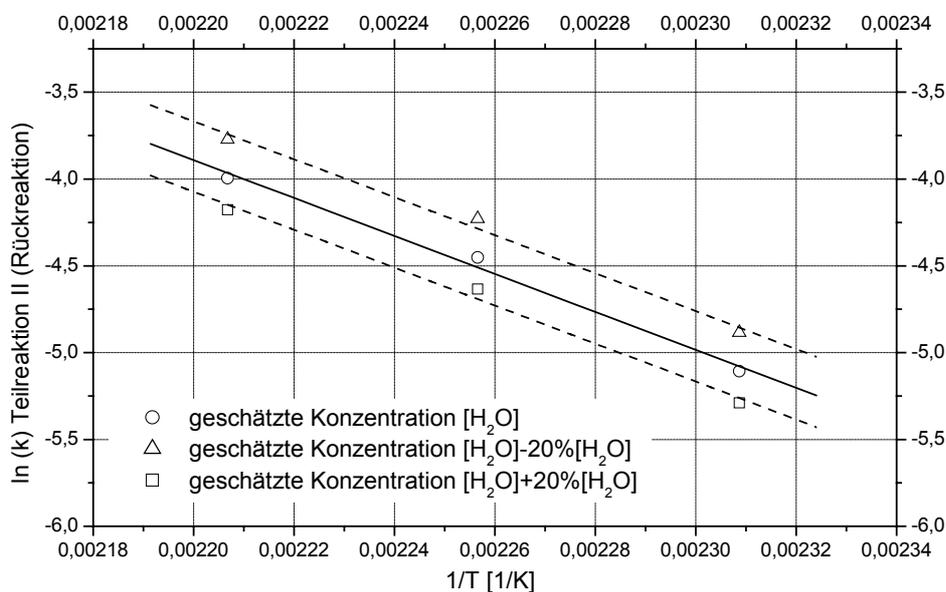


Abbildung 3.11: Einfluss von Fehlern bei der Abschätzung der Wasserkonzentration auf die Arrhenius-Parameter der Hydrolyse am Beispiel eines Datensatzes aus der Literatur

Unter der Annahme eines bestimmten prozentualen Fehlers, mit dem die geschätzte Wasserkonzentration behaftet ist, verschieben sich die Arrhenius-Geraden parallel. Das bedeutet, der Fehler wirkt sich vor allem auf den ermittelten Stoßfaktor, jedoch nicht auf die Aktivierungsenergie der Reaktion aus. Ist nun mindestens ein weiterer Punkt ($1/T$, $\ln(k)$) bekannt, der aus zuverlässigeren Daten ermittelt wurde, können die Stoßfaktoren durch Parallelverschiebung der Arrhenius-Geraden korrigiert werden.

Für den realen Prozess liegen Messdaten der COOH-, OH- und für eine Charge der Wasserkonzentration über einen großen Umsatzbereich vor. Daraus lassen sich Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei Betriebstemperatur ableiten.

Zur Korrektur der Stoßfaktoren der Teilreaktion II wird das entwickelte Modell an die Betriebsdaten verschiedener Chargen angepasst. Dazu werden Zeitabschnitte mit konstanter Temperatur (chargenabhängig 240°C oder 245°C) ausgewählt. Diese fallen beim vorliegenden Prozess in den Verlauf der Vakuumphase. Die Umsetzung ist in diesem Bereich bereits weit fortgeschritten. Es kann vereinfachend angenommen werden, dass die Teilreaktion II dominiert und die Teilreaktion I zu vernachlässigen ist. Weiterhin wird vorausgesetzt, dass die Monomere bis auf den Ethylenglykolüberschuss nahezu vollständig zum kurzkettigen Zwischenprodukt DEA reagiert haben. Die Säurekonzentration ergibt sich somit lediglich aus der DEA-Konzentration, die OH-Konzentration setzt sich aus den DEA- und PEAG-Konzentrationen sowie aus der Konzentration überschüssigen Ethylenglykols zusammen.

Auch die im Prozessverlauf gemessenen Säure- und Hydroxykonzentrationen können durch das Modell sehr gut wiedergegeben werden (Abbildung 3.12).

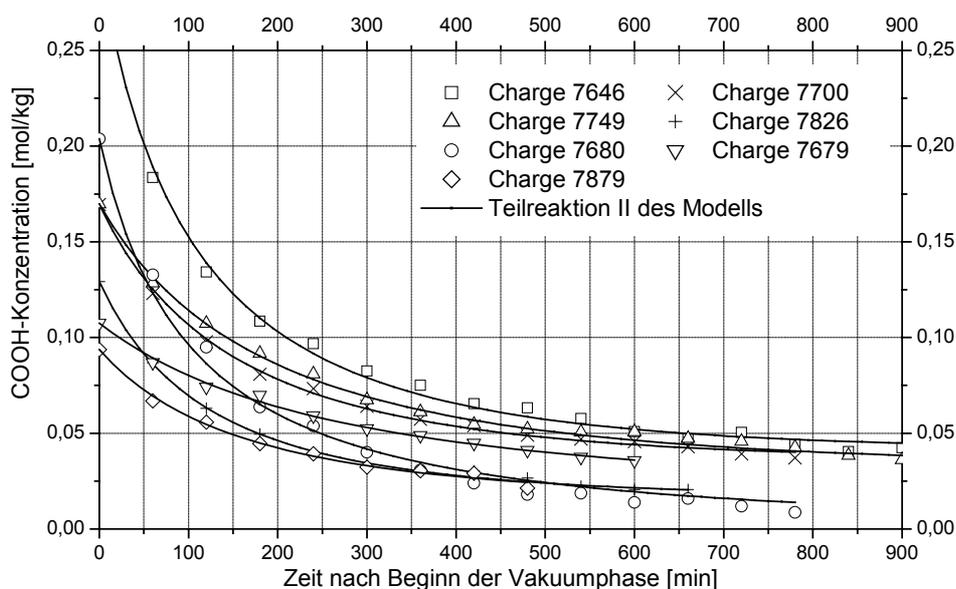


Abbildung 3.12: Abbildung von Prozessdaten verschiedener Chargen (fortgeschrittene Reaktion, Vakuumphase) durch die Teilreaktion II des Modells

Tabelle 3.6: Anhand von Betriebsdaten verschiedener Chargen bestimmte Geschwindigkeitskonstanten für Teilreaktion II

Charge	T [°C]	k_h^{II} [(kg/mol) ^{1,5} · min ⁻¹]	$k_r^{II°}$ [1/min]	[H ₂ O] [mol/kg]	k_r^{II} [kg/(mol·min)]
7646	240,6	0,0187	0,000020	0,0101	0,00206
7700	240,4	0,0186	0,000029	0,0101	0,00311
7749	240,6	0,0155	0,000021	0,0101	0,00227
7826	241,0	0,0202	0,000017	0,0101	0,00181
7679	245,6	0,0223	0,000013	0,0093	0,00140
7680	245,7	0,0240	0,000021	0,0093	0,00204
7870	245,7	0,0240	0,000012	0,0093	0,00124

Die korrigierten Stoßfaktoren (Tabelle 3.7) ergeben sich nun aus einer Parallelverschiebung (Abbildung 3.13, Abbildung 3.14) der zuvor ermittelten Arrhenius-Geraden für die Teilreaktion II durch die Prozesspunkte (Tabelle 3.6) Aufgrund der Datenstreuung kann nur ein Bereich für die Stoßfaktoren angegeben werden. Er ist durch zwei gepunktete Linien gekennzeichnet (Abbildung 3.13, Abbildung 3.14).

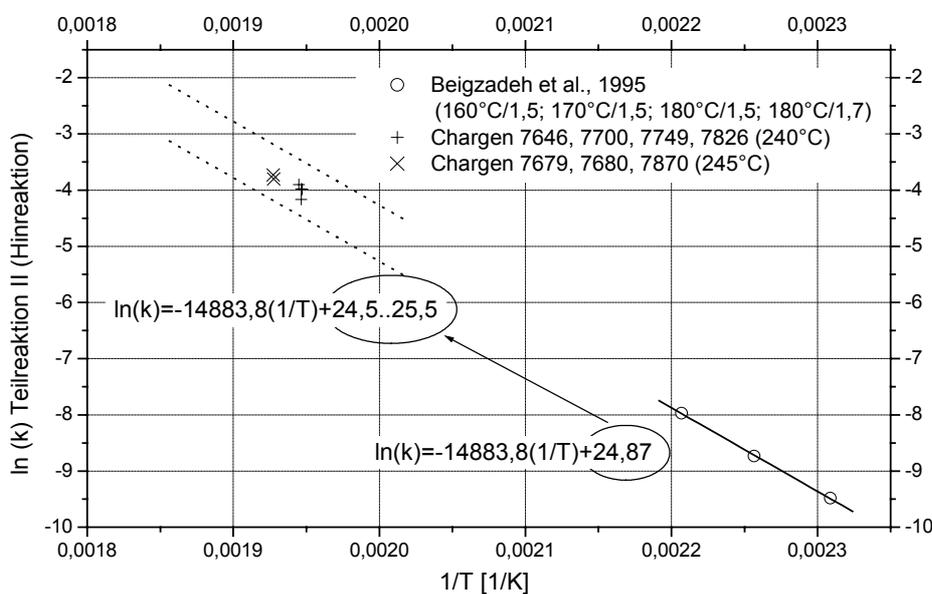


Abbildung 3.13: Korrektur der aus Literaturdaten von Beigzadeh et al. (1995) ermittelten Stoßfaktoren für die Teilreaktion II (Hinreaktion) anhand von Prozessdaten

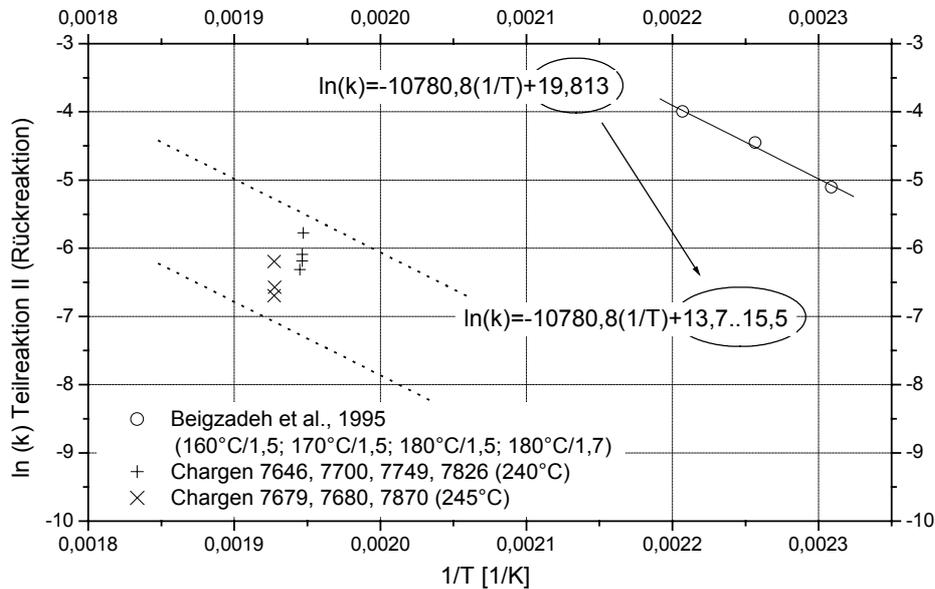


Abbildung 3.14: Korrektur der aus Literaturdaten von Beigzadeh et al. (1995) ermittelten Stoßfaktoren für die Teilreaktion II (Rückreaktion) anhand von Prozessdaten

Tabelle 3.7: Korrigierte Stoßfaktoren der Teilreaktion II

Quelle	Verwendete Daten T / r_0	$k_{\infty,h}^{II}$ [(kg/mol) ^{1,5} ·min ⁻¹]	$k_{\infty,h}^{II}$ (korrigiert) [(kg/mol) ^{1,5} ·min ⁻¹]	$E_{a,h}^{II}$ [kJ/mol]	$k_{\infty,r}^{II}$ [kg/(mol·min)]	$k_{\infty,r}^{II}$ (korrigiert) [kg/(mol·min)]	$E_{a,r}^{II}$ [kJ/mol]
Beigzadeh et al. (1995)	160°C / 1,5 170°C / 1,5 180°C / 1,5	6,3227·10 ¹⁰	4,4·10 ¹⁰ .. 1,9·10 ¹¹ ..	122,26	4,0242·10 ⁸	8,9·10 ⁵ .. 5,4·10 ⁶ ..	88,56
Kuo und Chen (1989)	140°C / 2,5 160°C / 2,9 180°C / 2,0	5,4926·10 ¹³	1,8·10 ¹³ .. 7,9·10 ¹³ ..	148,56	-	-	-
Chen und Hsiao (1981), Chen und Wu (1982)	140°C / 2,5 160°C / 2,8 180°C / 2,8	5,5064·10 ⁷	1,3·10 ⁸ .. 3,0·10 ⁸ ..	97,735	3,5974·10 ¹⁵	8,8·10 ¹¹ .. 1,1·10 ¹³ ..	148,45

Für die Hinreaktion ergeben sich kaum Veränderungen (Tabelle 3.7). Die korrigierten Stoßfaktoren liegen in der gleichen Größenordnung wie die zuvor aus den Literaturdaten ermittelten. Bei der Rückreaktion sind die korrigierten Stoßfaktoren jedoch um einen Faktor 10² bis 10⁴ kleiner (Tabelle 3.7). Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass

die wesentlichen Fehler bei der Beschreibung der Hydrolyse durch die Abschätzung der Wasserkonzentration und den Abbruch der Experimente (Chen und Hsiao, 1981; Chen und Wu, 1982; Kuo und Chen, 1989; Beigzadeh et al., 1995) vor Erreichen des chemischen Gleichgewichts entstehen.

Weitere Anpassung der kinetischen Parameter

Mit der beschriebenen Vorgehensweise können Bereiche für die kinetischen Parameter der einzelnen Teilreaktionen des Modells abgeschätzt werden. Dennoch stellen alle Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien Validierungsparameter dar und werden bei der Simulation durch Vergleich mit gemessenen Konzentrationsverläufen des realen Prozesses weiter angepasst. Dazu wird das vollständige ChemCAD-Prozessmodell (Kapitel 3.6) verwendet. Die Anpassung erfolgt mit Hilfe eines gradientenfreien Algorithmus' (Kapitel 4.1) und der speziell zur Optimierung mit ChemCAD-Modellen entwickelten Oberfläche (Kapitel 4.3).

Die Summe der relativen Fehler zwischen den im Betrieb experimentell bestimmten und den berechneten Konzentrationen über alle Messpunkte k , multipliziert mit einem Wichtungsfaktor G bildet die Zielfunktion der Minimierung:

$$\min G \cdot \sum_{k=1}^{NE} \left(\left| \frac{[\text{COOH}]_k^{\text{exp}} - [\text{COOH}]_k^{\text{ber}}}{[\text{COOH}]_k^{\text{exp}}} \right| + \left| \frac{[\text{OH}]_k^{\text{exp}} - [\text{OH}]_k^{\text{ber}}}{[\text{OH}]_k^{\text{exp}}} \right| + \left| \frac{[\text{H}_2\text{O}]_k^{\text{exp}} - [\text{H}_2\text{O}]_k^{\text{ber}}}{[\text{H}_2\text{O}]_k^{\text{exp}}} \right| \right) \quad (3.27)$$

Die berechnete Hydroxylgruppenkonzentration setzt sich aus den berechneten Konzentrationen der Modellkomponenten Ethylenglykol, DEA und PEAG zusammen:

$$[\text{OH}]_m^{\text{ber}} = 2 \cdot [\text{EG}]_m^{\text{ber}} + [\text{DEA}]_m^{\text{ber}} + 2 \cdot [\text{PEAG}]_m^{\text{ber}} \quad (3.28)$$

Die berechnete Carboxylgruppenkonzentration wird nach Gleichung (3.20) bestimmt.

Die Startwerte für die Optimierung werden aus den zuvor abgeschätzten Bereichen für die kinetischen Parameter gewählt (Tabelle 3.2, Tabelle 3.7). Das Abbruchkriterium beträgt 0,000001.

Die optimierten Parameter, die für die Simulation des Prozesses verwendet werden, sind in Tabelle 3.8 zusammengestellt. Die Rückreaktion I wird entsprechend den vorherigen Überlegungen (S. 38) vernachlässigt.

Tabelle 3.8: Auf Basis von Betriebsdaten optimierte kinetische Parameter

$k_{\infty,h}^I$ [kg/(mol·min)]	$E_{a,h}^I$ [kJ/mol]	$k_{\infty,h}^{II}$ [(kg/mol) ^{1,5} ·min ⁻¹]	$E_{a,h}^{II}$ [kJ/mol]	$k_{\infty,r}^{II}$ [kg/(mol·min)]	$E_{a,r}^{II}$ [kJ/mol]
$4,56 \cdot 10^5$	61,38	$3,03 \cdot 10^{13}$	140,72	$4,62 \cdot 10^{12}$	147,32

Die kinetischen Parameter für die Teilreaktion I liegen in derselben Größenordnung wie die aus den Daten von Kuo und Chen (1989) sowie für höhere Reaktandenverhältnisse aus den Daten von Chen und Hsiao (1982) bestimmten Parameter (Tabelle 3.2). Die Aktivierungsenergien sind fast identisch. Der optimierte Stoßfaktor ist um den Faktor 4 größer als aus den Literaturdaten abgeschätzt.

Die für die Hin- und die Rückreaktion II optimierten Aktivierungsenergien unterscheiden sich nur sehr geringfügig. Die Aktivierungsenergie der Rückreaktion II ist etwas größer als die der Hinreaktion II. Diese Tatsache entspricht den vorherigen Überlegungen (3.26). Die optimierten kinetischen Parameter für die Reaktion II liegen in den zuvor geschätzten Bereichen (Tabelle 3.2).

Die Simulationsergebnisse in Kapitel 3.7 zeigen, dass mit den optimierten Parametern der industrielle Prozess gut beschrieben werden kann.

Aussagen über die Zuverlässigkeit der mittels nichtlinearer Optimierung bestimmten Parameter lassen sich aus der Abhängigkeit der Fehlerquadratsumme von den Parametern in der Nähe des Optimums ableiten. Gesucht sind für eine Anzahl NV von Parametern X_i Konfidenzintervalle der Form:

$$\underline{X}_i \leq X_i \leq \bar{X}_i \quad (3.29)$$

Die X_i sind die aus der Optimierung bestimmten wahrscheinlichsten Werte. \underline{X}_i und \bar{X}_i begrenzen den Bereich, in dem die Parameter variiert werden können, ohne dass die Änderung der Zielfunktion einen bestimmten Betrag überschreitet. Jedoch sind nicht alle so erhaltenen Ungleichungen von einander unabhängig. Laut Hartmann (1971) lässt sich statt dessen zeigen, dass genau NV linear unabhängige Aussagen der Form

$$\underline{X}_j \leq \sum_{i=1}^{NV} (u_i^j \cdot X_i) \leq \bar{X}_j \quad j = 1, \dots, NV \quad (3.30)$$

existieren, wobei u_i^j vorgegebene Koeffizienten sind. Man kann demnach Aussagen über Linearkombinationen aller Parameter treffen. Die Frage, wie gut oder schlecht einzelne Parameter bestimmt sind, bzw. die Frage nach der relativen Bestimmtheit der Parameter untereinander wird in der Regel durch statistische Untersuchungen mehrerer Sätze von Messdaten und ihrer Abbildung durch das Modell beantwortet. Im vorliegenden Fall steht jedoch nur ein Datensatz für die Bestimmung der Parameter zur Verfügung. Hartmann (1971) schlägt zur Bestimmung der Konfidenzintervalle ein kompliziertes Verfahren unter Berücksichtigung fiktiver Messreihen vor. Ein entsprechendes Programm ist jedoch nicht verfügbar. Aus diesem Grund werden an dieser Stelle nur die linearisierten Vertrauensintervalle nach Gleichung (3.29) betrachtet. Die Änderung der Fehlerquadratsumme (3.27) in Abhängigkeit der jeweils einzelnen Parameter bei Konstanz aller anderen Parameter ist in Abbildung 3.15 und Abbildung 3.16 dargestellt.

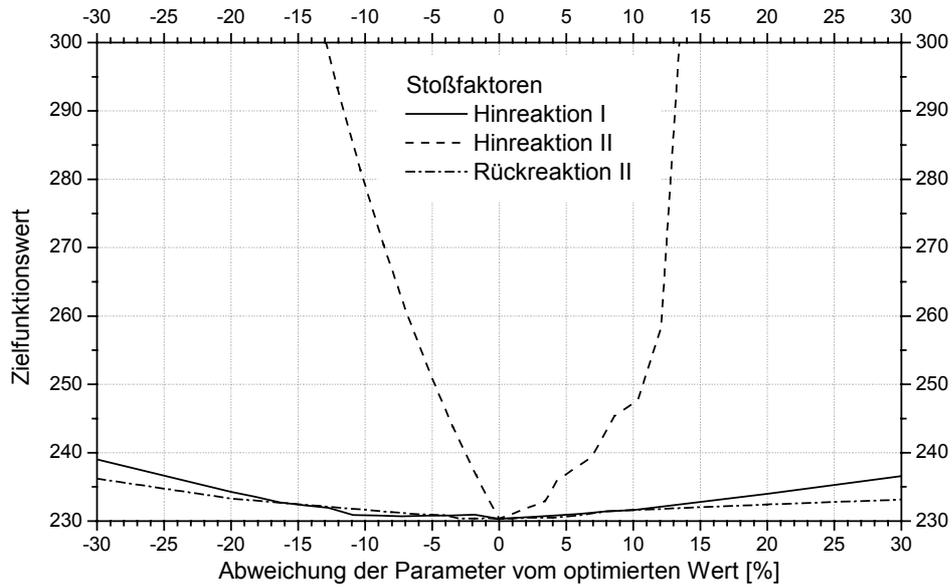


Abbildung 3.15: Veränderung der Zielfunktion in der Nähe des Optimums in Abhängigkeit jeweils eines Stoßfaktors (Hinreaktion I, Hinreaktion II, Rückreaktion II) bei gleichzeitiger Konstanz aller anderen Parameter

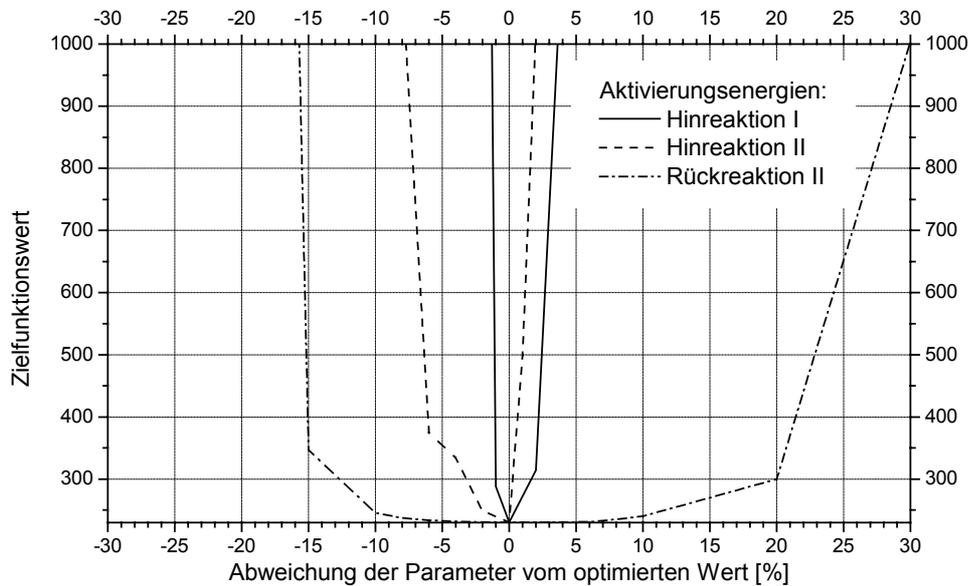


Abbildung 3.16: Veränderung der Zielfunktion in der Nähe des Optimums in Abhängigkeit jeweils einer Aktivierungsenergie (Hinreaktion I, Hinreaktion II, Rückreaktion II) bei gleichzeitiger Konstanz aller anderen Parameter

Obwohl die Kurven in Abbildung 3.15 und Abbildung 3.16 jeweils lediglich die Veränderung eines einzelnen Parameters berücksichtigen, lassen sich mit ihrer Hilfe qualitative Aussagen darüber gewinnen, wie sicher die Ergebnisse der Optimierung sind.

Die Sensitivität der Zielfunktion bezüglich der Aktivierungsenergien ist grundsätzlich größer als bezüglich der Stoßfaktoren. Dieses Verhalten wird dadurch hervorgerufen, dass die Aktivierungsenergien als Exponenten, die Stoßfaktoren dagegen als Faktoren in die Reaktionsgeschwindigkeitgleichungen eingehen.

Trägt man den Wert der Zielfunktion über den Stoßfaktoren auf (Abbildung 3.15), so erhält man für die Stoßfaktoren der Hinreaktion I und der Rückreaktion II nur ein schwaches Minimum. Das bedeutet, dass diese Parameter nur mit geringer Sicherheit bestimmt sind. Die Kurve für den Stoßfaktor der Hinreaktion II verläuft am Optimum deutlich steiler. Dieser Parameter liegt daher mit höherer Wahrscheinlichkeit in der Nähe des berechneten Optimums.

Die Aktivierungsenergie der Rückreaktion II kann in einem Bereich von $\pm 10\%$ um den durch Optimierung gefundenen Wert variiert werden, ohne dass sich die Zielfunktion nennenswert ändert (Abbildung 3.16). Die Aktivierungsenergien der Hinreaktionen I und II sind im Vergleich dazu relativ sicher bestimmt. Eine kleine Änderung dieser Parameter ruft bereits einen großen Anstieg der Fehlerquadratsumme hervor.

Es kann festgestellt werden, dass die Hinreaktion II offenbar den größten Einfluss auf die Fehlerquadratsumme besitzt. Die Hinreaktion II beschreibt in der entwickelten fiktiven Stöchiometrie die Reaktion des Zwischenproduktes mit dem Polymerisationsgrad 4 zum Endprodukt mit dem Polymerisationsgrad 21 (3.9). Sie fasst somit die meisten Stufen der ablaufenden Polykondensation zusammen und dominiert innerhalb der Chargenzeit am längsten. Die Monomere haben dagegen bereits nach relativ kurzer Zeit zu kurzkettingen Polyester-molekülen reagiert. Die Hinreaktion I ist danach nicht mehr von Bedeutung. Die Hydrolyse (Rückreaktion II) spielt wiederum erst gegen Ende der Charge eine Rolle. Die Wasserkonzentrationen im Reaktor sind dann sehr klein und werden vor allem durch das chemische Gleichgewicht und weniger durch die Verdampfung beeinflusst. Die kinetischen Parameter der Rückreaktion II würden sich in dieser Phase am stärksten auf die Abweichungen zwischen den gemessenen und den simulierten Wasserkonzentrationen und somit auf den Wert der Zielfunktion auswirken. Der Verlauf der Wasserkonzentration wurde jedoch während des Betriebsversuchs, dessen Daten für die Anpassung der kinetischen Parameter zur Verfügung stehen, nicht bis zum Chargenende verfolgt. Die Messungen der Wasserkonzentration wurden lange vor dem Erreichen des chemischen Gleichgewichts abgebrochen. Der Einfluss der Rückreaktion II kann demnach durch die Zielfunktion nicht adäquat abgebildet werden. Dementsprechend sind die kinetischen Parameter der Rückreaktion II als sehr unsicher einzustufen.

3.1.4 Bewertung des Kinetikmodells

Die Ausführungen in den vorangegangenen Kapiteln sowie die Simulationsergebnisse in Kapitel 3.7 belegen, dass das entwickelte Modell einer zweistufigen, teilreversiblen Reaktion sowohl die experimentellen Literaturdaten (Abbildung 3.6, Abbildung 3.7, Abbildung 3.8) als auch den realen Prozess (Abbildung 3.12) gut abbilden kann. Das Modell ist einfach und daher vergleichsweise wenig rechenintensiv, was für die Optimierung von großer Bedeutung ist. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass es sich keinesfalls um ein allgemeingültiges, übertragbares Kinetikmodell handelt. Die Ursachen dafür liegen zum einen in der gewählten Modellstruktur, zum anderen in der Vorgehensweise und in der Art des verwendeten Datenmaterials bei der Bestimmung der kinetischen Parameter.

Modellstruktur

Die fiktive Stöchiometrie, die zur Beschreibung der Polykondensation gewählt wurde, berücksichtigt lediglich zwei polymere Spezies, ein kurzkettiges Zwischenprodukt und das langkettige Endprodukt. Das Modell kann daher keine Kettenlängen- bzw. Molmassenverteilung simulieren und auch keine Vorhersagen bezüglich gemittelter Größen wie der mittleren Molmasse oder des mittleren Polymerisationsgrades des Produktes treffen. Diese Größen sind bereits in der Modellstruktur verankert und keine Modellvariablen. Diese Tatsache führt weiterhin dazu, dass das Modell nicht mit unterschiedlichen Reaktandenverhältnissen arbeiten kann. Ein höherer Überschuss eines Monomers führt in der Praxis dazu, dass der mittlere Polymerisationsgrad sinkt (Kapitel 2.1.2). Diesen Effekt kann das Modell nicht abbilden, es entsteht immer dasselbe Endprodukt mit der festgelegten Kettenlänge.

Die Allgemeingültigkeit des kinetischen Modells wird demnach bereits durch seine Struktur, welche an die im Speziellen betrachtete Veresterung angepasst ist, eingeschränkt.

Bestimmung der kinetischen Parameter

Die größte Fehlerquelle bei der Bestimmung der kinetischen Parameter stellt das verwendete Datenmaterial dar. Bei den meisten Experimenten aus der Literatur (Chen und Hsiao, 1981; Chen und Wu, 1982; Kuo und Chen, 1989; Beigzadeh et al., 1995) wurde die Reaktion nicht bis zum Erreichen des chemischen Gleichgewichts verfolgt. Ein noch gravierenderes Problem sind die fehlenden Wasserkonzentrationsmessungen. An dieser Stelle können nur grobe Schätzungen vorgenommen werden, die zu größeren Fehlern bei der Bestimmung der kinetischen Parameter für die Hydrolyse führen.

Die veröffentlichten experimentellen Daten (Chen und Hsiao, 1981; Chen und Wu, 1982; Kuo und Chen, 1989; Beigzadeh et al., 1995) wurden in Temperaturbereichen zwischen 140°C und 180°C sowie bei Normaldruck gewonnen. Der Betriebsbereich des realen Prozesses wird damit nicht abgedeckt. Ungenauigkeiten können demnach auch bei der Extrapolation auftreten.

Die Regressionsergebnisse zeigen weiterhin, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Vorlageverhältnis der Edukte abhängig sind. Bei der Übertragung des kinetischen Modells auf Semibatch-Prozesse ist zu berücksichtigen, dass sich das Vorlageverhältnis während der Reaktion durch Monomerzudosierung ändern kann. Diese Fehlerquelle wird jedoch im Vergleich zu den fehlenden Wasserkonzentrationsmessungen als gering eingestuft.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktion II wurden unter Verwendung von Betriebsdaten des realen Prozesses korrigiert. Im großtechnischen Reaktor liegen jedoch andere Bedingungen als im Labor vor. Daher ist anzunehmen, dass die aus den Betriebsdaten ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten auch von apparatespezifischen Einflüssen, z.B. Durchmischungs- oder Wärmeübertragungseffekten, abhängig sind. Es handelt sich nicht um wahre, sondern um Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten.

Aufgrund der Datenlage erfolgt eine Feinanpassung der kinetischen Parameter durch Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Betriebsdaten. Da auch andere Modellparameter fehlerbehaftet sein können, wirken auch diese sich auf die Validierungsergebnisse aus. Das trifft insbesondere für die thermodynamischen Parameter zur Vorausberechnung der Phasengleichgewichte zu (siehe Kapitel 3.3.2). Fehler bei der Beschreibung der Thermodynamik werden so auch durch Anpassung der kinetischen Parameter kompensiert und umgekehrt.

Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass die ermittelte Kinetik die Betriebsdaten gut wiedergeben kann. Zur Ermittlung der kinetischen Parameter mussten jedoch Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten herangezogen werden, welche von apparate- bzw. prozessspezifischen Bedingungen beeinflusst sind. Es handelt sich daher nicht um wahre kinetische Parameter, die ohne weiteres auf andere Prozesse übertragen werden können.

Zur Verbesserung des wahren kinetischen Modells sind experimentelle Untersuchungen nötig. Wünschenswert wäre vor allem eine Entkopplung von chemischem und thermodynamischem Gleichgewicht bei der Modellvalidierung. Die Messungen sollten isotherm bei verschiedenen Temperaturen möglichst bis zum Erreichen des chemischen Gleichgewichts durchgeführt werden. Die Temperaturen sind so zu wählen, dass der Betriebsbereich des realen Prozesses abgedeckt wird. Neben Messungen der Säure- und der Hydroxylkonzentration ist die Verfolgung der Wasserkonzentration von großer Bedeutung. Auf diese Weise können die Modellgüte und die Vorhersagegenauigkeit anderer Betriebszustände erhöht werden.

3.2 Physikalische und thermodynamische Eigenschaften von DEA und PEAG

Jede Komponente i muss in ChemCAD durch die Angabe von Stoffeigenschaften charakterisiert werden. Dazu gehören mindestens:

- das Molekulargewicht M_i ,
- die Siedetemperatur $T_{S,i}$,
- die kritische Temperatur $T_{kr,i}$,
- der kritische Druck $p_{kr,i}$,
- das kritische molare Volumen $V_{kr,i}$,
- die molare Standard-Bildungsenthalpie Δh_i^0 ,
- die molare freie Gibbs'sche Standard-Bildungsenthalpie Δg_i^0 ,
- die molare Verdampfungswärme $\Delta h_{v,i}$ und
- der azentrischer Faktor ω .

Den Modellkomponenten DEA und PEAG müssen demnach ebenfalls Stoffeigenschaften zugewiesen werden. Da beide Spezies virtueller Natur sind und in ihrer Reinform so nicht vorkommen, existieren auch keine experimentell bestimmten Stoffdaten. Sie können lediglich mit Hilfe von Gruppenbeitragsmethoden abgeschätzt werden.

ChemCAD verfügt mit der Joback/Lydersen- und der Elliot/UNIFAC-Methode (Chemstations, 2003d) über zwei Gruppenbeitragsmethoden zur Vorausberechnung von physikalischen Reinstoffeigenschaften. Jedoch liefern beide keine durchgängig schlüssigen Ergebnisse für die zwei Polymere. Insbesondere die Methode nach Joback/Lydersen gilt inzwischen als veraltet. Sie ist nur für kurzkettige Stoffe geeignet. Bei höheren Polymerisationsgraden ergeben sich negative Siedetemperaturen und negative kritische Temperaturen (Frommelt, 2004).

Für die Abschätzung der physikalischen und thermodynamischen Eigenschaften von DEA und PEAG wird daher nicht auf die von ChemCAD zur Verfügung gestellten Methoden, sondern auf die Methode von Constantinou und Gani (1994) zurückgegriffen. Gruppenbeitragsmethoden zerlegen ein Molekül in unterschiedliche funktionelle Gruppen, z.B. CH_3 - oder CH_2 -Gruppen. Diese sogenannten First-Order-Groups gehen mit einem bestimmten Beitrag in die Gleichungen zur Berechnung der Stoffeigenschaften ein, wobei in der Regel nur die Anzahl der Gruppen, nicht aber ihre spezielle Anordnung im Molekül eine Rolle spielt. Um mehr Informationen über die Molekülstruktur, z.B. über Seitenketten, einzubeziehen und so die Genauigkeit der Berechnungen zu erhöhen, definieren Constantinou und Gani (1994) zusätzlich Second-Order-Groups, die sich aus First-Order-Groups zusammensetzen. Die Second-Order-Groups leisten ebenfalls einen Beitrag bei der Berechnung der Stoffeigenschaften.

Die Grundform aller Berechnungsgleichungen für die Stoffeigenschaften lautet (Constaninou und Gani, 1994):

$$f(X) = \sum_{i=1}^{NCX} (NX_i \cdot CX_i) + \sum_{j=1}^{NEX} (MX_j \cdot EX_j) \quad (3.31)$$

Dabei ist CX_i der Beitrag der First-Order-Group vom Typ i , welche NX_i mal auftritt, und EX_j der Beitrag der Second-Order-Group vom Typ j , welche MX_j mal auftritt. $f(X)$ ist eine Funktion der Stoffeigenschaft X . Die First- und Second-Order-Groups, ihre Gruppenbeiträge zu den einzelnen Stoffeigenschaften sowie die expliziten Berechnungsgleichungen sind in Constaninou und Gani (1994) erläutert. Die Autoren belegen die Vorteile dieser Berechnungsmethode gegenüber anderen Verfahren weiterhin durch den Vergleich mit einer großen Anzahl experimentell bestimmter Eigenschaften für unterschiedliche, auch länger-kettige Stoffe.

Die nach Constantinou und Gani (1994) berechneten Stoffwerte von DEA und PEAG sind im Anhang angegeben. Da für die meisten Parameter keine Vergleichsdaten von langkettigen Polymeren vorliegen, kann die Genauigkeit der Berechnungen nicht überprüft werden.

3.3 Phasengleichgewicht

3.3.1 Grundlagen

Den Ausgangspunkt zur Beschreibung des Phasengleichgewichts bildet die Isofugazitätenbeziehung:

$$f_i^L = f_i^V \quad (3.32)$$

Unter Verwendung des Aktivitätskoeffizienten γ_i^L für die Flüssigphase und des Fugazitätskoeffizienten ϕ_i^V für die Gasphase folgt aus Gleichung (3.32):

$$x_i \cdot \gamma_i^L \cdot f_i^0 = y_i \cdot \phi_i^V \cdot p \quad (3.33)$$

Für die ideale Dampfphase gilt:

$$\phi_i^V = 1 \quad (3.34)$$

Bei niedrigen Drücken kann als Standard-Fugazität f_i^0 der Dampfdruck der reinen Komponente i gewählt werden:

$$f_i^0 = p_i^0 \quad (3.35)$$

Die Berechnung des Dampfdruckes erfolgt über die Beziehung von Antoine.

Zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten γ_i^L existiert eine Vielzahl von Ansätzen, z.B. g^E -Modelle wie NRTL und UNIQUAC oder Inkrementenmethoden wie UNIFAC. Für das gut dokumentierte System Wasser/Ethylenglykol liegen experimentelle Daten bzw. experimentell bestimmte Parameter für die g^E -Modelle vor (Gmehling und Onken,

1991; Gmehling et al., 1998). Experimentelle Daten und NRTL-Parameter für das System Wasser/Adipinsäure entstammen der BASF-Datenbank. Für alle anderen Systeme muss auf Vorausberechnungsmethoden für Phasengleichgewichte zurückgegriffen werden. Das Phasengleichgewicht für das System Ethylenglykol/Adipinsäure wird mit dem UNIFAC-Ansatz berechnet. Auf die Beschreibung der Polymerphasengleichgewichte wird im folgenden Kapitel genauer eingegangen.

3.3.2 Polymerphasengleichgewichte

Grundsätzlich existieren zwei Ansätze, um die Fugazitäten einer Komponente (3.32) zu beschreiben. Die Modellierung kann mit Hilfe von

- Aktivitätskoeffizientenmodellen (g^E -Modellen) oder
- Zustandsgleichungen

erfolgen. Im Falle der g^E -Modelle wird die molare freie Gibbs'sche Exzessenthalpie der Mischung ermittelt, woraus die Aktivitätskoeffizienten der Systeme berechnet werden können (Reid et al., 1987):

$$\Delta g_M^E = \Delta g_M - \Delta g_M^{\text{id}} = R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{\text{NK}} (x_i \cdot \ln \gamma_i) \quad (3.36)$$

Dabei gilt für die molare freie Gibbs'sche Enthalpie der idealen Mischung:

$$\Delta g_M^{\text{id}} = R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^{\text{NK}} (x_i \cdot \ln x_i) \quad (3.37)$$

Mit Hilfe der Aktivitätskoeffizienten lassen sich die Aktivitäten und daraus wiederum die Fugazitäten ermitteln.

Bei der Verwendung von Zustandsgleichungen wird mit einer geeigneten Beziehung das molare Volumen des Systems in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Zusammensetzung berechnet. Daraus können über die Fugazitätskoeffizienten die Fugazitäten bestimmt werden (Reid et al., 1987).

Aktivitätskoeffizientenmodelle

Aktivitätskoeffizientenmodelle sind meist gut geeignet zur Beschreibung polarer Systeme bei niedrigen Drücken, weit entfernt vom kritischen Punkt. Sie können zum Teil auch bei starken Nichtidealitäten der Flüssigphase angewandt werden (Aspentech, 2004). Bei der Beschreibung von Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichten können Aktivitätskoeffizientenmodelle nur für die Flüssigphase verwendet werden. Für die Dampfphase wird ein weiteres Modell, z.B. eine Zustandsgleichung, benötigt.

Die Aktivitätskoeffizientenmodelle für Polymere sind Erweiterungen bekannter Berechnungsmethoden wie z.B. UNIFAC oder NRTL. Einige der wichtigsten werden im Folgenden kurz vorgestellt. Ausführliche Beschreibungen und Bewertungen von Aktivitätskoeffizientenmodellen für Polymere finden sich u.a. bei Kontogeorgis et al. (1994) sowie in Aspentech (2004).

Flory-Huggins für Polymere

Die ersten Modelle zur Beschreibung des Phasenverhaltens von Polymerlösungen stammen von Flory (1941) und Huggins (1942). Sie basieren auf statistischen Betrachtungen zur Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten der Polymerketten im Lösungsmittel. Die Polymerlösung wird dabei mit Hilfe eines starren Gittermodells beschrieben. Die Polymerketten werden in einzelne Segmente von der Größe der Lösungsmittelmoleküle unterteilt, wobei diese Segmente und die Lösungsmittelteilchen jeweils einen Gitterplatz einnehmen können. Mit Hilfe der statistischen Thermodynamik leiten Flory (1941) und Huggins (1942) eine Gleichung für die molare Mischungsentropie eines binären Systems ab:

$$\Delta s_M = -R \cdot (x_1 \cdot \ln \Phi_1 - x_2 \cdot \ln \Phi_2) \quad (3.38)$$

mit

$$\Phi_1 = \frac{N_1}{N_1 + NS \cdot N_2} \quad \text{und} \quad \Phi_2 = \frac{N_2 \cdot NS}{N_1 + NS \cdot N_2} \quad (3.39)$$

Dabei bezeichnet NS die Anzahl der Segmente im Polymermolekül. N_1 und N_2 geben die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels (1) bzw. des Polymers (2) an.

Die Anzahl der Segmente NS kann als Verhältnis der molaren Volumina oder als Verhältnis der Molekulargewichte von Polymer und Lösungsmittel definiert werden. Φ_1 und Φ_2 stellen im ersten Fall Volumenanteile, im zweiten Fall Massenanteile dar.

Bei athermischen Mischungen tritt keine Mischungsenthalpie auf. Um die Anwendbarkeit des Modells auf nicht athermische Polymerlösungen auszuweiten, wird der empirische Wechselwirkungsparameter χ eingeführt. Flory (1941) und Huggins (1942) schlagen als Ausdruck für die Mischungsenthalpie Δh_M vor:

$$\Delta h_M = R \cdot T \cdot \chi \cdot x_1 \cdot \Phi_2 \quad (3.40)$$

Über die Beziehung

$$\Delta g_M = \Delta h_M - T \cdot \Delta s_M \quad (3.41)$$

lässt sich für die molare freie Gibbs'sche Enthalpie der Mischung ableiten:

$$\frac{\Delta g_M}{R \cdot T} = \left(\Phi_1 \cdot \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{NS} \cdot \ln \Phi_2 + \chi \cdot \Phi_1 \cdot \Phi_2 \right) \cdot \frac{N_1 + N_2 \cdot NS}{N_1 + N_2} \quad (3.42)$$

Erweitert auf Mehrkomponentensysteme lautet die modifizierte Gleichung (Tompa, 1956):

$$\frac{\Delta g_M}{R \cdot T} = \left(\sum_{i=1}^{NK} \left(\frac{\Phi_i}{NS_i} \cdot \ln \Phi_i \right) + \sum_{i=2}^{NK} \sum_{j=1}^{i-1} (\chi_{ij} \cdot \Phi_i \cdot \Phi_j) \right) \cdot \sum_{i=1}^{NK} (x_i \cdot NS_i) \quad (3.43)$$

Die Anzahl der Segmente einer Komponente NS_i ist abhängig von ihrem Polymerisierungsgrad. Für kleine Moleküle ist $NS_i = 1$. Die binären Flory-Huggins-Parameter

χ_{ij} charakterisieren die Unterschiede zwischen den intermolekularen Wechselwirkungen der reinen Komponente und denen der Mischung. Sie werden meist halbempirisch als Funktion der Konzentration, des Druckes, der Temperatur und der Kettenlänge der Polymere beschrieben (Tapavicza und Prausnitz, 1975).

Mit Hilfe von (3.36) lässt sich aus (3.43) für den Aktivitätskoeffizienten einer Komponente i ableiten (Aspentech, 2004):

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 1 - NS_i \cdot \left[\sum_{j=1}^{NK} \Phi_j \left(\frac{1}{NS_j} - \chi_{ij} \right) + \sum_{j=1}^{NK} \sum_{k>j}^{NK} (\chi_{jk} \cdot \Phi_j \cdot \Phi_k) \right] \quad (3.44)$$

Aufgrund ihrer einfachen Anwendung ist die Flory-Huggins-Theorie sehr verbreitet. Ungenauigkeiten in den Berechnungen können jedoch durch die Vernachlässigung freier Volumen-Effekte und die Annahme, dass alle Gitterplätze gleich gut für die verschiedenen Komponenten zugänglich sind, auftreten.

UNIFAC für Polymere (UNIFAP)

Die Gruppenbeitragsmethode UNIFAC zerlegt chemische Verbindungen in einzelne Strukturgruppen und führt die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im Gemisch auf die Wechselwirkungen der Strukturgruppen zurück. Der Aktivitätskoeffizient setzt sich nach UNIFAC aus zwei Anteilen zusammen (Reid et al., 1987):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (3.45)$$

Dabei beschreibt $\ln \gamma_i^C$ den durch die unterschiedliche Form und Größe der Moleküle verursachten kombinatorischen Anteil der Gibbs'schen Exzessenthalpie, während $\ln \gamma_i^R$ den durch die Wechselwirkungen der Moleküle in der flüssigen Mischung hervorgerufenen residualen Anteil charakterisiert. Beide Anteile setzen sich wiederum aus den Beiträgen der einzelnen Strukturgruppen zusammen.

Die Berechnungsgleichungen für $\ln \gamma_i^C$ und $\ln \gamma_i^R$ des Modells für Polymere entsprechen denen des originalen UNIFAC. Die Datenbank der UNIFAC-Gruppen wurde lediglich um Segmente von Polymeren erweitert und die entsprechenden Parameter wurden gefittet (Reid et al., 1987; Hansen et al., 1991; Aspentech, 2004).

Das Modell ist weniger verlässlich bei stark verdünnten Systemen, insbesondere bei stark nicht-idealen Systemen. Es sollte nur in einem Temperaturbereich von 300-425 K angewandt werden. Eine Extrapolation außerhalb dieses Bereiches wird nicht empfohlen, da die Gruppen-Parameter temperaturunabhängig sind (Aspentech, 2004).

UNIFAC-Free-Volume (UNIFAC-FV)

Das ursprüngliche UNIFAC-Modell berücksichtigt die Unterschiede des freien Volumens zwischen Lösungsmittel und gelöster Spezies nicht. Bei kleinen Molekülen spielen diese Effekte auch nur eine untergeordnete Rolle. Sie können laut Oishi und Prausnitz (1978) bei Polymer-Lösungsmittel-Systemen jedoch nicht vernachlässigt werden, da die Polymermoleküle bedeutend dichter gepackt sind als die des Lösungsmittels.

Oishi und Prausnitz (1978) erweitern daher die UNIFAC-Beziehungen um einen Term $\ln \gamma_i^{\text{FV}}$, der die freien Volumeneffekte berücksichtigt:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{C}} + \ln \gamma_i^{\text{R}} + \ln \gamma_i^{\text{FV}} \quad (3.46)$$

Der kombinatorische Anteil $\ln \gamma_i^{\text{C}}$ und der residuale Anteil $\ln \gamma_i^{\text{R}}$ werden entsprechend den Beziehungen des originalen UNIFAC-Modells berechnet (Reid et al., 1987). Für $\ln \gamma_i^{\text{FV}}$ gilt (Oishi und Prausnitz, 1978):

$$\ln \gamma_i^{\text{FV}} = 3 \cdot \tilde{C}_i \cdot \ln \left[\frac{\tilde{v}_i^{1/3} - 1}{\tilde{v}_m^{1/3} - 1} \right] - \tilde{C}_i \cdot \left[\left(\frac{\tilde{v}_i}{\tilde{v}_m} - 1 \right) \cdot (1 - \tilde{v}_i^{1/3})^{-1} \right] \quad (3.47)$$

mit

$$\tilde{v}_i = \frac{v_i}{0,01517 \cdot \tilde{b}_i \cdot \tilde{r}_i} \quad \text{und} \quad (3.48)$$

$$\tilde{v}_m = \frac{\sum_i v_i x_i}{0,01517 \cdot \tilde{b}_i \cdot \sum_i \tilde{r}_i x_i} \quad (3.49)$$

Dabei sind v_i und x_i das spezifische Volumen einer Komponente i und ihr Molanteil in der Flüssigphase, \tilde{r}_i der Volumenparameter der Komponente i aus dem originalen UNIFAC-Modell. Oishi und Prausnitz (1978) schlagen $\tilde{C}_i = 1,1$ und $\tilde{b}_i = 1,28$ für die anderen Parameter vor.

Im Vergleich zum zuvor vorgestellten UNIFAC für Polymere ist dieses Modell bei höheren Drücken etwas zuverlässiger (Aspentech, 2004).

NRTL für Polymere (Poly-NRTL)

Bei diesem Ansatz handelt es sich um eine Erweiterung des NRTL-Modells für kleine Moleküle auf Systeme, die sowohl kleine Lösungsmittelmoleküle als auch Makromoleküle beinhalten. Es kombiniert die Ableitungen von Flory (1941) und Huggins (1942) zur Entropie der Mischung von Molekülen unterschiedlicher Größe mit dem Konzept der lokalen Zusammensetzung von NRTL (Renon und Prausnitz, 1968). Die freie molare Gibbs'sche Enthalpie der Mischung wird wie folgt bestimmt (Chen, 1993):

$$\frac{\Delta g_M}{R \cdot T} = \frac{\Delta h_M^{\text{NRTL}}}{R \cdot T} - \frac{\Delta s_M^{\text{FH}}}{R} \quad (3.50)$$

Die molare Flory-Huggins-Mischungsentropie Δs_M^{FH} wird nach Gleichung (3.38) bestimmt. Die molare Mischungsenthalpie Δh_M^{FH} wird nach dem NRTL-Ansatz berechnet. Die Berechnungsgleichungen sind denen des ursprünglichen NRTL sehr ähnlich. Der Unterschied besteht darin, dass die Polymermoleküle in Segmente unterteilt werden und nun Lösungsmittel-Lösungsmittel-, Lösungsmittel-Segment- sowie Segment-Segment-Wechselwirkungen betrachtet werden. Dementsprechend werden Lösungsmittel-Lösungsmittel-, Lösungsmittel-Segment- sowie Segment-Segment-Wechselwir-

kungsparameter benötigt. Diese sind bereits für viele Systeme veröffentlicht (Chen, 1993; AspenTech, 2004).

Ein Vorteil besteht darin, dass die binären Wechselwirkungsparameter relativ unabhängig von der Temperatur, der Kettenlänge und der Polymerkonzentration sind. Das NRTL-Modell für Polymere kann im Bereich niedriger bis mittlerer Drücke für eine Vielzahl von Stoffen angewandt werden sowie auch auf stärker polare Systeme (Chen, 1993).

Zustandsgleichungen

Die meisten Aktivitätskoeffizientenmodelle sind nur für inkompressible Flüssigkeiten anwendbar, da sie keine Druck- und Kompressibilitätseffekte berücksichtigen. Insbesondere bei hohen Drücken eignen sich Zustandsgleichungen zur Beschreibung des Phasenverhaltens besser, da sie die Kompressibilität einbeziehen. Sie sind für die flüssige und für die gasförmige Phase anwendbar.

Zur Beschreibung von Polymer-Systemen wurden bekannte kubische Zustandsgleichungen erweitert. Dazu gehört:

Soave-Redlich-Kwong für Polymere (Poly-SRK)

Die klassische Zustandsgleichung nach Soave-Redlich-Kwong lautet:

$$p = \frac{R \cdot T}{V - b_{\text{SRK}}} - \frac{a_{\text{SRK}}(T)}{V \cdot (V + b_{\text{SRK}})} \quad (3.51)$$

Es existieren unterschiedliche Mischungsregeln, mit deren Hilfe die Parameter a_{SRK} und b_{SRK} in Abhängigkeit vom kritischen Druck und von der kritischen Temperatur beschrieben werden können.

Die molare freie Gibbs'sche Exzessenthalpie kann entweder durch eine Zustandsgleichung oder durch ein Aktivitätskoeffizientenmodell bestimmt werden. Für einen Referenzdruck p^0 gilt:

$$[\Delta g_M^E]_{p^0}^{\text{ZGL}} \equiv [\Delta g_M^E]_{p^0}^{\gamma} \quad (3.52)$$

Holderbaum und Gmehling (1991) modifizieren unter Nutzung der Beziehung (3.52) die Mischungsregeln der Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung und kombinieren sie mit einem Aktivitätskoeffizientenmodell:

$$\frac{a_{\text{SRK}}}{b_{\text{SRK}} \cdot R \cdot T} = \sum_{i=1}^{\text{NK}} \left(x_i \cdot \frac{a_{\text{SRK},i}}{R \cdot T \cdot b_{\text{SRK},i}} \right) - 1,546 \cdot \left(\frac{[\Delta g_M^E]^{\gamma}}{R \cdot T} + \sum_{i=1}^{\text{NK}} \left(x_i \cdot \ln \frac{b_{\text{SRK}}}{b_{\text{SRK},i}} \right) \right) \quad (3.53)$$

Zur Berechnung der molaren freien Gibbs'schen Exzessenthalpie der Mischung können verschiedene Aktivitätskoeffizientenmodelle verwendet werden. Um die Gleichungen (3.51) und (3.53) auf Polymere übertragen zu können, wird der NRTL-Ansatz für Polymere verwendet. Es ist zu berücksichtigen, dass sich die Ungenauigkeiten des gewähl-

ten Aktivitätskoeffizientenmodells auf die Berechnungen mit der Zustandsgleichung auswirken.

Für den Co-Volumen-Parameter b_{SRK} wird eine lineare Mischungsregel verwendet:

$$b_{\text{SRK}} = \sum_{i=1}^{\text{NK}} (x_i \cdot b_{\text{SRK},i}) \quad (3.54)$$

Für die komponentenspezifischen Konstanten gilt:

$$b_{\text{SRK},i} = 0,08664 \cdot \frac{R \cdot T_{\text{kr},i}}{p_{\text{kr},i}} \quad (3.55)$$

$$a_{\text{SRK},i} = 0,42748 \cdot \frac{R^2 \cdot T_{\text{kr},i}^2}{p_{\text{kr},i}^2} \cdot \alpha_{\text{SRK},i} \quad (3.56)$$

$$\alpha_{\text{SRK},i} = \left[1 + c1_{\text{SRK},i} (1 - T_{r,i}^{0,5}) + c2_{\text{SRK},i} (1 - T_{r,i}^{0,5})^2 + c3_{\text{SRK},i} (1 - T_{r,i}^{0,5})^3 \right]^2 \quad (3.57)$$

Dabei stellen $T_{\text{kr},i}$ und $T_{r,i}$ die kritische und die reduzierte ($T/T_{\text{kr},i}$) Temperatur der Komponente i dar. Den kritischen Druck der Komponente i bezeichnet $p_{\text{kr},i}$. Die Parameter $c1_{\text{SRK},i} \dots c3_{\text{SRK},i}$ sind die Mathias-Copeman-Konstanten.

Die Mathias-Copeman-Konstanten sind für viele Stoffe tabelliert. Für Oligomere und Polymere wird die Temperaturabhängigkeit von $a_{\text{SRK},i}$ vernachlässigt und die Mathias-Copeman-Konstanten nehmen den Wert Null an. Für die Anwendung werden hohe Werte für die kritischen Temperaturen der Polymere ($T_{\text{kr},i} > 1000\text{K}$) empfohlen, da Polymere nicht verdampfen sollten (Aspentech, 2004).

Neben Modifizierungen der klassischen Zustandsgleichungen existieren Beziehungen, die eigens für Polymere entwickelt wurden und die auf statistischer Thermodynamik beruhen. Dazu gehören:

- die Statistical Associating Fluid Theory (SAFT)–Zustandsgleichung (Chapman et al., 1989; Huang und Radosz, 1990, 1991) und
- die Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT)–Zustandsgleichung (Gross und Sadowski, 2001, 2002).

Beide Modelle wurden für Homopolymere entwickelt und später auf Copolymere erweitert. Die SAFT- und die PC-SAFT-Zustandsgleichung können viele Systeme mit sehr hoher Genauigkeit beschreiben (Sadowski, 2004). Ihre Parameterbasis wird laufend erweitert, derzeit sind jedoch für viele Stoffe noch keine Modellparameter verfügbar.

Phasengleichgewichte in Systemen mit DEA und PEAG

Um eine Vorausberechnungsmethode für die Phasengleichgewichte in Systemen mit den virtuellen Komponenten DEA und PEAG auswählen zu können, werden zunächst die im vorigen Abschnitt vorgestellten Methoden auf ihre Eignung untersucht. Die binären Phasengleichgewichte für die Systeme

- Wasser-DEA,
- Ethylenglykol-DEA,
- Adipinsäure-DEA,
- Wasser-PEAG,
- Ethylenglykol-PEAG,
- Adipinsäure-PEAG sowie
- DEA-PEAG

werden mit den verschiedenen Ansätzen vorausberechnet (Frommelt, 2004). Abbildung 3.17 und Abbildung 3.18 zeigen beispielhaft die Ergebnisse für das System Ethylenglykol-DEA.

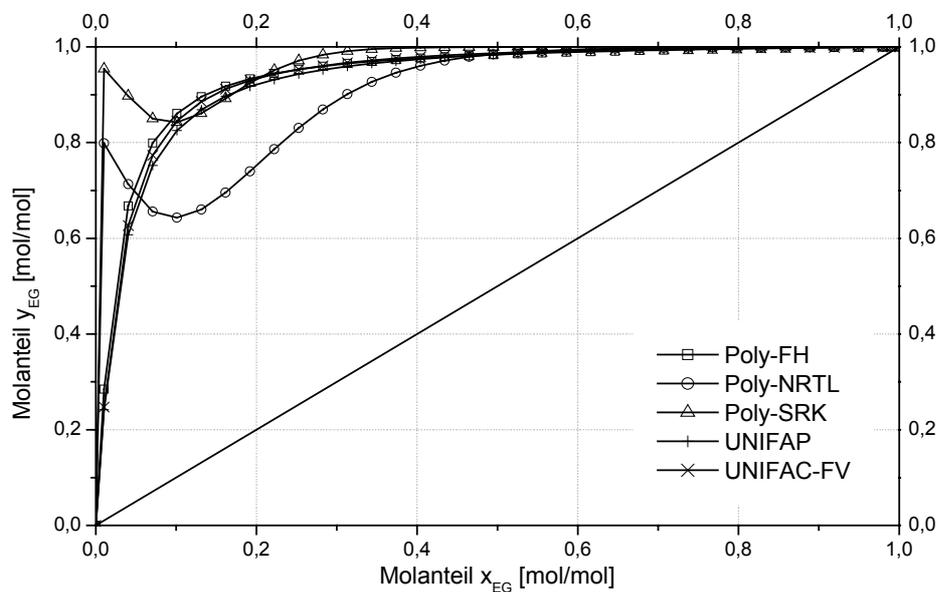


Abbildung 3.17: Vorausberechnete Dampf-Flüssig-Gleichgewichte des Systems Ethylenglykol/DEA bei 101kPa (x-y-Diagramm)

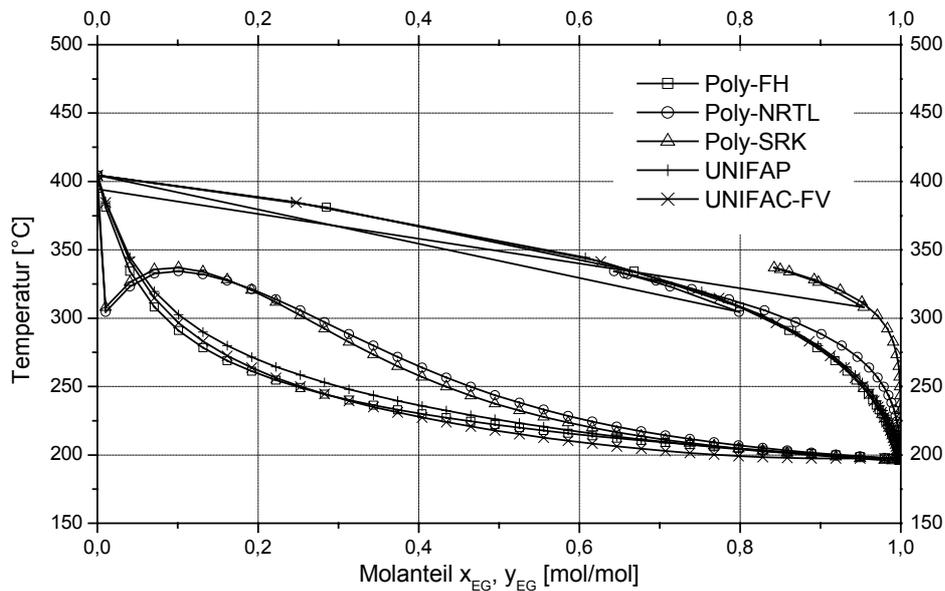


Abbildung 3.18: Vorausberechnete Dampf-Flüssig-Gleichgewichte des Systems Ethylenglykol/DEA bei 101kPa (x,y - T -Diagramm)

Da keinerlei experimentelle Daten zum Vergleich vorliegen, kann das berechnete Phasengleichgewichtsverhalten nur anhand folgender Kriterien beurteilt werden:

- Wird die Siedetemperatur der Komponenten korrekt berechnet?
- Treten Extrempunkte, Sprünge oder sonstige Unregelmäßigkeiten in den Kurvenverläufen auf?
- Wird azeotropes Verhalten vorhergesagt und wie wahrscheinlich ist dieses für das vorliegende System?

Lediglich mit der Methode von Flory-Huggins für Polymere werden für alle Phasengleichgewichte prinzipiell schlüssige Verläufe berechnet (Frommelt, 2004). Soave-Redlich-Kwong für Polymere ermittelt in allen Fällen falsche Siedetemperaturen. Auch die anderen Berechnungsmethoden sagen zum Teil unrealistisches Verhalten mit Extrempunkten bzw. Sprüngen in der Siede- oder Taulinie voraus, wie das Beispiel Ethylenglykol/DEA in Abbildung 3.17 und Abbildung 3.18 zeigt. Die mit Hilfe des NRTL-Ansatzes für Polymere berechneten Kurven unterscheiden sich nur wenig von denen nach Soave-Redlich-Kwong für Polymere. Das ist auch plausibel, da die molare freie Gibbs'sche Exzessenthalpie aus dem Aktivitätskoeffizientenmodell in die Mischungsregel der Zustandsgleichung eingeht (3.53).

Zur Vorausberechnung der Polymerphasengleichgewichte im Prozessmodell erscheint Flory-Huggins für Polymere am geeignetsten. Diese Methode ist jedoch im ausgewähl-

ten Simulator nicht implementiert. Aus diesem Grund wird in ChemCAD der NRTL-Ansatz ausgewählt. Die NRTL-Parameter, die üblicherweise an experimentelle Daten angepasst sind, werden durch Regression der mit Flory-Huggins für Polymere berechneten Phasengleichgewichtsdaten bestimmt. Mit den so gewonnenen Parametern ist das NRTL-Modell in der Lage, die Vorhersagen der Flory-Huggins-Methode für Polymere gut abzubilden (Frommelt, 2004).

Da experimentelle Daten fehlen, kann nicht beurteilt werden, wie gut die Phasengleichgewichte tatsächlich mit der gewählten Methode beschrieben werden. Diese Unsicherheit und mögliche Fehler fließen in das Modell ein und werden bei der Anpassung der Validierungsparameter ausgeglichen. Das trifft insbesondere auf die kinetischen Parameter zu, wie bereits in Kapitel 3.1.4 ausgeführt wurde.

3.4 Stofftransportkoeffizienten in strukturierten Packungen

ChemCAD bietet zur Abschätzung von binären Stofftransportkoeffizienten in Packungen bzw. Füllkörperschüttungen die Korrelationen von Bravo, Rocha und Fair (Bravo et al., 1985; Rocha et al., 1996) sowie von Billet und Schultes (1993, 1995, 1999) an. Charakteristische geometrische Daten und Parameter der einzelnen Modelle sind im Anhang für verschiedene Packungstypen angegeben.

3.4.1 Modell von Bravo, Rocha und Fair (Bravo et al., 1985; Rocha et al., 1996)

Dieses Modell (Bravo et al., 1985; Rocha et al., 1996) wurde zunächst zur Beschreibung des Stoffaustausches in strukturierten Packungen aus Metallgewebe (Abbildung 3.19) entwickelt und später auf Metallblechpackungen (Abbildung 3.20) erweitert.

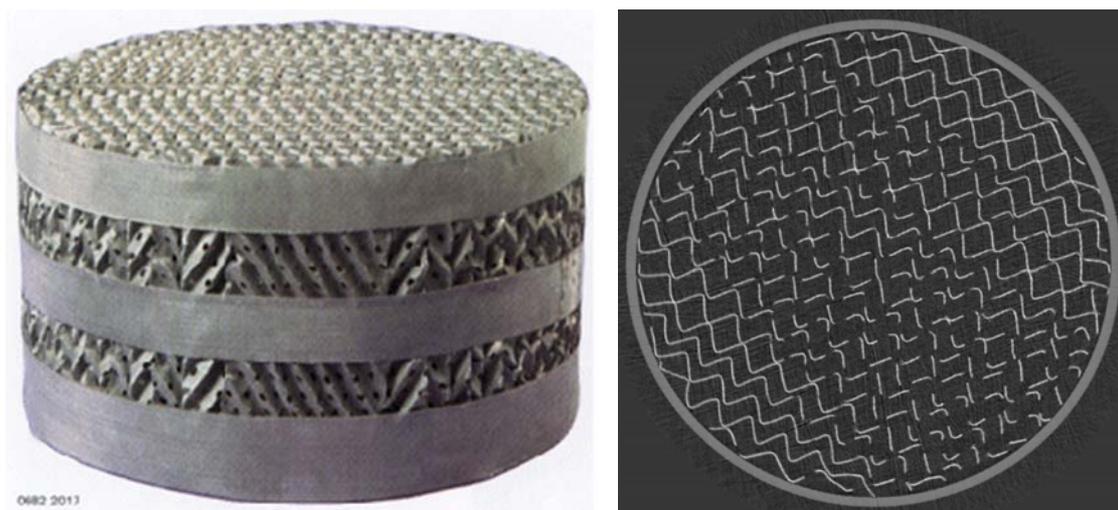


Abbildung 3.19: Sulzer BX Metallgewebepackung, Seitenansicht (links) und Röntgenaufnahme (rechts), Quellen: Sulzer Chemtech (1997) und Schmit et al. (2001)

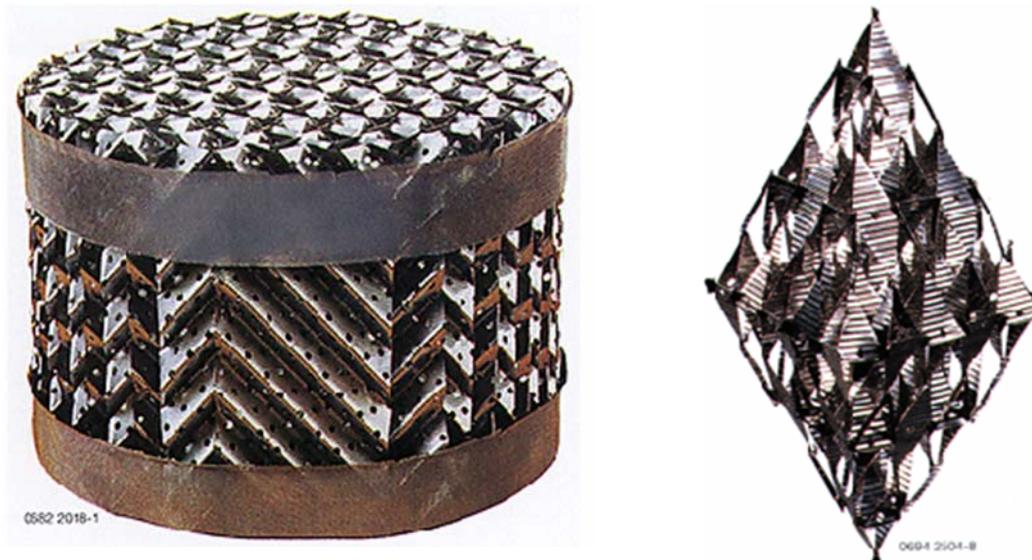


Abbildung 3.20: Sulzer Packungen Mellapak (links) und Optiflow (rechts), Quelle: Sulzer Chemtech (1994, 1997)

Ausgehend von wellblechartig geformten Packungslagen werden die Querschnitte der Strömungskanäle als Dreiecke oder Rauten modelliert. Diese können durch charakteristische Abmessungen und Neigungswinkel beschrieben werden (Abbildung 3.21). Gas und Flüssigkeit strömen im Gegenstrom durch die Kanäle, wobei die Flüssigkeit einen dünnen Film an der Wand bildet.

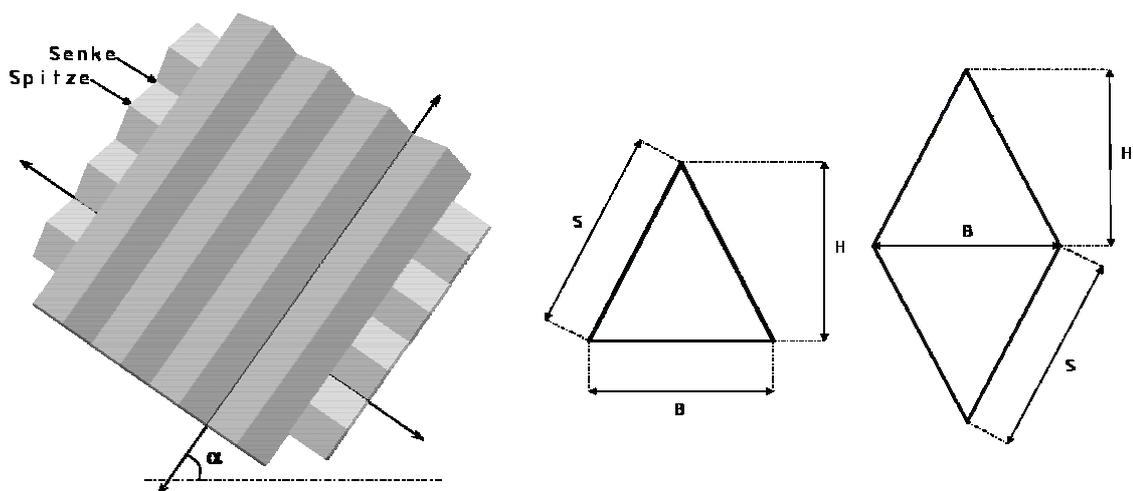


Abbildung 3.21: Modellgeometrie für strukturierte Packungen mit dreieckigen oder rautenförmigen Strömungskanälen nach Bravo, Rocha und Fair

Bei vollständiger Benetzung der Packung entspricht die effektive Stoffaustauschfläche a_{eff} der spezifischen Packungsoberfläche a_p . Diese Annahme gilt jedoch nur für große Flüssigkeitsbelastungen nahe des Flutpunktes. Unterhalb des Flutpunktes kann die effektive Stoffaustauschfläche anhand einer empirischen Korrelation abgeschätzt werden (Rocha et al., 1996):

$$\frac{a_{\text{eff}}}{a_p} = 0,5 + 0,58 \cdot \frac{F}{F_{\text{FP}}} \quad (3.58)$$

mit den Gasbelastungsfaktoren F im aktuellen Zustand und F_{FP} am Flutpunkt.

Gasseitiger Stoffübergang

Bravo et al. (1985) beschreiben den gasseitigen Stoffübergang mit Hilfe dimensionsloser Kennzahlen entsprechend der Beziehung von Johnstone und Pigford:

$$\text{Sh}^V = a_1 \cdot (\text{Re}^V)^{a_2} \cdot (\text{Sc}^V)^{a_3} \quad (3.59)$$

mit

$$\text{Sh}^V = \frac{k_{\text{ST}}^V \cdot d_{\text{eq}}}{D^V} \quad (3.60)$$

$$\text{Re}^V = \frac{d_{\text{eq}} \cdot \rho^V \cdot (w_{\text{eff}}^V + w_{\text{eff}}^L)}{\mu^V} \quad (3.61)$$

$$\text{Sc}^V = \frac{\mu^V}{\rho^V \cdot D^V} \quad (3.62)$$

Für die experimentell bestimmten Parameter geben Rocha et al. (1996) die Werte $a_1 = 0,0338$, $a_2 = 0,8$ und $a_3 = 0,333$ an.

Der Äquivalentdurchmesser d_{eq} eines Strömungskanals wird von Bravo et al. (1985) mit

$$d_{\text{eq}} = B \cdot H \cdot \left(\frac{1}{B + 2 \cdot S} + \frac{1}{2 \cdot S} \right) \quad (3.63)$$

angegeben. In späteren Arbeiten wird $d_{\text{eq}} = S$ gesetzt (Rocha et al., 1993).

Die effektiven Geschwindigkeiten w_{eff} des Gases und der Flüssigkeit werden in Abhängigkeit des Hohlraumvolumenanteils ε , des Flüssigkeits-Holdups HU^L und des Neigungswinkels des Strömungskanals zur Horizontalen α berechnet (Rocha et al., 1996):

$$w_{\text{eff}}^V = \frac{\bar{w}^V}{\varepsilon \cdot (1 - \text{HU}^L) \cdot \sin \alpha} \quad (3.64)$$

$$w_{\text{eff}}^L = \frac{\bar{w}^L}{\varepsilon \cdot \text{HU}^L \cdot \sin \alpha} \quad (3.65)$$

Der Flüssigkeits-Holdup setzt sich aus einem statischen und einem dynamischen Anteil zusammen. Zur Berechnung der beiden Anteile werden verschiedene empirische Korrelationen verwendet (Rocha et al., 1993).

Flüssigkeitsseitiger Stoffübergang

Im Vergleich zum gaseitigen Stofftransportwiderstand ist der flüssigkeitsseitige in den meisten Fällen gering. Zur Berechnung des flüssigkeitsseitigen Stofftransportkoeffizienten k_{ST}^L wird von Rocha et al. (1996) ein Ansatz basierend auf der Penetrationstheorie von Higbie verwendet:

$$k_{ST}^L = 2 \sqrt{\frac{D^L \cdot C}{\pi \cdot t_K^L}} \quad (3.66)$$

Der Faktor C erfasst Effekte in der Packung, die eine schnelle Erneuerung der Oberfläche hemmen. Für übliche Packungsstrukturen wurde experimentell ein Wert von 0,9 für C ermittelt. Die Kontaktzeit t_K interpretieren Rocha et al. (1996) als Verweilzeit eines Fluidelementes auf einem Schenkel der Länge S eines Strömungskanals (Abbildung 3.21):

$$t_K^L = \frac{S}{w_{eff}^L} \quad (3.67)$$

3.4.2 Modell von Billet und Schultes (1993, 1995, 1999)

Billet und Schultes (1993, 1995, 1999) verwenden die Penetrationstheorie von Higbie sowohl zur Beschreibung des gaseitigen als auch des flüssigkeitsseitigen Stoffüberganges. Die Packungsgeometrie wird durch den hydraulischen Durchmesser d_h gekennzeichnet:

$$d_h = 4 \cdot \frac{\varepsilon}{a_p} \quad (3.68)$$

Die Autoren geben ebenfalls eine Korrelation für die effektive Stoffaustauschfläche bei unvollständiger Benetzung der Packung an (Billet und Schultes, 1993, 1999):

$$\frac{a_{eff}}{a_p} = 1,5 \cdot (a_p \cdot d_h)^{-1,5} \cdot (Re^L)^{-0,2} \cdot (We^L)^{0,75} \cdot (Fr^L)^{-0,45} \quad (3.69)$$

mit den dimensionslosen Kennzahlen

$$Re^L = \frac{\bar{w}^L \cdot d_h \cdot \rho^L}{\mu^L} \quad (3.70)$$

$$We^L = \frac{(\bar{w}^L)^2 \cdot \rho^L \cdot d_h}{\sigma^L} \quad (3.71)$$

$$\text{Fr}^L = \frac{(\bar{w}^L)^2}{g \cdot d_h} \quad (3.72)$$

Gasseitiger Stoffübergang

Billet und Schultes (1993) bestimmen die Kontaktzeit des Gases t_K^V zu:

$$t_K^V = (\varepsilon - \text{HU}^L) \cdot d_h \cdot \frac{1}{\bar{w}^V} \quad (3.73)$$

Mit C_V als packungsspezifischem Parameter ergibt sich für den gasseitigen Stoffübergangskoeffizienten:

$$k_{\text{ST}}^V = C_V \cdot \sqrt{\frac{a_p}{(\varepsilon - \text{HU}^L) \cdot d_h}} \cdot D^V \cdot \left(\frac{\bar{w}^V \cdot \rho^V}{a_p \cdot \mu^V} \right)^{3/4} \cdot \left(\frac{\mu^V}{\rho^V \cdot D^V} \right)^{1/3} \quad (3.74)$$

Der Flüssigkeits-Holdup wird wie folgt berechnet (Billet und Schultes, 1993):

$$\text{HU}^L = \left(12 \cdot \frac{\mu^L \cdot \bar{w}^L \cdot a_p^2}{g \cdot \rho^L} \right)^{1/3} \quad (3.75)$$

Flüssigkeitsseitiger Stoffübergang

Die Kontaktzeit der Flüssigkeit wird analog zur Gleichung (3.73) definiert:

$$t_K^L = \text{HU}^L \cdot d_h \cdot \frac{1}{\bar{w}^L} \quad (3.76)$$

Der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient wird mit folgender Gleichung bestimmt (Billet und Schultes, 1993):

$$k_{\text{ST}}^L = C_L \cdot \left(\frac{g \cdot \rho^L}{\mu^L} \right)^{1/6} \cdot \left(\frac{D^L}{d_h} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\bar{w}^L}{a_p} \right)^{1/3} \quad (3.77)$$

C_L ist ebenso wie C_V ein packungsspezifischer Parameter.

3.4.3 Diffusionskoeffizienten

Diffusionskoeffizienten in der Gas- und in der Flüssigphase werden zur Berechnung des Stoffübergangs benötigt.

Diffusionskoeffizienten in der Gasphase

ChemCAD verwendet zur Berechnung der binären Diffusionskoeffizienten in der Gasphase D_{ij}^V die Beziehungen nach Wilke und Lee. Es gilt (Reid et al., 1987):

$$D_{ij}^V = \frac{(3,03 - (0,98/M_{ij}^{1/2})) \cdot 10^{-3} \cdot T^{3/2}}{p \cdot M_{ij}^{1/2} \cdot \sigma_{ij}^2 \cdot \Omega_D} \quad (3.78)$$

mit

$$M_{ij} = \frac{2}{1/M_i + 1/M_j} \quad \text{und} \quad (3.79)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1,18 \cdot (V_i^{1/3} + V_j^{1/3})}{2} \quad (3.80)$$

Für Ω_D existieren verschiedene Approximationen auf Basis des Lennard-Jones-Potentials (Reid et al., 1987).

Diffusionskoeffizienten in der flüssigen Phase

Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten D_{ij}^∞ bei unendlicher Verdünnung der Komponente i im Lösungsmittel j wird die Beziehung von Wilke und Chang verwendet (Reid et al., 1987):

$$D_{ij}^\infty = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} \cdot (\phi \cdot M_j)^{1/2} \cdot T}{\mu_j \cdot V_i^{0,6}} \quad (3.81)$$

Der Assoziationsfaktor ϕ ist von den Eigenschaften des Lösungsmittels abhängig. Für nicht assoziierende Stoffe beträgt $\phi = 1,0$. Wasser hat beispielsweise einen Assoziationsfaktor von $\phi = 2,6$. Assoziationsfaktoren sind für viele Stoffe tabelliert bzw. können mit Hilfe von Gruppenbeitragsmethoden abgeschätzt werden.

Die binären Maxwell-Stefan-Diffusionskoeffizienten in einem flüssigen Mehrkomponentengemisch werden nach Wesselingh und Krishna aus den binären Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung berechnet (Taylor und Krishna, 1993):

$$D_{ij} = (D_{ij}^\infty)^{(1+x_j-x_i)/2} \cdot (D_{ji}^\infty)^{(1+x_i-x_j)/2} \quad (3.82)$$

3.5 Dynamisches Prozessmodell

Der Reaktor, die Kolonne sowie der Kondensator bilden die Hauptelemente des Prozessmodells (Abbildung 1.1). Für jeden Bilanzraum gelten die Komponentenbilanzen, die Energiebilanz, die Phasengleichgewichts- sowie die Summenbeziehungen. Bei der Beschreibung der Packungskolonne werden zusätzlich die Stofftransportbeziehungen berücksichtigt. In den folgenden Kapiteln werden die Annahmen und mathematischen Beziehungen zur Modellierung der einzelnen Elemente dargelegt.

3.5.1 Reaktor

Der Reaktor wird in Batch-Fahrweise betrieben. Während der Reaktion erfolgt ein Abzug von Dampf und die Rückführung des flüssigen Sumpfproduktes aus der Kolonne zum Reaktor. Ein zusätzlicher Feedstrom sowie der Abzug von Flüssigkeit aus dem Reaktor können gegebenenfalls berücksichtigt werden. Aufgrund der Abdestillation ändert sich der molare Holdup der Flüssigphase während der Charge. Der Holdup der

Gasphase wird dagegen nicht berücksichtigt. Die Verknüpfung zur Kolonne erfolgt über den Dampfabzug und den Sumpfproduktstrom der Kolonne (Abbildung 3.22).

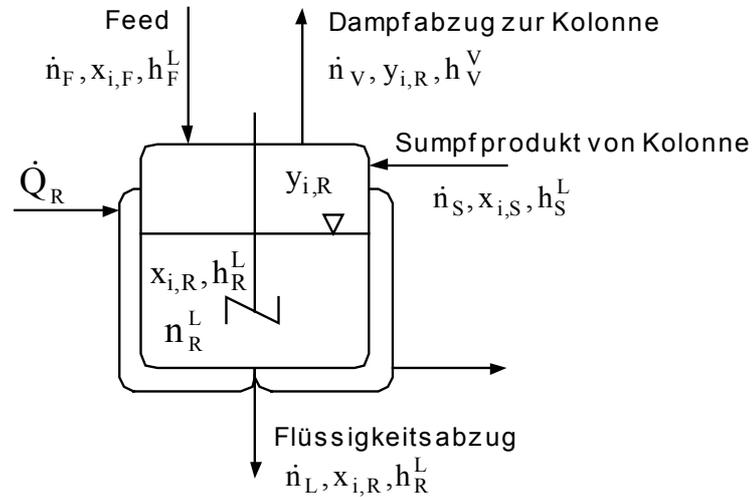


Abbildung 3.22: Bilanzraum Reaktor

Weiterhin werden folgende Annahmen getroffen:

- Die chemische Reaktion findet nur in der Flüssigphase des Reaktors statt.
- Die Flüssig- sowie die Gasphase sind ideal durchmischt. Stofftransportwiderstände werden nicht berücksichtigt.
- Der Holdup der Gasphase wird vernachlässigt.

Für den Reaktor können dann die Erhaltungsgrößen bilanziert werden.

Stoffbilanz für die einzelnen Komponenten i

$$\frac{d(n_R^L \cdot x_{i,R})}{dt} = \underbrace{\dot{n}_F \cdot x_{i,F}}_{\text{Feed}} + \underbrace{\dot{n}_S \cdot x_{i,S}}_{\text{Kolonnensumpf}} - \underbrace{\dot{n}_V \cdot y_{i,R}}_{\text{Gasabzug}} - \underbrace{\dot{n}_L \cdot x_{i,R}}_{\text{Flüssigabzug}} + \underbrace{r_i \cdot m_R}_{\text{Reaktion}} \quad (3.83)$$

Phasengleichgewicht

$$y_{i,R} = K_{i,R} \cdot x_{i,R} \quad (3.84)$$

Summenbeziehungen

$$\sum_{i=1}^{NK} x_{i,R} = 1 \quad (3.85)$$

$$\sum_{i=1}^{NK} y_{i,R} = 1 \quad (3.86)$$

Enthalpiebilanz

Mit \dot{Q}_R als zuzuführender Verdampfungswärme lautet die Enthalpiebilanz für den Reaktor:

$$\frac{d(n_R^L \cdot h_R^L)}{dt} = \dot{n}_F \cdot h_F^L + \dot{n}_S \cdot h_S^L - \dot{n}_V \cdot h_V^V - \dot{n}_L \cdot h_R^L + \dot{Q}_R \quad (3.87)$$

mit

$$h_j^V = \sum_{i=1}^{NK} (y_{i,j} \cdot h_{i,j}^V) \quad (3.88)$$

$$h_j^L = \sum_{i=1}^{NK} (x_{i,j} \cdot h_{i,j}^L) \quad (3.89)$$

und $j = F, S, V, R$.

Die spezifische Enthalpie $h_{i,j}^V$ der Komponente i im Dampf des Stromes j wird wie folgt berechnet:

$$h_{i,j}^V(T) = \Delta h_i^0(298K) + \int_{298K}^T c_{p,i,j} dT \quad (3.90)$$

Als Bezugsniveau dient die Standard-Bildungsenthalpie Δh_i^0 bei 298K. Die spezifische Enthalpie $h_{i,j}^L$ der Komponente i in der Flüssigkeit des Stromes j ergibt sich unter Berücksichtigung der Verdampfungsenthalpie $\Delta h_{v,i}$ zu:

$$h_{i,j}^L = h_{i,j}^V - \Delta h_{v,i} \quad (3.91)$$

Die Reaktionsenthalpie tritt in der Energiebilanz nicht explizit auf, da sie über die Änderung der Bildungsenthalpien von Dampf und Flüssigkeit erfasst wird.

3.5.2 Packungskolonne

Trennkolonnen werden in den meisten Arbeiten (siehe Kapitel 2.2.1) mit Hilfe von Gleichgewichtsstufenmodellen abgebildet. Sie beruhen auf der Vorstellung, dass bei einer idealen Stufe die den Bilanzraum verlassenden Gas- und Flüssigkeitsströme miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Nichtidealitäten bei der Gleichgewichtseinstellung auf einer praktischen Stufe werden durch einen Bodenwirkungsgrad berücksichtigt. Packungskolonnen werden in der Regel durch die Angabe des HETP (Height Equivalent to a Theoretical Plate) charakterisiert und ebenfalls als eine Folge von Gleichgewichtsstufen modelliert. Dieses Konzept ist einfach. Probleme bei der Anwendung können sich jedoch aus folgenden Tatsachen ergeben:

- HETPs sind abhängig vom Packungsmaterial, den physikalischen Eigenschaften des Stoffsystems und den Betriebsbedingungen der Kolonne.
- HETPs variieren mit der Packungshöhe.

- In Mehrkomponentensystemen sind die HETPs für verschiedene Komponenten nicht dieselben.

Von den Packungsherstellern werden HETPs für bestimmte Stoffgemische, Betriebsbedingungen und Belastungsbereiche der Kolonne angegeben. Eine Extrapolation auf andere Bereiche gestaltet sich nicht immer einfach. Bei dem in dieser Arbeit untersuchten Polymerisationsprozess spielen zudem die zeitlich sehr stark schwankenden Kolonnenbelastungen eine große Rolle.

Eine Alternative stellen die sogenannten Rate-based- oder Nonequilibrium-Modelle dar (Srivastava und Joseph, 1984; Krishnamurthy und Taylor, 1985; Sivasubramanian et al., 1987; Patwardhan und Edgar, 1993; Taylor und Krishna, 1993; Mori et al., 1995; Pelkonen, 1997). Sie beinhalten eine direkte Berechnung des Stoffübergangs an der Phasengrenze zwischen Dampf und Flüssigkeit in Abhängigkeit der Stofftransportkoeffizienten und der effektiven Stoffaustauschfläche. ChemCAD verfügt über ein solches Modell (Taylor et al., 2003). Es wird in dieser Arbeit zur Simulation der Packungskolonne eingesetzt.

Folgende Annahmen werden für die Modellierung getroffen:

- Es finden keine chemischen Reaktionen in der Kolonne statt.
- Die Kolonne arbeitet adiabatisch.
- Der Stoff- und der Wärmetransport finden nur an der bzw. durch die Phasengrenze statt.
- Die Flüssigkeit und der Dampf sind in radialer Richtung ideal vermischt. Im Bulk treten keine radialen Konzentrations- und Temperaturgradienten auf.

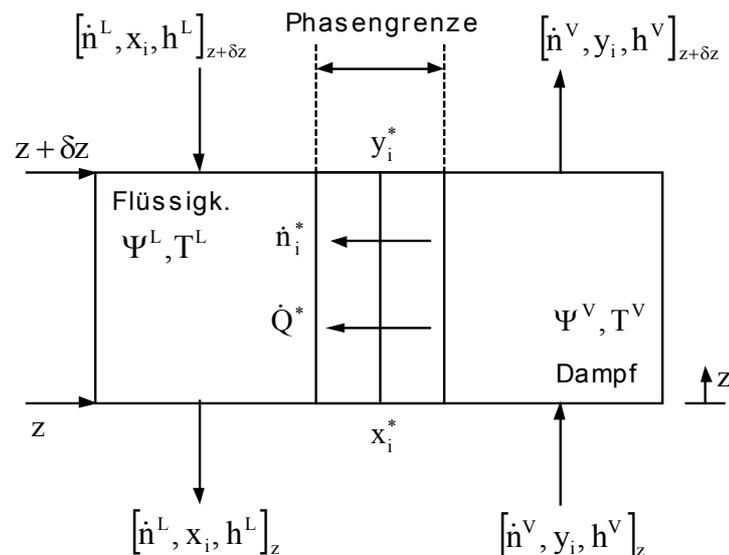


Abbildung 3.23: Differentielles Kolonnenelement

Abbildung 3.23 zeigt einen differentiellen Ausschnitt der Packung. Die Stoff- und Energiebilanzen für die Packung können wie folgt formuliert werden:

Gesamtstoffbilanz

$$\frac{\partial \Psi^L}{\partial t} + \frac{\partial \Psi^V}{\partial t} = \frac{\partial \dot{n}^L}{\partial z} - \frac{\partial \dot{n}^V}{\partial z} \quad (3.92)$$

Ψ^L und Ψ^V stellen den auf die Höhe (z) bezogenen molaren Holdup der Dampf- bzw. Flüssigphase dar.

Komponentenbilanz

$$\frac{\partial (\Psi^L \cdot x_i)}{\partial t} + \frac{\partial (\Psi^V \cdot y_i)}{\partial t} = \frac{\partial (\dot{n}^L \cdot x_i)}{\partial z} - \frac{\partial (\dot{n}^V \cdot y_i)}{\partial z} \quad (3.93)$$

Komponentenbilanzen für die Dampf- und die Flüssigphase

$$\frac{\partial (\Psi^V \cdot y_i)}{\partial t} = - \frac{\partial (\dot{n}^V \cdot y_i)}{\partial z} - \frac{\partial \dot{n}_i^*}{\partial z} \quad (3.94)$$

$$\frac{\partial (\Psi^L \cdot x_i)}{\partial t} = \frac{\partial (\dot{n}^L \cdot x_i)}{\partial z} + \frac{\partial \dot{n}_i^*}{\partial z} \quad (3.95)$$

Gesamtenthalpiebilanz

$$\frac{\partial (\Psi^L \cdot h^L)}{\partial t} + \frac{\partial (\Psi^V \cdot h^V)}{\partial t} = \frac{\partial (\dot{n}^L \cdot h^L)}{\partial z} - \frac{\partial (\dot{n}^V \cdot h^V)}{\partial z} \quad (3.96)$$

Enthalpiebilanzen für die Gas- und die Flüssigphase

$$\frac{\partial (\Psi^V \cdot h^V)}{\partial t} = - \frac{\partial (\dot{n}^V \cdot h^V)}{\partial z} - \frac{\partial \dot{Q}^*}{\partial z} \quad (3.97)$$

$$\frac{\partial (\Psi^L \cdot h^L)}{\partial t} = \frac{\partial (\dot{n}^L \cdot h^L)}{\partial z} + \frac{\partial \dot{Q}^*}{\partial z} \quad (3.98)$$

Der Wärmestrom durch die Phasengrenze setzt sich aus Anteilen durch Konvektion und durch Wärmeleitung zusammen.

Die Bilanzgleichungen für die Packung bilden ein System partieller Differentialgleichungen. Für die Simulation erfolgt eine Diskretisierung in z -Richtung. Die Packungskolonnen wird zu diesem Zweck in eine bestimmte Anzahl von Segmenten unterteilt. Innerhalb eines Segmentes werden nur zeitliche, jedoch keine axialen (z -Richtung) Gradienten betrachtet. Ein Segment mit den ein- und ausgehenden Gas- bzw. Flüssigkeitsströmen ist in Abbildung 3.24 dargestellt. Der Stoff- und Energietransport erfolgt über die Phasengrenze von Dampf und Flüssigkeit, an der ein thermodynamisches Gleichgewicht herrscht. Die Bilanzierung erfolgt für beide Phasen getrennt.

Je kürzer die Segmente gewählt werden, desto mehr Segmente werden benötigt, um eine bestimmte Packungshöhe abzubilden. Mehr Segmente führen zu genaueren Ergebnissen, erhöhen jedoch den Rechenaufwand.

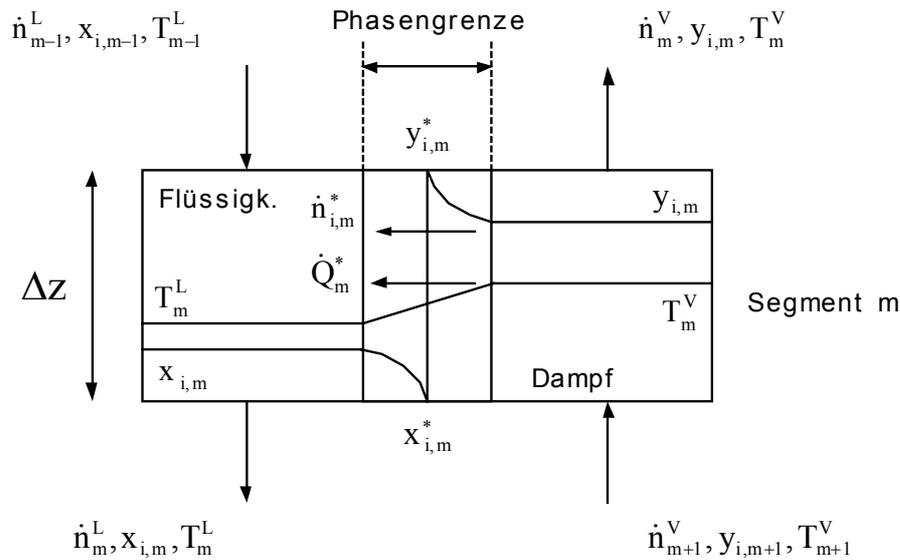


Abbildung 3.24: Schematische Darstellung eines Kolonnensegmentes

Da an der Phasengrenze keine Akkumulation stattfindet, müssen die Stofftransportraten in beiden Phasen gleich sein. Es gilt:

$$\dot{n}_{i,m}^{V*} = \dot{n}_{i,m}^{L*} = \dot{n}_{i,m}^* \quad (3.99)$$

Komponentenbilanzen für die Dampf- und die Flüssigphase

$$\frac{d(\dot{n}_m^L \cdot x_{i,m})}{dt} = \dot{n}_{m-1}^L \cdot x_{i,m-1} - \dot{n}_m^L \cdot x_{i,m} + \dot{n}_{i,m}^* \quad (3.100)$$

$$\frac{d(\dot{n}_m^V \cdot y_{i,m})}{dt} = \dot{n}_{m+1}^V \cdot y_{i,m+1} - \dot{n}_m^V \cdot y_{i,m} - \dot{n}_{i,m}^* \quad (3.101)$$

Zur Berechnung des Flüssigkeits- bzw. Gas-Holdups der Packung existieren verschiedene empirische Korrelationen wie z.B. die Gleichung (3.75).

Phasengleichgewicht an der Phasengrenze

$$y_{i,m}^* = K_{i,m} \cdot x_{i,m}^* \quad (3.102)$$

Summenbeziehungen

Die Summenbeziehungen gelten für die Flüssig- und die Dampfphase (Bulk) sowie für die Phasengrenze.

$$\sum_{i=1}^{NK} x_{i,m} = 1 \quad (3.103)$$

$$\sum_{i=1}^{NK} y_{i,m} = 1 \quad (3.104)$$

$$\sum_{i=1}^{NK} x_{i,m}^* = 1 \quad (3.105)$$

$$\sum_{i=1}^{NK} y_{i,m}^* = 1 \quad (3.106)$$

Stofftransport

Die Stoffmengenströme über die Phasengrenzfläche können durch Kopplung der Maxwell-Stefan-Beziehungen und des Fick'schen Gesetzes ermittelt werden (Taylor und Krishna, 1993):

$$\dot{n}_{i,m}^{V*} = \tilde{c}_m^V \cdot a^* \cdot \sum_{k=1}^{NK-1} (K_{ST,ik}^V \cdot (y_{k,m} - y_{k,m}^*)) + \dot{n}_m^{V*} \cdot y_{i,m} \quad (3.107)$$

$$\dot{n}_{i,m}^{L*} = \tilde{c}_m^L \cdot a^* \cdot \sum_{k=1}^{NK-1} (K_{ST,ik}^L \cdot (x_{k,m}^* - x_{k,m})) + \dot{n}_m^{L*} \cdot x_{i,m} \quad (3.108)$$

mit \tilde{c} als molarer Dichte der Flüssig- bzw. Dampfphase des Segmentes m und a^* als Phasengrenzfläche.

Die Stofftransportkoeffizienten $K_{ST,ik}$ eines Komponentenpaares i - k im Mehrkomponentensystem können aus den binären Stofftransportkoeffizienten, die mit den in Kapitel 3.4 vorgestellten Methoden abgeschätzt werden können, bestimmt werden. Die Stofftransportraten über die Phasengrenze sind von den Stofftransportkoeffizienten, den Molanteilen im Bulk und an der Phasengrenze sowie von den Stofftransportraten selbst abhängig. Daher ist eine iterative Lösung erforderlich (Taylor und Krishna, 1993).

Die Phasengrenzfläche kann aus der effektiven Stoffaustauschfläche, dem Kolonnendurchmesser und der Höhe des Segmentes ermittelt werden.

Enthalpiebilanzen für die Dampf- und die Flüssigphase

Bei der Bilanzierung sind für jede Phase die Enthalpien der ein- und ausgehenden Ströme des Segments, die Enthalpien der Stoffströme über die Phasengrenze sowie der Wärmetransport über die Phasengrenze zu berücksichtigen.

$$\frac{d(\dot{n}_m^V \cdot h_m^V)}{dt} = \dot{n}_{m+1}^V \cdot h_{m+1}^V - \dot{n}_m^V \cdot h_m^V - k_{WT,m}^V \cdot a^* \cdot (T_m^V - T_m^*) - \sum_{i=1}^{NK} (\dot{n}_{i,m}^* \cdot h_{i,m}^V) \quad (3.109)$$

$$\frac{d(\dot{n}_m^L \cdot h_m^L)}{dt} = \dot{n}_{m-1}^L \cdot h_{m-1}^L - \dot{n}_m^L \cdot h_m^L + k_{WT,m}^L \cdot a^* \cdot (T_m^* - T_m^L) + \sum_{i=1}^{NK} (\dot{n}_{i,m}^* \cdot h_{i,m}^L) \quad (3.110)$$

Enthalpiebilanz um die Phasengrenzfläche

$$k_{WT,m}^V \cdot a^* \cdot (T_m^V - T_m^*) + \sum_{i=1}^{NK} (\dot{n}_{i,m}^* \cdot h_{i,m}^V) = k_{WT,m}^L \cdot a^* \cdot (T_m^* - T_m^L) + \sum_{i=1}^{NK} (\dot{n}_{i,m}^* \cdot h_{i,m}^L) \quad (3.111)$$

Zur Abschätzung der Wärmetransportkoeffizienten existiert eine Reihe von empirischen Korrelationen (Taylor und Krishna, 1993).

Druckverlust

Der Druck p_1 am Kolonnenkopf wird festgelegt:

$$p_1 = p_{\text{spec}} \quad (3.112)$$

Der Druckverlust über eine Stufe kann vorgegeben werden, so dass gilt:

$$p_m - p_{m-1} = \Delta p_{m-1} \quad (3.113)$$

3.5.3 Kondensator

Den Bilanzraum bilden der eigentliche Kondensator und ein Destillatbehälter (Abbildung 3.25). Der ankommende Dampf wird unter Abfuhr eines Energiestroms \dot{Q}_K vollständig kondensiert und um eine vorgegebene Temperaturdifferenz unterkühlt. Daher muss keine Dampfphase berücksichtigt werden.

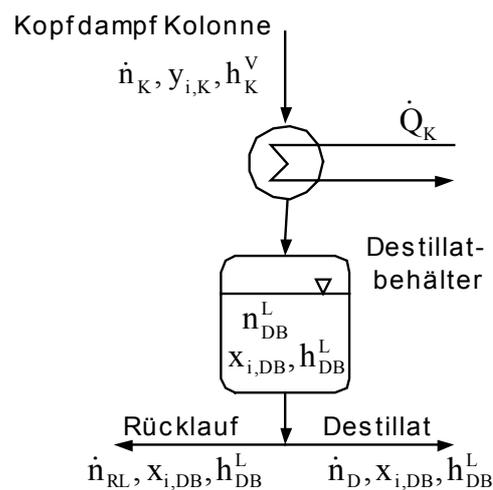


Abbildung 3.25: Bilanzraum Kondensator

Für einen Destillatstrom \dot{n}_D und einen Rücklaufstrom \dot{n}_{RL} ergibt sich das Rücklaufverhältnis R_V zu:

$$R_V = \frac{\dot{n}_{RL}}{\dot{n}_D} \quad (3.114)$$

Gesamtmassenbilanz

Bei konstantem Holdup im Destillatbehälter gilt:

$$\dot{n}_K = \dot{n}_{RL} + \dot{n}_D \quad (3.115)$$

Komponentenbilanz

$$n_{DB}^L \cdot \frac{dx_{i,DB}}{dt} = \underbrace{\dot{n}_K \cdot y_{i,K}}_{\text{Kopfdampf}} - \underbrace{(\dot{n}_{RL} + \dot{n}_D) \cdot x_{i,DB}}_{\text{Rücklauf+Destillatabzug}} \quad (3.116)$$

Summenbeziehungen

$$\sum_{i=1}^{NK} x_{i,DB} = 1 \quad (3.117)$$

Enthalpiebilanz

Die Enthalpiebilanz für einen Totalkondensator mit Unterkühlung lautet:

$$n_{DB}^L \cdot \frac{dh_{DB}^L}{dt} = \dot{n}_K \cdot h_K^V - (\dot{n}_{RL} + \dot{n}_D) \cdot h_{DB}^L + \dot{Q}_K \quad (3.118)$$

3.5.4 Regelkreise

Die Kolonnenregelung wird in das Modell implementiert. Die entsprechenden Regler werden als PID-Regler modelliert. Es besteht ebenfalls die Möglichkeit, ein zeitliches Profil des Rücklaufverhältnisses direkt vorzugeben. Diese Variante wird bei den Optimierungsrechnungen genutzt.

Die Temperaturregelung des Reaktors und die Druckregelung des Systems werden nicht betrachtet. Stattdessen werden das Temperaturprofil für den Reaktor und das Druckprofil für das gesamte System vorgegeben.

3.5.5 Lösung des Modellgleichungssystems

Die Formulierung des Modells führt zu einem Gleichungssystem, welches aus linearen Differentialgleichungen und nichtlinearen algebraischen Gleichungen besteht. Die Differentialgleichungen resultieren aus den Stoff- und Energiebilanzen, die algebraischen Gleichungen u.a. aus den Phasengleichgewichtsbeziehungen.

Probleme bei der Lösung des Modellgleichungssystems können durch seine Steifheit entstehen. Curtiss und Hirschfelder (1952) bezeichnen Differentialgleichungssysteme als steif, wenn ihre Koeffizienten in sehr unterschiedlichen Größenordnungen auftreten. Steife Differentialgleichungssysteme besitzen Lösungsfunktionen, die sich in sehr kleinen Intervallen stark ändern, aber in anderen großen Intervallen praktisch keine Änderung aufweisen. Dieses Verhalten tritt häufig bei Systemen mit chemischen Reaktionen auf. Die Geschwindigkeitskonstanten differieren wie im vorliegenden Fall oft um mehrere Zehnerpotenzen. Demnach sind die Zeitskalen der Reaktionen unterschiedlich. Die

numerische Integration von steifen Differentialgleichungssystemen kann große Schwierigkeiten bereiten. Explizite Lösungsverfahren sind ungeeignet bzw. erfordern äußerst geringe Schrittweiten, die wiederum sehr lange Rechenzeiten hervorrufen. Implizite Verfahren arbeiten stabiler. Sie ermöglichen allerdings keine direkte Lösung, sondern führen zu einem algebraischen Gleichungssystem, welches numerisch gelöst werden muss.

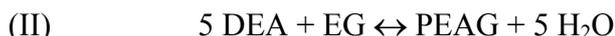
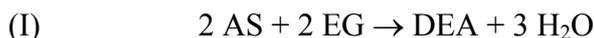
ChemCAD verwendet ein implizites adaptives Runge-Kutta-Verfahren zur Integration der Differentialgleichungen sowie ein Mixed Broyden/Newton-Verfahren zur Lösung der algebraischen Gleichungen (Schmidt, 2005). Die Integrationsschrittweiten müssen sehr sorgfältig gewählt werden. Insbesondere zu Beginn der Reaktion sind sehr kleine Schrittweiten erforderlich, um die Konvergenz zu gewährleisten. Zur Einsparung von Rechenzeit können die Schrittweiten bei fortgeschrittener Simulationszeit wieder etwas erhöht werden.

3.6 Implementierung des Prozessmodells in ChemCAD

Das Gesamtprozessmodell wird in ChemCAD 5.3.5 implementiert. Abbildung 3.26 zeigt das entsprechende Flowsheet. Zur Simulation des dynamischen Prozesses werden die ChemCAD-Zusatzmodule CC-Reacs und CC-DColumn zur Simulation von Batch-Reaktoren und dynamischen Kolonnen benötigt.

Das entwickelte reaktionskinetische Modell lässt sich direkt im Simulator abbilden. Die Polykondensation wird durch den in Kapitel 3.1 erörterten Ansatz mit den kinetischen Parametern aus Tabelle 3.8 beschrieben.

Reaktionen (Detaillierte Schreibweise siehe Gleichungen (3.8) und (3.9))



Reaktionsgeschwindigkeiten (Detaillierte Schreibweise siehe Gleichungen (3.10) und (3.11))

$$(I) \quad r^I = k_h^I \cdot [\text{AS}] \cdot [\text{EG}]$$

$$(II) \quad r^{II} = k_h^{II} \cdot [\text{DEA}]^{1.5} \cdot [\text{EG}] - k_r^{II} \cdot [\text{PEAG}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

DEA und PEAG werden der Stoffdatenbank als benutzerdefinierte Komponenten mit den vorausberechneten Stoffdaten (siehe Anhang) hinzugefügt.

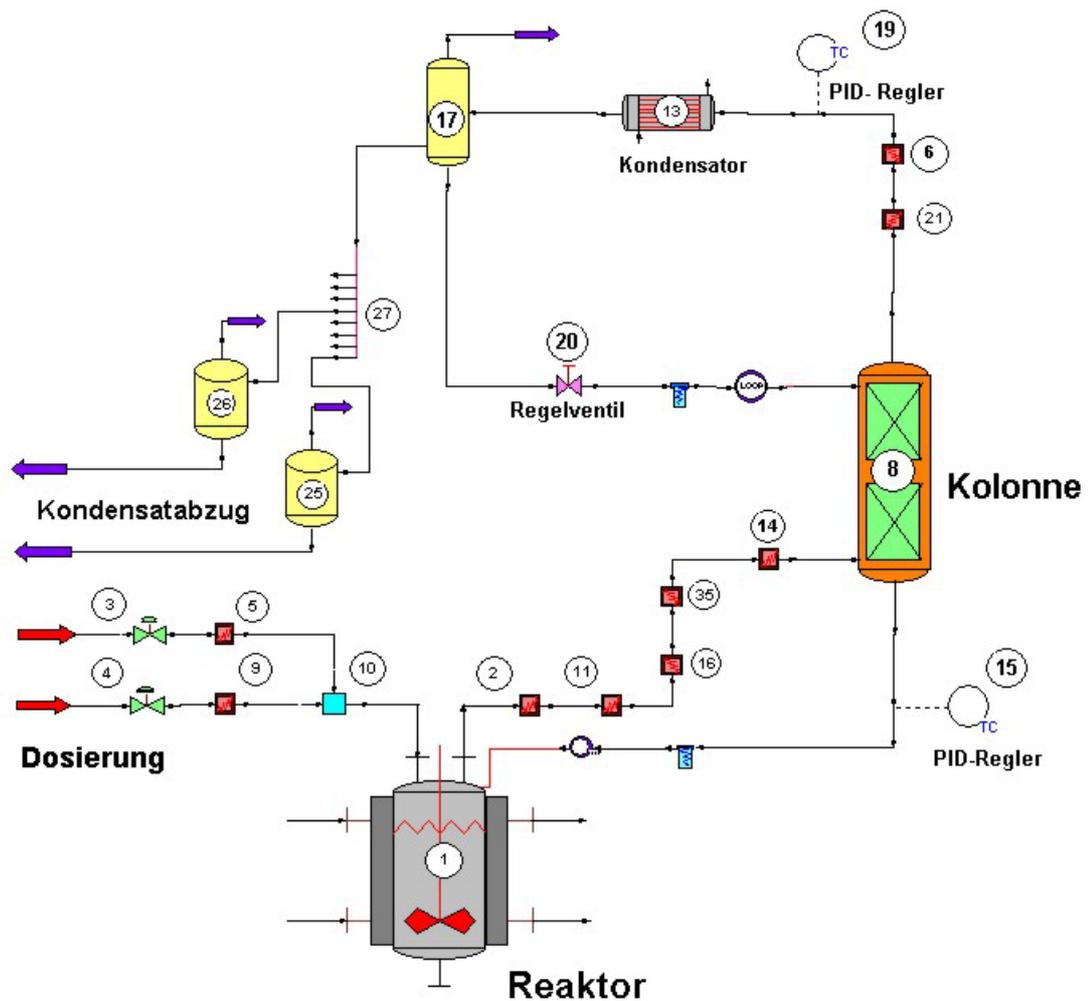


Abbildung 3.26: Implementierung des Prozessmodells als ChemCAD-Flowsheet

Tabelle 3.9: Wichtigste Symbole des ChemCAD-Flowsheets

Nr. des Symbols	Erläuterung
1	Batch-Reaktor
8	Packungskolonne
13	Kondensator
15, 19	PID-Regler für die Kolonnenregelung
17	Behälter mit Überlauf, fungiert als Rücklaufteiler
20	Regelventil für den Rücklaufstrom in die Kolonne
25, 26	Kondensatbehälter

Die vorgelegten Monomermengen im Reaktor werden aus aufgezeichneten Daten eines Betriebsversuches (Charge 7914) entnommen. Sie entsprechen der typischen Fahrweise des Prozesses. Abbildung 3.27 zeigt die vorgegebenen Profile der Reaktortemperatur und des Systemdrucks. Diese Daten sind ebenfalls dem Betriebsversuch entnommen.

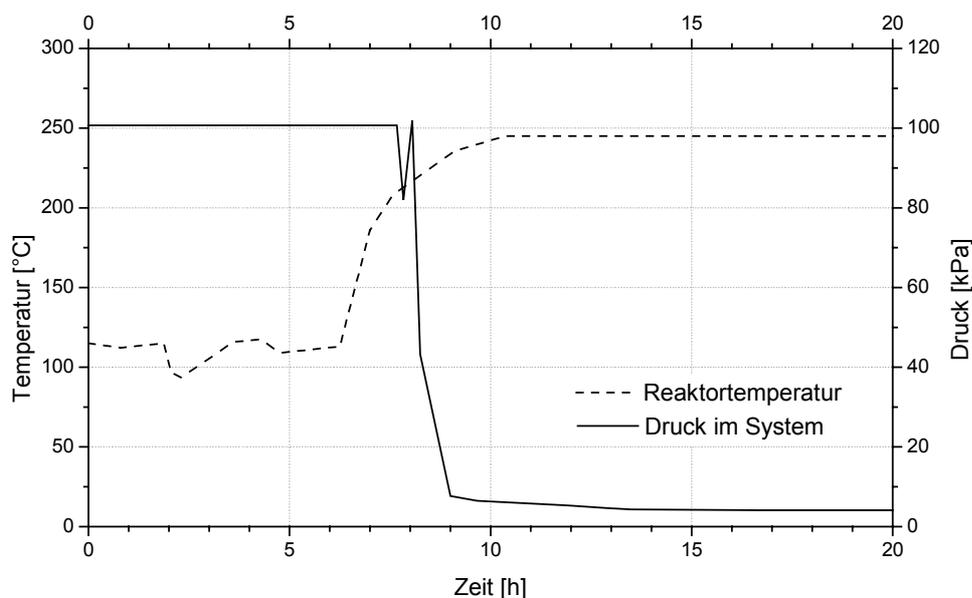


Abbildung 3.27: Vorgegebenes Druckprofil im System und Temperaturprofil im Reaktor

Zur Berechnung der binären Stofftransportkoeffizienten in der Packungskolonne stehen in ChemCAD zwei verschiedene Methoden zur Verfügung (siehe Kapitel 3.4). Da bei der Berechnung nach Billet und Schultes (1993, 1995, 1999) während der Simulation massive Stabilitäts- und Konvergenzprobleme auftreten, wird die Methode von Bravo, Rocha und Fair (Bravo et al., 1985; Rocha et al., 1996) gewählt. Die reale Kolonne ist mit einer Optiflow OF.C36-Packung ausgestattet, für die allerdings keine Daten in ChemCAD hinterlegt sind. Nach Rücksprache mit dem Hersteller werden die Parameter von Mellapak 250.Y verwendet, da diese Packung eine sehr ähnliche Trennleistung aufweist (Abbildung 3.28).

Holdup und Druckverlust der Packung werden für Optiflow OF.C36 mit Hilfe des Programms SULPAK 2.1⁷ abgeschätzt. In dem Programm sind vom Hersteller für verschiedene Packungstypen charakteristische Daten hinterlegt. Für den Druckverlust der Kolonne wird ein zeitliches Profil vorgegeben. Der Holdup wird als zeitlich konstant angenommen.

⁷ Sulzer Chemtech Ltd., www.sulzerchemtech.com

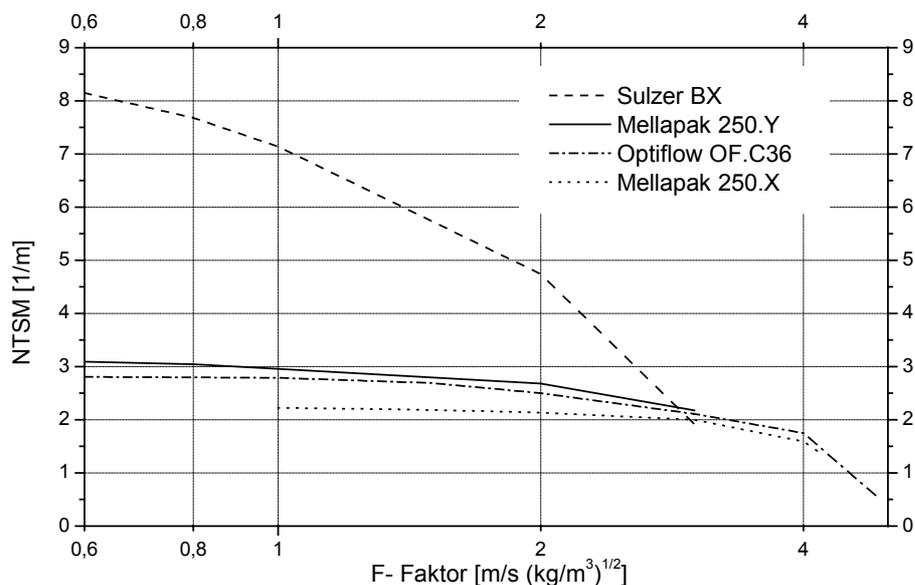


Abbildung 3.28: Trennleistungen verschiedener Packungstypen, Quelle: Sulzer Chemtech (1997)

Das dynamische Kolonnenmodell von ChemCAD bietet grundsätzlich die Möglichkeit, die Regelung der Kolonne mit dem Kolonnenrückfluss als Steuergröße einzubinden. Ein Wechsel zwischen unterschiedlichen Regelstrategien, wie sie beim realen Prozess erfolgt bzw. in der Simulation untersucht werden soll, lässt sich jedoch mit dem CC-DColumn Kolonnenmodell nicht in geeigneter Weise umsetzen. Daher wurde die dynamische Kolonne selbst ohne Kondensator und stattdessen ein externer Kreislauf mit einem Kondensator, einem dynamischen Behälter als Stromteiler, einem PID-Regler und einem Regelventil modelliert (Abbildung 3.26). Die Regelgrößen und Sollwerte des Reglers können dann mit Hilfe einer Ramp-Unit zeitlich geändert werden. Auf diese Weise ist es möglich, einen Wechsel der Regelstrategie zu simulieren.

3.7 Modellvalidierung

Die Simulationsergebnisse des Prozesses sind in Abbildung 3.29 bis Abbildung 3.32 dargestellt. Zum Vergleich werden die Messdaten eines Betriebsversuches (Charge 7914) herangezogen, für den als einzigen neben den durch das Prozessleitsystem erfassten Daten zusätzlich Informationen über den Verlauf der Wasserkonzentration im Reaktor vorliegen.

Die Konzentrationsverläufe im Reaktor können mit dem Prozessmodell prinzipiell gut wiedergegeben werden. Insbesondere die simulierten Verläufe der Wasser- und der Hydroxylgruppenkonzentration weichen kaum von den Messdaten ab. Da Wasser und Ethylenglykol aus dem Reaktor verdampfen, hängt der Verlauf ihrer Konzentrationen

im Reaktor nicht nur von der Güte des Kinetikmodells, sondern in sehr starkem Maße auch von der Wahl der thermodynamischen Parameter ab. Die Hydroxylgruppen liegen zudem im Überschuss vor und reagieren nicht wie die Carboxylgruppen nahezu vollständig ab. Daher machen sich Fehler bei der Beschreibung der Reaktionskinetik im Konzentrationsverlauf der Hydroxylgruppen weniger stark bemerkbar. Das Profil der Carboxylgruppenkonzentration zeigt dagegen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit anfangs überschätzt und gegen Ende bei sehr hohen Umsätzen (Endspezifikation $U = 0,9985$) unterschätzt wird. Die Ursache dafür ist zum einen in der Ermittlung der kinetischen Parameter zu suchen. Die zu diesem Zweck verwendeten experimentellen Daten aus der Literatur wurden nicht in derart hohen Umsatzbereichen und zudem bei niedrigeren Temperaturen gewonnen. Bei der Simulation des Prozesses muss daher stark extrapoliert werden. Die Unsicherheiten bei der Bestimmung der Reaktionskinetik sowie der wechselseitige Einfluss von Fehlern der kinetischen und thermodynamischen Parameter wurden bereits in Abschnitt 3.1.4 ausführlich diskutiert. Zum anderen kann aber auch die Struktur des Kinetikmodells dazu beitragen, dass die Konzentrationsverläufe nicht exakt beschrieben werden können.

Die abgezogene Destillatmenge wird durch die Simulation sehr gut abgebildet.

Die Temperaturverläufe im Kopf und im Sumpf der Kolonne werden tendenziell richtig wiedergegeben. Bei der Bewertung der Simulationsergebnisse ist zu berücksichtigen, dass die Temperaturen auch im Prozess Schwankungen unterliegen. Zum Vergleich wurden die Daten von weiteren 18 Chargen herangezogen. In Abbildung 3.33 und Abbildung 3.34 sind die Bereiche, in denen die Kopf- und Sumpftemperaturen während der Vakuumphase schwanken, grau dargestellt. Der Anstieg der Kopftemperatur gegen Ende der Vakuumphase steht im Zusammenhang mit der Zugabe kleiner Mengen Ethylenglykol. Dieses sogenannte Nachbessern erfolgte bei den Chargen zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Daher ergibt sich für die Kopftemperatur ein relativ breiter Schwankungsbereich. Aber bereits vor dem Nachbessern, d.h. dem starken Anstieg der Kopftemperatur, ist zu erkennen, dass die Kopf- und Sumpftemperaturen selbst bei gleicher Fahrweise deutliche Abweichungen aufweisen können. Vor diesem Hintergrund kann die Abbildung der Sumpftemperatur durch das Simulationsmodell als gut beurteilt werden. Für die Kopftemperatur werden in der Vakuumphase jedoch systematisch zu niedrige Temperaturen berechnet. Diese Tatsache deutet darauf hin, dass die Trennleistung der Kolonne nicht richtig modelliert wird. Niedrigere Kopftemperaturen bedeuten, dass die Destillatreinheit in der Simulation höher und die Trennleistung der Kolonne damit besser ist als in der Realität. Die Ursachen können in der Wahl des Stofftransportmodells und der Packungsparameter liegen. Außerdem können in der Praxis Effekte, die durch das Modell nicht berücksichtigt werden, die Trennleistung der Packung vermindern. Dazu gehören beispielsweise Benetzungsprobleme, Randgängigkeiten oder Verschmutzung. Da die Destillatreinheit im Betrieb nicht erfasst wird, ist eine genaue Analyse der Abweichungen schwierig.

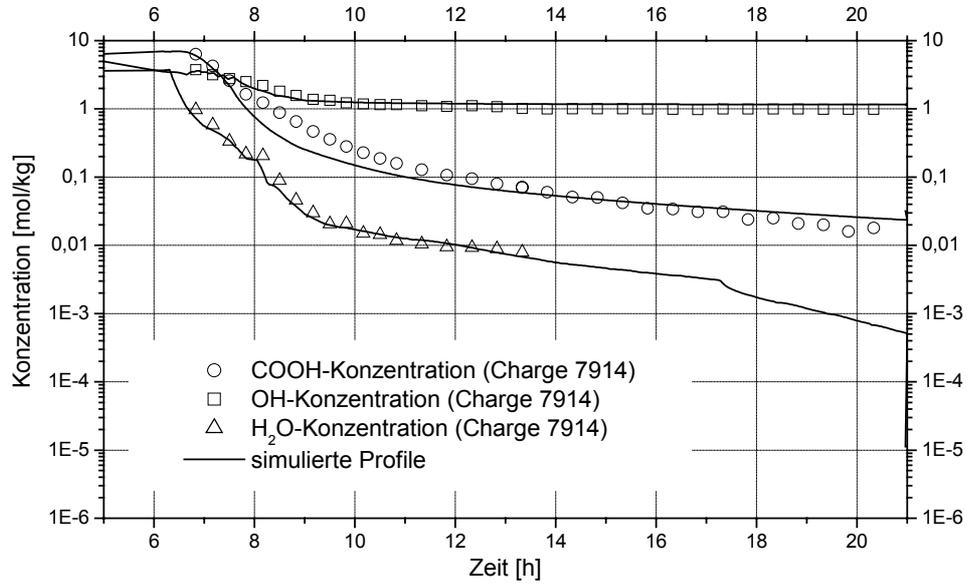


Abbildung 3.29: Simulierte und gemessene Konzentrationen im Reaktor

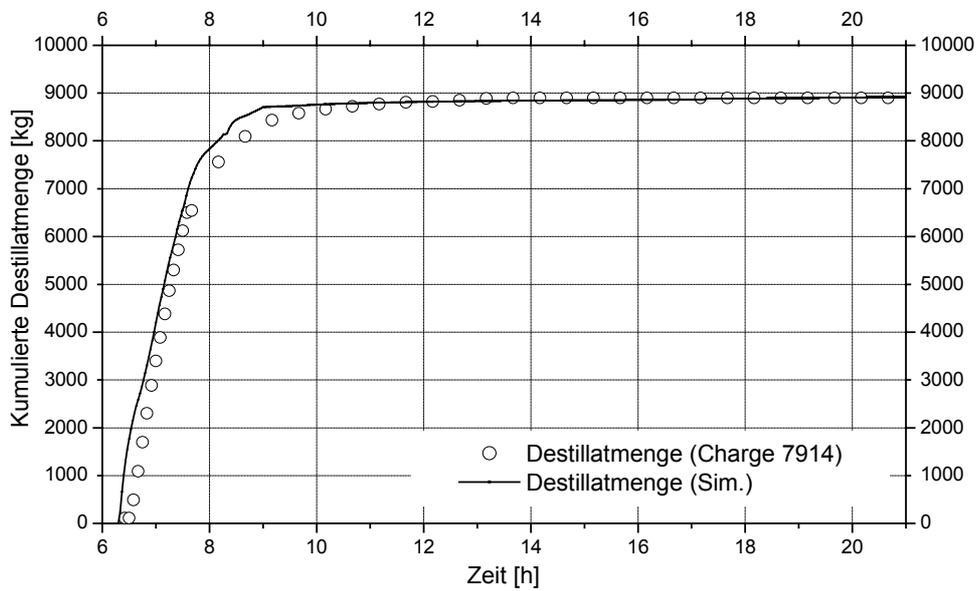


Abbildung 3.30: Simulierte und gemessene Gesamtdestillatmenge

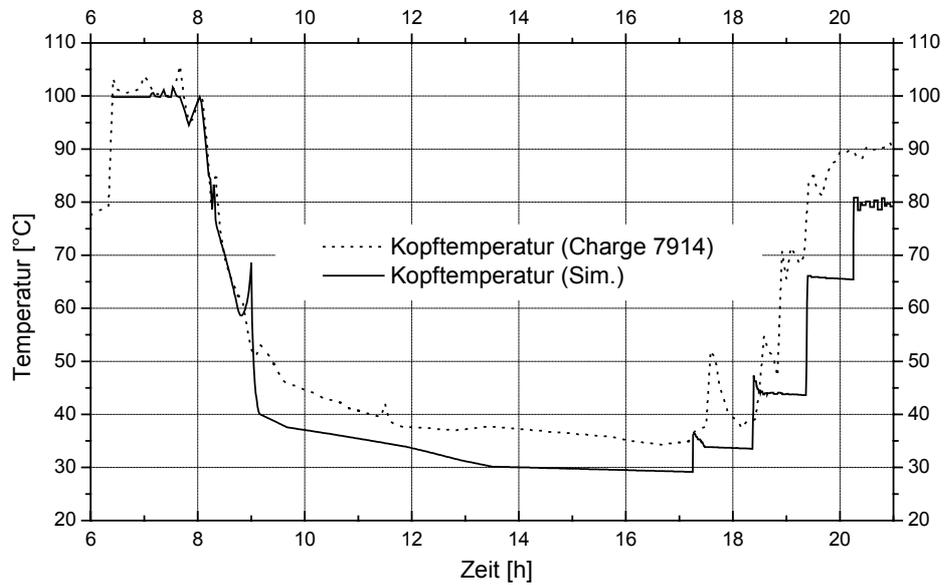


Abbildung 3.31: Simulierte und gemessene Kopftemperatur der Kolonne

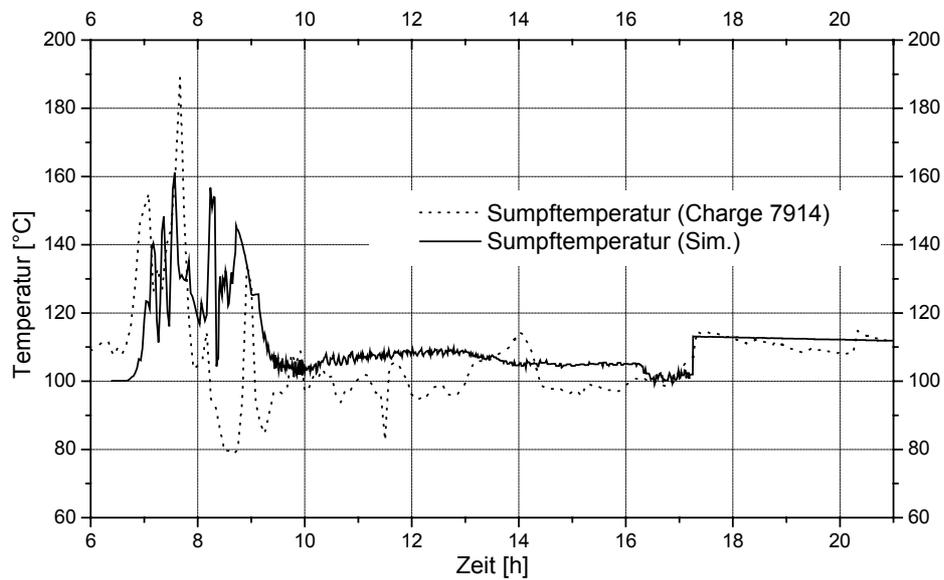


Abbildung 3.32: Simulierte und gemessene Sumpftemperatur der Kolonne

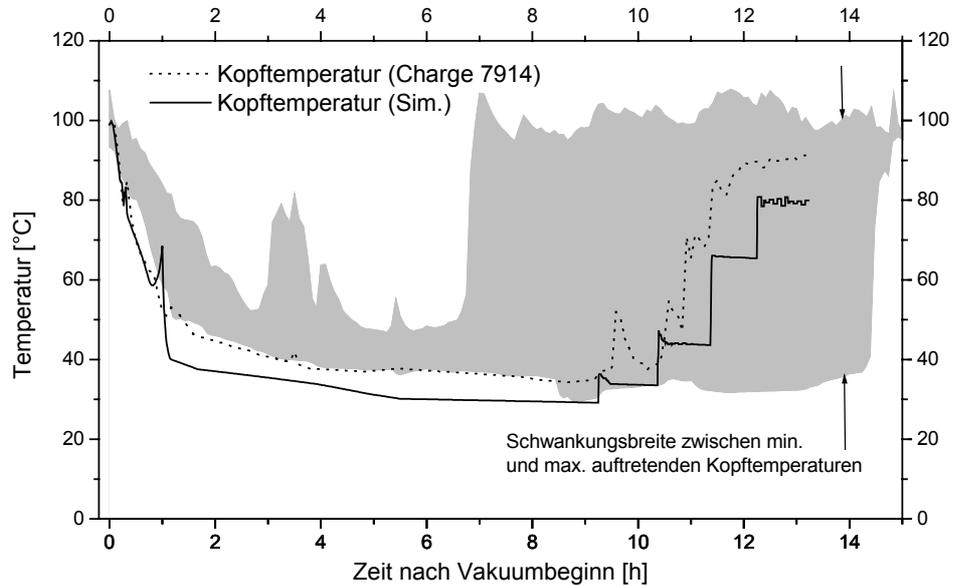


Abbildung 3.33: Schwankungen des Kopftemperaturprofils während der Vakuumphase im Vergleich von 18 Chargen

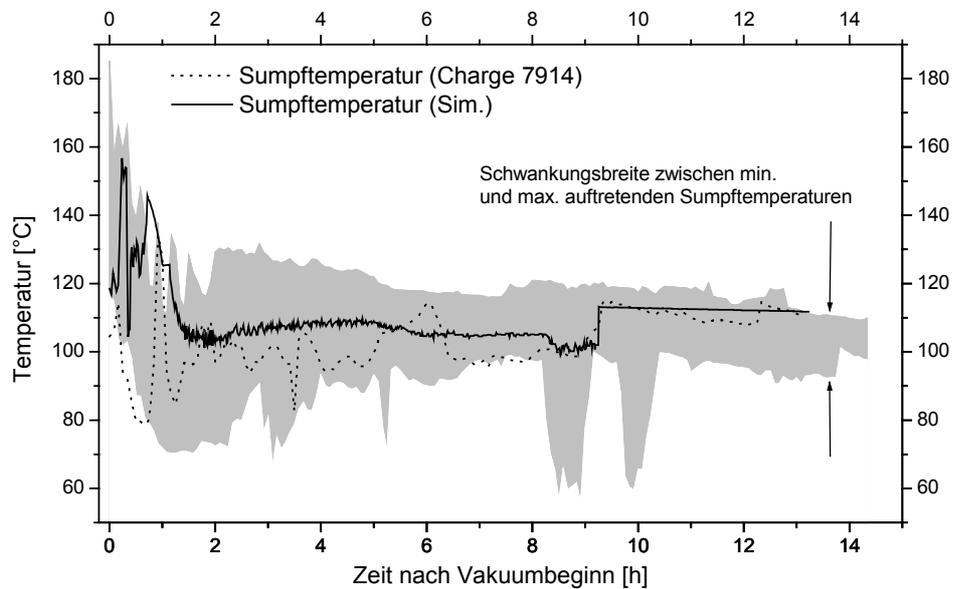


Abbildung 3.34: Schwankungen des Sumpftemperaturprofils während der Vakuumphase im Vergleich von 18 Chargen

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Simulation den Prozess gut abbilden kann. Das gilt insbesondere, wenn man die schlechte Datenlage zur Modellierung der Reaktionskinetik und der Phasengleichgewichte berücksichtigt. Auf Verbesserungsmöglichkeiten durch experimentelle Untersuchungen wurde bereits in den Abschnitten 3.1.4 und 3.3.2 hingewiesen.

Damit steht erstmals ein Modell des industriellen Batch-Polymerisationsprozesses zur Verfügung. Mit Hilfe des Modells können über die empirischen Beobachtungen hinaus systematische Untersuchungen zur Verbesserung der Betriebsweise durchgeführt werden.

Wünschenswert sind weitere Betriebsversuche. Gegenwärtig kann das Modell im Hinblick auf den Wasserkonzentrationsverlauf im Reaktor nur anhand von Daten einer einzigen Charge validiert werden. Eine Bestimmung der Zusammensetzungen des Destillats und des Sumpfproduktes könnte Aufschluss darüber geben, inwieweit die simulierte Trennleistung der Kolonne von der tatsächlichen abweicht. Diese Informationen könnten wiederum zur Verbesserung des Stofftransportmodells genutzt werden.

4 Optimierung der Betriebsführung

Ein Ziel dieser Arbeit besteht in der Ermittlung einer optimalen Führungsstrategie für den betrachteten Batch-Prozess, die eine minimale Chargendauer gewährleistet. Die Optimierung soll unter Verwendung des im vorherigen Kapitel vorgestellten ChemCAD-Prozessmodells erfolgen. Zu diesem Zweck muss ein geeignetes Konzept entwickelt werden, welches eine Verbindung zwischen dem kommerziellen Simulator und einem leistungsfähigen Optimierungsalgorithmus herstellt. Es soll eine entsprechende Plattform geschaffen werden, die benutzerfreundlich ist und für vielfältige Problemstellungen bei der Optimierung verfahrenstechnischer Prozesse eingesetzt werden kann.

In diesem Kapitel werden zunächst der verwendete mathematische Algorithmus, die entwickelte Benutzeroberfläche, die benötigten Schnittstellen und Grundlagen der Implementierung vorgestellt. Die Anwendung des Optimierungskonzeptes wird im Anschluss für zwei Beispielprozesse aus der Literatur und den Batch-Polymerisationsprozess demonstriert. Die Formulierung des Optimierungsproblems wird erläutert und die Optimierungsergebnisse werden ausführlich diskutiert.

4.1 Optimierungsalgorithmus

4.1.1 Motivation

Zur Optimierung wird das Globex-Verfahren nach Jacob (1982) ausgewählt. Dabei handelt es sich um ein gradientenfreies Verfahren mit stochastischen Elementen. Es benötigt keinerlei Informationen über die mathematische Struktur des Modells und seine Ableitungen bzw. Gradienten. Das ermöglicht eine Anbindung an den sequentiell-modularen Simulator ChemCAD. Durch den Einsatz von Zufallsmethoden bei der Suche kann mit hoher Wahrscheinlichkeit ein globales Optimum gefunden werden. Der Algorithmus überzeugt durch sehr gute Konvergenzeigenschaften selbst bei Funktionen mit schwer auffindbaren Extrema. Zum Vergleich wurden ein Simulated Annealing- und ein Genetisches Verfahren (Pham und Karaboga, 2000) sowie das Globex-Verfahren (Jacob, 1982) anhand klassischer Testfunktionen (Schöneburg, 1994) untersucht. Der Globex-Algorithmus zeichnet sich weiterhin durch einen geringen Programmumfang und Speicherplatzbedarf aus. Beschränkungen und Nebenbedingungen können auf einfache Weise berücksichtigt werden. Durch eine implizite Normierung der Optimierungsvariablen im Algorithmus wird zudem gewährleistet, dass auch Probleme gelöst werden können, bei denen Variablen mit sehr unterschiedlicher Größenordnung auftreten.

4.1.2 Grundlagen des Optimierungsalgorithmus nach Jacob (1982)

Der Optimierungsalgorithmus besteht aus zwei Hauptmodulen, die im folgenden vorgestellt werden.

Ermittlung eines lokalen Extremums mit dem Algorithmus „Extrem“

Das Prinzip des Suchalgorithmus zur Ermittlung eines lokalen Extremums ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Ausgehend von einem Startvektor $X^0(NV)$, wobei NV die Anzahl der zu optimierenden Variablen bezeichnet, wird iterativ das nächstgelegene Minimum oder Maximum der gegebenenfalls beschränkten Funktion bestimmt. Die Ableitungen müssen dabei nicht bekannt sein.

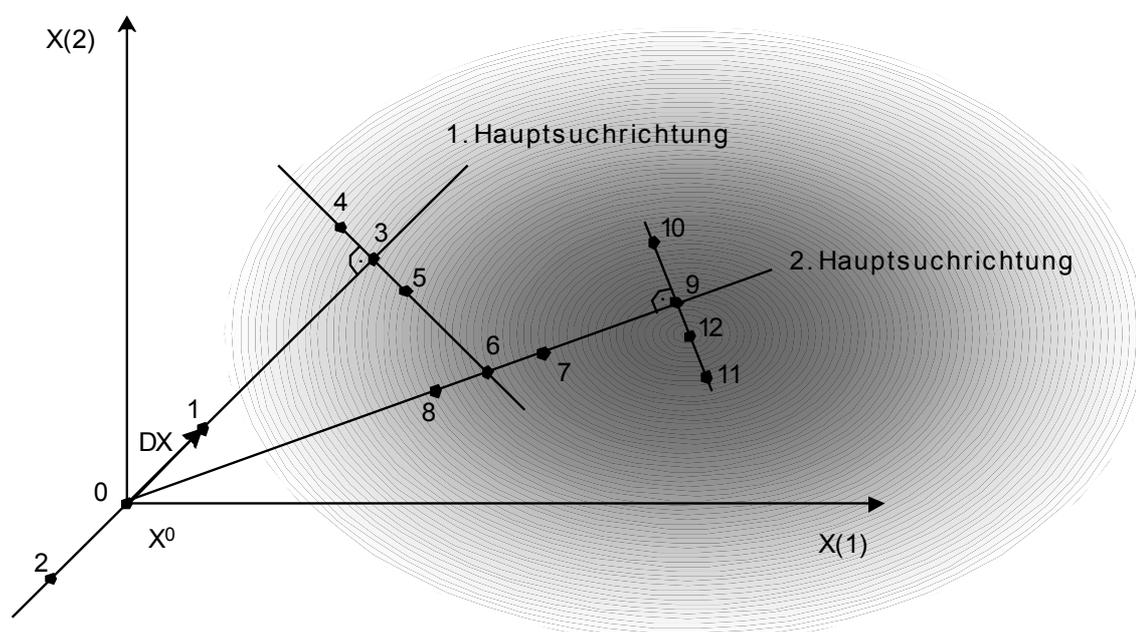


Abbildung 4.1: Prinzip des Algorithmus zum Auffinden eines lokalen Extremums (Jacob, 1982)

Die Suche erfolgt zunächst in der durch die Anfangssuchschritte $DX(NV)$ vorgegebenen Hauptsuchrichtung. Die Zielfunktionswerte an den Punkten X^0 , $X^1 = X^0 + DX$ und $X^2 = X^0 - DX$ werden berechnet. Eine parabolische Extrapolation durch diese 3 Punkte führt zum Punkt X^3 , dem angenähert extremalen Punkt in der betrachteten Richtung (Abbildung 4.2). Liegt der durch die parabolische Extrapolation ermittelte Punkt näher oder weiter als ein bestimmtes Maß vom Ausgangspunkt entfernt, so wird der Suchschritt für die nächste Stufe verkleinert bzw. vergrößert. Mit Hilfe einer Gram-Schmidt-Orthogonalisierungsprozedur (siehe Anhang) wird durch den extrapolierten Punkt X^3 eine Nebensuchrichtung definiert, die senkrecht zur Hauptsuchrichtung verläuft. Entlang der Nebensuchrichtung wird analog zur Suche entlang der Hauptsuchrichtung verfahren und man erhält den Punkt X^6 als annähernd extremalen Punkt (Abbildung 4.1). Bei einem Optimierungsproblem mit NV unabhängigen Parametern werden nacheinander entlang $NV-1$ Nebensuchrichtungen, die jeweils orthogonal zu den vorhergehenden

Richtungen verlaufen, die annähernd extremalen Punkte bestimmt. Die erste Optimierungsstufe ist damit abgeschlossen. Die neue Hauptsuchrichtung wird durch den Start- und den Abschlusspunkt der letzten Optimierungsstufe (hier X^0 und X^6) vorgegeben und die Vorgehensweise wird wiederholt. Als Abbruchkriterium kann die Veränderung des Gütefunktionswertes von Optimierungsstufe zu Optimierungsstufe herangezogen werden.

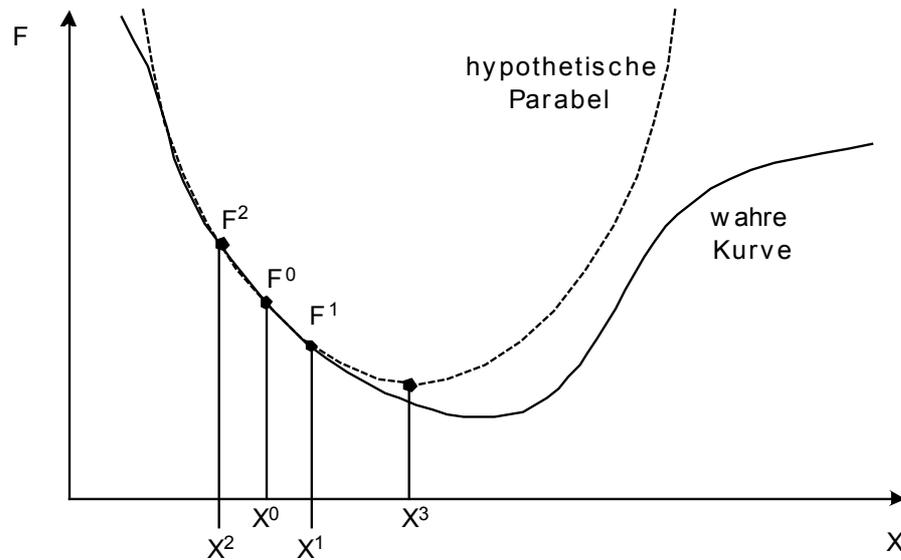


Abbildung 4.2: Parabolische Extrapolation durch 3 Punkte

Ermittlung von globalen Extrema mit dem Algorithmus „Globex“

Das im vorigen Abschnitt beschriebene Verfahren eignet sich nur zur Ermittlung eines lokalen Extremums. Bei dem von Jacob (1982) vorgeschlagenen Verfahren „Globex“ wird in einem ersten Optimierungsabschnitt eine Folge von normalverteilten Zufallszahlen, deren vektorieller Mittelwert dem vorgegebenen Startvektor $X^0(NV)$ entspricht, erzeugt. Die jeweiligen mittleren quadratischen Abweichungen entsprechen den vorgegebenen Anfangsschrittweiten $DX(NV)$. An jedem der erzeugten Punkte wird eine Teiloptimierung mit dem Algorithmus „Extrem“ durchgeführt. Um den bis dahin gefundenen besten Funktionswert herum werden wiederum zufällige Punkte erzeugt, an denen eine Teiloptimierung gestartet wird. Der günstigste aller ermittelten Werte bildet dann den Startwert für die Hauptoptimierung mit dem Algorithmus „Extrem“. Die Wahrscheinlichkeit, dass mit dieser Methode das globale Optimum gefunden wird, steigt mit der Anzahl der produzierten Zufallszahlen.

4.1.3 Berücksichtigung von Beschränkungen und Nebenbedingungen

Es können beliebig viele Nebenbedingungen und Schranken für die Steuer-, Zustands- oder Ausgangsgrößen des zu optimierenden Systems vorgegeben werden. Bei jeder Berechnung der Zielfunktion wird überprüft, ob eine Verletzung der Nebenbedingungen oder Schranken vorliegt. Ist das der Fall, kann auf unterschiedliche Weise verfahren werden. Eine Möglichkeit besteht darin, den Zielfunktionswert mit einem Strafterm zu beaufschlagen. Die Höhe des Strafterms kann dabei in Abhängigkeit davon, wie stark eine Nebenbedingung verletzt wird, variieren. Der Optimierungsalgorithmus kann die Nebenbedingungen und Beschränkungen aber auch direkt beachten. Bei einer festgestellten Verletzung werden neue Werte für die Steuergrößen berechnet, die kein Überschreiten der gegebenen Beschränkungen verursachen. Dazu werden die Such- bzw. Extrapolationsschrittweiten entsprechend verkleinert (Jacob, 1982).

4.1.4 Implementierung

Die Implementierung des Optimierungsverfahrens erfolgt in Visual Basic (VB). Die Wahl fällt auf diese Programmiersprache, da ChemCAD über eine VB-Schnittstelle verfügt und entsprechend an den Optimierungsalgorithmus angebunden werden muss. Alle Unterprogramme und ihre Aufgaben sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Tabelle 4.1: VB-Unterprogramme des Optimierungsalgorithmus

VB-Subroutine	Aufgabe
Aufruf()	Subroutine zur Festlegung der Startwerte, Parameter für die Optimierung und Ausgabe sowie zum Aufruf der Optimierungsroutine Globex(), muss vom Nutzer bereitgestellt werden
Ergebnis()	Subroutine zur Ausgabe der Ergebnisse von Extrem()
Ergebnis2()	Subroutine zur Ausgabe der Ergebnisse von Globex()
Extrem()	Subroutine zur Suche des lokalen Extremums einer ggf. beschränkten Funktion
Fcos()	Subroutine zur Berechnung der Zielfunktion und zur Definition der Nebenbedingungen und Schranken, muss vom Nutzer bereitgestellt werden
Globex()	Subroutine zur Suche des globalen Extremums einer ggf. beschränkten Funktion, Unterprogramme Extrem() und Znorv1() werden benötigt
Znorv1()	Subroutine zur Erzeugung von normalverteilten Zufallszahlen mit einem bestimmten gewünschtem Mittelwert und bestimmter gewünschter quadratischer Abweichung

Vom Benutzer müssen zwei Unterprogramme zur Verfügung gestellt werden. In der Subroutine Aufruf() werden

- die Anzahl der zu optimierenden Variablen,
- die Startwerte für die zu optimierenden Variablen,
- die Optimierungsrichtung (Minimieren oder Maximieren),
- die Anfangsschrittweiten für die Suche,
- die Anzahl der zu erzeugenden Zufallsschätzwerte,
- die Anzahl der maximal auszuführenden Optimierungsstufen,
- die Abbruchkriterien (Veränderung des Gütefunktionswertes bzw. des normierten Steuergrößenvektors von Stufe zu Stufe) sowie
- die Steuerbefehle für die Ausgabe (Zwischenergebnisse oder nur Endergebnis)

festgelegt und die Optimierungsroutine Globex() aufgerufen. Die Berechnung der Zielfunktion sowie alle Nebenbedingungen und Beschränkungen werden in der Subroutine Fcos() definiert.

Ein Vorteil des Algorithmus besteht darin, dass er nur über eine geringe Anzahl von Steuerungsparametern verfügt. Bei anderen Verfahren, z.B. genetischen Algorithmen, sind dagegen mehr Parameter erforderlich. Für den Nutzer ist dann häufig nicht einfach ersichtlich, wie diese auf eine spezielle Problemstellung anzupassen sind. Für den Globex-Algorithmus werden von Jacob (1982) als Richtwerte vorgeschlagen:

- Die Anfangsschrittweiten für die Suche sollten in der Größenordnung von 10% der vorgegebenen Anfangswerte für die Optimierungsvariablen liegen.
- Die Zahl der erzeugten Zufallspunkte sollte mindestens $10 \cdot NV$ betragen, wobei NV die Zahl der Optimierungsvariablen bezeichnet.

4.2 Schnittstelle zwischen Excel und ChemCAD

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Unterprogramme entwickelt, die es ermöglichen, ChemCAD aus einer anderen Visual Basic Anwendung heraus zu steuern und den Datenaustausch zwischen den beiden Programmen zu realisieren. Sie bilden die Basis für die spätere Optimierung mit ChemCAD-Modellen.

4.2.1 Grundlagen

Die Verbindung zwischen ChemCAD und Visual Basic bzw. der Visual Basic Application Excel erfolgt über die COM (Component Object Model)-Schnittstelle von Microsoft. Excel fungiert als COM-Client, ChemCAD als COM-Server. Das bedeutet, dass ChemCAD als Prozess im Hintergrund ausgeführt wird. Die grafische Benutzeroberfläche von ChemCAD wird dabei nicht angezeigt. Die Steuerung der Berechnungen

erfolgt durch die Client-Anwendung. Excel übergibt alle benötigten Daten an ChemCAD und delegiert die entsprechenden Aufgaben an die Server-Anwendung.

Zunächst muss ChemCAD als COM-Objekt aktiviert werden. Die Kommunikation zwischen dem COM-Client Excel und dem COM-Objekt ChemCAD erfolgt dann über eine Schnittstelle, für die das COM-Objekt verschiedene Methoden bereitstellt. Über diese Routinen kann die Client-Anwendung Zugang zu weiteren untergeordneten Schnittstellen von ChemCAD und deren Methoden erlangen. Auf diese Weise kann auf nahezu sämtliche Informationen des Fließbildes zugegriffen werden. Die Daten und Parameter aller Ströme und Unit Operations können ausgelesen und bei Bedarf auch verändert werden. Weiterhin stehen der Client-Anwendung thermodynamische Berechnungsmethoden von ChemCAD wie z.B. verschiedene Flashkalkulationen, Enthalpie- und K-Wert-Berechnungen zur Verfügung.

4.2.2 Entwickelte Benutzeroberfläche und Steuerungsroutinen

Die entwickelte Oberfläche ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Sie ist direkt in ein Excel-Worksheet eingebunden.

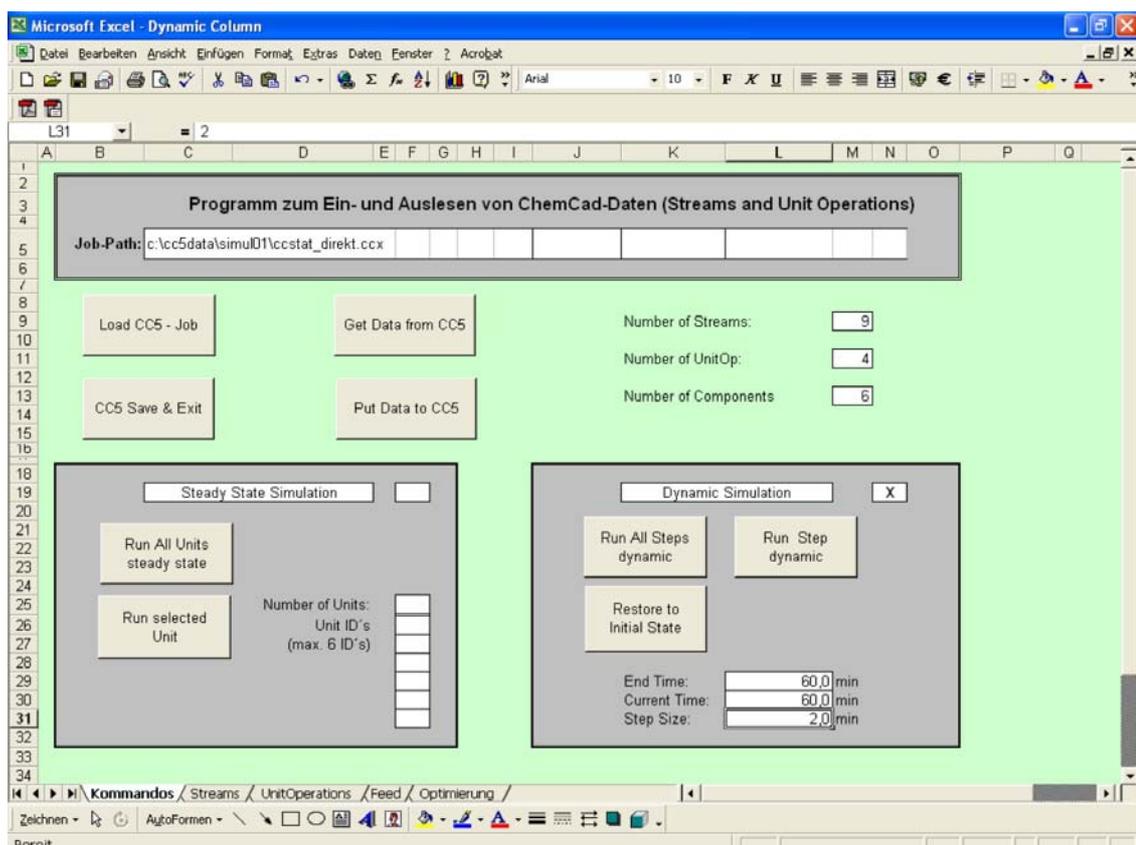


Abbildung 4.3: Benutzeroberfläche zur Steuerung von ChemCAD aus Excel heraus

In der Zeile „Job-Path“ kann der Benutzer angeben, welchen ChemCAD-Job er bearbeiten möchte. Zur Bedienung sind verschiedene Schaltflächen vorgesehen, denen VB-Makros zugeordnet sind. Nach dem Laden des Jobs werden die Anzahl der Ströme, Unit Operations und Komponenten sowie der Simulationsmodus (stationär oder dynamisch) ausgegeben. Die Daten der Ströme und Unit Operations können ausgelesen und auf zwei separaten Worksheets angezeigt werden (siehe Abbildung 4.4). Eine Änderung von Parametern und das Zurückschreiben nach ChemCAD ist ebenfalls möglich. Im stationären Simulationsmodus besteht die Möglichkeit, alle oder aber nur einzelne Unit Operations berechnen zu lassen. Die dynamische Simulation kann wiederum für den gesamten eingestellten Zeitraum oder für einzelne Zeitschritte ausgeführt werden.

Alle verwendeten VB-Routinen und ihre Aufgaben sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Mit Hilfe der entwickelten Routinen kann der Benutzer ChemCAD auf einfache Weise aus einer VB-Anwendung heraus nutzen. Diese Funktionalität ist besonders wichtig für die Optimierung, da die Zielfunktion durch die Simulation mit ChemCAD berechnet wird und der Optimierungsalgorithmus über diese Schnittstellen die benötigten Daten importieren bzw. exportieren muss (siehe Kapitel 4.3.1). Die Oberfläche lässt sich aber auch für Parameterstudien nutzen. Der Benutzer kann auf komfortable Weise Parameter einzelner Ströme oder Unit Operations verändern, ohne sich dazu durch diverse Dialogfenster von ChemCAD arbeiten zu müssen. Wiederholte Simulationen können so schnell und einfach ausgeführt werden. Die Ergebnisse werden übersichtlich präsentiert und können sofort weiterverarbeitet werden.

Tabelle 4.2: VB-Subroutinen zur Steuerung von ChemCAD und zum Datenaustausch zwischen ChemCAD und Excel

VB-Subroutine	Aufgabe
LoadCC5()	ChemCAD als COM-Objekt aktivieren, ChemCAD-Job laden
Get_Data_From_CC5()	Daten für Ströme und Unit Operations von ChemCAD nach Excel importieren
Put_Data_To_CC5()	Daten für Ströme und Unit Operations von Excel nach ChemCAD exportieren
RunAllUnits()	Simulation aller Unit Operations im stationären Modus
Restore()	Rücksetzen einer dynamischen Simulation auf den Initialzustand
RunSelectedUnits()	Simulation einzelner ausgewählter Unit Operations im stationären Modus
RunStep()	Simulation eines einzelnen Zeitschrittes im dynamischen Modus
RunAllSteps()	Simulation aller Zeitschritte einer dynamischen Simulation
UnloadCC5()	Speichert ggf. Daten, beendet ChemCAD

ALL STREAMS							
Number of Streams	9						
Stream ID	1	2	3	4	5	6	
Name	Feed	Steam	Kopf	Seitenstrom	Sumpf	nach Rampe	
Temperature	C	68,00	141,38	81,12	102,09	103,32	68,00
Pressure	bar	1,092	3,752	1,010	1,091	1,138	1,092
Vapor Fraction		0	0,0003125	1	1	0	0
Enthalpy	MJ/h	-1361,79	-614,72	-353,83	-131,70	-1652,95	-1361,79
Molrate	kmol/h	4,86	2,22	1,57	0,55	5,90	4,86
Massrate	kg/h	100,0	40,0	57,43	10,0	107,0	100,0
Number of Components	6						
Methanol	kg/h	1,8427	0,0000	4,5827	0,0098	0,0000	1,8427
Ethanol	kg/h	1,1817	0,0000	2,9535	0,0003	0,0000	1,1817
Acetone	kg/h	14,6223	0,0000	36,6004	0,0000	0,0000	14,6223
Water	kg/h	81,0567	40,0000	13,2143	9,8512	105,9160	81,0567
Formic Acid	kg/h	0,4126	0,0000	0,0000	0,0139	0,3986	0,4126
Propionic Acid	kg/h	0,8840	0,0000	0,0800	0,1248	0,7272	0,8840

Abbildung 4.4: Importierte bzw. zu exportierende Stromdaten eines ChemCAD-Jobs in Excel

4.3 Umsetzung der Optimierung von ChemCAD-Prozessmodellen

In der Weiterentwicklung der im vorherigen Kapitel vorgestellten Schnittstellen und Benutzeroberfläche wird der Optimierungsalgorithmus mit dem Simulator gekoppelt. Ohne diese Verbindung können lediglich Simulationsstudien mit dem ChemCAD-Modell durchgeführt werden. Nun wird erstmals eine Möglichkeit geschaffen, Prozessführungsstrategien mit ChemCAD-Modellen und somit auch für den modellierten industriellen Batch-Polymerisationsprozess mathematisch zu optimieren.

4.3.1 Benutzeroberfläche, Schnittstellen und prinzipieller Ablauf der Optimierung

Das Frontend für die Optimierung von ChemCAD-Prozessmodellen bildet Excel. Die in Kapitel 4.2.2 vorgestellte Benutzeroberfläche wird um ein Worksheet für die Optimierung erweitert (Abbildung 4.5). Auf diesem kann der Anwender die vom Optimierungsalgorithmus benötigten Parameter festlegen. Darüber hinaus können Startwerte und Beschränkungen für die Optimierungsvariablen vorgegeben werden. Auf diese Weise entfällt die Modifikation der in Kapitel 4.1.4 beschriebenen Routine Aufruf() durch den Anwender. Dieser muss nun nur noch die Berechnung der Zielfunktion und gegebenenfalls weitere Nebenbedingungen im Unterprogramm Fcos() implementieren. Die Steue-

rung von ChemCAD erfolgt durch den Optimierungsalgorithmus, der dazu wiederum die in Kapitel 4.2.2 vorgestellten Unterprogramme aufruft. Die Optimierungsergebnisse werden entsprechend den Vorgaben des Benutzers nach jeder Optimierungsstufe oder nur am Ende auf dem Excel-Worksheet ausgegeben. Das Zusammenwirken von Excel-Oberfläche, VB-Makros und ChemCAD wird in Abbildung 4.6 verdeutlicht.

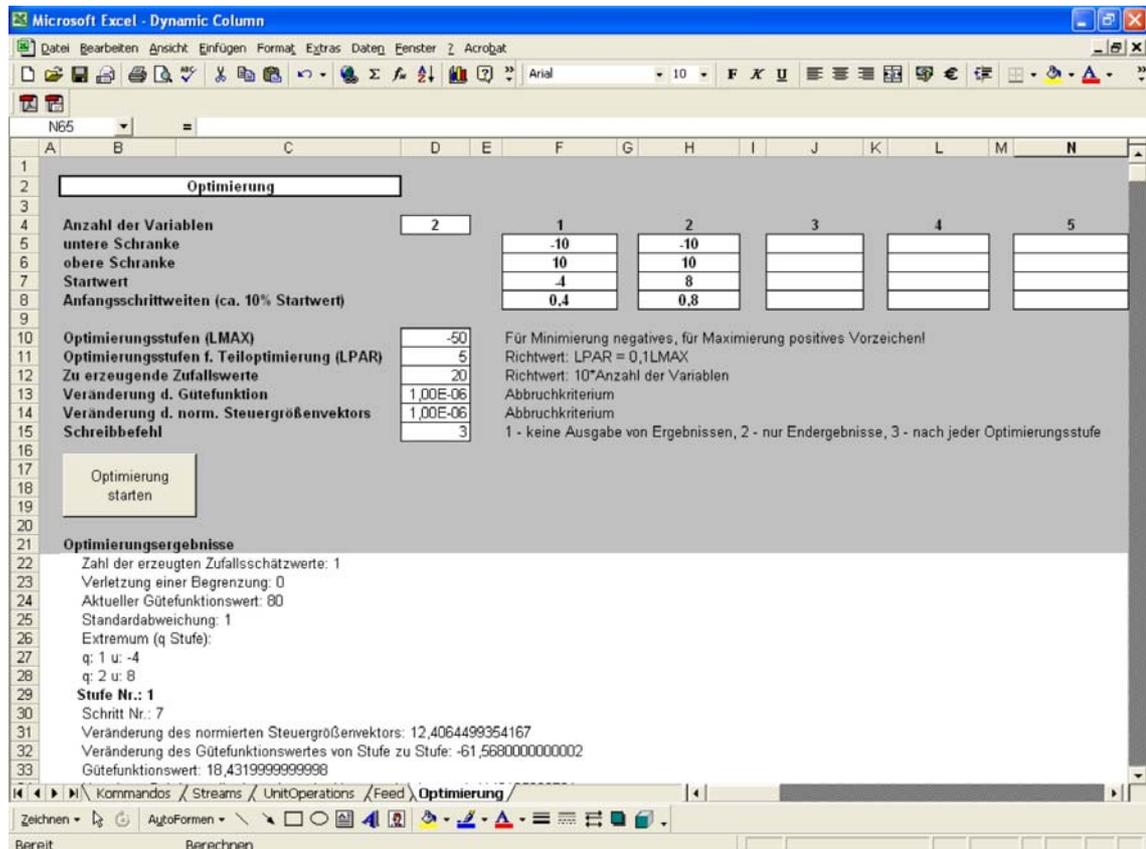


Abbildung 4.5: Benutzeroberfläche zur Optimierung

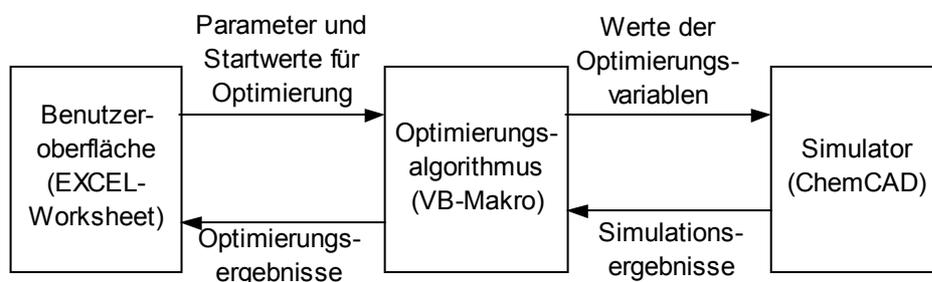


Abbildung 4.6: Kopplung von Excel-Oberfläche, Optimierungsalgorithmus und ChemCAD

Der prinzipielle Ablauf einer Optimierung ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

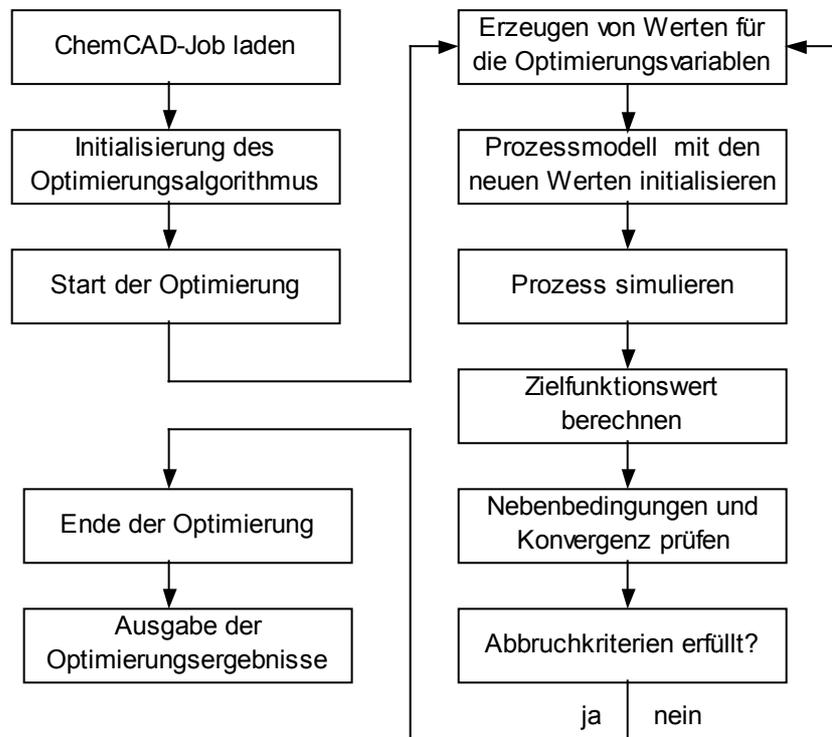


Abbildung 4.7: Ablaufschema des Optimierungskonzepts

Zunächst wird der ChemCAD-Job mit dem Modell des zu optimierenden verfahrenstechnischen Prozesses geladen. Danach erfolgt die Initialisierung und Parametrierung des Optimierungsalgorithmus entsprechend den Benutzereingaben auf dem Excel-Worksheet. Die Optimierung wird gestartet und der Algorithmus erzeugt Werte für die Steuergrößen. Mit diesen wird das ChemCAD-Modell initialisiert. Danach erfolgt die Simulation. Die Simulationsergebnisse werden an den Optimierungsalgorithmus übergeben. Sie fließen in die Berechnung der Zielfunktion ein. Nach jeder Berechnung der Zielfunktion wird geprüft, ob Nebenbedingungen verletzt wurden. Außerdem müssen gegebenenfalls nichtkonvergierte Lösungen berücksichtigt werden. Nach einer Überprüfung, ob bereits eines der Abbruchkriterien erfüllt ist, werden entweder neue Werte für die Optimierungsvariablen erzeugt oder die Optimierung wird beendet. Die Optimierungsergebnisse werden ausgegeben.

4.3.2 Besonderheiten bei der Optimierung von dynamischen Prozessen

Bei der Simulation von dynamischen Prozessen zeichnet ChemCAD zeitabhängige Daten nur für einzelne Ströme und Unit Operations auf, die vorher in dem entsprechenden Dialog festgelegt werden müssen. Anderenfalls müssten insbesondere bei langen Simulationszeiten und umfangreichen Flowsheets riesige Datenmengen erfasst werden. Die dynamischen Daten werden in speziellen Dateien abgelegt. Auf diese Dateien kann jedoch nur direkt aus ChemCAD heraus zugegriffen werden. Das bedeutet, dass einer Client-Anwendung keine zeitabhängigen Simulationsdaten über die COM-Schnittstellen oder entsprechenden Dateizugriff zugänglich sind.

Für die Berechnung der Zielfunktion sind die zeitlichen Profile bestimmter Größen allerdings häufig von Interesse. So müssen beispielsweise bei der Anpassung kinetischer Parameter die Fehler zwischen gemessenen und simulierten Konzentrationsverläufen minimiert werden. Für solche Fälle wird in dieser Arbeit zu einem Hilfsmittel gegriffen. Die dynamische Simulation wird dann schrittweise ausgeführt. So können nach jedem Zeitschritt oder zu bestimmten Zeiten die aktuellen Werte der benötigten Größen exportiert werden. Auf die Dauer der Simulation hat diese Vorgehensweise kaum Einfluss.

4.3.3 Bewertung des Optimierungskonzeptes

Mit dem entwickelten Konzept ist es gelungen, eine Verbindung zwischen dem sequentiell-modularen Simulator ChemCAD und einem leistungsfähigen Optimierungsalgorithmus zu schaffen. Dadurch eröffnen sich neue und breitere Anwendungsmöglichkeiten der dynamischen Prozessoptimierung.

Der Anwender arbeitet mit verbreiteten Programmen und muss sich kein spezielles Wissen zusätzlich aneignen. Zur Erstellung der Prozessmodelle kann er auf ein bekanntes, leistungsstarkes Simulationspaket zurückgreifen. Bereits erstellte ChemCAD-Modelle können ebenfalls optimiert werden, ohne dass es zuvor spezieller Änderungen bedarf. Die Anwendung des Optimierungsalgorithmus gestaltet sich vergleichsweise einfach. Lediglich einige wenige Routinen müssen auf das spezielle Problem angepasst werden. Die mathematische Komplexität des Verfahrens bleibt dem Benutzer verborgen.

Das Optimierungskonzept ist vielfältig einsetzbar, wie die nachfolgenden Beispiele in dieser Arbeit zeigen. Es kann zur Ermittlung von Betriebsführungsstrategien für dynamische Prozesse verwendet werden, aber beispielsweise auch zur Anpassung von Parametern bei der Modellvalidierung.

Probleme bei der Anwendung des Optimierungskonzeptes können sich bei sehr komplexen Modellen oder Optimierungsaufgaben, die eine große Anzahl an Optimierungsschritten erfordern, ergeben. In diesen Fällen können Stabilitätsprobleme bei ChemCAD auftreten. Es empfiehlt sich dann, die Anzahl der Optimierungsschritte zu begrenzen und stattdessen die Optimierung mehrfach hintereinander auszuführen. Als Startwerte

werden jeweils die Ergebnisse der letzten Optimierung verwendet. In Abhängigkeit von dem zu simulierenden Zeithorizont und der eingestellten Simulationsschrittweite kann die Optimierung von dynamischen Prozessen u.U. sehr lange dauern (bis zu mehreren Tagen).

Die Anwendung des Optimierungskonzepts auf verschiedene Prozesse wird in den folgenden Kapiteln demonstriert.

4.4 Optimale Produktwechselstrategie für eine Destillationskolonne

Dieser Prozess ist an ein Beispiel aus der Arbeit von Li et al. (2000) angelehnt. Ein Gemisch aus 33 Mol% Methanol und 67 Mol% Wasser soll in einer Kolonne mit 20 Böden getrennt werden. Der Feed hat eine Temperatur von 75°C und einen Volumenstrom von 25 l/h. Er wird auf dem 13. Boden in die Kolonne eingeleitet. Am Kolonnenkopf herrscht Atmosphärendruck. Für alle Trennböden wird ein konstanter Bodenwirkungsgrad von 0,7 angenommen. Der Holdup im Kondensator, im Verdampfer und auf den einzelnen Trennstufen wird ebenfalls als konstant betrachtet. Als Stellgrößen ergeben sich die Heizleistung des Verdampfers und der Rücklauf. Der Prozess wird in ChemCAD abgebildet. Mit Hilfe dieses Modells soll eine Änderung der Kopfproduktspezifikation von 90 Mol% auf 99,5 Mol% untersucht werden. Die Trennleistung der Kolonne muss demnach erhöht werden. Die Sumpfproduktreinheit beträgt bereits 99,5 Mol% und wird beibehalten.

Die einfachste Strategie besteht darin, die Stellgrößen auf die Werte zu setzen, die dem angestrebten stationären Zustand entsprechen, und zu warten, bis dieser sich eingestellt hat. Häufig werden auch vorhandene PID-Regler genutzt, um einen neuen Arbeitspunkt der Kolonne einzustellen. Bei stark nichtlinearen Prozessen ist die Reglerleistung dann jedoch oft nicht zufriedenstellend, da die Reglerparameter für einen Arbeitspunkt angepasst werden. Bleibende Regelabweichungen können auftreten (Li et al., 2000). Daher soll mit Hilfe der Prozessoptimierung eine Führungsstrategie abgeleitet werden, welche die Zeit bis zur Einstellung des neuen stationären Zustandes minimiert.

Während der Optimierung wird die Abweichung der Produktreinheiten im Kopf x_K und im Sumpf x_S von den neuen Spezifikationen minimiert. Die entsprechende Zielfunktion lautet:

$$\min G \cdot \int_0^t \left\{ \left(x_K(t) - x_K^{\text{soll}} \right)^2 + \left(x_S(t) - x_S^{\text{soll}} \right)^2 \right\} dt \quad (4.1)$$

Der Faktor G dient zur Skalierung. Rücklaufverhältnis und Heizleistung werden so beschränkt, dass der Arbeitsbereich der Kolonne nicht verlassen wird.

In Abbildung 4.8 sind die optimalen Profile der Stellgrößen aufgetragen. Die Umschaltung erfolgt zum Zeitpunkt $t = 0$.

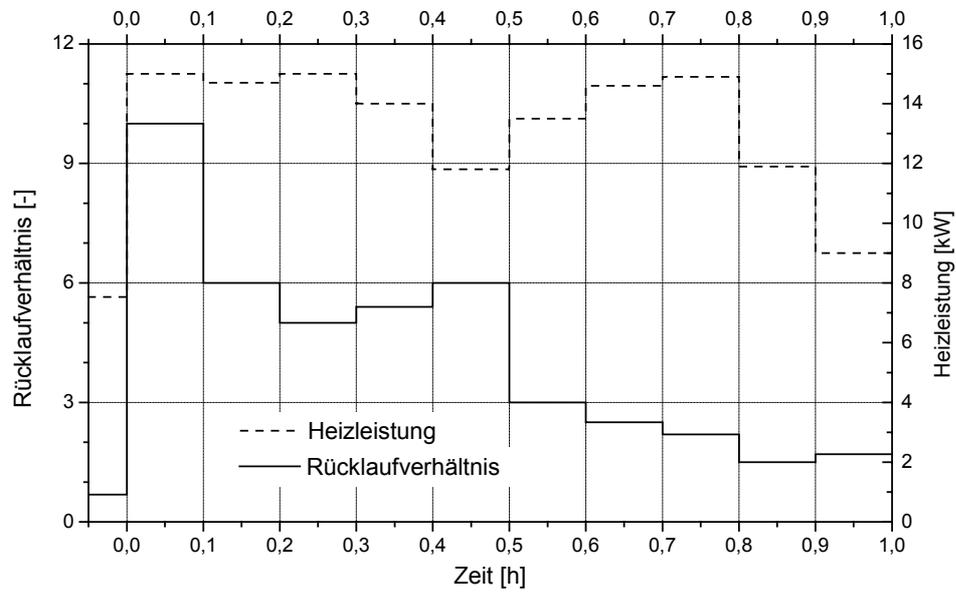


Abbildung 4.8: Optimale Profile der Stellgrößen

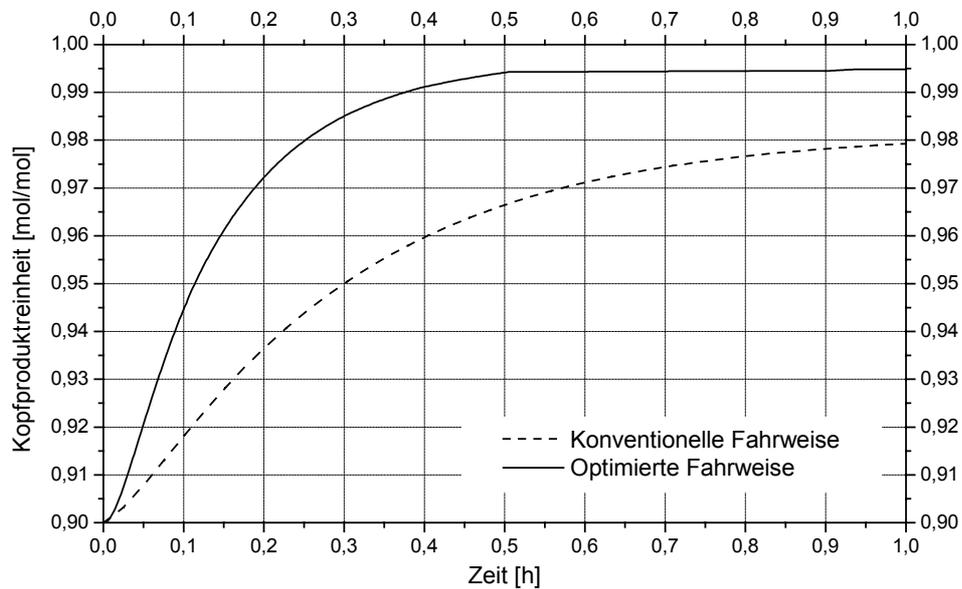
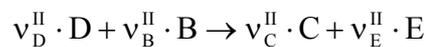
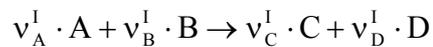


Abbildung 4.9: Konzentrationsprofile bei konventioneller und optimierter Strategie

Vor der Umschaltung zum Zeitpunkt $t = 0$ entsprechen die Stellgrößen den stationären Werten des alten Arbeitspunktes mit Reinheiten von 90 Mol% im Kopf und 99,5 Mol% im Sumpf. Nach der Umschaltung nehmen sowohl das Rücklaufverhältnis als auch die Heizleistung zunächst ihre Maximalwerte an und nähern sich dann den Werten des neuen stationären Punktes. Mit dieser Fahrweise kann die gewünschte Kopfproduktreinheit wesentlich schneller eingestellt werden als mit der konventionellen Strategie, bei der die Stellgrößen sofort auf die neuen stationären Werte gesetzt werden (siehe Abbildung 4.9).

4.5 Optimale Temperaturführung eines Batch-Reaktors

In einem ideal durchmischten Batch-Reaktor, der ebenfalls in ChemCAD modelliert wird, findet eine Folgereaktion statt:



D ist das gewünschte Produkt, E ein unerwünschtes Nebenprodukt. Die Reaktortemperatur kann in einem Bereich zwischen 110°C und 190°C gesteuert werden. Die Anfangskonzentrationen der Edukte A und B sind vorgegeben. Beide Reaktionen sind von erster Ordnung in Bezug auf jedes Edukt und können mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit. Allerdings werden beide Reaktionen verstärkt. Daher ist es ungünstig, über den gesamten Zeitraum der Charge mit einer sehr hohen Temperatur zu arbeiten. Die Temperaturführung des Reaktors ist so zu optimieren, dass die entstandene Menge an Produkt D nach einer bestimmten Chargenzeit t_{Ch} maximal ist. Das Optimierungsproblem kann wie folgt formuliert werden:

$$\max n_D(t_{\text{Ch}}) \tag{4.2}$$

Als Nebenbedingung ist der Temperaturbereich $110^\circ\text{C} \leq T \leq 190^\circ\text{C}$ einzuhalten. Die Optimierungsergebnisse sind in Abbildung 4.10 und Abbildung 4.11 dargestellt. Die Temperatur sinkt im Chargenverlauf von einem hohen Wert zu Beginn langsam ab. Die gebildete Stoffmenge des Produktes D nimmt so stetig zu.

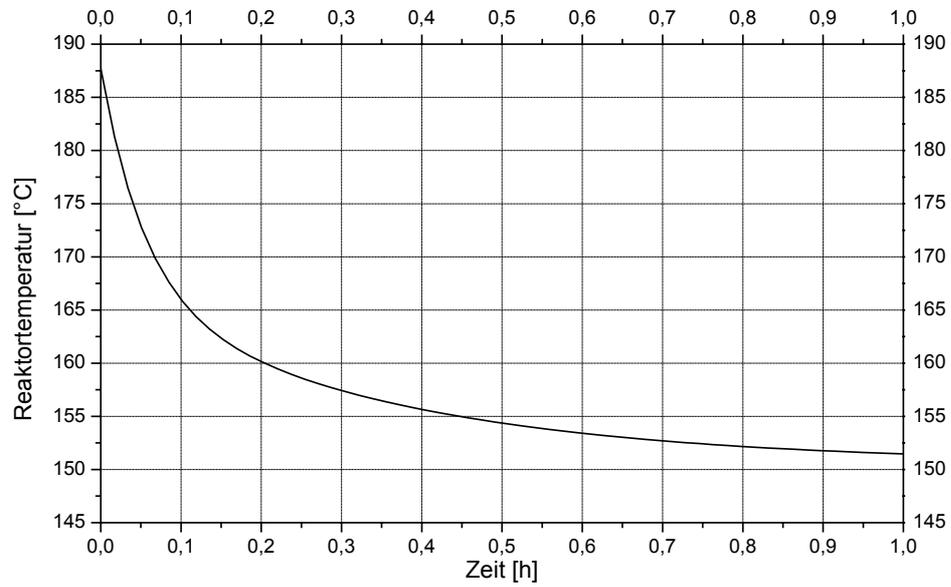


Abbildung 4.10: Optimales Temperaturprofil im Reaktor

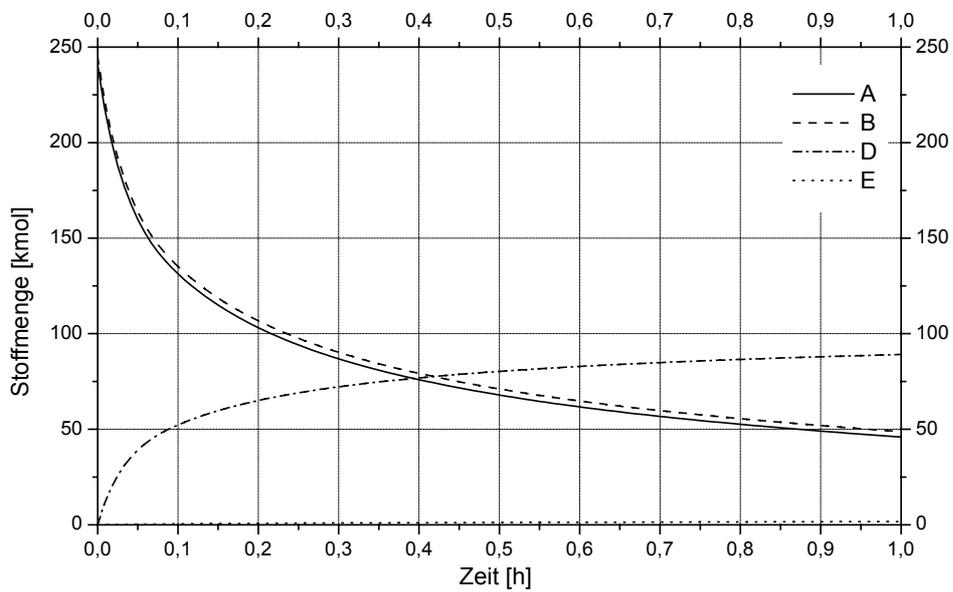


Abbildung 4.11: Stoffmengen der einzelnen Komponenten im Reaktor

4.6 Optimale Betriebsführung des Batch-Polymerisationsprozesses

Bei der Optimierung des in Kapitel 3 modellierten industriellen Batch-Prozesses spielen wirtschaftliche Aspekte die Hauptrolle. Das Ziel besteht in der Minimierung der Chargenzeit t_{Ch} . Auf diese Weise können die Betriebskosten pro Charge gesenkt bzw. mehr Chargen in der gleichen Zeit produziert werden. Die Kapazität der Anlage kann somit gesteigert werden. Die Bedingungen am Ende der Charge bleiben während der Optimierung konstant, d.h., die Produktspezifikationen werden nicht verändert. Die Prozessparameter und zeitlichen Profile der Steuergrößen sollen jedoch so ermittelt werden, dass diese Spezifikationen schnellstmöglich erreicht werden.

Die Optimierung erfolgt mit Hilfe des entwickelten ChemCAD-Modells (Kapitel 3). Das Temperaturprofil des Reaktors, die eingesetzten Stoffmengen der Edukte sowie die einzuhaltenden Produktspezifikationen, die das Ende einer Charge charakterisieren, sind vorgegeben.

Das zeitliche Profil des Rücklaufverhältnisses der Kolonne und der Umschaltzeitpunkt t_p von Normaldruck auf Vakuum bilden die Optimierungsvariablen. Das Optimierungsproblem kann wie folgt formuliert werden:

$$\min t_{Ch}(R_v(t), t_p) \quad (4.3)$$

Die Chargendauer t_{Ch} wird in Abhängigkeit vom Parameter t_p , d.h. dem Umschaltzeitpunkt von Normaldruck auf Vakuum, sowie vom zeitlichen Profil der Steuergröße, nämlich des Rücklaufverhältnisses, minimiert.

Als Ungleichungsnebenbedingungen sind die Produktspezifikationen am Ende der Charge einzuhalten:

$$[\text{COOH}](t_{Ch}) \leq [\text{COOH}]_{\text{spec}} \quad (4.4)$$

$$[\text{OH}](t_{Ch}) \leq [\text{OH}]_{\text{spec}} \quad (4.5)$$

$$[\text{H}_2\text{O}](t_{Ch}) \leq [\text{H}_2\text{O}]_{\text{spec}} \quad (4.6)$$

Die Chargenzeit des Prozesses beträgt zwischen 15 und 25 Stunden. Die Kolonne fängt nicht gleich zu Beginn des Prozesses an zu arbeiten, sondern erst, wenn eine entsprechend große Menge an Wasser entstanden ist und aus dem Reaktor verdampft. Dieser Punkt wird nach ca. 6 Stunden erreicht. Für die Optimierung wird nur der Zeitraum danach bis zum Chargenende betrachtet. Er wird in Zeitintervalle von je 20 bzw. 30 Minuten geteilt. Innerhalb eines jeden Zeitintervalls wird das Rücklaufverhältnis als konstant angenommen. Bei einer Anzahl von NZ Zeitintervallen ergeben sich aus den Werten des stückweise konstanten Rücklaufverhältnisses und dem Umschaltzeitpunkt von Normaldruck auf Vakuum $NZ+1$ Optimierungsvariablen.

Folgende Beschränkungen für die Optimierungsvariablen werden vorgegeben:

$$0,2 \leq R_v(i) \leq 200 \quad \text{für } i = 1, \dots, NZ \quad (4.7)$$

$$480 \text{ min} \leq t_p \leq t_{ch} \quad (4.8)$$

Die untere Begrenzung von t_p entspricht dem gegenwärtigen Umschaltzeitpunkt. Die betrieblichen Erfahrungen zeigen, dass vorher keine Druckabsenkung erfolgen sollte, da anderenfalls noch nicht abreagiertes Glykol zu stark verdampfen würde.

Weiterhin muss sichergestellt werden, dass die Belastungsbereiche der Kolonne nicht verlassen werden. Entsprechend den Angaben des Packungsherstellers (Sulzer Chemtech, 1994, 1997, 1999) wird für den F-Faktor ein maximal zulässiger Wert von $3 \text{ m/s} \sqrt{\text{kg/m}^3}$ festgelegt.

Das Optimierungsproblem wird mit Hilfe des vorgestellten Algorithmus (Kapitel 4.1) und der entwickelten Software (Kapitel 4.2 und 4.3) gelöst. Als Startwerte für die Optimierung werden das Profil des Rücklaufverhältnisses und der Umschaltzeitpunkt auf Vakuum aus dem Betriebsversuch vorgegeben. Die Optimierungsrechnungen werden auf einem PC mit 2,6 GHz Prozessortaktfrequenz, 1GB RAM und dem Betriebssystem Windows XP durchgeführt.

Das optimierte Profil des Rücklaufverhältnisses ist in Abbildung 4.12 aufgetragen. Für die Umschaltung von Normaldruck auf Vakuum wurde ein Zeitpunkt von $t_p = 700$ Minuten ermittelt. Die Umschaltung erfolgt demnach 3,7 Stunden später als bei der bisherigen Betriebsstrategie (Abbildung 3.27).

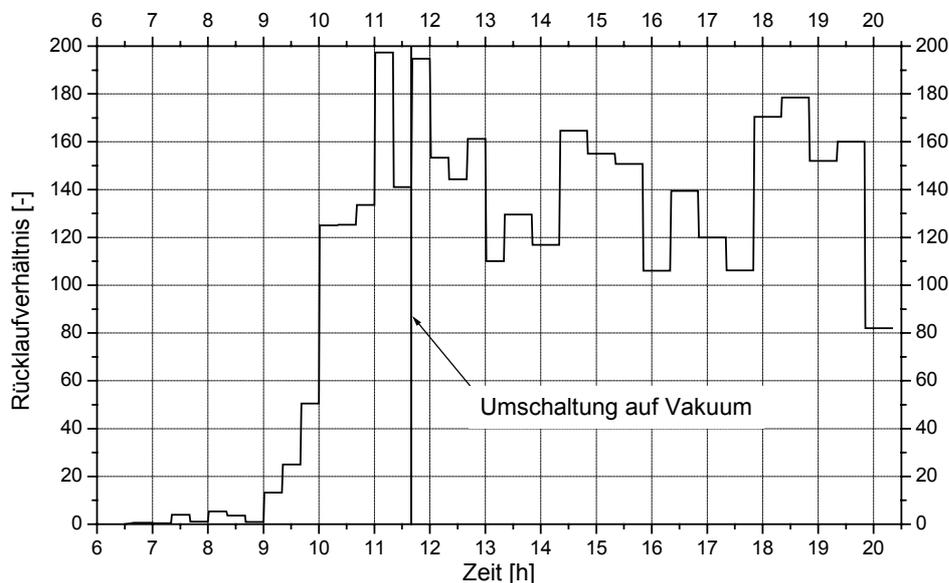


Abbildung 4.12: Optimierte Strategie für den Batch-Polymerisationsprozess

Abbildung 4.13 bis Abbildung 4.16 zeigen die simulierten Konzentrationsverläufe im Reaktor für die bisherige und die optimierte Fahrweise des Prozesses. Im Vergleich zur bisherigen können mit der optimierten Betriebsstrategie die Produktspezifikationen deutlich schneller erreicht werden. Das zeigt sich insbesondere am Verlauf der COOH-Konzentration. Da das Diol im Überschuss eingesetzt wird, werden die Effekte im Verlauf der OH-Konzentration weniger deutlich. Während der verlängerten Normaldruckphase der optimierten Strategie verbleiben sowohl mehr Glykol als auch mehr Wasser im Reaktor. Der positive Effekt der höheren Glykolkonzentration auf die Reaktion scheint jedoch in dieser Phase den hemmenden Effekt des Wassers zu überwiegen. Die Reaktion verläuft schneller. Das restliche Wasser sowie überschüssiges Glykol verdampfen bei der Druckabsenkung und die Produktspezifikationen hinsichtlich Wasseranteil und OH-Konzentration werden erreicht.

Zum Vergleich sind in den Diagrammen auch die Konzentrationsverläufe einer Simulation aufgetragen, bei der lediglich die Vakuumphase wie bei der optimierten Strategie um 3,7 Stunden nach hinten verschoben wurde. Die Regelung erfolgt wie bei der bisherigen Betriebsstrategie, d.h., während der Normaldruckphase wird zunächst eine hohe Destillatreinheit und die Vermeidung von Diolverlusten angestrebt, in der Vakuumphase hat die Wasserentfernung aus dem Reaktor Priorität. Die Unterschiede zur optimierten Strategie sind nur gering. Das bedeutet, dass offenbar die Verschiebung der Vakuumphase den größten Effekt besitzt.

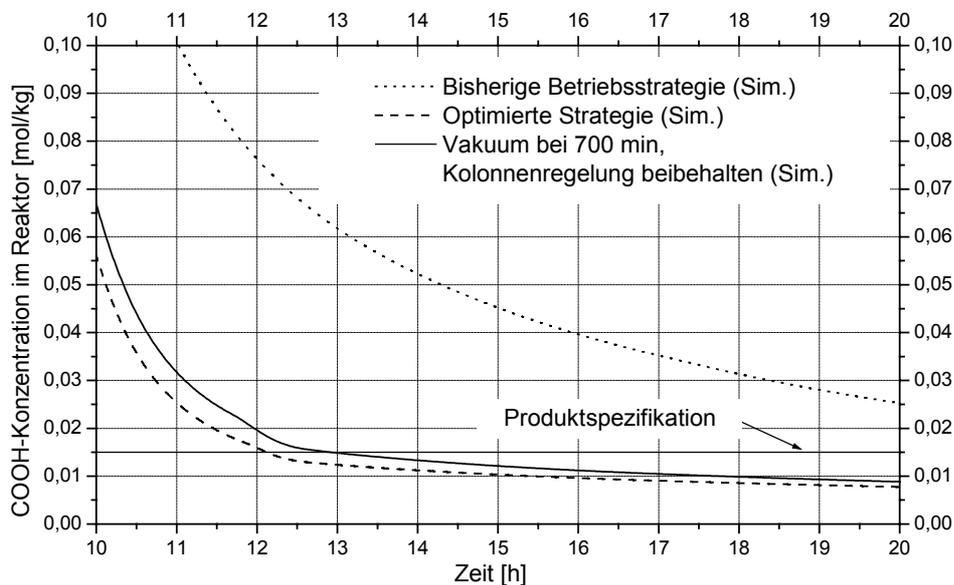


Abbildung 4.13: Verlauf der COOH-Konzentration

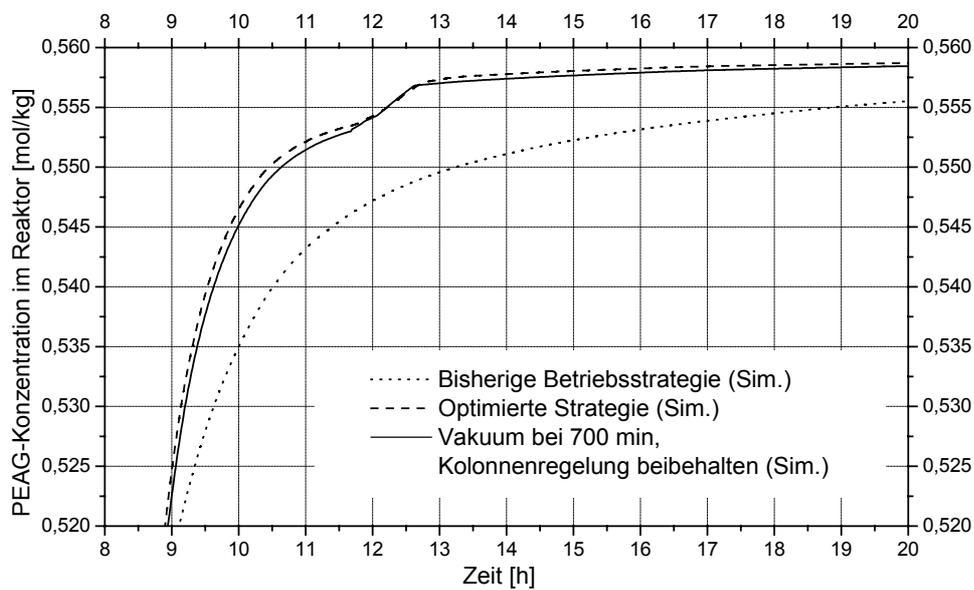


Abbildung 4.14: Verlauf der PEAG-Konzentration

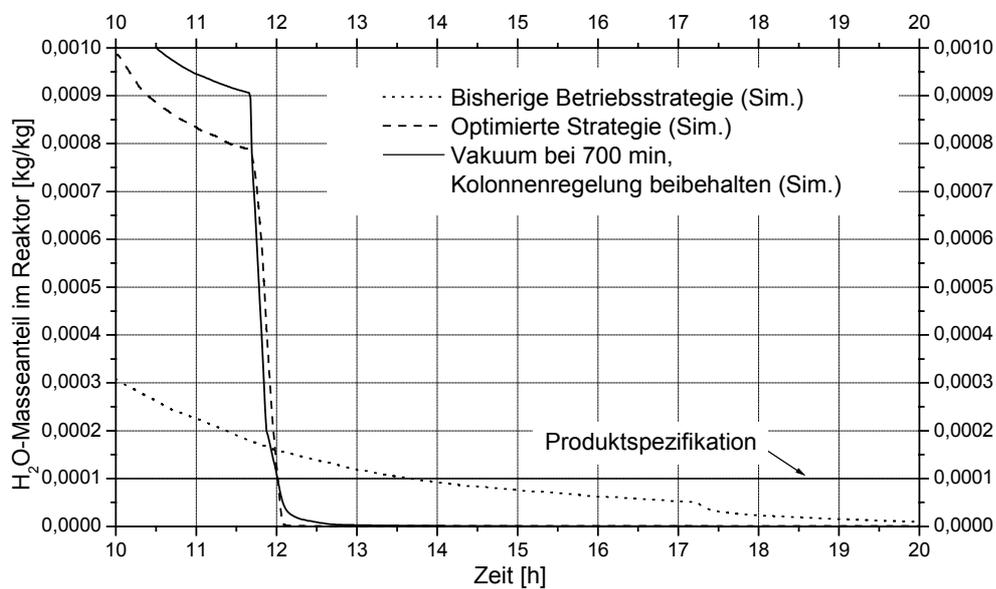


Abbildung 4.15: Verlauf der Wasserkonzentration

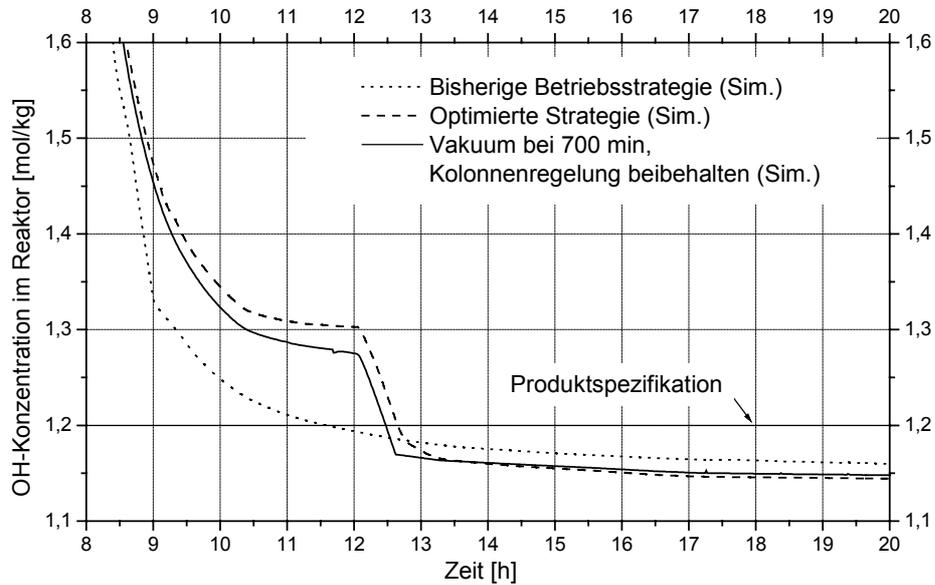


Abbildung 4.16: Verlauf der OH-Konzentration

Das Rücklaufverhältnis der optimierten Strategie steigt während der Normaldruckphase zunächst an (Abbildung 4.12). Die Ursache dafür bildet der zunehmende Glykolanteil im Dampf, der den Reaktor verlässt und als Feed in die Kolonne geleitet wird (Abbildung 4.17). Um zu vermeiden, dass dieses Glykol über Kopf verloren geht und somit der Reaktion nicht mehr zur Verfügung steht, muss eine gleichbleibend hohe Destillatreinheit gewährleistet werden. Das Rücklaufverhältnis wird entsprechend nachgeführt. Bei der gegenwärtigen Regelung der Kolonne wird dasselbe Ziel verfolgt. Aus diesem Grund unterscheidet sich die optimierte Strategie in Bezug auf das Rücklaufverhältnis in der Normaldruckphase nur wenig von der bisherigen Betriebsführung.

Während der Vakuumphase schwankt das Rücklaufverhältnis, jedoch auf einem sehr hohen Niveau (Abbildung 4.12). Es stellt sich die Frage, wie sensitiv der Prozess auf diese Schwankungen reagiert. Bei einem Rücklaufverhältnis von 20 wird bereits 95% der kondensierten Kopfdampfmenge zurückgeführt. Bei einem Rücklaufverhältnis von 100 sind es 99%, bei einem Rücklaufverhältnis von 200 99,5%. Die Trennleistung der Kolonne lässt sich nicht proportional zur Erhöhung des Rücklaufverhältnisses beliebig steigern. Hinzu kommt, dass während der Vakuumphase nur noch äußerst geringe Mengen Wasser aus dem Reaktor verdampfen und der Feed der Kolonne aus nahezu reinem Glykol besteht (Abbildung 4.17). Es findet praktisch keine Trennung mehr statt. Das Glykol wird bei hohen Rücklaufverhältnissen im Kreislauf gefahren. Dieses Verhalten kann auch bei der bisherigen Betriebsstrategie beobachtet werden, bei der im späteren Chargenverlauf kaum noch Destillat abgezogen wird (Abbildung 3.30).

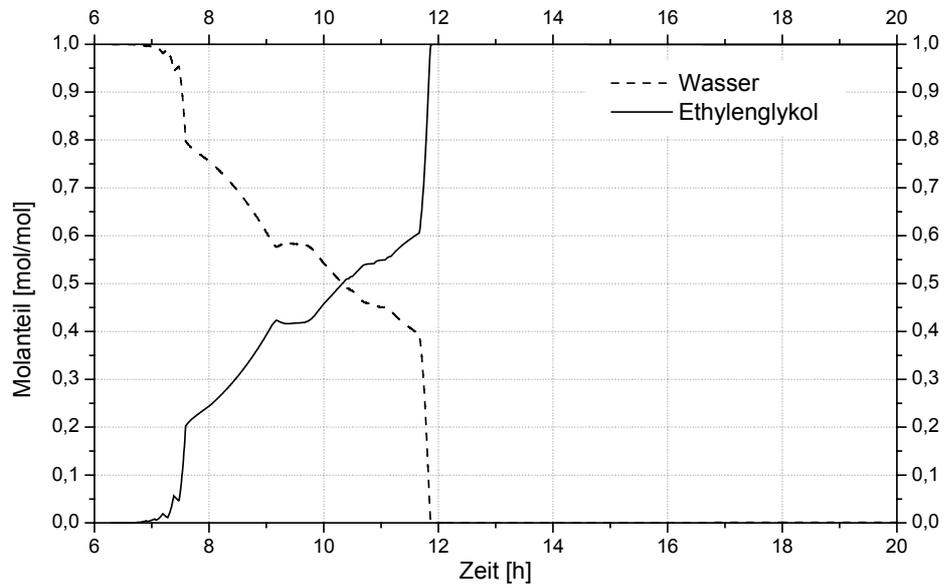


Abbildung 4.17: Zusammensetzung des Dampfes aus dem Reaktor

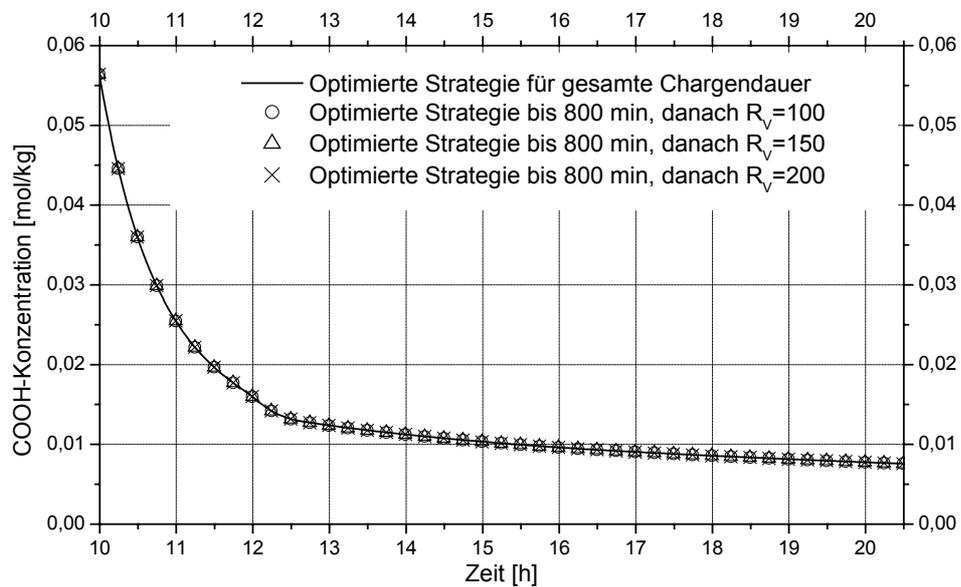


Abbildung 4.18: Vergleich von Betriebsstrategien mit unterschiedlichen Rücklaufverhältnissen in der Vakuumphase

In Abbildung 4.18 sind die simulierten COOH-Konzentrationsverläufe für verschiedene Betriebsstrategien in der Vakuumphase aufgetragen. Bis zum Zeitpunkt $t = 800$ min folgt das Rücklaufverhältnis jeweils dem optimierten Profil (Abbildung 4.12). Danach wurden konstante Rücklaufverhältnisse von 100, 150 bzw. 200 eingestellt. Die Konzentrationsverläufe unterscheiden sich nicht im Vergleich zu der Betriebsstrategie mit dem optimierten Rücklaufprofil für die gesamte Chargendauer.

Die bisherigen Ausführungen zeigen, dass das optimierte Rücklaufprofil vor allem in der Normaldruckphase von Bedeutung ist. Die Schwankungen des Rücklaufverhältnisses in der Vakuumphase haben kaum Einfluss. Dieses Schwingen, das in geringerer Ausprägung auch in der Normaldruckphase zu beobachten ist, wird durch den Optimierungsalgorithmus verursacht. Im Mittel ist das Rücklaufverhältnis während der Normaldruckphase ansteigend und während der Vakuumphase konstant.

Eine Verlängerung der Normaldruckphase erscheint sinnvoll. Da bei verlängerter Normaldruckphase die Unterschiede zwischen einer Prozessführung mit optimiertem Rücklaufverhältnis und mit der bisherigen Kolonnenregelung gering sind, wird empfohlen, die aktuelle Kolonnenregelung beizubehalten und nur die Druckabsenkung später einzuleiten. Diese Strategie ist in der Praxis leicht umzusetzen und erfordert keine aufwendigen Maßnahmen wie die Implementierung einer neuen Regelung.

Da in der Realität aus technischen Gründen beispielsweise die Dauer der Dosierung oder des Aufheizens schwanken kann, ist es ungünstig, ein zeitliches Kriterium für die Umschaltung von Normaldruck auf Vakuum festzulegen. Günstiger wäre es, die abgezogene Destillatmenge zu betrachten. Bei der bisherigen Strategie erfolgt die Umschaltung, wenn ca. 72,5% des entstehenden Wassers aus dem Reaktor entfernt wurden. Bei der optimierten Strategie werden ca. 95% des entstehenden Wassers während der Normaldruckphase entfernt.

Bei der Bewertung der Optimierungsergebnisse ist die Genauigkeit des verwendeten Modells zu berücksichtigen. In Abschnitt 3.7 wurde darauf verwiesen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit gegen Ende unterschätzt wird. Das bedeutet, dass in der Realität die Konzentrationsverläufe im Reaktor im Bereich hoher Umsätze weniger flach verlaufen. Die zeitlichen Unterschiede beim Erreichen der Produktspezifikationen würden somit weniger stark voneinander abweichen und die Verkürzung der Chargendauer geringer ausfallen als in der Simulation, bei der diese ca. 10 Stunden beträgt (Abbildung 4.13).

Eine Überprüfung der Optimierungsergebnisse kann nur durch Versuche erfolgen. Bei diesen müsste untersucht werden, bis zu welchem Punkt sich eine Verlängerung der Normaldruckphase tatsächlich positiv auswirkt. Zwei Technikumsversuche wurden bereits durchgeführt. Ein Versuch sollte die bisherige Betriebsstrategie abbilden. Bei dem zweiten Versuch erfolgte die Druckabsenkung erst nach Entfernung von 95% des entstehenden Wassers. Dabei konnte keine Zeitersparnis festgestellt werden. Das kann zum einen daran liegen, dass die Normaldruckphase schon zu stark verlängert wurde und die negativen Effekte der höheren Wasserkonzentration wieder überwiegen. Zum

anderen stellt sich die Frage, inwieweit die durchgeführten Technikumsversuche auf den betrachteten großtechnischen Prozess übertragbar sind. Im Technikum dauert die Reaktion lediglich 8 Stunden und auch die Regelung erfolgt etwas anders. Für eine abschließende Beurteilung wären daher weitere Versuche erforderlich.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass mit Hilfe des ChemCAD-Modells sowie des vorgeschlagenen Optimierungskonzepts Aussagen zur Verbesserung der Betriebsführung des Batch-Polymerisationsprozesses getroffen werden können. Diese konnten vorher so nicht abgeleitet werden, da die komplexen Wechselwirkungen aller Einflussparameter auf den dynamischen Prozess mit rein empirischen Beobachtungen nicht erfasst werden können.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein neues Konzept zur Optimierung komplexer dynamischer Prozesse entwickelt. Dazu wurde über eine VB-Schnittstelle die Anbindung eines stochastischen Optimierungsverfahrens an den Fließbild-Simulator ChemCAD realisiert. Der verwendete Optimierungsalgorithmus benötigt keine Informationen über den Aufbau und die mathematische Struktur des Prozessmodells. Daher ist er besonders für die Kopplung mit sequentiell-modularen Simulatoren geeignet. Vorhandene Prozessmodelle können ohne Änderungen einer Optimierung unterzogen werden. Bei der Erstellung neuer Modelle für die Optimierung kann weiterhin die Komfortabilität und das gesamte Know-how des Simulators genutzt werden.

Das entwickelte Optimierungskonzept wurde zunächst anhand zweier Beispielprozesse aus der Literatur erfolgreich getestet. Für eine Kolonne, in der ein Methanol-Wassergemisch getrennt wird, wurden die optimalen Profile des Rücklaufverhältnisses und der Heizleistung bei einem Wechsel der Produktspezifikationen ermittelt. Für einen Batch-Reaktor, in dem eine Folgereaktion stattfindet, konnte gezeigt werden, dass bei optimaler Temperaturführung die Bildung des unerwünschten Folgeproduktes minimiert werden kann.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit bestand darin, die Betriebsführung eines Batch-Prozesses zur Herstellung von Polyesterolen bei der BASF Schwarzheide GmbH zu optimieren. Zu diesem Zweck musste zunächst ein Modell des Prozesses entwickelt werden. Umfangreiche Literaturstudien zur Beschreibung von Polykondensationsreaktionen wurden durchgeführt. Die verbreiteten Kinetikmodelle arbeiten ausschließlich mit funktionellen Gruppen und können nicht ohne Weiteres in ChemCAD implementiert werden. Die Abbildung von Molmassenverteilungen erfordert ebenfalls großen Programmieraufwand und führt zu sehr komplexen Modellen mit langen Simulationszeiten. Daher wurde ein eigener Ansatz zur Beschreibung der Polykondensation entwickelt, der vereinfachend auf einer zweistufigen Reaktion beruht. Die kinetischen Parameter wurden aus Literatur- und Betriebsdaten bestimmt. Obwohl diese und auch die thermodynamischen Parameter mit stärkeren Unsicherheiten behaftet sind, kann das Modell den Prozess zufriedenstellend abbilden. Zur Verbesserung der Modellgenauigkeit sind jedoch neue experimentelle Untersuchungen wünschenswert.

Das Ziel der Optimierung bildet die Minimierung der Chargendauer des Prozesses. Als Steuergrößen dienen das zeitliche Profil des Rücklaufverhältnisses sowie der Umschaltzeitpunkt von Normaldruck auf Vakuum. Die Ergebnisse zeigen, dass in einer Verlängerung der Normaldruckphase das größte Optimierungspotential liegt. Das optimierte Rücklaufprofil weist dagegen nur wenig Unterschied zur gegenwärtigen Regelstrategie auf. Weiterhin wird deutlich, dass in der Vakuumphase kaum Optimierungspotential bei der Kolonnensteuerung besteht, da in dieser Phase praktisch keine Trennung von Diol

und Wasser mehr stattfindet. In der Simulation verringert sich die Chargendauer durch die optimierte Betriebsstrategie um ca. 10 Stunden. Aufgrund der Unsicherheiten bei der Bestimmung der Kinetik muss aber davon ausgegangen werden, dass die Reaktion gegen Ende etwas weniger langsam verläuft und somit das zeitliche Einsparpotential in der Praxis geringer ausfällt. Zur Verifizierung sind Versuche nötig.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Verbindung eines verbreiteten kommerziellen Simulationswerkzeuges wie des Fließbild-Simulators ChemCAD mit einem stochastischen Optimierungsalgorithmus für die Prozessoptimierung gut geeignet ist. Auf diese Weise können auch für komplexe dynamische Prozesse mit vertretbarem Aufwand detaillierte rigorose Modelle erstellt und einer Optimierung unterzogen werden. Die vorliegende Arbeit leistet damit einen Beitrag, um die Lücke zwischen den Möglichkeiten moderner Optimierungsmethoden und deren Anwendung in der industriellen Praxis zu verringern. Die Beispiele belegen, dass das entwickelte Optimierungskonzept vielfältig eingesetzt werden kann, um die Betriebweise unterschiedlicher dynamischer Prozesse im Hinblick auf vielfältige Zielstellungen zu optimieren.

Das Ziel dieser Arbeit (Kapitel 2.2.3), nämlich

- die Erweiterung der Optimierungsmöglichkeiten mit ChemCAD, insbesondere die universelle Optimierung der Prozessführung mit beliebigen ChemCAD-Modellen

wurde somit erreicht.

Gegenwärtig nimmt die Optimierung des betrachteten Batch-Polymerisationsprozesses sowie vergleichbar komplexer und langer Prozesse noch sehr viel Zeit in Anspruch. Es ist aber zu erwarten, dass mit der stetigen Verbesserung der Rechentechnik und der Simulationssoftware Optimierungsaufgaben zukünftig stabiler und in kürzerer Zeit gelöst werden können. Weitere Modifikationen des Optimierungsalgorithmus sind ebenfalls denkbar, da erwartet werden kann, dass die aktuellen Forschungsarbeiten auch auf diesem Gebiet Weiterentwicklungen hervorbringen werden.

Die Anwendung auf andere Prozesse und Fragestellungen könnte zusätzliche Erkenntnisse über die Leistungsfähigkeit und die Verbesserungsmöglichkeiten der vorgestellten Optimierungsmethodik liefern. Denkbar wäre beispielsweise, bei der Optimierung von zeitlichen Steuergrößenprofilen eines dynamischen Prozesses die Länge der Diskretisierungsintervalle in das Optimierungsproblem einzubeziehen.

6 Anhang

6.1 Kinetische Daten für die unkatalysierte Reaktion von Adipinsäure und Ethylenglykol aus der Literatur

Beigzadeh et al. (1995)										
T	160 °C		170 °C		180 °C		180 °C		180 °C	
[COOH] ₀	8,2261 mol/kg		8,2196 mol/kg		9,3618 mol/kg		8,2356 mol/kg		7,916 mol/kg	
r ₀	1,5496		1,5523		1,0741		1,5430		1,7008	
	t [min]	U [-]	t [min]	U [-]						
	0,0	0,0000	0,0	0,0000	0,0	0,0000	0,0	0,0000	0,0	0,0000
	19,9	0,2609	21,1	0,3373	20,9	0,3944	20,7	0,4285	20,2	0,4607
	40,5	0,4215	40,2	0,4942	40,8	0,5402	41,0	0,5899	40,5	0,6176
	60,2	0,5130	59,9	0,5857	60,2	0,6124	59,9	0,6777	60,6	0,7146
	79,7	0,5630	80,1	0,6496	79,7	0,6735	80,5	0,7453	79,7	0,7536
	99,5	0,6223	98,9	0,6868	99,3	0,6987	100,1	0,7862	99,3	0,7963
	129,3	0,6569	129,4	0,7352	129,4	0,7361	129,9	0,8208	129,4	0,8346
	160,2	0,7118	160,4	0,7689	159,9	0,7753	158,5	0,8453	160,0	0,8545
	189,7	0,7298	190,2	0,7989	189,8	0,7869	190,7	0,8643	190,2	0,8854
	220,3	0,7488	220,0	0,8197	220,4	0,8114	220,9	0,8796	220,9	0,8961
	280,7	0,7849	280,5	0,8475	280,2	0,8291	280,3	0,9000	281,0	0,9166
	340,1	0,8109	339,9	0,8606	340,7	0,8532	340,5	0,9112	340,4	0,9260
	430,6	0,8208	430,4	0,8788	430,8	0,8724	430,6	0,9230	430,9	0,9341
	520,3	0,8381	520,1	0,8823	520,9	0,8796	520,4	0,9256	520,3	0,9375
	600,2	0,8414	600,4	0,8847	601,6	0,8866	601,4	0,9289	600,6	0,9399

Chen und Hsiao (1981), Chen und Wu (1982)										
T	140 °C		160 °C		160 °C		166 °C		180 °C	
[COOH] ₀	6,6410 mol/kg		9,5920 mol/kg		6,1745 mol/kg		9,5920 mol/kg		8,1660 mol/kg	
r ₀	2,4973		1,0005		2,8128		1,0049		1,5914	
	t [min]	U [-]								
	0,0	0,0000	0,0	0,0000	0,0	0,0000	0,0	0,0000	0,0	0,0000
	30,9	0,2825	32,0	0,3804	30,0	0,4350	32,7	0,4126	23,8	0,6677
	65,6	0,3940	61,9	0,5221	57,6	0,5803	62,1	0,5711	55,8	0,7635
	121,7	0,5325	120,8	0,6457	116,0	0,7147	118,3	0,6769	125,8	0,8569
	184,5	0,6209	187,2	0,7143	177,0	0,7873	196,1	0,7361	179,0	0,8893

Kuo und Chen (1989)						
T	160 °C		180 °C		180 °C	
[COOH] ₀	6,1745 mol/kg		9,4109 mol/kg		7,3334 mol/kg	
r ₀	2,8696		1,0729		2,0394	
	t [min]	U [-]	t [min]	U [-]	t [min]	U [-]
	0,0	0,0000	0,0	0,0000	0,0	0,0000
	30,3	0,5367	30,5	0,3034	30,0	0,6232
	61,0	0,6369	60,9	0,4932	60,7	0,7369
	122,1	0,7666	121,5	0,6531	121,4	0,8483
	183,1	0,7701	183,5	0,7868	182,4	0,8772
	244,1	0,8133	243,1	0,8331	243,4	0,9046
	301,9	0,8493	302,4	0,8517	302,6	0,9223
	362,0	0,8702	422,6	0,8761	361,8	0,9385
	422,6	0,8872	485,9	0,8892	422,0	0,9451
	485,0	0,9003	546,5	0,9047	485,2	0,9543
	546,0	0,9070	607,9	0,9090	546,7	0,9578
	607,9	0,9193			608,2	0,9685

6.2 Physikalische und thermodynamische Eigenschaften von DEA und PEAG

Eigenschaft		DEA	PEAG
Molekulargewicht	[g/mol]	362,36	1783,77
Siedetemperatur	[K]	677,56	966,23
Kritische Temperatur	[K]	785,25	994,46
Kritischer Druck	[kPa]	1436,53	238,94
Kritisches Volumen	[cm ³ /mol]	1,05·10 ³	5,14·10 ³
Molare Standard-Bildungsenthalpie	[J/mol]	-1,32·10 ⁶	-5,81·10 ⁶
Molare freie Gibb'sche Standard-Bildungsenthalpie	[J/mol]	-1,83·10 ⁶	-8,41·10 ⁶
Molare Verdampfungswärme	[J/mol]	47652,67	26482,32
Azentrischer Faktor	[-]	2,3271	4,9473
Löslichkeitsparameter	[(J/m ³) ^{0,5}]	13684,71	3053,95

Der azentrische Faktor wurde nach der Methode von Lee-Kessler (Chemstations, 2003d) bestimmt. Alle anderen Eigenschaften wurden nach Constantinou und Gani (1994) vorausberechnet (Frommelt, 2004).

6.3 Stoffwerte prozessrelevanter Spezies

Quelle: BatchCAD Stoffdatenbank und –berechnungsmethoden (Aspen Technology, Inc.), BASF Schwarzheide GmbH

Spezies	Summenformel	Molare Masse [g/mol]	Schmelzpunkt [°C]	Dyn. Viskosität [mPa·s]		Dichte [kg/m³]	
				bei 120°C	bei 250°C	bei 120°C	bei 250°C
Adipinsäure	C ₆ H ₁₀ O ₄	146,14	153	4,5	1,2	1090	1000
Ethylenglykol	C ₂ H ₆ O ₂	62,07	-11,5	1,4	0,5	1030	920
Wasser	H ₂ O	18,02	0	0,23	0,11	966	931
Polyester (Endprodukt)	Verteilungsfunktion		28..55	142	31	1160	1060

6.4 Daten ausgewählter Packungstypen

Quellen: Chemstations (2003e), Kister (1992), Sattler (1995), Sulzer Chemtech (1994, 1997, 1999)

6.4.1 Allgemeine Daten

Typ	Material	Beschreibung	a [m ² /m ³]	ε [-]
MELLAPAK 250.X/250.Y	Gelochtes Blech, Oberfläche geriffelt	Wellblechartig geformt, angrenzende Schichten um 90° versetzt	250	0,998
OPTIFLOW OF.C 36	Gelochtes Blech, Oberfläche geriffelt	Rautenförmige Teilflächen, Flügelrad-ähnliche Anordnung, Oktaeder-Gitter	211	0,989
SULZER BX	Gelochtes Metallgewebe	Wie MELLAPAK	492,1	0,9

6.4.2 Bravo, Rocha und Fair (Bravo et al., 1985; Rocha et al., 1993, 1996)

Typ	α [°]	B [mm]	H [mm]	S [mm]
MELLAPAK 250.X	30	24,1	11,9	17
MELLAPAK 250.Y	45	24,1	11,9	17
SULZER BX	60	12,7	6,4	8,9

6.4.3 Billet und Schultes (1991, 1993a, 1993b, 1995, 1999)

Typ	C_L	C_V	C_{FL}	C_S
	[-]	[-]	[-]	[-]
MELLAPAK 250.Y	1,332	0,419	2,464	3,157

Die Parameter C_{FL} und C_S fließen in Korrelationen zur Berechnung hydraulischer Größen ein (Billet und Schultes, 1991, 1993). Obwohl Druckverlust und Holdup in dieser Arbeit vorgegeben und nicht durch ChemCAD berechnet werden, müssen alle Parameter im Simulator festgelegt werden.

6.5 Orthogonalisierung nach Gram-Schmidt

Sei V ein euklidischer Vektorraum. Eine Orthogonalbasis $C = \{\bar{c}_1, \dots, \bar{c}_n\}$ von V ist eine Basis von V , für die gilt:

$$\langle \bar{c}_i, \bar{c}_j \rangle = 0 \quad \forall i \neq j$$

Jedes Orthogonalsystem ist linear unabhängig. Ist außerdem jeder Basisvektor normiert, d.h. $\langle \bar{c}_i, \bar{c}_i \rangle = 1$, bildet C ein Orthonormalsystem.

Mit Hilfe des Gram-Schmidt-Verfahrens kann zu einem endlichen System $C = \{\bar{c}_1, \dots, \bar{c}_n\}$ von linear unabhängigen Vektoren induktiv ein Orthogonalsystem $B = \{\bar{b}_1, \dots, \bar{b}_n\}$ nach folgender Vorschrift gebildet werden:

- $\bar{b}_1 = \bar{c}_1$

- Für $2 \leq k \leq n$

$$\bar{b}_k = \bar{c}_k - \sum_{j=1}^{k-1} \left[\frac{\langle \bar{c}_k, \bar{b}_j \rangle}{\langle \bar{b}_j, \bar{b}_j \rangle} \bar{b}_j \right]$$

Ausführliche Herleitungen des Verfahrens finden sich u.a. in Meister (1999) und Kanzow (2005).

7 Literatur

- Albet, J.; Le Lann, J. M., Joulia, X.; Koehret, B. (1991): Rigorous simulation of multi-component multisequence batch reactive distillation. Proceedings of COPE'91, Barcelona, Spain, *Process Technology Proceedings*, 10, 75-80.
- Aspentech (2004): *Aspen Polymers 2004 User Guide Volume 2 : Physical Property Methods & Models*. Cambridge, Mass. : Aspen Technology, Inc.
- Bacaloglu, R.; Fisch, M.; Biesiada, K. (1998): Kinetics of Polyesterification of Adipic Acid with 1,3-Butanediol. *Polym. Eng. Sci.*, 38 (6), 1014-1022.
- Bacaloglu, R.; Mătieș, M.; Csunderlik, C.; Cotorcă, L.; Moraru, A.; Gros, J.; Marcu, N. (1988): Kinetics of Polyesterification and Models, 2. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 164 (2589), 1-20.
- Beigzadeh, D.; Sajjadi, S.; Taromi, F. A. (1995): Kinetic Study of Polyesterification : Unsaturated Polyesters. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 33, 1505-1510.
- Belegundu, A. D.; Chandrupatla, T. R. (1999): *Optimization Concepts and Applications in Engineering*. Upper Saddle River, NJ : Prentice Hall.
- Bellman, R. E. (1957): *Dynamic Programming*. Princeton, NJ : Princeton Univ. Press.
- Biegler, L. T. (1984): Solution Of Dynamic Optimization Problems By Successive Quadratic Programming And Orthogonal Collocation. *Comput. Chem. Eng.*, 8 (3/4), 243-248.
- Biegler, L. T.; Cervantes, A. M.; Wächter, A. (2002): Advances in simultaneous strategies for dynamic process optimization. *Chem. Eng. Sci.*, 57, 575-593.
- Billet, R.; Schultes, M. (1991): Modelling of Pressure Drop in Packed Columns. *Chem. Eng. Technol.*, 14, 89-95.
- Billet, R.; Schultes, M. (1993a): Predicting Mass Transfer in Packed Columns. *Chem. Eng. Technol.*, 16, 1-9.
- Billet, R.; Schultes, M. (1993b): A Physical Model for the Prediction of Liquid Hold-Up in Two-Phase Countercurrent Columns. *Chem. Eng. Technol.*, 16, 370-375.
- Billet, R.; Schultes, M. (1995): Fluid Dynamics and Mass Transfer in the Total Capacity Range of Packed Columns up to the Flood Point. *Chem. Eng. Technol.*, 18, 371-379.
- Billet, R.; Schultes, M. (1999): Prediction Of Mass Transfer Columns With Dumped And Arranged Packings : Updated Summery of the Calculation Method of Billet and Schultes. *Trans. IChemE*, 77 (Part A), 498-504.

- Bock, H. G., Plitt, K. J. (1984): A multiple shooting algorithm for direct solution of optimal control problems. *IFAC 9th World Congress*, Budapest, Hungary, 242-247.
- Boston, J. F.; Britt, H. I.; Jirapongphan, S.; Shah, V. B. (1981): An Advanced System for the Simulation of Batch Distillation Operations. *Foundations of Computer-Aided Process Design*, 1, 203-237.
- Bravo, J. L.; Rocha, J. A.; Fair, J. R. (1985): Mass Transfer in Gauze Packings. *Hydrocarbon Processing*, 1, 91-95.
- Chang, W. L.; Karalis, T. (1993): Polyesterification Reactions of Adipic Acid-Based Polyesters. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 31, 493-504.
- Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, D.; Radosz, M. (1990): A New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (8), 1709-1721.
- Chemstations (2003a): *ChemCAD and CC-Batch : User's Guide*. Houston, Texas : Chemstations, Inc.
- Chemstations (2003b): *CC-Reacs : User's Guide*. Houston, Texas : Chemstations, Inc.
- Chemstations (2003c): *CC-DColumn : User's Guide and Tutorial*. Houston, Texas : Chemstations, Inc.
- Chemstations (2003d): *ChemCAD-Physical Properties: User's Guide and Tutorial*. Houston, Texas : Chemstations, Inc.
- Chemstations (2003e): *ChemCAD 5.3 Help*. Hilfedatei CC5.hlp zu ChemCAD 5.3, Houston, Texas : Chemstations, Inc.
- Chen, C.-C. (1993): A segment-based local composition model for the gibbs free energy of polymer solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 83, 301-312.
- Chen, S. A.; Hsiao, J. C. (1981): Kinetics of Polyesterification. I. Dibasic Acid and Glycol Systems. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 19, 3123-3136.
- Chen, S. A.; Wu, K. C. (1982): Kinetics of Polyesterification. II. Foreign Acid-Catalyzed Dibasic Acid and Glycol Systems. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 20, 1819-1831.
- Christensen, F. M.; Jorgensen, S. B. (1987): Optimal Control of Binary Batch Distillation with Recycled Waste Cut. *Chem. Eng. J.*, 34, 57-64.
- Converse, A. O.; Gross, G. D. (1963): Optimal Distillate-Rate Policy In Batch Distillation. *Ind. Eng. Chem. Fundament.*, 2 (3), 217-221.
- Constantinou, L.; Gani, R. (1994): New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds. *AIChE J.*, 40 (10), 1697-1710.

- Costa, M. R. N.; Villermaux, J. (1986a): Modeling Linear Reversible Polycondensation Reactors. In: *Polymer Reaction Engineering : emulsion polymerisation, high conversion polymerisation, polycondensation* / Reichert, K.-H.; Geiseler, W. (Hrsg.), Basel : Hüthig und Wepf, 205-215.
- Costa, M. R. N.; Villermaux, J. (1986b): An Experimental Study of the Dynamics of Reversible Polyesterification. In: *Polymer Reaction Engineering : emulsion polymerisation, high conversion polymerisation, polycondensation* / Reichert, K.-H.; Geiseler, W. (Hrsg.), Basel : Hüthig und Wepf, 217-220.
- Costa, M. R. N.; Villermaux, J. (1988): Mathematical and Experimental Foundations of Linear Polycondensation Modeling. 1. Modeling and Simulation of Linear, Irreversible Polycondensation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 (3), 421-429.
- Costa, M. R. N.; Villermaux, J. (1989a): Mathematical and Experimental Foundations of Linear Polycondensation Modeling. 2. Computational Aspects of the Evaluation of Chain-Length Distributions and Average Degrees of Polymerization for Linear Reversible Polycondensations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28 (6), 702-710.
- Costa, M. R. N.; Villermaux, J. (1989b): Mathematical and Experimental Foundations of Linear Polycondensation Modeling. 3. Experimental Study of Catalyzed Polyesterification of Adipic Acid and Triethylene Glycol: Equilibrium and Kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28 (6), 711-719.
- Cuille, P. E., Reklaitis, G. V. (1986): Dynamic simulation of multicomponent batch rectification with chemical reaction. *Comput. Chem. Eng.*, 10, 389-398.
- Curtiss, C. F.; Hirschfelder, J. O. (1952): Integration of Stiff Equations. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 38 (3), 235-243.
- Cuthrell, J. E.; Biegler, L. T. (1987): On the Optimization of Differential-Algebraic Process Systems. *AIChE J.*, 33 (8), 1257-1270.
- Czeslik, C.; Seemann, H.; Winter, R. (2001): *Basiswissen Physikalische Chemie*. Stuttgart : Teubner.
- Dietzsch, L.; Fischer, I., Machefer, S.; Ladwig, H.-J. (2003): Modelling and Optimisation of a Semibatch Polymerisation Process, *Computer-Aided Chemical Engineering*, 14: ESCAPE-13, 1-4 June 2003, Lappeenranta, Finland, 635-640.
- Distefano, G. P. (1968): Mathematical Modeling and Numerical Integration of Multicomponent Batch Distillation Equations, *AIChE J.*, 14 (1), 190-199.
- Diwekar, U. M. (1995): *Batch Distillation : Simulation, Optimal Design and Control*. Washington, DC : Taylor & Francis.
- Diwekar, U. M. (2003): Introduction to Applied Optimization. *Applied Optimization*, Vol. 80, Norwell, Mass. : Kluwer Academic Publishers.

- Diwekar, U. M.; Madhavan, K. P. (1991): BATCH-DIST : A Comprehensive Package For Simulation, Design, Optimization And Optimal Control Of Multicomponent, Multifraction Batch Distillation Columns. *Comput. Chem. Eng.*, 15 (12), 833-842.
- Egly, H.; Ruby, V., Seid, B. (1979): Optimum design and operation of batch rectification accompanied by chemical reaction. *Comput. Chem. Eng.*, 3, 169-174.
- Farhat, S.; Czernicki, M., Pibouleau, L.; Domenech, S. (1990): Optimization of Multiple-Fraction Batch Distillation by Nonlinear Programming. *AIChE J.*, 36 (9), 1349-1360.
- Flory, P. J. (1937): Kinetics of Condensation Polymerisation; the Reaction of Ethylene Glycol with Succinic Acid. *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 466-470.
- Flory, P. J. (1939): Kinetics of Polyesterification: A Study of the Effects of Molecular Weight and Viscosity on Reaction Rate. *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 3334-3340.
- Flory, P. J. (1940): A Comparison of Esterification and Ester Interchange Kinetics. *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 2261-2264.
- Flory, P. J. (1941): Thermodynamics of High Polymer Solutions. *J. Chem. Phys.*, 9 (8), 660.
- Flory, P. J. (1946): Fundamental Principles of Condensation Polymerization. *Chemical Reviews*, 39 (1), 137-197.
- Fradet, A.; Marechal, E. (1981): Model for Polyesterification Kinetics. I. Esterification Kinetics in Polar Medium. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 19, 2905-2918.
- Fradet, A.; Marechal, E. (1982): Kinetics and Mechanisms of Polyesterifications : I. Reactions of Diols with Diacids. In: *Advances in Polymer Science*, Vol. 43, Berlin : Springer, 51-142.
- Frommelt, B. (2004): *Modellierung und Simulation eines Batchpolymerisationsprozesses*. Diplomarbeit, BTU Cottbus.
- Gear, C. W. (1971): Simultaneous Numerical Solution of Differential-Algebraic Equations. *IEEE Transactions on Circuit and Systems*, 18 (1), 89-95.
- Giessler, S.; Hasebe, S.; Hashimoto, I. (2001): Optimization Aspects for Reactive Batch Distillation. *J. Chem. Eng. Japan*, 34 (3), 312-318.
- Gmehling, J.; Onken, U. (1991): Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection : Aqueous-Organic Systems. *Chemistry Data Series*, Vol. 1, Part 1, 2. Aufl., Frankfurt : DECHEMA.
- Gmehling, J., Onken, U., Arlt, W. (1998): Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection : Aqueous-Organic Systems. *Chemistry Data Series*, Vol. 1, Part 1a, 2. Aufl., Frankfurt : DECHEMA.

- Gross, J.; Sadowski, G. (2001): Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (4), 1244-1260.
- Gross, J.; Sadowski, G. (2002): Modeling Polymer Systems Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (5), 1084-1093.
- Häberlein, M. (2004): *Kautschuk- und Kunststoffchemie*. Skript zur Vorlesung, FH Frankfurt a. M.
- Hanke, M.; Li, P. (2000): Simulated annealing for the optimization of batch distillation processes. *Comput. Chem. Eng.*, 24, 1-8.
- Hansen, T. T.; Jorgensen, S. B. (1986): Optimal Control of Batch Distillation in Tray or Packed Columns. *Chem. Eng. J.*, 33, 151-155.
- Hartmann, K. (1971): *Analyse und Steuerung von Prozessen der Stoffwirtschaft*. Berlin : Akademie Verlag.
- Holderbaum, T.; Gmehling, J. (1991): PSRK: A group contribution equation of state based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria*, 70 (2-3), 251-265.
- Huang, S. H.; Radosz, M. (1990): Equation of State for Small, Large, Polydisperse and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29 (11), 2284-2294.
- Huang, S. H.; Radosz, M. (1991): Equation of State for Small, Large, Polydisperse and Associating Molecules: Extension to Fluid Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (8), 1994-2005.
- Huckaba, C. E.; Danly, D. E. (1960): Calculation Procedures for Binary Batch Rectification. *AIChE J.*, 6 (2), 335-342.
- Huggins, M. L. (1942): Theory of Solutions of High Polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, 64 (7), 1712-1719.
- Jacob, H. G. (1973): Algorithmus zur Ermittlung eines lokalen Extremums einer multi-variablen Gütefunktion. *Tagungsbericht 18. Intern. Wiss. Kolloquium der TH Ilmenau*, Heft 3, 43-48.
- Jacob, H. G. (1982): Rechnergestützte Optimierung statischer und dynamischer Systeme : Beispiele mit FORTRAN-Programmen / Syrbe, M.; Thoma, M. (Hrsg.). *Fachberichte Messen, Steuern, Regeln*, Bd. 6, Berlin : Springer.
- Jacobson, L. L.; Ray, W. H. (1992) : Unified Modeling for Polycondensation Kinetics. *J. Macromol. Sci.*, C32 (3&4), 407-519.
- Kanzow, C. (2005): *Numerik linearer Gleichungssysteme : Direkte und iterative Verfahren*. Berlin : Springer.
- Kerkhof, L. H. J.; Vissers, H. J. M. (1978): On The Profit Of Optimum Control In Batch Distillation. *Chem. Eng. Sci.*, 33, 961-970.

- Kilkson, H. (1964): Effect Of Reaction Path And Initial Distribution On Molecular Weight Distribution Of Irreversible Condensation Polymers. *Ind. Eng. Chem. Fundament.*, 3 (4), 281-293.
- Kilkson, H. (1968): Generalization Of Various Polycondensation Problems. *Ind. Eng. Chem. Fundament.*, 7 (3), 354-363.
- Kim, J. K.; Ju, D. P. (1999): Shortcut Procedure for Multicomponent Batch Distillation with Distillate Receiver. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1024-1031.
- Kiparissides, C. (1996): Polymerization Reactor Modeling: A Review Of Recent Developments And Future Directions. *Chem. Eng. Sci.*, 51 (10), 1637-1659.
- Kister, H. Z. (1992): *Distillation Design*. New York : McGraw-Hill.
- Kontogeorgis, G. M.; Fredenslund, A.; Economou, I. G.; Tassios, D. P. (1994): Equations of State and Activity Coefficient Models for Vapor-Liquid Equilibria of Polymer Solutions. *AIChE J.*, 40 (10), 1711-1727.
- Kopyscinski, J. (2004): *Entwicklung einer VB-Schnittstelle zum Austausch von Daten zwischen Chemcad und Excel*. Studienarbeit, BTU Cottbus.
- Krishna, R.; Wesselingh, J. A.: The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chem. Eng. Sci.*, 52 (6), 861-911.
- Krishnamurthy, R., Taylor, R. (1985): Simulation of Packed Distillation and Absorption Columns. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24, 513-524.
- Küchler, L. (1951): *Polymerisationskinetik*. Berlin : Springer.
- Kuo, C. T., Chen, A. S. (1989): Kinetics of Polyesterification: Adipic Acid with Ethylene Glycol, 1,4-Butanediol and 1,6-Hexanediol. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 27, 2793-2803.
- Lechner, M. D., Gehrke, K.; Nordmeier, E. H. (1996): *Makromolekulare Chemie : ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. 2., überarb. u. erw. Aufl., Basel : Birkhäuser.
- Lehmus, M. O.; Toppinen, S.; Seläntaus, M. K.; Kopola, N. M.; Krause, A. O. I. (1999): Kinetic Model of Linear Complex Esterification between 2-Butyl-2-ethyl-1,3-propanediol, Adipic Acid and Octanoic Acid. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 4250-4258.
- Li, P. (1998): Entwicklung optimaler Führungsstrategien für Batch-Destillationsprozesse. *VDI Fortschritt-Berichte*, Reihe 3: Verfahrenstechnik, Nr. 560, Düsseldorf : VDI Verlag.
- Li, P.; Arellano-Garcia, H.; Wozny, G. (1998a): Optimization of a Semibatch Distillation Process with Model Validation in the Industrial Site. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 1341-1350.

- Li, P.; Flender, M.; Löwe, K.; Wozny, G.; Fieg, G. (1998b): Dynamische Optimierung thermischer Trennverfahren in der Fettchemie. *Fett/Lipid*, 100 (12), 528-534.
- Li, P.; Löwe, K.; Arellano-Garcia, H.; Wozny, G. (2000): Integration of simulated annealing to a simulation tool for dynamic optimization of chemical processes. *Chem. Eng. Process.*, 39, 357-363.
- Li, P.; Wozny, G. (1996): Analyse und Anwendung dynamischer Optimierungsalgorithmen für Batch-Prozesse. *Chem. Ing. Tech.*, 68, 382-389.
- Lin, C. C. ; Yu, P. C. (1978): The Kinetics of Polyesterification. III. A Mathematical Model for Quantitative Prediction of Apparent Rate Constants. *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 1797-1803.
- Logsdon, J. S.; Biegler, L. T. (1992): Decomposition Strategies For Large-Scale Dynamic Optimisation Problems. *Chem. Eng. Sci.*, 47, 851-864.
- Logsdon, J. S.; Biegler, L. T. (1993): Accurate Determination of Optimal Reflux Policies for the Maximum Distillate Problem in Batch Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 692-700.
- Logsdon, J. S.; Diwekar, U. M.; Biegler, L. T. (1990): On the Simultaneous Optimal Design and Operation of Batch Distillation Columns. *Chem. Eng. Res. Des.*, 68 (A5), 434-444.
- Low, K. H.; Sorensen, E. (2004): Simultaneous optimal design and operation of multi-purpose batch distillation columns. *Chem. Eng. Process.*, 43, 273-289.
- Machefer, S. (2002): *Modellierung von Batch-Prozessen am Beispiel der Polyesteranlage der BASF Schwarzheide GmbH*. Diplomarbeit, BTU Cottbus.
- Meadows, E. L. (1963): Multicomponent Batch-Distillation Calculations on a Digital Computer. *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 59 (46), 48-55.
- Meister, A. (1999): *Numerik linearer Gleichungssysteme : Eine Einführung in moderne Methoden*. Braunschweig/Wiesbaden : Vieweg.
- Min, K. W.; Ray, W. H. (1978): The Computer Simulation of Batch Emulsion Polymerization Reactors Through a Detailed Mathematical Model. *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 89-112.
- Mori, H.; Oda, A.; Aragaki, T., Kunimoto, Y. (1996): Packed Column Distillation Simulation With a Rate-Based Method. *J. Chem. Eng. Japan*, 29 (2), 307-314.
- Mujtaba, I. M.; Macchietto, S. (1992): An Optimal Recycle Policy For Multicomponent Batch Distillation. *Comput. Chem. Eng.*, 16, 273-280.
- Mujtaba, I. M.; Macchietto, S. (1993): Optimal Operation Of Multicomponent Batch Distillation – Multiperiod Formulation and Solution. *Comput. Chem. Eng.*, 17 (12), 1191-1207.

- Mujtaba, I. M.; Macchietto, S. (1997): Efficient Optimization of Batch Distillation with Chemical Reaction Using Polynomial Curve Fitting Techniques. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 2287-2295.
- Mujtaba, I. M.; Macchietto, S. (1991): The Role of Holdup in the Performance of Binary Batch Distillation. *Proceedings Process Systems Engineering '91*, paper 1.19.
- Oishi, T.; Prausnitz, J. M. (1978): Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions Using a Group-Contribution Method. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 17 (3), 333-339.
- Patwardhan, A. A.; Edgar, T. F. (1993): Nonlinear Model Predictive Control of a Packed Distillation Column. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 2345-2356.
- Pelkonen, S. (1997): *Multicomponent Mass Transfer in Packed Distillation Columns*. Aachen : Shaker.
- Perry, R. H. (1985): *Chemical Engineer's Handbook*. 6. Aufl., New York : McGraw-Hill.
- Pham, D. T.; Karaboga, D. (2000): *Intelligent Optimisation Techniques : Genetic Algorithms, Tabu Search, Simulated Annealing and Neural Networks*. London : Springer.
- Pontryagin, L. S.; Boltyanskii, V. G.; Gamkrelidze, R. V.; Mischenko, E. F. (1962): *The Mathematical Theory of Optimal Processes*. New York : Wiley.
- Powell, M. J. D. (1964): An Efficient Method of Finding the Minimum of a Function of Several Variables Without Calculating Derivates. *Computer Journal*, 7 (2), 155-162.
- Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. (1987): *The properties of gases and liquids*. 4. Aufl., New York : McGraw-Hill.
- Renon, H.; Prausnitz, J. M. (1968): Local Compositions in Thermodynamic Excess Funktionen for Liquid Mixtures. *AIChE J.*, 14 (1), 135-144.
- Reuter, E. (1995): Simulation und Optimierung einer chemischen Reaktion mit überlagerter Rektifikation. *VDI Fortschritt-Berichte*, Reihe 3: Verfahrenstechnik, Nr. 394, Düsseldorf : VDI Verlag.
- Robinson, E. R. (1969): The optimisation of batch distillation operations. *Chem. Eng. Sci.*, 24, 1661-1668.
- Robinson, E. R. (1970): The optimal control of an industrial batch distillation column. *Chem. Eng. Sci.*, 25, 921-928.
- Rocha, J. A.; Bravo, J. L.; Fair, J. R. (1993): Distillation Columns Containing Structured Packings: A Comprehensive Model for Their Performance. 1. Hydraulic Models. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 641-651.

- Rocha, J. A.; Bravo, J. L.; Fair, J. R. (1996): Distillation Columns Containing Structured Packings: A Comprehensive Model for Their Performance. 2. Mass-Transfer Model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1660-1667.
- Rosenbrock, H. H. (1960): An Automatic Method of Finding the Greatest or Least Value of a Function. *Computer Journal*, 3 (3), 175-184.
- Sadowski, G. (2004): Thermodynamics of polymer systems. *Macromol. Symp.*, 206, 333-346.
- Salomone, H. E.; Chiotti, O. J.; Iribarren, O. A. (1997): Short-Cut Procedure for Batch Distillations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 130-136.
- Sarkar, D.; Modak, J. M. (2003): ANNSA : a hybrid artificial neural network/simulated annealing algorithm for optimal control profiles. *Chem. Eng. Sci.*, 58 (29), 3131-3142.
- Sattler, K. (1995): *Thermische Trennverfahren : Grundlagen, Auslegung, Apparate*. 2. Aufl. Weinheim: VCH.
- Schmidt, W. (2005), persönliche Mitteilung, Chemstations Deutschland GmbH.
- Schmit, C. E.; Cartmel, D. B.; Eldridge, R. B. (2001): The experimental application of X-ray tomography to a vapor-liquid contractor. *Chem. Eng. Sci.*, 56 (11), 3431-3441.
- Schöneburg, E. (1994): *Genetische Algorithmen und Evolutionsstrategien : Eine Einführung in Theorie und Praxis der simulierten Evolution*. Bonn : Addison-Wesley.
- Sivasubramanian, M. S.; Taylor, R., Krishnamurthy, R. (1987): A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes. Part IV: A Novel Approach to Packed Column Design. *AIChE J.*, 33 (2), 325-327.
- Sorensen, E.; Macchietto, S.; Stuart, G.; Skogestad, S. (1996): Optimal Control And Online Operation Of Reactive Batch Distillation. *Comput. Chem. Eng.*, 12, 1491-1498.
- Sorensen, E.; Skogestad, S. (1994): Control strategies for reactive batch distillation. *J. Process Control*, 4 (4), 205.
- Srivastava, R. K.; Joseph, B. (1984): Simulation of Packed-Bed Separation Processes Using Orthogonal Collocation. *Comput. Chem. Eng.*, 8 (1), 43-50.
- Sulzer Chemtech (1994): *Optiflow*. Broschüre, Winterthur : Sulzer Chemtech AG.
- Sulzer Chemtech (1997): *Strukturierte Packungen für Destillation und Absorption*. Broschüre, Winterthur : Sulzer Chemtech AG.
- Sulzer Chemtech (1999): *SULPAK for Windows Help*. Hilfedatei sulpak1.hlp zu SULPAK 2.1, Winterthur : Sulzer Chemtech AG.

- Sun, D.-Y.; Chen, C.-L. (2004): An Algorithm for Optimizing the Unsteady Chemical Processes by Simulated Annealing. *J. Chem. Eng. Japan*, 37 (6), 711-722.
- Tang, A.-C.; Yao, K.-S. (1959) : Mechanism of hydrogen catalysis in esterification. II. Studies on the kinetics of polyesterification reactions between dibasic acids and glycols. *J. Polym. Sci.*, 35 (128), 219-233.
- Tapavicza, S.; Prausnitz, J. M. (1975): Thermodynamik von Polymerlösungen: Eine Einführung. *Chem.-Ing.-Tech.*, 47 (13), 552-562.
- Taylor, R.; Krishna, R. (1993): *Multicomponent Mass Transfer*. New York : Wiley.
- Taylor, R.; Krishna, R.; Kooijman, H. (2003): Real World Modeling of Distillation. *CEP*, 99 (7), 28-39.
- Teo, K. L.; Goh, C. J.; Wong, K. H. (1991): *A unified approach to optimal control problems*. New York : Wiley.
- Tieke, B. (1997): *Makromolekulare Chemie : eine Einführung*. Weinheim : VCH.
- Tompa, H. (1956): *Principles of Polymer Chemistry*. London : Butterworths.
- Venkataraman, S.; Chan, W. K.; Boston, J. (1990): Reactive distillation using AspenPlus. *Chem. Eng. Prog.*, 86 (8), 45-54.
- Wajge, R. M.; Wilson, J. M.; Pekny, J. F.; Reklaitis (1997): Investigation of Numerical Solution Approaches to Multicomponent Batch Distillation in Packed Beds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1738-1746.
- Weiß, S.; Militzer, K.-E.; Gramlich, K. (1993): *Thermische Verfahrenstechnik*. Leipzig : Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
- Wozny, G.; Jeromin, L. (1991): Dynamische Prozeßsimulation in der industriellen Praxis. *Chem.-Ing.-Tech.*, 63 (4), 313-326.
- Zamar, S. D.; Salomone, E.; Iribarren, O. A. (1998): Shortcut Method for Multiple Task Batch Distillations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 4801-4801.
- Zobel, T. (2002): Ganzheitliche Optimierung eines industriellen Batchprozesses mit Evolutionären Algorithmen. *VDI Fortschritt-Berichte*, Reihe 3: Verfahrenstechnik, Nr. 746, Düsseldorf : VDI Verlag.