

Das Forschungsprojekt wurde aus Mitteln des Bundes-
ministeriums für Wirtschaft und
Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller
Forschungsvereinigungen (AiF) mit Unterstützung der Forschungs-
Gesellschaft Verfahrens-Technik e.V. (GVT) gefördert.

Schlußbericht für den Zeitraum : 1.2.2006 bis 31.10.2008

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten Forschungsvorhaben

Forschungsthema : Entwicklung, Validierung und Evaluation reaktivrektifikativer Sonderverfahren (Kombination von Reaktivrektifikation mit Membrantrennung, extraktiver oder azeotroper Rektifikation) im Hinblick auf die Entwicklung allgemein gültiger Regeln für die Prozessentwicklung hybrider Prozesse und Richtlinien für die Apparateauswahl

Ort, Datum

Unterschrift der/des Projektleiter(s)

Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes ist anhand des Systems der Umesterung von Methylacetat mit n-Butanol die Reaktivrektifikation in Verknüpfung mit Sonderverfahren untersucht worden. Dabei ist die Kombination der Reaktivrektifikation mit Membrantrennung, azeotroper und extraktiver Rektifikation untersucht worden.

Das Projekt umfasste die Messung der Kinetik des Reaktionssystems und die Modellierung mit Hilfe eines adsorptionsbasierten als auch eines einfacheren pseudohomogenen Ansatzes. Die erhaltenen Modellparameter sind in die Durchführung und Simulation des reaktiven Rektifikationsprozesses eingeflossen, der an der Technikumsanlage in Oldenburg experimentell betrieben worden ist. Über den reinen reaktivrektifikativen Prozess hinaus sind auch die Einbeziehung von Sonderverfahren in den Prozess experimentell untersucht worden. Dabei handelte es sich um die Verfahren der azeotropen und extraktiven Rektifikation.

Im Projekt sind eigene Membranen für das Trennproblem Methanol/Methylacetat entwickelt und in den Verfahren der Pervaporation und Dampfpermeation experimentell auf ihre Eignung hin untersucht worden. Die apparative Verschaltung des Rektifikationsprozesses mit einer Membrantrennung ist auf Weisung des PA aber nicht durchgeführt worden, kann aber auf Basis der ermittelten Membrandaten und mit Hilfe im Projekt entwickelter Module für die Integration in Aspen simuliert werden. Die im Projekt erhaltenen Daten zur Verwendung der Reaktivrektifikation anhand des Testsystems sind für eine systematische Herangehensweise zum möglichen Einsatz dieses innovativen Verfahrens genutzt worden.

Das entwickelte Simulationsmodell für die Membrantrennung wurde darüber hinaus in eine Javaanwendung implementiert, welches lizenzfrei von interessierten Unternehmen verwendet werden kann, um für benutzerdefinierte Prozesse Designstrategien zu entwickeln. Die Projektergebnisse wurden auf Tagungen vorgestellt und in Fachzeitschriften publiziert. Das Ziel des Vorhabens wurde somit erreicht.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	4
Symbolverzeichnis	6
1. Problemstellung	8
2. Arbeiten und Ergebnisse	9
2.1. Arbeiten zur Kinetik	9
2.1.1. Experimentelle Arbeiten	10
2.1.2. Ergebnisse	11
2.2. Arbeiten zur Membrantrennung	17
2.2.1. Arbeiten zur Pervaporation	19
2.2.2. Arbeiten zur Dampfpermeation	27
2.2.3. Vergleich Pervaporation und Dampfpermeation	32
2.2.4. Moduluslegung	33
2.3. Arbeiten zur Reaktivrektifikation	35
2.3.1. Umesterung von Methylacetat mit n-Butanol	35
2.3.2. Verknüpfung der Reaktiv- mit der Extraktivrektifikation	39
2.3.3. Verknüpfung der Reaktiv- mit der Azeotroprektifikation	41
2.4. Simulation des Hybridprozesses Reaktivrektifikation/Membrantrennung	44
2.4.1. Dampfpermeationseinheit für Hybridverfahren im Technikumsmaßstab	44
2.4.2. Modellierung	47
2.5. Systematischer Ansatz zur Entwicklung von Reaktivrektifikationsprozessen ..	57
2.5.1. Stand des Wissens	58
2.5.2. Systematischer Ansatz zur Verfahrensentwicklung für gleichgewichtslimitierte Veresterungs- und Umesterungsreaktionen ..	59
2.5.3. Anwendungsbeispiele	70
3. Zusammenfassung der Ergebnisse und Gegenüberstellung mit den Zielsetzungen	86
3.1. Transfer der Ergebnisse	91
3.2. Wirtschaftlicher Nutzen und innovativer Beitrag	91
4. Veröffentlichungen	92
4.1. Sitzungen	92
4.2. Beiträge in Fachzeitschriften	92
4.3. Konferenzbeiträge	92
4.4. Diplom-, Master- und Promotionsarbeiten	93
5. Förderung	93
6. Durchführende Forschungsstellen	94

6.1.	Leitende Forschungsstelle	94
6.2.	Zweite Forschungsstelle	94
7.	Literaturverzeichnis	95

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole:

Symbol	Einheit	Bedeutung
a, b, c, d, e, f, g	(-)	Koeffizienten der Permeatzusammensetzungs- und Flussgleichungen
a_i	(-)	Aktivität der Komponente i
A	(m ²)	Membranfläche
E_A	(J/mol)	Aktivierungsenergie
f	(bar)	Fugazität
h	(J/mol)	molare Enthalpie
h^E	(J/mol)	molare Exzessenthalpie
k	(mol/s/g), (mol/s/eq[H ⁺]), (mol/s/mol H ⁺), (m ³ /mol/s/(ml H ⁺ /l)),	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
K	(-)	chemische Gleichgewichtskonstante
$K_{ads,i}$	(-)	Adsorptionskonstante der Komponente i
L	(Nm ³ /(m ² h bar))	Permeanz
m	(kg)	Masse
m_0, m_T	(bar ⁻¹ , K ⁻¹)	Steigungsparameter im Free-Volume Modell
n	(mol)	Stoffmenge
P	(bar)	Druck
P	(W)	mechanische Leistung
q_i	-	relative van der Waalsche Oberfläche der Komponente i
Q	(W)	thermische Leistung
r	(mol/s/ml H ⁺), (mol/s/g), (mol/s/mol H ⁺)	Reaktionsgeschwindigkeit
r_i	-	relatives van der Waalsches Volumen der Komponente i
R	(J/mol/K)	allgemeine Gaskonstante
t	(h)	Zeit
T	(K)	absolute Temperatur
V	(m ³)	Volumen
w_i	(kg/kg)	Massenbruch der Komponente i
x_i	(mol/mol)	Molenbruch der Komponente i in der Flüssigkeit
y_i	(mol/mol)	Molenbruch der Komponente i im Dampf
z_i	(mol/mol)	Molenbruch der Komponente i im Feed

Griechische Symbole:

Symbol	Einheit	Bedeutung
γ_i	(-)	Aktivitätskoeffizient der Komponente i
Δ	(-)	Differenzwert einer thermodynamischen Größe
ν_i	(-)	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
ϑ	(°C)	Temperatur
σ	(m)	Lennard-Jones Moleküldurchmesser

Indices:

Symbol	Bedeutung
0	Standardzustand
calc	berechneter Wert
cat.	Katalysator
exp	experimenteller Wert
F	Feed
i	Komponente
M	Membran
Norm	im Normzustand bei 0 °C und 1,01325 bar
P	Permeat
R	Größe für die chemische Reaktion oder Retentat
rec	Rückführung
S	Sumpf, Verdampfer
V	Dampf

Abkürzungen:

Symbol	Bedeutung
ACM	Aspen Custom Modeler [®]
CA/CTA	Celluloseacetat/Celluloseetriacetat
BuOAc	n-Butylacetat
BuOH	n-Butanol
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP	Dampfpermeation
MeOAc	Methylacetat
MeOH	Methanol
PAN	Polyacrylnitril
PIM	Polymer with high Intrinsic Microporosity
POMS	Polyoctylmethylsiloxan
PPS	Polyphenylensulfid
PV	Pervaporation
PVA	Polyvinylalkohol
sPEEK	sulfoniertes Polyetheretherketon
TiO ₂	Titandioxid
VP	Dampfpermeation

1. Problemstellung

Im Kontext einer sich verschärfenden Wettbewerbssituation in der chemischen Industrie wird es immer schwieriger, Produkte wirtschaftlich zum Marktpreis herzustellen. Es werden insbesondere an Produktqualität und Sicherheit der verfahrenstechnischen Anlagen zunehmend höhere Anforderungen gestellt. Die Reaktivdestillation (RD) stellt eine wichtige Möglichkeit zur Prozessintensivierung dar, da die Integration von Reaktion und Destillation in einem Apparat eine drastische Verbesserung von Prozesssicherheit und Raum-Zeit-Ausbeute und somit auch eine drastische Kostenreduktion ermöglichen kann (Sundmacher, 2003). Vor allem die heterogen katalysierte Reaktivdestillation, die überwiegend in Packungskolonnen durchgeführt wird, ist hierbei von großer industrieller Bedeutung (Kaibel et al., 2005). Beispiele für den erfolgreichen Einsatz der Reaktivdestillation sind die Veresterungsreaktion zu Methylacetat und die Veretherungen zu MTBE und TAME. Zusätzlich ist bei einer Vielzahl weiterer Reaktionen das Potential der RD gezeigt worden (Sundmacher, 2003).

Anhand einer für dieses Projekt ausgewählten Testreaktion, der Umesterung von Methylacetat mit n-Butanol (Abbildung 1.1) sollten verschiedene Prozessalternativen untersucht werden. Die Anforderungen an dieses System waren, dass die Rektifikation prinzipiell angewendet werden kann, dass dem System eine wirtschaftliche Bedeutung zukommt, dass es sich um eine gleichgewichtslimitierte Reaktion handelt, deren Gleichgewichtskonstante nahe bei eins liegt und dass es sich nicht zu sehr von bereits untersuchten Systemen unterscheidet.

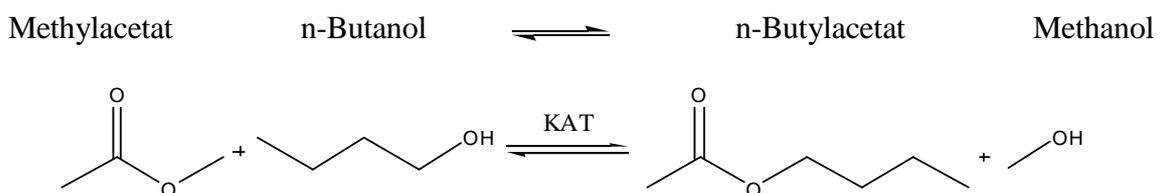


Abbildung 1.1 Umesterung von Methylacetat mit n-Butanol

Die Aufnahme einer vollständigen Kinetik dieser Reaktion (unter Einbeziehung von Sorptionseffekten) soll als Grundlage für die Simulation des Reaktivrektifikationsprozesses in einem Prozesssimulator dienen.

Im Rahmen des Projektes soll ein umfangreiches Membranscreening teils neu entwickelter Membranen erfolgen. Die Trennung des am Kopf der Reaktivrektifikationskolonne anfallenden

Gemisches Methanol/Methylacetat soll mit Hilfe der Pervaporation und der Dampfpermeation untersucht werden.

Darüber hinaus sollten Sonderverfahren der Rektifikation, die bisher nicht mit der Reaktivrektifikation verknüpft worden sind, im halbtechnischen Maßstab experimentell untersucht werden. Hier ist die Verknüpfung mit der Azeotrop- und der Extraktivrektifikation innerhalb der reaktiven Kolonne gemeint. Diese Prozessalternativen sind bisher nicht beschrieben worden.

2. Arbeiten und Ergebnisse

In diesem Kapitel sollen die im Rahmen des Projektes durchgeführten Arbeiten erläutert werden.

2.1. Arbeiten zur Kinetik

Die Veresterung von Säuren mit Alkoholen ist neben der Veretherung eine der wichtigsten Anwendungen von Ionenaustauscherharz-Katalysatoren und ist in vielen Arbeitsgruppen experimentell untersucht worden. Während die Kinetik der Gasphasenreaktion dabei gut von einem Langmuir-Hinshelwood-Modell beschrieben wird, werden zur Beschreibung der Kinetik für die Flüssigphasenreaktion in der Literatur zwei Modelle herangezogen: Autoren beschrieben sowohl gute Ergebnisse mit einem pseudohomogenen Modell (Sanz *et al.*, 2002) als auch mit einem auf dem Langmuir-Hinshelwood-Modell beruhenden Ansatz (Pöpken *et al.*, 2000). Diese Aussagen gelten für Veresterungsreaktionen. Dagegen gibt es für Umesterungen in der Literatur nur wenige Beispiele: Diese beschreiben die Kinetik dieser Reaktionen aber nur mit dem pseudohomogenen Ansatz (Steinigeweg und Gmehling, 2003b). Daher ist in diesem Projekt das chemische Gleichgewicht und die Kinetik der Umesterung von Methylacetat mit n-Butanol unter Bildung von n-Butylacetat und Methanol vertieft untersucht worden (Abbildung 1.1) und zusätzlich auch mit einem adsorptionsbasierten Ansatz beschrieben worden. Als heterogener Katalysator wurde das stark saure Ionenaustauscherharz Amberlyst 15 verwendet. Darüber hinaus sind auch Versuche mit dem Katalysator Amberlyst 36 durchgeführt worden. Es wurden sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion in den Untersuchungen berücksichtigt und zwei unterschiedliche Modelle zur Beschreibung der Kinetik verwendet: das pseudohomogene und das Langmuir-Hinshelwood-Modell. Für letzteres wurden die benötigten Adsorptionskonstanten auf zwei Wegen erlangt: zum einen durch Anpassung an Ergebnisse aus unabhängig durchgeführten Sorptionsexperimenten in binären Mischungen und zum anderen durch Anpassung

zusätzlicher Parameter direkt an die experimentellen Daten aus den durchgeführten kinetischen Experimenten. Diese Experimente sind unter Variation der Temperatur zwischen 313 und 330 K, der Anfangskonzentration der Edukte zwischen 1:2 über 1:1 bis 2:1 und der Katalysatormenge von 8 bis 18 Gew.-% durchgeführt worden.

2.1.1. Experimentelle Arbeiten

Alle kinetischen Experimente sind in einem 500 ml Reaktor durchgeführt worden. Abbildung 2.1 zeigt die dabei vorliegende Versuchsanordnung. Reaktor und Tropftrichter A sind von einem wasserdurchflossenen Mantel umgeben, der im Zusammenspiel mit einem Thermostaten die Systemtemperatur auf den gewünschten Wert regelt. Für eine gute Durchmischung der Reaktionslösung kommt ein Rührer B zum Einsatz, die Rührergeschwindigkeit betrug 300 rpm. Bei dieser Geschwindigkeit kann der Einfluss eines externen Stofftransportwiderstandes ausgeschlossen werden (Pöpken *et al.*, 2000, Steinigeweg und Gmehling, 2003b). Im Gegensatz zur Verwendung von Magnetrührern verursacht das frei schwebende Teflonblatt C nur minimalen Abrieb der Katalysatorpartikel. Der Rückflusskühler D schließlich kondensiert aus dem System entweichende, dampfförmige Komponenten und führt sie so der Reaktionslösung wieder zu.

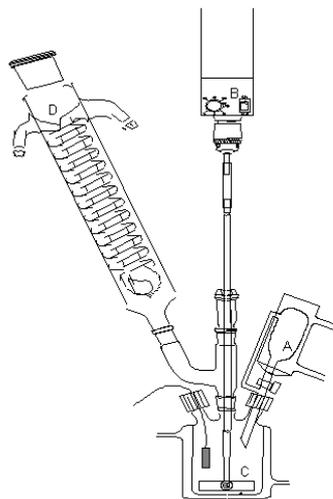


Abbildung 2.1 Aufbau der Batch-Apparatur zur Ermittlung der Kinetik

Eines der beiden Edukte wurde im Reaktor, das andere im Tropftrichter vorgelegt und der Thermostat auf die entsprechende Reaktionstemperatur eingestellt. Nachdem beide Komponenten temperaturkonstant waren, wurde der im Hochvakuum bei 80 °C getrocknete Katalysator in den Reaktor gegeben, erneut die Temperaturkonstanz abgewartet und die

Komponenten vermengt. Die Probennahme (15 bis 20 Proben je 1,5 ml in GC-Probenröhrchen) erfolgte nach einem festgelegten Messprotokoll über eine Fritte. Durch sofortiges Kühlen der Proben im Kühlschrank wurde die Reaktion abgebrochen. Die Experimente wurden zur Sicherstellung der Gleichgewichtseinstellung erst am nächsten Tag beendet, so dass die Reaktionsdauer mindestens 20 Stunden betrug. Alle Analysen wurden mit Hilfe eines HP 6890 Gaschromatographen durchgeführt, der mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor ausgestattet war.

Die Experimente zur Sorption wurden bei 298,15 K in 100 cm³ großen Teflon-Gefäßen durchgeführt, die auf einer automatischen Schüttler-Platte befestigt waren. In jedes Gefäß wurden 5 g des im Vakuum getrockneten Katalysators und 20 g der jeweiligen binären Mischung gegeben. Nach 24 h wurde aus den versiegelten Gefäßen Proben entnommen und die sich einstellende Flüssigkeitskonzentration ebenfalls gaschromatographisch untersucht.

2.1.2. Ergebnisse

Da die Versuche mit einer genügenden zeitlichen Länge ausgeführt worden sind, konnte gemäß der folgenden Gleichung die Gleichgewichtskonstante der Reaktion ermittelt werden.

$$K_a = \prod a_i^{v_i} = K_x \cdot K_\gamma = \prod x_i^{v_i} \cdot \prod \gamma_i^{v_i} \quad (2.1)$$

Dabei wurden die benötigten Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe der UNIQUAC-Methode (Abrams und Prausnitz, 1975) berechnet. Die dafür benötigten relativen van der Waalschen Größen und UNIQUAC-Parameter sind in Tabelle 2.1 und Tabelle 2.2 aufgeführt. Die temperaturabhängigen Wechselwirkungsparameter wurden an alle zugänglichen VLE-, h^E- und γ^∞ -Datensätze angepasst. Dazu konnte auf die Dortmunder Datenbank (DDBST, 2007) zugegriffen werden.

Tabelle 2.1 Relative van der Waalsche Größen

Komponente	r _i	q _i
Methanol	1.4311	1.4320
Methylacetat	2.8042	2.5760
n-Butanol	3.4543	3.0520
n-Butylacetat	4.8274	4.1960

Tabelle 2.2 Temperaturabhängige UNIQUAC-Wechselwirkungsparameter (Steinigeweg und Gmehling, 2003b)

Komponente 1	Komponente 2	i	j	a_{ij}/K	b_{ij}	c_{ij}/K^{-1}
Methylacetat	Methanol	1	2	326.2	0.725	$-2.365 \cdot 10^{-3}$
		2	1	62.97	-0.720	$1.17 \cdot 10^{-3}$
n-Butanol	Methylacetat	1	2	-21.08	0.556	0.0
		2	1	339.3	-1.174	0.0
n-Butanol	Methanol	1	2	600.3	-4.047	$6.44 \cdot 10^{-3}$
		2	1	-636.2	4.550	$-7.25 \cdot 10^{-3}$
n-Butylacetat	Methanol	1	2	492.7	-0.083	0.0
		2	1	9.396	-0.337	0.0
n-Butanol	n-Butylacetat	1	2	-48.26	0.200	$-4.54 \cdot 10^{-4}$
		2	1	260.1	-0.499	$2.12 \cdot 10^{-4}$
n-Butylacetat	Methylacetat	1	2	-1340	4.297	0.0
		2	1	937.1	-2.963	0.0

In Abbildung 2.2 sind die auf diesem Wege erhaltenen Gleichgewichtskonstanten K_a (bzw. deren Logarithmus) als Funktion der inversen absoluten Temperatur dargestellt. Zusätzlich dargestellt ist der Verlauf der sich aus tabellierten Standardbildungsgrößen ergebenden Gleichgewichtskonstante. Die Steigung beider Kurven ist ähnlich, womit sich eine gute Übereinstimmung der aus tabellierten Werten berechneten und den im Experiment erhaltenen Reaktionsenthalpien ergibt. Diese sind aus den experimentellen Daten unter Verwendung der van't Hoff-Gleichung (Formel (2.2)) ermittelt worden und in Tabelle 2.3 aufgelistet.

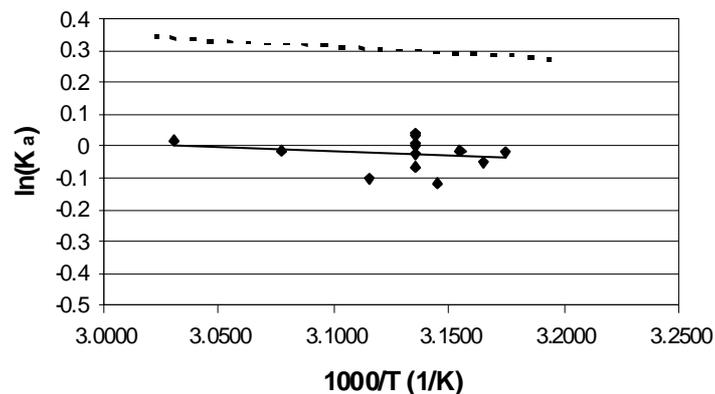


Abbildung 2.2 Der Logarithmus der chemischen Gleichgewichtskonstante K_a (◆) und die Anpassung daran (— experimentell), (----- thermodynamische Daten)

$$\ln K_a(T^0) = -\frac{\Delta g_R^0}{RT^0} \quad (2.2)$$

$$\ln K_a = \ln K_a(T^0) - \frac{\Delta h_R^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) \quad (2.3)$$

Tabelle 2.3 Δh^0_R und Δg^0_R der betrachteten Reaktion

Quelle	Δh^0_R (kJ·mol ⁻¹)	Δg^0_R (kJ·mol ⁻¹)
aus thermodynamischen Daten	3.23	-0.53
durch Anpassung an experimentelle Daten (Abbildung 2.2)	2.23	0.20

Bei den kinetischen Experimenten wurden die Temperatur, die Katalysatormenge und anfänglichen Molenverhältnisse der Edukte geändert. Beispielhaft stehen die Abbildung 2.3 und Abbildung 2.4 für die erhaltenen Ergebnisse.

Eine höhere Katalysatormenge ließ das Gleichgewicht bei unveränderter Gleichgewichtskonstante schneller erreichen (Abbildung 2.3), der Einfluss der Temperatur zeigt sich ebenfalls in einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit (Abbildung 2.4). Die nur geringe Änderung der Lage des chemischen Gleichgewichts ist auf die sehr geringe Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante bei dieser Reaktion zurückzuführen (Abbildung 2.2).

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante lässt sich mit Hilfe des Arrhenius-Ansatzes beschreiben:

$$k_i = k_i^0 \exp\left(\frac{-E_{A,i}}{RT}\right) \quad (2.4)$$

Die Aktivierungsenergie lässt sich damit aus der Steigung der Geraden im Arrhenius-Diagramm ablesen, in dem der natürliche Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der inversen Temperatur dargestellt wird.

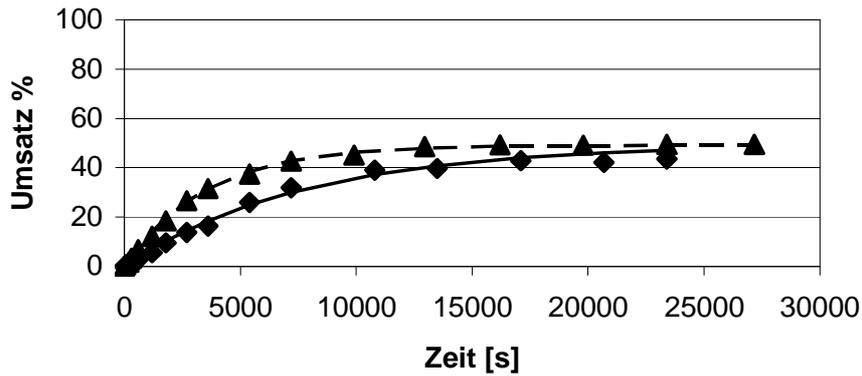


Abbildung 2.3 Einfluss der Katalysatormenge, 7,9 (◆) und 15,7 Gew.-% (▲), auf die Umwandlung von MeOAc bei 330,15 K und einem Anfangsmolenverhältnis BuOH/MeOAc = 1. PH-Modell (— 7,9 Gew.-%, ---- 15,7 Gew.-%)

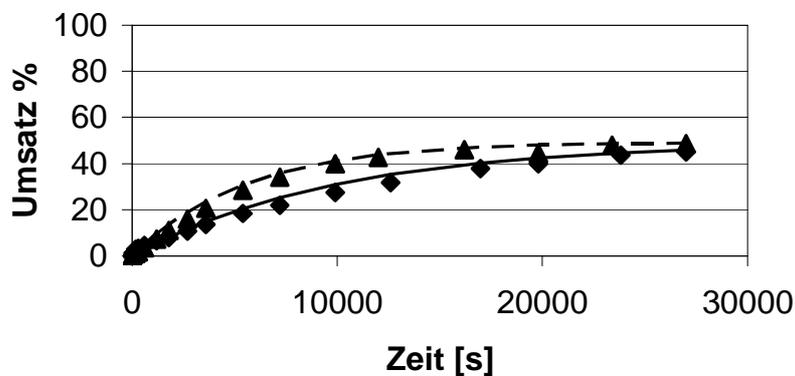


Abbildung 2.4 Einfluss der Temperatur, 313,15 K (◆) und 325,15 K (▲) auf die Umwandlung von MeOAc bei 13 Gew.-% Kat.-Menge und einem Anfangsmolenverhältnis BuOH/MeOAc = 1. PH-Modell (— 313,15 K, -- 325,15 K)

Viele durch Ionentauscherharze katalysierte Reaktionen sind als quasihomogene Reaktionen einzuordnen, da das starke Quellen der Harze unter dem Einfluss polarer Lösungsmittel einen leichten Zugang der Reaktionspartner zu den aciden Zentren schafft und eine hohe Beweglichkeit innerhalb des Polymergerüsts bedingen kann (Chakrabarti und Sharma, 1993, Helfferich, 1962).

Der pseudohomogene Ansatz zur Beschreibung dieser reversiblen Umesterung 2. Ordnung lautet wie folgt:

$$r = \frac{1}{m_{cat}} \frac{1}{V_i} \frac{dn_i}{dt} = k_1 a_{BuOH} a_{MeOAc} - k_{-1} a_{MeOH} a_{BuOAc} \quad (2.5)$$

Die vier anzupassenden Parameter, nämlich die präexponentiellen Faktoren k_1^0 und k_{-1}^0 und die Aktivierungsenergien $E_{A,1}$ und $E_{A,-1}$ wurden durch numerische Integration (Runge-Kutta-Methode 4. Ordnung) und einer Minimierung der Fehlerquadrate zwischen den experimentellen und berechneten Molanteilen von Methylacetat unter Verwendung der Simplex-Nelder-Mead-

Methode an die experimentellen Daten angepasst. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.4 dargestellt. Sowohl in der Abbildung 2.3 und Abbildung 2.4 ist zu sehen, dass das pseudohomogene Modell die kinetischen Daten aus den Experimenten innerhalb der experimentellen Genauigkeit wiedergeben kann. Dies ist auch in Abbildung 2.5 zu sehen, die den Arrhenius-Plot für die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion zeigt. Das pseudohomogene Modell liefert auch hier eine gute Beschreibung der experimentellen Daten.

Tabelle 2.4 Parameter der unterschiedlichen kinetischen Modelle

Kinetisches Modell	Hinreaktion		Rückreaktion		Zielfunktion
	k_1^0 (mol g ⁻¹ s ⁻¹)	$E_{A,1}$ (kJ mol ⁻¹)	k_{-1}^0 (mol g ⁻¹ s ⁻¹)	$E_{A,-1}$ (kJ mol ⁻¹)	F_{abs^2}
PH-Modell	38.38	40.89	38.64	40.85	$22.19 \cdot 10^{-3}$
L-H Modell Ads.-Konst. aus Kinetik	491.94	37.52	461.75	37.32	$21.51 \cdot 10^{-3}$
L-H model Ads.-Konst. aus Adsorption	491.65	37.52	461.46	37.31	$21.52 \cdot 10^{-3}$

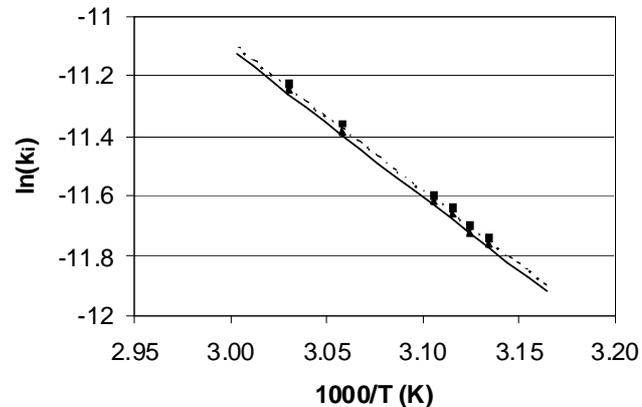


Abbildung 2.5 Arrhenius-Diagramm der Geschwindigkeitskonstanten für Hin- (▲) und Rück- (■) reaktion. PH-Modell, Hinreaktion (—) PH-Modell, Rückreaktion (-----)

Um zu überprüfen, ob Sorptionseffekte Einfluss auf die untersuchte Kinetik besitzen, ist zusätzlich das Langmuir-Hinshelwood-Modell herangezogen worden. Dieses Modell geht davon aus, dass zwei auf der Katalysatoroberfläche adsorbierte Moleküle miteinander reagieren und kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$r = \frac{1}{m_{cat}} \frac{1}{V_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{k_1 a_{BuOH} a_{MeOAc} - k_{-1} a_{MeOH} a_{BuOAc}}{\left(1 + \sum_i K_i a_i\right)^2} \quad (2.6)$$

Hierin ist K_i die Adsorptionskonstante der Komponente i . Diese Konstanten sind auf zwei unterschiedliche Arten ermittelt worden: als zusätzliche Parameter durch Anpassung an die experimentellen Daten der kinetischen Versuche und durch Anpassung an zusätzlich durchgeführte Experimente zur Sorption. Für detaillierte Informationen zu diesen Untersuchungen sei hier auf die Publikation von (Bozek-Winkler und Gmehling, 2006) verwiesen. In Tabelle 2.4 sind die Ergebnisse aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass die auf unterschiedliche Weisen erhaltenen Parameter des LH-Modells eine gute Übereinstimmung zeigen.

Im chemischen Gleichgewicht ist die Reaktionsgeschwindigkeit gleich Null. Daher gilt für beide verwendeten kinetischen Ansätze ((2.5) und (2.6)) im Fall des chemischen Gleichgewichts die folgende einfache Beziehung:

$$K_a = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (2.7)$$

Mit Hilfe der in der Tabelle 2.4 aufgeführten Parameter lässt sich so die chemische Gleichgewichtskonstante berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.5 aufgeführt. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung der experimentell ermittelten Gleichgewichtskonstanten mit den mit Hilfe der Gleichung (2.7) für die verschiedenen Modelle erhaltenen Werte.

In Abbildung 2.6 ist ein Vergleich des pseudohomogenen und des adsorptionsbasierten Ansatzes zur Beschreibung der Kinetik dargestellt. Es ist zu erkennen, dass beide Modelle eine gleich gute Beschreibung der experimentellen Werte ermöglichen. Daher kann auch das einfachere, auf weniger Parametern basierende pseudohomogene Modell erfolgreich zur Entwicklung reaktivrektifikativer Verfahren eingesetzt werden und soll im Rahmen dieses Projektes Verwendung finden.

Tabelle 2.5 Gleichgewichtskonstante bei 298,15 K

Quelle	K_a
PH-Modell	0.976
L-H Modell (Ads.-Konst. aus Kinetik)	0.982
L-H model (Ads.-Konst. aus Adsorption)	0.980
aus linearer Regression (Abbildung 2.2)	0.921
aus thermodynamischen Größen	1.238

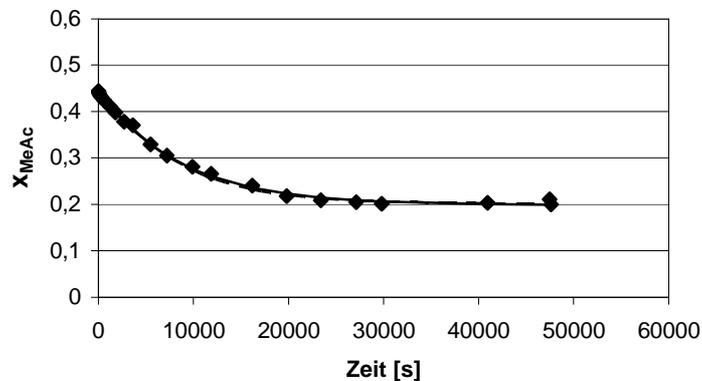


Abbildung 2.6 Molanteile von Methylacetat in Abhängigkeit von der Zeit bei $T = 316,15$ K, einem Katalysatoranteil von 13 Gew.-% und einem Anfangsmolenverhältnis $\text{MeOAc}/\text{BuOH} = 1,25$: experimentelle Daten (◆) und die Modelle, PH (—) und LH (-----)

2.2. Arbeiten zur Membrantrennung

Die Trennung von Gemischen mit Hilfe von Membranen hat in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen. Insbesondere für die Trennung azeotroper und engsiedender, hitzeempfindlicher und isomerer Gemische kann sie als Alternative zu herkömmlichen thermischen Trennverfahren gesehen werden (Shao und Huang, 2007, Smitha *et al.*, 2004). Dabei hat sich der Forschungsschwerpunkt auf diesem Gebiet verlagert: während die Absolutierung organischer Flüssigkeiten wie z.B. Alkoholen oder die Abtrennung von organischen Spuren aus wässrigen Lösungen z.B. zur Abwasseraufbereitung schon im industriellen Maßstab eingesetzt wird hat sich der Fokus der universitären Forschung auf die Trennung von organischen Gemischen verschoben (Smitha *et al.*, 2004). Das in diesem Projekt untersuchte Trennproblem Methanol/Methylacetat gehört zu dieser Kategorie.

Die Membranverfahren Dampfpermeation und Pervaporation stellen für bestimmte Stoffsysteme attraktive Alternativen zu destillativen Verfahren dar. Die Trennung erfolgt hierbei mit Hilfe einer semipermeablen Membran, welche eine oder mehrere Komponenten des Zulaufgemischs bevorzugt hindurch treten lässt und somit unabhängig vom Dampf-Flüssiggleichgewicht ist. Der die Membran passierende Stoffstrom stellt hierbei das Permeat dar, während der auf der Zulaufseite verbleibende Produktstrom das Retentat ist. Die Triebkraft für den transmembranen Stofftransport ist die Differenz der chemischen Potentiale. Diese kann für die Pervaporation und die Dampfpermeation durch die Differenz der Aktivitäten bzw. Fugazitäten ausgedrückt werden. Realisiert wird diese Triebkraft im technischen Prozess durch das Anlegen eines Vakuums an die Permeatseite. Ferner kann auch die Temperatur auf der Zulaufseite gesteigert werden, um so die Triebkraft zusätzlich zu erhöhen. Hierbei muss auf die Temperaturbeständigkeit der verwendeten Polymermaterialien geachtet werden. Der Stofftransport durch eine dichte Polymermembran kann durch das Lösungs-Diffusionsmodell beschrieben werden. Hierbei löst sich das permeierende Molekül in der Polymermatrix, diffundiert durch diese hindurch und wird auf der Permeatseite der Membran wieder desorbiert. Dampfpermeation und Pervaporation unterscheiden sich hierbei in der Phase des Zulaufs: bei ersterer sind alle Ströme dampfförmig. Bei der Pervaporation hingegen ist Zulauf und Retentat flüssig während das Permeat dampfförmig ist. Es kommt also neben der Permeation auch zu einem Phasenwechsel des Permeats. Die hierfür notwendige Verdampfungsenthalpie wird dem Zulauf entzogen. Somit kommt es zu einer Abkühlung des Zulaufgemischs entlang der Verfahrensstrecke. Welches der beiden Verfahren eingesetzt wird, hängt im Wesentlichen von den verfahrenstechnischen Gegebenheiten ab. Für eine Verschaltung mit Rektifikationsanlagen ist aber oft die Dampfpermeation geeigneter, da der Destillatstrom direkt der Membranstufe zugeführt werden kann und nur der Rücklauf kondensiert werden muss. Dampfpermeation und Pervaporation sind verbreitet für die Entwässerung organischer Lösungsmittel. Diese Anwendung hat eine hohe industrielle Relevanz durch den oft azeotropen Charakter der Wasser/Lösungsmittelsysteme. Ferner ist die Trennaufgabe hinsichtlich des Stoffsystems klar definiert, so dass die geeigneten wasserselektiven Membranwerkstoffe ausgewählt werden können. Diese Auswahl ist für zu trennende, rein organische Stoffsysteme wesentlich komplizierter. Eine Klassifizierung wurde durch Smitha *et al.* (Smitha *et al.*, 2004) vorgenommen. Das im Rahmen dieses Projekts untersuchte Stoffsystem Methanol/Methylacetat nimmt in so fern eine Sonderstellung ein, als das es Methanol enthält. Auf Grund der Polarität dieser Komponente sind für ihre Abtrennung auch hydrophile Membranwerkstoffe geeignet. Die hier untersuchten Membranmaterialien werden für den technischen Einsatz als

Mehrschichtkompositmembranen ausgeführt. Dabei wird auf ein kommerziell erhältliches Polymervlies mittels eines Phaseninversionsprozesses eine poröse Stützschiicht aufgebracht. Der dichte, trennaktive Polymerfilm wird durch einen darauf folgenden Beschichtungsschritt aufgetragen. Im Anschluss daran werden typischerweise noch Vernetzungs- und Temperungsbehandlungen durchgeführt.

Die experimentellen Arbeiten zur Trennung des azeotropen Gemisches aus Methanol und Methylacetat mit Hilfe von Membranen sind sowohl von der Forschungsstelle in Geesthacht als auch von der Forschungsstelle in Oldenburg durchgeführt worden. Dabei lag der Schwerpunkt der Arbeiten bei der GKSS in Geesthacht auf der Untersuchung der Membranen in der Dampfpermeation und in Oldenburg auf der Untersuchung in der Pervaporation. Es sind dabei Membranen, die Eigenentwicklungen der GKSS sind, in beiden Verfahren (Dampfpermeation und Pervaporation) untersucht worden, als auch Membranen externer Einrichtungen. Hier sind vor allem die Membranen der Firma Sulzer Chemtech und PolyAn zu nennen. In Oldenburg sind zusätzlich Versuche zur Eignung einer keramischen Membran in der Pervaporation unternommen worden. Eine Übersicht der untersuchten Membranmaterialien gibt Tabelle 2.6.

Tabelle 2.6 In der Pervaporation in Oldenburg und Geesthacht untersuchte Materialien

Polymer	Kompositmembran oder Polymerfilm	Beständig *)	Trennung α [-]	Fluss \dot{m}_p'' [kg/m ² h]
CA/CTA	Komposit	ja	0.94	49.80
PEBAX 40/11	Film	ja	1.55	6.20
POMS	Komposit	ja	1.0	7.0
Anorganisch mod. PVA (PVA TiO ₂)	Komposit	ja	-	0.01
Säurebehandeltes PVA (Hyper PVA)	Komposit	ja	1.89	15.2
sPEEK				
40 Gew.-%	Film	ja	3.93	2.12
50 Gew.-%	Film	ja	6.0	0.50**)
60 Gew.-%	Film	nein	6.73	1.50

CA/CTA: Celluloseacetat/Cellulosetriacetat, POMS: Polyoctylmethylsiloxan, PVA: Polyvinylalkohol, sPEEK: sulfoniertes Poyetheretherketon, *): kurzer Zeitraum, **): dickere Schicht

2.2.1. Arbeiten zur Pervaporation

Die Arbeiten zur Auswahl eines geeigneten Membranmaterials wurden mit der Pervaporation begonnen. Sie bietet sich auf Grund ihres im Vergleich zur Dampfpermeation einfachen Aufbaus im Labormaßstab für Screening-Versuche an. In einer bei der GKSS vorhandenen Labor-

anlage wurden die in Tabelle 2.6 aufgeführten Membranen getestet. Die Betriebsbedingungen waren: $\vartheta = 50^{\circ}\text{C}$, $p_F = 1 \text{ bar}$, $x_{F,\text{MeOH}} = 0.5$ ($w_{F,\text{MeOH}} = 0.3$) und $p_P = 2$ bis 20 mbar , wobei die Zusammensetzung in der Nähe des azeotropen Punktes des binären Systems Methanol/Methylacetat liegt.

Die Auswahl der Membranmaterialien erfolgte nach Erfahrungswerten: Membranen, die sich für andere Anwendungen durch einen hohen Wasserfluss und eine hohe Wasserselektivität ausgezeichnet haben wurden getestet. Hierbei wurde angenommen, dass das Permeationsverhalten von Methanol ähnlich dem des Wassers ist. Einzige Ausnahme war POMS, welches gewählt wurde, da es oft eine Selektivität zwischen niedrig- und höherwertigen Kohlenwasserstoffen aufweist. Als Stützschrift wurde für die in Tabelle 2.6 aufgeführten Kompositmembranen Polyacrylnitril (PAN) verwendet. Dieses Polymer hat sich für viele Anwendungen als thermisch, chemisch und mechanisch äußerst stabil erwiesen. Bei den verwendeten Vlieses handelte es sich entweder um Polyester (CA/CTA, POMS) oder Polyphenylensulfid (PPS). Die sich in den Screening-Versuchen als stabil und selektiv erwiesenen Membranmaterialien wurden hinsichtlich ihres Trennverhaltens über einen größeren Konzentrationsbereich untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.7 zusammen mit an der Universität Oldenburg durchgeführten Messungen mit kommerziell erhältlichen Membranen der Firma Sulzer Chemtech GmbH dargestellt. Hieraus ist ersichtlich, dass sPEEK-Membranen den kommerziellen Membranen hinsichtlich der Selektivität überlegen sind, während sich säurebehandeltes PVA (Hyper PVA) durch einen vergleichsweise hohen Fluss auszeichnet. Zu den sPEEK-Membranen ist jedoch anzumerken, dass es sich bei den untersuchten Proben um dicke Polymerfilme handelte. Für einen technischen Einsatz muss die Membran als Kompositmembran, d.h. als dünner Film auf eine poröse Stützstruktur ausgeführt werden. Es hat sich allerdings im Laufe des Vorhabens gezeigt, dass sich die Suche nach einem Lösungsmittelsystem für sPEEK, welches die poröse Stützstruktur (PAN) nicht angreift, genau wie die reproduzierbare Herstellung der Membran als sehr schwierig erwies. Hierauf wird bei der Beschreibung der Dampfpermeationsversuche noch genauer eingegangen. Wesentlich für die Trenneigenschaften und die Stabilität der sPEEK-Membran ist ihr Sulfonierungsgrad. Es wurde festgestellt, dass eine Erhöhung des Sulfonierungsgrads zu einer Steigerung der Selektivität bei gleichzeitiger moderater Flussabnahme führt (Tabelle 2.6). Allerdings führten Sulfonierungsgrade von größer als 50 Gew.-% zu einem Auflösen der Membran im untersuchten Gemisch. Die komplizierte Herstellweise des sulfonierten Polymers (Schwefelsäurebehandlung) und die dabei nicht einfache Kontrolle des Sulfonierungsgrads haben sich als weitere Negativpunkte hinsichtlich der Anwendung dieser Membran und einer späteren Überführung in den

technischen Maßstab herausgestellt. Auf eine weitere Untersuchung des säurebehandelten PVAs (Hyper PVA) wurde verzichtet, da die limitierte Selektivität unwirtschaftlich hohe Re-zirkulationsströme im Hybridverfahren erwarten lässt.

Bei Betrachtung der in Abbildung 2.7 dargestellten Permeatmassenstromdichten und Selektivitäten wird eines der grundlegenden Probleme der Membrantechnologie deutlich: Membranen, die eine gute Selektivität zeigen, weisen eine vergleichsweise schlechte Flussleistung auf, während Membranen mit hohen Flüssen Defizite bei der Selektivität haben.

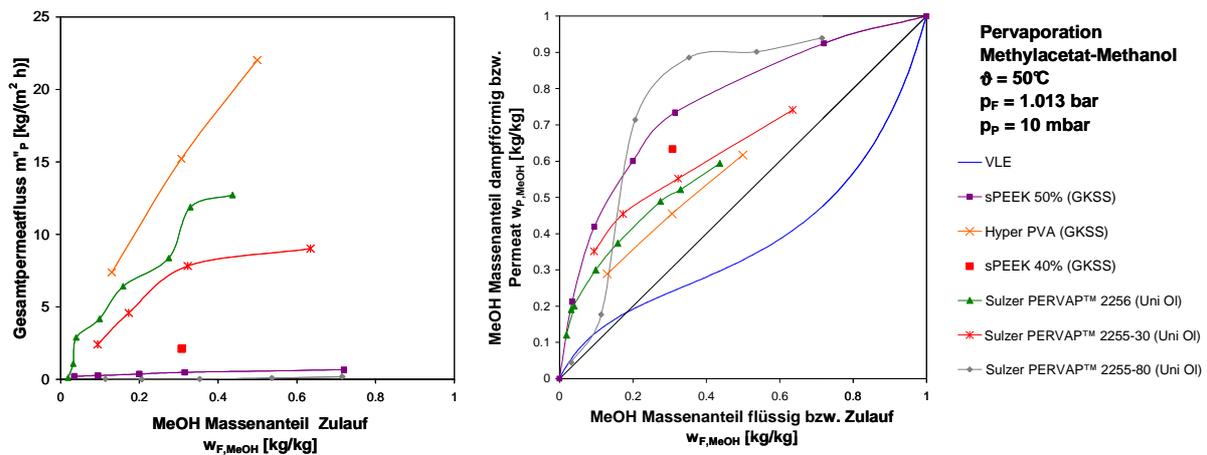


Abbildung 2.7 Ergebnisse der Pervaporationsexperimente

Der experimentelle Aufbau aller Versuche zur Pervaporation in Oldenburg ist in Abbildung 2.8 zu sehen. In diesem schematischen Aufbau unterschied sich nur die Testzelle je nach der vermessenen Membran: für die Flachmembranen der GKSS und der Firma PolyAn ist eine Testzelle der GKSS verwendet worden (Steinigeweg und Gmehling, 2003b), die eine effektive Membranfläche von 100 cm^2 bietet, die keramische röhrenförmige Membran der Firma GFT wurde in einer eigens entwickelten Testzelle vermessen. Die gesamte Anlage war druckfest ausgelegt, so dass auch Messreihen bei Temperaturen oberhalb des Normalsiedepunktes der jeweiligen Mischung aufgenommen werden konnten.

Mit Hilfe eines Thermostaten wird die Temperatur der Methanol/Methylacetat-Mischungen auf Temperaturen zwischen 50 und $90 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Die vorgelegte Mischung aus Methanol und Methylacetat wurde dann mit einer Geschwindigkeit von $16,6 \text{ kg/h}$ durch das Membranmodul gepumpt. Der Druck auf der Permeatseite wurde durch eine Vakuumpumpe auf unter 1 mbar gehalten und das verdampfte Permeat in einer mit flüssigem Stickstoff betriebenen Kühlfalle kondensiert und gesammelt. Diese Kühlfallen waren parallel geschaltet, so dass die Experi-

mente kontinuierlich ausgeführt werden konnten. Es erfolgte eine Wägung der erhaltenen Proben sowie eine gaschromatographische Analyse.

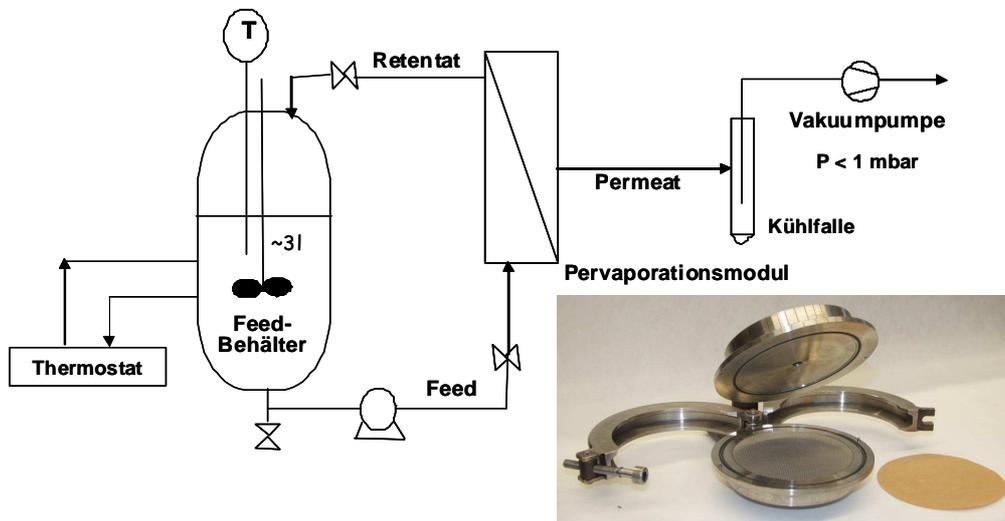


Abbildung 2.8 Pervaporationsanlage und Membranmodul zur Vermessung von polymeren Flachmembranen

Einige Ergebnisse der Pervaporationsexperimente, nämlich Selektivitätsdiagramme und Gesamtflusskurven für die Membranen vom sPEEK- und TiO₂-unterstütztem PVA-Typ sowie der untersuchten keramischen Membran sind in Abbildung 2.9 gezeigt. Während die polymeren Membrantypen gute Selektivitäten liefern können und sich nur in ihren Flüssen unterscheiden, fällt die anorganische Membran hier heraus: bei ihr zeigte sich keine Trennung der MeOH/MeOAc-Mischung. Während die sPEEK-Membran gute Gesamtflüsse in der Größenordnung von 2 bis 4 kg/h*m² zeigt, liegt die mit TiO₂ versetzte PVA-Membran eine Größenordnung darunter bei Flüssen zwischen 0,2 und 0,4 kg/h*m². Zusätzlich zu diesen von der GKSS zur Verfügung gestellten Membranen ist auch noch eine weitere kommerziell erhältliche Membran der Firma PolyAn untersucht worden, die hier als PolyAn-1 bezeichnet werden soll. Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 2.10 bis Abbildung 2.13 dargestellt. In Abbildung 2.10 ist die gute Selektivität der PolyAn-1 Membran bezüglich des Trennproblems zu erkennen: die Trennfaktoren $\alpha_{MeOH/MeOAc}$ (2.8) liegen in der Größenordnung von bis zu 5.

$$\alpha_{MeOH/MeOAc} = \frac{\frac{y_{MeOH}}{y_{MeOAc}}}{\frac{x_{MeOH}}{x_{MeOAc}}} \quad (2.8)$$

In Abbildung 2.11 sind die sehr guten Flüsse durch die Membran gezeigt (beispielhaft für eine Feedtemperatur von 80 °C). Ab einem Massenbruch von $w_{\text{MeOH}} = 0,3$ wird der Gesamtfluss durch die Membran durch den MeOH-Fluss dominiert, der über den betrachteten Konzentrationsbereich annähernd linear ansteigt.

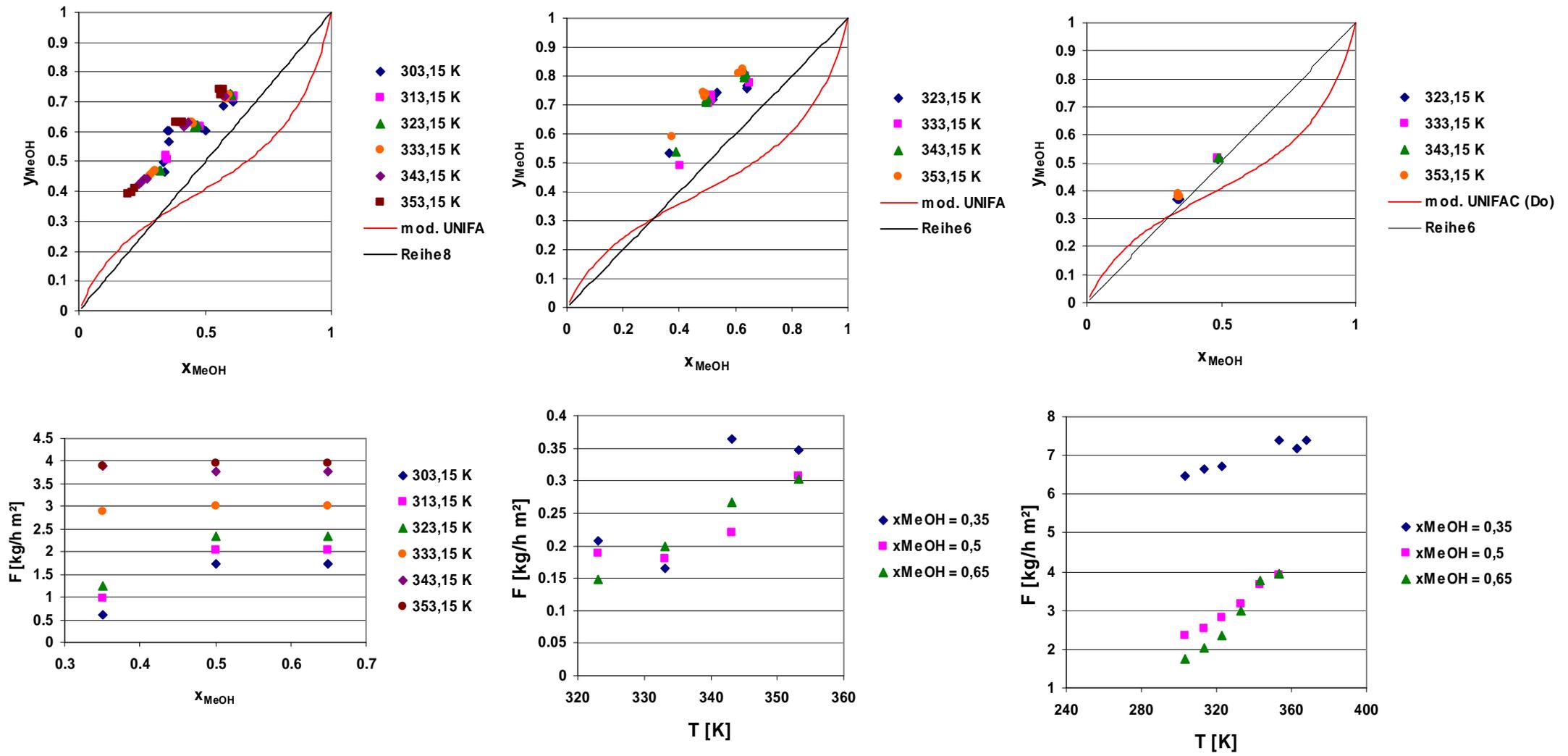


Abbildung 2.9 Ergebnisse der Pervaporationsversuche, von links nach rechts: sPEEK, PVA/TiO₂, Keramikmembran (ZSM5), oben: Selektivität, unten: Fluss

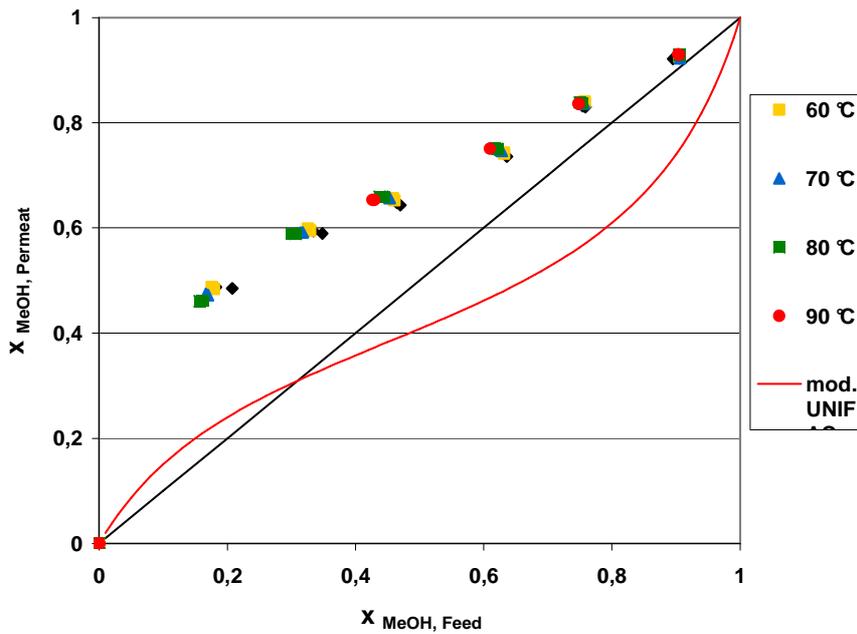


Abbildung 2.10 Selektivitätsdiagramm für die Membran Polyan-1 in Abhängigkeit vom MeOH-Gehalt des Feeds

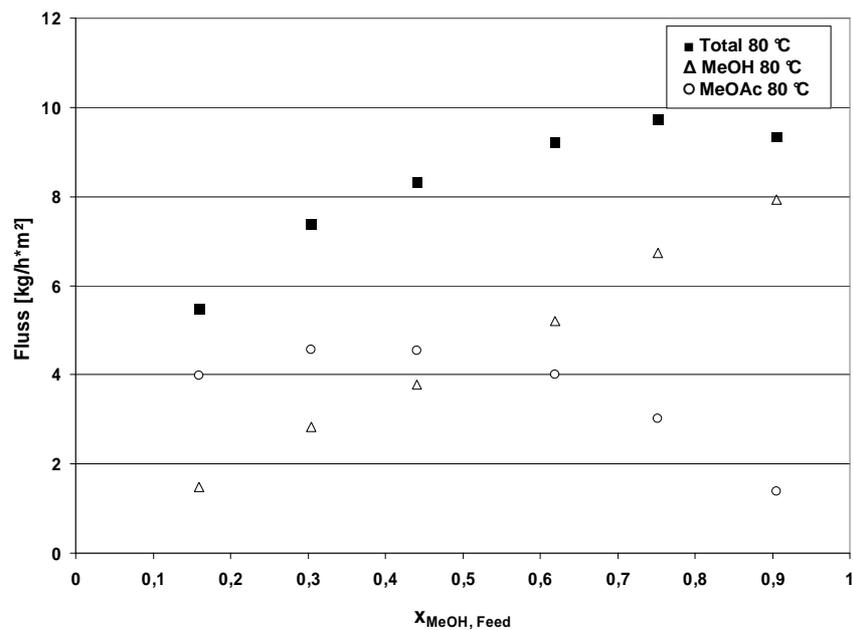


Abbildung 2.11 Einfluss des MeOH-Gehalts im Feed auf die gesamten und die Teilflüsse bei 80 °C (Polyan-1)

Der große Einfluss der Temperatur auf die Flüsse in der Pervaporation ist in Abbildung 2.12 gezeigt: Steigt die Temperatur des Feeds, steigen die Flüsse durch die Membran, hier exemplarisch gezeigt für den Methanolfluss im Bereich von 50 – 90 °C. So kann der Methanolfluss zwischen 50 und 90 °C von 2 auf 4,2 kg h⁻¹ m⁻² für eine konstante Feedkonzentration von $x_{\text{MeOH}} = 0,5$ gesteigert werden.

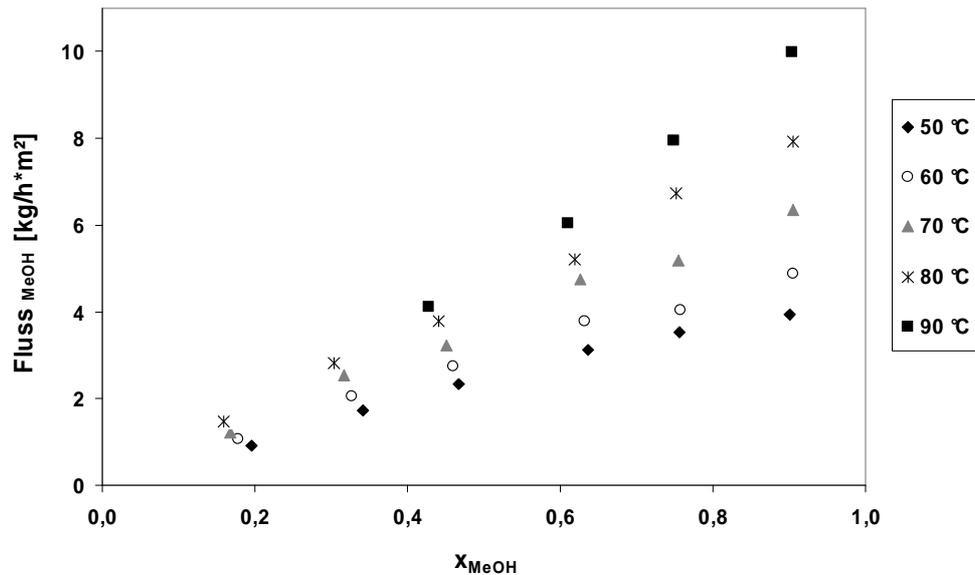


Abbildung 2.12 Einfluss des MeOH-Gehaltes auf den MeOH-Fluss für verschiedene Feedtemperaturen (Polyan-1)

Diese Temperaturabhängigkeit des Flusses durch die Membran kann durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden. In Abbildung 2.13 ist der Logarithmus des MeOH-Flusses für fünf verschiedene Temperaturen zwischen 50 °C und 90 °C und für sechs verschiedene Feedzusammensetzungen in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur gezeigt. Qualitativ ist zu erkennen, dass der Fluss mit steigenden MeOH-Gehalten im Feed und mit steigender Temperatur zunimmt. Mit Hilfe eines Arrhenius-Ansatzes (2.9) kann die Temperaturabhängigkeit des Methanolflusses quantitativ beschrieben werden.

$$F_{MeOH,T} = F_{MeOH,T_0} \cdot \exp\left(\frac{E_{A,MeOH}}{RT}\right) \quad (2.9)$$

Die sich aus den experimentellen Daten für die PolyAn-1 Membran ergebenden Aktivierungsenergien liegen in der Größenordnung von $E_{A,MeOH} = 5 - 10 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Diese Ergebnisse, bei denen sich zeigte, dass die im Projekt untersuchten Membranen zur Lösung des Trennproblems Methylacetat/Methanol keine Fortschritte gegenüber schon bisher kommerziell erhältlichen Membranen, z.B. von Sulzer Chemtech zeigten, veranlassten den projektbegleitenden Ausschuss zur Absage der experimentellen Verschaltung von Reaktivrektifikation und Membrantrennung im Rahmen dieses Projektes. Während in der Trennung von organischen Komponenten von Wasser oder umgekehrt sehr gute Selektivitäten bei zugleich sehr guten Flüssen erzielt werden können, stellt die Trennung von organischen Komponenten mit Hilfe von Membranen immer noch ein Forschungsfeld dar, das weitere Arbeiten erfordert.

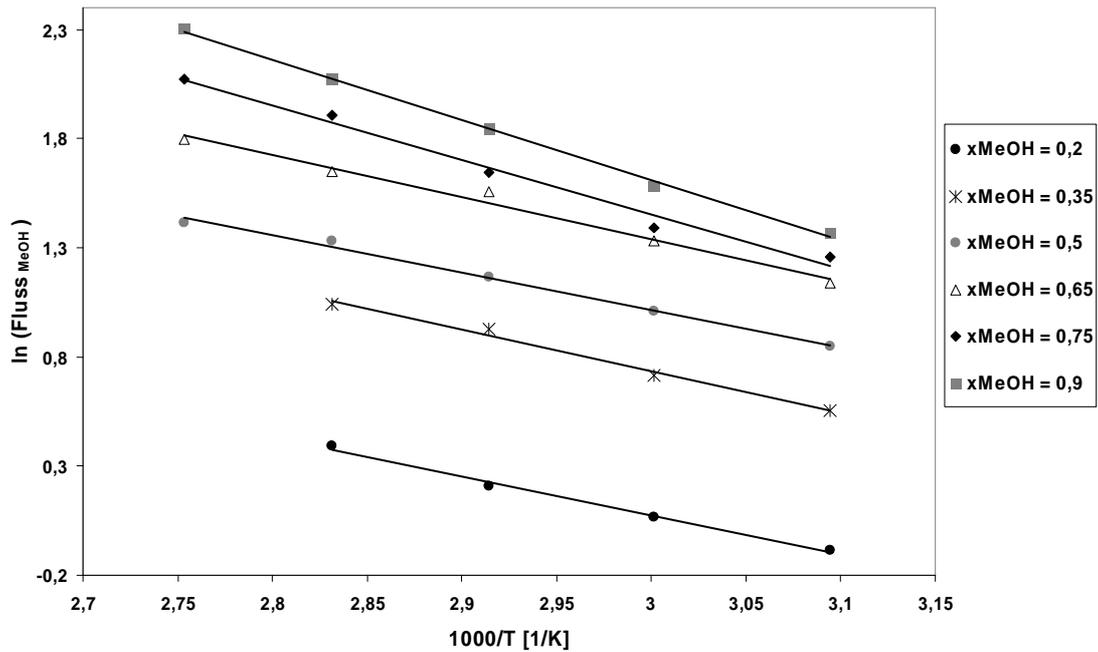


Abbildung 2.13 Einfluss der Feedtemperatur auf den MeOH-Fluss für verschiedene MeOH-Gehalte im Feedstrom (PolyAn-1)

2.2.2. Arbeiten zur Dampfpermeation

In Tabelle 2.7 sind die in der Dampfpermeationspilotanlage der GKSS untersuchten Membranen aufgeführt. Deutlich wird schon hier das stark unterschiedliche Einsatzverhalten der untersuchten Membranen.

Tabelle 2.7 In der Dampfpermeationsanlage untersuchte Membranen

		Beständig	Trennfaktor α [-]	Fluss m^3_P [kg/(m ² h)]	bei ϑ [°C]; p [bar]; $w_{F,MeOH}$ [-]
Sulzer PERVAP™ 2255-30		ja	6.00	5.05	57.0; 1.05; 0.435
Sulzer PERVAP™ 2255-30		ja	5.23	7.90	75.0; 2.0; 0.47
GKSS PVA/TiO2 Charge 1		ja	40.16	0.21	95.0; 3.8; 0.51
GKSS PVA/TiO2 Charge 2		ja	22.37	0.64	95.0; 3.8; 0.47
GKSS PIM		ja	1.70	12.94	95.0; 3.8; 0.5
GKSS sPEEK					
Sulfonierung	Konz. Besch.Lsg.				
42%	0.50%		13.29	1.70	95.0; 3.8; 0.5
42%	1%		13.19	1.21	95.0; 3.8; 0.52
40%	1%		13.21	0.52	95.0; 3.8; 0.4

PVA: Polyvinylalkohol, PIM: Polymer with high Intrinsic Microporosity, sPEEK: sulfoniertes Poyetheretherketon

Die durchgeführten Arbeiten im Bereich der Dampfpermeation wurden mit der Vermessung der kommerziellen Sulzer PERVAP™ 2255-30 Membran begonnen, um ihr Trennverhalten als Referenz zu erfassen. Durchgeführt wurden Versuche bei 1 und 2 bar Feeddruck bei ent-

sprechenden Temperaturen oberhalb des Taupunktes. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.14 dargestellt. Wie zu erwarten, steigt der Fluss bei konstanter Zusammensetzung mit einer Erhöhung des Druckes an. Grund hierfür ist einmal die Erhöhung der Triebkraft. Zum anderen wird wahrscheinlich auf Grund des Lösungs-Diffusions-Mechanismus die Permeabilität des Polymers erhöht. Ebenfalls dargestellt ist das Verhalten der Charge 1 der von der GKSS entwickelten PVA/TiO₂ Membran. Diese zeigte einen im Vergleich zur Sulzer PERVAP™ 2255-30 Membran wesentlich geringeren Fluss, jedoch andererseits eine deutlich höhere Selektivität.

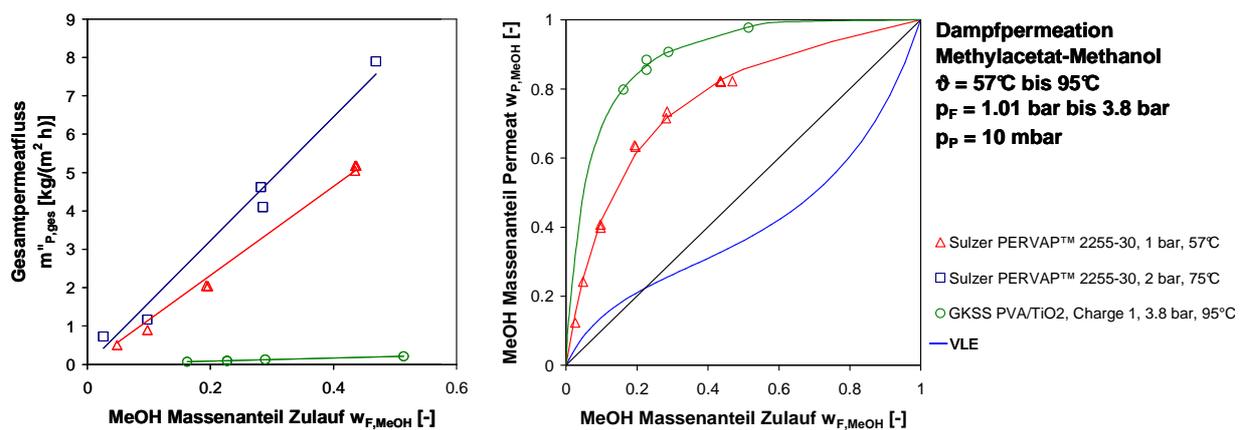


Abbildung 2.14 Ergebnisse der Dampfpermeationsversuche für die Sulzer Chemtech GmbH Membran und die GKSS PVA/TiO₂ Membran

Die anfänglich als viel versprechend geltende sPEEK Membran hat die in sie gestellten Erwartungen nicht erfüllt. Für die Dampfpermeationsversuche wurden, anders als bei den Pervaporationsversuchen, Kompositmembranen verwendet. Hierbei wurde eine durch eine Temperaturbehandlung stabilisierte PAN-Membran als Stützstruktur verwendet. Die Temperaturbehandlung bei 180°C unter Stickstoffatmosphäre hat dazu geführt, dass die Stützstruktur beim Beschichten nicht durch das aprotische Lösungsmittel des sPEEK angegriffen wurde. Allerdings konnte auf Grund der hohen Siedetemperatur des Lösungsmittels Dimethylsulfoxid (DMSO) kein automatisierter Beschichtungsprozess entwickelt werden, da die erforderlichen Temperaturen in den bei GKSS vorhandenen Membranfertigungsmaschinen nicht zu realisieren sind. Somit wurden handbeschichtete Proben verwendet, bei denen das Lösungsmittel in einem Vakuumtrockenschrank abgedampft wurde. Während der Versuche haben sich einige der so hergestellten Proben als nicht beständig erwiesen. Zum anderen blieben die Trennergebnisse hinter den Erwartungen zurück. So ist, wie schon aus Tabelle 2.7 zu ersehen, der Fluss geringer als für die kommerziell erhältliche Sulzer PERVAP™ 2255-30 Membran. Ferner zeigt sich bei niedrigen Methanolgehalten im Feed eine, verglichen mit der Sulzer-Membran, geringere Methanolkonzentration im Permeat. Somit entspricht auch das Trennver-

halten nicht den Erwartungen. Abbildung 2.15 macht diesen Zusammenhang deutlich. Aufgrund dieser Ergebnisse und der komplizierten Herstellung wurde beschlossen, die Untersuchung von sPEEK nicht weiter zu verfolgen.

Eine weitere Charge (Nr. 2) der bei der GKSS entwickelten und bereits in Abbildung 2.14 vorgestellten PVA/TiO₂ Membran wurde ebenfalls untersucht. Diese Charge zeigte einen, im Vergleich zur Charge 1, höheren Fluss. Hervorzuheben ist auch, dass sich mit der Membran für geringe Methanolkonzentrationen im Feed die höchste bisher gemessene Methanolanreicherung im Permeat realisieren ließ (Abbildung 2.15). Als weitere Membran wurde die GKSS PIM untersucht. Sie zeigte zwar einen hohen Fluss, der geringe Trennfaktor führte jedoch zu ihrem Ausschluss von weiteren Untersuchungen.

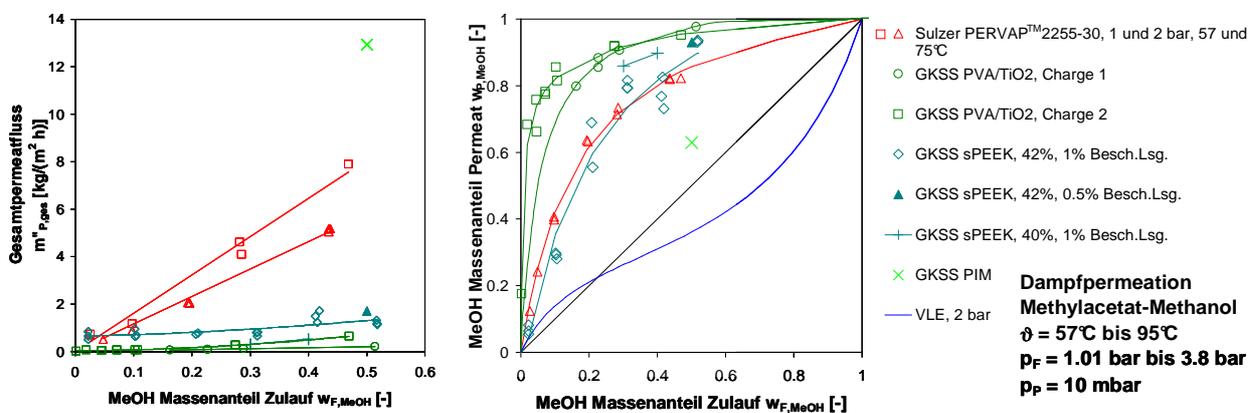


Abbildung 2.15 Ergebnisse der Dampfpermeationsversuche (Abkürzungen: siehe Tabelle 2.7)

Dieser Aspekt ist insofern von Bedeutung, als dass er den Aufwand für die Aufbereitung des Permeats und damit die Kosten eines möglichen Hybridverfahrens reduziert. Für die GKSS PVA/TiO₂ Membran existiert eine definierte Herstellungsverfahren. Diese wurde nicht im Rahmen dieses Projekts entwickelt, sondern im Rahmen der grundfinanzierten Forschungsaktivitäten der GKSS mit dem Ziel eine bei hohen Temperaturen einsetzbare Polymermembran für die Entwässerung organischer Lösungsmittel durch Dampfpermeation zu entwickeln. Auf Grund der zu erwartenden Methanolelektivität wurde sie auch in diesem Projekt untersucht. Sie besteht aus einem Polyphenylsulfid(PPS)-Vlies auf das eine poröse Polyacrylnitril(PAN)-Stüttschicht aufgetragen wird. Durch eine Temperaturbehandlung wird diese stabilisiert und für höhere Temperaturen einsetzbar. Die aktive Trennschicht der Membran besteht aus Polyvinylalkohol (PVA), welches mit Titandioxid (TiO₂) vernetzt wird. Die zu ihrer Fertigung verwendete Beschichtungslösung setzt sich aus Polyvinylalkohol und einem mit Acetylaceton als

Komplexbildner stabilisierten Titanylkomplex und Wasser als Lösungsmittel zusammen. Die Beschichtung erfolgt nach dem Tauchverfahren, bei dem die poröse Stützstruktur durch die Lösung gezogen wird. Um eine fehlerstellenfrei Trennschicht zu gewährleisten, sind zwei aufeinander folgende Beschichtungen notwendig. Im Anschluss an die Beschichtung wird die Membran in einem in der Beschichtungsmaschine integrierten Ofen bei 150°C wärmebehandelt (Ebert *et al.*, 2006). Die Herstellungsvorschrift für diese Membran ist soweit entwickelt, dass sie im m²-Maßstab hergestellt werden kann. Auch wurde sie mit einem Gemisch langzeitgetestet, das dem in diesem Vorhaben untersuchten ähnlich war. Hierbei handelte es sich um eine ternäre Mischung bestehend aus Ethylacetat, Ethanol und Wasser. Die bevorzugt permeierende Komponente war hierbei Wasser. Die Betriebsbedingungen sind Abbildung 2.16 zu entnehmen. Es hat sich gezeigt, dass die Membran über 1060 Betriebsstunden nicht degradiert wurde. Dies kann aus dem gleich bleibend hohen Wassergehalt im Permeat und dem sich proportional zur wechselnden Zulaufzusammensetzung ändernden Permeatstrom geschlossen werden.

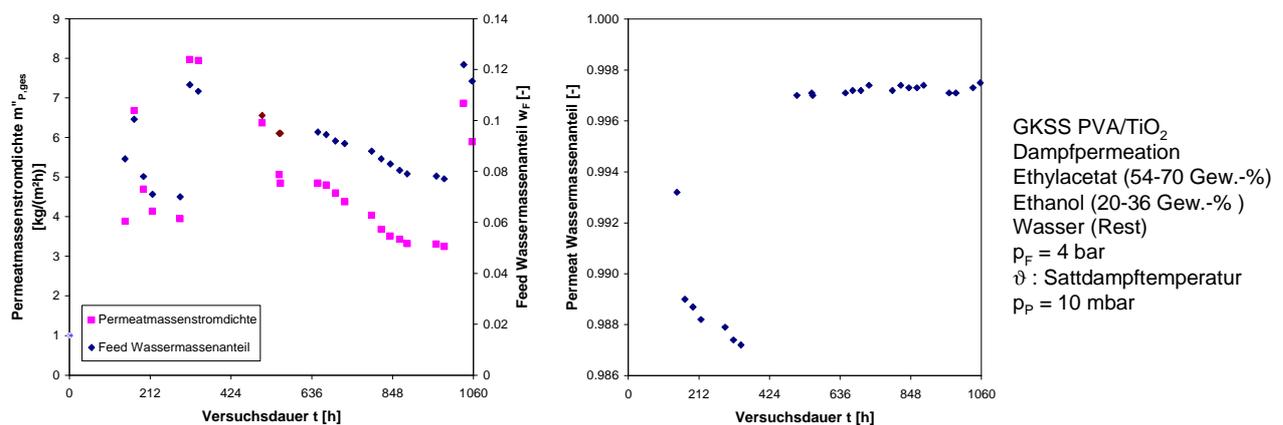


Abbildung 2.16 Langzeittest der GKSS PVA/TiO₂ Membran mit dem System Ethylacetat/ Ethanol/Wasser in der Dampfpermeation

Ebenfalls untersucht wurde der Einfluss der Überhitzung des zugeführten Dampfgemisches über die Taupunkttemperatur hinaus. Hierfür wurde die Sulzer PERVAP™ 2255-30 Membran bei einem Zulaufdruck von 2 bar verwendet. In Abbildung 2.17 ist zu sehen, dass der Permeatfluss mit steigender Überhitzung abnimmt. Dies kann dadurch begründet werden, dass die Lösungskapazität der Membran und damit die in der Polymermatrix vorhandene Mengen an Permeanden abnimmt. Die ausgefüllten Symbole in Abbildung 2.17 zeigen die Daten, die bei näherungsweise Taupunktbedingungen aufgenommen wurden und auch in Abbildung 2.14 dargestellt sind, während die leeren Symbole Messpunkte zeigen, die bei Überhitzung aufgenommen wurden.

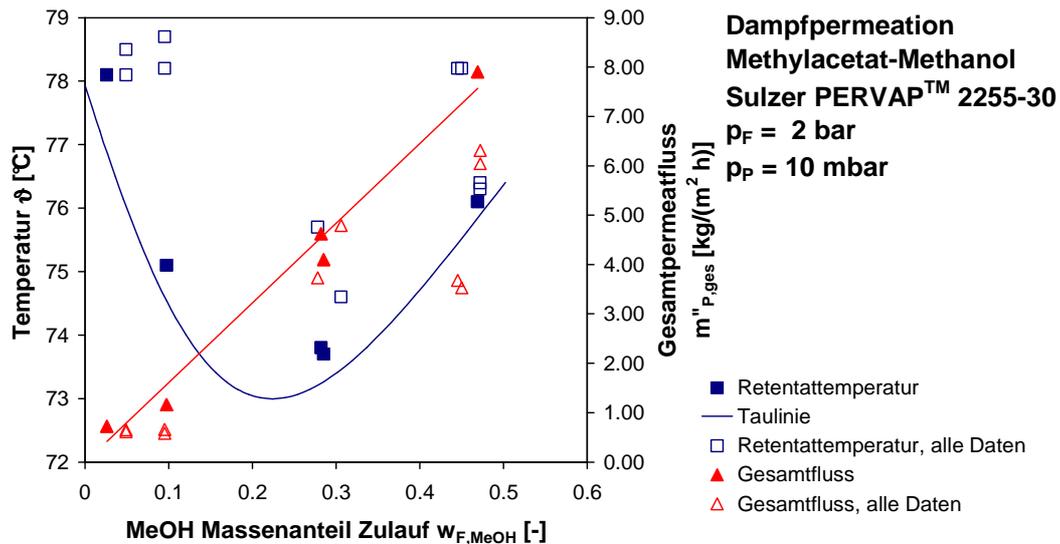


Abbildung 2.17 Einfluss der Überhitzung bei der Dampfpermeation

An die als Funktion der Zusammensetzung im Feed ermittelten Permeatzusammensetzungen und Permeatflüsse wurden für die verschiedenen Membranen Koeffizienten empirischer Beziehungen angepasst, so dass eine Verwendung in Prozesssimulationsprogrammen zur Anlagenauslegung möglich wird. Die für die Permeatzusammensetzung benutzte Beziehung ist:

$$w_{P,MeOH} = \frac{a \cdot w_{R,MeOH} + b \cdot w_{R,MeOH}^2}{1.0 + c \cdot w_{R,MeOH} + d \cdot w_{R,MeOH}^2} \quad (2.10)$$

Für den Gesamtpermeatfluss wurde

$$\dot{m}''_{P,ges} = e + f \cdot w_{R,MeOH} + g \cdot w_{R,MeOH}^2 \quad (2.11)$$

verwendet. Die Koeffizienten a bis g für die erfolgversprechendsten Membranen sind Tabelle 2.8 und Tabelle 2.9 zu entnehmen. Die durchgezogenen Linien in Abbildung 2.14 und Abbildung 2.15 zeigen die Anpassungen nach Gleichung (2.10) und Gleichung (2.11).

Tabelle 2.8 Koeffizienten a bis d für die Gleichung (2.10)

	p_F [bar]	ϑ_F [°C]	a	b	c	d
Sulzer PERVAP™ 2255-30	1	57	6.644	0.000	5.754	0.000
	2	75	6.644	0.000	5.754	0.000
GKSS PVA/TiO2 Charge 1	3.8	95	18.700	0.000	17.161	0.000
GKSS PVA/TiO2 Charge 2	3.8	95	136.241	666.360	175.021	623.821
GKSS sPEEK 42%	3.8	95	-53.876	3929.573	665.623	2970.296

Tabelle 2.9 Koeffizienten e bis g für Gleichung (2.11)

	p_F [bar]	ϑ_F [°C]	e	f	g
Sulzer PERVAP™ 2255-30	1	57	0.000	11.596	0.000
	2	75	0.000	16.136	0.000
GKSS PVA/TiO2 Charge 1	3.8	95	0.000	0.414	0.000
GKSS PVA/TiO2 Charge 2	3.8	95	0.031	0.201	2.352
GKSS sPEEK 42%	3.8	95	0.642	0.514	1.637

2.2.3. Vergleich Pervaporation und Dampfpermeation

Abbildung 2.18 zeigt einen Vergleich der bei der Pervaporation und bei der Dampfpermeation gemessenen Permeatzusammensetzungen bzw. Permeatflüsse für die Sulzer PERVAP™ 2255-30 bei 1 bar und 50 °C bzw. 57 °C. Deutlich sichtbar ist, dass bei der Dampfpermeation höhere Selektivitäten und geringere Permeatflüsse als bei der Pervaporation gemessen wurden. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass es bei der Pervaporation bei näherungsweise gleichen Drücken und Zusammensetzungen zu einer stärkeren Quellung des Polymermaterials kommt, da mehr Methanol in der Membran gelöst wird. Hierdurch wird die Polymerstruktur aufgelockert und es werden zusätzliche Permeationspfade geschaffen, was den Permeatfluss anhebt. Allerdings wird durch diesen Mechanismus auch die Co-Permeation der weniger stark permeierenden Komponente Methylacetat erhöht, was wiederum zu einem Absinken der Selektivität führt. Bei der Dampfpermeation sollte die Temperatur so dicht wie möglich an dem durch Druck und Zusammensetzung definierten Taupunkt liegen. Um eine Kondensation zu vermeiden wird jedoch immer eine etwas über dem Taupunkt liegende Temperatur eingestellt und somit ein leicht überhitzter Dampf der Membran zugeführt. Somit wird weniger Zulaufgemisch in der Membran gelöst. Daher quillt sie nicht so stark, was zu einer höheren Selektivität bei geringerem Fluss führt.

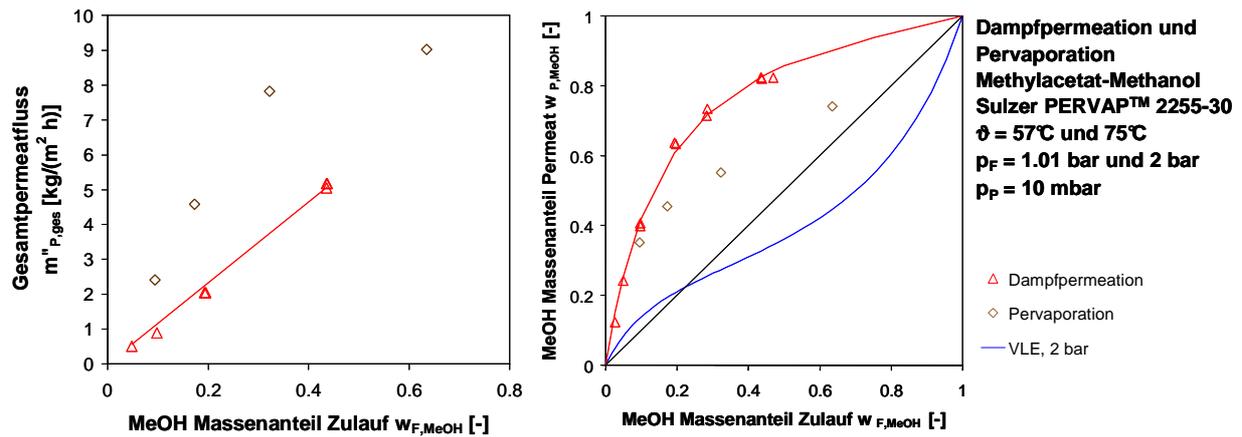


Abbildung 2.18 Vergleich Dampfpermeation und Pervaporation für die Sulzer PERVAP™ 2255-30 Membran

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die kommerziell erhältliche Sulzer-Membran einen Standard mit hohem Fluss und guter Selektivität darstellt, an der sich Neuentwicklungen messen lassen müssen. Von den anderen untersuchten Membranen scheint die GKSS PVA/TiO₂ am besten geeignet zu sein, vor allem weil sie eine hohe Selektivität für Methanol aufweist. Ferner konnte die Dauerbeständigkeit dieser Membran mit dem System Ethylacetat/Ethanol/Wasser nachgewiesen werden. Dieses System ist den im Rahmen dieses Vorhabens untersuchten Stoffsystem Methanol/Methylacetat sehr ähnlich, so dass auch hier von einer Langzeitbeständigkeit ausgegangen werden kann. Weitere Arbeiten zur Optimierung ihrer Flussleistung sind jedoch sinnvoll. Ferner sollten die Betriebszustände in technischen Prozessen möglichst nah an der Taupunktlinie des Gemisches liegen, um so einen möglichst hohen Permeatfluss zu realisieren. Eine gewisse Überhitzung muss jedoch in einem Dampfpermeationsprozess mit einer integralen Abreicherung der bevorzugt permeierenden Komponente toleriert werden, wenn in der Nähe eines Minimumazeotrops gearbeitet wird. Sonst ist es unmöglich, das Gemisch zulaufseitig in der Dampfphase zu halten. Bei näherungsweise gleichen Drücken und Temperaturen weist die Dampfpermeation verglichen zur Pervaporation höhere Selektivitäten bei niedrigeren Flüssen auf. Ferner ist bei einem Einsatz der Pervaporation in einem kontinuierlich betriebenen Verfahren zu beachten, dass die Temperatur auf Grund der Verdampfung des Permeats entlang der Verfahrensstrecke abnimmt und somit typischerweise Zwischenaufheizungen notwendig sind.

2.2.4. Modulauslegung

Als Membranmodul für den im Rahmen dieses Vorhabens untersuchten Miniplantmaßstab wurde eine geometrisch ähnliche aber verkleinerte Version des GKSS GS-Taschenmoduls verwendet. Das Taschenmodul hat sich im industriellen Einsatz für viele Anwendungsgebiete be-

währt. Beispiele sind die Rückgewinnung organischer Dämpfe aus Permanentgasgemischen mit einigen Hundert realisierten Anlagen weltweit (Ohlrogge *et al.*, 2006, Ohlrogge *et al.*, 2005) aber auch Anwendungen in der Pervaporation und Dampfpermeation (Brinkmann *et al.*, 2004). Die Membran ist als am äußeren Umfang verschweißte Tasche ausgeführt. Hierbei liegt die trennaktive Schicht außen. Im Inneren der Membrantasche befindet sich Spacermaterial, welches eine druckverlustarme Abführung des Permeats erlaubt. Die Membrantaschen sind auf einem Permeatrohr angeordnet und gegeneinander abgedichtet. Der so entstandene Membranstapel ist durch Umlenkscheiben unterteilt und in einem Druckbehälter eingebaut. Die Unterteilung der Membrantaschen in Kompartimente führt zu einer meanderförmigen feedseitigen Überströmung. Hierdurch kann der feedseitige Anströmungsquerschnitt entlang der Verfahrensstrecke an den durch die Permeation abnehmenden Volumenstrom angepasst werden und somit eine näherungsweise konstante Strömungsgeschwindigkeit erreicht werden. Hierin liegt einer der großen Vorteile des Taschenmoduls, da so die Konzentrationspolarisation minimiert werden kann. Ferner werden durch den Taschenaufbau die Permeatwege kurz und somit die Druckverluste der Permeatströmung gering gehalten. In Abbildung 2.19 ist ein Foto des Moduls für den Miniplant-Einsatz dargestellt. Die technischen Daten sind Tabelle 2.10 zu entnehmen. Das im Rahmen dieses Vorhabens verwendete Modul war mit elf Membrantaschen, also einer Gesamtmembranfläche von 0.13 m^2 ausgestattet. Dabei wurde die Strömung für jede Tasche einzeln umgelenkt um eine ausreichende Überströmungsgeschwindigkeit zu gewährleisten.

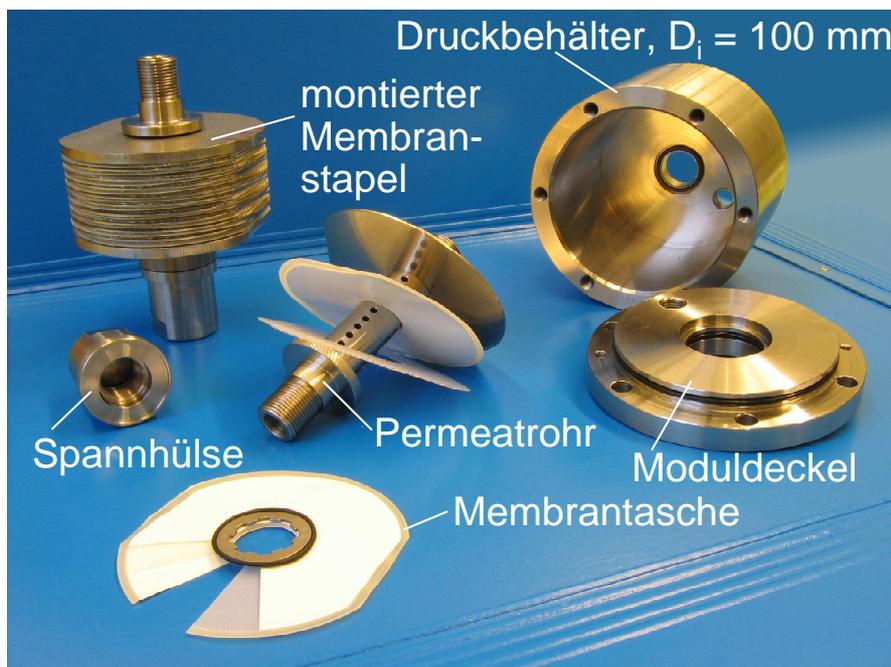


Abbildung 2.19 Membranmodul

Tabelle 2.10 Technische Daten Membranmodul

Membranfläche pro Tasche [m ²]	0.0119
Taschendurchmesser [mm]	100
Schlüsselweite [mm]	92
Taschendicke [mm]	1
Bauhöhe Membranstapel [mm]	54
maximale Anzahl Membrantaschen [-]	22
maximale Membranfläche [m ²]	0.26

2.3. Arbeiten zur Reaktivrektifikation

Anhand des Testsystems der Umesterung von Methylacetat mit n-Butanol zu n-Butylacetat und Methanol sind in Oldenburg im Technikumsmaßstab Experimente zur Reaktivrektifikation und zur Verknüpfung mit Sonderverfahren unternommen worden. Diese Sonderverfahren sind die azeotrope Rektifikation und die extraktive Rektifikation. Beide können durch den Einsatz von Hilfsstoffen, den sogenannten Entrainern, Beschränkungen der einfachen Rektifikation überwinden (Gmehling und Brehm, 2003). Bei der azeotropen Rektifikation wird mit Hilfe eines geeigneten Entrainers ein bestehendes Azeotrop dadurch überwunden, dass eine der beiden zu trennenden Komponenten mit dem Hilfsstoff ein weiteres leichtersiedendes Azeotrop bildet, das in einem weiteren Verfahrensschritt leicht getrennt werden kann. In dem vorliegenden Testsystem ist das am Kopf der Kolonne anfallende Gemisch von Methanol und Methylacetat auf diese Weise zu trennen. Bei der extraktiven Rektifikation wird ein Hilfsstoff zugesetzt, der die Aktivitätskoeffizienten der zu trennenden Komponenten in der Weise beeinflusst, dass der Trennfaktor möglichst stark vom Wert Eins abweichende Werte annimmt. Diese Verfahrensvariante kommt bei dem gewählten Testsystem für eine weitere Auftrennung des im Sumpf der Kolonne anfallenden Gemisches aus Butanol und Butylacetat in Frage. Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Arbeiten beginnend mit der einfachen Reaktivrektifikation beschrieben werden.

2.3.1. Umesterung von Methylacetat mit n-Butanol

Der experimentelle Aufbau der Kolonne gestaltete sich wie folgt (Abbildung 2.20): aufgebaut aus insgesamt sechs Glasschüssen (je ca. 1200 mm) sind die vier mittleren Schüsse als reaktive Schüsse ausgelegt (bestückt mit jeweils einem Meter Sulzer Katapak SP 12 Packungselementen). Die Schüsse 1 und 6 sind mit Sulzer BX-Packungselementen bestückt. Unter- und oberhalb der reaktiven Zone befinden sich die Feedzuläufe für Methylacetat und n-Butanol. An fünf Stellen befinden sich Temperaturmessstellen und an acht Stellen der Kolonne können

manuell Proben der Flüssigphase entnommen werden, um Kolonnenprofile der Flüssig-Konzentrationen zu erstellen.

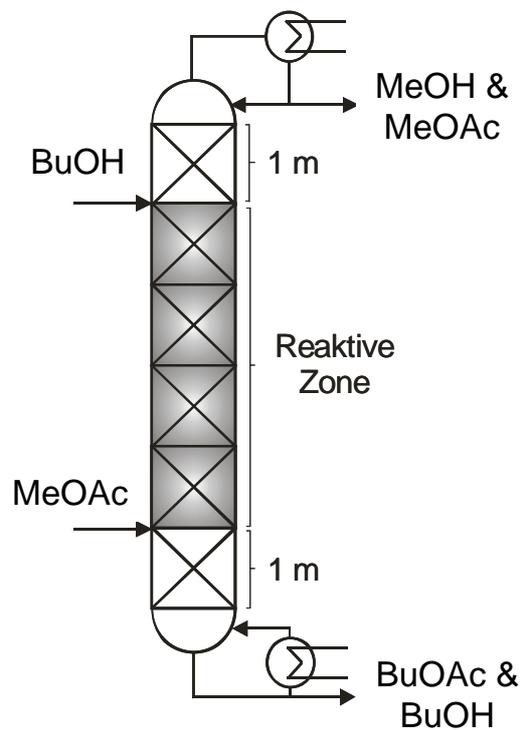


Abbildung 2.20 Schematischer Aufbau der Technikumskolonne zu den Versuchen zur Reaktivrectifikation am System Methylacetat + Butanol

Ein sich für diesen Aufbau ergebendes typisches Kolonnenprofil ist in Abbildung 2.21 dargestellt. In diesem Fall betragen die Feedströme für Butanol und Methylacetat jeweils 10 mol/h. Es ist bei einem Rücklaufverhältnis von 2 und einem Destillat/Feed-Verhältnis von 0,5 gearbeitet worden. Wie zu erkennen ist, lassen sich die experimentellen Daten gut durch die Simulation wiedergeben.

Es ist darauf hinzuweisen, dass das System stark parametrisch sensitiv reagiert (Steinigeweg, 2003). Mit der verwendeten Anlage ist es sehr schwierig, lediglich einen Parameter zu verändern, während die übrigen konstant gehalten werden sollen. Dies gilt in großem Maße für das Destillat/Feed-Verhältnis, das abhängig von der Verdampferleistung ist. Die Verdampferleistung (und damit das Destillat/Feed-Verhältnis) besitzt einen entscheidenden Einfluss auf das Konzentrationsprofil in der Kolonne und damit auf das Temperaturprofil. Da das Temperaturprofil wiederum die Reaktionsgeschwindigkeit und diese die Konzentrationsprofile beeinflusst, entsteht ein hochgradig nichtlineares System. Gerade im Bereich des optimalen Gegenstroms der schwer- und leichtsiedenden Reaktanden in der Kolonne führt eine kleine Änderung des Destillat/Feed-Verhältnisses zu starken Umsatzveränderungen.

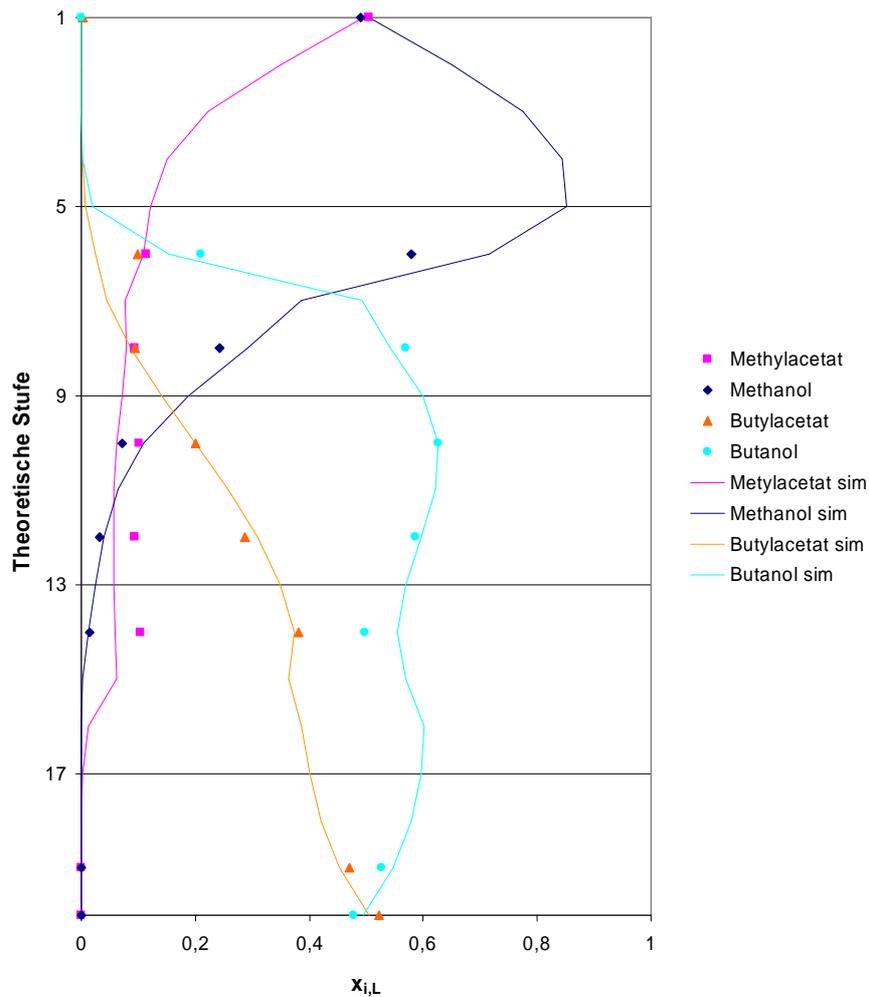


Abbildung 2.21 Experimentelles (\diamond , \blacksquare , \blacktriangle , \bullet) und simuliertes (—) Kolonnenprofil der Reaktion von Methylacetat mit n-Butanol

In Abbildung 2.22 sind ein an der Kolonne gemessenes und die bei verschiedenen Destillat/Feed-Verhältnissen berechneten Temperaturprofile gezeigt. Es ist zu erkennen, dass schon eine minimale Veränderung im (simulierten) Destillat/Feed-Verhältnis (0,498 anstelle von 0,5) eine große Veränderung im Temperaturprofil bewirkt.

Davon unbeschadet sind eine Vielzahl von Versuchen zur Reaktivrektifikation unter Variation des Rücklaufverhältnisses, der Feedströme und der Heizleistung durchgeführt worden. Die dabei in der Kolonne erzielten Umsätze lagen zwischen 33 und 50 %. Die im Experiment ermittelten Konzentrationsprofile der flüssigen Phase zeigten dabei eine ähnlich gute Übereinstimmung mit der Simulation wie das in Abbildung 2.21 gezeigte Profil und erlauben die Aussage, dass der Grad der Simulationstiefe, d.h. die Verwendung einer pseudohomogenen Kinetik, die Wiedergabe der Realität mit Hilfe von angepassten UNIQUAC-Parametern und die Verwendung eines Gleichgewichtsstufenmodells zur Kolonnensimulation durch das in Aspen Plus bereitgestellte RADFRAC-Modell für das vorliegende System ausreichend ist.

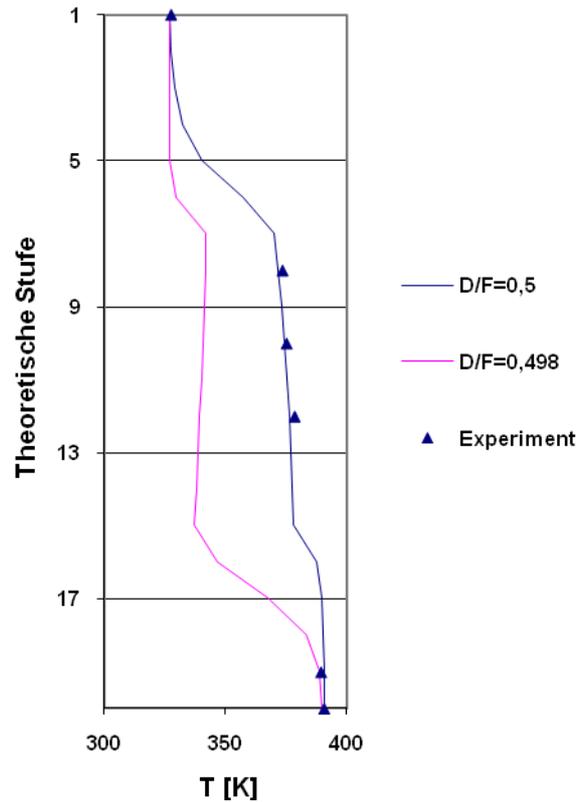


Abbildung 2.22 Experimentelle und simulierte Temperaturprofile der Reaktion von Methylacetat mit n-Butanol bei unterschiedlichen Destillat- zu Feedflussverhältnissen zeigen eine starke parametrische Sensitivität

Zusätzlich zu diesen Versuchen sind Versuche durchgeführt worden, bei denen der Methylacetat-Feedstrom nicht rein eingespeist wurde: Ihm wurde ein Anteil von $x = 0,25$ Methanol zugesetzt. Es handelt sich dabei um eine willkürliche Annahme, mit der die Situation eines hybriden Prozesses mit einer Membrantrennung nachgestellt werden sollte, bei dem der aus der Membraneinheit stammende Rückfluss in die Kolonne nicht vollständig methanolfrei ist. Diese Versuche sind auf Bitte des projektbegleitenden Ausschusses durchgeführt worden, um die prinzipielle Durchführbarkeit der Reaktivrektifikation unter den Bedingungen eines hybriden Prozesses mit Rückflüssen zu demonstrieren, obwohl die experimentelle Verschaltung des Reaktivrektifikationsprozesses mit einer Membrantrennung im Projekt nicht durchgeführt worden ist.

Der Versuch ist unter vergleichbaren Bedingungen wie der oben dargestellte durchgeführt worden und das sich ergebende Kolonnenprofil ist in Abbildung 2.23 abgebildet. Die Methanolkonzentration in der reaktiven Zone der Kolonne ist erhöht, steigt aber nicht so stark an wie im vergleichbaren Versuch mit reinem Methylacetatfeed. Dies ist auf die Verdünnung

der Reaktionsmischung mit einem Produkt der Gleichgewichtsreaktion zurückzuführen und führt zu Umsatzeinbußen in diesem Prozess. Der Umsatz beträgt 44 % anstelle von 50 %.

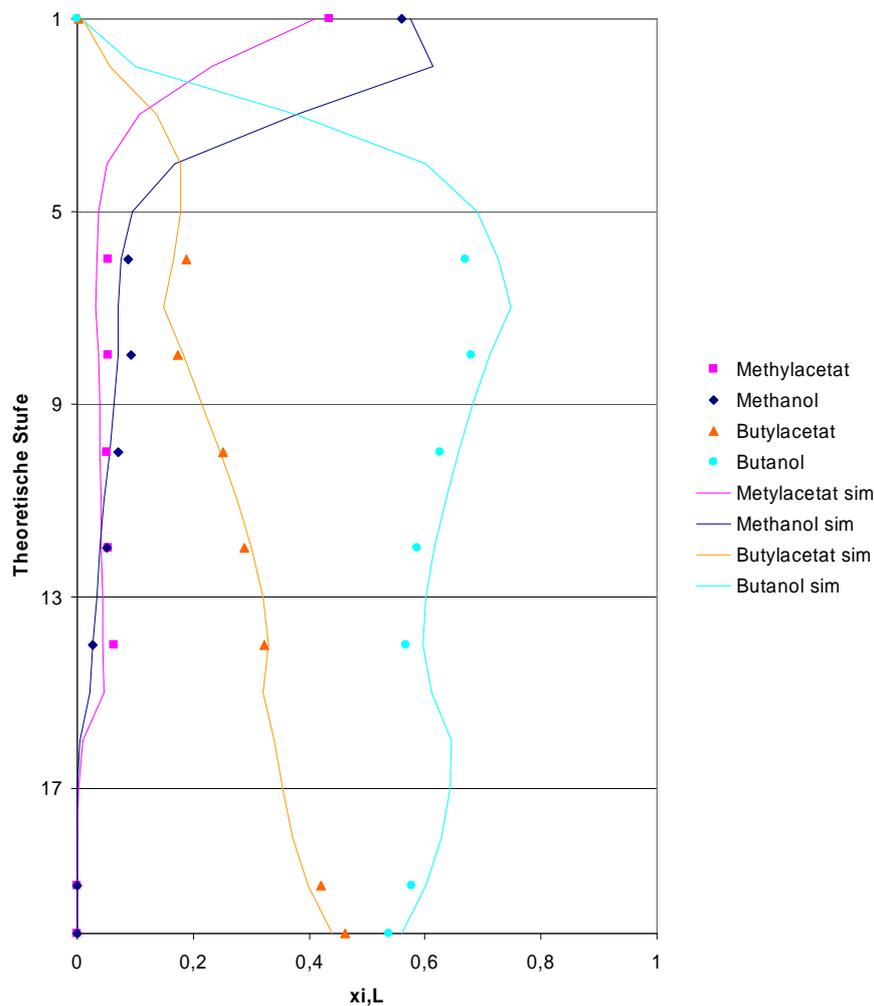


Abbildung 2.23 Experimentelles (◆, ■, ▲, ●) und simuliertes (___) Kolonnenprofil der Reaktion von Methylacetat mit n-Butanol mit einem um $x = 0,25$ Methanol angereicherten Methylacetatfeed

Dieser Versuch konnte wieder mit guter Übereinstimmung zwischen Experiment und berechneten Werten simuliert werden und zeigt damit die Durchführbarkeit des hybriden Prozesses.

2.3.2. Verknüpfung der Reaktiv- mit der Extraktivrektifikation

Während es bei der konventionellen extraktiven Rektifikation ohne Bedeutung ist, welche der beiden Komponenten mit dem verwendeten Entrainer eine engere Wechselwirkung eingeht, um seine relative Flüchtigkeit zu senken, ist dies bei der in diesem Projekt angedachten Verfahrensvariante der Extraktivreaktivrektifikation nicht der Fall: hier muss darauf geachtet werden, dass die Flüchtigkeit der Stoffe so beeinflusst wird, dass das Edukt der Reaktion in der reaktiven Zone gehalten wird, während das Produkt effektiv aus ihr entfernt wird. Während im bekannten

Fall der Veresterung von Methanol mit Essigsäure der optimale Fall vorliegt, dass ein Reaktand, nämlich die Essigsäure, gleichzeitig als extraktives Lösungsmittel eingesetzt werden kann, da sie als Entrainer selektiv auf das Trennproblem des Methylacetat-Wasser-Azeotrops wirkt, ist dies in der vorliegenden Reaktion der Umesterung nicht der Fall. In solch einem Fall muss auf den Einsatz eines konventionellen Entrainers zurückgegriffen werden, der als zusätzliche Komponente selektiv auf das Trennproblem Einfluss nimmt.

Dabei sollte zusätzlich darauf geachtet werden, dass bei dieser Vorgehensweise eine Belastung der reaktiven Zone mit dem inerten Entrainer ausgeschlossen wird. In vorliegenden Fall der Umesterung von Methylacetat mit n-Butanol bedeutet dies, dass das im Sumpf der Kolonne anfallende n-Butanol-Butylacetat-Azeotrop getrennt werden sollte, indem ein Entrainer die relative Flüchtigkeit von n-Butanol erhöht und damit n-Butanol in die Reaktionszone drängt. Die Auswahl eines möglichen Entrainers wurde mit Hilfe des Programms „EntrainerSelection“ aus dem Programmpaket der Dortmunder Datenbank durchgeführt (DDBST, 2007). Hier zeigte sich n-Hexadecan als ein möglicher Hilfsstoff, der auch für die Versuche ausgewählt wurde.

Die Versuche sind in der vorhandenen Technikumskolonnen am Lehrstuhl durchgeführt worden und sollen im Folgenden mit ihren Ergebnissen kurz beschrieben werden. Der Aufbau der Kolonne ist für die Einbeziehung der extraktiven Rektifikation gegenüber dem Kolonnenaufbau aus Abbildung 2.20 nicht verändert worden. Einzig eine Position zur Probennahme musste zugunsten des Zuflusses für den Entrainer Hexadecan unterhalb der reaktiven Zone aufgegeben werden. Die Beschreibung der Phasengleichgewichte erfolgte für alle binären Systeme mit Hexadecan mit Hilfe von mod. UNIFAC (Do), da nicht für alle diese binären Systeme eine genügend große experimentelle Datenbasis zur Anpassung temperaturabhängiger UNIQUAC-Wechselwirkungsparameter vorhanden war, wie sie für die Beschreibung des Reaktionssystems genutzt worden sind.

In Abbildung 2.24 ist ein sich ergebendes Kolonnenprofil dargestellt. Die Reaktionsbedingungen sind mit denen des Versuches zu vergleichen, dessen Kolonnenprofil in Abbildung 2.21 zu sehen ist: Die Feedströme der beiden Edukte betragen jeweils 10 mol/h, der Entrainer wurde mit 5 mol/h in die Kolonne gepumpt und das Rücklaufverhältnis betrug 2. Es ist zu erkennen, dass der Entrainer eine Erhöhung der Butanol-Konzentration in der reaktiven Zone der Kolonne bewirkt, die zu einer Umsatzerhöhung führt. Anstelle eines Umsatzes von ca. 50 % im vergleichbaren Versuch ergab sich in diesem Experiment mit Entrainerzugabe ein Umsatz von

57,9 %, d.h. eine Steigerung des Umsatzes um 16 %. Wiederum ist zu erkennen, dass die Simulation die Ergebnisse des Experiments gut wiedergeben kann.

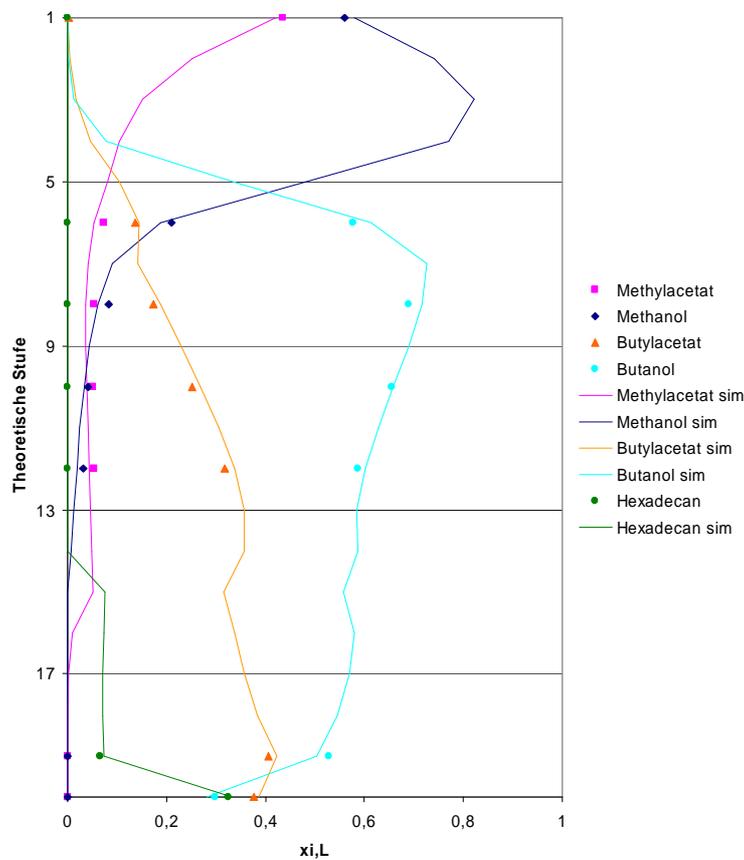


Abbildung 2.24 Experimentelles (◆, ■, ▲, ●) und simuliertes (—) Kolonnenprofil der Reaktion von Methylacetat mit n-Butanol unter Einbeziehung der extraktiven Rektifikation mit Hexadecan als selektivem Hilfsstoff

2.3.3. Verknüpfung der Reaktiv- mit der Azeotroprektifikation

Durch die bei nichtidealen Systemen häufige positive Abweichung vom Raoult'schen Gesetz sind die meisten azeotropen Systeme Druckmaximumazeotrope (Gmehling und Kolbe, 1992), die am Kopf einer Kolonne anfallen und im Falle der Reaktivrektifikation für Umsatzeinbußen führen können. Wie im vorigen Abschnitt ausgeführt, scheidet die extraktive Rektifikation hier als Verfahrensvariante aus, wenn nicht ein Reaktand als Entrainer wirkt, da der inerte Zusatzstoff die Reaktionslösung im reaktiven Teil der Kolonne verdünnt. Einen Ausweg bietet die Möglichkeit, die azeotrope Rektifikation in die Reaktivrektifikationskolonne zu integrieren. Ein geeigneter Entrainer wird oberhalb der reaktiven Zone eingespeist und spaltet das am Kopf der Kolonne anfallende Azeotrop, in diesem Fall das Methylacetat-Methanol-Azeotrop. Genau wie bei der Integration der extraktiven Rektifikation bedarf es bei der Entrainerauswahl nur einer zusätzlichen Regel, nämlich dass hier die relative Flüchtigkeit des Reaktanden gesenkt und die des Produktes erhöht werden muss.

Wieder erfolgte die Auswahl eines geeigneten Entrainers mit Hilfe des Programms „EntrainerSelection“ (DDBST, 2007), welches als mögliche Kandidaten u.a. n-Pentan und n-Hexan ausgab. Aus Gründen der experimentellen Handhabbarkeit wurde als Lösungsmittel für die Versuche n-Hexan ausgewählt. Die Versuche sind in der vorhandenen Technikumskolonne am Lehrstuhl durchgeführt worden und sollen im Folgenden mit ihren Ergebnissen beschrieben werden. Der Aufbau der Kolonne ist für die Einbeziehung der extraktiven Rektifikation gegenüber dem Kolonnenaufbau aus Abbildung 2.20 leicht verändert worden. Die nichtreaktive Zone am Kopf der Kolonne ist für einige Versuche um einen Kolonnenschuss, der wie die anderen nichtreaktiven Schüsse Sulzer BX-Packungen enthält, auf eine Länge von 2 m verlängert worden. Der sich ergebende Kolonnenaufbau ist in Abbildung 2.25 gezeigt.

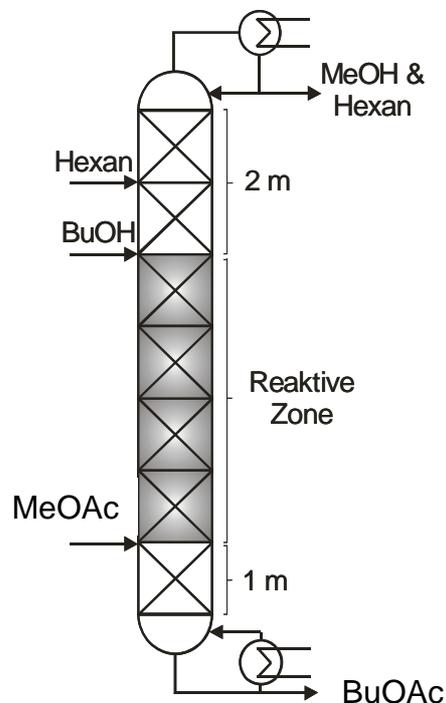


Abbildung 2.25 Schematischer Aufbau der Technikumskolonne zu den Versuchen zur azeotropen Reaktivrektifikation am System Methylacetat + Butanol mit Hexan als Entrainer

Ein bei diesen Versuchen aufgenommenes Konzentrationsprofil (Abbildung 2.26) zeigt die Ergebnisse eines Versuches, bei dem die Feedströme von Methylacetat und n-Butanol in die Kolonne jeweils 10 mol/h betragen. Die Entrainermenge, die in der Mitte der oberen nichtreaktiven Zone eingespeist wurde, betrug 4 mol/h. In diesem Versuch waren allerdings Schwersieder (Butanol und Butylacetat) im Destillatstrom vorhanden. Da der Destillatstrom und damit das Destillat zu Feed-Verhältnis bei der Kolonne über die Heizleistung im Sumpf gesteuert werden muss, ist hier die Heizleistung im Versuch zu hoch gewesen. Deshalb wurden weitere

Versuche mit reduzierter Heizleistung durchgeführt. Ein Kolonnenprofil ist in Abbildung 2.27 dargestellt, die Heizleistung betrug bei diesem Versuch statt 1030 Watt 980 Watt.

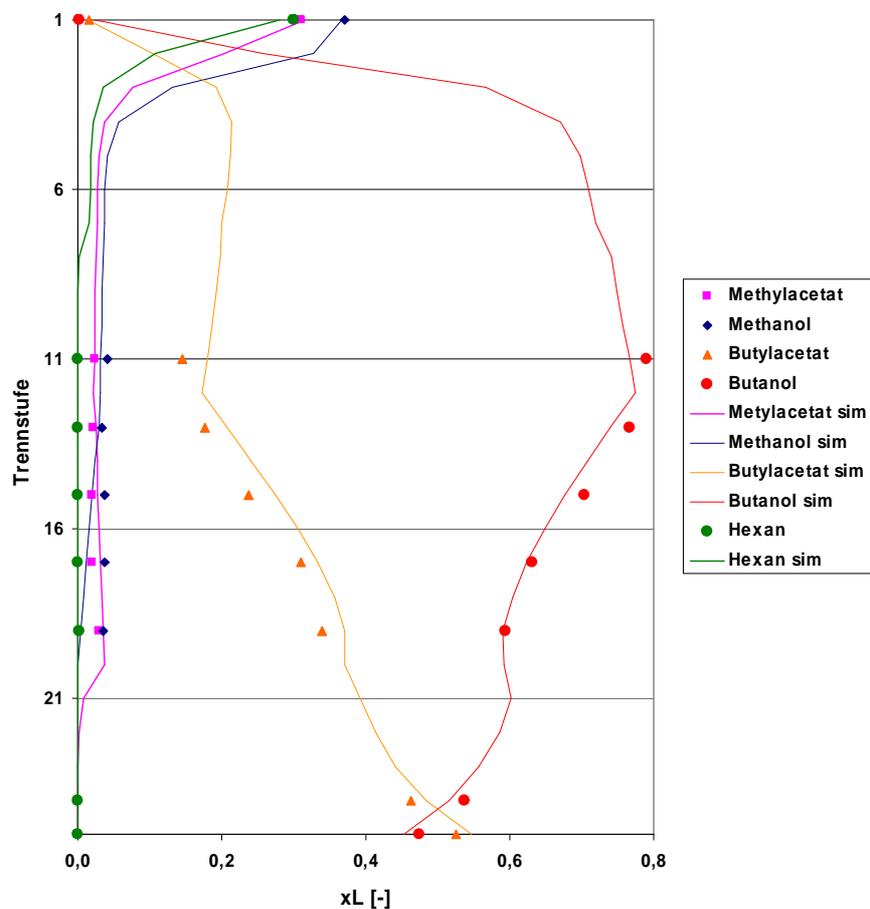


Abbildung 2.26 Experimentelles (\diamond , \square , \blacktriangle , \bullet) und simuliertes (—) Kolonnenprofil der Reaktion von Methylacetat mit n-Butanol unter Einbeziehung der azeotropen Rektifikation mit n-Hexan als selektivem Hilfsstoff. Die Heizleistung betrug 1033 Watt und der sich ergebende Destillatstrom 14,5 mol/h

Bei ansonsten unveränderten Werten für die Feedströme ergab sich unter diesen Bedingungen ein Destillatstrom von ca. 14 mol/h anstelle von 14,5 mol/h. Es ist zu erkennen, dass sich die beiden Kolonnenprofile nur im oberen nichtreaktiven Teil der Kolonne deutlich unterscheiden: Der Destillatstrom enthält nun keine Schwertsieder mehr und ihre Konzentration im oberen nichtreaktiven Teil ist stark gesunken. In beiden Fällen ist die Simulation in der Lage, die im Experiment erhaltenen Punkte des Konzentrationsprofils und den Einfluss des selektiven Hilfsstoffes wiederzugeben.

Die Umsätze, die bei diesen beiden Versuchen erzielt worden sind, liegen mit 52,8 % und 54,6 % in beiden Experimenten oberhalb des Umsatzes, der im vergleichbaren reinen Reaktivrektifikationsprozess erzielt werden konnte. Damit liegen die erzielten Umsatzsteigerungen mit der azeotropen Rektifikation tendenziell unter der der extraktiven Rektifikation. Dies kann auf

den geringeren Einfluss des Hexans auf die Mischung zurückgeführt werden, da es in der flüssigen Phase nur in geringen Konzentrationen vorliegt.

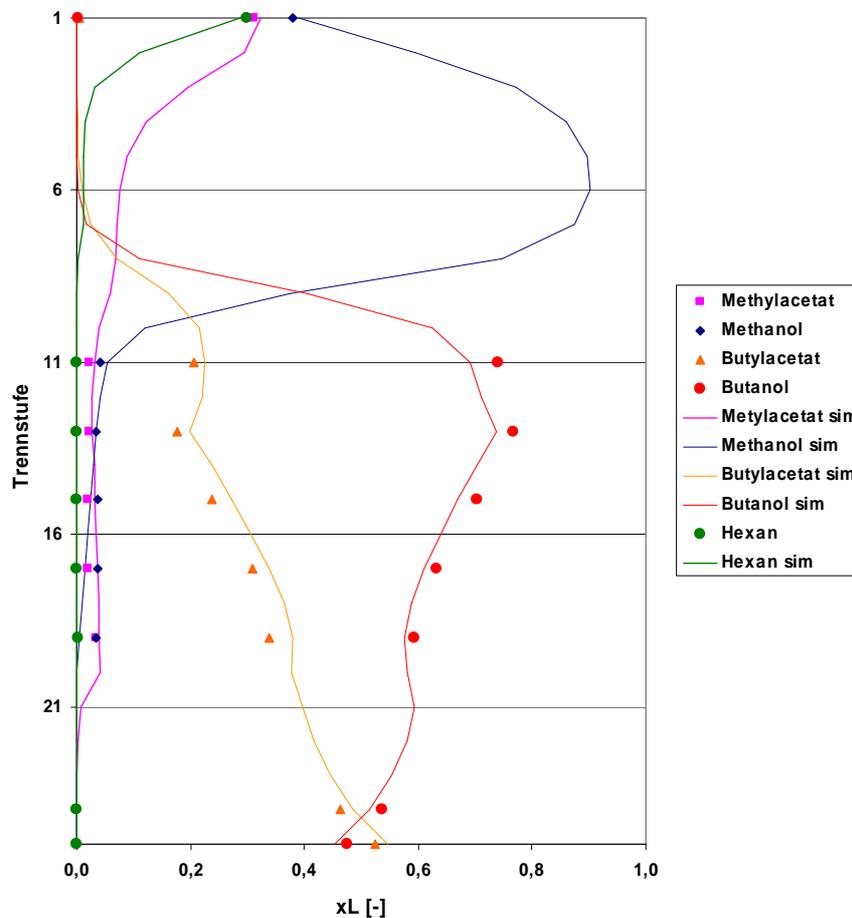


Abbildung 2.27 Experimentelles (◆, ■, ▲, ●) und simuliertes (—) Kolonnenprofil der Reaktion von Methylacetat mit n-Butanol unter Einbeziehung der azeotropen Rektifikation mit n-Hexan als selektivem Hilfsstoff. Die Heizleistung betrug 1033 Watt und der sich ergebende Destillatstrom 14,5 mol/h

2.4. Simulation des Hybridprozesses Reaktivrektifikation/Membrantrennung

2.4.1. Dampfermeationseinheit für Hybridverfahren im Technikumsmaßstab

Um das aus Reaktivrektifikation und Dampfermeation bestehende Hybridverfahren in seiner Gesamtheit zu untersuchen, war ursprünglich angedacht eine bei der GKSS konzipierte Miniplant mit der an der Universität Oldenburg vorhandenen Reaktivrektifikationskolonne zu verschalten. Auf der Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses am 30.11.2007 in Geesthacht wurde von den Mitgliedern der kmU beschlossen, diese Verschaltung nicht zu realisieren, die Miniplant aber dennoch zu bauen. Das Fließbild der Miniplant ist in Abbildung 2.28 dargestellt.

Aus dem Vorlagebehälter A1 wird über eine oder zwei Zahnradpumpen P1 und P2 das Zulaufgemisch zum als Rohrbündelwärmeaustauscher ausgeführten Verdampfer H1 mit einer Fläche von 0.16 m^2 geführt. H1 wird mit einem aus einem Thermostaten zugeführten Heizmedium betrieben. Das Schauglas A2 dient der Kontrolle der Verdampfung. Das Membranmodul M1 ist wie oben beschrieben als Taschenmodul ausgeführt und enthält eine Membranfläche von 0.13 m^2 . Der Phasenzustand des Retentats wurde über das Schauglas A5 überprüft. Das Druckhalteventil V16 dient zur Einstellung des Betriebsdrucks. Nach der Drosselung wird das Retentat dem Retentatkondensator A8 zugeführt. Die Ventile V19 und V20 erlauben einen Batchbetrieb (Rückführung des kondensierten Retentats in den Vorlagebehälter A1) bzw. eine kontinuierliche Fahrweise (Sammeln des Retentats im Behälter A9). Die Sicherheitsventile V5 und V17 erlauben einen Abbau eines etwaigen zu hohen Druckes im unter Druck stehenden Zulauf/Retentateil zwischen den Pumpen P1 und P2 und dem Ventil V16 bzw. im drucklosen, teilweise in Glas ausgeführten Teil zwischen V16 und P1 und P2. Das Permeat wird einem zu H1 baugleichen Rohrbündelwärmeaustauscher kondensiert und im Permeatsammelbehälter A3 aufgefangen. Als Betriebsmedium für den Kondensator H2 wird ein von einem Kryostaten geliefertes Kältemittel verwendet. Nicht kondensiertes Permeat wird über die Vakuumpumpen P3 und P4 abgeführt. A3 ist mit Füllstandmessern ausgestattet. Im Normalbetrieb sind die Ventile V6, V8 und V14 geöffnet, während alle anderen Ventile im Permeatteil geschlossen sind. Ist der Behälter A3 gefüllt, werden die Ventile V6 und V8 geschlossen und die Ventile V7 und V9 geöffnet. Damit wird das Permeat in den Permeatbehälter A4 abgelassen. Nach dem Ablassen werden V7 und V9 wieder geschlossen und V6 und V8 geöffnet. Die Ventilsteuerung wie auch die Speicherung der von der in Abbildung 2.28 gezeigten Instrumentierung erfassten Werte erfolgt über ein Messdatenerfassungsgerät der Fa. Endress & Hauser.

Die Abbildung 2.29 zeigt die Anlage während der Inbetriebnahme. Hierzu wurde das binäre Gemisch Ethanol-Wasser verwendet. Die benutzte Membran war eine POMS-Membran. Ziel der Inbetriebnahmeversuche war es, sicher zu stellen, dass die Anlage und die verwendete Messtechnik einwandfrei funktionieren, was durch die Versuche nachgewiesen werden konnte.

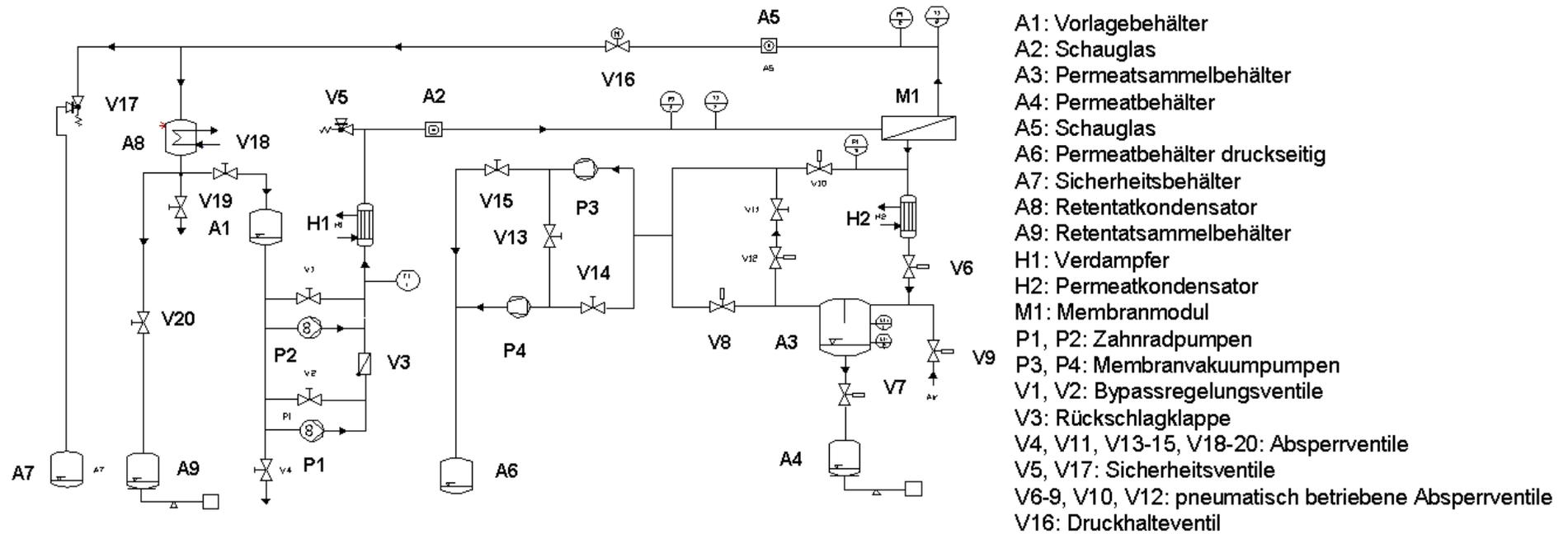


Abbildung 2.28 Fließbild der Miniplant



- 1: Membranmodul
- 2: Retentatkondensator
- 3: Permeatkondensator
- 4: Permeatsammelbehälter



- 5: Vakuumpumpen
- 6: Vorlage
- 7: Zulaufpumpen
- 8: Verdampfer

Abbildung 2.29 Miniplant während der Inbetriebnahme

2.4.2. Modellierung

Die im Rahmen dieses Vorhabens entwickelten Modelle erlauben die Simulation von Pervaporations- und Dampfpermeationsmodulen unter Annahme einer membranparallelen Überströmung auf der Zulaufseite und einem ungehinderten Permeatabfluss. Schematisch ist solch eine Modell in Abbildung 2.30 dargestellt.

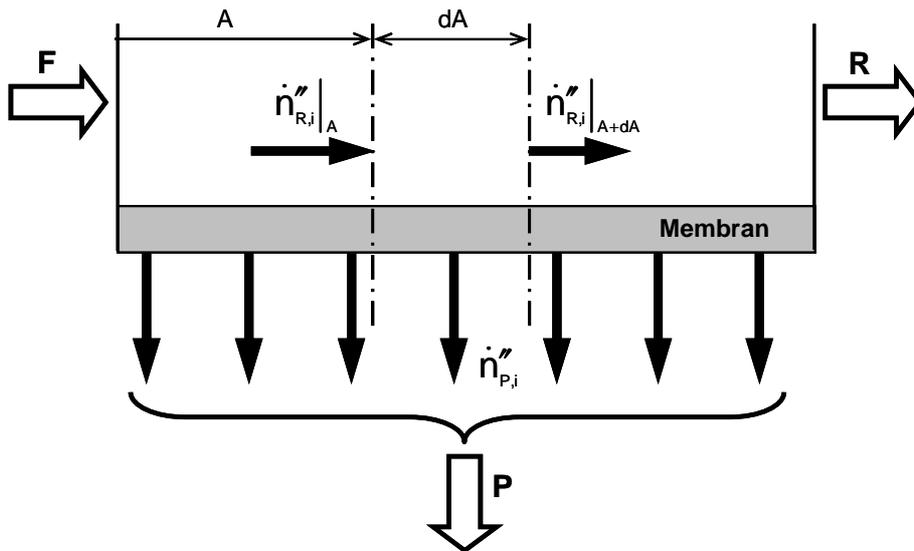


Abbildung 2.30 Schema der Modellierung von Pervaporations- und Dampfpermeationsmodulen mit freiem Permeatabfluss

Wenn man ein isothermes Verhalten des Verfahrens wie bei der Dampfpermeation annimmt sowie Druckverluste und Konzentrationsgrenzschichten zwischen Kernströmung und Membranoberfläche vernachlässigt werden, können die Änderungen der Stoffmengenströme auf der Feed/Retentatseite des Moduls durch Mengenbilanzen ausgedrückt werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass die örtlich anfallenden Permeate verlustfrei orthogonal zur Membranoberfläche abströmen und dann zu einem Gesamtpermeatstrom gemischt werden, wie in Abbildung 2.30 gezeigt. Die differentielle Mengenbilanz lautet:

$$\frac{d\dot{n}_{R,i}}{dA} + \dot{n}_{P,i}'' = 0; i = 1, \dots, nc \quad (2.12)$$

Die Randbedingungen für dieses System gewöhnlicher Differentialgleichungen werden an der Stelle $A=0$ durch die Definition des Zulaufs zum Modul gegeben:

$$\dot{n}_{R,i} \Big|_{A=0} = \dot{n}_F \cdot y_{F,i} \quad (2.13)$$

Der lokale Permeatfluss kann für die in diesem Vorhaben entwickelten bzw. modifizierten Modelle auf drei durch das Setzen eines Parameters auszuwählende Arten bestimmt werden:

1. Konstante Permeanzen L_i , einzugeben in $\text{Nm}^3/(\text{m}^2 \text{ h bar})$.

$$\dot{n}_{P,i}'' = \frac{P_{Norm}}{T_{Norm} \cdot R} \cdot L_i \cdot (f_{R,i} - f_{P,i}) \quad (2.14)$$

2. Berechnung der Permeanzen L_i nach dem Free-Volume Modell. Auch hier wird vorausgesetzt, dass das Free-Volume Modell die Permeanzen in $\text{Nm}^3/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ berechnet.

$$\dot{n}_{P,i}'' = \frac{P_{Norm}}{T_{Norm} \cdot R} \cdot L_i \cdot (f_{R,i} - f_{P,i}) \text{ und} \quad (2.15)$$

$$L_i = L_{\infty,i}^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{R \cdot T} + \sum_{j=1}^{nc} \left(\frac{\sigma_j}{\sigma_j}\right) \cdot m_{0,j} \cdot 0,5 \cdot (f_{R,j} + f_{R,i}) \cdot \exp(m_{T,j} \cdot T)\right) \quad (2.16)$$

3. Experimentell bestimmte Flusskurven nach Gleichungen (2.10) und (2.11).

$$\dot{m}_{P,ges}'' = FC_1 + FC_2 \cdot w_{R,REFCOMP} + FC_3 \cdot w_{R,REFCOMP}^2 \quad (2.17)$$

$$w_{P,REFCOMP} = \frac{PC_1 \cdot w_{R,REFCOMP} + PC_2 \cdot w_{R,REFCOMP}^2}{1 + PC_3 \cdot w_{R,REFCOMP} + PC_4 \cdot w_{R,REFCOMP}^2} \quad (2.18)$$

Die Triebkraft bei den Optionen 1 und 2 kann entweder als Partialdruck oder als Fugazitätsdifferenz ausgedrückt werden. Letztere dient zur Berücksichtigung des Realverhaltens des Stoffsystems. Die dritte Option ist nur zulässig für Stoffsysteme, in denen nur zwei Komponenten durch die Membran permeieren. Diese werden in einer Komponentenliste definiert. Eine der beiden Komponenten dient als ebenfalls festzulegende Referenzkomponente. Als Funktionen deren Massenanteils im Retentat $w_{R,REFCOMP}$ müssen Gesamtpermeatfluss $\dot{m}_{P,ges}''$ und Permeatzusammensetzung $w_{P,REFCOMP}$ ausgedrückt werden. Für alle anderen Komponenten wird angenommen, dass sie auf der Zulaufseite der Membran verbleiben.

Die Gleichungen (2.12) und (2.13) zusammen mit einer der Optionen 1, 2 oder 3 für die Beschreibung des transmembranen Stofftransports, Stoffdatenberechnungen (z.B. für Fugazitäten), die Berechnungen des molekularen Gewichts des Gemisches und Nebenberechnungen wie z.B. die Bestimmung der Stoffmengenanteile aus Stoffmengenströmen oder die Umrechnung von massenspezifischen auf molarspezifische Größen formen ein System von Differential- und algebraischen Gleichungen. Durch Annäherung der Differentialgleichungen durch z.B. ein finites Differenzenverfahren entsteht ein System nichtlinearer algebraischer Gleichungen, welches durch entsprechende numerische Verfahren gelöst werden kann. Es ergeben sich aus der Lösung die örtlichen Retenatstoffmengenströme $\dot{n}_{R,i}$, von denen $\dot{n}_{R,i}|_{A=A_M}$ die Stoffmengenströme im Retentat des Moduls sind. Die ebenfalls bestimmten örtlichen Permeatflüsse $\dot{n}_{P,i}''$ werden über die Membranfläche integriert, um so die Gesamtpermeatstoffmengenströme zu ergeben (Gleichung (2.19)). Die hier kurz wiedergegebene Vorgehensweise ist z.B. in (Brinkmann, 2006) detailliert beschrieben.

$$\dot{n}_{P,i} = \int_{A=0}^{A=A_M} \dot{n}_{P,i}'' \cdot dA \quad (2.19)$$

Sich ausbildende Konzentrationsgrenzschichten zwischen Kernströmung auf der Zulaufseite und Membranoberfläche wurden im Rahmen dieses Projektes nicht berücksichtigt. Grund hierfür ist einmal der relativ geringe Permeatfluss der untersuchten Membranen. Dieser lässt erwarten, dass das Trennverhalten auch nur von der Membran kontrolliert wird. Zum anderen stellt die Berücksichtigung dieses Phänomens einen zusätzlichen Aufwand, auch in der Be-

nutzung der Modelle, dar. Der Benutzer müsste mehr Stoffdaten zur Verfügung stellen und den geometrischen Aufbau des Moduls genau kennen. Für konzeptionelle Studien ist dies nicht notwendig. Sollte eine detailliertere Planung durchgeführt werden sollen, würde eine Auslegung unter Einbeziehung der Konzentrationspolarisation und der retentat- und permeatseitigen Druckverluste vom Hersteller der Membranmodule durchgeführt werden.

Für die Pervaporation wurde ein Modell wie oben beschrieben in der Programmiersprache Java entwickelt. Neben den Mengenbilanzen wurde hier auch die Energiebilanz mitberücksichtigt. Basis hierfür war eine Entwicklung der GKSS im kommerziellen Prozesssimulator Aspen Custom Modeler[®] (ACM). Dieses Modell wird von der Kommandozeile des Betriebssystems aufgerufen und hat folgende Eigenschaften:

- Stand-alone (keine Verschaltung mit anderen Grundoperationen)
- Berücksichtigt werden:
 - Mengenbilanzen
 - Energiebilanz
 - Permeatstromdichte auf Basis gemessener Flusskurven
 - Berechnung von Aktivitätskoeffizienten und Sättigungsdampfdrücken: Überprüfung Triebkraft

Das Modell hat dieselben Ergebnisse wie das vorhandene ACM-Modell geliefert. Typische mit diesem Modell ermittelte Konzentrations- und Temperaturprofile entlang einer Membranoberfläche sind in Abbildung 2.31 gezeigt. Das Modell kann von der GKSS auf Anfrage bezogen werden.

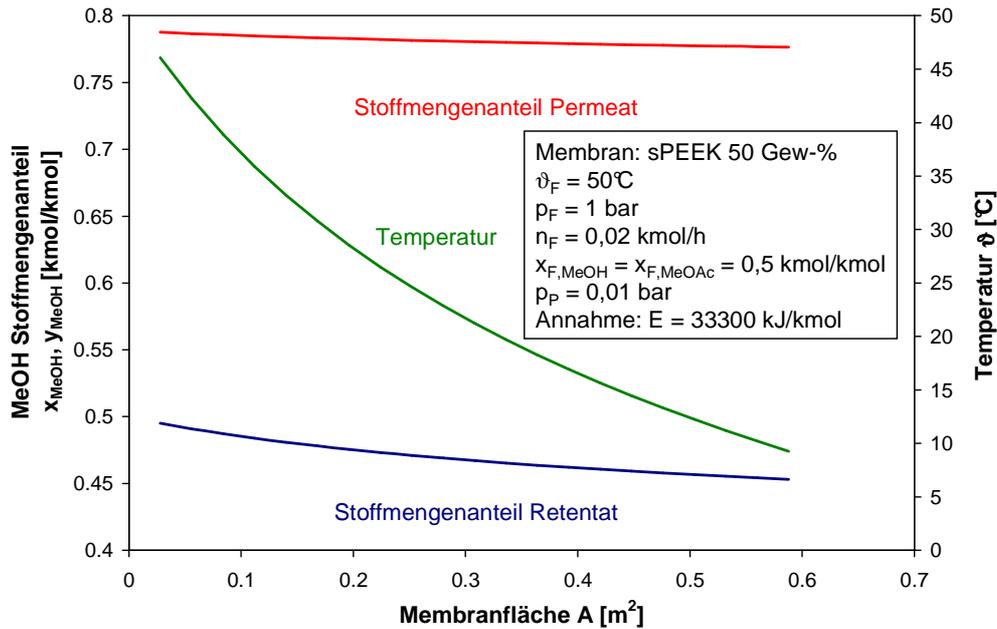


Abbildung 2.31 Berechnete Profile für Temperatur und Stoffmengenanteile bei der Pervaporation

Für die Dampfpermeation wurde ebenfalls ein Modell in der Programmiersprache Java wie oben beschrieben entwickelt. Die momentan vorhandene Version ist ein Stand-Alone Modell (keine Verschaltung mit anderen Grundoperationen) mit einer einfachen Benutzeroberfläche. Die Simulationsergebnisse, die mit diesem Modell erzielt werden, sind deckungsgleich mit einem bei der GKSS im kommerziellen Prozesssimulator Aspen Custom Modeler[®] implementierten Modell für die Simulation von Dampfpermeationsmodulen (siehe Abbildung 2.32). Ferner wurde das ACM-Modell als Bibliothek für die Verwendung im kontinuierlichen Prozesssimulator Aspen Plus[®] exportiert. Ein Beispiel wird in Abbildung 2.33 gezeigt. Das in den Modellen umgesetzte Gleichungssystem umfasst:

- Mengenerbilanzen
- Energiebilanz
- Permeatstromdichte auf Basis gemessener Flusskurven, konstanter Permeanzen oder Free-Volume Modell
- Berechnung der Fugazitäten: reale Triebkraft

Die Benutzung des Java Modells und des ACM-Modells in Aspen Plus[®] ist im Anhang erläutert.

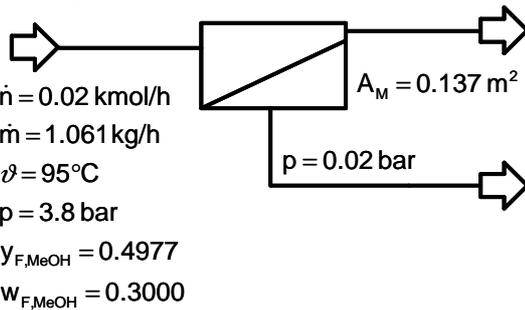
Java Implementierung

	FEED	RETENTATE	PERMEATE
Flowrate [kmol/h]	0.01996	0.018806063167328108	0.001153936832671891
Temperature [°C]	95.0	95.0	95.0
Pressure [bar]	3.8	3.8	0.02
Mole fraction			
C3H6O2	0.5023	0.5307885904839598	0.038009835443582114
CH4O	0.4977	0.4692114095160397	0.9619901645564164

Aspen Custom Modeler® Implementierung

	Feed	Retentat	Permeat
Flowrate [kmol/h]	0.0200	0.0188	0.0012
Flowrate [kg/h]	1.0610	1.0222	0.0388
Enthalpy [GJ/kmol]	-0.3025	-0.3084	-0.2056
Pressure [bar]	3.8000	3.8000	0.0200
Temperature [°C]	95.0000	95.0000	95.0000
Mole fractions [-]			
MEOAC	0.5023	0.5308	0.0380
MEOH	0.4977	0.4692	0.9620
Mass fractions [-]			
MEOAC	0.7000	0.7234	0.0837
MEOH	0.3000	0.2766	0.9163

Beispiel DP-Stufe



Verwendete Flusscharakteristik (GKSS PVA/TiO₂)

$$W_{P,\text{MeOH}} = \frac{136.24 \cdot w_{R,\text{MeOH}} + 666.36 \cdot w_{R,\text{MeOH}}^2}{1.0 + 175.02 \cdot w_{R,\text{MeOH}} + 623.82 \cdot w_{R,\text{MeOH}}^2}$$

$$\dot{m}_{P,\text{ges}} = 0.0305 + 0.2013 \cdot w_{R,\text{MeOH}} + 2.3521 \cdot w_{R,\text{MeOH}}^2$$

Abbildung 2.32 Simulationsergebnisse für die Java und das Aspen Custom Modeler® Modelle bei der Dampfpermeation

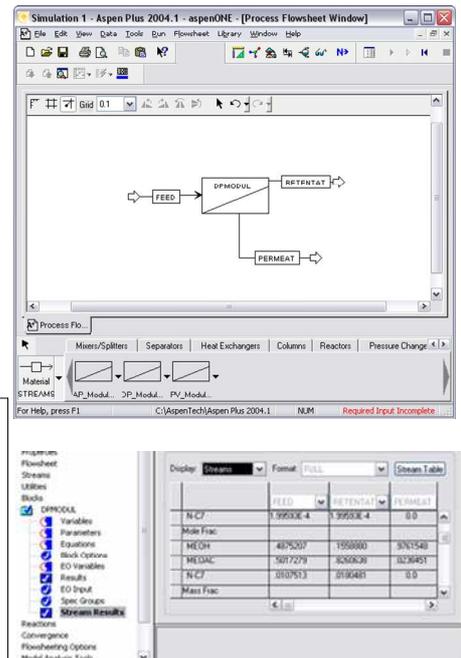
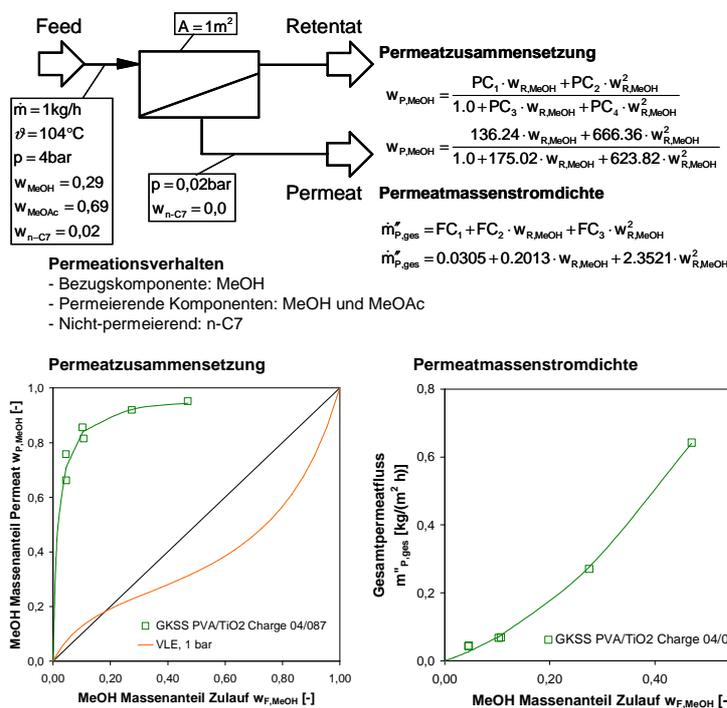


Abbildung 2.33 Simulation eines Dampfpermeationsverfahrens in Aspen Plus® unter Verwendung eines aus Aspen Custom Modeler® importierten Modells

Verwendet werden können die beschriebenen Modelle für Membranverfahren um z.B. Hybridverfahren bestehend aus Reaktivrektifikation, Membrantrennstufe und gewöhnlicher Rektifikation zu berechnen. Die Abbildung 2.34 zeigt ein Beispiel für das im Rahmen dieses Vor-

habens untersuchte Stoffsystem. In der Reaktivrektifikation findet die Umesterung von Methylacetat (MeOAc) und n-Butanol (n-BuOH) zu Methanol (MeOH) und n-Butylacetat (n-BuOAc) statt. Das Kopfprodukt bestehend aus MeOH und MeOAc wird verdichtet, temperiert und danach der Dampfpermeationsstufe zugeführt. Hierin wird mittels einer methanolselektiven Membran MeOH im Permeat angereichert und MeOAc als aufkonzentrierter Retentatstrom gewonnen, welcher zum Eduktstrom der Reaktivrektifikationskolonne zurückgeführt werden kann. Die zur Verfügung stehenden kommerziellen wie auch die hier neu untersuchten Membranmaterialien weisen allerdings eine Selektivität auf, die eine Nachbehandlung des Permeatstroms notwendig macht. Dazu wird das im Permeatkondensator anfallende, tiefgekühlte Permeat über eine Pumpe und einem Wärmeaustauscher einer Rektifikationskolonne zugeführt, in der MeOH als Sumpfprodukt gewonnen wird, während als Destillat ein azeotropes Gemisch anfällt, dass zum Zulauf der Dampfpermeationsstufe zurückgeführt wird. Die für die im Anschluss vorgestellten Simulationen benutzten Randbedingungen hinsichtlich Stufenzahlen, Rücklaufverhältnissen, Drücken, Temperaturen und Zusammensetzungen sind ebenfalls Abbildung 2.34 zu entnehmen. Zielstellung der Simulationen war es für vorgegebene MeOH-Massenanteile im Retentat der Dampfpermeationsstufe und im Sumpfprodukt der Rektifikationskolonne die benötigte Membranfläche und das Abtriebsverhältnis zu bestimmen.

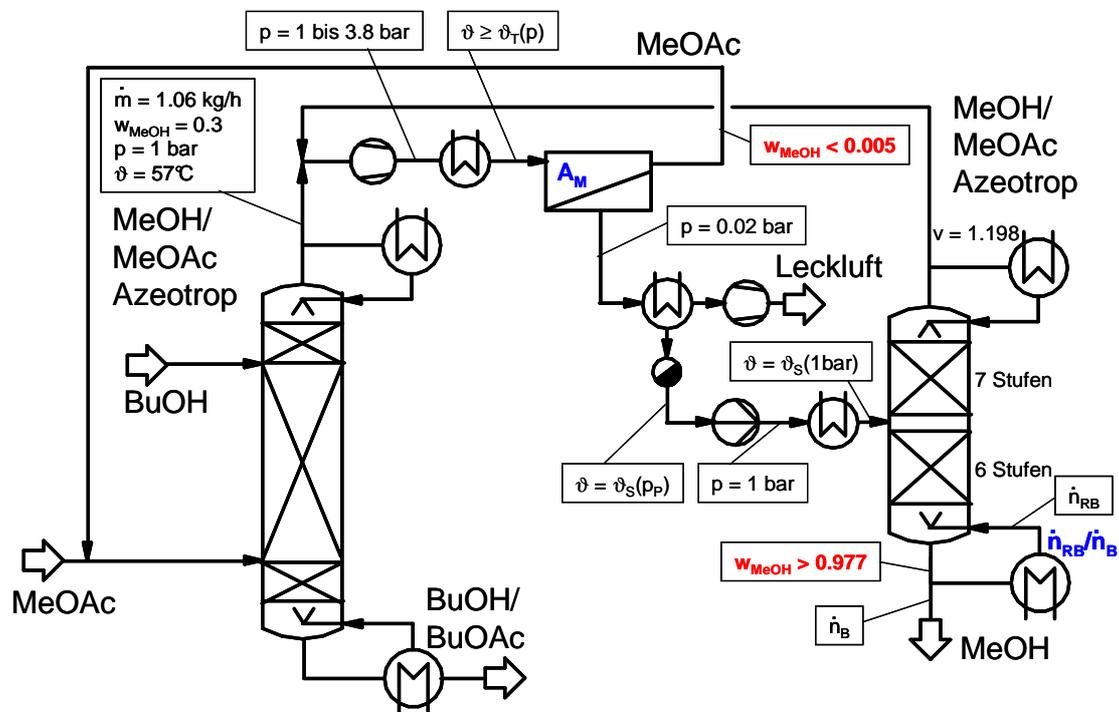


Abbildung 2.34 Hybridverfahren bestehend aus Reaktivrektifikation, Dampfpermeation und gewöhnlicher Rektifikation

Warum eine Membran mit einem geringen Fluss wie die GKSS-PVA/TiO₂ Membran trotzdem für das in Abbildung 2.34 dargestellte Verfahren interessant sein kann, zeigt die in Abbildung 2.35 gezeigte Simulationsstudie. Für die Berechnung der Dampfpermeationsstufe wurden die im Rahmen dieses Vorhabens ermittelten Ergebnisse verwendet (Tabelle 2.8 und Tabelle 2.9). Zwar wird deutlich mehr Membranfläche im Vergleich zu der Sulzer-Membran benötigt, jedoch sind der Permeatmassenstrom \dot{m}_p und der daraus resultierende Rezirkulationsstrom \dot{m}_{rec} wesentlich kleiner. Ferner ist die Methanolkonzentration des Permeatstroms bei der PVA/TiO₂ Membran deutlich höher als bei der Sulzer-Membran. Somit sind aufzuwendenden Heiz- und Kühlleistungen geringer und es kann für die Rektifikationskolonne eine kleinere Baugröße gewählt werden.

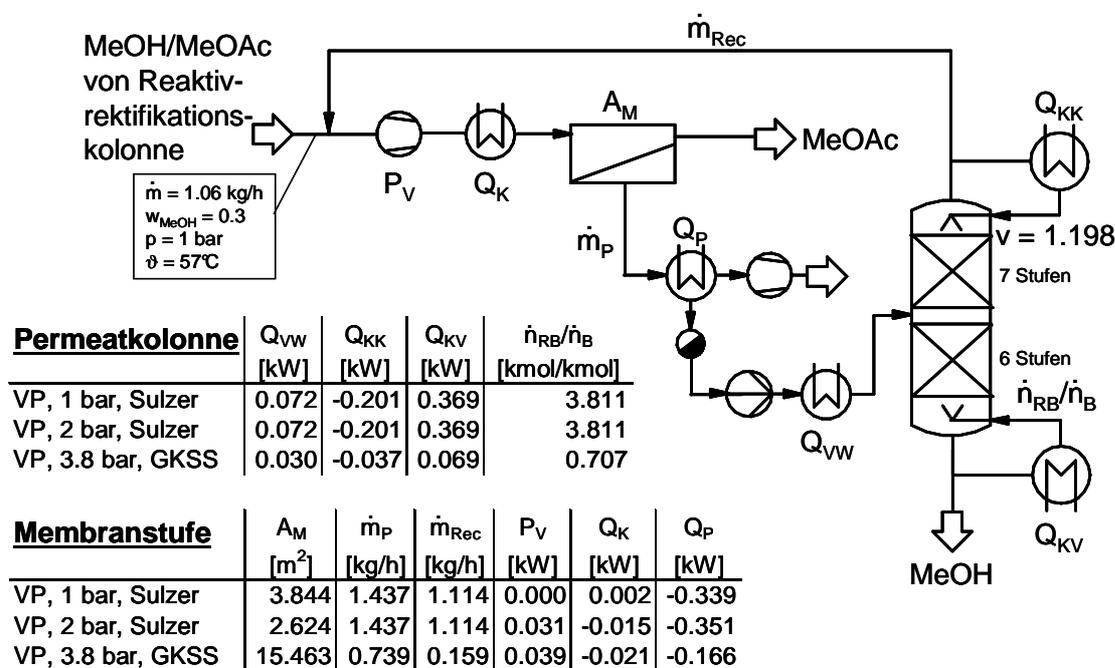


Abbildung 2.35 Simulation eines Hybridverfahrens zur Trennung von Methanol und Methylacetat

Die Simulation des Gesamtverfahrens ist in Abbildung 2.37 dargestellt. Die Simulation wurde in Aspen Plus[®] durchgeführt. Das für die Simulation der Reaktivrektifikationskolonne verwendete Modell ist das RadFrac-Modell der Aspen Plus[®] Bibliothek. Dies wurde von der Universität Oldenburg komplett parametrisiert, um so eine Simulation der Technikumskolonne in Oldenburg zu ermöglichen. Von entscheidender Bedeutung hierbei ist die genaue Beschreibung der Dampf-Flüssiggleichgewichte und der Reaktionskinetik, was in dem benutzten Modell umgesetzt wurde. Die an der Universität Oldenburg erstellte Aspen Plus[®] Simulation wurde von der GKSS unter Verwendung des in Aspen Custom Modeler[®] entwickelten und für die Benutzung in Aspen Plus[®] exportierten Modells für Dampfpermeationsmodule sowie einiger

Aspen Plus® Bibliotheksmodelle zu der in Abbildung 2.37 gezeigten Simulation erweitert. Dabei waren die Betriebsbedingungen angenähert an die an der Universität Oldenburg durchgeführten Versuche. Die in der Dampfpermeationsstufe verwendete Membrancharakteristik war die für die GKSS PVA/TiO₂ ermittelte (Abbildung 2.15, Tabelle 2.8 und Tabelle 2.9). Ein Unterschied zu den vorher beschriebenen Simulationen war, dass auch n-BuOH und n-BuOAc im Destillatstrom der Reaktivrektifikationskolonne mitberücksichtigt wurden. Somit traten diese Komponenten auch in die Membranstufe ein. Allerdings wurde angenommen, dass sie nicht permeieren und komplett auf der Feedseite verbleiben. Bei einer Rückführung des Retentats zum Zulauf der Reaktivrektifikationskolonne führt dies zu einer erheblichen Beeinflussung des Einsatzverhaltens der Kolonne, wie es an den in Abbildung 2.36 und Abbildung 2.38 dargestellten Konzentrations- und Temperaturverläufen (ausgefüllte Symbole) zu sehen ist. Falls das Retentat nicht zurückgeführt wird, können n-BuOH und n-BuOAc komplett aus dem Destillat ferngehalten werden (offene Symbole in Abbildung 2.36 und Abbildung 2.38).

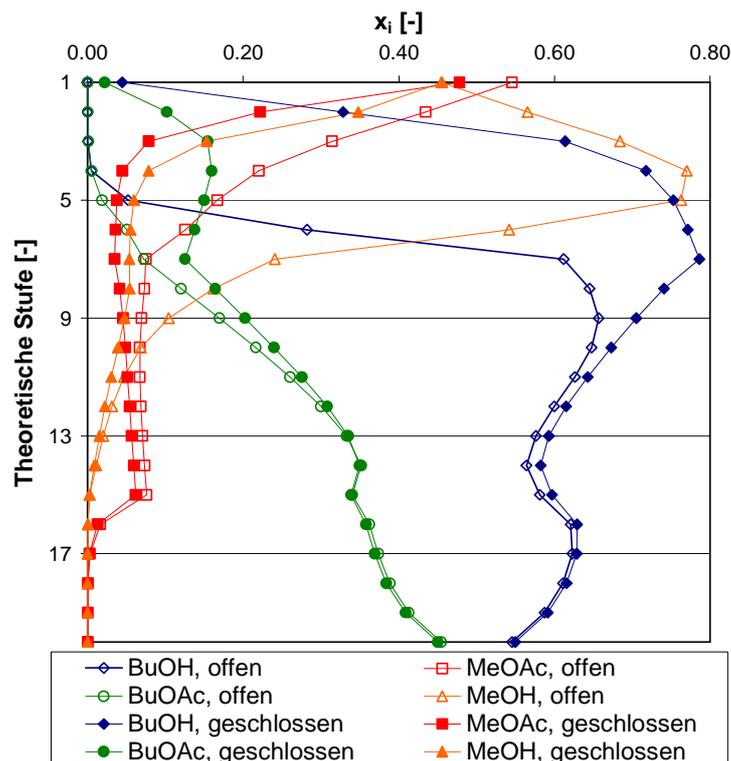


Abbildung 2.36 Stoffmengenanteilprofile der flüssigen Phase in der Reaktivrektifikationskolonne für das Hybridverfahren gemäß Abbildung 2.37 mit (ausgefüllte Symbole) und ohne (offene Symbole) Rückführung des Retentats

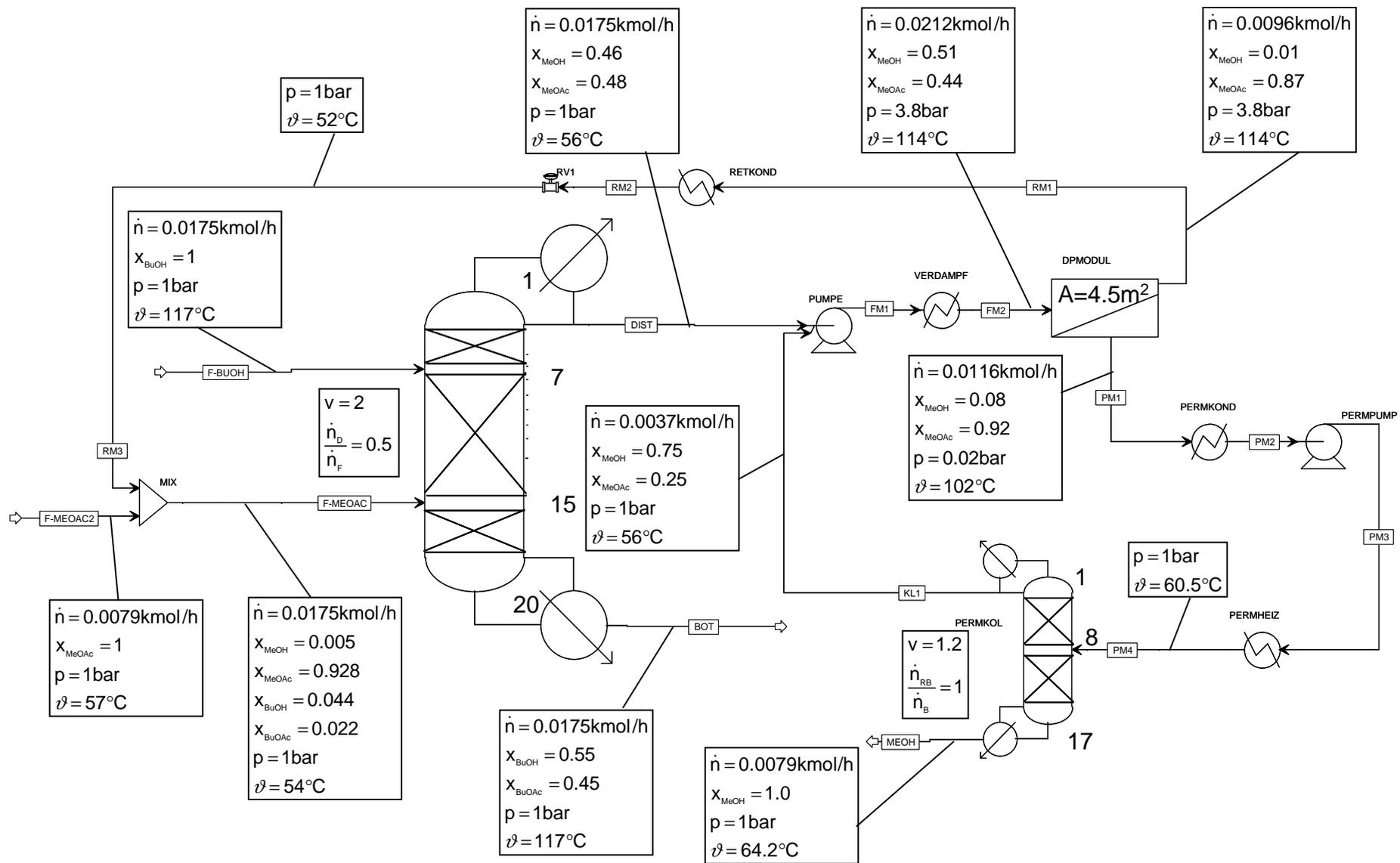


Abbildung 2.37 Aspen Plus® Simulation des Hybridverfahrens

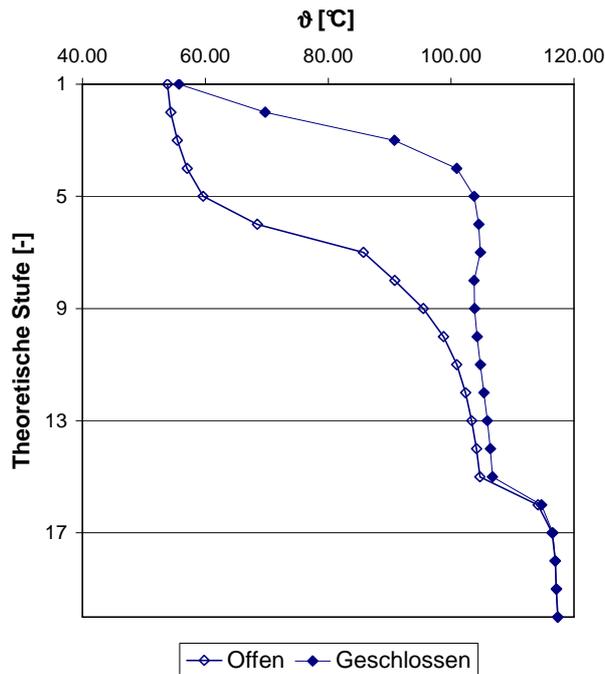


Abbildung 2.38 Temperaturprofile in der Reaktivrektifikationskolonne für das Hybridverfahren gemäß Abbildung 2.37 mit (ausgefüllte Symbole) und ohne (offene Symbole) Rückführung des Retentats

2.5. Systematischer Ansatz zur Entwicklung von Reaktivrektifikationsprozessen

Ziel dieses Abschnitts ist es, mittels aus der Literatur bekannter reaktiver Systeme sowie der im Rahmen des Projekts untersuchten Umesterung von Methylacetat mit n-Butanol einen systematischen Ansatz zur Entwicklung von Reaktivrektifikationsprozessen aufzuzeigen. Dabei soll mit möglichst wenig Aufwand zu einem frühen Stadium der Verfahrensentwicklung eine Entscheidung möglich sein, ob die Reaktivrektifikation eine aussichtsreiche Prozessalternative darstellt. Im ersten Schritt geht es zunächst um eine abschätzende Berechnung, die im weiteren Verlauf der Prozessentwicklung weiter verfeinert wird. Das hier vorgestellte Vorgehen ist zunächst auf heterogen katalysierte gleichgewichtslimitierte Reaktionen beschränkt, soll aber in weiterführenden Arbeiten auch auf andere Reaktionen ausgeweitet werden.

Im Folgenden sollen zunächst die aus der Literatur bekannten und in den hier vorgestellten Ansatz einfließenden Methoden vorgestellt werden. Daraufhin wird die im Projekt verwendete Systematik erläutert. Zum Abschluss verdeutlichen Beispiele realer Systeme das Anwendungsspektrum des Verfahrens.

2.5.1. Stand des Wissens

Bislang wurde die Entwicklung von Reaktivrektifikationsprozessen teils für einzelne Reaktionen oder Reaktionstypen z.B. (Harmsen, 2007, Hiwale *et al.*, 2004, Sharma und Mahajani, 2003, Taylor und Krishna, 2000) untersucht, oder es wurden allgemeine, meist auf grafischen Darstellungen oder mathematischen Optimierungsalgorithmen basierende Methoden vorgeschlagen z.B. (Almeida-Rivera und Grievink, 2008, Bessling *et al.*, 1997, Ciric und Gu, 1994, Doherty und Malone, 2001, Filipe *et al.*, 2008). Die für einzelne Reaktionen ausgearbeiteten Synthesetechniken sind von Natur aus auf diese Reaktion beschränkt und sind nur bedingt auf andere Systeme übertragbar.

Eine allgemein gültige Methode zu erstellen, die auch bei geringen Informationen zur Reaktionskinetik, Thermodynamik und Stofftransport einfach anwendbar und zuverlässig ist, ist aufgrund der Komplexität von Reaktivrektifikationsprozessen schwierig. Die allgemeinen Methoden gehen daher meist mit bedeutenden Einschränkungen einher (Doherty und Malone, 2001, Luyben, 2007). Ein Beispiel ist die Anwendung reaktiver Rückstandskurvenkarten zur Prozesssynthese. Diese u.a. von Doherty und Mitarbeitern (Barbosa und Doherty, 1988, Ung und Doherty, 1995) und (Zharov, 1967) vorgeschlagenen und ausgearbeiteten Methoden basieren auf der Synthesetechnik nicht-reaktiver Rektifikationskolonnen und eignen sich nur für unendlich schnelle, gleichgewichtslimitierte Reaktionen. Zudem wird das Konzentrationsprofil in den Kolonnen nur für Kolonnen mit einem Zulaufboden richtig beschrieben (Pöpkén, 2001). Die für die Reaktivrektifikation wichtige Möglichkeit, den zweiten Reaktanden an einer anderen Stelle in die Kolonne zu geben, führt zu einer bedeutenden Aufweitung der Produktbereiche der Kolonne (Bessling *et al.*, 1997). Bislang gelang es jedoch nicht, diese Aufweitung mit reaktiven Rückstandskurven mit ausreichender Sicherheit zu quantifizieren.

Neben den grafischen Methoden konnten sich einige Synthesemethoden etablieren, die auf einer mathematisch-numerischen Optimierung basieren. Dabei wurden aus anderen Bereichen der Prozesssynthese bekannte Techniken wie beispielsweise Mixed Integer Non-Linear Programming, MINLP, (Floudas und Editor, 1995) erfolgreich auf die Reaktivrektifikation übertragen (Ciric und Gu, 1994, Stichlmair und Frey, 1998). Diese Methoden setzen auf eine rigorose Modellierung der einzelnen reaktiven Stufe und bedürfen somit detaillierter Kenntnisse zum Phasengleichgewicht, der Reaktionskinetik und dem Stofftransport.

2.5.2. Systematischer Ansatz zur Verfahrensentwicklung für gleichgewichtslimitierte Veresterungs- und Umesterungsreaktionen

Ausgangspunkt der hier vorgestellten Methode ist das Vorliegen einer gleichgewichtslimitierten Veresterungs- oder Umesterungsreaktion, bei der zwei Edukte zu zwei Produkten reagieren und ein heterogener Katalysator (z.B. saures Ionenaustauscherharz wie Amberlyst 15 von Rohm und Haas) zum Einsatz kommt. Aufgrund der Komplexität des Systems und unter Annahme zunächst fehlender Informationen wird ein schrittweises Vorgehen vorgeschlagen, das aus folgenden Schritten besteht:

- a) Prüfung der Arbeitsbereiche von Reaktion, Stofftrennung und Apparaten
- b) Abschätzung des Produktbereichs der Reaktivrektifikationskolonne
- c) Entwicklung eines rigorosen Prozessmodells
- d) Simulationsgestützte Optimierung
- e) Scale-Up und mathematische Optimierung

Nach jedem der Schritte steht die Information zur Verfügung, ob die Reaktivrektifikation als lohnende Prozessalternative im weiteren Verlauf der Verfahrensentwicklung berücksichtigt werden sollte oder nicht. Zu Beginn sind lediglich grundlegende Informationen zur Chemie und Reinstoffdaten der Komponenten erforderlich. Mit dem Detaillierungsgrad der Analyse steigt der Informationsbedarf beispielsweise bezüglich der Reaktionskinetik. Das prinzipielle Vorgehen ist in Abbildung 2.39 dargestellt. Im Folgenden sollen zunächst die Schritte kurz prinzipiell erläutert werden. Im folgenden Abschnitt wird der Ablauf auf die Veresterung von Essigsäure mit Methanol und die Umesterungen von n-Butanol mit Methylacetat und n-Butanol mit Ethylacetat angewendet.

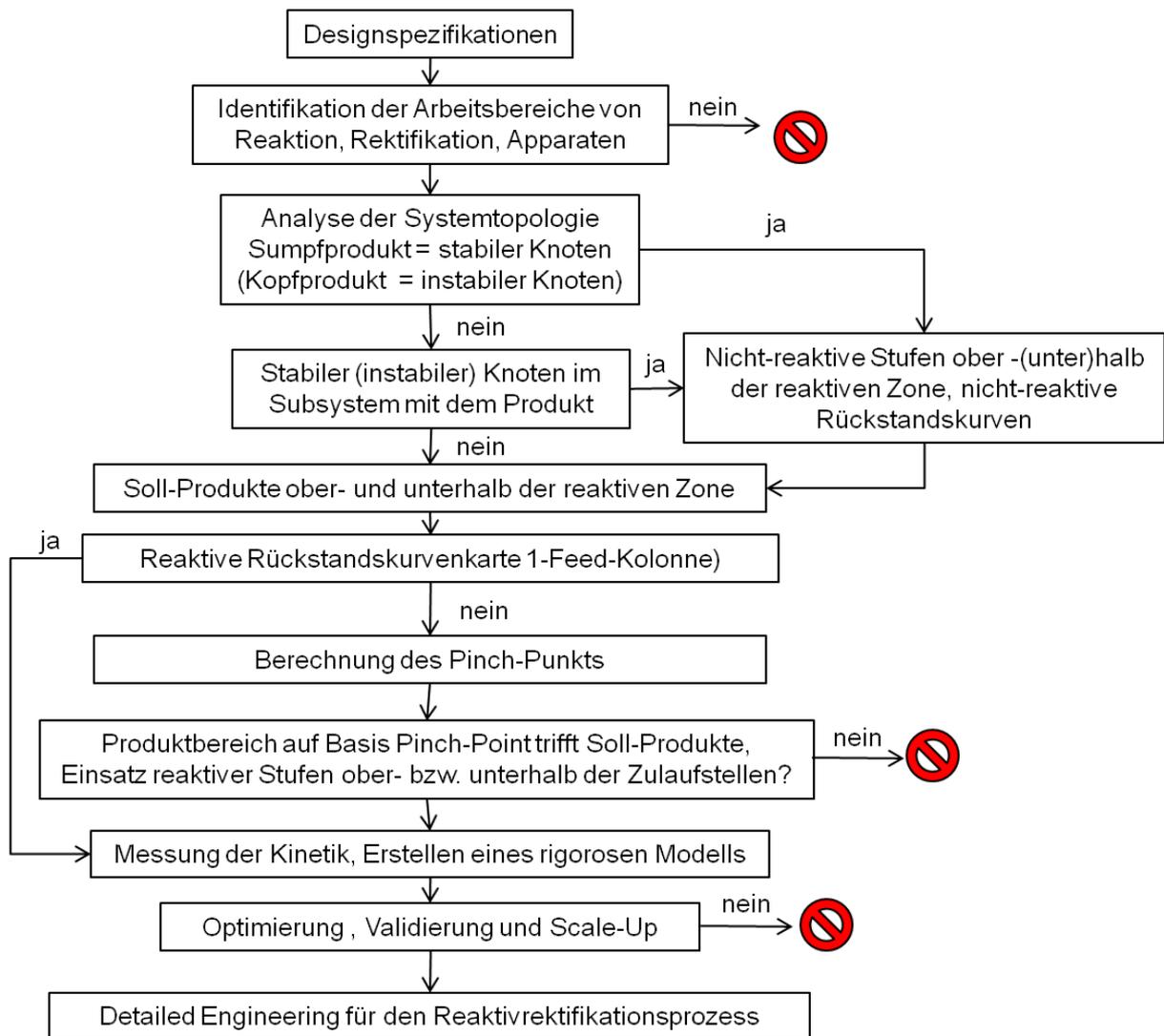


Abbildung 2.39 Schema zur Entwicklung von Reaktivrektifikationsprozessen

a) Prüfung der Arbeitsbereiche

Im ersten Schritt ist grundlegend zu klären, ob sich die Arbeitsbereiche von rektifikativer Stofftrennung, möglichen Apparaten und chemischer Reaktion überlappen oder nicht. Dieses Vorgehen wurde von Schembecker and Tlatlik (Schembecker und Tlatlik, 2003) vorgeschlagen. Die wesentlichen Faktoren, die den Einsatz reaktiver Trennsysteme bestimmen sind Stofftrennung, chemische Reaktion und die verfahrenstechnischen Apparate. Jeder dieser Faktoren besitzt dabei einen spezifischen Arbeitsbereich der sich meist durch einen bestimmten Druck- und Temperaturbereich darstellen lässt (s. Abbildung 2.40). Ein reaktiver Trennprozess ist nur in einem Bereich möglich, in dem sich die Arbeitsfenster aller Faktoren überlappen. Dies ist mit einer deutlichen Verringerung der Freiheitsgrade während der Prozessentwicklung verbunden, da sich beispielsweise die Reaktionstemperatur nicht mehr allein nach den Anforderungen der Reaktionskinetik, sondern auch nach der (rektifikativen) Stofftrennung richten muss. Der Vor-

teil der Methode ist in der schnellen und einfachen Anwendbarkeit zu sehen, da hier nur wenige, meist in Datenbanken leicht verfügbare (z.B. Dortmunder Datenbank, (DDBST, 2007)) Stoffdaten benötigt werden. Allerdings gestaltet sich die spezifische Berechnung der Arbeitsbereiche als schwierig. Zudem ist auch im Bereich der Schnittmenge nicht notwendigerweise gewährleistet, dass durch reaktive Trennprozesse Produkte der gewünschten Spezifikation erzielbar sind bzw. sich der reaktive Trennprozess als vorteilhaft gegenüber dem konventionellen Prozess herausstellt. Kritisch ist hier vor allem die Überlagerung der Bereiche von Reaktion und Rektifikation, so dass im ersten Schritt zu empfehlen ist, diese Bereiche abzuschätzen. Ist keine Schnittmenge vorhanden, beispielsweise wenn Komponenten im geeigneten Arbeitsbereich der Reaktion überkritisch sind, scheidet die Reaktivrektifikation als Verfahrensalternative aus. Eine Anwendung bezüglich konkreter Systeme findet sich in Abschnitt 2.5.3.

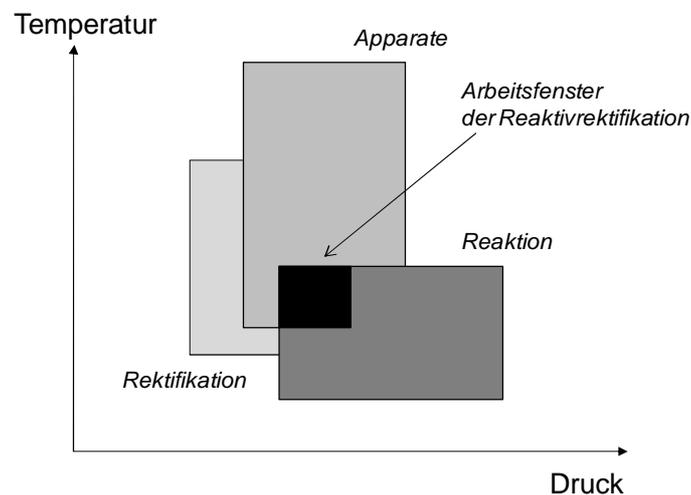


Abbildung 2.40 Prüfung auf Eignung der Reaktivrektifikation als Verfahrensalternative (Schembecker und Tlatlik (2003)).

b) Abschätzung der Produktbereiche

Der prinzipielle Aufbau einer Reaktivrektifikationskolonne ist in Abbildung 2.41 dargestellt, wobei nicht jedes Kolonnensegment zwingend notwendig ist. Die Ausdrücke „Gleichstrom“ und „Gegenstrom“ beziehen sich nicht – wie sonst üblich – auf die Strömungsrichtung von Dampf- und Flüssigkeit sondern auf die Strömungsführung der Reaktanden. Grundsätzlich sind auch andere Alternativen möglich (z.B. Gegenstrom – nicht-reaktiv), die auch im Rahmen des Projekts mit der Simulation untersucht wurden. Insgesamt zeigt sich jedoch, dass die dargestellte Struktur (ggf. inkl. Dekanter) die besten Resultate ergibt. Diese Erkenntnis steht auch im Einklang mit Literaturangaben (Tang *et al.*, 2005). Eine solche modulare Überstruktur ist möglich, da sich bei den genannten Systemen mit steigender Zahl reaktiver Stufen der Umsatz

nicht verschlechtert. Obwohl in der Literatur beschrieben (Sneesby *et al.*, 1998) konnte eine Abnahme des Umsatzes mit steigender Stufenzahl sowohl in dieser Arbeit wie auch durch Al-Arfaj und Luyben (Al-Arfaj und Luyben, 2000) für die untersuchten Systeme ausgeschlossen werden. Eine detaillierte Betrachtung welche Stufenzahl auch unter ökonomischen Gesichtspunkten sinnvoll ist, ist nur mit der Prozesssimulation möglich.

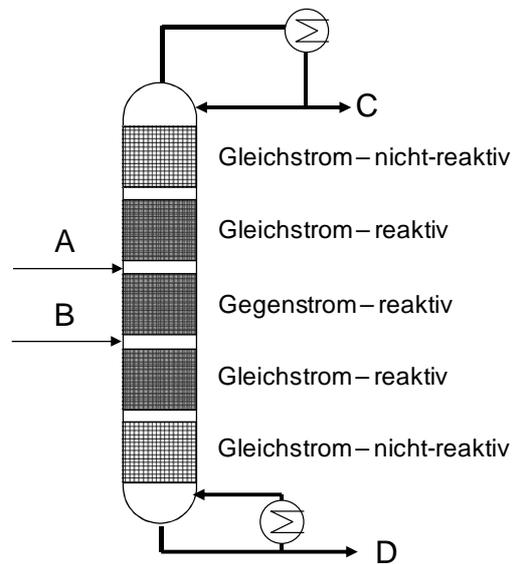


Abbildung 2.41 Prinzipieller Aufbau einer Reaktivrektifikationskolonne zur Umsetzung von A und B zu C und D (ohne Dekanter).

Grundlage stellt eine Analyse des reaktiven und nicht-reaktiven quaternären Systems dar. Folgende Daten sind für diese Analyse notwendig:

- Dampfdruckdaten der reinen Komponenten (z.B. Antoine-Konstanten) zur Ermittlung der Siedepunktsreihenfolge.
- Methoden zur Berechnung bzw. Vorausberechnung der Dampf-Flüssig und Flüssig-Flüssig Phasengleichgewichte (NRTL (Renon und Prausnitz, 1968), UNIQUAC (Abrams und Prausnitz, 1975), UNIFAC (Fredenslund *et al.*, 1977, Fredenslund *et al.*, 1975), mod. UNIFAC (Gmehling *et al.*, 1993, Weidlich und Gmehling, 1987) oder VTPR (Ahlers und Gmehling, 2002a, b, Ahlers und Gmehling, 2001).
- Azeotrope Punkte sowie deren topologischer Charakter (Kiva *et al.*, 2003).

Bei den hier angewandten Methoden wird angenommen, dass Reaktionsgeschwindigkeit und Verweilzeit ausreichen, um auf jedem theoretischen Boden des reaktiven Teils chemisches

Gleichgewicht zu realisieren. Die Gründe hierfür sind primär darin zu suchen, dass zur Vorausberechnung des Phasengleichgewichts weit entwickelte Methoden (mod. UNIFAC, VTPR) zur Verfügung stehen und sich die Gleichgewichtskonstante aus thermodynamischen Daten der Reinstoffe, wie sie in Datenbanken zu finden sind, berechnen lässt. Entsprechende Methoden zur Abschätzung der Reaktionskinetik für heterogen katalysierte Reaktionen unter technischen Bedingungen fehlen jedoch, so dass hier Messungen erforderlich wären. Ein weiterer Grund, warum die Reaktionskinetik in diesem Stadium vernachlässigt wird, ist die Tatsache, dass kinetische Limitierungen die Produktbereiche der Kolonne einschränken. Ist schon unter der vereinfachenden Annahme, die Reaktion verlaufe hinreichend schnell (bzw. die Verweilzeit ist hinreichend hoch), die Reaktivrektifikation als Verfahrensalternative ungeeignet, kann auf die experimentelle Bestimmung der Reaktionskinetik an dieser Stelle verzichtet werden. Zunächst werden kurz die Methoden erläutert, wie die Produktbereiche der einzelnen Kolonnenabschnitte abgeschätzt werden können, anschließend wie sich die Produkte der gesamten Kolonne ermitteln lassen.

Nicht-reaktive Gleichstrombereiche

Zur Abschätzung möglicher Destillat- und Sumpfzusammensetzungen werden häufig Rückstandskurvenkarten herangezogen (Doherty und Malone, 2001, Kiva *et al.*, 2003, Pöpken, 2001). Eine grafische Darstellung der hier betrachteten Systeme aus vier Komponenten hat für nicht-reaktive Bereiche die Form eines Tetraeders. Eine Vereinfachung ergibt sich bei einigen Systemen auch daraus, dass am Anfang bzw. am Ende der reaktiven Zone nicht alle Komponenten vorliegen, so dass man auf eine Darstellung im Gibbs'schen Dreieck ausweichen kann. Zur Abschätzung möglicher Produkte reicht es meistens jedoch aus, die Topologie des Systems zu betrachten. Stabile Knoten stellen Produkte am unteren Ende des Bereichs und instabile Knoten die Produkte am oberen Ende des Kolonnenabschnitts dar.

Reaktive Gleichstrombereiche

Für die reaktiven Gleichstrombereiche kann man unter der vereinfachenden Annahme einer hinreichend schnellen Reaktion davon ausgehen, dass sich die Zusammensetzung auf der Fläche des chemischen Gleichgewichts im Tetraeder bewegt. Dies kann man für eine Koordinatentransformation nutzen (Doherty und Malone, 2001, Zharov, 1967). Die Übertragung der Rückstandskurven auf reaktive Systeme hat zum Konzept der reaktiven Rückstandskurven geführt. Dieses wurde für Reaktivrektifikationsprozesse intensiv untersucht. Nach Bessling *et al.* (Bessling *et al.*, 1997) und Pöpken (Pöpken, 2001) eignen sich reaktive Rückstandskurven zur

Abschätzung des Kolonnenprofils im Gleichstrombereich. Mit reaktiven Rückstandskurven kann geklärt werden, ob eine 1-Feed-Kolonne ausreicht oder reaktive Gleichstrombereiche ober- bzw. unterhalb des reaktiven Gegenstrombereichs sinnvoll sind.

Reaktive Gegenstrombereiche

Reaktive Gegenstrombereiche spielen bei Reaktivrektifikationsprozessen eine bedeutende Rolle. Bei zwei oder mehr Ausgangsstoffen ermöglicht die Nutzung unterschiedlicher Zulaufstellen erst die bedeutenden Vorteile der Reaktivrektifikation (Pöpken *et al.*, 2001, Steinigeweg und Gmehling, 2003a, 2002). Bislang stehen keine grafischen Methoden zur Verfügung, um das Kolonnenprofil im Gegenstrombereich beschreiben zu können. Eine interessante Methode zur Abschätzung der Produkte des Gegenstrombereichs wurde unlängst von Gadewar *et al.* (Gadewar *et al.*, 2007) vorgeschlagen. Der reaktive Gegenstrombereich wird als Kaskade isothermer, idealer Rührkesselreaktoren dargestellt, wobei jeder Rührkessel eine flüssige und eine dampfförmige Phase aufweist (isotherme Flash-CSTR-Kaskade) (s. Abbildung 2.42 links).

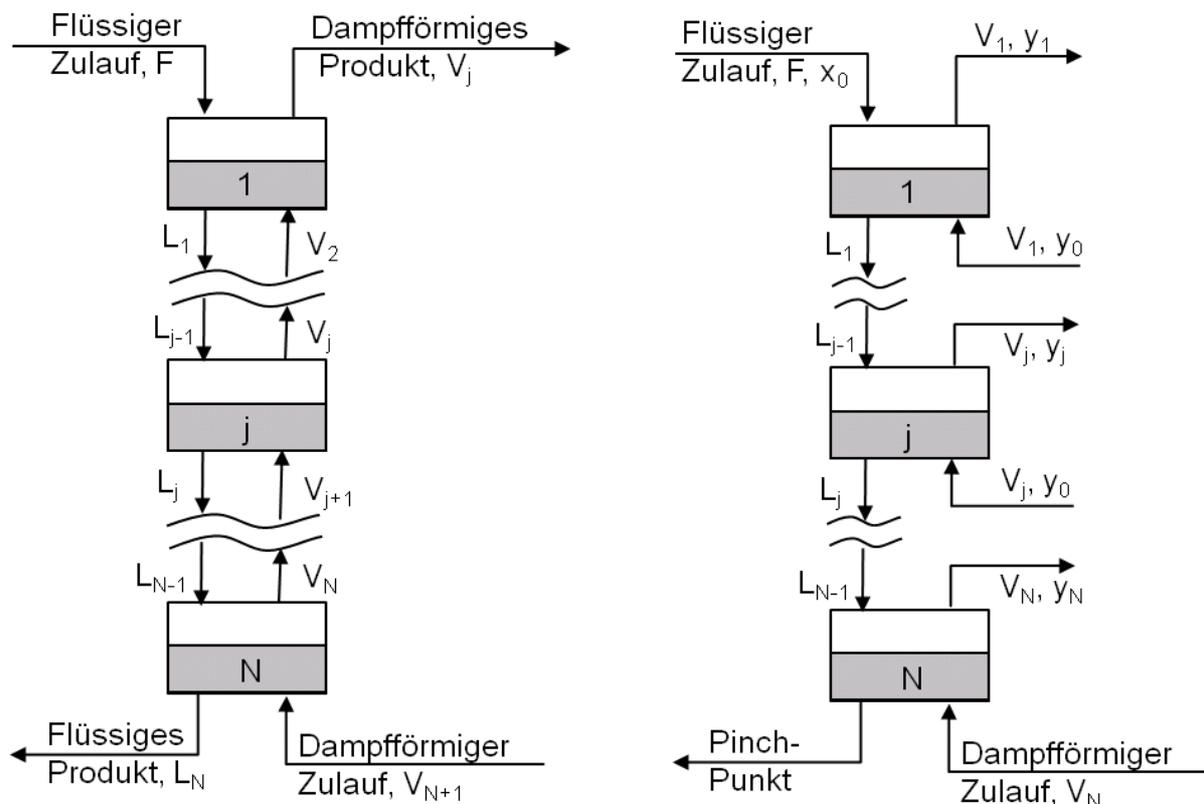


Abbildung 2.42 Reaktiver Gegenstrombereich als CSTR-Kaskade (Gadewar *et al.* 2007)

Es konnte gezeigt werden, dass die Produkte bei einer hinreichend hohen Zahl von Reaktoren (mehr als 50) in etwa den Produkten einer reaktiven Gegenstromkolonne entspricht. Die

numerische Berechnung des Profils entlang dieser Kaskade ist nur iterativ möglich und führt zu Konvergenzproblemen. Als Vereinfachung schlagen die Autoren vor, die Führung des Dampfstroms zu unterbrechen. Statt als Dampfstrom die Menge und Zusammensetzung des vorherigen Kessels einzusetzen, wird jedem Kessel ein Dampfstrom gleicher Zusammensetzung zugeführt ($y_{i,0}$). (Abbildung 2.42 rechts). Dies führt zu einer deutlichen Vereinfachung der Berechnung, da ein sequentielles Vorgehen möglich wird. Als Zusammensetzung des dampfförmigen Zulaufs wird die Dampfphasenzusammensetzung bei Vorliegen chemischen Gleichgewichts in der flüssigen Phase eingesetzt. Folgende Gleichung dient zur Berechnung der Flüssigphasenzusammensetzung des Reaktors j:

$$x_{i,j} = x_{i,j-1} + \phi_j (y_{i,0} - y_{i,j}) + v_i \left(\frac{k_f}{k_{f,ref}} \right) Da_j r(x_j) \quad (2.20)$$

$x_{i,j}$	Molenbruch der Komponente i im Reaktor j in der Flüssigphase
$y_{i,j}$	Molenbruch der Komponente i im Reaktor j in der Dampfphase
$y_{i,0}$	Dampfförmiger Zulauf der Komponente i zu jedem Reaktor
v_i	Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
k_f	Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion [mol/s]
$k_{f,ref}$	Reaktionsgeschwindigkeit der Hinreaktion bei Referenztemperatur (273 K) [mol/s]
Da_j	1. Damköhlerzahl im Reaktor j
ϕ_j	Verhältnis von Dampfstrom zum Reaktor j zum Flüssigkeitszulaufstrom zur Kaskade [-]

Unter Annahme identischer Verweilzeit in den Kesseln ist die 1. Damköhlerzahl über die Kaskade konstant. Gadewar *et al.* (Gadewar *et al.*, 2007) konnten zeigen, dass der Wert der Damköhlerzahl wohl die Trajektorie der Zusammensetzung entlang der Kaskade beeinflusst, jedoch keinen Einfluss auf den Pinch-Punkt besitzt. Wichtig ist jedoch, dass der Dampfstrom zu den einzelnen Reaktoren richtig gewählt wird. Die Anzahl der Reaktoren steht zu Beginn nicht fest. Wählt man einen konstanten Dampfstrom, der dem Zustrom an flüssigem Zulauf entspricht, resultiert über die gesamte Kaskade ein sehr hoher Gesamtzulauf an Dampfphase. Daher schlagen Gadewar *et al.* (Gadewar *et al.*, 2007) folgenden Faktor vor:

$$\phi_j = \left(\frac{\phi}{\phi + 1} \right)^j \quad (2.21)$$

ϕ	Verhältnis von molarer Gesamtdampfzufuhr zu molarer Gesamtflüssigkeitszufuhr [-]
--------	--

Bei einem äquimolaren Zulauf zur Reaktivrektifikationskolonne werden gleiche Molmengen beider Reaktanden zugeführt, wobei der Leichtsieder dampfförmig und der Schwertsieder flüssig zugegeben werden. Daher resultiert in den meisten Fällen $\phi = 1$.

Die treibende Kraft der Reaktion in jedem Reaktor wird durch den Term $r(x_j)$ ausgedrückt und ergibt sich aus der Entfernung vom chemischen Gleichgewicht:

$$r(x_j) = \prod_{\text{Edukte}} a_i^{-\nu_i} - \frac{1}{K_a} \prod_{\text{Produkte}} a_i^{\nu_i} \quad (2.22)$$

a_i Aktivität der Komponente i
 K_a Thermodynamische Gleichgewichtskonstante

Für eine hinreichend hohe Zahl von Reaktoren (größer 50) konvergiert Gleichung (2.20) zu einem Pinch-Punkt \hat{x}_i mit der dazugehörigen Dampfphasenzusammensetzung \hat{y}_i . Wendet man die von Ung und Doherty (Ung und Doherty, 1995) beschriebene Koordinatentransformation an, so ergibt sich der Pinch-Punkt in transformierten Koordinaten (\bar{X}_i bzw. \bar{Y}_i). Dieser Pinch-Punkt steht über folgende Gleichungen in Zusammenhang zur Zusammensetzung am oberen und unteren Ende der reaktiven Zone. Dabei gilt für die Produkte am oberen Ende der reaktiven Zone:

$$Y_i = \frac{X_{i,F} - \bar{X}_i + \phi \bar{Y}_i}{\phi} \quad (2.23)$$

$X_{i,F}$ Zusammensetzung des flüssigen Zulaufstroms zur Kaskade in transf. Koordinaten
 ϕ Verhältnis des gesamten dampfförmigen zum gesamten flüssigen Zulauf
 Y_i Zusammensetzung am oberen Ende der reaktiven Zone in transf. Koordinaten

Für die Produkte am unteren Ende der reaktiven Zone gilt:

$$X_i = \bar{X}_i - \phi(\bar{Y}_i + Y_{i,F}) \quad (2.24)$$

$Y_{i,F}$ Zusammensetzung des dampfförmigen Zulaufstroms zur Kaskade in transf. Koordinaten
 Y_i Zusammensetzung am unteren Ende der reaktiven Zone in transf. Koordinaten

Nach einer Rücktransformation ergibt sich die Zusammensetzung am oberen und unteren Ende des Gegenstrombereichs. Aufgrund der gemachten Vereinfachungen handelt es sich um eine

Abschätzung, die nicht exakt mit den Produkten einer realen Gegenstromkolonne übereinstimmt. In Tabelle 2.11 sind für einige Systeme die abgeschätzten Produkte ober- und unterhalb der reaktiven Zone zusammen mit den Ergebnissen rigoroser Simulationsrechnungen einer rein reaktiven Kolonne (50 theoretische Stufen) bei unendlich schneller chemischer Reaktion gegenübergestellt. Zur Simulation wurden validierte Modelle herangezogen, die im Rahmen dieses Projekts erstellt oder der Literatur entnommen wurden (Pöpken *et al.*, 2001, Steinigeweg und Gmehling, 2003b).

Tabelle 2.11 Vergleich zwischen abgeschätzten und simulierten Produkten

Komponente	x oben (Pinch)	x oben (Sim)	x unten (Pinch)	x unten (Sim)
Umesterung von n-Butanol mit Methylacetat				
n-Butanol	0.445	0.496	0.077	0.060
Methylacetat	0.000	0.053	0.522	0.503
n-Butylacetat	0.080	0.069	0.399	0.375
Methanol	0.475	0.382	0.002	0.062
Veresterung von Essigsäure mit Methanol				
Essigsäure	0.580	0.484	0.006	0.001
Methanol	0.006	0.000	0.580	0.485
Methylacetat	0.414	0.510	0.000	0.005
Wasser	0.000	0.005	0.414	0.510
Umesterung von n-Butanol mit Ethylacetat				
n-Butanol	0.346	0.390	0.000	0.032
Ethylacetat	0.000	0.032	0.346	0.390
Ethanol	0.654	0.540	0.000	0.038
n-Butylacetat	0.000	0.038	0.654	0.540

Zieht man in Betracht, dass die Methode die Strömungsverhältnisse innerhalb der Kolonne weitgehend vernachlässigt, was vor dem Hintergrund der bekannten Abhängigkeit des Umsatzes vom Rücklaufverhältnis (Bessling *et al.*, 1997, Pöpken *et al.*, 2001) eine deutliche Vereinfachung darstellt, ist das Ergebnis als sehr gut zu werten. Die Methode ist in der Lage, die Hauptprodukte, die im Sumpf bzw. am Kopf einer rein reaktiven Kolonne anfallen abzuschätzen und dies ohne den Einsatz von Simulationssoftware oder vorangegangenen kinetischen Messungen.

Abschätzung der Produkte einer Reaktivrektifikationskolonne

Nach gegebener Spezifikation (z.B. Umsatz oberhalb des Gleichgewichtsumsatzes, Produktreinheit oder Umgehung von Azeotropen) beginnt man mit der Berechnung zweckmäßigerweise im Kolonnensumpf. Aus der Zielstellung ergeben sich Anforderungen an die Zusammensetzung des Sumpfstroms und über den Zulauf unter Anwendung der Massenbilanz auch für das Produkt am Kopf der Kolonne. Liegt ein heterogenes Gemisch am Kopf der Kolonne vor, so ist die Verteilung der Komponenten auf die beiden flüssigen Phasen zu berücksichtigen und ein Dekanter am Kopf der Kolonne vorzusehen. Es schließt sich eine topologische Analyse des

nicht-reaktiven Systems an (Kiva *et al.*, 2003). Handelt es sich bei dem Zielprodukt nicht um einen stabilen Knoten im entsprechenden Destillationsgebiet, ist von der Verwendung nicht-reaktiver Stufen unterhalb der reaktiven Zone abzuraten. Andernfalls ergibt sich aus dem zugehörigen instabilen Knoten das Produkt am unteren Ende der reaktiven Zone. Unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des Kolonnenzulaufs geben reaktive Rückstandskurven Aufschluss darüber, ob die Zielzusammensetzung grundsätzlich mit einer Kolonne mit einer Zulaufstelle realisierbar ist. Ist dies nicht der Fall, muss geklärt werden, ob das Zielprodukt über einen reaktiven Gegenstrombereich herstellbar ist (ggf. über Variation von ϕ). Stimmt die gewünschte Zusammensetzung nicht mit der Zusammensetzung überein, die über einen reaktiven Gegenstrombereich darstellbar ist, muss unter Anwendung reaktiver Rückstandskurven geprüft werden, ob der Unterschied mit reaktiven Stufen überbrückbar ist. Ist dies nicht der Fall, eignet sich die „einfache“ Reaktivrektifikation nicht für das gesetzte Ziel. Unter Anwendung weiterer Trennoperationen lassen sich die Zielprodukte im Destillat und Sumpfstrom der Kolonne eventuell modifizieren, so dass das der Algorithmus mit verändertem Ziel (z.B. Umgehung von Azeotropen statt eines maximalen Umsatzes) erneut durchlaufen werden kann. Ist dies nicht möglich, scheidet die Reaktivrektifikation als Verfahrensvariante aus.

c) Rigoroses Modell

Stellt die Reaktivrektifikation aufgrund der in den vorherigen Abschnitten gemachten Analysen eine mögliche Prozessalternative dar, so ist es im nächsten Schritt erforderlich, ein rigoroses Prozessmodell zu erstellen. Konnte in vorangegangenen Arbeiten (Pöpken *et al.*, 2001, Schmitt *et al.*, 2008, Steinigeweg, 2003, Steinigeweg und Gmehling, 2003a, 2002, Steinigeweg und Gmehling, 2003b) gezeigt werden, dass auch bei Packungskolonnen ein Gleichgewichtsstufenmodell für ein Basic Engineering ausreicht, so stellt die Vernachlässigung der Reaktionskinetik und die Annahme einer unendlich schnellen chemischen Reaktion selbst bei relativ schnellen Veresterungsreaktionen eine nicht zu vernachlässigende Vereinfachung dar. Daher sind folgende Informationen zur Erstellung eines Simulationsmodells (z.B. unter Aspen-Plus, Chemcad, Pro/II) erforderlich:

- Trennleistung der Packung (Anzahl theoretischer Stufen pro Meter, ggf. als Regression in Abhängigkeit von Prozessparametern)
- Informationen zum Phasengleichgewicht. Hier können in den meisten Fällen Gruppenbeitragsmethoden wie mod. UNIFAC Dortmund eingesetzt werden.

Lediglich in dem Fall, dass der Brüdenstrom bei Kondensation in zwei flüssige Phasen zerfällt, ist die Ermittlung der Parameter einschlägiger g^E -Modelle (NRTL, UNIQUAC) aus experimentellen LLE Daten zu empfehlen (z.B. mit der DDB, (DDBST, 2007)).

- Zuverlässige Daten zur Reaktionskinetik. Bei einer durch Ionentauscher katalysierten Ver- oder Umesterung reicht in den meisten Fällen ein pseudohomogenes Modell aus (Gorak und Hoffmann, 2001, Kloeker *et al.*, 2005, Steinigeweg und Gmehling, 2002), welches über einen Arrhenius-Ansatz temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstanten erhält. Die Anpassung der Parameter erfordert relativ wenige experimentelle Daten und ist selbst mit Standardsoftwarepaketen wie Microsoft Excel oder OpenOffice Calc möglich. Liegen jedoch stark asymmetrische Systeme vor, sind Erweiterungen des pseudohomogenen Modells erforderlich. Bei der Veresterung von Fettsäuren ist beispielsweise die Sorption des Wassers durch das Ionentauscherharz zu berücksichtigen.

Die Informationen können in einem Prozesssimulator zusammengeführt und rigorose Berechnungen durchgeführt werden.

d) Optimierung mit der Simulation

Neben mathematischen Analysen lässt sich auch der Ansatz verfolgen, mögliche Designvariablen systematisch mit Hilfe der Simulation zu untersuchen. Dabei ist der Druck so zu wählen, dass das resultierende Temperaturfenster dem besten Umsatz entspricht, beispielsweise im Fall durch Ionentauscher katalysierter Verfahren muss die Temperatur am unteren Ende der reaktiven Zone der maximalen Arbeitstemperatur des Katalysators entsprechen. Es ist zu berücksichtigen, dass Umsatz und Produktzusammensetzung stark vom Rücklaufverhältnis abhängen. Hier ist eine Sensitivitätsanalyse durchzuführen. Bei Einsatz eines Dekanters ist das Destillat zu Feed-Verhältnis so zu wählen, dass die Sumpfreinheit den Anforderungen entspricht. Mit Hilfe von Sensitivitätsanalysen sind die optimale Anzahl reaktiver wie nicht-reaktiver Stufen zu bestimmen sowie die optimale Position der Zulaufstellen. Dabei kann auch untersucht werden, ob ein Vorreaktor eine sinnvolle Ergänzung darstellt. Mit Hilfe der Simulation kann über die genannten Sensitivitätsanalysen geprüft werden, ob die Reaktivrektifikation im Vergleich zur klassischen Herangehensweise vorteilhaft ist.

e) Scale-Up und mathematische Optimierung

Vor der Auslegung und Dimensionierung der technischen Reaktivrektifikationskolonne sind Messungen im Pilotmaßstab nach wie vor ein unerlässlicher Teil des Scale-Up. Effekte, wie Katalysatorwirkungsgrad und Nichtidealitäten in der Flüssigkeitsverteilung durch die reaktiven Packungselemente bzw. reaktiven Böden haben teilweise entscheidenden Einfluss auf die Leistung einer Kolonne, so dass das mit Hilfe der Simulation optimierte Verfahren im halbttechnischen Maßstab getestet werden sollte. Unlängst konnte Schmitt *et al.* (Schmitt *et al.*, 2008) am Beispiel der Veresterung von n-Hexanol mit Essigsäure zeigen, dass trotz sorgfältiger Analyse der Thermodynamik und Kinetik eines reaktiven Systems aufgrund der genannten Effekte der Umsatz in der Kolonne deutlich unter dem erwarteten Umsatz lag. Daher ist die experimentelle Validierung des mit der Simulation optimierten Verfahrens erforderlich. Rigorose mathematische Optimierungsmethoden sind in der Literatur beschrieben und können auch auf Reaktivrektifikationsprozesse angewendet werden (Stichlmair und Frey, 1998). Dabei sind ökonomische Rahmenbedingungen zu berücksichtigen. Als Zielgröße dienen die Gesamtkosten des Herstellprozesses. Die mathematische Optimierung war nicht Gegenstand des Projekts.

2.5.3. Anwendungsbeispiele

Veresterung von Essigsäure mit Methanol

Die Synthese von Methylacetat gehört zu den am intensivsten untersuchten Reaktionen im Bereich der Reaktivrektifikation. Sie soll hier lediglich zu Referenzzwecken herangezogen werden. Primäres Ziel ist ein Umsatz möglichst nahe 100 %, sollte dies in einer Kolonne nicht erreichbar sein, sollen die beiden Azeotrope umgangen werden.

a) Arbeitsbereiche

Die Verwendung des sauren Ionenauschers limitiert das Reaktionsfenster von Seiten der Temperatur, im Beispiel auf 120°C (Amberlyst 15 von Rohm & Haas). Grundsätzlich sollte ein Zweiphasengebiet vorliegen. Somit werden Temperatur- und Druckbereich durch die Dampfdruckkurven des Leicht- und Schwersieders und den untersten kritischen Punkt einer Komponente eingeschränkt. Eventuell vorliegende Azeotrope vergrößern das Fenster, so dass hier lediglich abschätzende Betrachtungen möglich sind. Aufgrund einer Arrhenius'schen Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur sollten Temperaturen unter 50°C

vermieden werden. Der Arbeitsbereich der Rektifikation ergibt sich abschätzerweise aus den Dampfdruckkurven des Leicht- bzw. Schwersieders im System. Methylacetat hat in dem Vierstoffsystem den niedrigsten kritischen Punkt ($T_{kr} = 507 \text{ K}$, $P_{kr} = 47 \text{ bar}$, DDB, 2008). Dieser liegt weit oberhalb des betrachteten Temperatur- und Druckbereichs und spielt hier für die Begrenzung des Arbeitsbereichs keine Rolle. Wie in Abbildung 2.43 zu erkennen, überschneiden sich die Arbeitsbereiche von Reaktion und Rektifikation. Einschränkungen von Seiten der Apparate ergeben sich daraus, dass nach Möglichkeit Unterdruck oder zu großer Überdruck sowie zu hohe Temperaturen, die sich über herkömmliche Prozessdampfstufen nicht mehr realisieren lassen, vermieden werden sollte (hier wird ein günstiger Arbeitsbereich für die Apparate von 1 bis PN 10 angenommen und eine maximale Temperatur von 250 °C erlaubt). Die Reaktivrektifikation kommt offensichtlich als Verfahrensvariante in Frage.

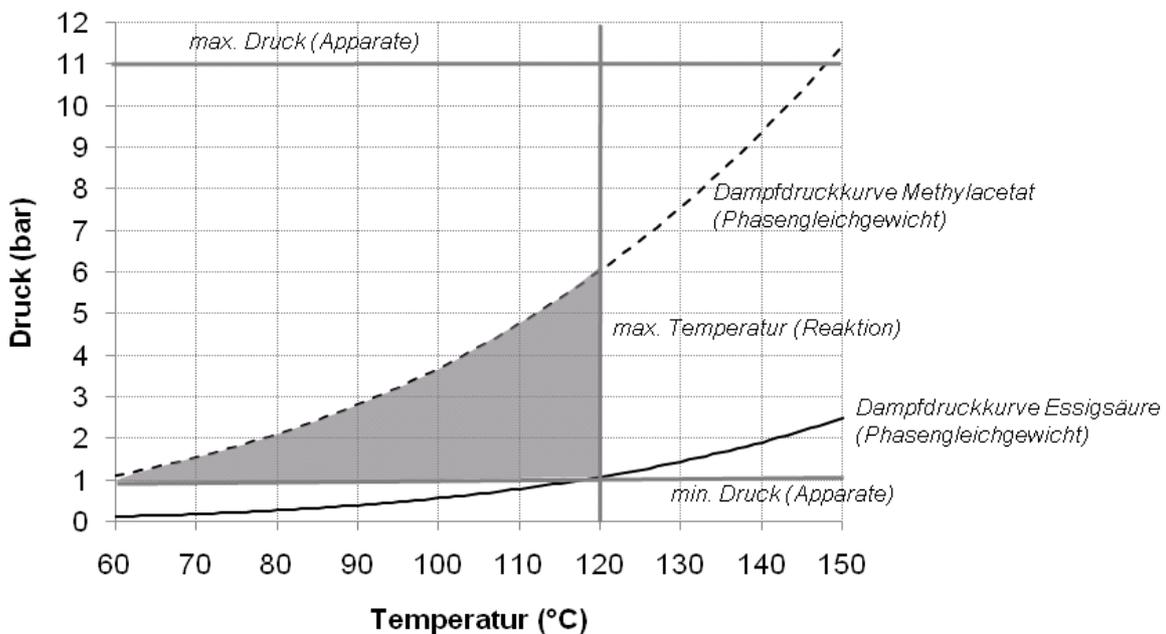


Abbildung 2.43 Arbeitsbereiche für die Veresterung von Methanol mit Essigsäure

b) Produktbereiche

Die Abschätzung der Produktbereiche beginnt zweckmäßigerweise mit dem Kolonnensumpf, da es aus thermodynamischen Gründen nicht möglich ist, dass hier eine Trennung in zwei flüssige Phasen erfolgt. Wasser stellt das schwer siedende Produkt dar, das möglichst rein im Kolonnensumpf anfallen soll. Zunächst ist eine Berechnung von Azeotropen sowie die topologische Charakterisierung mit geeigneten Programmen (z.B. DDB, (DDBST, 2007)) durchzu-

führen. Die Ergebnisse sind in Tabelle Tabelle 2.12 dargestellt. Die verwendeten Stoffdaten wurden der Publikation von Horstmann *et al.* (Horstmann *et al.*, 2001) entnommen.

Tabelle 2.12 Singuläre Punkte des Systems bei 1 bar

Typ	Stoff(e)	Zusammensetzung	Temperatur (K)	Topol. Charakter
Azeotrop	Methylacetat-Methanol	$y(\text{Methylacetat}) = 0.66$	327	Instabiler Knoten
Azeotrop	Methylacetat-Wasser	$y(\text{Methylacetat}) = 0.89$	329	Sattel
Reinstoff	Methylacetat	./.	331	Sattel
Reinstoff	Methanol	/	338	Sattel
Reinstoff	Wasser	./.	373	Sattel
Reinstoff	Essigsäure	./.	391	Stabiler Knoten

Wasser stellt im quaternären System einen Sattelpunkt dar. Im ternären Subsystem Methylacetat-Methanol-Wasser stellt Wasser einen stabilen Knoten dar. Es folgt, dass zur Erzielung eines Umsatzes von 100 % am unteren Ende der reaktiven Zone keine Essigsäure mehr vorliegen darf. Der Einsatz nicht-reaktiver Stufen unterhalb der reaktiven Zone ist somit sinnvoll. Wird Wasser als stabiler Knoten des ternären Subsystems als Sumpfprodukt abgezogen, folgt, dass eine Anreicherung zum instabilen Knoten (Methanol-Methylacetat Azeotrop) zum oberen Ende der nicht-reaktiven Zone hin erfolgt.

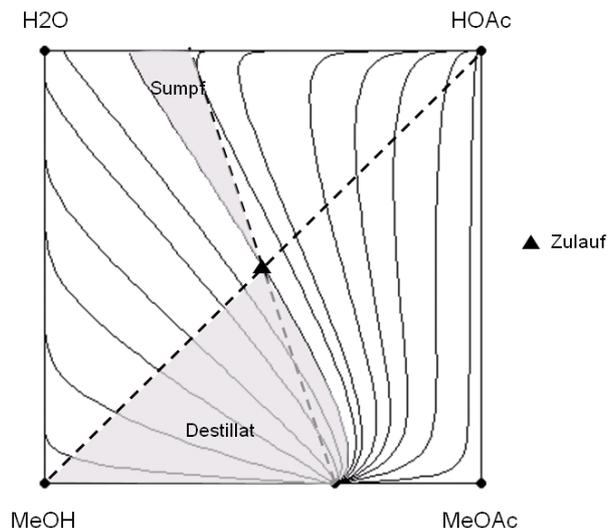


Abbildung 2.44 Reaktive Rückstandskurvenkarte der Veresterung von Methanol mit Essigsäure

Im nächsten Schritt ist mit einer Reaktivrückstandskurvenkarte (s. Abbildung 2.44) zu klären, welche Produkte in einer 1-Feed-Kolonne anfallen. Es wird deutlich, dass eine 1-Feed-Kolonne nicht geeignet ist, die Designspezifikationen zu treffen. Am oberen Ende der reaktiven Zone kann das Methylacetat-Methanol-Azeotrop erwartet werden. In diesem Fall fällt am unteren Ende der reaktiven Zone eine Essigsäure-Wasser-Mischung an. Essigsäure darf jedoch nicht am

unteren Ende der reaktiven Zone vorliegen. Es folgt, dass beide Reaktanden an verschiedenen Stellen in die Kolonne einzuspeisen sind. Dabei ist Essigsäure als Schwersieder oben und Methanol unten in die Kolonne einzuspeisen.

Über die in Abschnitt 2.5.2 vorgestellte Methode sollen die Produkte am oberen und unteren Ende des reaktiven Gegenstrombereichs abgeschätzt werden ($\phi = 1$). Tabelle 2.13 gibt den berechneten Pinch-Punkt und die daraus folgenden geschätzten Zusammensetzungen an.

Tabelle 2.13 Abgeschätzte Produkte des reaktiven Gegenstrombereichs

Komponente	x Pinch	x oben	x unten
Essigsäure	0.594	0.580	0.006
Methanol	0.008	0.006	0.580
Methylacetat	0.263	0.414	0.000
Wasser	0.135	0.000	0.414

Es ist zu erkennen, dass es gelingt, mit einer 2-Feed-Kolonne am unteren Ende des reaktiven Gegenstrombereichs eine Mischung zu erhalten, die frei von Essigsäure ist. Es liegen hier Wasser, Methanol und Spuren an Methylacetat vor. Wie beschrieben lässt sich diese Mischung leicht durch nicht-reaktive Stufen unterhalb des Methanol-Zulaufs trennen, so dass reines Wasser am Kolonnensumpf erhalten werden kann. Ein reaktiver Gleichstrombereich unterhalb des Methanol-Zulaufs ist nicht notwendig, da keine Essigsäure mehr vorliegt, die abreagieren kann.

Am oberen Ende der reaktiven Zone liegt eine Mischung aus Essigsäure und Methylacetat vor. Auch hier machen reaktive Stufen oberhalb des Essigsäure-Zulaufs keinen Sinn, da kein Methanol vorliegt, das abreagieren muss. Im binären System Essigsäure-Methylacetat liegen keine Azeotrope vor, so dass nicht-reaktive Stufen oberhalb des Essigsäure-Zulaufs ausreichend sind, um reines Methylacetat am Kopf der Kolonne zu erhalten. Das Kopfprodukt liegt nicht im heterogenen Gebiet, so dass ein Dekanter am Kopf der Kolonnen nicht sinnvoll ist.

Auf Basis der Analyse zeigt sich, dass hohe Umsätze in einer Reaktivrektifikationskolonne erwartet werden können und die Kolonne aus zwei Zulaufstellen, einem reaktiven Gegenstrombereich und nicht-reaktiven Stufen ober- und unterhalb der reaktiven Zone bestehen sollte.

c) Rigoroses Prozessmodell

Zur Erstellung eines rigorosen Prozessmodells müssen Informationen zur Reaktionskinetik und der Trennleistung der Packung gewonnen werden. Diese Daten sind in der Regel nur durch gezielte Messungen zu erhalten. Für das Methylacetatsystem liegen Literaturangaben vor (Pöpken

et al., 2001). Die Kombination der Daten ermöglicht unter Anwendung eines Prozesssimulators (z.B. Radfrac von Aspen Plus) eine Berechnung von Kolonnenprofilen bei gegebenen Damköhlerzahlen. Auch diese Daten liegen in der Literatur vor (Doherty und Malone, 2001, Gorak und Hoffmann, 2001, Pöpken *et al.*, 2001, Schmitt *et al.*, 2008).

d) Simulationsgestützte Optimierung

Als wesentliche Parameter sind die 1. Damköhlerzahl (Da), Rücklaufverhältnis, Druck, Stufenzahl sowie Zulaufpositionen mit Hilfe der Simulation zu untersuchen. Wie gezeigt werden konnte (Pöpken *et al.*, 2001), ergibt sich als optimaler Prozess der klassische Tennessee-Eastman-Prozess, bei dem zusätzlich die extrahierende Wirkung der Essigsäure ausgenutzt werden konnte. Wie anhand von Versuchen an einer halbtechnischen Kolonne gezeigt werden konnte, reichen Da im Bereich von 30 aus, Umsätze von etwa 100% in der Kolonne zu erzielen (Pöpken *et al.*, 2001, Schmitt *et al.*, 2008). Dies entspricht auch den Rahmendaten des Tennessee-Eastman-Prozesses (Agreda *et al.*, 1990). Abbildung 2.45 stellt die zu erwartende Reinheit am Kopf als Funktion der Damköhler-Zahl dar (angelehnt an Pöpken *et al.*, 2001: 5 nicht-reaktive Stufen oberhalb und 5 nicht-reaktive Stufen unterhalb des Essigsäurezulaufs, 10 reaktive Stufen Katapak-SP 12, 5 nicht-reaktive Stufen unterhalb des Methanolzulaufs, Rücklaufverhältnis von 2, Kolonnendruck von 1.7 bar). Grundlage der Berechnungen ist die pseudo-homogene Reaktionskinetik nach Pöpken *et al.* (Pöpken *et al.*, 2000) und die Angaben zur Packungscharakteristik von Ratheesh und Kannan (Ratheesh und Kannan, 2004). Die Berechnung der Damköhler-Zahl folgt der Methodik von Schmitt *et al.* (Schmitt *et al.*, 2008).

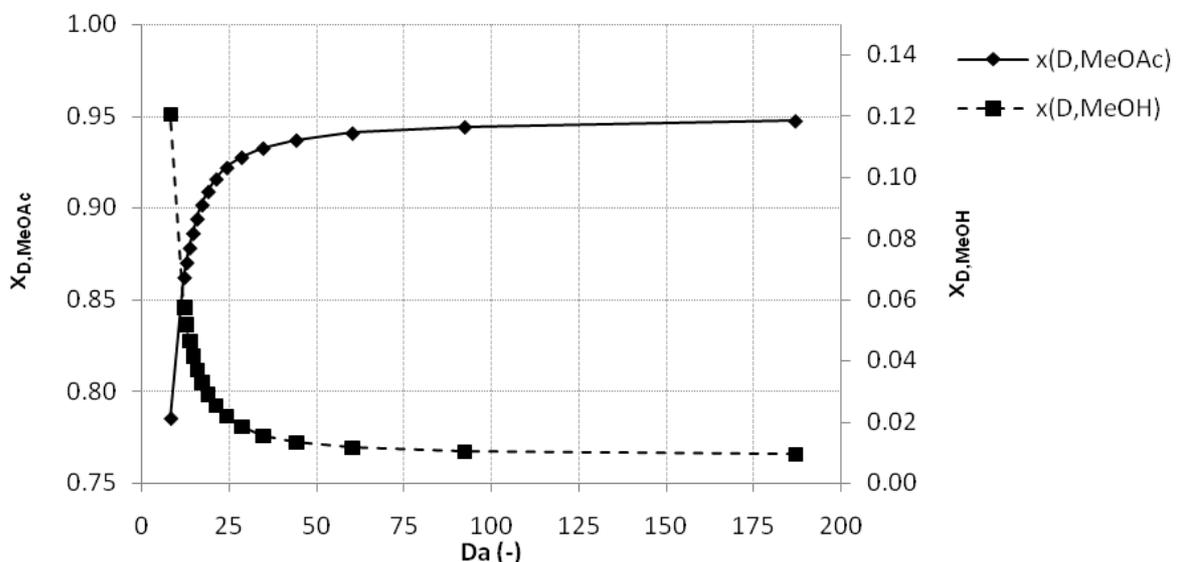


Abbildung 2.45 Einfluss der ersten Damköhler-Zahl auf die Destillatreinheit

Aus Abbildung 2.45 ist deutlich erkennbar, dass eine minimale Da einzuhalten ist, um hohe Umsätze zu garantieren. Wird diese unterschritten, reicht die Verweilzeit in der Kolonne nicht mehr aus und es kommt zu einer Verschlechterung des Umsatzes. Bedingt durch den nicht vollständigen Umsatz kommt es in den nicht-reaktiven Stufen oberhalb der reaktiven Zone zu einer Anreicherung hin zum Azeotrop Methanol-Methylacetat. Dies ist auch aus den in Abbildung 2.46 dargestellten Konzentrationsprofilen der Kolonne im Tetraeder zu sehen. Deutlich zu erkennen ist, dass bei niedrigen Damköhler-Zahlen und somit niedrigen Verweilzeiten ein deutlicher Methanolanteil oberhalb der reaktiven Zone vorliegt, der zu einer Anreicherung des Methanols zum Kolonnenkopf führt. Dies steht im Einklang mit von Venimadhavan *et al.* (Venimadhavan *et al.*, 1999) publizierten Ergebnissen für die Veresterung von 2-Propanol mit Essigsäure. Ferner wird deutlich, dass bei niedrigeren Damköhler-Zahlen erwartungsgemäß deutlich geringere Methylacetatmengen in der reaktiven Zone vorliegen. Bei kleinen Damköhler-Zahlen erfolgt der Hauptteil des Umsatzes am unteren Ende der reaktiven Zone, wohingegen bei höheren Damköhler-Zahlen der Umsatz gleichmäßiger über die reaktiven Stufen verteilt ist. Basis für ein weiteres Scale-Up und eine simulationsgestützte Optimierung stellt somit eine minimale Damköhler-Zahl von etwa 40 dar. Ein Ergebnis, zu dem auch Schmitt *et al.* (Schmitt *et al.*, 2008) kommen.

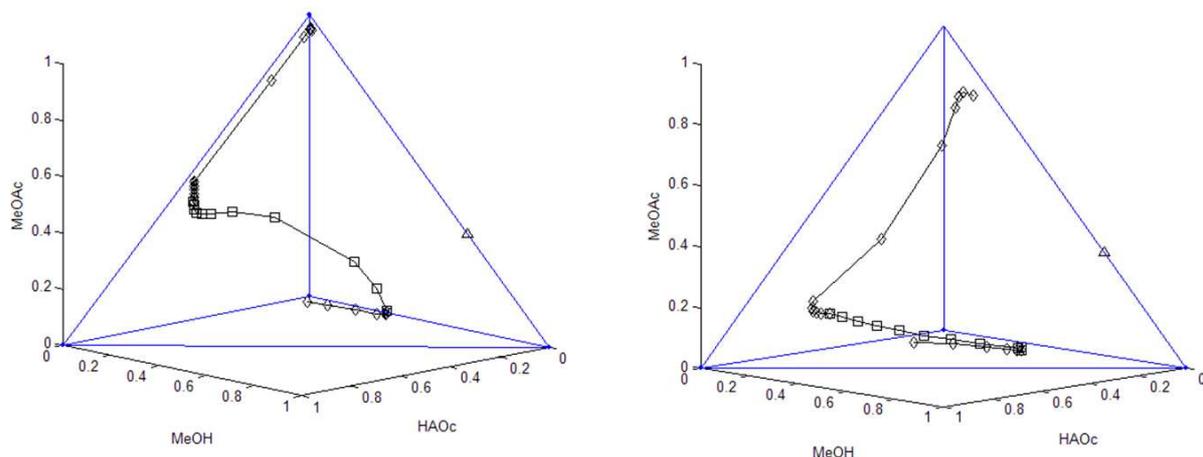


Abbildung 2.46 Kolonnenprofile im Tetraeder. Links: $Da = 180$, rechts: $Da = 8$ (Rauten: nicht-reaktive Stufen, Quadrate: reaktive Stufen, Dreieck: Methylacetat-Methanol Azeotrop)

Eine weitere Optimierung umfasst die Erhöhung die Anzahl reaktiver Stufen sowie die Anzahl nicht-reaktiver Stufen unterhalb der reaktiven Zone. Die für das Methylacetatsystem publizierten Ergebnisse auf Basis der simulationsgestützten Optimierung (Steinigeweg, 2003) decken sich weitestgehend mit den Ergebnissen, die auf Basis mathematischer Optimierung

erhalten wurde (Almeida-Rivera und Grievink, 2008)(Stichelmaier und Frey, 1999). Es lassen sich dadurch Umsätze von mehr als 99 % realisieren.

e) Scale-Up

Vor dem Scale-Up ist der optimierte Prozess in einer Reaktivrektifikationskolonne im halbertechnischen Maßstab zu validieren, um beispielsweise die Relevanz von Nichtidealitäten in der Fluidodynamik der Packungen beurteilen zu können. Diese können einen bedeutenden Einfluss auf die Leistung des Prozesses haben. Dies wurde für die Reaktion ebenfalls durchgeführt und publiziert (Gorak und Hoffmann, 2001, Pöpken *et al.*, 2001). Die Reaktivrektifikation stellt demnach für die Veresterung von Methanol mit Essigsäure eine aussichtsreiche Verfahrensalternative dar, da Umsätze weit oberhalb des Gleichgewichtsumsatzes erwartet werden können. Die Reaktivrektifikation sollte im detaillierten Engineering als Verfahrensvariante betrachtet werden.

Umesterung von Methylacetat mit n-Butanol

a) Arbeitsbereiche

Unter den im obigen Abschnitt ausgeführten Bedingungen ergibt sich der in Abbildung 2.47 dargestellte Arbeitsbereich. Die Bereiche von Rektifikation, Apparaten und Reaktion überschneiden sich erneut, so dass die Reaktivrektifikation als Verfahrensvariante in Betracht gezogen werden sollte. Man erkennt, dass der Arbeitsbereich der Reaktivrektifikation gegenüber dem der Veresterung kaum verändert ist.

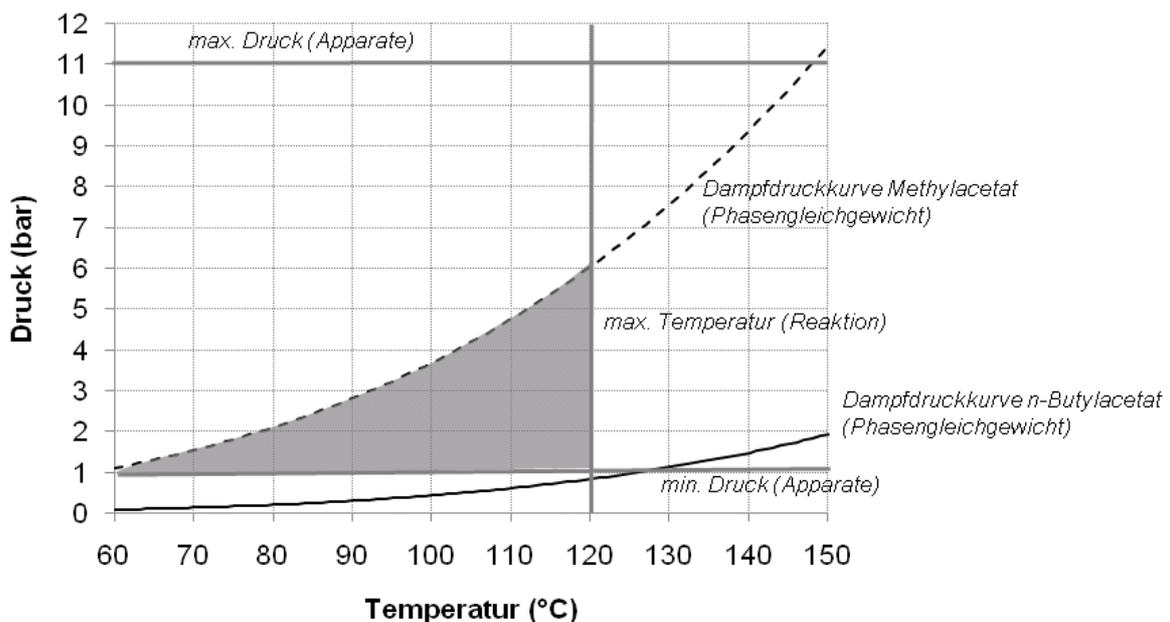


Abbildung 2.47 Arbeitsbereiche für die Umesterung von Methylacetat mit Butanol

b) Produktbereiche

Die Abschätzung der Produktbereiche beginnt wieder mit dem Kolonnensumpf. Setzt man voraus, dass das Ziel des Prozesses die Erzielung eines maximalen Umsatzes (idealerweise nahe 100 %) ist, so sollte reines n-Butylacetat am Kolonnensumpf und reines Methanol am Kolonnenkopf anfallen. Zunächst ist eine Berechnung von Azeotropen gefolgt von einer topologischen Charakterisierung mit geeigneten Programmen (z.B. DDB, (DDBST, 2007)) durchzuführen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.14 dargestellt. Die verwendeten Stoffdaten wurden der Publikation von Horstmann *et al.* (Horstmann *et al.*, 2001) und Steinigeweg (Steinigeweg, 2003) entnommen.

Tabelle 2.14 Singuläre Punkte des Systems bei 1 bar

Typ	Stoff(e)	Zusammensetzung	Temperatur (K)	Topol. Charakter
Azeotrop	Methylacetat- Methanol	$y(\text{Methylacetat}) = 0.66$	327	Instabiler Knoten
Reinstoff	Methylacetat	./.	331	Sattel
Reinstoff	Methanol	./	338	Sattel
Azeotrop	n-Butanol- n- Butylacetat	$y(\text{n-Butanol}) = 0.80$	389	Sattel
Reinstoff	n-Butanol	./.	391	Stabiler Knoten
Reinstoff	n-Butylacetat	./.	399	Stabiler Knoten

Das Produkt n-Butanol ist wie der Ausgangsstoff n-Butylacetat ein stabiler Knoten, so dass auf Destillationsgrenzen im quaternären System zu achten ist. Befindet sich die Zusammensetzung am unteren Ende der reaktiven Zone der Kolonne im richtigen Destillationsgebiet, ist der Einsatz nicht-reaktiver Stufen am unteren Ende der reaktiven Zone sinnvoll. Wird ein hoher Umsatz erreicht und erfolgt eine Anreicherung zum stabilen Knoten n-Butanol in nicht-reaktiven Stufen unterhalb der reaktiven Zone, so ist aufgrund der Gesamtmengenbilanz und der Stöchiometrie der Reaktion bei äquimolarem Einsatz der Reaktanden auch die Installation nicht-reaktiver Stufen oberhalb der reaktiven Zone sinnvoll.

Abbildung 2.48 stellt die reaktiven Rückstandskurven und die in einer Kolonne mit einer Zulaufstelle zu erwartenden Produktbereiche dar. Aufgrund des Methylacetat-Methanol Azeotrops ist wie im Fall der Veresterung bei dieser Kolonne weder mit einem Umsatz nahe 100 % noch mit der Umgehung von Azeotropen zu rechnen. Ferner weist das System eine reaktive Grenzrückstandskurve auf (Taylor *et al.*, 2006) Somit ist bezüglich der reaktiven Zone der Einsatz eines Gegenstrombereichs sinnvoll, der Einsatz reaktiver Gleichstrombereiche erscheint aufgrund der Topologie der reaktiven Rückstandskurvenkarte nicht sinnvoll.

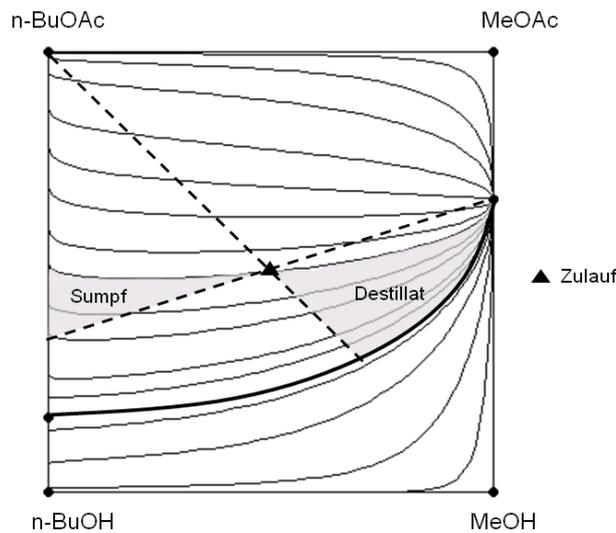


Abbildung 2.48 Reaktive Rückstandskurvenkarte (Umesterung von Methylacetat mit Butanol)

Mit der in 2.5.2 vorgestellten Methode sollen die Produkte am oberen und unteren Ende des reaktiven Gegenstrombereichs abgeschätzt werden ($\phi = 1$). Tabelle 2.15 gibt den berechneten Pinch-Punkt und die daraus folgenden geschätzten Zusammensetzungen an.

Tabelle 2.15 Abgeschätzte Produkte des reaktiven Gegenstrombereichs

Komponente	x Pinch	x oben	x unten
n-Butanol	0.567	0.445	0.077
Methylacetat	0.057	0.000	0.522
n-Butylacetat	0.169	0.080	0.399
Methanol	0.208	0.475	0.002

Die Analyse zeigt, dass es in einem reaktiven Gegenstrombereich unter Annahme unendlicher schneller Reaktion bei hoher Zahl theoretischer reaktiver Stufen gelingen kann, hohe Umsätze zu realisieren. Am oberen Ende der reaktiven Zone liegt ein Gemisch aus n-Butanol und Methanol etwa gleicher Zusammensetzung vor, welches durch nicht-reaktive Stufen in Richtung Kolonnenkopf hin zu reinem Methanol aufkonzentriert werden kann. Entsprechend liegt am unteren Ende der reaktiven Zone ein n-Methylacetat – n-Butylacetat Gemisch vor, welches zum Sumpf hin zu reinem n-Butylacetat angereichert werden kann. Ferner wird deutlich, dass es mit dem reaktiven Gegenstrombereich gelingt, beide nicht-reaktiven Azeotrope zu umgehen. Selbst wenn es beispielsweise durch kinetische Limitierungen nicht möglich sein sollte, hohe Umsätze in einer Reaktivrektifikationskolonne vertretbarer Größe zu realisieren, so besteht die Möglichkeit, ein Verfahren zu entwerfen, in dem die aufwändige Trennung azeotroper Gemische reduziert wird.

c) Rigoroses Prozessmodell

Daten zur Reaktionskinetik stehen durch dieses Projekt zur Verfügung (Bozek-Winkler und Gmehling, 2006), Daten zur Trennleistung sind ebenfalls in der Literatur enthalten (Pöpken *et al.*, 2001, Steinigeweg und Gmehling, 2002). Die Kombination der Daten ermöglicht unter Anwendung eines Prozesssimulators (z.B. Radfrac von Aspen Plus (Aspen, 2004)) eine Berechnung von Kolonnenprofilen bei gegebenen Damköhler-Zahlen.

d) Simulationsgestützte Optimierung

Im Vergleich zur Veresterung von Methanol mit Essigsäure fällt bei der Umesterung ein niedrigerer Gleichgewichtsumsatz (im Bereich von 50 %) und bei der hier verwendeten sauren Katalyse eine deutlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit auf. Zusammen mit den im System vorliegenden azeotropen Punkten führt dies zu einem komplexen konventionellen Prozess, der neben dem Reaktor entweder zwei Einheiten zur Trennung der Azeotrope mit jeweils mindestens zwei Kolonnen oder eine Einheit zur Azeotropentrennung verbunden mit hohen Kreislaufströmen benötigt. Erstrebenswert ist die Reaktion auf Basis eines Reaktivrektifikationsprozesses auszuführen. Abbildung 2.49 zeigt den Einfluss der Damköhler-Zahl auf den Umsatz einer Reaktivrektifikationskolonne (5 nicht-reaktive Stufen oberhalb und des Zulauf von n-Butanol, 20 reaktive Stufen Katapak-SP 12, 5 nicht-reaktive Stufen unterhalb des Methylacetatzulaufs, Rücklaufverhältnis von 3, Kolonnendruck von 2.5 bar).

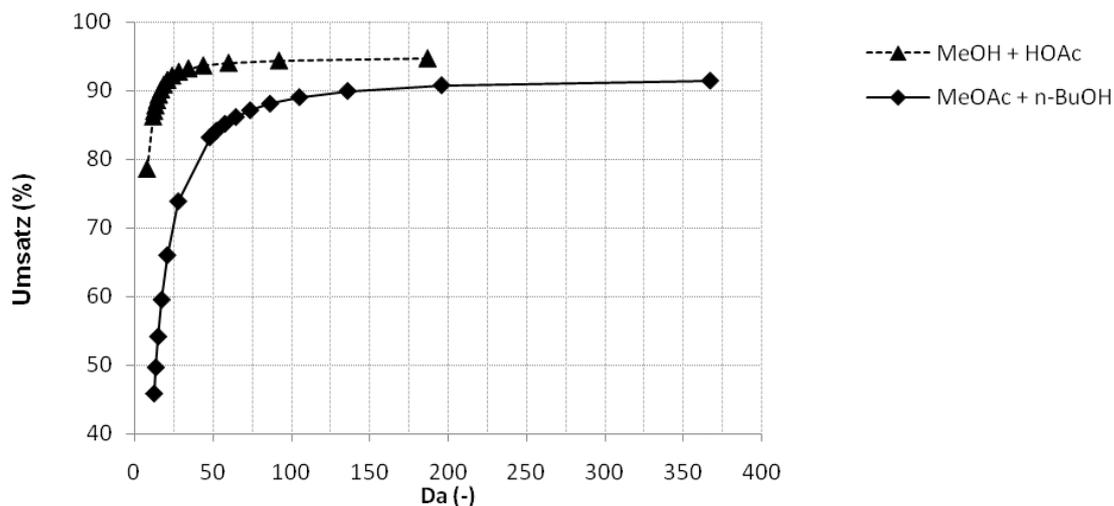


Abbildung 2.49 Reaktiver Einfluss der ersten Damköhler-Zahl auf den Umsatz

Deutlich zu erkennen ist, dass aufgrund geringerer Triebkraft und langsamerer Reaktion eine im Vergleich zur Veresterung etwa doppelt so hohe minimale Damköhler-Zahl notwendig ist, um

hohe Umsätze zu realisieren. Auch eine Erhöhung der Zahl reaktiver oder nicht-reaktiver Stufen oder eine Veränderung des Rücklaufverhältnisses verändern diese Situation nur unwesentlich. Es muss folglich davon ausgegangen werden, dass bei gleicher Kolonnendimensionierung die Kolonne im Vergleich zur Veresterung nur mit halb so hohem Durchsatz betrieben werden kann. Es ist daher zu vermuten, dass der wirtschaftliche Vorteil bei Einsatz der Reaktivrektifikation deutlich niedriger ausfällt als bei der Veresterung. Bei hohen Durchsätzen erreicht man in der Kolonne nur etwa der Gleichgewichtsumsatz. Die klassische Reaktivrektifikation ist daher aus Gründen der langsamen Reaktion im betrachteten Temperaturbereich nicht geeignet, Umsätze nahe 100 % zu erzielen. Daher sollten hier weitere (reaktiv-)rektifikative Sonderverfahren (z.B. außen liegende Reaktoren wie von Schoenmakers und Bessling (Schoenmakers und Bessling, 2003) vorgeschlagen oder die Kombination weiterer Grundoperationen mit der Reaktivrektifikation) oder ein anderer Katalysator (beispielsweise ein Ionentauscherharz, welches eine höhere Temperaturstabilität aufweist) untersucht werden. Bei Da im Bereich von 50 kann allerdings mit einem Umsatz von etwa 80 % gerechnet werden. Dies liegt deutlich über dem Gleichgewichtsumsatz und führt somit zu geringeren Apparatedimensionen in den weiteren Aufarbeitungsschritten (z.B. den Einheiten zur Azeotropentrennung) und geringeren Kreislaufströmen. Es erscheint daher trotz der genannten Einschränkungen sinnvoll, die Reaktivrektifikation als Verfahrensalternative in eine Wirtschaftlichkeitsanalyse einzubeziehen.

e) Scale-Up

Vor dem Scale-Up ist der Prozess in einer Kolonne im halbtechnischen Maßstab zu validieren, um beispielsweise die Relevanz von Nichtidealitäten in der Fluidodynamik der Packungen beurteilen zu können. Dies wurde für die Reaktion ebenfalls durchgeführt und publiziert (Steinigeweg und Gmehling, 2003b). Die Wirtschaftlichkeit der klassischen Reaktivrektifikation gegenüber dem konventionellen Prozess ergibt sich primär aus den reduzierten Apparatedimensionen der weiteren Aufarbeitung und reduzierten Kreislaufströmen. Inwiefern dies die im Vergleich zum klassischen Reaktor höheren Kosten einer Reaktivrektifikationskolonne rechtfertigt, muss eine detaillierte Wirtschaftlichkeitsanalyse zeigen.

Umesterung von Ethylacetat mit n-Butanol

a) Arbeitsbereiche

Unter den im obigen Abschnitt ausgeführten Bedingungen ergibt sich der in Abbildung 2.50 dargestellte Arbeitsbereich. Bedingt durch den geringeren Dampfdruck des Leichtsieders Ethyl-

acetat im Vergleich zum Methylacetat ist der Arbeitsbereich der Reaktivrektifikation geringer als in den vorangegangenen Beispielen. Die Bereiche von Rektifikation, Apparaten und Reaktion überschneiden sich erneut, so dass die Reaktivrektifikation als Verfahrensvariante in Betracht gezogen werden sollte.

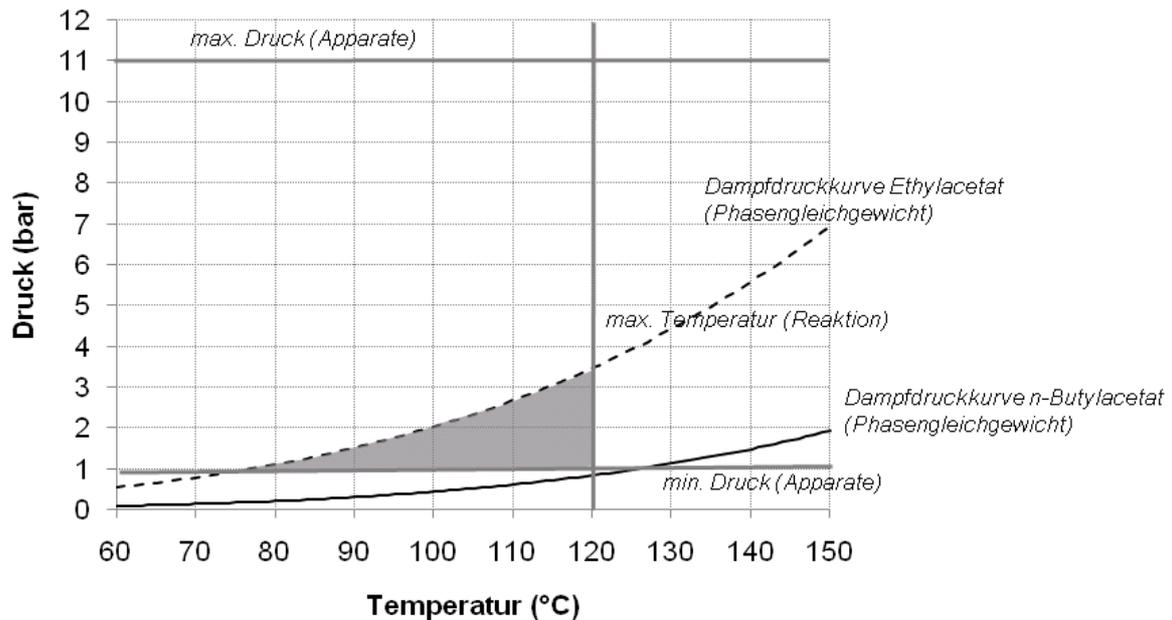


Abbildung 2.50 Arbeitsbereiche für die Umesterung von Ethylacetat mit Butanol

b) Produktbereiche

Die Abschätzung der Produktbereiche beginnt wieder mit dem Kolonnensumpf. Setzt man voraus, dass das Ziel des Prozesses die Erzielung eines maximalen Umsatzes (idealerweise nahe 100 %) ist, so sollte reines n-Butylacetat am Kolonnensumpf und reines Ethanol am Kolonnenkopf anfallen. Zunächst ist eine Berechnung von Azeotropen gefolgt von einer topologischen Charakterisierung mit geeigneten Programmen (z.B. DDB, (DDBST, 2007)) durchzuführen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.16 dargestellt.

Tabelle 2.16 Singuläre Punkte des Systems bei 1 bar

Typ	Stoff(e)	Zusammensetzung	Temperatur (K)	Topol. Charakter
Azeotrop	Ethylacetat-Ethanol	$y(\text{Ethylacetat}) = 0.45$	345	Instabiler Knoten
Reinstoff	Ethylacetat	./.	350	Sattel
Reinstoff	Ethanol	./	352	Sattel
Azeotrop	n-Butanol- n-Butylacetat	$y(\text{n-Butanol}) = 0.80$	389	Sattel
Reinstoff	n-Butanol	./.	391	Stabiler Knoten
Reinstoff	n-Butylacetat	./.	399	Stabiler Knoten

n-Butanol stellt wiederum wie auch das n-Butylacetat einen stabilen Knoten des Systems dar. Wie bei der Umesterung mit Methylacetat ist daher der Einsatz nicht-reaktiver Stufen ober- und unterhalb der reaktiven Zone sinnvoll. Abbildung 2.51 stellt die reaktive Rückstandskurvenkarte des Systems dar.

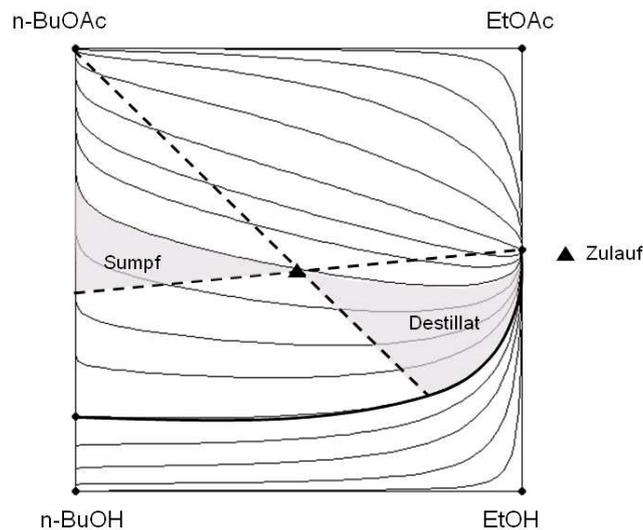


Abbildung 2.51 Reaktive Rückstandskurvenkarte (Umesterung von Ethylacetat mit Butanol)

Wie in den vorher untersuchten Systemen ist aufgrund der Topologie des reaktiven Systems nicht davon auszugehen, dass eine Reaktivrektifikationskolonne mit einer Zulaufstelle zu einer deutlichen Erhöhung des Umsatzes bzw. reinen Produkten im Destillat- und Sumpfstrom führt. Als sinnvolle Alternative erscheint ein reaktiver Gegenstrombereich mit einem Ethylacetatzulauf unterhalb und einem Zulauf von n-Butanol oberhalb der reaktiven Zone.

Mit der in Abschnitt 2.5.2 vorgestellten Methode sollen die Produkte am oberen und unteren Ende des reaktiven Gegenstrombereichs abgeschätzt werden ($\phi=1$). Tabelle 2.17 gibt den berechneten Pinch-Punkt und die daraus folgenden geschätzten Zusammensetzungen an.

Tabelle 2.17 Abgeschätzte Produkte des reaktiven Gegenstrombereichs

Komponente	x Pinch	x oben	x unten
n-Butanol	0.750	0.346	0.000
Ethylacetat	0.006	0.000	0.346
Ethanol	0.005	0.654	0.000
n-Butylacetat	0.239	0.000	0.654

Auch hier zeigt sich eine deutliche Analogie zur Umesterung von Methylacetat mit n-Butanol. Am oberen und unteren Ende der reaktiven Zone kann wiederum ein zeotropes binäres Gemisch erwartet werden. Nicht-reaktive Stufen können zu einer Anreicherung bis hin zum im binären Subsystem stabilen Knoten n-Butylacetat im Sumpf bzw. im binären Subsystem zum instabilen

Knoten Ethanol im Destillat genutzt werden. Somit erscheint der Einsatz der Reaktivrektifikation aus thermodynamischen Gesichtspunkten als sinnvoll, so dass mit dem nächsten Schritt, der Bestimmung der Reaktionskinetik und der Aufstellung eines rigorosen Prozessmodells, fortgefahren werden kann.

c) Rigoroses Prozessmodell

Daten zur Reaktionskinetik sind publiziert (Steinigeweg, 2003), Daten zur Trennleistung sind ebenfalls in der Literatur enthalten (Pöpken *et al.*, 2001, Steinigeweg und Gmehling, 2002). Die Kombination der Daten ermöglicht unter Anwendung eines Prozesssimulators (z.B. Radfrac von Aspen Plus (Aspen, 2004)) eine Berechnung von Kolonnenprofilen bei gegebenen Damköhlerzahlen.

d) Simulationsgestützte Optimierung

Die Rahmenbedingungen der Prozesssynthese im Fall der Umesterung von Ethylacetat mit n-Butanol sind vergleichbar mit der Umesterung von Methylacetat. Ein Gleichgewichtsumsatz von etwa 50 % zusammen mit zwei im System vorliegenden Azeotropen führt wieder zu einem komplexen konventionellen Prozess (mehrere Einheiten zur Azeotropentrennung bzw. hohe Kreislaufströme). Allerdings ist die Reaktionsgeschwindigkeit der sauer durch Ionentauscher katalysierten Reaktion im betrachteten Temperaturintervall gering. Aufgrund der geringeren Siedepunktdifferenzen ist der Temperaturgradient in der reaktiven Zone ferner nicht so hoch. Dies führt zu einem gleichmäßigeren Profil, so dass auf jeder reaktiven Stufe die Temperatur immer nahe am Optimum von 120 °C liegt, was mit einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit verbunden ist, so dass der Umsatzrückgang mit abnehmender Damköhler-Zahl nicht so stark ausgeprägt ist wie im Fall der Umesterung mit Methylacetat. Im Vergleich zur Veresterung sind die Damköhler-Zahlen, die zu hohen Umsätzen führen, vergleichsweise hoch, so dass wie auch bei der Umesterung mit Methylacetat mit geringen Durchsätzen oder unvollständigem Umsatz zu rechnen ist. Abbildung 2.52 zeigt den Verlauf des Umsatzes sowie des Molenbruchs von Ethylacetat am oberen Ende der reaktiven Zone (5 nicht-reaktive Stufen oberhalb und des Zulauf von n-Butanol, 20 reaktive Stufen Katapak-SP 12, 5 nicht-reaktive Stufen unterhalb des Methylacetatzulaufs, Rücklaufverhältnis von 3, Kolonnendruck von 2 bar).

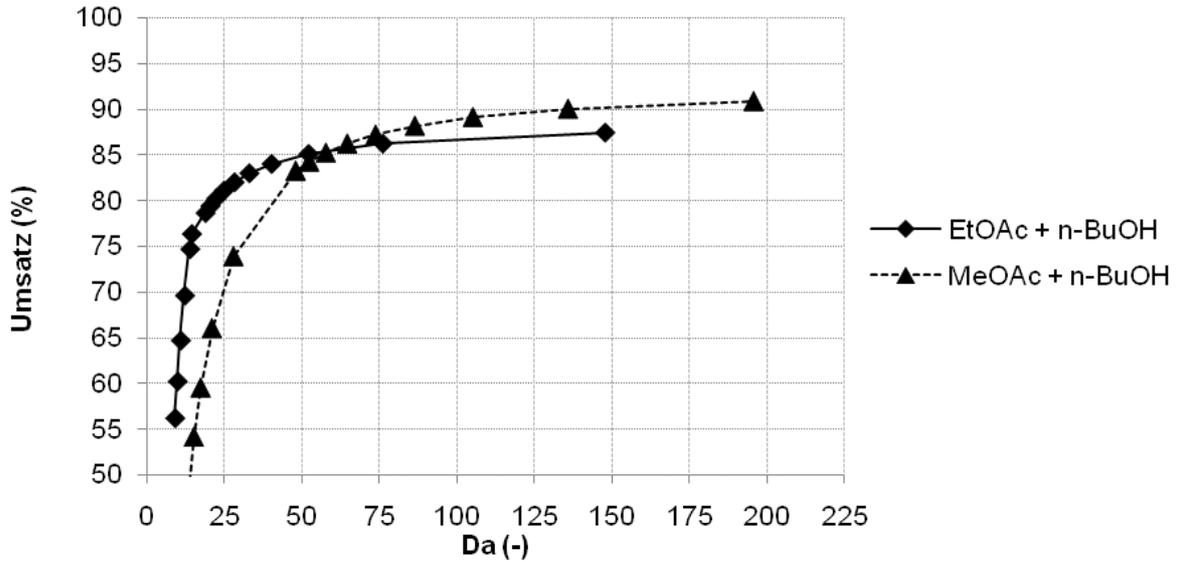


Abbildung 2.52 Reaktiver Einfluss der ersten Damköhler-Zahl auf den Umsatz

Wiederum sind Damköhler-Zahlen im Bereich von 100 notwendig, um hohe Umsätze zu erzielen. Es bietet sich daher an, Alternativen wie (reaktiv-)rektifikative Sonderverfahren, Seitenreaktoren, andere Katalysatoren oder Einbauten mit höherem Katalysatorgehalt in Erwägung zu ziehen.

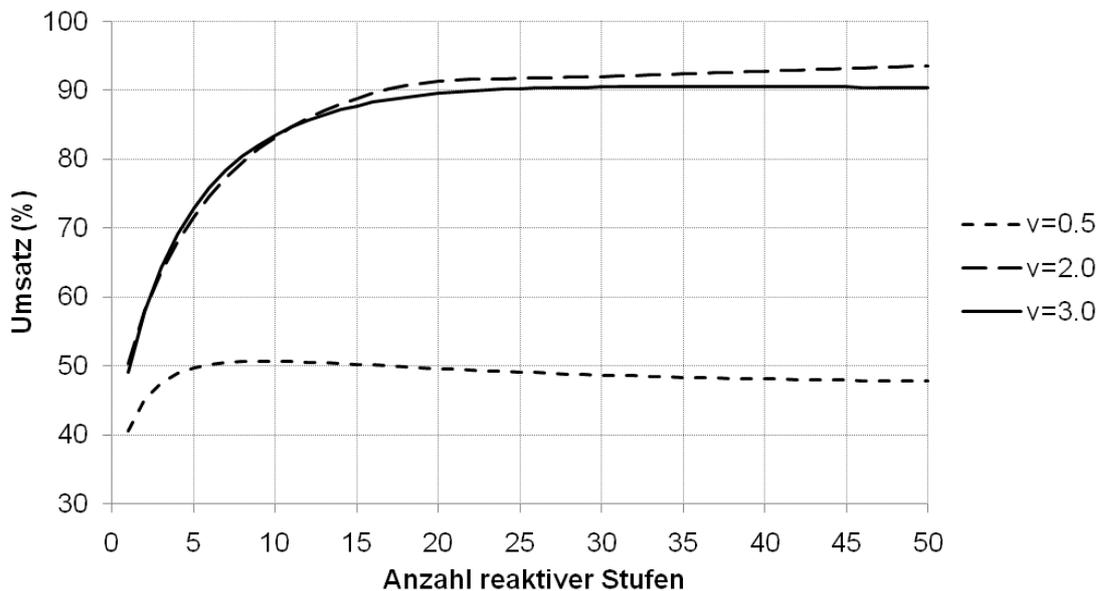


Abbildung 2.53 Einfluss reaktiver Stufen auf den Umsatz bei verschiedenen Rücklaufverhältnissen v (5 nicht-reaktive Stufen ober- und unterhalb der reaktiven Zone, Da etwa 50, $P = 2$ bar).

Abbildung 2.53 stellt den Einfluss reaktiver Stufen auf den zu erwartenden Umsatz dar. Es wird deutlich, dass bei ausreichender Zahl reaktiver Stufen ein Umsatz weit oberhalb des Gleich-

gewichtsumsatzes erwartet werden kann. Das Potenzial ist bei dieser Umesterung höher, da höhere Umsätze von gut 90 % bei Damköhler-Zahl im Bereich von 50 erwartet werden können. Mit einer relativ geringen Zahl theoretischer Stufen je Meter ($NTSM = 2.5 \text{ m}^{-1}$ bei technischen Packungen (Sander, 2008)) ist jedoch mit einer relativ großen Kolonne zu rechnen. Sollten bessere Katalysatoren und effizientere Einbauten mit höherer Zahl theoretischer Stufenzahl je Meter zur Verfügung stehen, so wird der Einsatz der klassischen Reaktivrektifikation vorteilhaft sein. Die klassische Reaktivrektifikation mit Katapak-SP auf Basis von Amberlyst 15 ermöglicht wie auch im Fall der Umesterung von Methylacetat kleinere Kreislaufströme und die Reduzierung von Apparatedimensionen. Die Reaktivrektifikation sollte daher im weiteren Verlauf der Verfahrensentwicklung berücksichtigt werden. Ob die Reaktivrektifikation bei dem gegenwärtigen Stand der Katalysatoren Packungen einem konventionellen Prozess vorzuziehen ist, wird die weitere Prozesssynthese und eine Wirtschaftlichkeitsanalyse zeigen.

e) Scale-Up

Vor einem Scale-Up ist das erstellte rigorose Simulationsmodell in einer Kolonne im halbertechnischen Massstab zu validieren. Dass dieser Schritt bei der Entwicklung von Reaktivrektifikationsprozessen keinesfalls ausgelassen werden darf, konnten Schmitt *et al.* (Schmitt *et al.*, 2008) jüngst zeigen. Für die betrachtete Reaktion wurden Validierungsmessungen an einer Kolonne mit einem Innendurchmesser von 50mm durchgeführt (Steinigeweg, 2003). Es konnte eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment festgestellt werden. Damit kann das Modell als validiert betrachtet und zu einer weiteren mathematischen Optimierung im Hinblick auf ökonomische Faktoren eingesetzt werden.

3. Zusammenfassung der Ergebnisse und Gegenüberstellung mit den Zielsetzungen

Die im Projekt erzielten Ergebnisse wurden im Kapitel 2 ausführlich dargestellt und sollen hier noch einmal zusammengefasst werden.

Im vorliegenden Projekt wurde anhand eines Testsystems die Verknüpfung der Reaktivrektifikation mit Sonderverfahren, wie der azeotropen und extraktiven Rektifikation und der Verknüpfung mit der Membrantrennung untersucht.

In einem ersten Schritt ist dafür die Kinetik des Reaktionssystems aufgenommen worden. Dabei hat sich gezeigt, dass eine Beschreibung mit Hilfe des pseudohomogenen Ansatzes die experimentellen Ergebnisse mit sehr guter Übereinstimmung wiedergeben kann und sich deshalb für die Verwendung in Programmen zur Simulation des Reaktivrektifikationsprozesses eignet. Ein komplexerer adsorptionsbasierter Ansatz lieferte keine bessere Wiedergabe und findet daher keine Verwendung.

Auf dem Gebiet der Reaktivrektifikation ist die Testreaktion in Oldenburg an einer Glaskolonie im halbertechnischen Maßstab durchgeführt worden. Es konnte gezeigt werden, dass die Simulation beruhend auf der ermittelten Kinetik, der Beschreibung des realen thermodynamischen Verhaltens mit der UNIQUAC-Methode und der Verwendung eines Gleichgewichtsstufenmodells in der Lage ist, die Experimente mit guten Übereinstimmungen wiederzugeben. Vom projektbegleitenden Ausschuss als Ersatz für die hybride Verknüpfung der Kolonne mit einer Membraneinheit vorgeschlagene Versuche mit einem um Methanol angereicherten Methylacetatfeed konnten ebenfalls gut vom Simulationsmodell wiedergegeben werden.

Die Ergebnisse der Experimente zu Verknüpfung der Reaktivrektifikation mit der azeotropen und der extraktiven Rektifikation lassen den Schluss zu, dass diese Verfahrensalternativen durchführbar sind. Es konnte in beiden Prozessen eine Umsatzsteigerung zu dem reaktiven Trennprozess sowohl im Experiment als auch in der Simulation erzielt werden. Die erhaltenen Umsatzsteigerungen lagen aber nicht in so hoch, dass eine kommerzielle Verwertung dieser ungleich komplexeren Verfahren möglich scheint.

Pervaporation und Dampfpermeation

Der Großteil der von der GKSS durchgeführten Arbeiten konzentrierte sich auf die Auswahl und Charakterisierung geeigneter Membranmaterialien dabei hat sich herausgestellt, dass der Dampfpermeation der Pervaporation gegenüber der Vorrang gegeben werden sollte. Der Einsatzstrom für die Membranstufe liegt bereits in dampfförmiger Phase als Kopfprodukt der Reaktivrektifikation vor. Bei der Pervaporation sind Zwischenaufheizungen notwendig um die durch die Verdampfung des Permeats verbrauchte und der Zulaufseite entzogene Verdampfungsenthalpie zu ersetzen, da sonst die Abkühlung der Zulaufseite zu einer Reduzierung des transmembranen Flusses führen würde. Von den untersuchten Membranen hat keine einen hohen Fluss bei gleichzeitig näherungsweise reinem Permeatstrom gezeigt. Es muss immer mit einem nicht unerheblichen Anteil an Methylacetat, der eigentlich zurückzuhaltenden

Komponente, gerechnet werden. Somit ist eine Aufreinigungsstufe für das Permeat unumgänglich. Generell hat sich der in der Membrantechnik bekannte Trend bestätigt, dass hochselektive Membranen einen geringen Fluss aufweisen, während Hochflussmembranen nicht so selektiv sind. Dies führt im realisierten Prozess zu hohen Membranflächen bei ersteren und einem hohen Aufwand bei der Permeataufbereitung bei letzteren. Dieser hohe Aufwand führt beim integrierten Verfahren wie z.B. gezeigt in Abbildung 2.34 zu einer sehr hohen Rezirkulationsbelastung, die sich direkt in erhöhte Betriebskosten für die Wärmeaustauscher, Pumpen und Kompressoren sowie in größere Anlagenteile niederschlägt. Von den untersuchten Membranen sind die Sulzer PERVAPTM und die GKSS PVA/TiO₂ Membran die am besten geeigneten. Die Sulzer-Membran zeichnet sich durch einen hohen Fluss und eine angemessene Selektivität aus. Sie kann als Industriestandard angesehen werden, an der sich Neuentwicklungen zu messen haben. Dieser Vergleich fiel für die meisten anderen untersuchten Membranen negativ aus. Die GKSS PVA/TiO₂ Membran zeigt jedoch eine hohe Selektivität und ein gewisses Potential um den Fluss durch einen weiter optimierten Herstellungsprozess zu erhöhen. Die durchgeführten Verfahrenssimulationen haben gezeigt, dass diese Membran interessant sein kann, da zwar eine wesentlich höhere Membranfläche benötigt wird, dafür aber die Energieverbräuche und Apparategrößen (außer den Membranmodulen) deutlich reduziert werden. Diese Membran hat sich ebenfalls in einem Acetat/Alkohol/Wasser-System als stabil in über 1000 Betriebsstunden gezeigt, sodass von einer Einsetzbarkeit im industriellen Maßstab ausgegangen werden kann. Diese Membran ist an die Fa. GMT-Membrantechnik GmbH, Rheinfelden lizenziert und kann von dort bezogen werden. Ferner steht mit dem GKSS-GS Taschenmodul ein Membranmodulkonzept zur Verfügung, welches im industriellen Einsatz bewährt und für den Betrieb als Dampfpermeationsmodul geeignet ist. Auch das Modul ist an GMT lizenziert und kann von dort bezogen werden. Für das Projekt wurde eine spezielle, maßstabsverkleinerte Technikumsversion des Moduls realisiert. Die vermessenen Permeationscharakteristiken der untersuchten Membranen wurden durch empirische Modelle beschrieben. Diese Modelle sind in die ebenfalls entwickelten Simulationswerkzeuge eingebunden und ermöglichen so eine rechnergestützte Abschätzung des Einsatzverhaltens einer Membranstufe.

Die geplanten Miniplant-Versuche konnten im Rahmen des Vorhabens aufgrund von Verzögerungen bei der Lieferung von Anlagenkomponenten nicht durchgeführt werden. Allerdings wurde die Dauerbeständigkeit der GKSS PVA/TiO₂ Membran durch andere Versuche nachgewiesen. Der Einfluss von Methanol, n-Butylacetat und n-Butanol auf den Retentatstrom der Dampfpermeation, also die Rückführung zur Reaktivrektifikation, wurde durch Simulations-

studien erfasst. Es ist geplant, einige Versuche mit der Miniplant nach Projektende durchzuführen und die Ergebnisse zu publizieren.

Modelle für die Membranverfahren Dampfpermeation und Pervaporation wurden basierend auf bestehenden Arbeiten der GKSS entwickelt. Implementiert wurden sie für die Benutzung in den Aspen Engineering Suite (AES) Programmen Aspen Custom Modeler[®] und Aspen Plus[®] aber auch als Stand-Alone Java Programme. Die AES-Implementierung erlaubt eine Berechnung von Hybridverfahren als integrierten Prozess. Ein wesentliches Ergebnis hierbei war, dass auch Membranen, die keinen hohen Fluss, dafür aber eine hohe Methanolselektivität aufweisen, konkurrenzfähig sein können. Ferner wurde gezeigt, dass das Retentat möglichst rein dargestellt werden sollte, um so bei seiner Rückführung zum Eduktstrom der Reaktivrektifikation eine negative Beeinflussung der Konzentrations- und Temperaturprofile in der Kolonne zu vermeiden. Die Java-Modelle ermöglichen Unternehmen, die nicht im Besitz von AES-Lizenzen sind, die Auslegung der Membranverfahren Dampfpermeation und Pervaporation. Bei der Erstellung der Modelle wurde bewusst auf die Berücksichtigung fluiddynamischer Effekte verzichtet, um so die zur Verfügung zu stellende Datenbasis gering zu halten.

Systematik

Im Rahmen des Projekts konnte ein Ansatz zur Entwicklung von Reaktivrektifikationsprozessen entwickelt werden. Ein schrittweises Vorgehen ermöglicht ein systematisches Eingrenzen. Wert wurde darauf gelegt, mit möglichst geringem Informationsbedarf im frühen Stadium der Prozesssynthese beurteilen zu können, ob die Reaktivrektifikation als Verfahrensvariante geeignet ist. Nach einer ersten Abschätzung bezüglich der Arbeitsbereiche von Rektifikation, Reaktion und Apparaten erfolgt eine topologische Analyse des Systems. Dabei können Produktbereiche nicht-reaktiver Zonen über Rückstandskurven abgeschätzt werden. Reaktive Rückstandskurven können eingesetzt werden, um die Eignung einer Kolonne mit einer Zulaufstelle zu prüfen. Eine Kolonne mit zwei Zulaufstellen, wie im Bereich der Reaktivrektifikation üblich, kann mit Hilfe eines vereinfachten Ansatzes beschrieben werden. Die Produkte dieses Gegenstrombereichs lassen sich durch eine Pinch-Methode abschätzen. Die Eignung dieser Methode für Veresterungs- und Umesterungsreaktionen konnte mittels validierter Prozesssimulationen gezeigt werden. Zur Anwendung der Methode wie auch aller vorangegangener Schritte sind lediglich elementare thermodynamische Informationen (z.B. Antoine-Konstanten) erforderlich, die teilweise frei zugänglich im Internet (www.ddbst.de; webbook.nist.gov/chemistry) zur Verfügung stehen. Abweichungen vom Raoult'schen Verhalten lassen sich mit Hilfe ausgereifter

Vorhersagemethoden erfassen. Diese Informationen sind ebenfalls erhältlich (www.ddbst.de). Prozesssimulatoren werden bis zu diesem Zeitpunkt ebenso wenig benötigt, wie Daten zur Reaktionskinetik. Erst wenn sich die Produktbereiche, die mit den vorgestellten Methoden abschätzbar sind, eine Eignung der Reaktivrektifikation nahelegen, sind kinetische Informationen und Daten zur Hydrodynamik der Kolonneneinbauten erforderlich. Diese dienen dann zur Erstellung eines rigorosen Prozessmodells. Mit geeigneten Prozesssimulatoren (Aspen-Plus, Pro II) kann dann eine simulationsgestützte Optimierung durchgeführt werden. Es resultieren die Rahmenbedingungen für eine anschließende Optimierung und Beurteilung eines Prozesses im Vergleich zum konventionellen, sequentiellen Prozess unter ökonomischen Gesichtspunkten.

Die vorgestellte Methodik konnte anhand dreier Beispiele demonstriert werden. Erwartungsgemäß zeigt sich, dass die Veresterung von Methanol mit Essigsäure vorteilhaft mittels reaktiver Rektifikation durchgeführt werden kann. Bei den weiter untersuchten Umesterungsreaktionen (n-Butanol mit Methylacetat bzw. Ethylacetat) zeigte sich, dass eine Gleichgewichtskonstante nahe eins und eine damit verbunden geringe Triebkraft der Reaktion auf den reaktiven Stufen sowie eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit bei dem eingesetzten sauren Ionentauscherharz zu Problemen bei der klassischen Reaktivrektifikation führen. Obwohl thermodynamisch möglich erscheint es unter ökonomischen Gesichtspunkten schwierig mit einer einzigen (klassischen) Reaktivrektifikationskolonne Umsätze nahe 100% zu erzielen (geringer Durchsatz, hohe Zahl reaktiver Stufen). Vorteile ergeben sich hier aber durch eine Abnahme an Kreislaufströmen sowie geringer dimensionierten weiteren Apparaten zur Aufarbeitung. Alternativ kann der Einsatz (reaktiv-)rektifikativer Sonderverfahren oder die Anwendung verbesserter Katalysatoren verbunden mit reaktiven Einbauten höherer Trennleistung untersucht werden.

Die Methodik eignet sich bislang lediglich für Verfahren der klassischen Reaktivrektifikation. Weitere Arbeiten sind notwendig, um (reaktiv-)rektifikative Sonderverfahren zu berücksichtigen. Zudem bieten sich weitere Untersuchungen zur Katalyse und verbesserten reaktiven Kolonneneinbauten an. Ferner ist es außerdem von besonderem Interesse, weitere Reaktionen und Reaktionstypen, die derzeit in Verbindung mit der Reaktivrektifikation diskutiert werden (Harmsen, 2007), in die hier vorgestellte Systematik einzubeziehen und die Anwendungsbreite der Methode somit erheblich zu erweitern. Aufgrund der Vielzahl hier publizierter Daten besteht eine gute Chance, dass eine derartige Erweiterung der Methodik ohne umfangreiche Messungen durchführbar ist.

Das Projektziel wurde somit unter der Einschränkung, dass eine experimentelle hybride Verschaltung von Reaktivrektifikation und Membrantrennung nicht durchgeführt worden ist, erreicht.

3.1. Transfer der Ergebnisse

Die Projektergebnisse wurden sowohl auf Fachtagungen vorgestellt und diskutiert als auch in Fachzeitschriften veröffentlicht (siehe Kapitel 4). Darüber hinaus fanden regelmäßig Treffen des projektbegleitenden Ausschusses statt, bei denen die interessierten Firmen über den Projektfortschritt informiert und weitere Arbeitsschritte besprochen wurden.

3.2. Wirtschaftlicher Nutzen und innovativer Beitrag

Bei geeigneten Systemen kann die Integration von Reaktion und reaktiver Trennung in einer Kolonne die Investitions- und Betriebskosten gegenüber der konventionellen sequentiellen Verschaltung von Reaktion und Stofftrennung erheblich reduzieren, da erhöhte Selektivitäten und Umsätze erzielt werden können. Zudem wird die Prozesssicherheit dadurch erhöht, dass die Reaktionstemperatur durch die simultane Verdampfung begrenzt wird. Diese Gründe haben u.a. dazu geführt, dass die Reaktivrektifikation eine wirtschaftlich schon oft genutzte Bedeutung erlangt hat und für immer mehr Reaktionen in Erwägung gezogen wird.

Doch sind bei vielen reaktiven Trennprozessen Limitierungen durch azeotropes Verhalten der Komponenten gegeben, die die Reaktivrektifikation allein nicht als Mittel der Wahl zur Realisierung eines Prozesses erscheinen lassen. Die Verknüpfung mit Sonderverfahren oder der Einsatz eines reaktiven Hybridprozesses unter Einbeziehung von Membrantrennprozessen wie der Pervaporation oder der Dampfpermeation kann hier eine Lösung sein.

Die vorliegenden Ergebnisse des Projektes können kleinen und mittleren Unternehmen helfen, die Möglichkeit der Reaktivrektifikation besser abzuschätzen und die Möglichkeiten zur Durchführbarkeit gerade der hybriden Prozesse zu erkennen. Da sich die Reaktivrektifikation hier als innovatives Verfahren gegen etablierte konventionelle Prozesse behaupten muss, leisten die erzielten Ergebnisse einen wesentlichen Beitrag zu einer größeren Akzeptanz durch größeres Prozesswissen.

Die kostenlose Bereitstellung eines in Java implementierten Simulationsmodells zu Membrantrennprozessen hilft über die für Aspen bereitgestellten Module hinaus gerade kmU, diese Ergebnisse zu nutzen.

Zusätzlich zu den im folgenden Abschnitt aufgeführten Veröffentlichungen ist es geplant, die Resultate des Vorhabens auf der ACHEMA 2009 (11.-15. Mai 2009, Frankfurt am Main) und auf der Euromembrane 2009 (6.-10. September 2009) vorzustellen.

4. Veröffentlichungen

4.1. Sitzungen

Vorträge beider Forschungseinrichtungen im Rahmen des Kickoff-Treffens des projektbegleitenden Ausschusses (PA) in Oldenburg (22.09.2006)

Besuch von Herrn Tusel, Mitglied des PA in Oldenburg (19.12.2006)

Vorträge beider Forschungseinrichtungen im Rahmen des Treffens des projektbegleitenden Ausschusses (PA) in Geesthacht (30.11.2007)

4.2. Beiträge in Fachzeitschriften

Božek-Winkler, E.; Gmehling, J. Transesterification of Methyl Acetate and n-Butanol Catalyzed by Amberlyst 15; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 6648-6654

Brinkmann, T.; Pingel, H.; Wolff, T.; Döker, M.; Božek-Winkler, E.; Gmehling, J. Verhalten verschiedener Membranmaterialien für die Aufbereitung organischer Produktströme aus Reaktivrektifikationskolonnen; *Chem. Ing. Tech.* **2008**, *80*, 157-164

4.3. Konferenzbeiträge

Döker, M.; Božek-Winkler, E.; Gmehling, J.; Puhst, J.; Pingel, H.; Brinkmann, T. New Possibilities of the Combination of Reaction and Separation Processes; Poster auf der EUCHEM 2006, Budapest

Brinkmann, T.; Pingel, H.; Wolff, T.; Döker, M.; Božek-Winkler, E.; Gmehling, J. Verhalten verschiedener Membranmaterialien für die Aufbereitung organischer Produktströme aus

Reaktivrektifikationskolonnen; Vortrag auf der GVT-Fachausschusssitzung „Fluidverfahrenstechnik“ 2007, Karlsruhe

Brinkmann, T.; Wind, J.; Pingel, H.; Wolff, T.; Döker, M.; Božek-Winkler, E.; Gmehling, J. Vortrag zum Abschluss des Vorhabens im Rahmen der 20. Sitzung des GVT-Arbeitskreises 1, 07.11.2008, Berlin

4.4. Diplom-, Master- und Promotionsarbeiten

Zhiliang Chai: Untersuchung der Selektivität und Permeabilität neu entwickelter Membranen (2008), Diplomarbeit, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

Daniel Kreutzer: Bewertung von Membranmaterialien für die Trennung organischer Stoffsysteme mit dem Membranverfahren Dampfpermeation (2008), Diplomarbeit, HAW Hamburg

Ashak Mahmud Parvez: Separation of methanol and methyl acetate by vapour permeation: Process investigation using a mini plant (2008), Master's Thesis, Technische Universität Dortmund

Michael Döker, in Vorbereitung: Promotion, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

5. Förderung

Das Forschungsvorhaben wurde aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) gefördert.

Wir danken der Sulzer Chemtech Ltd. für die kostenlose Bereitstellung von Packungen für die Technikumskolonnen in Oldenburg sowie Membranproben und der Wacker AG und der BASF SE für die kostenlose Lieferung von Chemikalien für die experimentellen Untersuchungen im Rahmen des Fonds der chemischen Industrie.

Dank gilt der DDBST GmbH dafür, dass sie über den Zeitraum des Projektes eine kostenlose Lizenz für die Dortmunder Datenbank und das DDB-Programmpaket zur Verfügung gestellt hat.

6. Durchführende Forschungsstellen

6.1. Leitende Forschungsstelle

Fakultät V

Institut für Reine und Angewandte Chemie

Technische Chemie

Carl von Ossietzky Universität

26111 Oldenburg

Tel: 0441-798-3831, Fax: 0441-798-3330

Leiter der Forschungsstelle

Prof. Dr. Jürgen Gmehling

Projektleiter

Prof. Dr. Jürgen Gmehling

6.2. Zweite Forschungsstelle

GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH

Institut für Polymerforschung

Max-Planck-Straße 1

D-21502 Geesthacht

Leiter der Forschungsstelle

Prof. Dr. Kaysser

Projektleiter

Dr. Torsten Brinkmann

7. Literaturverzeichnis

- Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures. New expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal* **1975**, *21* (1), 116-128.
- Agreda, V. H.; Partin, L. R.; Heise, W. H. High-purity methyl acetate via reactive distillation. *Chemical Engineering Progress* **1990**, *86* (2), 40-46.
- Ahlers, J.; Gmehling, J. Development of a Universal Group Contribution Equation of State. 2. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria for Asymmetric Systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002a**, *41* (14), 3489-3498.
- Ahlers, J.; Gmehling, J. Development of a Universal Group Contribution Equation of State. III. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria, Excess Enthalpies, and Activity Coefficients at Infinite Dilution with the VTPR Model. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002b**, *41* (23), 5890-5899.
- Ahlers, J.; Gmehling, J. Development of an universal group contribution equation of state I. Prediction of liquid densities for pure compounds with a volume translated Peng-Robinson equation of state. *Fluid Phase Equilibria* **2001**, *191* (1-2), 177-188.
- Al-Arfaj, M. A.; Luyben, W. L. Effect of number of fractionating trays on reactive distillation performance. *AIChE Journal* **2000**, *46* (12), 2417-2425.
- Almeida-Rivera, C. P.; Grievink, J. Process Design Approach for Reactive Distillation Based on Economics, Exergy, and Responsiveness Optimization. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47* (1), 51-65.
- Aspen Plus, Version 2004, Aspen Technology Inc., Cambridge, **2004**.
- Barbosa, D.; Doherty, M. F. The simple distillation of homogeneous reactive mixtures. *Chemical Engineering Science* **1988**, *43* (3), 541-550.
- Bessling, B.; Schembecker, G.; Simmrock, K. H. Design of Processes with Reactive Distillation Line Diagrams. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997**, *36* (8), 3032-3042.

- Bozek-Winkler, E.; Gmehling, J. Transesterification of Methyl Acetate and n-Butanol Catalyzed by Amberlyst 15. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45* (20), 6648-6654.
- Brinkmann, T., Modellierung und Simulation der Membranverfahren Gaspermeation, Dampfpermeation und Pervaporation. in: Ohlrogge, K.; Ebert, K., *Membranen*, WCH-Viley; Weinheim, **2006**.
- Brinkmann, T.; Ebert, K.; Pingel, H.; Wenzlaff, A.; Ohlrogge, K. Process alternatives through use of organic-inorganic composite membranes for vapor permeation. *Chemie Ingenieur Technik* **2004**, *76* (10), 1529-1533.
- Chakrabarti, A.; Sharma, M. M. Cationic ion exchange resins as catalyst. *Reactive Polymers* **1993**, *20* (1-2), 1-45.
- Ciric, A. R.; Gu, D. Synthesis of nonequilibrium reactive distillation processes by MINLP optimization. *AIChE Journal* **1994**, *40* (9), 1479-1487.
- DDB Dortmund Datenbank, Version 2007, DDBST GmbH, Oldenburg, **2007**.
- Doherty, M. F.; Malone, M. F. Conceptual Design Of Distillation Systems. McGraw-Hill, New York, **2001**
- Ebert, K.; Ruffmann, B.; Koll, J.; Wenzlaff, A. Membran zur Trennung von Stoffgemischen und Verfahren zu ihrer Herstellung. De. Pat. Anmeldung 10 2004 053 402.9-09, **2006**.
- Filipe, R. M.; Turnberg, S.; Hauan, S.; Matos, H. A.; Novais, A. Q. Multiobjective Design of Reactive Distillation with Feasible Regions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47* (19), 7284-7293.
- Floudas, C. A.; Editor Nonlinear and Mixed-Integer Optimization: Fundamentals and Applications. **1995**
- Fredenslund, A.; Gmehling, J.; Rasmussen, P. Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC. A Group-Contribution Method. Elsevier, Amsterdam, **1977**
- Fredenslund, A.; Jones, R. L.; Prausnitz, J. M. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE Journal* **1975**, *21* (6), 1086-1099.

- Gadewar, S. B.; Malone, M. F.; Doherty, M. F. Feasible Products for Double-Feed Reactive Distillation Columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, *46* (10), 3255-3264.
- Gmehling, J.; Brehm, A. Grundoperationen. Wiley-VCH, Weinheim, **2003**
- Gmehling, J.; Kolbe, B. Thermodynamik. second rev. ed.; VCH, Weinheim, **1992**
- Gmehling, J.; Li, J.; Schiller, M. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1993**, *32* (1), 178-193.
- Gorak, A.; Hoffmann, A. Catalytic distillation in structured packings: methyl acetate synthesis. *AIChE Journal* **2001**, *47* (5), 1067-1076.
- Harmsen, G. J. Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification. *Chemical Engineering and Processing* **2007**, *46* (9), 774-780.
- Helfferich, F. Ion Exchange. McGraw-Hill, New York, **1962**
- Hiwale, R. S.; Bhate, N. V.; Mahajan, Y. S.; Mahajani, S. M. Industrial applications of reactive distillation: Recent trends. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* **2004**, *2*, No pp given.
- Horstmann, S.; Pöpkén, T.; Gmehling, J. Phase equilibria and excess properties for binary systems in reactive distillation processes Part I. Methyl acetate synthesis. *Fluid Phase Equilibria* **2001**, *180* (1-2), 221-234.
- Kaibel, G.; Miller, C.; Holtmann, T.; Schoenmakers, H. Reactive distillation. *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, *77* (11), 1749-1758.
- Kiva, V. N.; Hilmen, E. K.; Skogestad, S. Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey. *Chemical Engineering Science* **2003**, *58* (10), 1903-1953.
- Kloeker, M.; Kenig, E. Y.; Hoffmann, A.; Kreis, P.; Gorak, A. Rate-based modelling and simulation of reactive separations in gas/vapour-liquid systems. *Chemical Engineering and Processing* **2005**, *44* (6), 617-629.

- Luyben, W. L. Effect of Kinetic and Design Parameters on Ternary Reactive Distillation Columns. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, *46* (21), 6944-6952.
- Ohlrogge, K.; Wind, J.; Peinemann, K. V.; Stegger, J., Verfahren zur Trennung von Gasen und Dämpfen. in: Ohlrogge, K.; Ebert, K., *Membranen*, VCH-Wiley; Weinheim, **2006**.
- Ohlrogge, K.; Wind, J.; Scholles, C.; Brinkmann, T. Membrane processes for separation of organic vapors in the chemical and petrochemical industry. *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, *77* (5), 527-537.
- Pöpken, T. Reaktive Rektifikation unter besonderer Berücksichtigung der Reaktionskinetik am Beispiel von Veresterungsreaktionen. Shaker Verlag, Aachen, **2001**
- Pöpken, T.; Goetze, L.; Gmehling, J. Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, *39* (7), 2601-2611.
- Pöpken, T.; Steinigeweg, S.; Gmehling, J. Synthesis and Hydrolysis of Methyl Acetate by Reactive Distillation Using Structured Catalytic Packings: Experiments and Simulation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2001**, *40* (6), 1566-1574.
- Ratheesh, S.; Kannan, A. Holdup and pressure drop studies in structured packings with catalysts. *Chemical Engineering Journal (Amsterdam, Netherlands)* **2004**, *104* (1-3), 45-54.
- Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal* **1968**, *14* (1), 135-144.
- Sanz, M. T.; Murga, R.; Beltran, S.; Cabezas, J. L.; Coca, J. Autocatalyzed and Ion-Exchange-Resin-Catalyzed Esterification Kinetics of Lactic Acid with Methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, *41* (3), 512-517.
- Schembecker, G.; Tlatlik, S. Process synthesis for reactive separations. *Chemical Engineering and Processing* **2003**, *42* (3), 179-189.
- Schmitt, M.; Blagov, S.; Hasse, H. Mastering the Reaction is the Key to Successful Design of Heterogeneously Catalyzed Reactive Distillation: A Comprehensive Case Study of Hexyl Acetate Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47*, 6014-6028.

- Schoenmakers, H. G.; Bessling, B. Reactive and catalytic distillation from an industrial perspective. *Chemical Engineering and Processing* **2003**, *42* (3), 145-155.
- Shao, P.; Huang, R. Y. M. Polymeric membrane pervaporation. *Journal of Membrane Science* **2007**, *287* (2), 162-179.
- Sharma, M. M.; Mahajani, S. M., Industrial applications of reactive distillation. in: Sundmacher, K.; Kienle, A., *Reactive Distillation: Status and Future Directions*, Wiley-VCH; Weinheim, **2003**; 3-29.
- Smitha, B.; Suhanya, D.; Sridhar, S.; Ramakrishna, M. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation-a review. *Journal of Membrane Science* **2004**, *241* (1), 1-21.
- Sneesby, M. G.; Tade, M. O.; Datta, R.; Smith, T. N. Detrimental influence of excessive fractionation on reactive distillation. *AIChE Journal* **1998**, *44* (2), 388-393.
- Steinigeweg, S. Zur Entwicklung von Reaktivrektifikationsprozessen am Beispiel gleichgewichtslimitierter Reaktionen. Shaker Verlag, Aachen, **2003**.
- Steinigeweg, S.; Gmehling, J. Esterification of a Fatty Acid by Reactive Distillation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003a**, *42* (15), 3612-3619.
- Steinigeweg, S.; Gmehling, J. n-Butyl Acetate Synthesis via Reactive Distillation: Thermodynamic Aspects, Reaction Kinetics, Pilot-Plant Experiments, and Simulation Studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, *41* (22), 5483-5490.
- Steinigeweg, S.; Gmehling, J. Transesterification processes by combination of reactive distillation and pervaporation. *Chemical Engineering and Processing* **2003b**, *43* (3), 447-456.
- Stichlmair, J.; Frey, T. Reactive distillation processes. *Chemie-Ingenieur-Technik* **1998**, *70* (12), 1507-1516.
- Sundmacher, K. Reactive Distillation - Status And Further Directions. Wiley-VCH, Weinheim, **2003**
- Tang, Y.-T.; Chen, Y.-W.; Huang, H.-P.; Yu, C.-C.; Hung, S.-B.; Lee, M.-J. Design of reactive distillations for acetic acid esterification. *AIChE Journal* **2005**, *51* (6), 1683-1699.

- Taylor, R.; Krishna, R. Modelling reactive distillation. *Chemical Engineering Science* **2000**, *55* (22), 5183-5229.
- Ung, S.; Doherty, M. F. Calculation of residue curve maps for mixtures with multiple equilibrium chemical reactions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1995**, *34* (10), 3195-3202.
- Venimadhavan, G.; Malone, M. F.; Doherty, M. F. Bifurcation study of kinetic effects in reactive distillation. *AIChE Journal* **1999**, *45* (3), 546-556.
- Weidlich, U.; Gmehling, J. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, hE, and g inf. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1987**, *26* (7), 1372-1381.
- Zharov, V. T. Open Evaporation of Multicomponent Homogeneous Solutions. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* **1967**, *41* (11), 2865-2872.