

**Analyse eines membranunterstützten  
Reaktivrektifikationsverfahrens zur Umesterung von  
Methylacetat mit Butanol**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Dr.-Ing.**

von der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen  
der Technischen Universität Dortmund  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Wilda Bolívar**

aus

Altagracia de Orituco, Venezuela

Tag der mündlichen Prüfung: 21. August 2008

1. Gutachter: Prof. Dr. A. Górak

2. Gutachterin: Prof. Dr. G. Sadowski

**Dortmund 2008**

# DANKSAGUNG

Die vorliegende Dissertation entstand während meines DAAD/FUNDAYACUCHO-Stipendiums an dem Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik der Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen der technischen Universität Dortmund.

Ich danke meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Andrzej Górak für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit. Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. Achim Hoffmann, der stets viel Geduld aufbrachte und mein Licht am Ende des Tunnels war, Achim Mil Gracias!, tausend Dank, dass du zur Seite gestanden hast.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Peter Walzel als stellvertretendem Vorsitzenden des Promotionsausschusses für die Übernahme des Korreferates sowie Frau Prof. Dr. Gabriele Sadowski und Herrn Prof. Dr. Gerhard Schembecker für die Mitwirkung in der Prüfungskommission.

Danken möchte ich zusätzlich allen alten und weniger alten Kollegen für die Unterstützung, besonders Markus Klöker und Peter Kreis. Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Freunden: Regina, Seffi, Yuly, Rosmary, Angela, Laura, Constanze, Fr. Boie und Pedro - Don Pedrin, die lange eine Ersatzfamilie für mich waren. Ein Dankeschön geht auch an Frank, für seine hilfreichen Kommentare zu den Tücken der deutschen Sprache. Zu guter Letzt Danke ich meinem Tschatz(ito) Martin und seiner Familie, ohne deren Bereitschaft mir zu helfen und mich zu motivieren ich dies alles nicht zu einem guten Ende gebracht hätte.

Großer herzlicher Dank gelten meiner Mutter und meinem Bruder, die trotz großem räumlichen Abstand immer bei mir waren, meinem Vater, meiner Tante Severa, die von kürzerer Distanz ein offenes Ohr für mich hatte, sowie ihrer großen Familie.

Diese Arbeit ist Gott gewidmet, der wertvolle Menschen in meinen Weg gestellt hat: Meine Mutter, Achim und meinen Mann.

Dortmund, im August 2008

Wilda Bolívar

# INHALTSVERZEICHNIS

Symbolverzeichnis .....	iii
1 Einleitung .....	1
2 Stand des Wissens .....	3
2.1 Reaktivrektifikation.....	4
2.1.1 Entwurf und Apparative Gestaltung.....	5
2.1.2 Modellierungsansätze.....	8
2.1.3 Modellparameter.....	11
2.2 Membranverfahren.....	14
2.2.1 Grundlagen der Membrantechnik.....	15
2.2.2 Membranmaterialien und Modultypen.....	18
2.2.3 Transportmechanismen und Modellierungsansätze.....	21
2.2.4 Triebkraftmindernde Effekte.....	26
2.3 Hybride Verfahren.....	28
2.3.1 Kopplung von Rektifikation und Membranverfahren.....	29
2.3.2 Hybridverfahren mit Reaktionsstufe.....	30
2.3.3 Kopplung von Reaktivrektifikation und Membranverfahren..	33
3 Zielsetzung und Vorgehensweise.....	37
4 Verfahrensauswahl.....	39
4.1 Systemspezifische Aspekte.....	40
4.2 Verfahrenskonzept.....	43
4.3 Technische Relevanz.....	45
5 Reaktivrektifikation.....	47
5.1 Modellierung.....	47

5.2 Modellparameter.....	51
5.2.1 Packungsdaten.....	51
5.2.2 Fluiddynamik.....	53
5.2.3 Stofftransport.....	57
5.3 Modellvalidierung.....	60
5.3.1 Experimentelle Datenbasis.....	61
5.3.2 Überprüfung der Simulationsergebnisse.....	63
5.3.3 Prozessverhalten.....	65
6 Membrantrennung.....	67
6.1 Modellierung.....	67
6.1.1 Membranstofftransport.....	69
6.1.2 Triebkraftmindernde Effekte.....	71
6.2 Membranmodul.....	75
6.3 Bestimmung der Modellparameter.....	77
7 Prozessanalyse.....	84
7.1 Analyse der Reaktivrektifikationskolonne.....	85
7.2 Analyse der MeAc/MeOH-Trennung.....	91
7.3 Kostenbasierte Optimierung des Gesamtprozesses.....	95
8 Zusammenfassung und Ausblick.....	99
Anhang A Thermodynamische Stoffdaten.....	101
Anhang B Experimentellen Daten.....	104
Literaturverzeichnis.....	107

# SYMBOLVERZEICHNIS

## *Lateinische Buchstaben*

a	Aktivität	[-]
a	spezifische Oberfläche	[m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]
A	Fläche	[m <sup>2</sup> ]
A	Modellparameter	[-]
b	Langmuir Parameter	[1/Pa]
B	Kopplungs- bzw. Wechselwirkungsparameter	[-]
B	Modellparameter	[-]
$\dot{B}$	Kolonnensumpfmolenstrom	[mol/s]
c	molare Konzentration	[mol/m <sup>3</sup> ]
c <sub>p</sub>	spezifische Wärmekapazität	[J/kg.K]
C	Modellparameter	[-]
d, D	Durchmesser	[m]
d <sub>p</sub>	Partikeldurchmesser	[m]
d <sub>eq</sub>	äquivalenter Kanaldurchmesser	[m]
d <sub>h</sub>	hydraulischer Durchmesser	[m]
D	Diffusionskoeffizient	[m <sup>2</sup> /s]
$\dot{D}$	Kolonnendestillatmolenstrom	[mol/s]
Đ	Maxwell-Stefanscher Diffusionskoeffizient	[m <sup>2</sup> /s]
D <sub>c</sub>	Kolonnendurchmesser	[m]
E <sub>D</sub>	Aktivierungsenergie der Diffusion	[J/mol]
E <sub>Q</sub>	Aktivierungsenergie der Permeanz	[J/mol]
E <sub>A</sub>	Aktivierungsenergie der Reaktion	[J/mol]
f <sub>s</sub>	Wandfaktor	[-]
F	F-Faktor	[Pa <sup>0,5</sup> ]
$\dot{F}$	Feedmolenstrom	[mol/s]
g	Gravitationskonstante	[m/s <sup>2</sup> ]
$\dot{G}$	Gasmolenstrom	[mol/s]
h	molare Enthalpie	[J/mol]
h <sub>L</sub>	Flüssigkeitsinhalt (Holdup)	[m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]
Δh <sub>0</sub> , Δh <sub>R</sub>	Ringspalthöhe	[m]

H	Enthalpiestrom	[J/s]
H	Sorptionskonstante	[mol/m <sup>3</sup> ]
H	Packungshöhe	[m]
$\Delta h^v$	Verdampfungsenthalpie	[J/mol]
$\Delta h_R^\circ$	Standardreaktionsenthalpie	[J/mol]
J	transmembraner Flussstrom	[mol/m <sup>2</sup> .s]
J	transmembraner Molenstrom	[mol/s]
j	diffusiver Stofffluss	[mol/m <sup>2</sup> .s]
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	[mol/kg.s]
k	Stoffdurchgangskoeffizient	[m/s]
$k^\circ$	Frequenzfaktor der Reaktion	[mol/kg.s]
$k_B$	Boltzmann-Konstante	[J/K]
Kn	Knudsen-Zahl	[-]
K, $K_{eq}$	Thermodynamische Gleichgewichtskonstante	[-]
$K^\circ$	präexponentieller Faktor der Gleichgewichtsreaktion	[-]
$\dot{L}$	Flüssigkeitsmolenstrom	[mol/s]
m	Masse	[kg]
m	Steigung der Gleichgewichtslinie	[-]
$\dot{m}$	Massenstromfluss	[kg/m <sup>2</sup> .s]
M	Messgröße	
n	Molzahl	[mol]
n	Trennstufen	[-]
n	Anzahl	[-]
$\dot{n}$	Stoffmengenfluss	[mol/m <sup>2</sup> .s]
$\dot{N}$	übergewandter Stoffstrom	[mol/s]
$\Delta \dot{N}$	Stoffmolenstrom	[mol/s]
p	Druck	[Pa]
$p^s$	Sättigungsdampfdruck	[bar]
P	Permeabilität	[mol/m.s. $\Delta TK$ ]
$\dot{q}$	Wärmefluss	[W/m <sup>2</sup> ]
Q	Permeanz	[mol/m <sup>2</sup> .s. $\Delta TK$ ]
r	Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/kg.s]
r	Radius	[m]

R	Reaktionsrate	[mol/s]
R	allgemeine Gaskonstante	[J/mol. K]
R	inverser Stoffübergangskoeffizient	[s/m]
S	Sorptionskoeffizient	[mol/m <sup>3</sup> .Pa]
$\dot{S}$	Seitenabzugmolenstrom	[mol/s]
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[K]
$\Delta TK$	transmembrane Triebkraft	[Pa],[-],[J/mol]
u	Geschwindigkeit	[m/s]
$u_L$	Flüssigkeitsbelastung	[m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> .s]
V	Volumen	[m <sup>3</sup> ]
$\dot{V}$	Volumenstrom	[m <sup>3</sup> /s]
w	Massenanteil	[kg/kg]
x	Molanteil in der Flüssigphase	[mol/mol]
X	Umsatz	[mol/mol]
y	Molanteil in der Gasphase	[mol/mol]
y	Ortskoordinate, Lauflänge	[m]
z	Molanteil	[mol/mol]
z	axiale Länge	[m]
$\Delta p/\Delta z$	höhenspezifischer Druckverlust	[Pa/m]

### ***Griechische Symbole***

$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient	[W/m <sup>2</sup> . K]
$\alpha$	Membranselektivität	[-]
$\alpha$	Trennfaktor	[-]
$\Delta$	Differenz	
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient	[-]
$\beta$	Stoffübergangskoeffizient	[m/s]
$\delta$	Filmdicke	m
$\delta$	Membranschichtdicke	[m]
$\delta_{ij}$	Kronecker-Delta: $\delta_{ij} = 1$ für $i=j$ , sonst $\delta_{ij} = 0$	[-]
$\mu$	chemisches Potenzial	[J/mol]
$\varepsilon$	Lückengrad	[-]
$\nu$	stöchiometrischer Koeffizient	[-]

$\nu$	kinematische Viskosität	[cP]
$\Lambda$	mittlere freie Weglänge	[m]
$\xi$	Widerstandsbeiwert	[-]
$\pi$	PI=3,14159...	[-]
$\sigma$	Symmetriefaktor, Kollisiondurchmesser	[m]
$\Gamma$	thermodynamischer Korrekturfaktor	[-]
$\psi$	Katalysatorvolumenanteil	[m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]
$\rho$	Dichte	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\theta$	Neigungswinkel der Strömungskanäle	[-]
$\eta$	dynamische Viskosität	[Pas]
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	[W/m]
$\gamma^2$	minimierende Zielgröße	

## Indizes

### tiefgestellt

0	Bezugszustand
B	Bottom, Sumpf
BuAc	Buthylacetat
BuOH	Butanol
c	Kolonne
CB	Katalysatortaschen (Catalyst Bags)
D	Destillat
eff	effektiv
exp	experimentell
F	Feed
G	Gas-, Dampfphase
i, j, k	Komponente
j	Diskret, Stufe
k	Kolonne
kat	Katalysator
L	Flüssigphase
LP	Grenzbelastung (Loading Point)
max	maximal
Memb	Membran
MeAc	Methylacetat



MeOH	Methanol
P	Permeat
pore	Poren
OC	Strömungskanal (Open-Channel)
OG	Gasseitig (Overall Gas)
U	Umgebung
WG	Drahtgewebe (Wire-Gauze)

### hochgestellt

0	Bezugszustand
aktiv	aktive Schicht
av	gemittelt (average)
bulk	Kernphase
eff	effektiv
exp	experimentell
F	Feed
Film	Filmphase
Flux	transmembraner Fluss
Int	Phasengrenzfläche
Memb	Membran
Mikro	Mikroporen
$n_{th}$	Anzahl der theoretischen Trennstufen
P	Permeat
sim	Simulation
th	theoretisch
V	Verlust
VLE	Dampf-Flüssig-Gleichgewicht

### Dimensionslose Kennzahlen

Re	Reynolds-Zahl	[-]
Sc	Schmidt-Zahl	[-]
Sh	Sherwood-Zahl	[-]
Fr	Froude-Zahl	[-]

## KURZFASSUNG

Die Kopplung von Reaktivrektifikation und Membrantrennung zu einem reaktiven hybriden Trennverfahren stellt einen weiteren Schritt auf dem Weg zu einem intensivierten Produktionsprozess in der chemischen Industrie dar. Bisherige Arbeiten auf diesem Gebiet beschränken sich bislang auf eine Betrachtung einzelner Teilaspekte des kombinierten Prozesses oder basieren auf Modellierungsansätzen, die keine Übertragung auf den industriellen Maßstab ermöglichen. In der vorliegenden Arbeit wird daher das Prozessverhalten eines reaktiven Hybridverfahrens mit Hilfe aktueller Modellierungswerkzeuge analysiert und ein Konzept zur Auslegung und Optimierung eines solchen Verfahrens entwickelt.

Zur Erläuterung der einzelnen Schritte wurde als Beispielprozess ein Verfahren zur Umesterung von Methylacetat mit Butanol zu Butylacetat und Methanol ausgewählt, da sich dieses Verfahren zur Aufbereitung von Nebenprodukten aus der PVA-Herstellung eignet und damit eine technische Relevanz besitzt. Zudem stehen für diesen Prozess experimentelle Literaturdaten zur Bestimmung der notwendigen Modellparameter und Validierung der Simulationswerkzeuge zur Verfügung. Um der Komplexität des Verfahrens Rechnung zu tragen, wurden die einzelnen Prozessschritte Reaktivrektifikation und Membrantrennung zunächst getrennt untersucht. Dabei wurden geeignete physikalisch fundierte Modelle aus einer bestehenden Bibliothek ausgewählt und den veränderten Prozessbedingungen angepasst. Im Vordergrund stand dabei immer die getrennte Berücksichtigung von system-, prozess- und anlagenspezifischen Einflüssen, um eine Übertragung der Arbeitsergebnisse vom Labor auf den industriellen Maßstab zu ermöglichen. Die Arbeiten zu den einzelnen Verfahren umfassen dabei, neben der Modifikation bestehender Prozessmodelle, die Bestimmung der notwendigen Modellparameter sowie eine Validierung des Simulationswerkzeuges anhand von experimentellen Literaturdaten.

Um eine Auslegung und Optimierung des Verfahrens zu ermöglichen, wurden die beiden Prozessschritte über die Definition einer Übergabereinheit entkoppelt. Auf diese Weise konnte das Prozessverhalten der einzelnen Verfahrensschritte getrennt analysiert und deren Wechselwirkungen dennoch berücksichtigt werden. Durch die Definition zusätzlicher Randbedingungen wurde auf der Basis von Prozesskosten sowohl die Auswahl eines geeigneten Membranmaterials als auch die Bestimmung der optimalen Übergabereinheit vorgenommen. Damit bietet sich die Möglichkeit, Prozesse, die auf einer Kombination von Reaktivrektifikation und Membrantrennung basieren, zuverlässig zu beschreiben und ihr Potenzial zur Intensivierung chemischer Produktionsprozesse zu beurteilen. Der in dieser Arbeit skizzierte Weg lässt sich auch auf andere integrierte Verfahren übertragen und leistet so einen Beitrag zur Intensivierung chemischer Produktionsprozesse.

## **ABSTRACT**

The combination of reactive distillation and membrane separation to an integrated hybrid process represents another step towards intensified production in chemical industry. Previous research on this topic is mainly focussed on certain aspects of the combined process or based on simple modelling strategies that do not allow for a scale-up to industrial dimensions. This work is dealing with a detailed analysis of the behaviour of a membrane assisted reactive distillation process with advanced modelling tools to develop a concept for the design and optimisation of such processes.

The transesterification of methyl acetate with butanol to butyl acetate and methanol has been chosen as an example, since the resulting integrated process has some industrial relevance in the chemical recovery of side products from and thus contribute to an improved sustainability of PVA production. In addition, suitable experimental data is available in literature to derive the required model parameters and to validate the developed simulation tool. To cope with the complexity of the integrated process, the main steps reactive distillation and membrane separation were investigated separately at the beginning. Therefore suitable models, which describe the process behaviour on a physical basis, have been selected from an existing model library and adapted to the special requirements of the process example. Special attention has been paid on keeping the influence of the system, the process, and the equipment separate to allow for a reliable transfer from laboratory to industrial scale. Research on the individual process steps include the adaptation of existing models, the determination of suitable model parameters and the validation of the simulation tool on the basis of experimental data from literature.

The final analysis, design and optimisation of the integrated process are based on a decoupling of the different steps by using the purity in the recycled retentate stream as a key value. This allows for a separate analysis of the different steps without neglecting the influence of their mutual interdependency on the process behaviour. The definition of additional boundary conditions and the consideration of operating costs lead to a selection of the best membrane material as well as to the optimum purity in the recycle stream. The proposed procedure offers the possibility to describe the process behaviour of membrane assisted reactive distillation processes in a reliable way and thus to assess their potential for process intensification. Transferring the strategy to different hybrid process can further promote the integration and thus help to increase the sustainability of chemical production.

# 1 EINLEITUNG

Der wachsende Druck einer globalisierten Wirtschaft und das Bestreben nach einer möglichst hohen Umweltverträglichkeit haben in der Vergangenheit zu einer zunehmenden Intensivierung chemischer Produktionsprozesse geführt. Neben der Entwicklung neuartiger Technologien für Reaktion und Stofftrennung zielt die Prozessintensivierung vor allem auf eine stärkere Integration der einzelnen Prozessschritte, um Synergieeffekte zwischen unterschiedlichen Grundoperationen auszunutzen und die Effektivität des Verfahrens dadurch entscheidend zu verbessern. Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Verfahren der Reaktivrektifikation und der Membrantrennung sind ein Ergebnis dieser Bemühungen und haben ihr Potenzial zur Steigerung der Effektivität und Nachhaltigkeit bereits bei zahlreichen Prozessen eindrucksvoll bewiesen.

Die Reaktivrektifikation ist dem Konzept multifunktionaler Reaktoren zuzuordnen, da sie Reaktion und destillative Stofftrennung in einem Apparat integriert. Aufgrund der Anwendungsbreite der Destillation als Verfahren zur Stofftrennung bietet deren reaktive Variante ein besonderes Potenzial zur Intensivierung von chemischen Produktionsprozessen. Das von Eastman und Kodak entwickelte Reaktivrektifikationsverfahren zur Herstellung von Methylacetat wird als Paradebeispiel für den erfolgreichen Einsatz dieser Technologie angeführt, da ein herkömmlicher Prozess aus einem Reaktor und neun Kolonnen durch eine einzige Reaktivrektifikationskolonne ersetzt wurde und dadurch enorme Einsparungen im Bereich der Investitions- und Betriebskosten erzielt wurden.

Auch der Einsatz von Membranverfahren bietet ein erhebliches Potenzial zur Prozessintensivierung, da die Stofftrennung nicht durch das thermodynamische Dampf-Flüssig-Gleichgewicht limitiert ist und selektive Trennungen meist unter deutlich geringerem Energieaufwand durchgeführt werden können. Insbesondere bei der Bewältigung schwieriger Trennaufgaben, wie der Auftrennung azeotroper Gemische, bietet die Kombination der Rektifikation mit den Membranverfahren Pervaporation und Dampfpermeation ausgezeichnete Möglichkeiten zur Verbesserung herkömmlicher Verfahren. Aus diesem Grund liegt es nahe, die Möglichkeiten einer Integration von Reaktivrektifikation und Membrantrennung wissenschaftlich zu untersuchen und Möglichkeiten zur Auslegung und Optimierung eines solchen Hybridverfahrens aufzuzeigen.

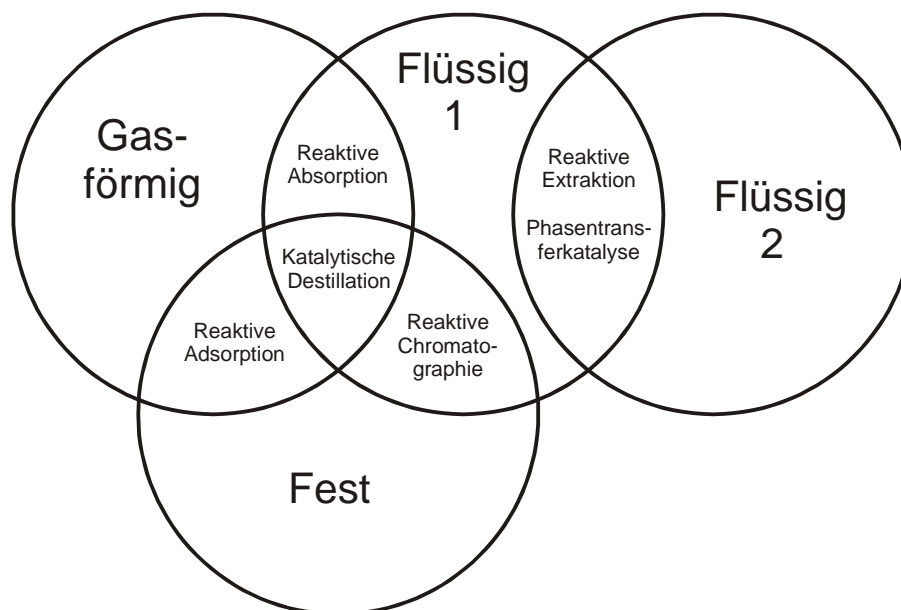
Das Ziel dieser Arbeit ist es daher, das Potenzial eines Hybridverfahrens aus Reaktivrektifikation und Membrantrennung anhand eines geeigneten Prozessbeispiels zu analysieren. Aufgrund der starken Wechselwirkungen in einem solchen Prozess kann dies nur durch den Einsatz modernster Simulationswerkzeuge erfolgen, welche die gegenseitige Beeinflussung der unterschiedlichen Prozessschritte mit hoher Genauigkeit abbilden. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten wird daher auf die Verwendung von Gleichgewichtsmodellen

für die Reaktivrektifikation und empirischen Ansätzen zur Beschreibung des Membranverfahrens verzichtet und beide Verfahrensschritte über physikalisch fundierte Stoffübergangsmodelle abgebildet. Aufgrund der komplexen Modellstruktur und der umfangreichen Arbeiten zur Bestimmung der notwendigen Modellparameter wird auf experimentelle Arbeiten aus der Literatur zurückgegriffen, welche jedoch erneut beurteilt und ausgewertet werden, um eine hohe Qualität der Simulationsergebnisse sicherzustellen. Auf diese Weise wird ein Simulationswerkzeug für das integrierte Verfahren entwickelt, das es erlaubt, den gesamten Prozess über einen großen Bereich von Prozessbedingungen zu beschreiben und so eine fundierte Basis für die Entwicklung einer Auslegungs- und Optimierungsstrategie bereitzustellen.

Zur Erreichung dieses Ziels wird geeignetes Prozessbeispiel ausgewählt, das eine industrielle Relevanz besitzt und für das hinreichende experimenteller Daten zur Verfügung stehen. Auf Basis dieser Daten werden geeignete Prozessmodelle für die einzelnen Verfahrensschritte Reaktivrektifikation und Membrantrennung ausgewählt und alle notwendigen Modellparameter für deren genaue Beschreibung bestimmt. Die Qualität der Simulationsergebnisse wird dabei für beide Verfahrensschritte durch eine Validierung mit experimentellen Prozessdaten sichergestellt. Mittels umfangreicher Simulationsstudien wird ein Gesamtprozess entwickelt, der es erlaubt, die technischen Anforderungen an die Produktqualität zu erfüllen. Die abschließende Analyse und Optimierung dieses Prozesses basiert dabei auf der Definition einer Übergabereinheit, durch die die einzelnen Verfahrensschritte entkoppelt und getrennt analysiert werden können. Dies führt zu einer entscheidenden Vereinfachung des Optimierungsproblems, welches nun als Minimierung der Summe der Betriebskosten für beide Verfahrensschritte simultan gelöst werden kann. Dabei wird ersichtlich, dass das Optimum des Gesamtprozesses nicht über eine sequentielle Optimierung der beiden einzelnen Verfahrensschritte ermittelt werden kann. Da diese Vorgehensweise auch auf andere komplexe Verfahren übertragen werden kann leistet die vorliegende Arbeit einen wertvollen Beitrag zur Intensivierung chemischer Produktionsprozesse durch die verstärkte Integration unterschiedlicher Grundoperationen.

## 2 STAND DES WISSENS

Die simultane Durchführung der Verfahrensschritte Reaktion und Trennung in einem Apparat bietet ein erhebliches Potenzial zur Intensivierung chemischer Produktionsprozesse. Diese reaktiven Trennprozesse stellen einen Sonderfall multifunktionaler Reaktoren dar, für die sich in der Literatur zahlreiche unterschiedliche Definitionen finden lassen. Westerterp [1992] kennzeichnet sie dadurch, dass neben der chemischen Reaktion entweder ein Wärme-, Stoff- oder Impulstransport erfolgt oder eine weitere Reaktion simultan ausgeführt wird. Hoffmann und Sundmacher [1997] beziehen neben thermischen Trennverfahren auch mechanische Grundoperationen ein und führen zahlreiche Beispiele und Vorteile der resultierenden Verfahren an. Beschränkt man sich auf die Betrachtung reaktiver Trennverfahren als Kombination von chemischer Reaktion und thermischer Separation innerhalb einer Apparatur, deren Effizienz durch Synergieeffekte basierend auf der Kombination mindestens zweier Triebkräfte gesteigert wird, so eignet sich eine Klassifizierung anhand der beteiligten Phasen [Agar, 1999]. Durch eine Erweiterung um den Stoffübergang zwischen zwei flüssigen Phasen, kann, wie in Abb. 2.1 dargestellt, auch die reaktive Extraktion [Bart, 1987] und die Phasentransferkatalyse einbezogen werden.



**Abb. 2.1** Einteilung multifunktionaler Reaktoren anhand der beteiligten Phasen

Eine weitere Möglichkeit zur Intensivierung chemischer Prozesse besteht in der Verknüpfung unterschiedlicher Trennverfahren zu Hybridprozessen. Kreis und Górak [2005] definieren Hybridprozesse als eine „Verschaltung von mindestens zwei verschiedenen Grundoperationen derart, dass sie in einem Verfahrensschritt, apparativ getrennt, anhand unterschiedlicher physikalischer Phänomene, gemeinsam zur Lösung der Trennaufgabe beitragen“. Die in dieser Arbeit untersuchte Verschaltung einer Rektifikationskolonne mit einer

Dampfpermeation ist somit ein weiterer Schritt in Richtung Prozessintensivierung, der aufgrund der komplexen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Verfahrensschritten eine besondere Herausforderung im Hinblick auf die Prozessauslegung und Optimierung darstellt. Nachfolgend werden daher die wichtigsten Aspekte der beiden Teilschritte sowie Hybridverfahren und die wenigen Arbeiten zur integrativen Verschaltung von Reaktivrektifikation und Membranverfahren behandelt.

## 2.1 REAKTIVREKTIFIKATION

Unter dem Begriff Reaktivrektifikation versteht man die simultane Durchführung von Reaktion und Destillation in einer Kolonne. Das Potenzial dieses reaktiven Trennverfahrens wurde bereits früh erkannt und industriell eingesetzt [Backhaus 1921]. Die wesentlichen Vorteile des Verfahrens bestehen in der simultanen Abtrennung eines der Reaktionsprodukte, wodurch selbst bei gleichgewichtslimitierten Reaktionen ein nahezu vollständiger Umsatz erzielt werden kann. Die Verteilung der Reaktanden auf zwei verschiedene Phasen kann zudem zur Unterdrückung unerwünschter Neben- und Folgereaktionen genutzt werden und so die Selektivität des Prozesses deutlich steigern [Schoenmakers, 1982]. Weitere Vorteile liegen in der Möglichkeit zur Auftrennung azeotroper Gemische durch den Einsatz eines reaktiven Entrainers [Lee et al., 2000] sowie einer vereinfachten Reaktionsführung bei stark exothermen Reaktionen, da die freiwerdende Reaktionsenthalpie zur Verdampfung der Flüssigkeit beiträgt [Hoffmann und Sundmacher, 1997]. Durch die Nutzung dieser Vorteile in einem optimierten Reaktivrektifikationsprozess ergibt sich ein erhebliches Potenzial zur Reduzierung von Betriebs- und Investitionskosten [DeGarmo et al., 1992].

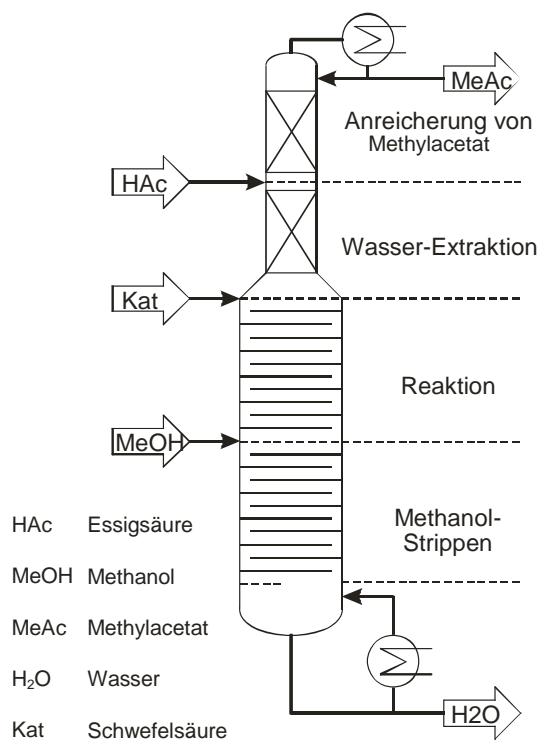
Den Vorteilen stehen jedoch Schwierigkeiten und Einschränkungen bei der Prozessauslegung gegenüber, die den Einsatz dieser Technologie im industriellen Maßstab bislang erschwert haben. Insbesondere das Auftreten reaktiver Azeotrope [Beßling et al., 1997] sowie spezielle Anforderungen an die Kolonneneinbauten [Taylor und Krishna, 2000] müssen bei der Auslegung und Optimierung von Reaktivrektifikationsprozessen berücksichtigt werden. Der Einsatz rechnergestützter Auslegungswerkzeuge, die sowohl die komplexen physikalisch-chemischen Wechselwirkungen des Prozesses als auch den Einfluss der Hydrodynamik in der Kolonne in geeigneter Weise beschreiben, sind bei der Reaktivrektifikation daher von besonderer Bedeutung [Klöker et al., 2005].

Trotz dieser Probleme finden sich bereits zahlreiche Reaktivrektifikationsprozesse in der industriellen Anwendung. Als am häufigsten anzutreffenden Reaktionstypen sind dabei Veresterungen, Umesterungen, Veretherungen, Hydrolyse, Isomerisierungen, Hydrierungen, Dehydrierungen und Alkylierungen zu nennen [Sharma und Mahajani, 2003]. Eine umfassende aktuelle Liste der verschiedenen Reaktionen wurde von Hiwale et al. [2004]

veröffentlicht. Weitergehende Studien sind heute vor allem für Systeme mit Nebenreaktionen interessant, da die Reaktivdestillation die Möglichkeit bietet, die Selektivität des Prozesses erheblich zu steigern. In diesem Zusammenhang sind u.a. die Synthese von 3-Pentensäure [Murphree und Ozer 1996], Cyclopentan [Silverberg et. al, 2000] und Isooctan [Gildert und Loescher, 2001] zu nennen.

### 2.1.1 ENTWURF UND APPARATIVE GESTALTUNG

Generell eignet sich die Reaktivrektifikation sowohl für homogen als auch für heterogen katalysierte Reaktionen sowie unterschiedliche Prozessführungen (kontinuierlich, Semi-Batch, Batch) [Schneider, 2001]. Je nach eingesetztem Stoff- und Reaktionssystem ergeben sich unterschiedliche Betriebsbereiche, die vom Vakuum bis in den Hochdruckbereich reichen und demzufolge auch einen weiten Temperaturbereich abdecken. Zudem können die Reaktanden je nach Anforderung des Systems zusammen oder getrennt in die Kolonne eingespeist werden. Erst durch einen Gegenstrom der Reaktanden können bei einigen Systemen störende Azeotrope überwunden werden. Darüber hinaus bewirkt der im oberen Kolonnenbereich zugeführte höher siedende Reaktand eine überlagerte Extraktivdestillation, die zu einer weiteren Aufreinigung des Kopfproduktes führt [Kaibel et. al, 2005]. Die Gewinnung hochreiner Produkte ist oftmals nur durch eine Kombination von reaktiven und nicht reaktiven Kolonnenabschnitten möglich [Stichlmair und Fair, 1998].



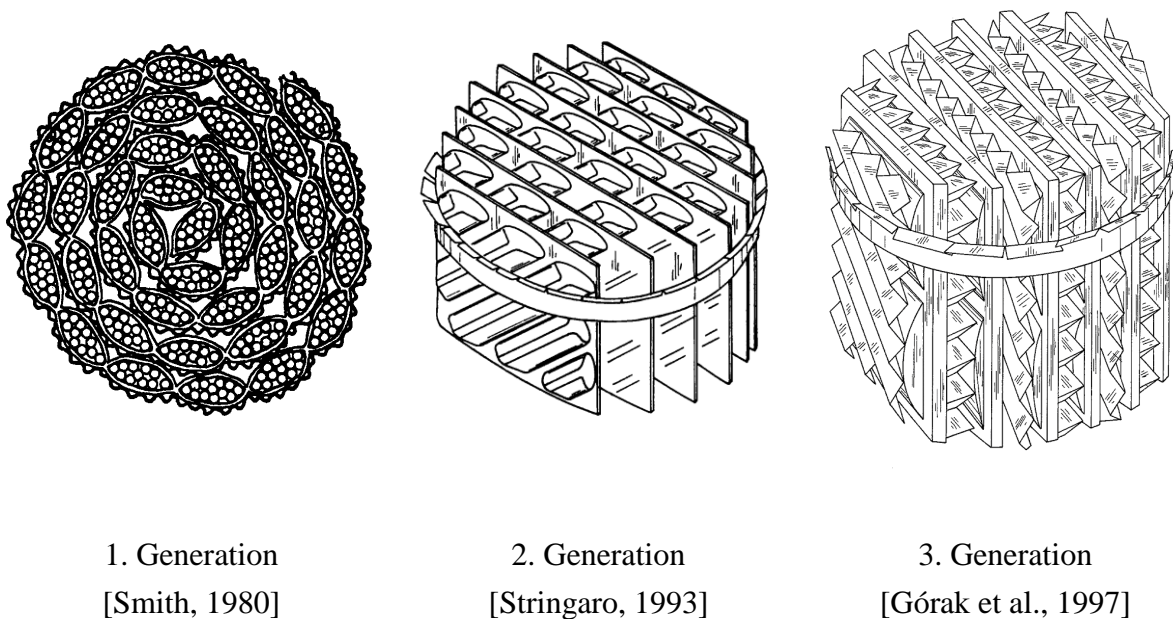
**Abb. 2.2** Eastman-Kodak Verfahren zur Herstellung von Methylacetat [Agreda et al., 1990]

Die oft als erfolgreiches Beispiel zur Intensivierung chemischer Prozesse angeführte Methylacetatsynthese zeigt die umfangreichen Möglichkeiten zur konzeptionellen und apparativen Gestaltung von Reaktivrektifikationsprozessen. Bei diesem Prozess werden Methanol und Essigsäure in einer Kolonne zu Methylacetat umgesetzt, welches als Leichtersiederer am Kopf der Kolonne abgezogen wird. Das Nebenprodukt Wasser wird als schwer siedende Komponente am Sumpf der Kolonne abgezogen. Durch das von Agreda et al. [1990] beschriebene Verfahren konnte ein herkömmliches Verfahren, welches aus einem Reaktor, einer Extraktionskolonne und acht Rektifikationskolonnen besteht, durch eine einzige Reaktivrektifikationskolonne ersetzt werden.



Der in Abb. 2.2 dargestellte kontinuierliche Reaktivrektifikationsprozess arbeitet mit einem homogenen Katalysator und weist eine Vielzahl der oben genannten Merkmale auf. Zur Überwindung des nichtreaktiven Azeotropes von Methanol und Methylacetat müssen die Reaktanden im Gegenstrom geführt werden [Beßling, 1998]. Die nicht reaktive Zone oberhalb des Essigsäurezulaufs wird zur Anreicherung des Methylacetats genutzt, unterhalb wird das Nebenprodukt Wasser durch die extraktive Wirkung der Essigsäure abgereichert. Unterhalb des Methanolzulaufs wird über eine Methanolstrippung der Anteil diese Reaktanden im Sumpfprodukt der Kolonne verringert. Auf diese Weise kann ein nahezu vollständiger Umsatz erreicht und hochreines Methylacetat am Kopf der Kolonne abgezogen werden [Agreda und Lilly, 1990].

Obwohl der Einsatz eines homogenen Katalysators bei diesem Verfahren unproblematisch ist, da der Katalysator mit dem Nebenprodukt Wasser am Sumpf der Kolonne abgezogen werden kann, eignet sich die Methylacetatsynthese auch für den Einsatz heterogener Katalysatoren. Diese können auf unterschiedliche Weise in der Kolonne immobilisiert werden, wobei sowohl eine ausreichende Katalysatormenge zur Beschleunigung der Reaktion als auch ein ausreichender Kontakt von Dampf und Flüssigkeit zur destillativen Trennung sichergestellt werden muss. Neben unterschiedlichen Bodenkonstruktionen, bei denen der Katalysator als Festbett auf dem Boden [van Baten et al., 2001] oder in den Ablaufschächten eingebracht wird [Yeoman et al., 1994], haben sich zunehmend katalytische Packungen als Kolonneneinbauten für die heterogen katalysierte Reaktivrektifikation bewährt. Abb. 2.3 zeigt verschiedene Generationen von industriell angewendeten katalytischen Packungen.



**Abb. 2.3** Katalytische Packungen

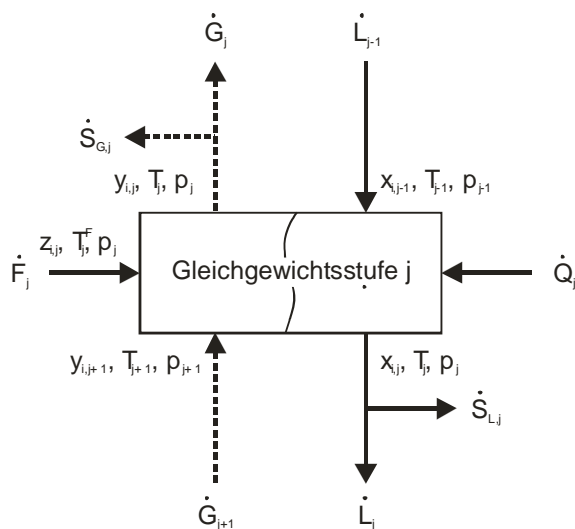
Die erste Generation katalytischer Packungen wurde zur Abtrennung von Isobuten aus C4-Schnitten entwickelt [Smith, 1980]. Sie bestehen aus einem Fiberglasgewebe, in das ein partikelförmiger Katalysator in einzelnen Taschen eingenäht ist. Die Gewebelagen werden zusammen mit einem Drahtgewebe, welches die mechanische Stabilität erhöht und gleichzeitig den freien Querschnitt für die Gasströmung bereitstellt, zu einem Katalysatorbündel zusammengerollt. Nachteil dieses relativ einfachen Konzeptes ist eine geringe Trennwirksamkeit und eine begrenzte Fähigkeit zur gleichmäßigen Flüssigkeitsverteilung [Fair, 1998]. Die zweite Generation katalytischer Packungen besteht aus mehreren Lagen einer herkömmlichen Drahtgewebepackung die in wechselnder Orientierung zu einer Katalysatortasche und dann zu einer strukturierten katalytischen Packung zusammengefügt werden. Auf diese Weise wird eine Kreuzkanalstruktur erzielt, die für eine sehr gute radiale Flüssigkeitsverteilung sorgt [Moritz und Hasse, 1999]. Ein wesentlicher Nachteil dieses Konzeptes ist die unterschiedliche Struktur von katalytischen Packungen im Labor und Industriemaßstab, die zu einer begrenzten Übertragbarkeit der experimentellen Ergebnisse führt [Moritz, 2002]. Eine dritte Generation katalytischer Packungen vermeidet diesen Nachteil und sorgt zudem mit einer hybriden Packungsstruktur aus Katalysatortaschen und Trennelementen für die Möglichkeit die Packungseigenschaften an die Prozessanforderungen anzupassen [Hoffmann, 2004]. Der von der Sulzer Chemtech AG angebotene Packungstyp Katapak™-SP folgt diesem Konzept und bietet durch verschiedene Verhältnisse von Katalysatortaschen und Trennelementen die Möglichkeit, entweder mehr Katalysatormasse oder mehr Trennleistung in die Reaktivrektifikationskolonne einzubringen [Sulzer, 2000].

Der industrielle Einsatz der Reaktivrektifikation mit katalytischen Packungen der zweiten und dritten Generation wurde aufgrund der unzureichenden Kenntnisse über das Scale-up dieser Kolonneneinbauten bislang oft verhindert. Mittlerweile haben die Arbeiten von Moritz [2002] und Hoffmann [2004] jedoch zu einer deutlichen Verbesserung der Situation beigetragen und das Verständnis für das fluiddynamische Verhalten katalytischer Packungen vertieft. Die Möglichkeit, in einer Reaktivrektifikationskolonne Reaktionszonen und reine Trennbereiche klar voneinander abzugrenzen, sowie die Vermeidung von Korrosionsproblemen und die fehlende Notwendigkeit, den flüssigen Katalysator in einem nachfolgenden Prozessschritt abzutrennen, führen zu einem deutlich erweiterten Einsatzspektrum für diese Technologie [Rock et al., 1997]. Dennoch müssen auch die Nachteile katalytischer Packungen genannt werden. Neben den relativ hohen Kosten für diese Einbauten lässt insbesondere der große Aufwand zum Austausch des Katalysators in der Kolonne deren Einsatz nur dann wirtschaftlich erscheinen, wenn ausreichend lange Standzeiten des Katalysators zu erwarten sind. Die oftmals als Katalysator angewendeten sauren Ionaustauscherharze haben außerdem eine geringe Temperaturstabilität, wodurch der Betriebsbereich des Prozesses eingeschränkt wird.

### 2.1.2 MODELLIERUNGSANSÄTZE

Die Auslegung reaktiver Trennverfahren erfordert die Berücksichtigung der komplexen Wechselwirkungen zwischen der Reaktion und dem Stoffübergang [Sawistowski und Pilavaskis, 1979]. Bei der Verwendung katalytischer Kolonneneinbauten ist zudem die Fluidodynamik in der Kolonne von entscheidender Bedeutung für eine erfolgreiche Prozessauslegung [Fair, 1998]. Die rapide Entwicklung der Leistungsfähigkeit von Computern hat in den letzten zwei Jahrzehnten zu einer Vielzahl von unterschiedlichen Auslegungswerkzeugen für die Reaktivrektifikation geführt, über die Taylor und Krishna [2000] einen umfassenden Überblick geben. Im Folgenden werden die unterschiedlichen Modellierungskonzepte kurz beschrieben und ihre Vor- und Nachteile aufgeführt.

Bei der Modellierung einer Reaktivrektifikationskolonne wird diese üblicherweise als eine Kaskade von diskreten Segmenten betrachtet, die über Massen- und Energiebilanzen miteinander verbunden sind [Noeres et al., 2003]. Die Ansätze unterscheiden sich dabei vornehmlich hinsichtlich der Komplexität der Modelle für die einzelnen Segmente. Dabei kann sowohl für die Reaktion als auch den Stoffaustausch zwischen Gleichgewichtsmodellen und kinetischen Ansätzen unterschieden werden [Schneider, 2001].



**Abb. 2.4** Theoretische Trennstufe

Der einfachste und für Destillationsprozesse noch immer am weitesten verbreitete Ansatz ist das von Sorel im Jahre 1893 entwickelte Modell der theoretischen Trennstufe (Abb. 2.4). Es beruht auf der Annahme eines thermodynamischen und mechanischen Gleichgewichts der austretenden Stoffströme für einen Boden oder ein definiertes Packungssegment [Bird et al., 1960] und wird daher auch als Gleichgewichtsmodell bezeichnet. Zur Anwendung in der Reaktivrektifikation werden die Modellgleichungen um einen Reaktionsterm erweitert [Henley und Seader, 1981].

Bei einem Stoffsystem aus  $n$  Komponenten und einem Reaktionssystem aus  $r$  Reaktionen ergeben sich so die folgenden Stoffbilanzen für eine Stufe  $j$  und eine Komponente  $i$ .

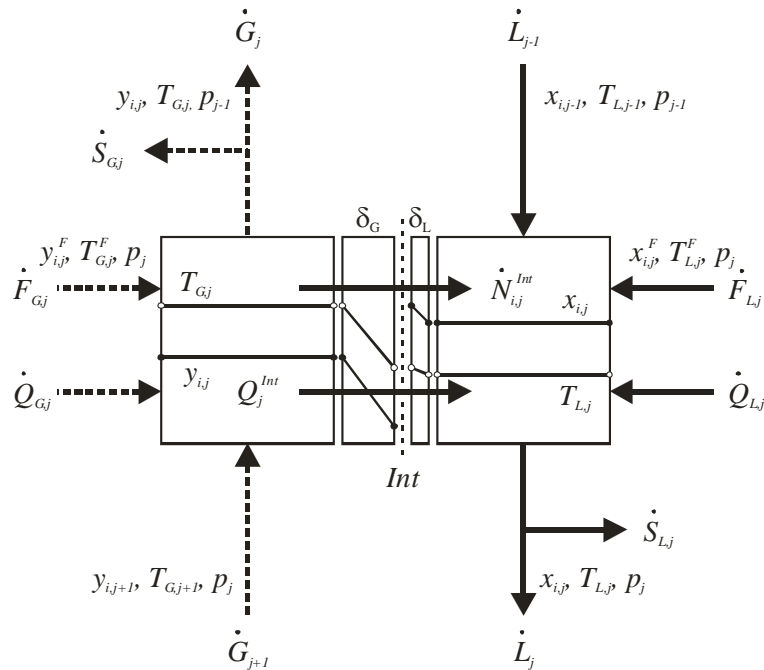
$$\dot{L}_{j-1} \cdot x_{i,j-1} + \dot{G}_{j+1} \cdot y_{i,j+1} + \dot{F}_j \cdot z_{i,j} - (\dot{L}_j + \dot{S}_{L,j}) \cdot x_{i,j} - (\dot{G}_j + \dot{S}_{G,j}) \cdot y_{i,j} + \sum_{k=1}^r v_{i,k} \cdot R_{j,k} = 0 \quad (2.1)$$

Zusammen mit der Energiebilanz für diese Stufe, der Beziehung für das Phasengleichgewicht und den Summationsbedingungen für beide Phasen ergibt sich das Gleichgewichtsmodell für eine reaktive Stufe [Taylor und Krishna, 2000].

In realen Prozessen wird der vollständige Gleichgewichtszustand in einer Stufe selten erreicht. Diese Abweichung vom idealen Verhalten kann in Bodenkolonnen durch einen Bodenwirkungsgrad berücksichtigt werden. Während die Bodenwirkungsgrade in binären Systemen für beide Komponenten gleich groß sind und zwischen Null und Eins liegen, sind die Werte in Mehrkomponentensystemen nicht vorhersagbar, da sie komponentenspezifisch sind und beliebige Werte zwischen  $-\infty$  und  $+\infty$  annehmen können [Wesselingh und Krishna, 1990]. Packungskolonnen, die eine kontinuierliche Struktur haben, können mit diesem Modell unter Annahme einer Packungshöhe, die einer theoretischen Stufe entspricht, beschrieben werden. Doch auch das Konzept des *HETP*-Wertes (Height Equivalent of a Theoretical Plate) befähigt das Gleichgewichtsmodell nicht zur korrekten Modellierung von Mehrkomponentengemischen, da für jede Komponente ein eigener *HETP*-Wert angegeben werden müsste [Pelkonen, 1997]. Zudem hängen sowohl der Bodenwirkungsgrad als auch der *HETP*-Wert von dem in der Kolonne herrschenden Belastungszustand ab, so dass in axialer Richtung unterschiedliche Werte auftreten können.

Trotz seiner Nachteile wird das Gleichgewichtsmodell aufgrund seiner Einfachheit häufig auch auf reaktive Trennprozesse angewandt. Insbesondere bei konzeptionellen Studien zum Prozessdesign ist die Genauigkeit dieser Modelle oft ausreichend [Beßling et al., 1998]. Weitere Beispiele für Anwendungen in der Reaktivrektifikation sind stationäre Simulationen von Bodenkolonnen [Holland, 1981; Alejski et al., 1988; Venkataraman, 1990; Simandl und Svrcek, 1991; Paludetto et al., 1992] und von Packungskolonnen [Sawistowski und Pilavaskis, 1988; Krafczyk und Gmehling, 1994] unter Verwendung eines experimentellen ermittelten *HETP*-Wertes.

Während das Modell der theoretischen Trennstufe ein Gleichgewicht beider Phasen in jedem Segment einer Kolonne voraussetzt, gehen Stoffübergangsmodelle oder Nichtgleichgewichtsmodelle lediglich von einer Einstellung des Gleichgewichtes an der Phasengrenzfläche aus. Durch diese Grenzfläche, die beide Phasen voneinander trennt, erfolgt ein Energie- und Stoffaustausch, der über unterschiedliche Modellansätze berechnet werden kann [Noeres et al., 2003]. Abb. 2.5 zeigt eine Nichtgleichgewichtsstufe nach der häufig angewendeten Zweifilmtheorie von Lewis und Whitman [1924], die auf der Vorstellung basiert, dass auf beiden Seiten der Phasengrenzfläche ein stagnierender Film der Dicke  $\delta$  existiert, in dem der gesamte Stofftransportwiderstand liegt. Der Stofftransport durch die stagnierenden Filme erfolgt mittels molekularer Diffusion eindimensional und senkrecht zur Phasengrenzfläche [Bird et al., 1960]. Die beiden an diese Filme angrenzenden Kernphasen werden dabei als ideal durchmischt betrachtet.



**Abb. 2.5** Nichtgleichgewichtsstufe nach der Zweifilmtheorie

Der Einfluss der chemischen Reaktion auf den Stofftransport kann bei homogen katalysierten Verfahren aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit meist vernachlässigt werden. Bei heterogen katalysierten Verfahren findet die Reaktion an der Katalysatoroberfläche statt, so dass ein Einfluss der Reaktion auf den Stofftransport zwischen den beiden Phasen ebenfalls entfällt. Die Stoffbilanzen werden für beide Phasen getrennt aufgestellt, mit der Gleichgewichtsbeziehung an der Phasengrenzfläche verknüpft und über die Summationsbedingungen in beiden Phasen vervollständigt. Während die stationäre Stoffbilanz für die Dampfphase dem nichtreaktiven Fall entspricht

$$\dot{G}_{j+1} \cdot y_{i,j+1} + \dot{F}_{G,j} \cdot y_{i,j}^F - (\dot{G}_j + \dot{S}_{G,j}) \cdot y_{i,j} - \dot{N}_{i,j}^{Int} = 0 \quad (2.2)$$

muss in der Flüssigphase ein zusätzlicher Reaktionsterm berücksichtigt werden.

$$\dot{L}_{j-1} \cdot x_{i,j-1} + \dot{F}_{L,j} \cdot x_{i,j}^F - (\dot{L}_j + \dot{S}_{L,j}) \cdot x_{i,j} + \dot{N}_{i,j}^{Int} + \sum_{k=1}^r v_{i,k} \cdot R_{j,k} = 0 \quad (2.3)$$

Die in der Reaktivrektifikation eingesetzten Modellierungsansätze zur Beschreibung des übergehenden Stoffstromes  $\dot{N}_{i,j}^{Int}$  reichen von dem von Chilton und Colburn [1935] entwickelten  $HTU/NTU$ -Konzept [Huang et al., 1998] bis hin zu komplexen Beschreibungen der Mehrkomponentendiffusion über den Ansatz von Maxwell und Stefan [Kenig et al., 1999]. Da dieser Ansatz auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird, sei für eine genaue Beschreibung der anzuwendenden Modellgleichungen auf Kapitel 5.1 und 5.2.3 verwiesen.

Auch wenn die Vorteile des Stoffaustauschmodells gegenüber dem Gleichgewichtsmodell in der Beschreibung des Prozessverhaltens oftmals marginal sind [Lee und Dudockovic, 1998],

wird dessen Anwendung dennoch von vielen Autoren empfohlen [z.B. Fair, 1998 oder Baur et al., 2000]. Diese Empfehlung stützt sich dabei vor allem auf die verbesserten Möglichkeiten zur Berücksichtigung des Einflusses der Kolonneneinbauten. Durch die belastungsabhängige Beschreibung der Stoffübergangsparameter können Änderungen der Gas- und Flüssigkeitsbelastung über der Kolonnenhöhe bei der Simulation berücksichtigt werden [Hoffmann et al., 2004].

Weiterführende Modelle zur Reaktivrektifikation beschäftigen sich vor allem mit dem Einfluss der Flüssigkeitsströmung auf die Reaktion. Bart und Landschützer [1996] erweitern die Flüssigphasenbilanz eines Stoffaustauschmodells um einen axialen Dispersionsterm. Die Ergebnisse zur Propylacetatsynthese mit der katalytischen Packung Katapak™-S zeigen jedoch, dass der Einfluss der Dispersion im Vergleich zum Stoffübergang zwischen Dampf- und Flüssigphase vernachlässigt werden kann. Diese Erweiterung erfordert zudem umfangreiche Experimente zur Ermittlung des axialen Dispersionskoeffizienten in Abhängigkeit vom Belastungszustand der Kolonne [Noeres et al. 2002]. Einen weiteren Ansatz zur Beschreibung der axialen Rückvermischung stellt das von Higler et al. [1999] präsentierte Zellenmodell dar. Dabei wird jedes Segment in beliebig viele verschachtelte Zweifilmmodelle unterteilt, wobei die Zahl der einzelnen Zellen und ihre räumliche Anordnung ebenso variiert werden kann wie die Verknüpfungen der Dampf- und Flüssigphase. Dadurch erhöht sich sowohl der rechnerische Aufwand für die Simulation als auch der experimentelle Aufwand zur Bestimmung der notwendigen Modellparameter [Hoffmann, 2004].

Eine weitere Möglichkeit zur Modellerweiterung besteht in der Berücksichtigung des Stoffübergangswiderstandes zwischen der Flüssigphase und dem heterogenen Katalysator. Hoffmann [2004] nutzt diese Möglichkeit, um eine bessere Übertragbarkeit von im Labor bestimmten Reaktionskinetiken auf heterogen katalysierte Reaktivrektifikationsprozesse zu gewährleisten. Für den von ihm betrachteten Fall der Methylacetatsynthese konnte dieser Einfluss jedoch aufgrund der geringen Reaktionsgeschwindigkeit vernachlässigt werden. Sundmacher und Hoffmann [1994] gehen in ihrem Modell zur Beschreibung der MTBE-Synthese noch einen Schritt weiter und berücksichtigen auch die Diffusionsvorgänge im heterogenen Katalysator. Dieses Vorgehen ist, wie von Xu und Chuang [1997] gezeigt, bei Veresterungsreaktionen nicht notwendig.

### **2.1.3 MODELLPARAMETER**

Die Güte der Simulation einer Reaktivrektifikationskolonne hängt nicht allein von der Komplexität des verwendeten Modellierungsansatzes ab, sondern wird vor allem durch die Genauigkeit der benötigten Modellparameter bestimmt. Der experimentelle Aufwand zur Bestimmung dieser Modellparameter steigt dabei mit der Komplexität des Modells, wobei insbesondere eine Berücksichtigung der Flüssigkeitsungleichverteilung mit einem erheblichen

Aufwand verbunden ist, da das Verweilzeitverhalten für den gesamten relevanten Belastungsbereich der Kolonne bestimmt werden muss. Tab. 2.1 gibt einen Überblick über die benötigten Modellparameter zur Anwendung der vorgestellten Modelle bei der Simulation von Reaktivrektifikationsprozessen mit katalytischen Packungen.

**Tab. 2.1** Zur Modellanwendung benötigte Parameter

	Gleichgewichtsmodell	Stoffaustauschmodell	3-phasiges Modell	Dispersionsmodell, Zellenmodell
Fluid-dynamik	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Druckverlust</li> <li>• Flüssigkeitsinhalt</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Druckverlust</li> <li>• Flüssigkeitsinhalt</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Druckverlust</li> <li>• Flüssigkeitsinhalt</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Druckverlust</li> <li>• Flüssigkeitsinhalt</li> <li>• Verweilzeitverhalten</li> </ul>
Trennleistung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <i>HETP</i>-Wert</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Phasengrenzfläche (V-L)</li> <li>• Stoffübergangskoeffizienten (V-L)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Phasengrenzfläche (V-L)</li> <li>• Stoffübergangskoeffizienten (V-L)</li> <li>• Stoffübergangskoeffizienten (L-S)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Phasengrenzfläche (V-L)</li> <li>• Stoffübergangskoeffizienten (V-L)</li> </ul>
Reaktion	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reaktionsgleichgewicht</li> <li>• Reaktionskinetik</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reaktionsgleichgewicht</li> <li>• Reaktionskinetik</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reaktionsgleichgewicht</li> <li>• Reaktionskinetik</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reaktionsgleichgewicht</li> <li>• Reaktionskinetik</li> </ul>

Hoffmann [2004] gibt in seiner Arbeit umfassende Informationen zur experimentellen Bestimmung der Modellparameter für die Reaktivrektifikation mit katalytischen Packungen. Da ein Einfluss des Stoffübergangswiderstandes an den Katalysator und der Ungleichverteilung der Flüssigkeit auf das Prozessverhalten bislang nur sehr selten belegt werden konnte, wird im Folgenden lediglich auf die Verfügbarkeit der für das Gleichgewichts- und Stoffaustauschmodell benötigten Parameter eingegangen.

Grundlegende Untersuchungen zur Hydrodynamik katalytischer Packungen wurden von Moritz et al. [1999] sowie Ellenberger und Krishna [1999] am Beispiel der katalytischen Packung Katapak<sup>TM</sup>-S durchgeführt. Dabei wurde eine flüssigseitige Grenzbelastung der Katalysatoraschen festgestellt und eine Methode zur Vorausberechnung dieser Grenzbelastung beschrieben. Diese Beobachtung wurde von Hoffmann et al. [2004] auch für Packungen mit einer hybriden Struktur bestätigt und daher zur Entwicklung eines fluiddynamischen Modells für diesen Packungstyp genutzt. Dieses Modell, welches am Beispiel der katalytischen Packung MULTIPAK<sup>®</sup> validiert wurde, beruht auf einer Aufteilung der Flüssigkeitsströmung auf die Katalysatoraschen und die Trennelemente in Abhängigkeit

von der Flüssigkeitsbelastung. Auf diese Weise kann nicht nur der Druckverlust und der Flüssigkeitsinhalt der Packung vorhergesagt werden, sondern auch eine Aussage über den für die Reaktionsleistung relevanten Füllungsgrad der Katalysatortaschen sowie die Flüssigkeitsgeschwindigkeit in diesen Taschen gemacht werden. Aufgrund der umfangreichen Datenbasis aus Kolonnen mit Durchmessern vom Labor- bis zum industriellen Maßstab, die bei der Entwicklung dieses Modells zur Verfügung standen, ist dieses Modell auch für das Scale-up von Reaktivrektifikationskolonnen mit katalytischen Packungen geeignet. Brunazzi et al. [2006] haben die Anwendbarkeit dieses Ansatzes für ähnlich aufgebaute Packung Katapak™-SP11 bestätigt, wobei lediglich die Gleichung für die Berechnung des Flüssigkeitsinhaltes an den geänderten Packungsaufbau angepasst wurde. Behrens [2006] erweitert das hydrodynamische Modell um den von Olujic [1997] vorgestellten Ansatz, der auf einer Aufteilung des Druckverlustes in die Einzelfaktoren Gas-Gas und Gas-Flüssig Wechselwirkungen sowie den Richtungswechsel der Gasströmung an der Wand und zwischen den Packungselementen beruht. Auf diese Weise können auch Packungen beschrieben werden, die mehr als ein Trennelement zwischen den Katalysatortaschen aufweisen (z.B. Katapak™-SP12).

Während zur Hydrodynamik katalytischer Packungen zahlreiche Veröffentlichungen zur Verfügung stehen, ist die Trennleistung nicht für alle Packungstypen zugänglich. Moritz [2002] bestimmt *HETP*-Werte für die katalytische Packung Katapak™-S anhand von Destillationsversuchen bei unendlichem Rücklaufverhältnis. Diese Methode hat sich bereits für herkömmliche Destillationsprozesse bewährt, und standardisierte experimentelle Methoden und Empfehlungen für Stoffsysteme und Stoffdaten stehen zur Verfügung [Onken et al., 1990]. Górak und Hoffmann [2001] nutzen dieselbe Methodik zur Bestimmung der Trennleistung der katalytischen Packung MULTIPAK®. Behrens [2006] vermisst unterschiedliche Konfigurationen des Packungstyps Katapak™-SP im Pilotmaßstab und präsentiert ebenfalls *HETP*-Werte in Abhängigkeit von der Gasbelastung in der Kolonne. Rudimentäre Informationen über die Trennleistung in Abhängigkeit von der Kolonnenbelastung werden auch vom Packungshersteller zur Verfügung gestellt [Sulzer, 2000].

Zur Anwendung des Stoffaustauschmodells ist die Kenntnis des *HETP*-Wertes allerdings nicht ausreichend, stattdessen werden die spezifische Austauschfläche sowie die Stoffübergangskoeffizienten in der Dampf- und der Flüssigphase benötigt. Auf Basis destillativer Experimente werden diese Informationen lediglich von Hoffmann et al. [2004] für die katalytische Packung MULTIPAK® zur Verfügung gestellt. Kolodziej et al. bestimmen die Trennleistung katalytischer Packungen anhand von Absorptionsversuchen und präsentieren Ergebnisse für die Packungstypen MULTIPAK® [2001] und Katapak™-S [2002]. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der wässrigen Absorptionssysteme, insbesondere bezüglich der Benetzung der Packungsoberfläche, muss jedoch von einer



begrenzten Übertragbarkeit der Stoffübergangskorrelationen auf destillative Systeme ausgegangen werden.

Der Einfluss der Reaktion auf das Prozessverhalten wird bei allen Modellen über ein Reaktionsgleichgewicht und eine Reaktionskinetik bestimmt. Die Annahme einer instantanen Reaktion eignet sich bei den meisten Reaktivrektifikationsprozessen lediglich für konzeptionelle Studien [Beßling, 1998]. Die Methoden zur Bestimmung der Reaktionskinetik sind vielfältig, allerdings haben sich bei heterogen katalysierten Prozessen aktivitätsbasierte Ansätze unter Berücksichtigung der Adsorptionsvorgänge im Katalysator als vorteilhaft erwiesen [Pöpken, 2000].

## 2.2 MEMBRANVERFAHREN

Wirtschaftliche Aspekte treiben die Suche nach Alternativen zur Trennung engsiedender oder azeotroper Gemische an, um aufwendige Destillationsverfahren zu vermeiden und den Energiebedarf zu verringern. Den Membranverfahren Dampfpermeation und Pervaporation kommt bei der Entwicklung kompakter Trennverfahren eine besondere Bedeutung zu, da ihr Trennprinzip nicht auf dem thermodynamischen Gleichgewicht zwischen Dampf- und Flüssigphase basiert [Holtmann, 2003]. Weitere Vorteile der beiden Verfahren sind

- die hohe Selektivität,
- der geringe Energiebedarf und
- die kompakte und modulare Bauweise.

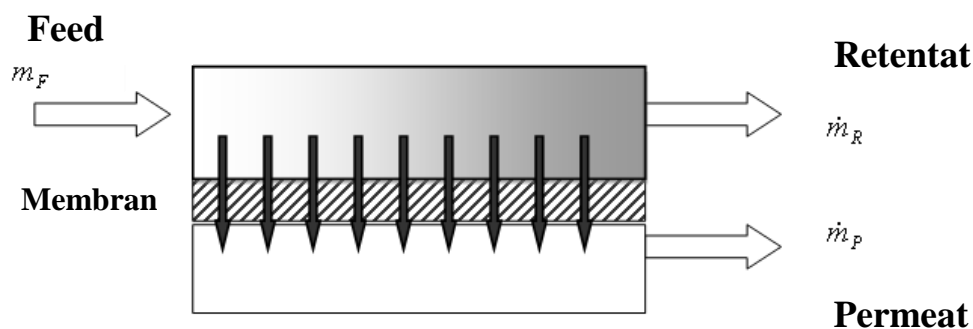
Obwohl sich die Standzeiten und die Zuverlässigkeit von dichten Membranmaterialien in den letzten Jahren deutlich verbessert haben, sind auch die Verfahren Dampfpermeation und Pervaporation mit Nachteilen behaftet, die ihren industriellen Einsatz bislang einschränken. Insbesondere die von Rautenbach et al. [1985a, 1985b] festgestellte wirtschaftliche Limitierung auf Prozesse, bei denen eine Minderkomponente über die Membran aus dem System entfernt wird, beschränkt den industriellen Einsatz dieser Verfahren bislang vor allem auf die folgenden Anwendungsgebiete:

- Entwässerung organischer Lösungsmittel
- Trennung rein organischer Gemische
- Entfernung organischer Komponenten aus wässrigen Lösungen und Abgasströmen
- Abtrennung von Produkten aus biotechnologischen Prozessen

Einen aktuellen Überblick über den industriellen Einsatz der Dampfpermeation und Pervaporation geben Jonquières et al. [2002]. Dabei entfallen ca. 80% aller industriellen Anwendungen auf die Entwässerung von Ethanol und Isopropanol [Wynn, 2001]. Insbesondere der vermehrte Einsatz von Bio-EtOH als Kraftstoff, der bislang hauptsächlich durch eine Kombination aus Rektifikation und Druckwechseladsorption entwässert wird, könnte den Membranverfahren als kostengünstige Alternative zu einem Durchbruch verhelfen.

### 2.2.1 GRUNDLAGEN DER MEMBRANTECHNIK

In einem technischen Membranmodul strömt das zu trennende Gemisch (Feed) entlang einer dichten Membran, die für zumindest eine Komponente des Fluids permeabel, für andere Komponenten hingegen weitgehend undurchlässig ist. Der Grad der Durchlässigkeit wird dabei durch die Affinität der einzelnen Komponenten mit der physikalisch-chemischen Struktur der Membran bestimmt. Durch Aufprägung einer Triebkraft, die dem Gradienten des chemischen Potentials zwischen Feed- und Permeatseite entspricht, findet ein transmembraner Fluss der permeierenden Komponenten statt, und der Feed wird hinsichtlich dieser Komponenten abgereichert. Der abgereicherte Feed wird, wie in Abb. 2.6 dargestellt, als Retentat, der durch die Membran hindurch tretende Strom als Permeat bezeichnet.



**Abb. 2.6** Selektive Stofftrennung an einer dichten Membran [Rautenbach, 1997]

Der Unterschied zwischen den beiden Verfahren Dampfpermeation (VP = englisch „Vapour Permeation“) und Pervaporation (PV) liegt im Aggregatzustand des Feedstromes. Im Fall der Pervaporation wird der Feed in flüssiger Form aufgegeben, während die Dampfpermeation mit einem dampfförmigen Feed arbeitet. Da das Permeat in beiden Fällen dampfförmig abgeführt wird, ergeben sich unterschiedliche Eigenschaften der beiden Membranverfahren.

Der wesentliche Vorteil der Dampfpermeation liegt in der Vermeidung eines direkten Kontaktes der Membran mit der Flüssigkeit, wodurch Verunreinigungen nicht zur Membran gelangen können und die Standzeiten der Membran verlängert werden [Jansen et al., 1990;

Hayashi et al., 2000]. Die Triebkraft wird bei diesem Prozess hauptsächlich durch die Partialdruckdifferenz auf der Feed- und Permeatseite bestimmt, was entweder durch eine Druckdifferenz oder die Aufgabe eines Spülstromes (Sweep) auf der Permeatseite erreicht werden kann. Aufgrund der begrenzten mechanischen Stabilität des Membranmaterials ist die Größe dieser Triebkraft jedoch begrenzt, und die transmembranen Flüsse sind bei der Dampfpermeation entsprechend limitiert. Zusätzliche Nachteile bestehen im negativen Einfluss des Druckverlustes auf der Feedseite, der zu einer weiteren Verringerung der Triebkraft führt, sowie in der Notwendigkeit, den Feed zu verdampfen, falls dieser in flüssigem Zustand vorliegt [Holtmann, 2003].

Bei der Pervaporation geht der Stoffübergang von der Feed- auf die Permeatseite hingegen mit einem Phasenwechsel einher, wodurch auch flüssige Mischungen direkt über die Membran getrennt werden können. Zudem können bei der Pervaporation deutlich höhere transmembrane Flüsse erzielt und die Leistungsfähigkeit des Verfahrens dadurch gesteigert werden. Diese Vorteile werden jedoch dadurch erkauft, dass das Permeat im Verlauf der Trennung verdampft werden muss und dem System daher die entsprechende Verdampfungsenergie entzogen wird. Der Feed kühlt demzufolge ab, und eine isotherme Betriebsweise des Moduls wird durch den gekoppelten Wärme- und Stofftransport durch die Membran erschwert [Ohlrogge und Ebert 2006]. Diese Abkühlung führt ebenfalls zu einer Reduzierung der Triebkraft, der allerdings durch eine Reihenschaltung von Pervaporationsmodulen und Wärmetauschern entgegen gewirkt werden kann [Néel, 1995]. Die Firma Sulzer Chemtech hat zudem ein Modulkonzept entwickelt, das die Temperatureinbußen kompensiert [Sul 04] und auf diese Weise auch bei der Pervaporation einen annähernd isothermen Betrieb der Membrantrennung erlaubt. Schleger et al. [2004] bewerten dieses Konzept und kommen zu dem Schluss, dass die erforderliche Membranfläche mit dieser Konfiguration im Vergleich mit konventionellen Modulen um bis zu 50% reduziert werden kann.

Kreis [2005] stellt die Vor- und Nachteile der beiden Verfahrensvarianten in einer Tabelle gegenüber, die im Rahmen dieser Arbeit um einige zusätzliche Aspekte erweitert wurde (Tab. 2.2).

**Tab. 2.2** Gegenüberstellung von Dampfpermeation (VP) und Pervaporation (PV)

	Vorteile	Nachteile
VP	<ul style="list-style-type: none"> <li>• geringere Membranbeanspruchung</li> <li>• höhere Selektivität</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• geringe transmembrane Flüsse</li> <li>• erhöhter Energiebedarf durch die Verdampfung des Feeds</li> <li>• Triebkraftminderung durch Druckabfall auf der Feedseite</li> </ul>
PV	<ul style="list-style-type: none"> <li>• hohe transmembrane Flüsse</li> <li>• nur das Permeat wird verdampft</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zwischenaufheizung notwendig</li> <li>• direkter Kontakt zwischen Membran und flüssigem Feed</li> <li>• Triebkraftminderung durch Temperatur- und Konzentrationspolarisation</li> </ul>

Die Leistungsfähigkeit von Membranen kann durch die Größen Permeabilität und Selektivität bestimmt werden [Kreis, 2005]. Die Permeabilität wird von Koros et al. [1996] als den auf die transmembrane Triebkraft bezogenen Permeatfluss und die Stärke der aktiven Membranschicht definiert.

$$P_i = \frac{J_i \cdot \delta_{Memb}}{\Delta TK_i} \quad (2.4)$$

Da die Dicke der aktiven Membranschicht oftmals nicht genau bestimmt werden kann, wird die Produktivität einer Membran oft durch die Permeanz beschrieben, die sich direkt aus dem auf die Triebkraft bezogenen Permeatfluss ergibt [Kreis, 2005].

$$Q_i = \frac{J_i}{\Delta TK_i} \quad (2.5)$$

Im Gegensatz zur Permeabilität oder Permeanz einer Membran kennzeichnet ihre Selektivität die Fähigkeit, zwei unterschiedliche Komponenten einer Mischung voneinander zu trennen. Sie wird daher für ein gegebenes binäres Paar der Komponenten i und j als Quotient ihrer Permeabilitäten bzw. Permeanzen definiert [Wijmans, 2003].

$$\alpha_{i,j} = \frac{P_i}{P_j} = \frac{Q_i}{Q_j} \quad (2.6)$$

Definitionen und Beschreibungen weiterer membranspezifischer Parameter und Begriffe finden sich in Koros et. al [1996] und bei Rautenbach und Melin [2004].

### 2.2.2 MEMBRANMATERIALIEN UND MODULTYPEN

Die Einteilung von Membranen orientiert sich an den globalen Eigenschaften und führt zu einer Klassifizierung hinsichtlich der Herkunft (synthetisch oder biologisch), der Morphologie (porös oder nicht porös) und der Struktur (symmetrisch oder asymmetrisch). Je nach Anwendungsfall können Membranen einen hydrophilen oder organophilen Charakter besitzen, der maßgeblich die selektiven Trenneigenschaften der Membran bestimmt. Bei Polymermembranen können diese Eigenschaften über die funktionellen Gruppen der Monomere eingestellt werden, bei anorganischen Membranen durch die Auswahl der Kristallform [Holtmann, 2003]. Für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Membranverfahren Dampfpermeation und Pervaporation werden bislang vornehmlich feste Membranen eingesetzt. Diese lassen sich in die beiden Kategorien „dichte Polymermembranen“ und „mikroporöse anorganische Membranen“ einteilen.

Dichte Polymermembranen bestehen gewöhnlich aus einer aktiven Schicht, die die Trenneigenschaften der Membran bestimmt, sowie einer für die Stabilität der Membran verantwortlichen porösen Stützschiicht. Die aktive Schicht wird gegenüber der Stützschiicht zumeist sehr dünn ausgeführt (ca. 1 – 5µm), wodurch sehr hohe Permeatflüsse ermöglicht werden. Allerdings ist dabei zu beachten, dass mit einer abnehmenden Dicke der aktiven Schicht die Selektivität der Membran sinkt. Bei asymmetrischen Polymermembranen wird zudem zwischen integral-asymmetrischen Phaseninversionsmembranen, bei denen die aktive Schicht und die Stützschiicht aus demselben Polymer bestehen, und zusammengesetzt-asymmetrischen Kompositmembranen, die aus unterschiedlichen Polymerwerkstoffen bestehen, unterschieden. Letztere haben den Vorteil, dass die aktive Schicht und die poröse Stützschiicht getrennt voneinander optimiert werden können [Kreis, 2005]. Während bei hydrophilen Membranen bevorzugt kleine polare Moleküle wie Wasser oder Methanol permeieren, sind organophile Membranen eher für unpolare organische Moleküle durchlässig. Die große Auswahl an Polymeren erlaubt dabei ein für den Anwendungsfall angepasstes spezifisches Design der Membran [Zhang und Drioli, 1995; Roberts et al., 2000]. Bei den zur Entwässerung von organischen Lösungsmitteln bevorzugt eingesetzten Kompositmembranen mit einer feinporösen Stützschiicht aus Polyacrylnitril (PAN) und einer aktiven Schicht aus Polyvinylalkohol (PVA) [Hömmerich, 1998] muss zudem die vom Vernetzungsgrad und der Feedkonzentration abhängige Quellung der Membran berücksichtigt werden. Diese entsteht durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Polymer und dem in der Membran gelösten Wasser [Meyer-Blumenroth, 1989]. Eine Modifikation der aktiven Schicht durch den Einbau funktioneller Gruppen oder eine Variation des Vernetzungsgrades bietet die Möglichkeit, die Leistungsfähigkeit der Membran zu optimieren [Alghezawi et al. 2005; Villaluenga et al. 2005]. Die bekanntesten Methoden zu Modifizierung der Polymerstruktur sind Crosslinking, Grafting, Blending und Co-Polymerisation [Smitha et al. 2004].

Mikroporöse anorganische Membranen haben ebenfalls einen extrem asymmetrischen Aufbau. Aktuelle Membranmaterialien bestehen aus bis zu 5 Schichten mit einer extrem dünnen aktiven Schicht, die unter anderem aus kristallinen Zeolithen oder amorphem Silica bestehen kann. Auch wenn sich diese Membranen durch eine sehr gute Temperaturbeständigkeit sowie hohe Selektivitäten und Membranflüsse auszeichnen, stehen ihrem industriellen Einsatz bislang die durch die aufwendige Herstellung bedingten hohen spezifischen Kosten entgegen [Kreis, 2005]. Insbesondere die Vermeidung von Fehlstellen innerhalb der Membranmatrix, sogenannten „Pin-holes“, stellt ein wesentliches Problem dar. Ein umfassender Überblick über den Entwicklungsstand von Zeolithmembranen findet sich bei Caro et al. [2000].

Neben der Auswahl des richtigen Membranmaterials kommt auch der apparatetechnischen Umsetzung des Verfahrens eine große Bedeutung zu. Die Membranmodule gewährleisten sowohl eine getrennte Führung von Feed- und Permeatstrom als auch eine zuverlässige Fixierung der Membran. Alle Modulformen müssen für einen funktionalen und wirtschaftlichen Einsatz den folgenden Anforderungen genügen [Rautenbach, 1997]:

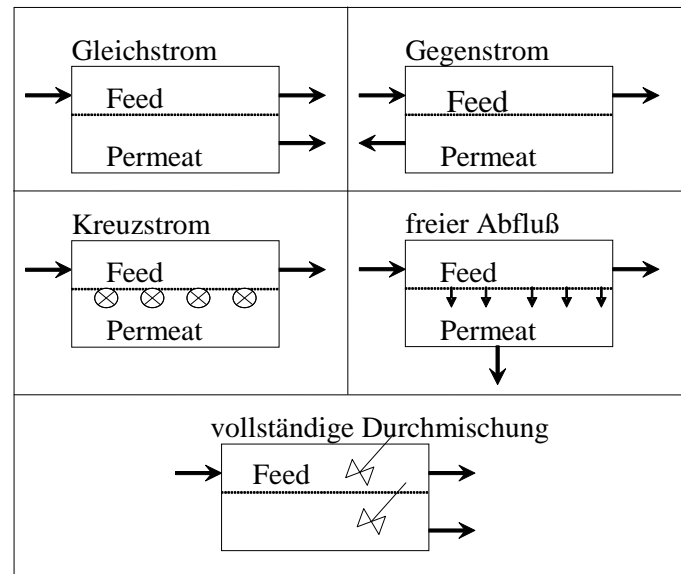
- optimale Membranüberströmung (keine Totzonen oder Kurzschlussströme)
- mechanische, chemische, biologische und thermische Stabilität
- hohe Packungsdichte (Membranfläche pro Modulvolumen)
- kostengünstige Fertigung
- gute Reinigungs- und Wartungsmöglichkeit
- einfacher Membranwechsel
- geringe triebkraftmindernde Effekte (Druckverlust, Temperatur- und Konzentrationspolarisation)

Aufgrund des breiten Anwendungsspektrums von Membranverfahren wurden unterschiedliche Modultypen entwickelt, deren Bauklassen sich auf die Konfiguration des Membranmaterials als Flach- oder Schlauchmembranen zurückführen lassen. Flachmembranen werden in Platten-, Wickel-, oder Kissenmodulen angeordnet, während Schlauchmembranen in Abhängigkeit ihres Durchmessers in Rohr-, Kapillar- und Hohlfasermodule eingeteilt werden. Bei der Pervaporation und Dampfpermeation werden trotz neuer Modulkonzepte bevorzugt Flachmembranen eingesetzt, da diese seit vielen Jahren kommerziell verfügbar sind und ihre Technologie daher als ausgereift angesehen wird. Die spezifischen Eigenschaften der wichtigsten Modulformen werden von Holtmann [2003] ausführlich beschrieben und in einer Tabelle zusammengefasst (Tab. 2.3).

**Tab. 2.3** Vergleich verschiedener Modulformen [Holtmann, 2003]

	Plattenmodul	Wickelmodul	Rohrmodul	Hohlfaserm modul
Packungsdichte	gering < 400 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	mittelmäßig < 1.000 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	gering < 100 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	sehr hoch < 10.000 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
Herstellungskosten	50 – 200 US\$/m <sup>2</sup>	10 – 50 US\$/m <sup>2</sup>	50 – 200 US\$/m <sup>2</sup>	2 – 10 US\$/m <sup>2</sup>
Kurzschlussströme/ Totzonen	gering	gering	nicht vorhanden im Innenraum, im Außenraum möglich	nicht vorhanden im Innenraum, im Außenraum möglich
Druckverluste	hoch aufgrund zahlreicher Umlenkungen	vertretbar, aber langer permeatseit. Strömungsweg	gering	hoch in den Fasern
Wartung/Reinigung	möglich aber umständlich	schlecht	einfach im Außenraum, schwer im Innenraum	einfach im Außenraum, schwer im Innenraum
Dichtung	kein Verkleben aber viele Dichtungen	Membranen müssen verschweißbar oder verklebbar sein	Stirnseiten müssen verklebt werden	Stirnseiten müssen verklebt werden
mechanische Stabilität	Stützfließ erforderlich	Stützfließ erforderlich	selbsttragend	selbsttragend, Durchhängen der Fasern verhindern

Je nach Bauweise der Membranmodule ergeben sich unterschiedliche Möglichkeiten der Strömungsführung (Abb. 2.7). Gleichstrom, Gegenstrom und Kreuzstrom sind mit den klassischen Strömungsführungen, wie sie in Wärmetauschern vorliegen, identisch. Bei einem freien Permeatfluss wird das Permeat orthogonal zur Membran abgezogen, und demzufolge treten parallel zur Membran keine Vermischung und kein Druckgradient auf. Im Gegensatz dazu wird bei vollständiger Durchmischung sowohl im Permeat- als auch im Feedraum der gleiche Zustand hinsichtlich Konzentration, Druck, und Temperatur angenommen [Rautenbach, 1997].



**Abb. 2.7** Strömungsführung in Membranmodulen [Rautenbach, 1997]

### 2.2.3 TRANSPORTMECHANISMEN UND MODELLIERUNGSANSÄTZE

Beim Stofftransport durch eine dichte Polymermembran finden sowohl Sorptions- als auch Diffusionsvorgänge statt. Die Trenneigenschaften der Membran werden dabei durch die physikalisch-chemischen Wechselwirkungen von Membran und Solvent bestimmt, so dass die relativen Flüchtigkeiten der einzelnen Komponenten im Gegensatz zu anderen Trennprozessen keine Rolle spielen. Eine umfassende Zusammenstellung der bestehenden Modelle zur Beschreibung der Sorptions- und Diffusionsvorgänge in Membranen findet sich bei Lipnizki und Trägärdh [2001]. Im Rahmen dieser Arbeit werden nur die für die Dampfpermeation und Pervaporation mit Polymermembranen gültigen Modellvorstellungen behandelt.

Die Sorption in Polymeren kann unter der Annahme, dass sich Polymere wie eine kontinuierliche fluide Phase verhalten, analog zu Dampf-Flüssig Gleichgewichten behandelt werden. Die Sorption wird dabei durch den Gradienten des chemischen Potentials zwischen den beiden Phasen bewirkt und kann durch die Änderung der freien Gibb'schen Energie des Systems beschrieben werden. Das Bestreben, diesen Gradienten auszugleichen, führt zu einem Sorptionsgleichgewicht, bei dem die chemischen Potentiale in beiden Phasen gleich sind. Das Sorptionsverhalten wird dabei vornehmlich durch die Mikrostruktur der Membran und den Abstand der Betriebstemperatur zur Glasübergangstemperatur des Polymers bestimmt.

Bei einem idealen Verhalten wird ein linearer Zusammenhang zwischen der Aktivität der Komponente in der fluiden Phase und ihrer Konzentration in der Membran angenommen [Mulder, 1996].



$$c_i^{Memb} = H_i^{Memb}(T) \cdot a_i \quad (2.7)$$

Diese Annahme ist bei der Dampfpermeation und insbesondere bei der Pervaporation jedoch nicht zutreffend, da sorptionsbedingte Effekte wie die Quellung der Membran zu einer starken Abweichung vom idealen Verhalten führen können [Holtmann, 2003].

Bei glasartigen Polymeren wird daher häufig von einer Sorptionsisotherme nach der Dual-Sorptions-Theorie ausgegangen [Vieth et al. 1976], die zusätzlich zum idealen Ansatz eine Oberflächenadsorption in feinsten Mikroporen nach dem Langmuir-Modell berücksichtigt. Für den Fall der Dampfpermeation kann die Konzentration der in der Membran gebundenen Moleküle durch die folgende Gleichung beschrieben werden.

$$c_i^{Memb} = S_i(T) \cdot p_i + c^{Mikro} \cdot \frac{b_i \cdot p_i}{1 + b_i \cdot p_i} \quad (2.8)$$

Die drei membranspezifischen Parameter  $S_i$ ,  $c^{Mikro}$  und  $b_i$  können dabei über Sorptionsmessungen der reinen Komponenten experimentell bestimmt werden. Auf diese Weise ist es zwar möglich, die Sorption reiner Komponenten in der Membran zu beschreiben [Okuno et al., 1995; Hayashi et al., 1999], bei stark nicht-idealen Polymer-Solvent-Systemen kommt es jedoch zu teilweise erheblichen Abweichungen [Kamaruddin und Koros, 2000]. Für die Sorption von Wasser in glasartigen hydrophilen Polymeren wurde daher ein erweitertes Modell, bei dem die Adsorption in den Mikroporen mit dem BET-Modell beschrieben wird, entwickelt und validiert [Jonquière und Fane, 1998].

In gummiartigen Polymeren besteht eine verstärkte Wechselwirkung zwischen Solvent und dem Polymer, die zu einer starken Quellung der Membran führt. Die experimentellen Arbeiten von Meckl [1994] zeigen die starke Konzentrationsabhängigkeit des Sorptionsverhaltens von Wasser und Alkoholen an PVA-Membranen, die mit Hilfe der Flory-Huggins-Theorie [Mulder, 1991] beschrieben werden kann. In multikomponenten Systemen können die Wechselwirkungen der Moleküle durch modifizierte UNIQUAC-Ansätze beschrieben werden [Prausnitz und Abrams, 1975]. Der für Systeme mit Wasserstoffbrückenbindungen entwickelte UNIQUAC-HB-Ansatz wurde erfolgreich für die Sorption wässriger Alkoholgemische in PVA- und PEBA-Membranen eingesetzt [Heintz und Stephan, 1994a, 1994b; Staudt-Bickel, 1995].

Weitere Berechnungsmethoden für das Sorptionsgleichgewicht in Polymermembranen beinhalten modifizierte Gruppenbeitragsmethoden, das auf mechanistischen Vorstellungen beruhende ENSIC-Modell (ENgaged Species Induced Clustering) [Favre et al., 1996], sowie die PC-SAFT-Zustandsgleichung (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory) [Tumakaka und Sadowski, 2004].

Bei der Diffusion in Polymermembranen spielt neben der Größe und Form des permeierenden Moleküls auch die Struktur und der Vernetzungsgrad des Polymers eine entscheidende Rolle [van Krevelen, 1990]. Modellierungsansätze zur Beschreibung der Diffusionsvorgänge in Polymermembranen lassen sich in drei verschiedene Gruppen einteilen.

Molekulare Modelle, die den Transport einzelner Moleküle über einen energetisch angeregten Platzwechsel beschreiben, werden aufgrund ihrer Komplexität vornehmlich in der Grundlagenforschung eingesetzt. Zudem sind diese Modelle eher für den Stofftransport von kleinen Molekülen in glasartigen Polymeren geeignet [Hofman et al., 1996; Pönitsch et al., 1997] und stoßen bei quellenden Membranen schnell an ihre Grenzen.

Strukturmodelle basieren auf einem direkten Zusammenhang zwischen der Polymerstruktur und den daraus resultierenden Transporteigenschaften. Fujita [1961] entwickelte ein Modell, das für die Diffusion in gummiartigen Polymeren eine statistische Umverteilung der Freiräume annimmt. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Beweglichkeit der Polymerketten zu, und der Anteil des freien Volumens steigt daher an. Doong et al. [1995] konnten mit diesem Modell experimentelle Daten bei unterschiedlichen Temperaturen und Konzentrationen der permeierenden Komponente erfolgreich wiedergeben. Der wesentliche Nachteil von Strukturmodellen besteht in der aufwändigen Bestimmung der Modellparameter, die deren Anwendung trotz einer Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Systeme einschränkt [Holtmann, 2003].

Aufgrund der oben genannten Einschränkungen und ihrer flexiblen Einsatzmöglichkeiten haben sich zur Beschreibung der Diffusionsvorgänge in Polymermembranen vor allem phänomenologische und empirische Ansätze durchgesetzt, die die Abweichung von der Fick'schen Diffusion berücksichtigen. Für die unabhängige Diffusion einzelner Komponenten schlug Long [1965] folgende zweiparametrische Gleichung zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten vor.

$$D_i^{Memb} = D_i^o(T) \cdot \exp(B_i \cdot c_i^{Memb}) \quad (2.9)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung kann dabei durch eine Van't Hoff-Arrhenius-Gleichung beschrieben werden.

$$D_i^o(T) = D_i^o(T_0) \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{R} \cdot \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]\right) \quad (2.10)$$

Bei multikomponenten Systemen wird der Diffusionsvorgang jedoch nicht nur durch die Wechselwirkungen der permeierenden Moleküle mit der Membran bestimmt, sondern auch durch deren gegenseitige Beeinflussung. Brun et al. [1985] erweitern das Modell daher für die

Diffusion zweier Komponenten um die gegenseitigen Wechselwirkungen der beiden permeierenden Moleküle und erhalten so einen Ansatz mit sechs Modellparametern.

$$\begin{aligned} D_i^{Memb} &= D_i^o(T) \cdot \exp(B_{i,i} \cdot c_i^{Memb} + B_{i,j} \cdot c_j^{Memb}) \\ D_j^{Memb} &= D_j^o(T) \cdot \exp(B_{j,i} \cdot c_i^{Memb} + B_{j,j} \cdot c_j^{Memb}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

Während der Transport durch die aktive Trennschicht dichter Polymermembranen rein diffusiv erfolgt, treten bei anorganischen mikroporösen Membranen Molsiebeeekte, Oberflächendiffusion und Kapillarkondensation auf. Zusätzlich muss der Effekt von Mesoporen und Mikroräumen auf die Membranleistung berücksichtigt werden [Hömmerich, 1998; Noack et al., 2001; Sommer, 2003].

Neue Studien versuchen, auf der Basis molekularer dynamischer Simulationen, eine Vorhersage von Diffusionskoeffizienten zu ermöglichen [Fritz und Hofmann, 1997,1998; Schepers, 2001; Heuchel und Hofmann, 2002]. Takaba et al. [2000] zeigen anhand einer Dual-Ensemble-Monte-Carlo-Simulation eine repräsentative Molekülverteilung des binären Stoffsystems Ethanol/Wasser in einer anorganischen Membranmatrix und leisten damit einen Beitrag zur Beschreibung des Diffusionsvorgangs. Trotz der bislang eingeschränkten Anwendungsmöglichkeiten zur Beschreibung technischer Membranprozesse bietet die molekulare dynamische Simulation die Möglichkeit zur qualitativen Vorhersage von Transporteigenschaften und eignet sich somit für die Entwicklung neuer Membranmaterialien [Ohlrogge und Ebert, 2006].

Da der Stofftransport durch eine dichte Membran auf einer Kombination der beiden beschriebenen Transportmechanismen basiert, wurde von Binning und James [1958] und Lonsdale et al. [1965] das so genannte Lösungs-Diffusions-Modell entwickelt, welches den Stofftransport in die folgenden drei Teilschritte aufteilt.

1. Sorption auf der feedseitigen Membranoberfläche
2. Diffusion durch die Membran
3. Desorption auf der permeatseitigen Membranoberfläche

Die Polymermembran wird dabei als eine reale Flüssigkeit betrachtet, und mit weiteren grundlegenden Modellannahmen [Rautenbach, 1997] ergibt sich so der folgende Zusammenhang zur Beschreibung des transmembranen Flusses [Meares, 1976].

$$\text{Fluss} = \text{Konzentration} \times \text{Beweglichkeit} \times \text{Triebkraft}$$

Wird der Gradient des chemischen Potentials als treibende Kraft für den Stofftransport angenommen und die Beweglichkeit über den thermodynamischen Diffusionskoeffizienten

beschrieben, ergibt sich die sogenannte erweiterte Diffusionsgleichung, die als Ausgangsbasis zahlreicher halbempirischer Stofftransportmodelle dient [Rautenbach, 1997].

$$J_i = -c_{i,Memb} \cdot \frac{D_{i,Memb}^T}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \mu_{i,Memb}}{\partial z} \quad (2.12)$$

Kreis [2005] gibt einen umfangreichen Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten zur Integration dieser Gleichung über die Membrandicke unter Berücksichtigung geeigneter Randbedingungen. Diese aus der Literatur bekannten Lösungsansätze sind zusammen mit ihren spezifischen Eigenschaften sowie der Anzahl der benötigten Modellparameter in Tab. 2.4 aufgeführt.

**Tab. 2.4** Halbempirische Ansätze auf Basis des Lösungs-Diffusions-Modells

Ansatz	Spezifische Eigenschaften	Modellparameter
Simpel Permeabilität [Kreis, 2005]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Keine Konzentrationsabhängigkeit der Permeabilitäten</li> <li>• Keine gegenseitige Beeinflussung der permeierenden Komponenten</li> <li>• Universell anwendbar</li> <li>• Experimentelle Bestimmung der Modellparameter</li> </ul>	2n
Meyer-Blumenroth [1989]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Entwickelt für die Dampfpermeation mit PVA/PAN Kompositmembranen</li> <li>• Berücksichtigung von Kopplungseffekten der Diffusionsflüsse durch die Membran</li> <li>• Berücksichtigung des Stofftransportwiderstandes in der porösen Unterschicht</li> <li>• Gültig nur für binäre Gemische</li> </ul>	4n
Franke [1990]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Erweiterung des Modells von Meyer-Blumenroth für ternäre Gemische</li> <li>• Anwendbar für die Pervaporation</li> </ul>	5n
Hömmerich [1998]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Entwickelt für Zeolitemembranen</li> <li>• Sorptionsansatz für die komponentenspezifische Beladung</li> <li>• Erweitertes Modell [Meier, 2000] mit modifizierter Langmuir-Isotherme, auch für ternäre Gemische geeignet</li> </ul>	4n

### 2.2.4 TRIEBKRAFTMINDERNDE EFFEKTE

Auch wenn mit den vorgestellten Modellierungsansätzen eine gute Wiedergabe der transmembranen Flüsse, die aus Experimenten zur Bestimmung der Modellparameter stammen, oftmals möglich ist, führt eine direkte Übertragung der Simulationsergebnisse auf technische Anwendungen zumeist zu einer erheblichen Überschätzung der Membranleistung. Dies ist vor allem auf die folgenden triebkraftmindernden Effekte zurückzuführen, die im technischen Betrieb eines Membranverfahrens auftreten können [Kreis, 2005].

1. Transportwiderstand der porösen Stützschiicht
2. Axialer Temperaturabfall auf der Feedseite
3. Konzentrationspolarisation
4. Temperaturpolarisation
5. Feed- und permeatseitige Druckverluste

Asymmetrische Membranen besitzen zur Gewährleistung einer mechanischen Stabilität eine poröse Stützschiicht, die einen zusätzlichen Stofftransportwiderstand darstellen kann. Für die Größe und damit Relevanz dieses Widerstandes ist nicht allein die Porengröße der Stützschiicht und der dadurch bestimmte Transportmechanismus, sondern auch die Lage der Stützschiicht (feed- oder permeatseitig) sowie das betrachtete Membranverfahren (Dampfpermeation oder Pervaporation) verantwortlich.

Liegt die poröse Stützschiicht auf der Permeatseite, so findet in deren Poren eine Gasströmung statt, die zu einem Druckverlust und damit zu Triebkrafteinbußen führen kann [Holtmann, 2003]. Welcher Transportmechanismus dabei dominiert, kann anhand der Knudsen-Zahl

$$Kn = \frac{\Lambda}{d_{pore}} \quad (2.13)$$

mit

$$\Lambda = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma_{i,i}^2 \cdot p_{pore}} \quad (2.14)$$

ermittelt werden [Bird et al., 1960]. Zwischen den beiden in Tab. 2.5 aufgeführten Transportmechanismen befindet sich ein Übergangsbereich, in dem sich beide Mechanismen überlagern [Kast et al., 2000].

**Tab. 2.5** Einteilung der Transportmechanismen in der porösen Stützschrift anhand der Knudsen-Zahl

Knudsen-Zahl	Vorherrschende Wechselwirkung	Transportmechanismus	Anmerkung
$Kn < 0,01$	Gas-Gas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Normaldiffusion</li> <li>• Druckdiffusion</li> <li>• Viskoser Fluss</li> </ul>	Mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle ist kleiner als der Porendurchmesser
$Kn > 1$	Gas-Wand (Polymer)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Knudsendiffusion</li> </ul>	Knudsendiffusion ist unabhängig von der Anwesenheit anderer Komponenten

Für den Fall, dass die Stützschrift auf der Feedseite liegt, kann der Stofftransport in den Poren hingegen durch die Porendiffusion beschrieben werden, die sich aus einem diffusiven und einem konvektiven Anteil zusammensetzt und für den Fall der Pervaporation nach folgender Gleichung berechnen lässt.

$$\dot{n}_{i,Pore} = -D_{i,Pore} \cdot \frac{\partial c_{i,Pore}}{\partial z} + x_{i,Pore} \cdot \sum_{i=1}^n \dot{n}_{i,Pore} \quad (2.15)$$

Bei der Pervaporation findet ein Phasenwechsel der permeierenden Komponente statt, so dass dem Feed die dazu benötigte Verdampfungsenthalpie entzogen wird und dieser sich daher entlang der Membran abkühlt. Je nach vorliegendem Verhältnis von Feed- und Permeatstrom kann dieser Effekt zu einem erheblichen Verlust an Membranleistung führen, da der transmembrane Fluss bei einer Abkühlung von 20K ungefähr halbiert wird [Rautenbach und Melin, 2004]. Nach Aussage von Kreis [2005] sollten Pervaporationsprozesse daher so ausgelegt werden, dass eine Abkühlung des Feeds auf maximal 5K begrenzt wird. Kann diese nicht durch ein ausreichend hohes Feed-Permeat-Verhältnis gewährleistet werden, muss auf eine Zwischenaufheizung des Feeds durch eine Reihenschaltung von Membranmodulen und Wärmetauschen [Sulzer, 2000a] oder ein sogenanntes isothermes Modulkonzept [Sulzer, 2000b] zurückgegriffen werden, was jedoch mit einem erheblichen Kostenaufwand verbunden ist.

Polarisationseffekte finden vornehmlich auf der Feedseite statt und ergeben sich durch die Ausbildung einer laminaren Grenzschicht an der Membranoberfläche. In dieser Grenzschicht findet ein diffusiver Stofftransport statt, der zu einer Konzentrationserhöhung der zurückgehaltenen Komponente an der Membranoberfläche führt und die Treibkraft für die permeierende Komponente dementsprechend herabsetzt. Auf diese Weise sinkt sowohl der transmembrane Fluss als auch die Selektivität der Membran [Rautenbach, 1997]. Mit dieser Konzentrationspolarisation ist zudem eine Temperaturpolarisation verbunden, die sich durch

den für die Verdampfung notwendigen Wärmestrom und den dadurch bedingten Temperaturgradienten ergibt. Diese Temperaturdifferenz zwischen Feed und Membranoberfläche ist aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit des Permeatflusses ebenfalls mit einer Verschlechterung der Membranleistung verbunden. Der negative Einfluss von Polarisierungseffekten kann durch eine hinreichende Überströmung der Membranoberfläche und damit einer Verbesserung des Wärme- und Stoffübergangs an der Membran verringert werden.

Während der durch Reibungsverluste bedingte Druckabfall auf der Feedseite zumeist vernachlässigbar ist, kann der Druckverlust auf der Permeatseite zu einer weiteren Verminderung der Triebkraft führen. Dies ist vor allem bei Schlauchmembranen geringen Durchmessers der Fall, bei denen das Permeat innerhalb der Fasern geführt wird [Holtmann, 2003].

### **2.3 HYBRIDE VERFAHREN**

Der zunehmende Kostendruck in der chemischen Industrie hat in den letzten Jahren zu einer Abkehr von der klassischen Prozessoptimierung, durch die oftmals nur eine inkrementelle Verbesserung eines bestehenden Verfahrens erzielt werden kann, hin zu einer verstärkten Integration unterschiedlicher Verfahrensschritte geführt [Stankiewicz und Moulijn, 2000]. Diese Bemühungen, die unter dem Begriff Prozessintensivierung zusammengefasst werden, sollen zur Entwicklung effizienter und ressourcenschonender Prozessen und Produkte mit neuen, intelligenten Eigenschaften beitragen [Geipel-Kern, 2006].

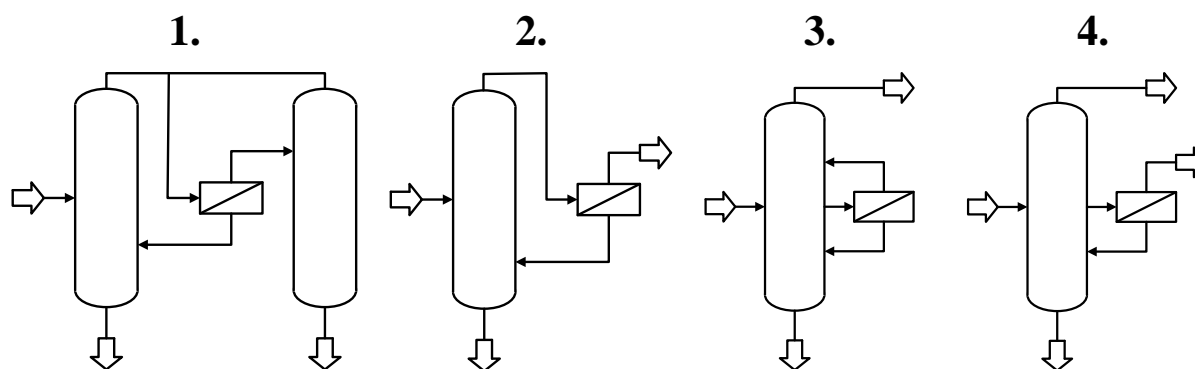
Eine Intensivierung chemischer Produktionsprozesse kann nicht nur durch die bereits beschriebene Integration von Reaktion und Trennung in einem Apparat erzielt werden, sondern auch durch eine intelligente Verschaltung verschiedener Trennverfahren unter Ausnutzung der spezifischen Vorteile der einzelnen Grundoperationen [Górak et al., 2007]. Kreis und Górak [2005] definieren diese sogenannten hybriden Trennverfahren als „eine Verschaltung von mindestens zwei verschiedenen Grundoperationen, die in einem Verfahrensschritt, apparativ getrennt, anhand unterschiedlicher physikalischer Phänomene gemeinsam zur Lösung der Trennaufgabe beitragen“ und führen eine Prozessanalyse am Beispiel der Kopplung von Rektifikation und Membrantrennung durch. Hybride Trennverfahren sind insbesondere dann eine interessante Verfahrensalternative, wenn eine einzelne Grundoperation gar nicht oder nur mit sehr großem Aufwand zum Ziel führt [Franke et al., 2004].

Die Vielzahl unterschiedlicher Grundoperationen lässt eine Vielzahl von unterschiedlichen Kombinationen zu. Franke et al. [2004] untersuchen verschiedene Verschaltungen von Rektifikation und Kristallisation als Alternative zu einem Dissoziationsextraktionsprozess zur

Isomerentrennung. Durch eine geschickte Verschaltung und eine anschließende Prozessoptimierung wurde gegenüber dem optimierten Extraktionsprozess eine Reduktion des Energiebedarfs um ca. 25% vorhergesagt. Die von Kreis [2005] untersuchte Kombination von Rektifikation und den Membranverfahren Pervaporation oder Dampfpermeation ist auch für diese Arbeit von großer Relevanz und wird daher nachstehend detaillierter erläutert.

### 2.3.1 KOPPLUNG VON REKTIFIKATION UND MEMBRANVERFAHREN

Auch wenn die Rektifikation das am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Trennung flüchtiger Substanzen ist, stößt diese Grundoperation bei der Trennung engsiedender oder azeotroper Gemische an ihre Grenzen. Zwar existieren auch hier Prozessvarianten, wie zum Beispiel die Druckwechselrektifikation oder die Schlepplmittelrektifikation, diese sind jedoch immer mit einem großen apparativen Aufwand und einem hohen Energiebedarf verbunden. Zudem können Hilfsstoffe, wie sie z.B. bei der Schlepplmittelrektifikation eingesetzt werden, nicht in allen Prozessen toleriert werden. Die Kombination der Rektifikation mit dem Membranverfahren Pervaporation oder Dampfpermeation bietet eine interessante Alternative, die insbesondere bei der Entwässerung von Lösungsmitteln zunehmend angewendet wird [Kreis und Górak, 2005]. Es bestehen jedoch auch andere Möglichkeiten, Rektifikationsprozesse durch die Anwendung der beiden Membranverfahren entscheidend zu verbessern. Die verschiedenen Varianten zur Verschaltung von Kolonne und Membran sind in Abb. 2.8 dargestellt.



**Abb. 2.8** Prinzipielle Verschaltungsvarianten der Rektifikation und Membrantrennung zu einem Hybridprozess [Hömmerich, 1998]

Bei den ersten beiden Verfahrensvarianten dient die Membran zur Auftrennung eines azeotropen Gemisches, das mit dem Kopfprodukt der Kolonnen anfällt. Die Auswahl der optimalen Konfiguration wird dabei vor allem durch die Zusammensetzung des Azeotropes bestimmt. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit ist es bei Azeotropen in einem mittleren Konzentrationsbereich oftmals sinnvoll, die Absolutierung in einer zweiten, der Membran nachgeschalteten Kolonne durchzuführen, während Azeotrope, die bereits einen hohen Anteil der gewünschten Komponente enthalten, direkt über die Membran absolutiert werden können. Diese Verfahrensvariante wird insbesondere bei der Entwässerung organischer Lösungsmittel,



die mit Wasser ein Azeotrop bilden, eingesetzt. Die dritte Variante kann bei der Trennung engsiedender Gemische eingesetzt werden, um die Trennleistung der Kolonne durch die Membran zu verbessern und den Energiebedarf dadurch zu reduzieren. Die letzte Variante dient der Auftrennung ternärer Gemische, wobei durch die selektive Entfernung einer Komponente aus einem Seitenstrom eine weitere Kolonne eingespart werden kann [Kreis und Górak, 2006].

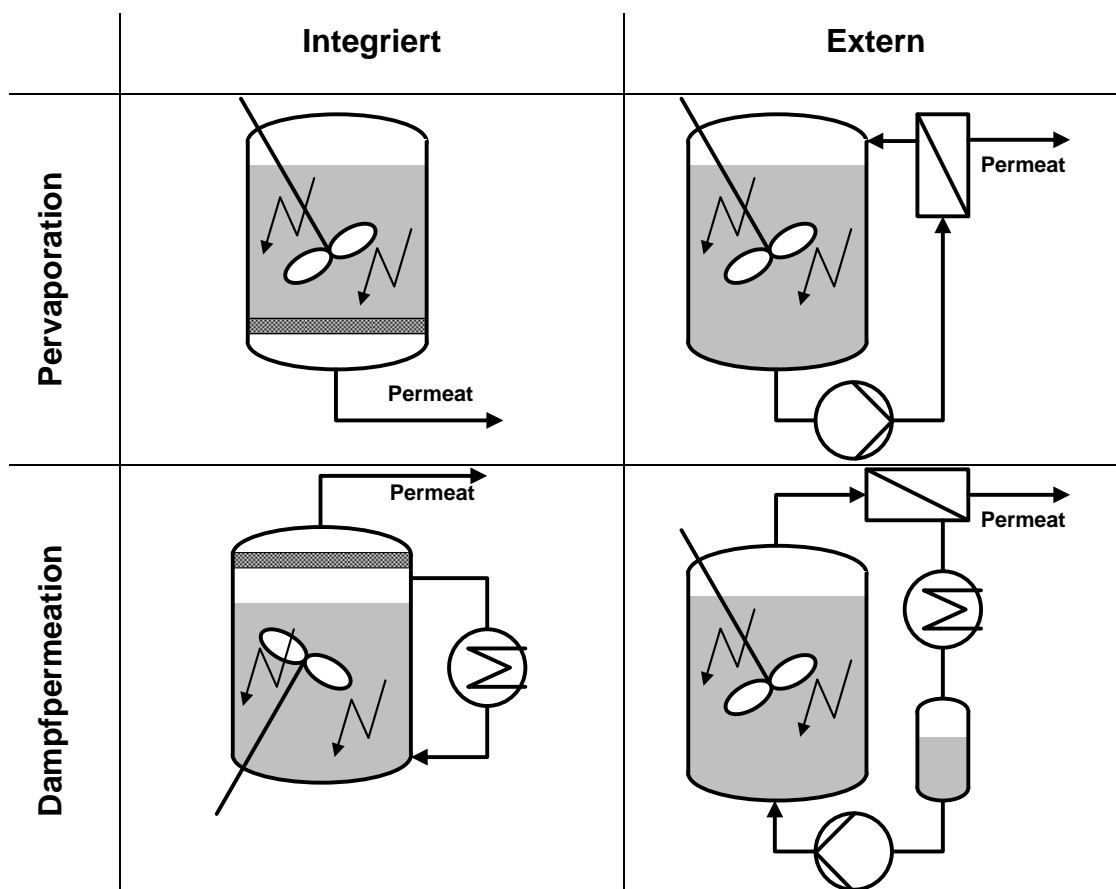
Die Entwässerung von Ethanol mit einem Hybridverfahren, in dem der Kopfproduktstrom aus der Rektifikationskolonne über ein Membranverfahren absolutiert wird, wird von diversen Autoren untersucht. Lipnizki et al. [1999] geben einen Überblick über den Einsatz der Pervaporation in diesen Prozessen. Je nach Zusammensetzung des Feeds sowie der gewünschten Produktreinheit kommen dabei ein oder zwei Kolonnen sowie eine unterschiedliche Anzahl an Pervaporationsmodulen zur Anwendung. Die neuere Arbeit von Perez et al. [2004] nutzt keramische Membranen zur Absolutierung von Ethanol mittels Pervaporation. Im Rahmen der Studie von Pettersen und Lien [1995], werden experimentelle Arbeiten anderer Autoren [Will und Lichtenthaler, 1992a und 1992b] zur Dampfpermeation genutzt, um den Einfluss der Membranselektivität und des Feeddruckes auf das Gesamtverfahren theoretisch zu untersuchen. Die Beschreibung der Dampfpermeation erfolgt allerdings rein empirisch als Black-Box Modell, das nur für binäre Mischungen gilt und jegliche triebkraftmindernde Effekte vernachlässigt.

Kuppinger et al. [2000] beschreiben ein Hybridverfahren, das eine vollständige Auftrennung des Stoffsystems Methanol, Isopropanol und Wasser in einer Kolonne mit einem Pervaporationsmodul im Seitenstrom ermöglicht. Die Minderkomponente Wasser wird dem Seitenstrom dabei durch eine selektive hydrophile Membran entzogen. Auf diese Weise kann eine erhebliche Einsparung von Investitions- und Betriebskosten erzielt werden, da beim herkömmlichen Verfahren zur Auftrennung des binären Minimumazeotropes zwischen Wasser und Isopropanol ein Schlepptmittel (Toluol) eingesetzt wird und der Prozess daher aus drei Rektifikationskolonnen und einem Dekanter besteht.

### **2.3.2 HYBRIDVERFAHREN MIT REAKTIONSSTUFE**

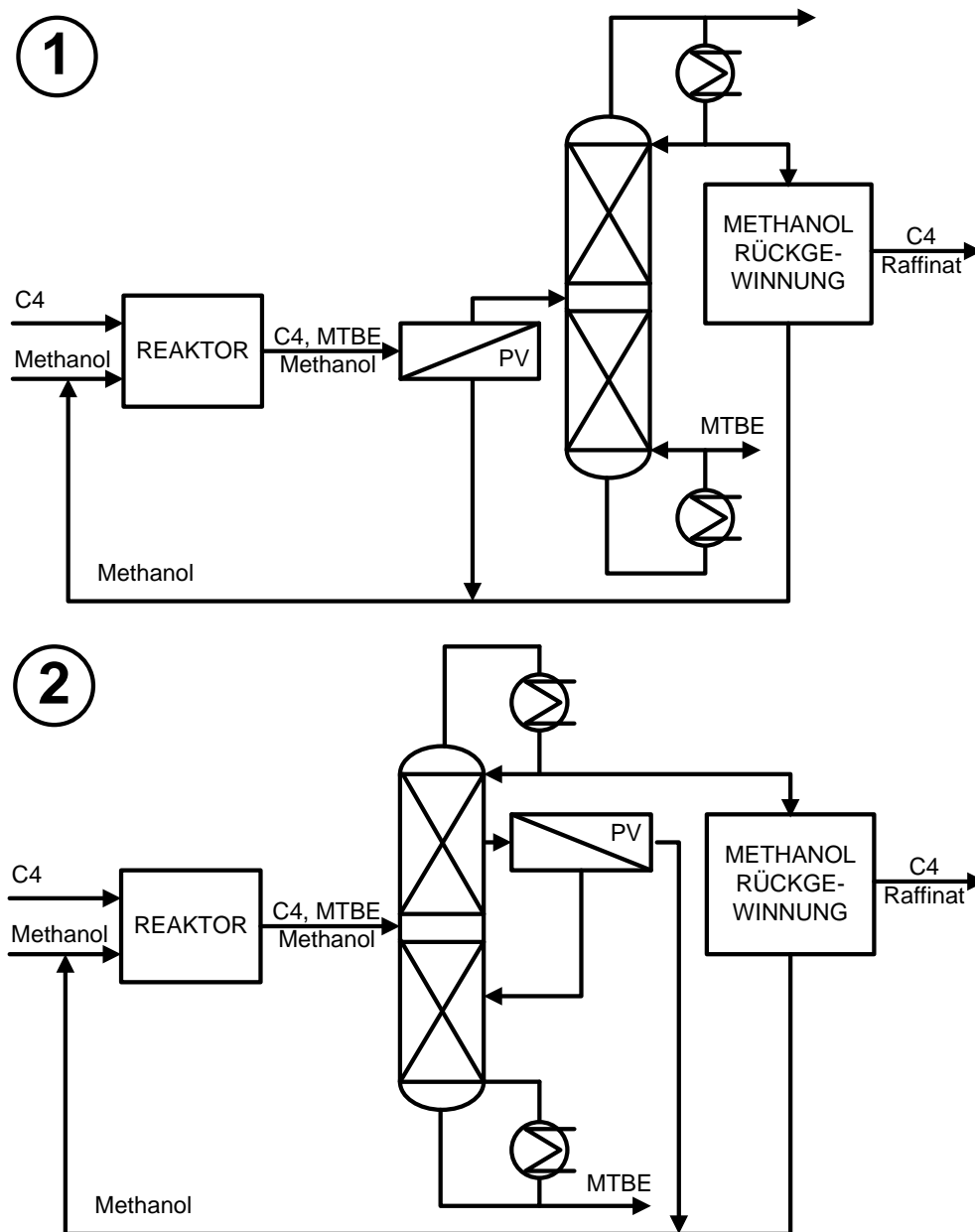
Eine weitere Möglichkeit zur Intensivierung herkömmlicher Produktionsprozesse besteht in der Kopplung einer Reaktionsstufe mit einem Membranverfahren zur selektiven Abtrennung eines Reaktionsproduktes. Holtmann [2003] gibt einen umfassenden Überblick über den Einsatz sogenannter Membranreaktoren in der Estersynthese und präsentiert die unterschiedlichen Möglichkeiten zur Verschaltung eines Rührkessels mit den Membranverfahren Dampfpermeation und Pervaporation, wobei zwischen integrierter und externer Verschaltung unterschieden wird (Abb. 2.9). Auf diese Weise kann auch bei

diskontinuierlich betriebenen Prozessen das Reaktionsgleichgewicht überwunden und ein nahezu vollständiger Umsatz erzielt werden.



**Abb. 2.9** Konfigurationen von PV- und VP-Membranreaktoren [Holtmann, 2003]

Auch bei kontinuierlichen Prozessen besteht die Möglichkeit, die Ausbeute durch Einsatz von Membranverfahren erheblich zu steigern und dabei den apparativen Aufwand zu verringern. Bei der MTBE-Herstellung kann die Pervaporation an verschiedenen Stellen des Prozesses eingesetzt werden. Der von Chen et al. [1988] patentierte TRIM™-Prozess beinhaltet zwei Verfahrensalternativen (Abb. 2.10), in denen die Pervaporation jeweils zur selektiven Abtrennung von Methanol dient. Im ersten Fall wird die Pervaporationseinheit der Rektifikationskolonne vorgeschaltet, um den Methanolgehalt im Kolonnenfeed auf ca. 5 bis 2 Gew.-% zu reduzieren und das methanolreiche Permeat zum Reaktor zurückzuführen. Bei der zweiten Alternative dient die Pervaporation der Unterstützung der Rektifikation durch eine Ausschleusung des Methanols aus einem Seitenstrom. Der Methanolgehalt im Kopfprodukt wird dadurch deutlich reduziert, und im Vergleich mit einem konventionellen Prozess können dadurch bis zu 20% an Investitionskosten eingespart werden.

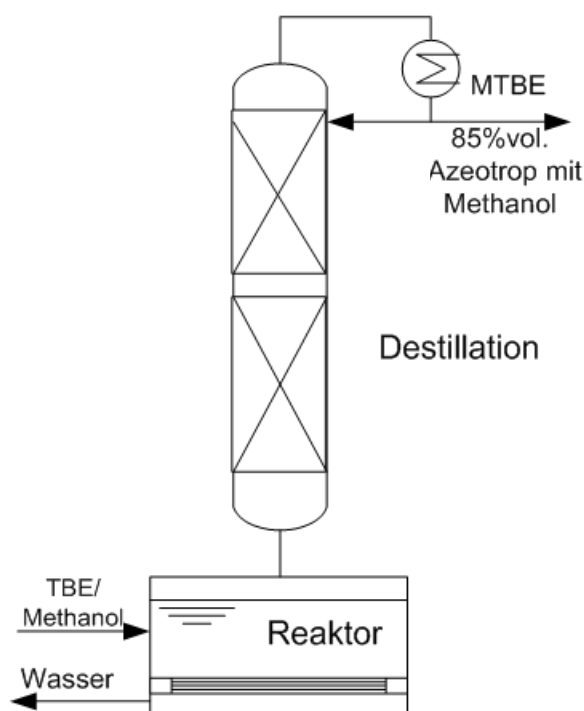


**Abb. 2.10** Verfahrensalternativen des TRIM™-Prozesses zur MTBE-Herstellung [Lipnizki et al., 1999]

Eine weitere Option zum Einsatz von Membranverfahren in der MTBE-Produktion wurde von Kanji und Makoto [1994] vorgestellt, bei der das im Kopfprodukt der Destillationskolonne enthaltene Methanol über eine sehr selektive Membran abgetrennt und in den Reaktor zurückgeführt wird. Hömmerich und Rautenbach [1998] greifen die beiden im Rahmen des TRIM™-Prozesses vorgestellten Verfahrensalternativen auf und führen eine intensive Analyse und Optimierung der Kombination von Destillationskolonne und Pervaporation durch. Luo et al. [1997] schlagen den Einsatz der Pervaporation bei der ETBE-Herstellung vor und präsentieren ein Fließbild, bei dem das Permeat zum Reaktor zurückgeführt wird. Die Untersuchungen beschränken sich jedoch ebenfalls auf den Aufbereitungsteil des Verfahrens.

### 2.3.3 KOPPLUNG VON REAKTIVREKTIFIKATION UND MEMBRANVERFAHREN

Auch wenn die unter 2.3.2 vorgestellten Verfahren noch keine Kopplung von Reaktion und Trennung in der Rektifikationskolonne beinhalten, handelt es sich doch bereits um hoch integrierte Verfahren mit starken Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Grundoperationen. Durch den Einsatz einer Reaktivrektifikationskolonne werden die Wechselwirkungen noch verstärkt, da auch fluiddynamische Aspekte bei der Prozessauslegung berücksichtigt werden müssen. Die Anzahl von wissenschaftlichen Arbeiten zu diesem Thema ist bislang begrenzt, so dass die wesentlichen Arbeiten nachfolgend dargestellt werden können.



**Abb. 2.11** Hybrid Prozess mit Reaktivrektifikation zur MTBE-Herstellung [Lipnizki et al., 1999]

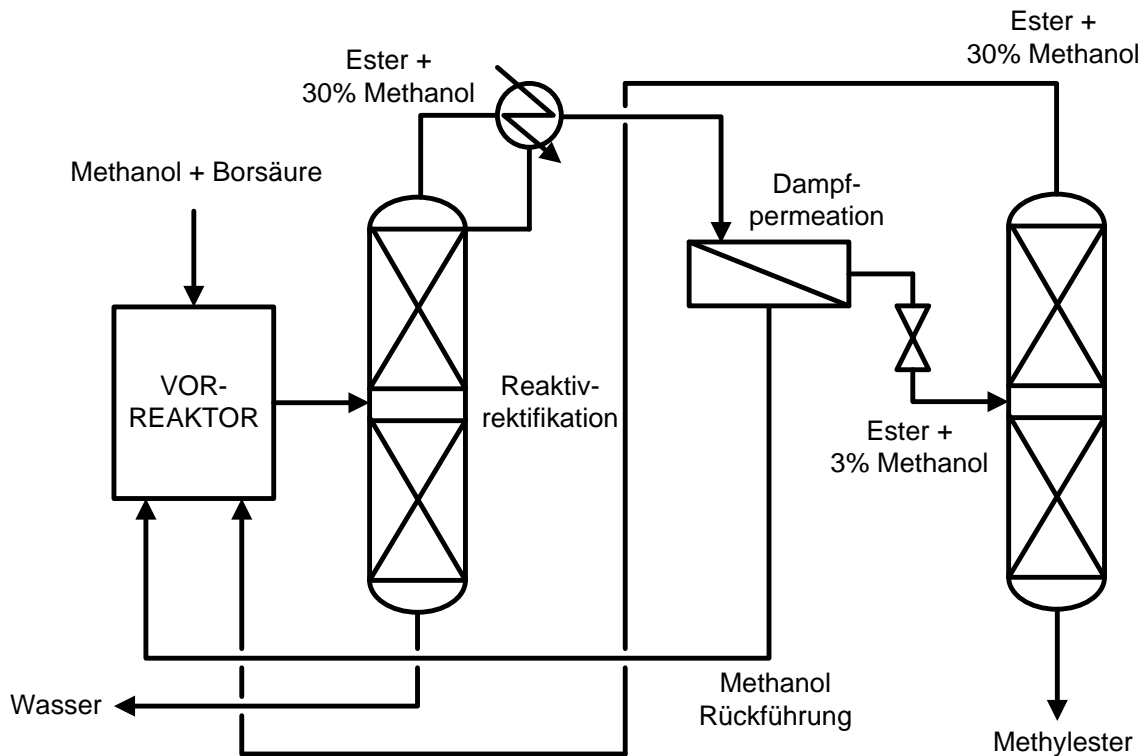
Matouq et al. [1994] kombinieren einen integrierten Membranreaktor, bei dem Wasser über eine Pervaporation mit einer PVA-Membran ausgeschleust wird, mit einer aufgesetzten Rektifikationskolonne, um MTBE herzustellen. Auch wenn der Einsatz der Pervaporation in diesem Prozess einen wirtschaftlichen Vorteil bringt, kann am Kopf der Kolonne lediglich ein azeotropes Gemisch von MTBE und Methanol gewonnen werden (Abb. 2.11).

Yang und Goto [1997] nutzen zur ETBE-Herstellung ebenfalls einen Membranreaktor mit aufgesetzter Destillationskolonne, integrieren die Pervaporationseinheit jedoch nicht in den Reaktor, sondern wählen eine externe Anordnung, um das bei der Reaktion gebildete Wasser aus dem Prozess auszuschleusen. Durch den Einsatz der Membran kann der Umsatz deutlich

gesteigert werden, die Produktkonzentration am Kopf der Kolonne ist jedoch weiterhin durch das ETBE-Ethanol-Azeotrop limitiert.

Einen weiteren Schritt zur Prozessintensivierung gehen Maus und Brüscke [2002] bei einem Verfahren zu Herstellung von Trimethylborat. Sie kombinieren eine Reaktivrektifikationskolonne mit einem Vorreaktor, einer Dampfpermeationseinheit und einer weiteren Destillationskolonne zur Aufreinigung des Reaktionsproduktes. Bei dem in Abb. 2.12 dargestellten Verfahren reagieren Methanol und Borsäure im Vorreaktor bis zum chemischen Gleichgewicht, und die Borsäure wird anschließend in der Reaktivrektifikationskolonne

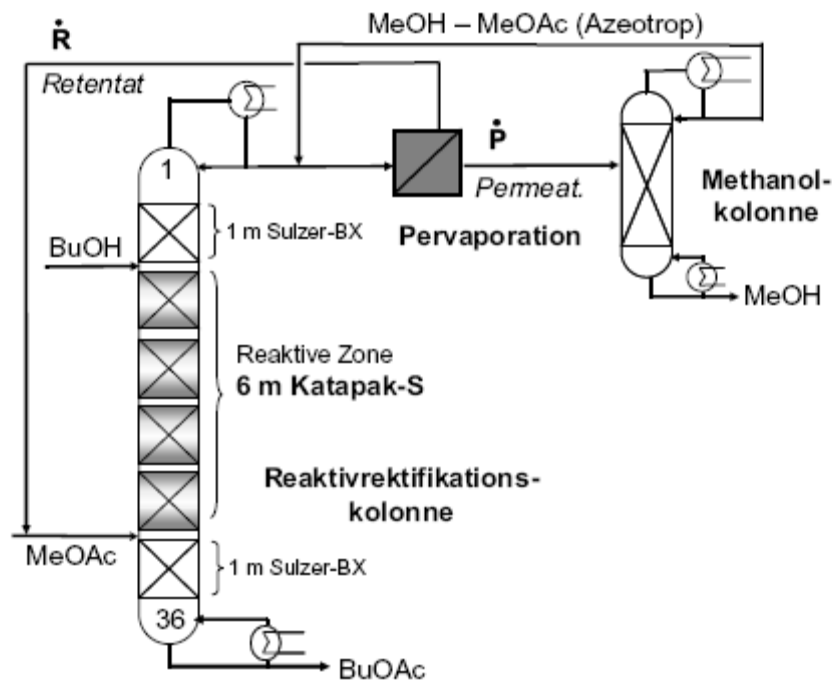
vollständig umgesetzt. Da das Produkt aus Ether und Methanol sehr leicht hydrolysiert, ist ein Auswaschen des Methanols nicht möglich, so dass der Methanolgehalt über eine Dampfpermeation von ca. 30% auf 3 – 5% reduziert wird. Das durch die Membran permeierende Methanol wird in den Reaktor zurückgeführt und das Retentat in einer zweiten Kolonne aufgereinigt.



**Abb. 2.12** Hybridprozess mit Reaktivrektifikation und Dampfpermeation zur Herstellung von Trimethylborat [Maus und Brüscke, 2002]

Steinigeweg und Gmehling [2004] beschäftigen sich ebenfalls mit der Kopplung einer Reaktivrektifikationskolonne mit einer Pervaporationseinheit, ein Verfahren, das der Umesterung von Methylacetat (MeOAc) mit Butanol (BuOH) zu den Zielprodukten Butylacetat (BuOAc) und Methanol (MeOH) dienen soll. Im Rahmen dieser Arbeit werden Experimente zur Bestimmung der Reaktionskinetik sowie zur Charakterisierung dreier verschiedener Membrantypen der Fa. Sulzer Chemtech durchgeführt. Die experimentellen Ergebnisse der Membrancharakterisierung werden über rein empirische Korrelationen für den Permeatfluss und die Permeatzusammensetzung abgebildet. Außerdem wurden in einer Reaktivrektifikationskolonne im Labormaßstab zwei unterschiedliche katalytische Packungen getestet und experimentelle Ergebnisse mit Simulationsstudien verglichen, die mit dem kommerziell verfügbaren Gleichgewichtsmodell Aspen Plus RADFRAC unter Verwendung der experimentell ermittelten Reaktionskinetik durchgeführt wurden. Basierend auf der erfolgreichen Modellvalidierung der beiden Einzelapparate werden Simulationen eines kombinierten Prozesses durchgeführt, der neben der Reaktionskolonne und der

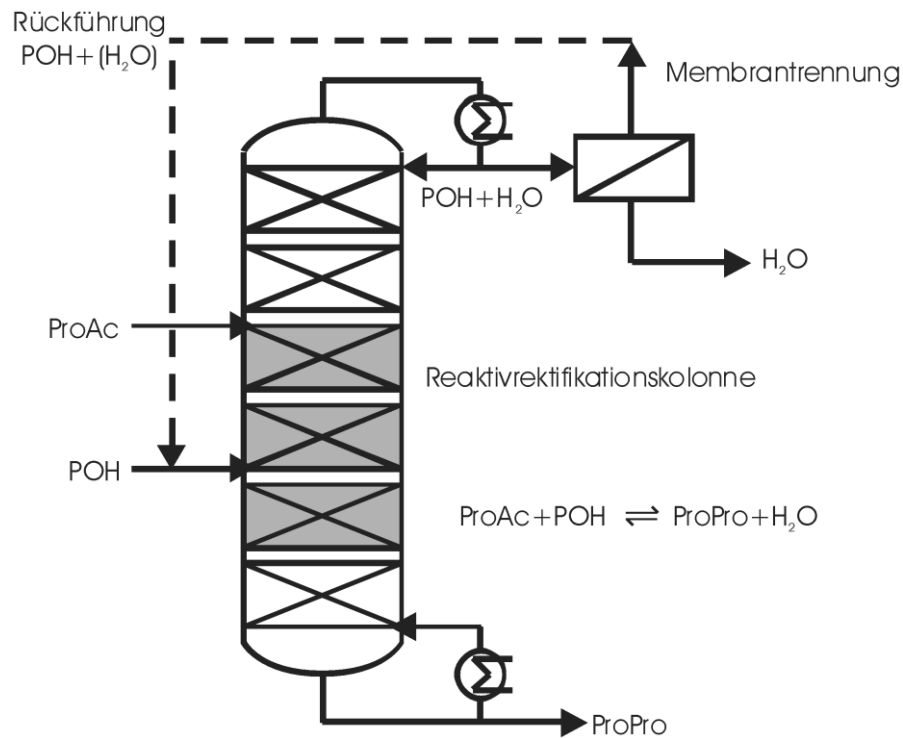
Pervaporationseinheit eine weitere Rektifikationskolonne zur Rückgewinnung reinen Methanols enthält (Abb. 2.13).



**Abb. 2.13** Hybridprozess mit Reaktivrektifikation und Pervaporation zur Umesterung von Methylacetat mit Butanol [Steinigeweg und Gmehling, 2004]

Aufgrund des rein empirischen Charakters des Membranmodells und der unzureichenden Berücksichtigung der Fluidodynamik in der Reaktivrektifikationskolonne können die Ergebnisse der Simulationsstudien jedoch nicht auf den industriellen Maßstab übertragen werden.

Die aktuellsten Arbeiten auf dem Gebiet membranunterstützter Reaktivrektifikationsverfahren beschäftigen sich mit der Veresterung von 1-Propanol und Propionsäure zu n-Propylpropionat und Wasser [Buchaly et al., 2007] (Abb. 2.14). Im Vordergrund der wissenschaftlichen Untersuchungen steht dabei vor allem die experimentelle Bestimmung der für die Verwendung detaillierter Modelle benötigten Modellparameter. Durch die Anwendung eines Dampfpermeationsschrittes zur Entwässerung des Kopfproduktstromes der Reaktivrektifikationskolonne ergeben sich jedoch deutliche Unterschiede in der Beschreibung des Membranschrittes. Zudem entfällt aufgrund der hohen Selektivität des hydrophilen Membranmaterials die zusätzliche Aufreinigung des Permeatstromes, wodurch sich die Komplexität des Gesamtprozesses deutlich reduziert.

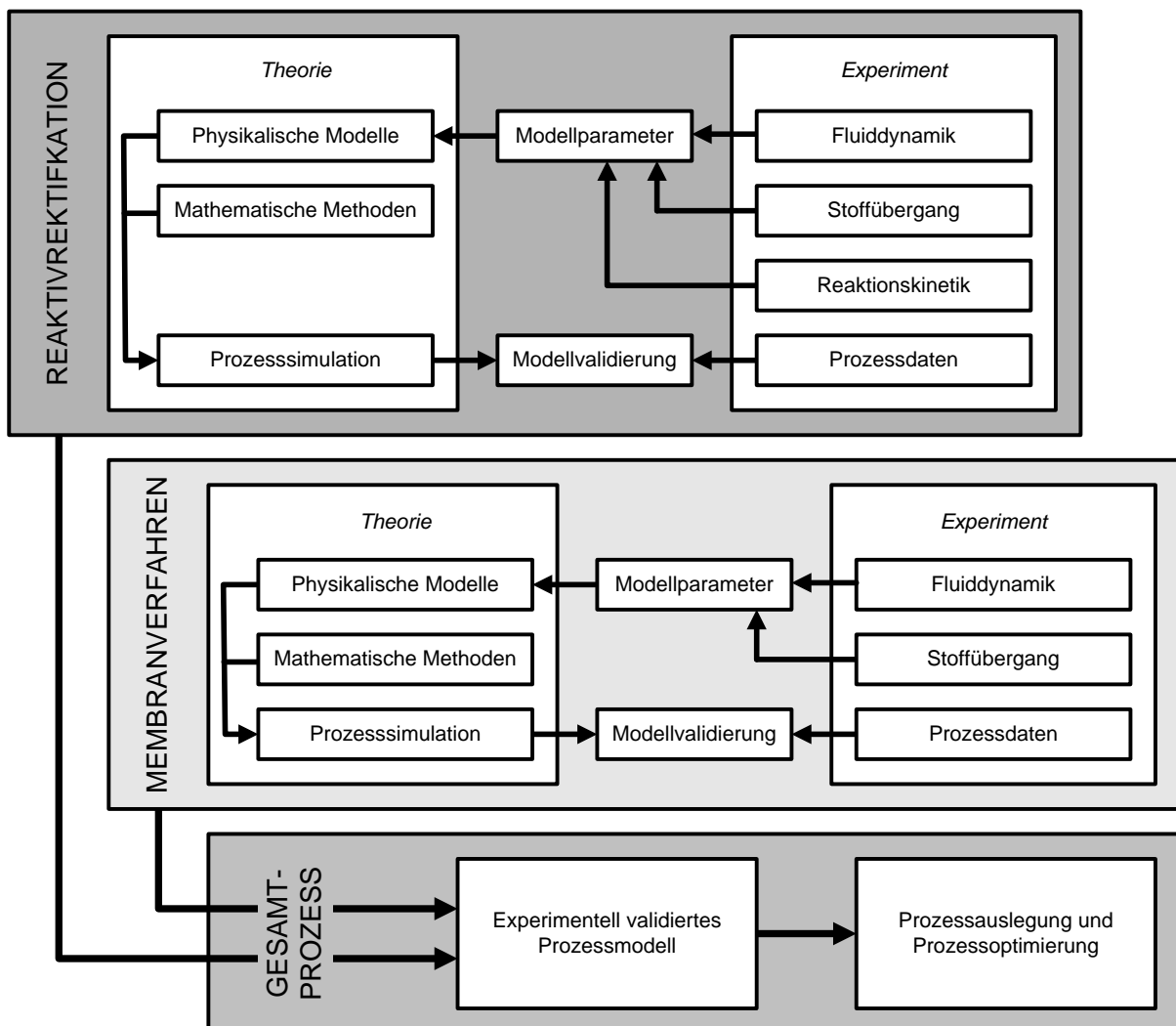


**Abb. 2.14** Hybridprozess mit Reaktivrektifikation und Dampfpermeation zur Herstellung von n-Propylpropionat [Buchaly et al., 2007]

Im Hinblick auf das Potenzial von Hybridprozessen, die eine Reaktivrektifikation mit einer Membrantrennung kombinieren, besteht der Bedarf an einer Vorgehensweise zur simulationsgestützten Analyse, Auslegung und Optimierung solcher Prozesse, wozu die vorliegende Arbeit einen Beitrag leisten soll. Besonderes Augenmerk soll dabei auf die Scale-up-Fähigkeit der verwendeten Modellierungsansätze sowie der Bestimmung der notwendigen Modellparameter gelegt werden.

### 3 ZIELSETZUNG UND VORGEHENSWEISE

Auch wenn die Kopplung der Reaktivrektifikation mit den Membranverfahren Dampfpermeation oder Pervaporation ein erhebliches Potenzial zur Intensivierung chemischer Produktionsprozesse aufweist, beschäftigen sich die bisherigen Arbeiten zu diesem Thema bislang nur mit Teilaspekten oder basieren auf Modellierungsansätzen, die keine Übertragung auf den industriellen Maßstab ermöglichen. Diesem Missstand soll im Rahmen dieser Arbeit begegnet werden, indem ein solches Hybridverfahren anhand eines konkreten Prozessbeispiels analysiert wird und ein Konzept zur Auslegung und Optimierung entwickelt wird, das auf einer Verknüpfung moderner Simulationstools und experimenteller Arbeiten zur Bestimmung der notwendigen Modellparameter beruht. Besonderes Augenmerk soll dabei auf die Scale-up-Fähigkeit der verwendeten Modellierungsansätze sowie eine Validierung der Simulationsergebnisse anhand von experimentellen Ergebnissen für die im Verfahren verwendeten Einzelapparate gelegt werden.



**Abb. 3.1** Auslegungs- und Optimierungskonzept für ein Hybridverfahren mit Reaktivrektifikation und Membrantrennung



Basierend auf dem von Hoffmann [2004] vorgestellten Scale-up-Konzept für Reaktivrektifikationsprozesse mit katalytischen Packungen, welches durch die Verknüpfung von theoretischen Ansätzen und experimentellen Arbeiten entwickelt wurde, wird das in Abbildung 3.1 dargestellte Auslegungskonzept für hybride Prozesse verfolgt, das für die Anwendung auf hybride Prozesse, die aus einer Kopplung der Reaktivrektifikation mit einem Membranverfahren bestehen, erweitert wurde. Durch die Verknüpfung zweier unterschiedlicher Verfahren wird der Aufwand für die experimentellen Arbeiten zur Bestimmung der Modellparameter und der Prozessdaten zur Validierung der Modelle für die Einzelapparate erheblich vergrößert, so dass im Rahmen dieser Arbeit auf experimentelle Daten aus der Literatur zurück gegriffen werden soll, soweit diese zur Verfügung stehen.

Das erste Ziel der vorliegenden Arbeit ist somit die Auswahl eines geeigneten Verfahrens, für das möglichst umfangreiche Literaturdaten zur Verfügung stehen, die zur Ermittlung der Modellparameter und der Modellvalidierung genutzt werden können. Dazu gehören neben den systemspezifischen Daten zur Thermodynamik und Reaktionskinetik auch Prozessdaten zur Reaktivrektifikation sowie experimentelle Daten, die eine Charakterisierung der verwendeten Membran ermöglichen. Zudem soll das untersuchte Verfahren eine gewisse industrielle Relevanz besitzen.

Das zweite Ziel besteht in der Modifikation eines bestehenden Modells für die Reaktivrektifikation, das eine Übertragung der Simulationsergebnisse in den industriellen Maßstab ermöglicht, und in der Bestimmung aller notwendigen Modellparameter. Um die Gültigkeit des gewählten Modellierungsansatzes und der Modellparameter zu überprüfen, sollen systemspezifische Prozessdaten für die Reaktivrektifikationskolonne herangezogen werden.

Analog zur Reaktivrektifikation besteht das dritte Ziel in der fundierten Beschreibung und Simulation des gewählten Membranverfahrens. Da eine rein physikalische Beschreibung des Stoffdurchgangs durch dichte Membranen bislang nicht möglich ist, soll ein geeigneter halbempirischer Ansatz aus einer am Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik bereits existierenden Modellbibliothek gewählt werden, der neben empirischen Korrelationen für die Permeabilität der einzelnen Komponenten physikalische Modelle zur Beschreibung der für das Scale-up wichtigen triebkraftmindernden Effekte enthält. Da sich die bisherigen am Lehrstuhl durchgeführten Arbeiten vornehmlich mit der Entwässerung von organischen Gemischen mittels Hohlfasermodule beschäftigt haben, muss auch dieses Modell an die speziellen Gegebenheiten des Prozesses angepasst werden.

Das vierte Ziel der Arbeit besteht in der Kopplung der validierten Modelle für die beiden Grundoperationen zu einem Simulationswerkzeug, das die Beschreibung des gesamten Prozesses erlaubt. Dieses Werkzeug soll dann zur Analyse des Beispielfahrens genutzt werden, wobei der Auswahl einer geeigneten Membran sowie der optimalen Verschaltung der Einzelapparate eine besondere Bedeutung zugemessen wird.

## 4 VERFAHRENSAUSWAHL

Bei der Auswahl eines Hybridverfahrens, das auf der Kopplung einer Reaktivrektifikation mit einem Membranverfahren beruht und das sich für die Prozessanalyse sowie die Entwicklung einer Auslegungs- und Optimierungsstrategie auf der Basis von Literaturdaten eignet, müssen die folgenden Aspekte berücksichtigt werden.

- Das Reaktionsgleichgewicht muss durch den Einsatz einer Reaktivrektifikationskolonne überwunden werden können.
- Am Kopf oder Sumpf der Reaktivrektifikationskolonne muss ein Gemisch mit einer azeotropen Zusammensetzung anfallen.
- Es müssen geeignete Membranmaterialien zur Trennung des azeotropen Gemisches verfügbar sein.
- Das gewählte Verfahren sollte eine gewisse industrielle Relevanz besitzen.

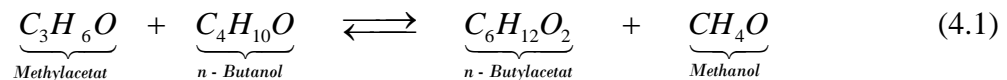
Bei der Suche nach einem geeigneten Stoff- und Reaktionssystem bieten sich insbesondere Veresterungs- und Umesterungsreaktionen an, da die verfahrenstechnische Herstellung der gewünschten Zielprodukte fast immer durch ein unvorteilhaftes Reaktionsgleichgewicht sowie das Auftreten von Azeotropen behindert wird. Bei Veresterungsreaktionen hat sich die Reaktivrektifikation bereits im industriellen Maßstab durchgesetzt, da sie gegenüber herkömmlichen Verfahren mit einer zum Teil drastischen Minimierung der Investitions- und Betriebskosten einhergeht [Agreda et al., 1990]. Da bei der Esterherstellung Wasser als Nebenprodukt anfällt, treten häufig Mischungslücken auf, und Azeotrope können über den Einsatz eines Dekanters überwunden werden [Klöker et al., 2003], so dass der Einsatz eines Membranverfahrens keinen wirtschaftlichen Vorteil bietet.

Bei Umesterungen von Estern und Alkoholen entsteht hingegen kein Wasser, und es handelt sich um ein rein organisches Stoffsystem. Dieses liegt üblicherweise über den gesamten Konzentrationsbereich einphasig vor, so dass der Einsatz eines Dekanters zur Überwindung azeotroper Zusammensetzungen nicht möglich ist. Sind allerdings kurzkettige Alkohole – insbesondere Methanol - an der Reaktion beteiligt, können diese jedoch durch ein Membranverfahren abgetrennt werden. Zudem bieten Umesterungsreaktionen den Vorteil, dass keine Säure an der Reaktion beteiligt ist, wodurch die Standzeit der Membran erheblich verlängert werden kann.

Aus den oben genannten Gründen und aufgrund der umfangreichen experimentellen Daten die im Rahmen der Arbeiten von Steinigeweg [2003] veröffentlicht wurden, wird die Umesterung von Methylacetat mit n-Butanol zu Butylacetat und Methanol als Beispiel für ein Hybridverfahren aus Reaktivrektifikation und Membranverfahren ausgewählt.

## 4.1 SYSTEMSPEZIFISCHE ASPEKTE

Die erfolgreiche Simulation eines chemischen Prozesses setzt die Kenntnis der Stoffdaten, des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen den Phasen sowie des Gleichgewichts und der Kinetik der ablaufenden Reaktionen voraus. Bei der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Umesterung von Methylacetat (MeAc) mit n-Butanol (BuOH) zu Butylacetat (BuAc) und Methanol (MeOH)



sind insgesamt vier organische Komponenten beteiligt. In Tabelle 4.1 sind die Summenformeln, CAS-Nummern und Siedetemperaturen bei Normaldruck für die einzelnen Komponenten aufgeführt.

**Tab. 4.1** Eigenschaften der einzelnen Komponenten

Akronym	Trivialname	Summenformel	CAS-Nr.	Siedetemperatur
MeAc	Methylacetat	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	79-20-9	56,9 °C
MeOH	Methanol	CH <sub>4</sub> O	67-56-1	64,6 °C
BuAc	Butylacetat	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	123-86-4	126,1 °C
BuOH	Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	71-36-3	117,6 °C

Eine Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen der Dampf- und der Flüssigphase kann anhand der folgenden Bedingungen erfolgen [Gmehling und Kolbe, 1992]

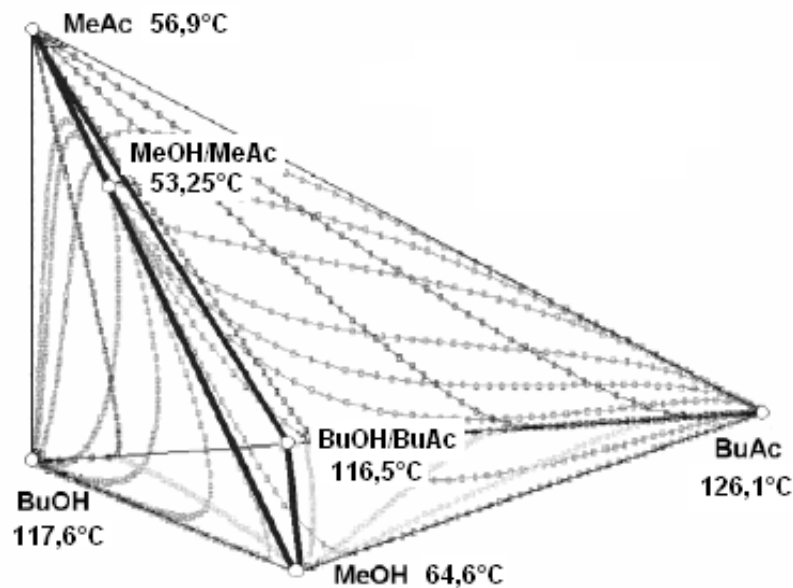
$$T_V = T_L, \quad p_V = p_L, \quad \mu_{i,V} = \mu_{i,L}, \quad (4.2)$$

wobei insbesondere die Nichtidealitäten in der Flüssigphase berücksichtigt werden müssen. Dies kann über den UNIQUAC-Ansatz geschehen, der es erlaubt, Aktivitätskoeffizienten für die flüssige Phase zu berechnen. Eine Liste der binären Wechselwirkungsparameter [Steinigeweg et al., 2004] und ein Vergleich berechneter und experimenteller Gleichgewichtsdaten für binäre Systeme finden sich im Anhang A. Da der Prozess bei niedrigen Drücken und Temperaturen durchgeführt wird und die im System enthaltenen Komponenten nicht zu einer Dimerisierung neigen, können Nichtidealitäten der Gasphase vernachlässigt werden.

**Tab. 4.2** Siedetemperatur und Zusammensetzung der binären Azeotrope

Azeotrop	berechnete Zusammensetzung	experimentelle Zusammensetzung [Gmehling et al., 1994]	Siedetemperatur
MeOH/MeAc	$x_{\text{MeOH}} = 0,3316$	$x_{\text{MeOH}} = 0,320 - 0,352$	53,25 °C
BuOH/BuAc	$x_{\text{BuOH}} = 0,7929$	$x_{\text{BuOH}} = 0,729 - 0,795$	116,5 °C

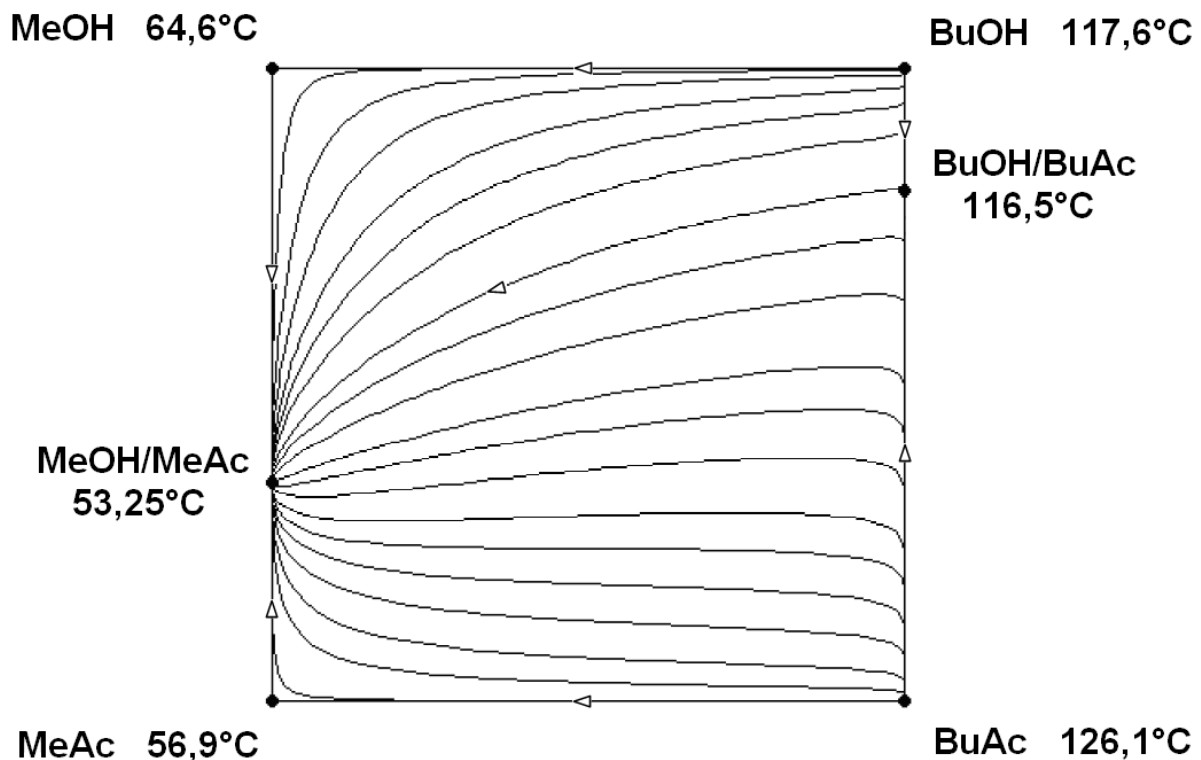
Bei den beiden binären Systemen MeOH/MeAc sowie BuOH/BuAc treten homogene Azeotrope auf, für die experimentelle und berechnete Zusammensetzungen sowie Siedetemperaturen bei Normaldruck in Tabelle 4.2 aufgeführt sind. Berücksichtigt man diese beiden Azeotrope als zusätzliche Pseudokomponenten des Systems, zeigt sich, dass das Azeotrop MeOH/MeAc die geringste (53,25 °C) und das Reaktionsprodukt BuAc die höchste (126,1 °C) Siedetemperatur besitzt. Die Berechnung der Rückstandslinien für das nichtreaktive System zeigt eine Aufteilung in zwei Destillationsregionen. Das MeOH/MeAc-Azeotrop bildet dabei in beiden Destillationsregionen einen stabilen Knoten, während das BuOH/BuAc-Azeotrop als Sattel fungiert.

**Abb. 4.1** Rückstandslinien des nichtreaktiven Systems bei Normaldruck [Jiménez et al. 2002]

Bei der Reaktivrektifikation muss jedoch berücksichtigt werden, dass Trennung und Reaktion sich überlagern. Unter Annahme des von Steinigeweg et al. [2004] angegebenen aktivitätsbasierten Reaktionsgleichgewichtes

$$K_{eq} = \frac{a_{\text{BuAc}} \cdot a_{\text{MeOH}}}{a_{\text{MeAc}} \cdot a_{\text{BuOH}}} = K^0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_R^0}{R \cdot T}\right) \quad (4.3)$$

ergeben sich die in Abbildung 4.2 dargestellten reaktiven Rückstandslinien. Der Gleichgewichtsumsatz bei einer Temperatur von 60°C, einem Druck von 1 bar und einem äquimolaren Einsatzverhältnis der Reaktanden wird von den Autoren als  $X = 0,4723$  angegeben. Daraus wird ersichtlich, dass die Umesterungsreaktion bei einer herkömmlichen Prozessführung lediglich zu geringen Produktkonzentrationen führt und daher eine aufwändige Aufbereitung des Reaktionsgemisches erfordert.



**Abb. 4.2** Rückstandslinien des reaktiven Systems bei Normaldruck  
[Steinigeweg und Gmehling, 2002]

Es zeigt sich, dass im betrachteten System zwar keinerlei reaktive Azeotrope auftreten, die binären Azeotrope aber auch nicht verschwinden, da diese jeweils zwischen einem Edukt und einem Produkt auftreten. Auf diese Weise wird die Darstellung der beiden Reaktionsprodukte BuAc und MeOH in einer einzelnen Kolonne verhindert, und es kann lediglich der Schwerstsieder BuAc am Sumpf der Reaktivdestillationskolonne in reiner Form gewonnen werden.

Zusätzlich zu den thermodynamischen Daten findet man bei Steinigeweg et al. [2004] auch Angaben zur Kinetik der Umesterungsreaktion. Um eine Aufteilung der Reaktivrektifikationskolonne in reaktive und nichtreaktive Abschnitte zu ermöglichen und eine nachträgliche Abtrennung eines homogenen Katalysators zu vermeiden, wird das saure Ionentauscherharz Amberlyst 15 als heterogener Katalysator gewählt. Die Kinetik der Reaktion wird in einem Rührkessel durch die Aufnahme des zeitlichen Reaktionsverlaufes experimentell bestimmt und über einen quasihomogenen Kinetikansatz der folgenden Form modelliert.

$$r = \frac{1}{m_{kat} \cdot v_i} \cdot \frac{\partial n_i}{\partial t} = k_1 \cdot a_{BuOH} \cdot a_{MeAc} - k_{-1} \cdot a_{MeOH} \cdot a_{BuAc} \quad (4.4)$$

mit 
$$k_i = k_i^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,i}}{R \cdot T}\right) \quad (4.5)$$

Veresterungs- und Umesterungsreaktionen laufen im Allgemeinen so langsam ab, dass eine Berücksichtigung der Porendiffusion im Katalysator vernachlässigt werden kann [Xu und Chuang, 1997]. Ein Einfluss des Stoffübergangs an den Katalysator wurde durch die Wahl einer ausreichend hohen Rührerdrehzahl vermieden. Aufgrund der erfolgreichen Wiedergabe der experimentellen Daten mit dem gewählten quasihomogenen Reaktionsansatz kann von dessen Gültigkeit im untersuchten Betriebsbereich ausgegangen werden. Die zur Beschreibung der Reaktion benötigten Modellparameter sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

**Tab. 4.3** Modellparameter zur Beschreibung der Umesterungsreaktion

Art	Gleichung	Index i	$k_i^0$ [mol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$E_{A,i}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
Hinreaktion	4.5	1	105,74	44,20
Rückreaktion	4.5	-1	84,22	42,81

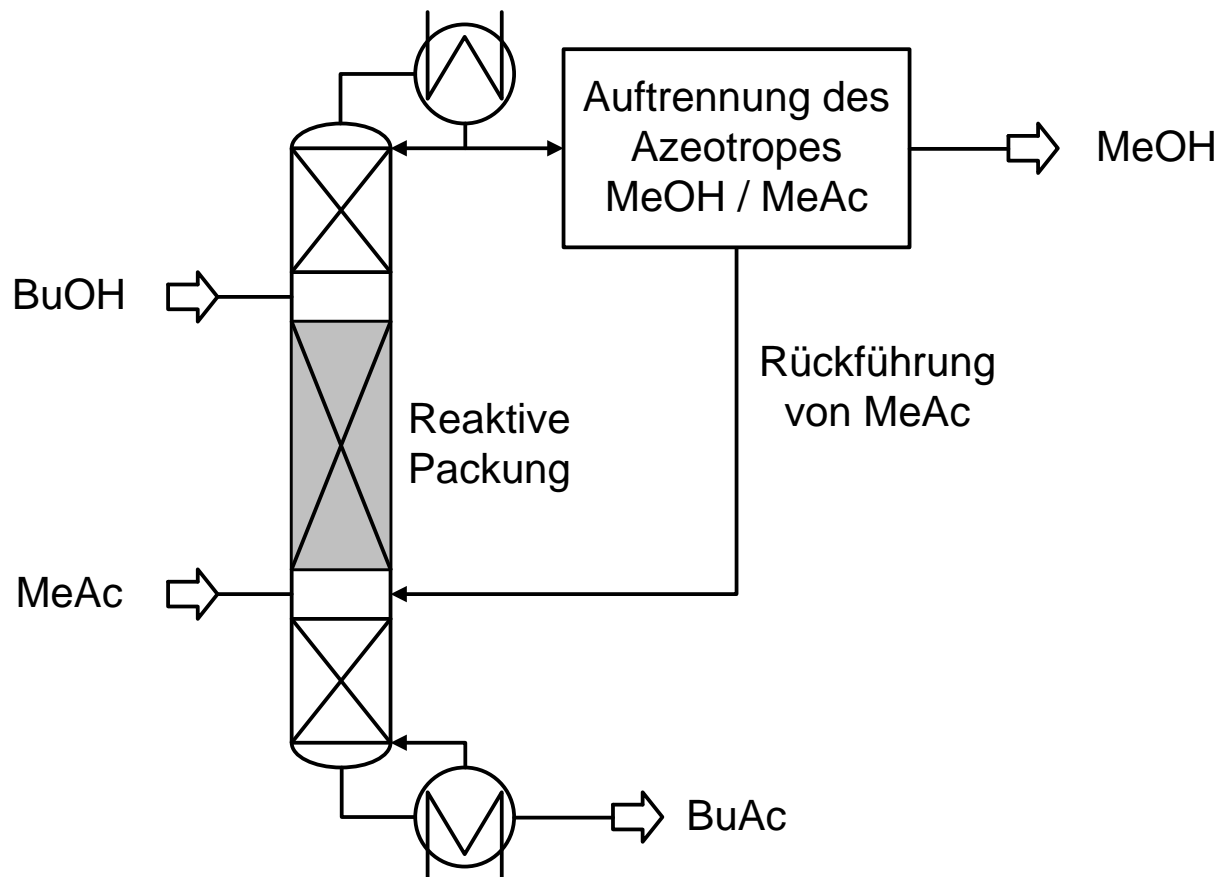
Die Verwendung von aktivitätsbasierten Kinetiken bietet deutlich bessere Möglichkeiten zur korrekten Wiedergabe von experimentellen Daten als der oftmals verwendete konzentrationsbasierte Ansatz [Pöpken et al., 1999]. Zur korrekten Anwendung muss allerdings darauf geachtet werden, dass ein konsistenter Ansatz zur Beschreibung der Nichtidealitäten in der Flüssigphase verwendet wird, da es sonst zu erheblichen Abweichungen bei der Beschreibung der Reaktion führen kann [Hoffmann, 2004].

Grundsätzlich kann es bei dem untersuchten Stoffsystem auch zur Bildung von Ethern aus den beiden an der Reaktion beteiligten Alkoholen kommen. Diese Nebenprodukte wurden allerdings in keinem der von Steinigeweg et al. [2004] durchgeführten Experimente, sowohl zur Bestimmung der Reaktionskinetik als auch bei Experimenten in einer Reaktiv-  
rektifikationskolonne, entdeckt. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass diese Nebenreaktionen bei dem verwendeten Katalysator erst bei höheren Temperaturen ablaufen. Im Rahmen dieser Arbeit werden Nebenreaktionen daher ebenfalls vernachlässigt.

## 4.2 VERFAHRENSKONZEPT

Aufgrund der Systemeigenschaften wird davon ausgegangen, dass sich die beiden Reaktionsprodukte in einer einzelnen Reaktivrektifikationskolonne nicht in reiner Form darstellen lassen. Die Systemeigenschaften zeigen außerdem, dass das binäre Azeotrop

MeOH/MeAc den absoluten Leichtsieder des betrachteten Stoffsystems darstellt, der sich nur durch ein technisch und energetisch aufwändiges Verfahren, wie z.B. einer Extraktivrektifikation, auftrennen lässt. Da das Azeotrop zum größeren Teil aus MeAc besteht und sich Methanol als kleines polares Molekül auch durch hydrophile Membranen abtrennen lässt, erscheint die Anwendung eines Membranverfahrens zur Auftrennung des MeOH/MeAc-Azeotropes vorteilhaft. Auf der Basis dieser Überlegungen wurde das in Abbildung 4.3 dargestellte Verfahrenskonzept entwickelt, welches nachfolgend näher erläutert wird.



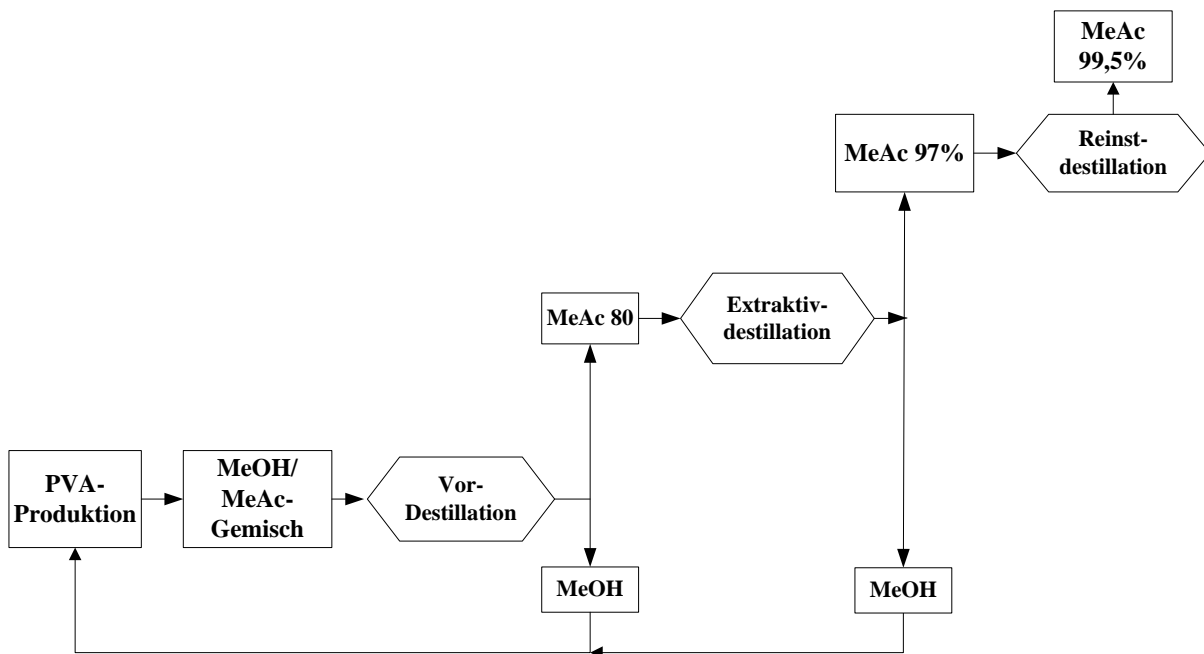
**Abb. 4.3** Verfahrenskonzept zur Umesterung von Methylacetat (MeAc) mit n-Butanol (BuOH)

Um einen möglichst hohen Umsatz der Komponente BuOH zu erreichen, werden die beiden Reaktanden im reaktiven Teil der Kolonne im Gegenstrom geführt. Dabei wird das leichter siedende MeAc unterhalb, das schwerer siedende BuOH oberhalb der Reaktionszone zugeführt. Um den Umsatz von BuOH zu verbessern, sollte MeAc in der Reaktionszone im Überschuss vorliegen. Unterhalb der reaktiven Zone befindet sich eine reine Trennsection, in der das Reaktionsprodukt BuAc als Schwerstsieder des Systems aufgereinigt wird. Oberhalb der Reaktionszone befindet sich ebenfalls eine Trennsection, die zu einer weitestgehenden Abreicherung der beiden Komponenten BuOH und BuAc führen soll. Auf diese Weise sollten am Kopf der Reaktivdestillationskolonne nur das Reaktionsprodukt MeOH und das im Überschuss zugegebene Edukt MeAc vorliegen.

Da eine einfache destillative Auftrennung der beiden Komponenten aufgrund des Azeotropes nicht möglich ist, soll hier auf ein membranunterstütztes Verfahren zurückgegriffen werden. Die Auswahl einer geeigneten Verfahrensvariante (siehe Abbildung 2.8) hängt dabei von unterschiedlichen Faktoren ab. Die Übergabereinheit an diese Einheit wird vor allem durch den notwendigen Überschuss an MeAc in der Reaktivrektifikationskolonne bestimmt, wobei zusätzlich die Reinheit der Rückführung an MeAc berücksichtigt werden muss. Die Auswahl des Verfahrens richtet sich bei vorgegebenen Übergabereinheiten vor allem nach der Selektivität des zur Verfügung stehenden Membranmaterials. Aus diesen Zusammenhängen wird bereits ersichtlich, dass eine Auslegung und Optimierung des Prozesses nicht allein auf die Einzelapparate beschränkt werden kann, sondern die Wechselwirkungen zwischen beiden Einheiten berücksichtigt werden müssen.

### 4.3 TECHNISCHE RELEVANZ

Bei der Herstellung von Polyvinylalkohol (PVA) fällt in großen Mengen ein Gemisch aus Methanol und Methylacetat an (1.68 t MeAc / t PVA), aus welchem das Edukt MeOH zurück gewonnen werden muss [Wacker, 2005]. Bei dem in Abbildung 4.4 dargestellten Prozess der Wacker-Chemie wird dazu ein Verfahren angewendet, das aus einer Vordestillation einer Extraktivdestillation und einer Reinstdestillation besteht.



**Abb. 4.4** Prozess zur Rückgewinnung von Methanol bei der PVA-Herstellung  
[Wacker, 2005]

Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Hybridverfahren könnte zu einer erheblichen Vereinfachung des Prozesses führen und zudem eine Steigerung der Wertschöpfung



bewirken, da im Rahmen der Rückgewinnung das höherwertige Produkt Butylacetat entsteht. BuAc ist dank seiner vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten ein wichtiges Lösemittel in der Lack- und Klebstoffindustrie. Weiterhin kann n-Butylacetat wegen seiner geringen Wasseraufnahme, seiner Beständigkeit gegen die Hydrolyse und seinem guten Lösevermögen als Extraktionsmittel bei der Herstellung pharmazeutischer Präparate sowie als Komponente in Reinigungsmitteln, Essenzen und Riechstoffen verwendet werden [Wang et al., 2006].

Das in Abbildung 4.3 dargestellte Verfahrenskonzept könnte zu diesem Zweck einfach modifiziert werden. Da als Ausgangsstoff nur ein azeotropes Gemisch von Methanol und Methylacetat vorliegt, müsste dieses nicht der Reaktivrektifikationskolonne zugeführt werden, sondern zuvor in der ohnehin vorgesehenen Einheit aufgetrennt werden. Das Methanol könnte dann als Edukt in den PVA-Prozess zurückgeführt werden, während das Methylacetat als Grundstoff für die Herstellung von Butylacetat dient.

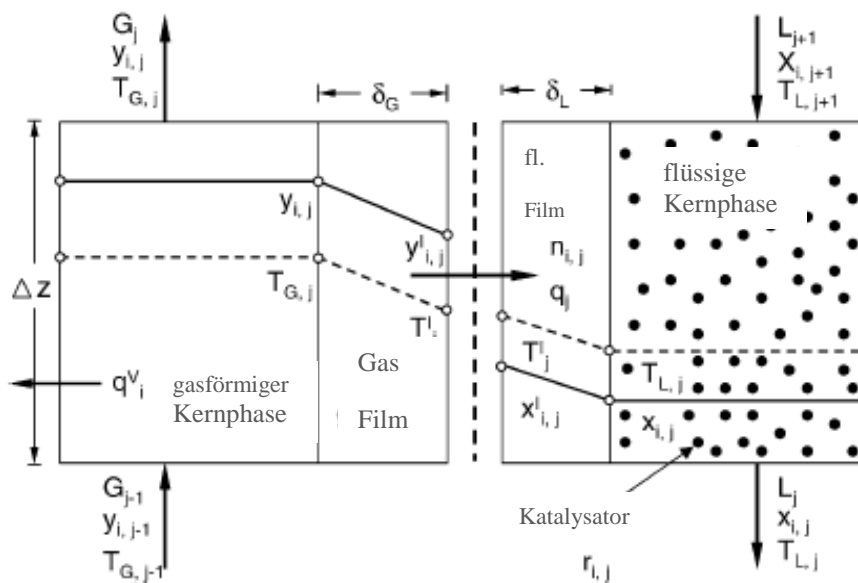
## 5 REAKTIVREKTIFIKATION

Während die Auslegung und Optimierung von Rektifikationskolonnen aufgrund der häufigen Anwendung dieser Trennoperation beim Design eines chemischen Produktionsprozesses zur Routine gehört, stellen Reaktivrektifikationskolonnen aufgrund der komplexen Wechselwirkungen zwischen Reaktion und Trennung bislang eine Herausforderung dar. Um die sichere Übertragung von Laborversuchen auf den technischen Maßstab für dieses reaktive Trennverfahren zu gewährleisten, schlägt Hoffmann [2004] eine Prozedur vor, die auf der Verknüpfung von physikalisch fundierten Modellen und experimentellen Arbeiten zur Bestimmung der Modellparameter beruht. Eine Modellvalidierung mit experimentellen Ergebnissen einer Reaktivrektifikationskolonne im Technikumsmaßstab sorgt dabei für eine Überprüfung des Simulationswerkzeuges, welches dann zur Kolonnenauslegung im technischen Maßstab genutzt werden kann. Diese Vorgehensweise wird auch im Rahmen dieser Arbeit angewendet, wobei auf experimentelle Daten aus der Literatur zurückgegriffen wird.

### 5.1 MODELLIERUNG

Ausgangspunkt für die Modellierung der Reaktivrektifikationskolonne ist das von Klöcker et al. [2005] beschriebene stationäre Nichtgleichgewichtsmodell, das eine zuverlässige Abbildung des Prozessverhaltens unter Berücksichtigung der Strömungsvorgänge in den katalytischen Einbauten gewährleistet. Das Modell berücksichtigt Stoffübergangswiderstände in beiden Phasen sowie eine heterogen katalysierte Reaktion in der Flüssigphase. Grundlage des Modells ist eine Diskretisierung der Reaktivdestillationskolonne in axialer Richtung, die zu einer Aufteilung in einzelne Segmente führt, die durch ein- und austretende Dampf- und Flüssigkeitsströme miteinander verknüpft sind. Die Peripherieelemente Verdampfer und Kondensator werden ebenfalls getrennt bilanziert und über Dampf- und Flüssigkeitsströme mit der Kolonne verbunden. Stofftransport und Reaktion werden mit gemittelten Zustandsgrößen berechnet, wobei die Genauigkeit der Näherungslösung vor allem von der Diskretisierungstiefe abhängt [Hoffmann, 2004]. Auf diese Weise entsteht ein nichtlineares algebraisches Gleichungssystem, mit dem das stationäre Verhalten einer Reaktivdestillationskolonne zuverlässig wiedergegeben werden kann und das erhebliche numerische Vorteile gegenüber einem differentiellen Ansatz bietet [Górak et al., 1991].

Herzstück der Modellierung ist die in Abb. 5.1 dargestellte reaktive Nichtgleichgewichtsstufe, welche auf der Zweifilmtheorie [Lewis und Whitman, 1924] basiert. Die beiden Phasen werden hierbei getrennt bilanziert und über den übergehenden Stoffstrom an der Phasengrenzfläche miteinander verknüpft.



**Abb. 5.1** Reaktives Kolonnensegment nach der Zweifilmtheorie [Klöker et al., 2005]

Bei einem Stoffsystem aus  $n$  Komponenten entspricht die stationäre Stoffbilanz für die Dampfphase dem nichtreaktiven Fall, da es sich bei heterogen katalysierten Reaktivrektifikationsprozessen ausschließlich um Flüssigphasenreaktionen handelt.

$$\dot{G}_{j-1} \cdot y_{i,j-1} - \dot{G}_j \cdot y_{i,j} - \dot{N}_{i,j}^{Int} = 0 \quad i=1 \dots n \quad (5.1)$$

In der Flüssigphase muss analog zur Gleichgewichtsstufe ein zusätzlicher Reaktionsterm berücksichtigt werden. Auf eine Beschreibung des Stoffübergangs an dem heterogenen Katalysator wird dabei bewusst verzichtet, da zahlreiche Studien zu anderen Veresterungssystemen eine Vernachlässigbarkeit des Stoffübergangswiderstandes gezeigt haben [z.B. Hoffmann, 2004]. Bei einem Reaktionssystem aus  $r$  Reaktionen ergibt daher folgende Bilanzgleichung für die Flüssigphase.

$$\dot{L}_{j+1} \cdot x_{i,j+1} - \dot{L}_j \cdot x_{i,j} + \dot{N}_{i,j}^{Int} + \sum_{k=1}^r v_{i,k} \cdot R_{j,k} = 0 \quad i=1 \dots n \quad (5.2)$$

Für das im Rahmen dieser Arbeit betrachtete Stoffsystem muss nur eine Hauptreaktion berücksichtigt werden, so dass sich Gleichung 5.2 folgendermaßen reduzieren lässt.

$$\dot{L}_{j+1} \cdot x_{i,j+1} - \dot{L}_j \cdot x_{i,j} + \dot{N}_{i,j}^{Int} + v_i \cdot m_{Kat} \cdot r = 0 \quad i=1 \dots n \quad (5.3)$$

Die Reaktionsrate wird dabei durch den von Steinigeweg et al. [2004] vorgestellten aktivitätsbasierten Ansatz (siehe Kapitel 4.1) beschrieben.

Die Stoffbilanzen für die einzelnen Phasen werden durch die Summationsbedingungen

$$\sum_{i=1}^n x_{i,j} = 1, \quad \sum_{i=1}^n y_{i,j} = 1 \quad (5.4)$$

komplettiert.

Da die spezifische Enthalpie auf den Standardzustand der Elemente bezogen wird, entsprechen die Energiebilanzen für beide Phasen ebenfalls dem nichtreaktiven Ansatz [Taylor und Krishna, 2000].

$$\dot{G}_{j-1} \cdot h_{G,j-1} - \dot{G}_j \cdot h_{G,j} - \dot{q}_j^{Int} \cdot A^{Int} - \dot{q}_j^V \cdot \pi \cdot D_C \cdot \Delta z = 0 \quad (5.5)$$

$$\dot{L}_{j+1} \cdot h_{L,j+1} - \dot{L}_j \cdot h_{L,j} + \dot{q}_j^{Int} \cdot A^{Int} = 0 \quad (5.6)$$

Die Energiebilanz für die Dampfphase enthält einen zusätzlichen Term zur Berücksichtigung von Wärmeverlusten, die gerade bei kleinen Kolonnendurchmessern einen großen Einfluss auf das Prozessverhalten haben.

Der Stoffübergang zwischen den beiden Phasen wird mit dem auf den Stefan-Maxwell-Gleichungen basierenden Ansatz von Krishna und Standart [1979] beschrieben. Der gesamte molare Stofffluss setzt sich dabei in beiden Phasen aus einem diffusiven und einem konvektiven Anteil zusammen.

$$\dot{n}_i^{Int} = j_{G,i} + y_i^{Int} \cdot \dot{n}_i^{Int} = j_{L,i} + x_i^{Int} \cdot \dot{n}_i^{Int} \quad i = 1 \dots n \quad (5.7)$$

Die  $n-1$  linear unabhängigen diffusiven Stoffflüsse im Film werden aus der Matrix der Stoffübergangskoeffizienten und dem Vektor der Konzentrationsdifferenzen zwischen Kernphase und Phasengrenzfläche berechnet, wobei die Konzentrationsdifferenz in Richtung des Stoffstromes definiert werden muss.

$$\langle j \rangle = -c_i^{av} \cdot [k^{av}] \cdot \langle \Delta z \rangle \quad (5.8)$$

Der Diffusionsfluss für die Komponente  $n$  ergibt sich aus folgender Summationsbedingung

$$\sum_{i=1}^n j_i = 0, \quad (5.9)$$

während sich der gesamte konvektive Stofffluss als Summe der einzelnen Stoffflüsse berechnet.

$$\dot{n}_i^{Int} = \sum_{i=1}^n \dot{n}_i^{Int} \quad (5.10)$$

Die Zusammensetzungen an der Phasengrenzfläche werden über das thermodynamische Gleichgewicht miteinander verknüpft. Im Rahmen dieser Arbeit wird der UNIQUAC-Ansatz mit den von Steinigeweg et al. [2004] publizierten systemspezifischen Parametern (siehe Anhang A) verwendet.

$$y_i^{Int} = K_i^{VLE}(T, p, x_i^{Int}) \cdot x_i^{Int} \quad i = 1 \dots n \quad (5.11)$$

Die Matrix der Stoffübergangskoeffizienten setzt sich aus der Stoffübergangsmatrix  $[R_p^{av}]$  und einer Korrekturmatrix  $[\Gamma_p^{av}]$  zur Berücksichtigung thermodynamischer Nichtidealitäten zusammen [Taylor und Krishna, 1993]. Für den Stoffübergang in der Gasphase entspricht diese der Einheitsmatrix.

$$[k^{av}] = [R^{av}]^{-1} \cdot [\Gamma^{av}] \quad (5.12)$$

Die Stoffübergangsmatrix  $[R_p^{av}]$  basiert auf binären Stoffübergangskoeffizienten, die mit geeigneten Stoffübergangskorrelationen ermittelt werden, so dass eine Mittelung der Filmdicken für die unterschiedlichen Komponenten umgangen wird.

$$R_{i,i} = \frac{z_i^{av}}{\kappa_{i,n}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n \frac{z_k^{av}}{\kappa_{i,k}} \quad i = 1 \dots n-1 \quad (5.13)$$

und

$$R_{i,j} = -z_i^{av} \cdot \left( \frac{1}{\kappa_{i,j}} - \frac{1}{\kappa_{i,n}} \right) \quad i \neq j = 1 \dots n-1 \quad (5.14)$$

Die Elemente der thermodynamischen Korrekturmatrix werden mit Hilfe eines geeigneten  $g^E$  Ansatzes berechnet [Taylor und Krishna, 1993], der den Einfluss der Nichtidealitäten in der Flüssigphase berücksichtigt.

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \cdot \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right)_{T,p,x_k, k \neq j=1 \dots n-1} \quad (5.15)$$

Die binären Stoffübergangskoeffizienten  $\kappa_{i,j}$  werden anhand einbautenspezifischer Stoffübergangskorrelationen unter Verwendung Maxwell-Stefanscher Diffusionskoeffizienten  $\bar{D}_{i,j}$  bestimmt. Dabei wird eine mittlere Zusammensetzung im Film zugrunde gelegt.

$$z_i^{av} = \frac{z_i^{Int} + z_i}{2} \quad i = 1 \dots n \quad (5.16)$$

Auf diese Weise können experimentelle Ergebnisse zum Stoffübergang, die mit binären Modellsystemen ermittelt wurden, auf Mehrkomponenten-Systeme übertragen werden [Taylor und Krishna, 1993].

Analog zum Stoffübergang besteht der Wärmeübergang über die Phasengrenzfläche ebenfalls aus einem konvektiven Anteil und einem Anteil der Wärmeleitung.

$$\dot{q}_j^{Int} = \sum_{i=1}^n \dot{n}_{i,j} \cdot h_{G,i,j} - \alpha^{av} \cdot \Delta T \quad (5.17)$$

Um den Anteil der Wärmeleitung zu bestimmen, wird auf die Analogie zwischen Wärme- und Stofftransport zurückgegriffen [Chilton und Colburn, 1934]. Dadurch kann der mittlere Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha^{av}$  über eine Mittelung der binären Stoffübergangskoeffizienten berechnet werden.

$$\alpha^{av} = \frac{1}{n \cdot (n-1)} \cdot \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{\kappa_{i,j} \cdot \lambda^{av}}{\mathcal{D}_{i,j}} \quad (5.18)$$

## 5.2 MODELLPARAMETER

Trotz einer detaillierten Modellierung des Reaktivrektifikationsprozesses hängt die Genauigkeit der Simulationsergebnisse vornehmlich von der Güte der verwendeten Modellparameter ab. Nur bei einer zuverlässigen Kenntnis der charakteristischen Eigenschaften der Kolonneneinbauten kann ihr Einfluss auf das Prozessverhalten richtig wiedergegeben werden. Für das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Nichtgleichgewichtsmodell werden die fluiddynamischen Modellparameter Druckverlust und Flüssigkeitsinhalt sowie die für die Trennleistung ausschlaggebenden Stoffübergangskoeffizienten und effektive Phasengrenzfläche als einbautenspezifische Modellparameter benötigt, wobei sowohl deren Abhängigkeit von den Stoffeigenschaften als auch von der Kolonnenbelastung bekannt sein muss.

### 5.2.1 PACKUNGSDATEN

Während die geometrischen Eigenschaften herkömmlicher Trennpackungen nur eine unwesentliche Abhängigkeit vom Kolonnendurchmesser aufweisen, ergibt sich für die in der Reaktivrektifikation verwendeten katalytischen Packungen aufgrund ihrer heterogenen Struktur ein erheblicher Einfluss, der insbesondere beim Scale-up berücksichtigt werden muss. Hoffmann et al. [2004] geben die Abhängigkeit der charakteristischen Packungsdaten

- spezifische Packungsoberfläche  $a$ ,
- Lückengrad  $\varepsilon$  und
- Katalysatoranteil  $\psi$

vom Kolonnendurchmesser für die katalytische Packung MULTIPAK<sup>®</sup> an. Da dieser Packungstyp mittlerweile nicht mehr kommerziell erhältlich ist, werden im Rahmen dieser Arbeit die von der Fa. Sulzer ChemTech angebotenen katalytischen Packungen Katapak<sup>™</sup>-S und Katapak<sup>™</sup>-SP berücksichtigt.

Während die charakteristischen Daten für die Packung Katapak<sup>™</sup>-S durch die von Moritz [2002] durchgeführte Arbeit zum Scale-up von Reaktivrektifikationskolonnen sowohl im Labor als auch im technischen Maßstab bekannt sind, liegen diese Daten für die Packung Katapak<sup>™</sup>-SP bislang nicht vor und mussten daher im Rahmen dieser Arbeit bestimmt werden. Grundlage dieser Bestimmung sind dabei die geometrischen Daten zum Aufbau der Packung, die eine zuverlässige Berechnung der charakteristischen Packungsdaten ermöglichen. Aufgrund des relativ hohen Katalysatoranteils, der sich für relativ langsame Veresterungsreaktionen als vorteilhaft erwiesen hat, beschränken sich die Arbeiten auf die Packung vom Typ Katapak<sup>™</sup>-SP11, die aus einer abwechselnden Anordnung von je einer Katalysatortasche und einem Trennelement besteht.

Im Gegensatz zu MULTIPAK<sup>®</sup> weist die katalytische Packung Katapak<sup>™</sup>-SP11 jedoch eine größere Stärke der Katalysatortaschen auf, und statt einer Drahtgewebelage werden Trennelemente der Blechpackung Mellapak verwendet. Auf Basis der geometrischen Daten für die einzelnen Elemente können die in Tabelle 5.1 aufgeführten Daten für Laborpackungen und Packungen im technischen Maßstab ermittelt werden. Um eine Aussage über den zu erwartenden Druckverlust der unterschiedlichen Packungen zu erhalten, wird der äquivalente Kanaldurchmesser

$$d_{eq} = \frac{4 \cdot \varepsilon}{a} \quad (5.19)$$

als zusätzliche Kenngröße aufgenommen. Als Vergleich sind hier zudem die Daten für die Packung Katapak<sup>™</sup>-S dargestellt.

**Tab. 5.1** Charakteristische Daten katalytischer Packungen in unterschiedlichen Maßstäben

Packungstyp			Katapak <sup>™</sup> -SP11		Katapak <sup>™</sup> -S	
			Labor	Technisch	Labor	Technisch
Kolonnendurchmesser	$D_c$	50 mm	> 1 m	50 mm	> 1 m	
Neigungswinkel	$\theta$	45°		45°		
Spezifische Oberfläche	$a$	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	242	259	270	85
Lückengrad	$\varepsilon$	-	0,615	0,430	0,707	0,678
Katalysatoranteil	$\psi$	%	35,6	54,1	15,0	28,0
äquivalenter Durchmesser	$d_{eq}$	mm	10,2	6,6	10,5	31,9

Aufgrund der komplexen Kreuzkanalstruktur der katalytischen Packung Katapak<sup>TM</sup>-S lässt sich die Geometrie der technischen Packung nicht direkt auf den Labormaßstab übertragen, sondern muss unter Beibehaltung der prinzipiellen Kreuzkanalstruktur verkleinert werden. Dies spiegelt sich auch in den charakteristischen Daten dieser Packung wider, die bei einem deutlich größeren Katalysatoranteil im technischen Maßstab nur ein Drittel der spezifischen Oberfläche der Laborpackung aufweist. Das für das Scale-up von Reaktivrektifikationskolonnen entscheidende Verhältnis von Trenn- und Reaktionsleistung [Hoffmann, 2004] variiert daher bei der Übertragung vom Labormaßstab in die technische Anwendung um einen Faktor 5,6 für die katalytische Packung Katapak<sup>TM</sup>-S. Ein ähnliches Problem ergibt sich bei der Beurteilung des fluiddynamischen Verhaltens der Packung in unterschiedlichen Maßstäben. Aufgrund der größeren Struktur und der geringeren spezifischen Oberfläche liegt der äquivalente Kanaldurchmesser der technischen Packung um den Faktor 3 höher als bei der Laborpackung. Dies geht zwar mit einem geringeren Druckverlust einher, bewirkt aber auch eine höhere axiale Dispersion in der Flüssigphase und damit eine Verschlechterung der Reaktionsleistung. Bislang war eine direkte Maßstabsübertragung vom Labor in den Produktionsmaßstab daher nicht möglich und konnte nur durch einen sogenannten Korrekturfaktor für die Reaktionsleistung realisiert werden [Moritz, 2002].

Bei katalytischen Packungen mit einer modularen Struktur sind die Unterschiede im Allgemeinen nicht so stark ausgeprägt, da die Geometrie der Packung nicht vom Kolonnendurchmesser abhängt. Hoffmann [2004] berichtet für katalytische Packungen vom Typ MULTIPAK<sup>®</sup> von einer Veränderung des Verhältnisses von Trenn- zu Reaktionsleistung von lediglich 1,25 bei einer Übertragung vom Labor- auf den Produktionsmaßstab, bei einer Übertragung vom Technikumsmaßstab in den Produktionsmaßstab bleibt dieses Verhältnis sogar nahezu konstant. Aufgrund der breiteren Katalysatoraschen und Trennelemente liegt dieser Faktor für die Packung Katapak<sup>TM</sup>-SP11 mit 1,4 zwar geringfügig höher, allerdings immer noch deutlich unter dem für Katapak<sup>TM</sup>-S. Zudem ist aufgrund der unveränderten Geometrie von einer ähnlichen axialen Dispersion auszugehen, so dass mit keiner weiteren Verminderung der Reaktionsleistung zu rechnen ist. Die Veränderung des äquivalenten Kanaldurchmessers um einen Faktor von 1,55 wirkt sich hier vornehmlich auf den Druckverlust aus, der bei reaktiven Rektifikationsprozessen zumeist eine untergeordnete Bedeutung besitzt.

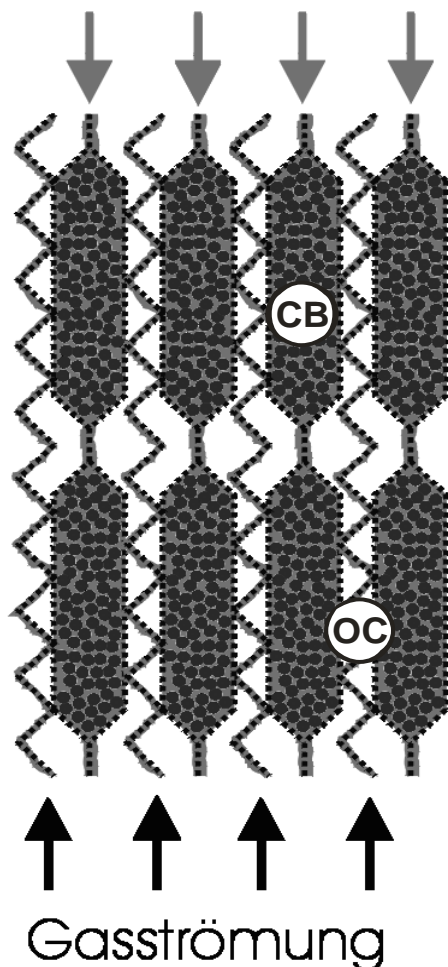
### 5.2.2 FLUIDDYNAMIK

Auch wenn bei einer stationären Simulation heterogen katalysierter Reaktivrektifikationskolonnen nur der durch die Kolonneneinbauten verursachte Druckverlust berücksichtigt werden muss, ist die Kenntnis des Flüssigkeitsinhaltes vonnöten, um die gegenseitige Beeinflussung von Gas- und Flüssigkeitsströmung zu erfassen und Aussagen über die Benetzung der Katalysatorpartikel machen zu können. Während für die katalytische Packung



Katapak<sup>TM</sup>-S bereits umfangreiche Untersuchungen zur Fluidodynamik vorliegen [z.B. Ellenberger und Krishna, 1999], sind zuverlässige Daten und Korrelationen für die katalytische Packung Katapak<sup>TM</sup>-SP11 nur in begrenztem Umfang vorhanden. Aufgrund des ähnlichen Aufbaus mit einer abwechselnden Anordnung von Katalysatortaschen und Trennelementen, wird davon ausgegangen, dass das von Hoffmann [2004] entwickelte fluiddynamische Modell für katalytische Packungen vom Typ MULTIPAK<sup>®</sup> übertragen werden kann. Um diese Hypothese zu überprüfen, wird versucht, experimentelle Daten zum Druckverlust dieser Packung wiederzugeben, wobei die spezifischen Parameter des Modells angepasst werden. Da zum Flüssigkeitsinhalt der Packung keine zuverlässigen experimentellen Daten in der Literatur zu finden sind, erfolgt dessen Berücksichtigung ohne eine Anpassung der Modellparameter.

## Flüssigkeitsströmung



**Abb 5.2** Strömungsführung in katalytischen Packungen mit modularer Struktur [Hoffmann, 2004]

Grundlage des fluiddynamischen Modells ist die in Abbildung 5.2 dargestellte Aufteilung der Flüssigkeitsströmung auf die Katalysatortaschen „CB“ und die offenen Strömungskanäle „OC“. Die gesamte Flüssigkeitsbelastung ergibt sich dabei aus der Kombination der beiden Anteile.

$$u_L = u_{L,OC} \cdot \varepsilon + u_{L,CB} \cdot \psi \quad (5.20)$$

Für die Flüssigkeitsströmung in den Katalysatortaschen existiert eine Grenzbelastung  $u_{L,max}$ , die anhand des folgenden Gleichungssystems berechnet werden kann [Moritz et al., 1999].

$$u_{L,max}^2 = \frac{\varepsilon_{CB}^3}{1 - \varepsilon_{CB}} \cdot \frac{g \cdot d_p}{\xi_{CB}} \quad (5.21)$$

$$\xi_{CB} = \frac{160}{Re_{LP}} + \frac{3,1}{Re_{LP}^{0,1}} \quad (5.22)$$

$$Re_{LP} = \frac{u_{L,max} \cdot d_p \cdot \rho_L}{(1 - \varepsilon_{CB}) \cdot \eta_L} \quad (5.23)$$

Dazu ist allerdings neben den Stoffeigenschaften der Flüssigkeit die Kenntnis der Katalysatoreigenschaften nötig, die bei technischen Katalysatoren aufgrund des Quellverhaltens und der Korngrößen-

verteilung oftmals nur mit einer erheblichen Unsicherheit zugänglich sind. Legt man die Kenntnis der flüssigseitigen Grenzbelastung  $u_{L,max}$  zugrunde, kann die Flüssigkeitsgeschwindigkeit in den Katalysatortaschen wie folgt berechnet werden.

$$u_{L,CB} = \frac{u_L}{\varepsilon + \psi} \quad \text{für} \quad u_L < u_{LP} \quad (5.24)$$

und 
$$u_{L,CB} = u_{L,max} \quad \text{für} \quad u_L \geq u_{LP} \quad (5.25)$$

mit 
$$u_{LP} = u_{L,max} \cdot (\varepsilon + \psi) \quad (5.26)$$

Analog zur Struktur setzt sich der Flüssigkeitsinhalt modularer katalytischer Packungen additiv aus den drei Anteilen Katalysatortaschen  $h_{L,CB}$ , Drahtgewebe  $h_{L,WG}$  und offene Strömungskanäle  $h_{L,OC}$  zusammen [Hoffmann, 2004]. Für Flüssigkeitsbelastungen unterhalb der Grenzbelastung kann der Flüssigkeitsinhalt anhand der folgenden Gleichung (5.27) berechnet werden. Im Gegensatz zu dem fluiddynamischen Modell für die katalytische Packung MULTIPAK<sup>®</sup> kann der Volumenanteil des Drahtgewebes allerdings nicht aus dem Lückengrad und dem Katalysatoranteil der Packung berechnet werden, da bei der Packung Katapak<sup>TM</sup>-SP Trennelemente aus der Blechpackung Mellapak eingesetzt werden, die keine Flüssigkeit aufnehmen können.

$$h_L = \psi \cdot \varepsilon_{CB} \cdot \left[ 1 - 0,5 \cdot \left( 1 - \frac{u_L}{u_{LP}} \right)^2 \right] + (1 - \varepsilon - \psi) \cdot \varepsilon_{WG} + 0,2 \cdot \left[ 1 + 150 \cdot \left( \frac{\Delta p}{\Delta z \cdot \rho_L \cdot g} \right)^2 \right] \cdot Fr_{L,OC}^{0,25} \quad (5.27)$$

Für Belastungen oberhalb der Grenzbelastung vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$h_L = \psi \cdot \varepsilon_{CB} + (1 - \varepsilon - \psi) \cdot \varepsilon_{WG} + 0,2 \cdot \left[ 1 + 150 \cdot \left( \frac{\Delta p}{\Delta z \cdot \rho_L \cdot g} \right)^2 \right] \cdot Fr_{L,OC}^{0,25}, \quad (5.28)$$

da die Katalysatortaschen vollständig mit Flüssigkeit gefüllt sind. Die Froude-Zahl für die offenen Strömungskanäle ist dabei wie folgt definiert.

$$Fr_{L,OC} = \frac{u_{L,OC}^2 \cdot a}{g \cdot \sin \theta} \quad (5.29)$$

Bei der Wiedergabe des trockenen Druckverlustes für die katalytische Packung MULTIPAK<sup>®</sup> hat sich gezeigt, dass die geometrischen Unterschiede der einzelnen Packungstypen durch eine Anpassung der beiden Parameter im Widerstandgesetz

$$\xi(\text{Re}_G) = C_1 + \frac{C_2}{\text{Re}_G} \quad (5.30)$$

mit

$$\text{Re}_G = \frac{u_G \cdot d_{eq} \cdot \rho_G}{\varepsilon \cdot \sin \theta \cdot \eta_G \cdot f_s} \quad (5.31)$$

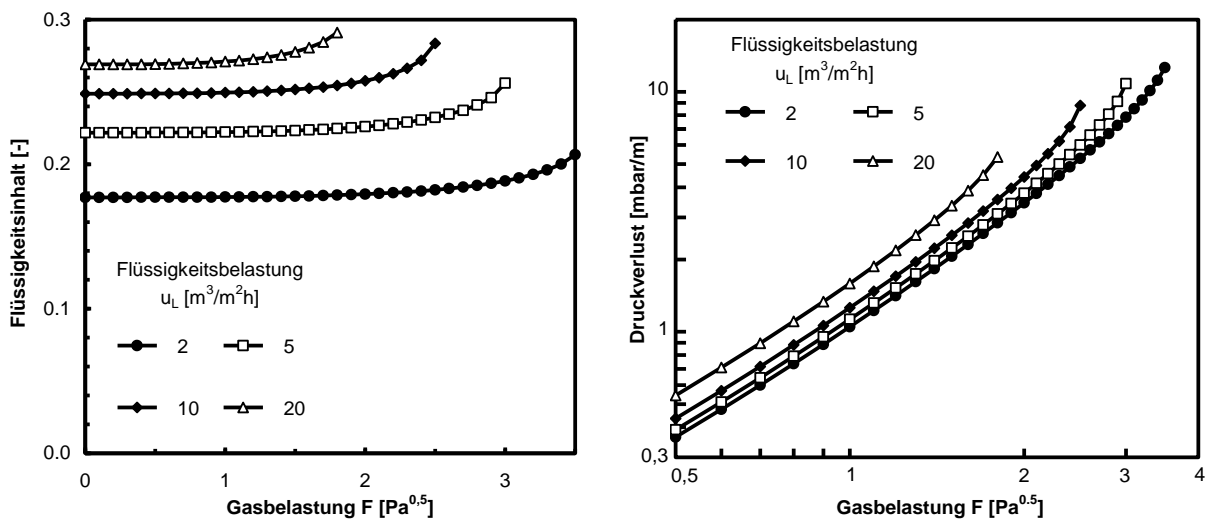
berücksichtigt werden müssen. Erst dann gelingt eine hinreichend genaue Wiedergabe des Druckverlustes für den gesamten Belastungsbereich der Packung unter Berücksichtigung des Flüssigkeitsinhaltes in den offenen Strömungskanälen [Hoffmann, 2004].

$$\frac{\Delta p}{\Delta z} = \xi(\text{Re}_G) \cdot \frac{a}{\varepsilon^3} \cdot \left( \frac{u_G}{\sin \theta} \right)^2 \cdot \frac{\rho_G}{f_s} \cdot \left( \frac{1}{1 - 2 \cdot h_{L,OC}} \right)^5 \quad (5.32)$$

mit

$$h_{L,OC} = 0,2 \cdot \left[ 1 + 150 \cdot \left( \frac{\Delta p}{\Delta z \cdot \rho_L \cdot g} \right)^2 \right] \cdot Fr_{L,OC}^{0,25} \quad (5.33)$$

Eine Anpassung des fluiddynamischen Modells an experimentelle Daten für den trockenen Druckverlust, die in einer Kolonne mit einem Durchmesser von 450 mm ermittelt wurden [Behrens, 2006], ergibt die spezifischen Druckverlustparameter  $C_1 = 0,0084$  und  $C_2 = 7,3$  bei einer Wiedergabegüte von  $\pm 2\%$ .



**Abb. 5.3** Flüssigkeitsinhalt und Druckverlust einer katalytischen Packung vom Typ Katapak<sup>TM</sup>-SP11 mit einem Durchmesser von 450 mm

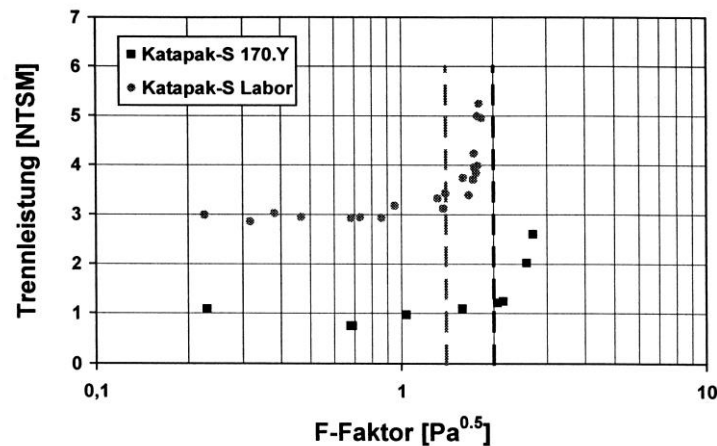
Abbildung 5.3 zeigt die mit dem angepassten fluiddynamischen Modell vorhergesagten fluiddynamischen Eigenschaften für das Stoffsystem Luft/Wasser, für den bei reaktiven Rektifikationskolonnen relevanten Bereich geringer bis mittlerer Flüssigkeitsbelastungen. Dabei ist zu erkennen, dass die maximale Belastbarkeit der Packung mit zunehmender Flüssigkeitsbelastung stark abnimmt. Dieser Effekt ist bei Flüssigkeitsbelastungen oberhalb der Grenzbelastung der Katalysatortaschen, die für die betrachtete Packung bei

$u_{LP} = 8,9 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$  liegt, besonders stark ausgeprägt, da die Katalysatortaschen keine weitere Flüssigkeit mehr aufnehmen können und die Flüssigkeitsbelastung der offenen Strömungskanäle daher überproportional ansteigt.

### 5.2.3 STOFFTRANSPORT

Simulationsstudien reaktiver Rektifikationsprozesse werden zumeist mit einem Gleichgewichtsmodell durchgeführt, so dass für die meisten katalytischen Packungen keine Korrelationen zur Berechnung der für das Stoffaustauschmodell benötigten Modellparameter zur Verfügung stehen. Da die experimentelle Bestimmung dieser Parameter aber ebenfalls über Rektifikationsversuche bei unendlichem Rücklauf erfolgt [Pelkonen, 1997], besteht die Möglichkeit, experimentelle Daten zum HETP-Wert von Kolonneneinbauten umzurechnen.

Ausgegangen wird dabei von einer typischen Auftragung der Trennleistung über dem F-Faktor, wie sie zum Beispiel von Moritz [2002] für die katalytische Packung Katapak<sup>TM</sup>-S im Labor und technischen Maßstab veröffentlicht wurden (Abbildung 5.4).



**Abb. 5.4** Trennleistung von Katapak<sup>TM</sup>-S in Abhängigkeit von der Gasbelastung (gestrichelt: flüssigseitige Grenzbelastung  $u_{LP}$ ) [Moritz, 2002]

Bei Kenntnis des verwendeten Stoffsystems, in diesem Fall Chlorbenzol/Ethylbenzol, lässt sich aus der angegebenen Gasbelastung die tatsächliche Gas- und Flüssigkeitsbelastung errechnen.

$$u_G = \frac{F}{\sqrt{\rho_G}}, \quad u_L = \frac{F \cdot \sqrt{\rho_G}}{\rho_L} \quad (5.34)$$

Unter Annahme einer fiktiven Sumpfbzusammensetzung  $x_B$  in der Testkolonne kann bei Kenntnis der theoretischen Trennstufen  $n_{th}$  die Kopfbzusammensetzung  $x_D$  über die Fenske-Gleichung ermittelt werden.

$$x_D = \frac{\alpha^{n_{th}} \cdot x_B}{1 + x_B \cdot (\alpha^{n_{th}} - 1)} \quad (5.35)$$

Drahtgewebepackungen besitzen im Allgemeinen hervorragende Benetzungseigenschaften, so dass für die Packung Katapak™-S davon ausgegangen werden kann, dass die gesamte geometrische Packungsoberfläche für den Stoffaustausch zur Verfügung steht [Rocha et al., 1993]. Obwohl Packungen vom Typ Katapak™-SP Trennelemente der Blechpackung Mellapak aufweisen, wird auch für diesen Packungstyp von einer vollständigen Benetzung ausgegangen.

Durch diese Vorgehensweise liegen alle notwendigen Informationen vor, um die gasseitigen Stoffdurchgangskoeffizienten nach der von Hoffmann [2004] angegebenen Gleichung berechnen zu können.

$$k_{OG} = \frac{4 \cdot \dot{L}}{\pi \cdot c_{t,G} \cdot D_C^2 \cdot a_{eff} \cdot H_C} \cdot \left[ \frac{1}{\alpha - 1} \cdot \ln \left( \frac{x_D}{x_B} \cdot \frac{1 - x_B}{1 - x_D} \right) + \ln \left( \frac{1 - x_B}{1 - x_D} \right) \right] \quad (5.36)$$

Da eine Auftrennung des Stoffübergangs in seine Einzelfaktoren gas- und flüssigseitiger Stoffübergangswiderstand und effektive Phasengrenzfläche aufgrund der destillativen Experimente bei unendlichem Rücklauf nicht möglich ist [Hoffmann, 2004], und der flüssigseitige Stoffübergangswiderstand bei der Rektifikation zudem nur eine untergeordnete Bedeutung besitzt [Olujic et al., 1999], wird dieser Stoffübergangsparameter meist mit der Penetrationstheorie [Higbie, 1935] abgeschätzt.

$$\beta_L = 2 \cdot \sqrt{\frac{D_L \cdot u_{L,eff}}{\pi \cdot d_{eq}}} \quad (5.37)$$

Die effektiven Geschwindigkeiten in den offenen Strömungskanälen können dabei anhand des fluiddynamischen Modells wie folgt berechnet werden.

Flüssigphase:

$$u_{L,eff} = \frac{u_{L,OC} \cdot \varepsilon}{h_{L,OC} \cdot \sin \theta} \quad (5.38)$$

Gasphase:

$$u_{G,eff} = \frac{u_G}{(\varepsilon - h_{L,OC}) \cdot \sin \theta} \quad (5.39)$$

Da für die katalytische Packung Katapak™-S keine Informationen zum Flüssigkeitsinhalt in den offenen Strömungskanälen vorliegen, wird dieser Wert analog zur modularen Packung Katapak™-SP11 mit Gleichung (5.33) berechnet. Auf Basis dieser Annahme lässt sich nun der gasseitige Stoffübergangskoeffizient mittels folgender Gleichung berechnen.

$$\beta_G = \frac{k_{OG}}{1 - m \cdot \frac{k_{OG} \cdot u_L}{\beta_L \cdot u_G}} \quad (5.40)$$

Zur Korrelation gaseitiger Stoffübergangskoeffizienten in Packungskolonnen werden üblicherweise dimensionslose Kennzahlen in einer Gleichung der folgenden Form verwendet [Pelkonen, 1997].

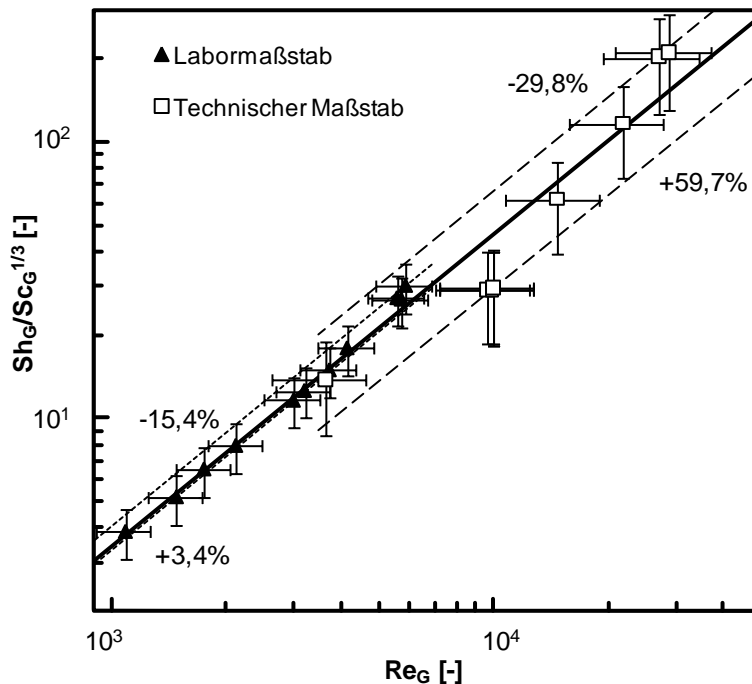
$$Sh_G = A \cdot Re_G^B \cdot Sc_G^{1/3} \quad (5.41)$$

mit

$$Re = \frac{d_{eq} \cdot \rho_G \cdot (u_G^{eff} + u_L^{eff})}{\eta_G}, \quad Sc_G = \frac{\eta_G}{\rho_G \cdot D_G}, \quad Sh_G = \frac{\beta_G \cdot d_{eq}}{D_G} \quad (5.42)$$

Auf Basis dieser Gleichungen gelingt es, die Trennleistung der katalytischen Packung Katapak™-S [Moritz, 2002] mit den Parametern  $A = 1,4 \cdot 10^{-3}$  und  $B = 1,13$  für Gasbelastungen mit bis zu 75% der Flutpunktbelastung wiederzugeben (siehe Abbildung 5.5). Diese Belastungsgrenzen entsprechen bei den zur Bestimmung der Trennleistung durchgeführten Rektifikationsexperimenten unter totalem Rücklauf der flüssigseitigen Grenzbelastung der Katalysatortaschen, so dass auch dieses Kriterium bei der Kolonnenauslegung berücksichtigt werden sollte. Besonders beachtenswert ist dabei die Tatsache, dass sowohl die Laborpackung als auch die Packung im technischen Maßstab mit dieser Gleichung wiedergegeben werden können, wobei die Genauigkeit der Korrelation jedoch stark variiert.

Während die Experimente mit der Laborpackung mit einer sehr guten Genauigkeit von +3,4% bzw. -15,4% wiedergegeben werden, können die Experimente im technischen Maßstab nur mit einer geringen Genauigkeit von +59,7% bzw. -29,8% abgebildet werden. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass insbesondere die unerwartet geringe Trennleistung von 0,75 Trennstufen pro Meter Packung, die bei einer Gasbelastung von  $F \approx 0,7 Pa^{0,5}$  bestimmt wurde, sowie die sehr hohen Kolonnenbelastungen in der Nähe der flüssigseitigen Grenzbelastung für die hohen Abweichungen verantwortlich sind. Lässt man diese Werte unberücksichtigt, erhöht sich die Güte der Wiedergabe auf +15,5% bzw. -4,6% und liegt damit im Bereich der Laborpackung.



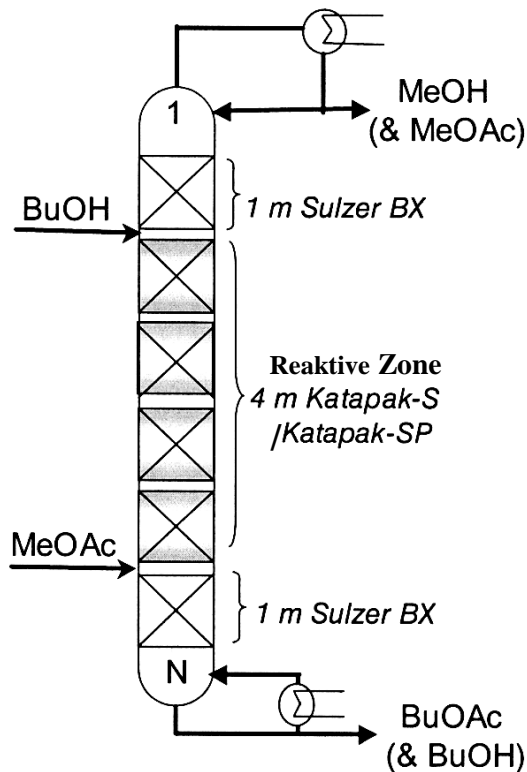
**Abb. 5.5** Trennleistung von Katapak™-S in Abhängigkeit von der Gasbelastung (gestrichelt: flüssigseitige Grenzbelastung  $u_{LP}$ ) [Moritz, 2002]

Dieselbe Vorgehensweise wurde für die katalytische Packung Katapak™-SP11 durchgeführt. Da hierzu jedoch lediglich vertrauliche Daten aus einem Europäischen Forschungsprojekt zur Verfügung standen [INSERT], kann an dieser Stelle nur die Güte der Wiedergabe angegeben werden. Sie beträgt für eine Packung mit einem Durchmesser von 250mm +9,4% bzw. -12,1% und ist damit ebenfalls zur Beschreibung der Trennleistung dieser Packung geeignet. Aufgrund der von Hoffmann [2004] für die modulare Packung MULTIPAK® gezeigten Übertragbarkeit von Trennleistungsmessungen im Labormaßstab in die technische Anwendung wird davon auch bei dieser Packung ausgegangen, wobei das Scale-up allein durch die unterschiedlichen charakteristischen Packungsdaten erfolgt.

### 5.3 MODELLVALIDIERUNG

Um das Modell für die Reaktivrektifikation zu validieren, müssen experimentelle Daten zur Verfügung stehen, die mit dem zu untersuchenden Stoffsystem in einer reaktiven Kolonne gewonnen wurden. Da im Rahmen dieser Arbeit keine entsprechenden Experimente durchgeführt werden konnten, werden Literaturdaten zur Umesterung von Methylacetat mit Butanol [Steinigeweg et al., 2004] herangezogen. Diese Daten wurden mit einer Kolonne im Pilotmaßstab gewonnen, deren Konfiguration und Einbautenauswahl nachfolgend vorgestellt wird. Ein Vergleich experimenteller Ergebnisse für die charakteristischen Prozessdaten Umsatz und Reinheiten sowie die Betrachtung der Kolonnenprofile geben dabei Aufschluss über die Güte der Simulationsergebnisse.

### 5.3.1 EXPERIMENTELLE DATENBASIS



**Abb. 5.6** Reaktivrektifikationskolonne zur Umesterung von Methylacetat mit Butanol [Steinigeweg et al., 2004]

Bei der in Abbildung 5.6 dargestellten Reaktivrektifikationskolonne zur Umesterung von Methylacetat mit Butanol handelt es sich um eine Pilotkolonne mit einem Durchmesser von 50 mm und einer effektiven Packungshöhe von 6 m. Diese Kolonne entspricht im strukturellen Aufbau dem in Abbildung 4.3 vorgestellten Verfahrenskonzept und ist mit einer reaktiven Zone von 4 m und zwei darüber- bzw. darunterliegenden nichtreaktiven Zonen von jeweils 1 m ausgestattet. Für die reaktive Zone werden unterschiedliche katalytische Packungen der Typen Katapak™-S bzw. Katapak™-SP11 verwendet, während in den nichtreaktiven Zonen die Gewebepackung Sulzer BX eingesetzt wird. Das leichter siedende Edukt Methylacetat (MeOAc) wird unterhalb, der schwerer siedende Reaktand Butanol (BuOH) oberhalb der reaktiven Zone zugeführt.

Das Reaktionsprodukt Butylacetat (BuOAc) wird als Schwerstsieder des Systems am Sumpf der Kolonne abgezogen, während am Kopf der Kolonne Methanol (MeOH) und nicht umgesetztes Methylacetat anfallen.

Um Wärmeverluste weitgehend zu vermeiden, kommen verspiegelte Vakuumschüsse zum Einsatz, deren Übergangsflansche zusätzlich mit Mineralwolle isoliert sind. Messungen zum Wärmeverlust über der Kolonnenhöhe haben jedoch gezeigt, dass für jeden Kolonnenschuss ein Wärmeverlust von  $\dot{Q}_v = 0,39 \text{ W K}^{-1} \cdot \Delta T$  zu berücksichtigen ist. Zur Berechnung dieses Wärmeverlustes wurde jeweils eine mittlere Temperatur im jeweiligen Kolonnenschuss zugrunde gelegt. Bezieht man diesen Wärmeverlust auf die effektive Packungshöhe in einem Kolonnenschuss, ergibt sich für die Energiebilanz der Dampfphase eines Kolonnensegmentes folgender Ausdruck.

$$\dot{G}_{j-1} \cdot h_{G,j-1} - \dot{G}_j \cdot h_{G,j} - \dot{q}_j^{lm} \cdot A^{lm} - 0,39 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1} \cdot (T_G - T_U) \cdot \Delta z = 0 \quad (5.43)$$

Zur Einstellung des Rücklaufverhältnisses kommt ein Rücklaufteiler zum Einsatz, der direkt unterhalb des Kondensators angeordnet ist, so dass von einer sehr geringen Unterkühlung des



Rücklaufes ausgegangen werden kann. Die Temperatur in der Kolonne wird jeweils unterhalb der Kolonnenschüsse mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1$  K bestimmt, wobei eine Temperaturmessung an den Zulaufstellen leider entfällt. Zusätzliche Messstellen dienen der Bestimmung der Verdampfertemperatur, sowie der Kopf- und Sumpftemperatur. Der Sumpf- und Kopfdruck der Kolonne wird ebenfalls bestimmt, wobei eine Genauigkeit von  $\pm 0,1$  % angegeben wird [Steinigeweg et al., 2004].

Für eine zuverlässige Überprüfung der Simulationsergebnisse ist die Kenntnis der ein- und austretenden Ströme von entscheidender Bedeutung. Die Zulaufmengen werden mittels Waagen und Dosiersteuerungen bestimmt, wodurch eine hohe Genauigkeit erzielt werden kann. Dennoch werden die Feed- und Produktmassenströme nur mit einer Genauigkeit von  $\pm 1$  mol h<sup>-1</sup> angegeben, wodurch sich für das Destillat-zu-Feed-Verhältnis relative Fehler von bis zu  $\pm 8,2$  % ergeben. Die Flüssigkeitsbelastung in der Kolonne wird unterhalb der reaktiven Zone bestimmt, wobei die Zeit gemessen wird, die benötigt wird, um einen in der Kolonne angebrachten Sammelbehälter mit einem Volumen von 40 cm<sup>3</sup> zu füllen [Steinigeweg et al., 2004]. Diese Art der Messung ist mit einem nicht unerheblichen Fehler behaftet, so dass nur von einer geringen Genauigkeit dieses Wertes ausgegangen werden kann.

Für die von Steinigeweg et al. [2004] durchgeführten Experimente sind alle obengenannten Messwerte aufgeführt und können daher für die Validierung des im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Modells zur Simulation der Reaktivrektifikation verwendet werden. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass für die Simulation der nichtreaktiven Zonen die von Bravo et al. [1985] speziell für Gewebepackungen entwickelten Korrelationen zur Beschreibung des Stoffübergangs und der Fluidodynamik verwendet werden.

Insgesamt wurden mit den katalytischen Packungen Katapak<sup>TM</sup>-S und Katapak<sup>TM</sup>-SP11 jeweils 5 reaktive Experimente durchgeführt, wobei die Feedmenge und das Rücklaufverhältnis variiert wurden. Da mit den experimentellen Daten keine Data-Reconciliation [Kelly, 1998] durchgeführt wurde, ist eine Überprüfung der Kolonnenbilanz unerlässlich, um die Verlässlichkeit der Datensätze zu beurteilen.

Zur Bilanzierung der Kolonne muss die Reaktion mit einbezogen werden, und es ergibt sich die folgende Gleichung zur Bestimmung der umgesetzten Stoffmengen.

$$\Delta \dot{N}_i = \left| \dot{F}_i - \dot{D} \cdot x_i^D - \dot{B} \cdot x_i^B \right| \quad (5.44)$$

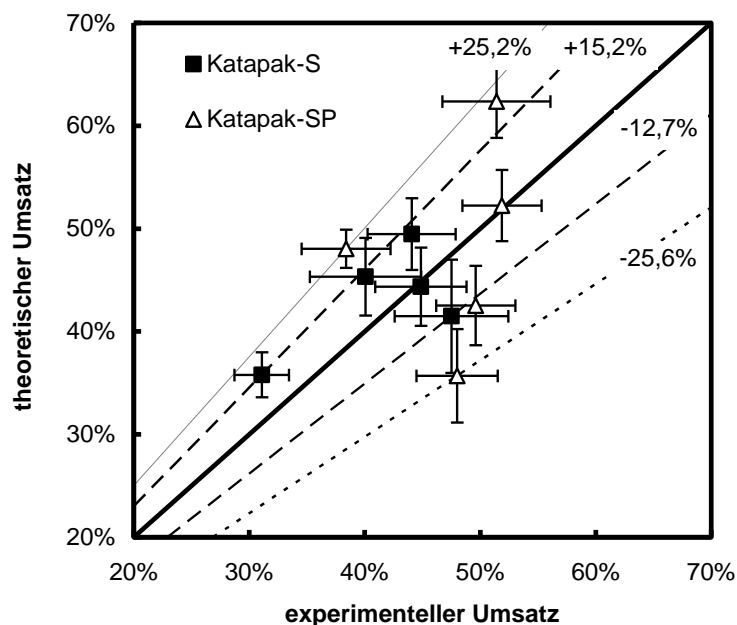
Eine Überprüfung der experimentellen Ergebnisse erfolgt über die maximale Abweichung zu einer mittleren umgesetzten Stoffmenge.

$$\Delta s_i = \max \left[ 1 - \frac{n \cdot \Delta \dot{N}_i}{\sum_{i=1}^n \Delta \dot{N}_i} \right] \quad (5.45)$$

Die Ergebnisse der Überprüfung sowie der mittlere auf das Edukt Methylacetat bezogene Umsatz  $X = \Delta \dot{N} / \dot{F}_{MeAc}$  ist im Anhang B in der Tabelle B.3 zusammen mit den Betriebsbedingungen und den Kopf- und Sumpffzusammensetzungen für die einzelnen Experimente (Tab. B.1 und Tab. B.2) dargestellt. Offensichtliche Fehler bei der Veröffentlichung der Messdaten, wie nicht geschlossene Gesamtbilanzen und Zusammensetzungen des Sumpf- oder Kopfproduktes, die sich nicht zu Eins summieren, wurden im Rahmen der Überprüfung der experimentellen Daten korrigiert. Die Überprüfung der experimentellen Daten ergibt lediglich bei einem der 10 Experimente eine Abweichung der umgesetzten Stoffmenge von >10%. Die mittlere Abweichung aller Experimente beträgt 4,4% und ist damit als gut zu bezeichnen. Aufgrund der geringen Anzahl werden daher alle experimentellen Daten zur Modellvalidierung herangezogen.

### 5.3.2 ÜBERPRÜFUNG DER SIMULATIONSERGEBNISSE

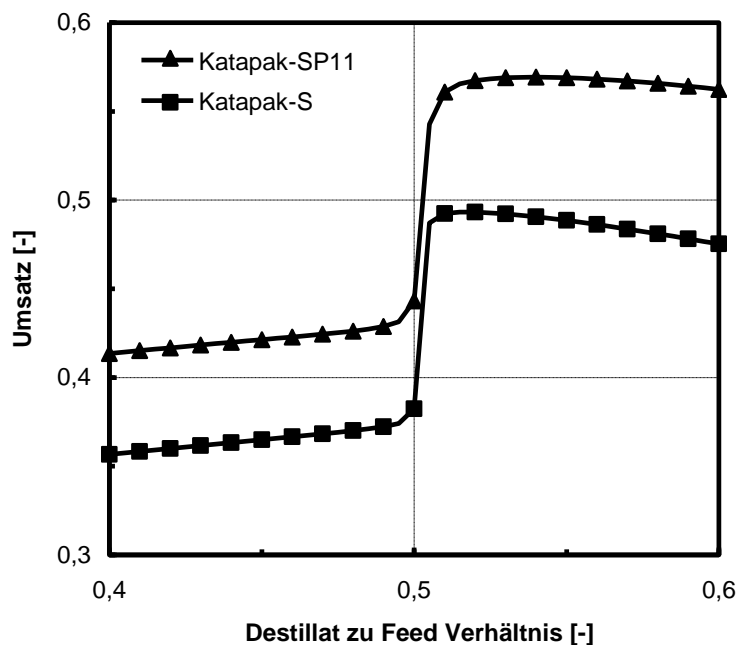
Um eine erste Überprüfung der Simulationsergebnisse zu ermöglichen, werden die von Steinigeweg et al. [2004] veröffentlichten Daten zur Umesterung von Methylacetat mit Butanol mit Hilfe des entwickelten Kolonnenmodells simuliert und die experimentellen und theoretischen Umsätze miteinander verglichen. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist für beide verwendete Packungstypen in Abbildung 5.7 dargestellt.



**Abb. 5.7** Vergleich von experimentellen und simulierten Umsätzen

Während der Vergleich für die Experimente mit der katalytischen Packung Katapak<sup>TM</sup>-S mit maximalen Abweichungen von +15,2% bzw. -12,7% als zufriedenstellend zu bezeichnen ist, sind die maximalen Abweichungen für den Packungstyp Katapak<sup>TM</sup>-SP11 mit +25,2% bzw. -25,6% nicht akzeptabel. Da die experimentellen Daten allerdings die gleichen Prozessbedingungen abdecken und die Simulation sich lediglich bzgl. der Modellparameter für die katalytische Packung unterscheidet, wurden nicht allein die Güte der Simulation sondern auch die experimentellen Bedingungen in die Fehleranalyse einbezogen.

Da insbesondere das Destillat-zu-Feed-Verhältnis einen wesentlichen Einfluss auf den Umsatz einer Reaktivdestillationskolonne besitzt [Klöker et al., 2004], wurde dieser Betriebsparameter einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Dazu wurde ein Referenzzustand mit Feedströmen von je 20 mol/h und einem Rücklaufverhältnis von Eins definiert und dabei das Destillat-zu-Feed-Verhältnis im relevanten Bereich von 0,4 bis 0,6 variiert. Die Ergebnisse der Simulationsstudien für beide Kolonnenkonfigurationen sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass der Umsatz bei einem Destillat-zu-Feed-Verhältnis von 0,5 einen Sprung aufweist. Unterhalb dieses Wertes liegt der Umsatz bei ca. 42% für den Packungstyp Katapak<sup>TM</sup>-SP11 und bei ca. 36% für Katapak<sup>TM</sup>-S, während oberhalb deutlich höhere Umsätze von ca. 56% bzw. 48% erzielt werden können. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass sich das Reaktionsprodukt Methanol bei geringeren Destillat-zu-Feed-Verhältnissen im reaktiven Teil der Kolonne auch in der Flüssigphase befindet und die Reaktionsrate dadurch herabsetzt wird (siehe Gleichung 4.4).



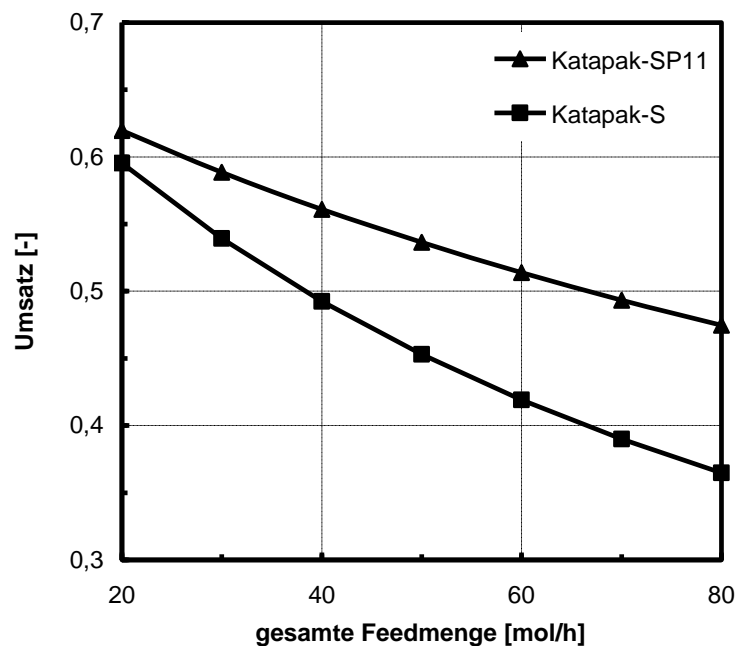
**Abb. 5.8** Abhängigkeit des Umsatzes vom Destillat zu Feed Verhältnis

Zwar lässt sich das Destillat-zu-Feed-Verhältnis für alle experimentellen Datenpunkte anhand der veröffentlichten Angaben berechnen, unter Berücksichtigung der experimentellen Fehler

umfasst dieses Verhältnis jedoch für alle Experimente Werte unterhalb und oberhalb von  $\dot{D}/\dot{F} = 0,5$ . Da in diesem Bereich selbst geringste Änderungen zu erheblichen Umsatzeinbußen bzw. –steigerungen führen, muss die experimentelle Datenbasis zur Modellvalidierung als nur bedingt geeignet eingestuft werden. Nachfolgend werden daher zusätzliche Betrachtungen zum Prozessverhalten angestellt, welche die Plausibilität der Simulationsergebnisse belegen, so dass von der Gültigkeit des gewählten Modellierungsansatzes ausgegangen werden kann.

### 5.3.3 PROZESSVERHALTEN

Um für die Untersuchung des Prozessverhaltens von einem stabilen Ausgangszustand auszugehen, wurde das Destillat-zu-Feed-Verhältnis für alle nachfolgenden Simulationsstudien auf einen Wert von  $\dot{D}/\dot{F} = 0,51$  festgelegt, da erst bei diesem Verhältnis sichergestellt werden kann, dass sich kein erhöhter Methanolanteil in der Reaktionszone befindet. Um den Einfluss der Feedmenge auf den Umsatz in der Kolonne zu bestimmen, wurde diese bei einem konstanten Rücklaufverhältnis von Eins über einen Bereich von insgesamt 20 bis 80 mol/h variiert, was einer Flüssigkeitsbelastung von ca. 1,9 bis 7 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h im reaktiven Teil der Kolonne entspricht.

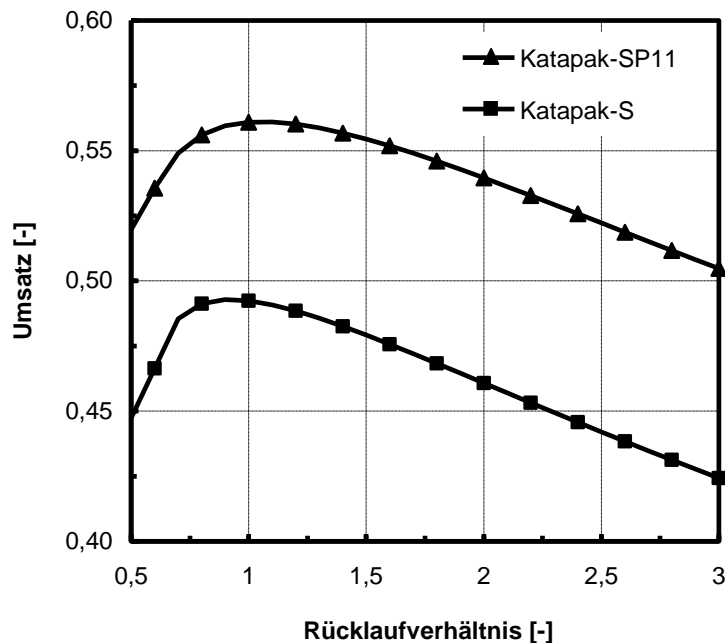


**Abb. 5.9** Abhängigkeit des Umsatzes von der Gesamtfeedmenge

Wie in Abbildung 5.9 dargestellt, ergibt sich für beide Packungstypen das erwartete Verhalten eines mit steigender Feedmenge fallenden Umsatzes. Während die Umsätze bei einer geringen Feedmenge von nur 20 mol/h auf ähnlichem Niveau liegen, ergibt sich bei höherer Belastung eine immer größere Diskrepanz zwischen der Packung Katapak<sup>TM</sup>-S ( $\psi = 15,0\%$ )

und der mit einem Katalysatoranteil von  $\psi = 35,6\%$  deutlich reaktiveren Packung Katapak<sup>TM</sup>-SP11.

Als weiterer wichtiger Prozessparameter für die Reaktivrektifikation wurde das Rücklaufverhältnis bei einem gegebenen gesamten Feedmengenstrom von 40 mol/h im Bereich von 0,5 bis 3 variiert. Wie zuvor zeigt sich auch hier das für Reaktivrektifikationskolonnen typische Verhalten eines Umsatzmaximums bei relativ geringen Rücklaufverhältnissen [Sneesby et al., 1998]. Während das qualitative Verhalten für beide Packungstypen identisch ist, zeigt sich bei der mit geringerer Katalysatormenge und höherer Trennleistung ausgestatteten Packung Katapak<sup>TM</sup>-S eine Verschiebung des Maximums zu einem geringeren Rücklaufverhältnis von 0,96, während es bei der Packung Katapak<sup>TM</sup>-SP11 bei einem Rücklaufverhältnis von 1,1 liegt. Dieses stark nichtideale Verhalten muss bei der Kolonnenauslegung und Prozessoptimierung besonders berücksichtigt werden.



**Abb. 5.10** Abhängigkeit des Umsatzes vom Rücklaufverhältnis

Aufgrund der erfolgreichen Plausibilitätsprüfung kann davon ausgegangen werden, dass das Prozessverhalten der Umesterung von Methylacetat mit Butanol ausreichend korrekt wiedergegeben wird. Bei einer realen Prozessauslegung muss allerdings ein größerer Aufwand für die Erstellung einer experimentellen Datenbasis und die anschließende Validierung der Simulationsergebnisse aufgewendet werden, um eine genaue Bestimmung der Kolonnen dimensionen und der optimalen Betriebsbedingungen zu gewährleisten.

## 6. MEMBRANTRENNUNG

Um einen Membranprozess modellieren und auslegen zu können, sind mathematische Modelle unerlässlich. Da es sich bei der Pervaporation um eine innovative Technologie handelt, sind die Transportphänomene in dichten Membranen bislang jedoch nicht vollständig geklärt und es stehen keine rein physikalischen Modelle zur Beschreibung des Trennverhaltens zur Verfügung. Die Membraneigenschaften müssen daher für jedes System neu bestimmt werden, wobei die Vorhersagegenauigkeit bei einer Ausweitung des Gültigkeitsbereiches durch die Verwendung semi-empirischer Modelle verbessert werden kann. In diesem Kapitel wird das im Rahmen dieser Arbeit verwendete semi-empirische Modell für die Pervaporation vorgestellt und die Bestimmung der Modellparameter anhand von Literaturdaten erläutert. Abschließend werden Möglichkeiten zur Erweiterung des Gültigkeitsbereiches bei begrenzter experimenteller Datenbasis vorgeschlagen und bewertet.

### 6.1 MODELLIERUNG

Um die Berücksichtigung von lokalen Zustandsänderungen entlang der Membran zu ermöglichen und dabei die Lösung differentiell-algebraischer Gleichungssysteme zu vermeiden, wird analog zur Simulation der Reaktivrektifikationskolonne eine Diskretisierung der Membran vorgenommen und die differentielle Form der Gleichungen durch eine getrennte Bilanzierung der einzelnen Diskrete ersetzt. Der Aufbau eines einzelnen Diskretes und der Verlauf des chemischen Potentials einer übergehenden Komponente kann Abbildung 6.1 entnommen werden. Dargestellt ist ein im Gegenstrom betriebenes Hohlfasermodul, bei dem die aktive Schicht der Membran auf der Permeatseite liegt.

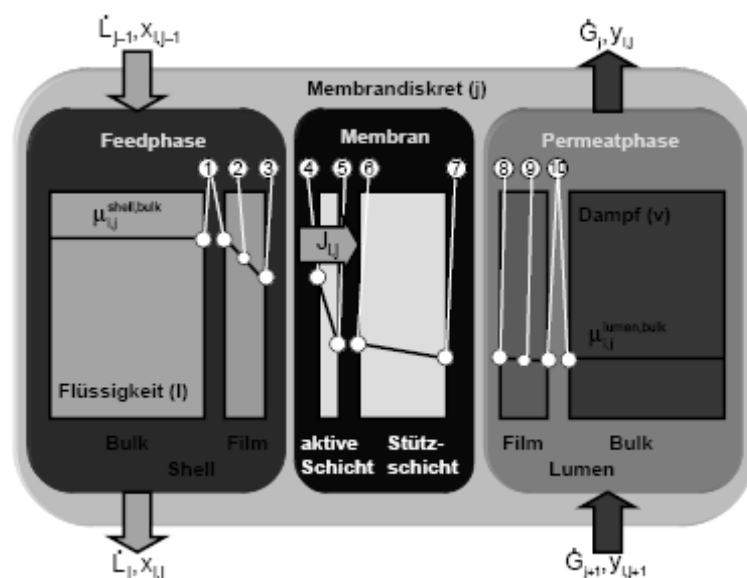


Abb. 6.1 Schematische Darstellung eines Membrandiskretes [Kreis, 2005]

Die Bilanzgleichungen für die Komponente  $i$  und das Membrandiskret  $j$  in den beiden Kernphasen sind nachfolgend angegeben.

Für die Feedseite verringert sich der in das Diskret eintretende Strom jeder Komponente um den jeweiligen Permeatstrom, und der verbleibende Retentatstrom tritt in das nächste Membrandiskret ein. Der in das erste Diskret eintretende Flüssigkeitsstrom entspricht damit dem Feedstrom und der aus dem letzten Diskret austretende Strom dem Retentatstrom des Moduls.

$$\dot{L}_{j-1} \cdot x_{i,j-1} = \dot{L}_j \cdot x_{i,j} + J_{i,j} \cdot \Delta A_{Membran} \quad i = 1 \dots n \quad (6.1)$$

Analog dazu wird der Gasstrom auf der Permeatseite des Moduls um den jeweiligen Permeatstrom vergrößert, wobei sich die Bilanzierung nach der Fahrweise des Membranmoduls richtet. Nachfolgend sind die Bilanzgleichungen für ein im Gegenstrom betriebenes Modul dargestellt.

$$\dot{G}_j \cdot y_{i,j} = \dot{G}_{j+1} \cdot y_{i,j+1} + J_{i,j} \cdot \Delta A_{Membran} \quad i = 1 \dots n \quad (6.2)$$

Der transmembrane Fluss  $J_{i,j}$  hängt dabei neben den Systemeigenschaften vom Trennverhalten der aktiven Schicht sowie triebkraftmindernden Effekten ab, die in den nächsten Abschnitten ausführlich erläutert werden.

Um eine numerische Berechnung einer Membrantrennung zu ermöglichen, werden die folgenden Annahmen getroffen.

- Eine ideale Verteilung des Feedstromes
- Die Membraneigenschaften entsprechen in jedem Diskret einem integralen Mittelwert

Diese Annahmen bewirken keine wesentliche Einschränkung der Gültigkeit des Modells. Die ideale Verteilung des Feedstromes ist eine Annahme, die bei fast allen mehrstufigen Prozessen Anwendung findet und Ihre Gültigkeit dort bereits unter Beweis gestellt hat. Eine Homogenität der Membraneigenschaften sollte zum einen über den Herstellungsprozess sichergestellt sein, zum anderen werden diese Eigenschaften bislang experimentell bestimmt, wobei Fertigungstoleranzen durch eine ausreichende Membranfläche in die Bestimmung der Membraneigenschaften einbezogen werden. Allerdings ist bei der Berechnung der Trenneigenschaften auf eine ausreichende Diskretisierung der Membran zu achten, damit Änderungen in den Prozessbedingungen mit hinreichender Genauigkeit berücksichtigt werden.

Das verwendete Gesamtmodell besteht aus einer Verschaltung von Modellen für einzelne Membrandiskrete. Diese greifen auf verschiedene Untermodelle zurück, die Korrelationen für

die Berechnung der Koeffizienten für den Stoff- und Wärmetransport sowie der hydrodynamischen Gegebenheiten im Membranmodul enthalten. Die Modellparameter für die Membran und das verwendete Membranmodul sind in weiteren Untermodellen enthalten. Eine detaillierte Beschreibung der Verknüpfung von Haupt- und Untermodellen findet sich bei Kreis [2005].

Die Modellgleichungen sind in der kommerziellen Entwicklungsumgebung Aspen Custom Modeler™ (ACM) implementiert, die Möglichkeiten zur simultanen Lösung aller Gleichungen und eine benutzerfreundliche Oberfläche bietet. Zudem erlaubt die Nutzung dieses Programms die Anbindung an die Stoffdatenbanken von Aspen Properties™, wodurch eine Umstellung auf andere Stoffsysteme stark vereinfacht wird. Die verwendeten Komponenten und die Routinen zur Berechnung der Systemeigenschaften werden in einem Aspen Properties Problem Definition File (APPDF) definiert, welches dann mit dem ACM Modell verknüpft wird. Die Umstellung auf ein anderes Stoffsystem kann so allein durch eine Änderung des APPDF sowie der stoffspezifischen Modellparameter erfolgen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein bereits existierendes Modell für die Beschreibung eines Pervaporationsmoduls ausgewählt und in Bezug auf die speziellen Anforderungen eines rein organischen Stoffsystems mit polaren Komponenten modifiziert und um die Beschreibung der spezifischen Strömungsbedingungen in den von Sulzer ChemTech vertriebenen Flachmodulen unterschiedlichen Maßstabs erweitert.

### 6.1.1 MEMBRANSTOFFTRANSPORT

Zur Beschreibung des Stofftransports in der aktiven Schicht der Membran wird das Lösungs-Diffusions-Modell verwendet. Die mathematische Umsetzung dieser idealisierten Vorstellung ergibt in seiner einfachsten Form eine allgemeine Gleichung, bei der sich der transmembrane Fluss der Komponente  $i$  aus dem Produkt der Permeanz  $Q_i$  und der Triebkraft  $\Delta TK_i$  berechnet.

$$J = Q_i \cdot \Delta TK_i \quad i = 1 \dots n \quad (6.3)$$

Die Permeanz stellt in dieser Gleichung einen komponentenspezifischen Modellparameter dar, der aus experimentellen Daten gewonnen werden kann. Dieser Modellparameter variiert je nach Anzahl der beteiligten Komponenten, Membranmaterial und Berücksichtigung von Kopplungseffekten in seiner Komplexität und Form (s. Kapitel 2.2.3). Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Arrhenius-Ansatz verwendet, der die Temperaturabhängigkeit der Permeanz berücksichtigt und so den Einfluss der Temperatur auf das Trennverhalten der Membran beschreibt.



$$Q_i(T) = Q_i(T^0) \cdot \exp \left[ \frac{E_{Q,i}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T^0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad i = 1 \dots n \quad (6.4)$$

Das Modell erfordert pro Komponente 2 Parameter, die durch Experimente bestimmt werden müssen. Kreis [2005] hat gezeigt, dass die Definition der Triebkraft einen entscheidenden Einfluss auf die Güte der Simulationsergebnisse hat und empfiehlt für die Beschreibung der Pervaporation die Anwendung der Aktivitätsdifferenz als treibende Kraft. Dadurch ergibt sich die folgende Gleichung für den transmembranen Fluss.

$$J_i = Q_i \cdot \Delta a_i \quad i = 1 \dots n \quad (6.5)$$

Die Aktivitätsdifferenz berechnet sich aus den Aktivitäten auf den Oberflächen der aktiven Schicht der Membran.

$$\Delta a_i = a_{i,F}^{aktiv} - a_{i,P}^{aktiv} \quad i = 1 \dots n \quad (6.6)$$

Diese lassen sich berechnen, indem die Fugazitäten auf der Oberfläche der aktiven Schicht mit den Fugazitäten der angrenzenden fluiden Phase gleichgesetzt werden. Bei der Pervaporation findet der Phasenübergang auf der Permeatseite statt, die Aktivität auf der Feedseite der aktiven Schicht lässt sich daher wie folgt berechnen.

$$a_{i,F}^{aktiv} = \gamma_{i,F}^{aktiv} \cdot x_{i,F}^{aktiv} \quad i = 1 \dots n \quad (6.7)$$

Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  erfolgt dabei über den UNIQUAC-Ansatz.

Zur Berechnung der Aktivität auf der Permeatseite kann bei mäßigen Drücken und schwach assoziierenden Komponenten folgende Gleichung zur Beschreibung des Phasengleichgewichts aufgestellt werden.

$$a_{i,P}^{aktiv} = \frac{y_{i,P}^{Film} \cdot p_P}{p_i^s} \quad i = 1 \dots n \quad (6.8)$$

Die Sättigungsdampfdrücke  $p_i^s$  werden dabei anhand der Antoine-Gleichung bestimmt [Gmehling und Kolbe, 1992].

Die Vorteile dieses semi-empirischen Transportmodells liegen vor allem in dessen Einfachheit und der daraus resultierenden Stabilität des Simulationswerkzeuges. Die Anzahl der notwendigen Modellparameter, die über experimentelle Daten zu bestimmen sind, ist zudem begrenzt. Allerdings sollte das Modell nur im experimentell abgedeckten Betriebsbereich des Membranmoduls verwendet werden, da eine Extrapolation der Versuchsergebnisse auf andere Konzentrations- und Temperaturbereiche zu einem sprunghaften Anstieg des Fehlers führen kann.

### 6.1.2 TRIEBKRAFTMINDERNDE EFFEKTE

Die Leistung von Membranverfahren kann erheblich überschätzt werden, wenn nur der Stofftransport in der aktiven Schicht betrachtet wird. Neben dem Transportwiderstand in der porösen Stützschiicht haben triebkraftmindernde Effekte einen entscheidenden Einfluss auf das Prozessverhalten (siehe Kapitel 2.2.4). Nachfolgend wird erläutert, welche triebkraftmindernden Effekte beim betrachteten Prozess eine Rolle spielen und wie sie bei der Simulation des Membranverfahrens berücksichtigt werden.

#### *Druckverluste*

Während Druckverluste auf der Feedseite bei der Dampfpermeation zu einer Reduzierung des transmembranen Flusses und einer Verschlechterung der Selektivität führen, sind sie bei der Pervaporation ohne Bedeutung. Druckverluste auf der Permeatseite führen jedoch bereits ab einer Größenordnung von 100 mbar zu einer merklichen Leistungsminderung. Im Allgemeinen bestimmt die hydrodynamische Auslegung und Größe des Moduls die permeatseitige Druckminderung. Insbesondere bei Hohlfasermembranen mit lumenseitiger Permeatführung spielt der Druckverlust eine große Rolle. Im Falle von Flachmembranen, bei denen Stützgitter zur Stabilisierung der Membran eingesetzt werden, muss deren Widerstand für die Permeatströmung im Einzelfall beurteilt werden. In der hier durchgeführten Arbeit wurde dieser Einfluss vernachlässigt, da die notwendigen Daten für dessen Berechnung nicht zugänglich waren.

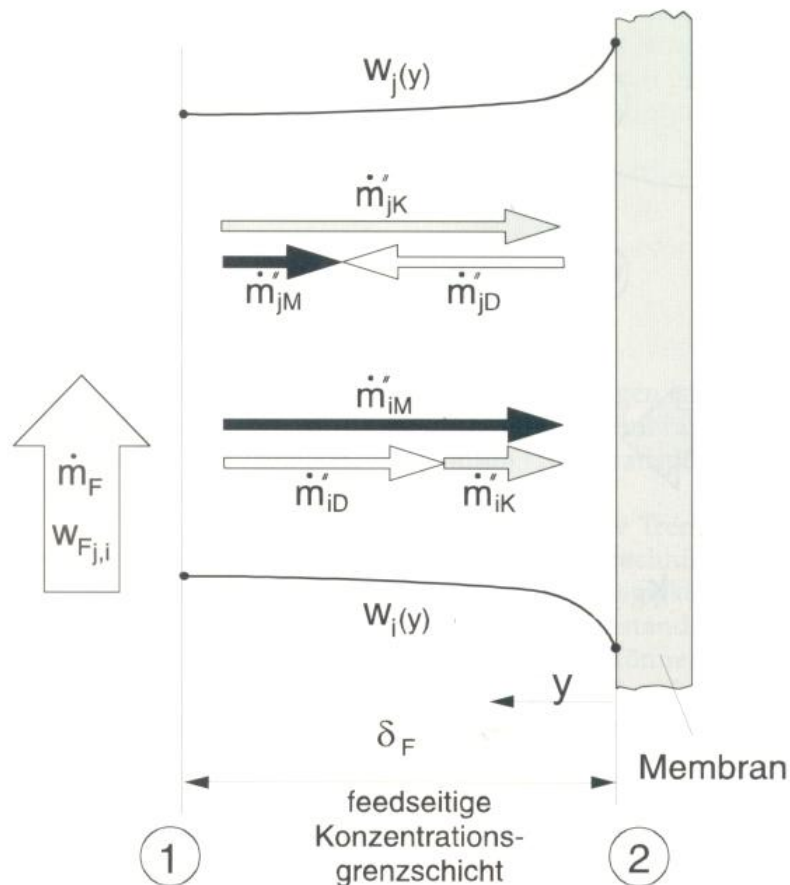
#### *Poröse Stützschiicht*

Durch die poröse Stützschiicht können zwei zusätzliche Transportwiderstände zu einer Verschlechterung der Membrantrennung führen. Rautenbach [1997] legt dar, dass bei der Pervaporation die Konzentrationspolarisation in der Stützschiicht gegenüber dem durch sie verursachten Druckverlust einen deutlich geringern Einfluss auf die Trennleistung der Membran hat. Für die meisten technischen Anwendungen ist sie damit ebenso zu vernachlässigen wie die permeatseitige Konzentrationspolarisation. In der hier durchgeführten Arbeit wird der Einfluss der Stützschiicht auf die Trennleistung der Membran mangels detaillierter Informationen über die Membranstruktur vernachlässigt.

#### *Polarisationseffekte*

Als Polarisationseffekte werden die Konzentrations- und Temperaturabnahme vom Kern der Strömung zur Oberfläche der aktiven Schicht bezeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit werden die durch Polarisationseffekte entstehenden Konzentrationsgradienten mit Hilfe der Filmtheorie beschrieben. Aufgrund der untergeordneten Bedeutung werden Polarisations-effekte auf der Permeatseite vernachlässigt.

Der Antransport aller Komponenten aus der Kernphase an die Membran erfolgt sowohl konvektiv als auch diffusiv orthogonal zur Membranoberfläche. Die bevorzugt permeierende Komponente  $i$  tritt verstärkt durch die Membran, während die weniger stark permeierenden Komponenten  $j$  an der Oberfläche der aktiven Schicht zurückgehalten werden und sich dadurch an der Membranoberfläche anreichern (siehe Abbildung 6.2).



**Abb. 6.2** Feedseitige Konzentrationsgrenzschicht [Rautenbach und Melin, 2004]

Die Ausbildung des Konzentrationsprofils führt zu einer Verschlechterung des Trennergebnisses, denn in Folge der Konzentrationsänderung wird die Triebkraft der bevorzugt permeierenden Komponente verringert und die der zurückgehaltenen Komponente erhöht. Eine Möglichkeit, diesem Problem entgegenzutreten, besteht darin, die laminare Grenzschicht möglichst dünn zu halten. Dies lässt sich z.B. durch eine erhöhte Überströmung der Membranoberfläche erreichen. Der dabei auftretende Druckverlust spielt bei der Pervaporation nur eine untergeordnete Rolle.

Zur Berücksichtigung der Konzentrationspolarisation können die Diffusionsflüsse unter Verwendung von effektiven Stoffübergangskoeffizienten nach Taylor und Krishna [1993] ermittelt werden. Die Verknüpfung von Stoff- und Diffusionsflüssen erfolgt dabei nach

$$\dot{n}_{i,F}^{Film} = c_i^l \cdot k_{i,F}^{eff} \cdot (x_{i,F}^{Bulk} - x_{i,F}^{Film}) + \bar{x}_{i,F}^{Film} \cdot \dot{n}_{i,F}^{Film} \quad i = 1 \dots n-1 \quad (6.9)$$

mit

$$\dot{n}_{i,F}^{Film} = \sum_{i=1}^n \dot{n}_{i,F}^{Film} \quad (6.10)$$

und

$$\sum_{i=1}^n x_{i,F}^{Film} = 1 \quad (6.11)$$

Für die gemittelten Molanteile gilt dabei folgendes.

$$\bar{x}_{i,F}^{Film} = \frac{1}{2} \cdot (x_{i,F}^{bulk} + x_{i,F}^{Film}) \quad i = 1 \dots n \quad (6.12)$$

Die effektiven Stofftransportkoeffizienten  $k_{i,F}^{eff}$  können über Sherwood-Korrelationen ermittelt werden, welche die Strömungsverhältnisse im Membranmodul in geeigneter Weise berücksichtigen [Klatt, 1993]. Bei den im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Flachmodulen kann der Stoffübergang bei laminarer Strömung ( $Re < 874$ ) nach Urtiaga et al. [1999] ermittelt werden

$$Sh_{i,F} = 0,81 \cdot Re_F^{0,5} \cdot Sc_{i,F}^{1/3} \quad i = 1 \dots n \quad (6.13)$$

während für turbulente Strömungen ( $874 < Re < 15000$ ) die Gleichung von Cussler [1984] verwendet wird.

$$Sh_{i,F} = 0,323 \cdot Re_F^{0,5} \cdot Sc_{i,F}^{1/3} \quad i = 1 \dots n \quad (6.14)$$

Die dabei verwendeten dimensionslosen Kennzahlen sind wie folgt definiert.

Sherwood-Zahl:

$$Sh_{i,F} = \frac{k_{i,F}^{eff} \cdot d_h}{D_{i,F}^{eff}} \quad i = 1 \dots n \quad (6.15)$$

Reynolds-Zahl:

$$Re_F = \frac{u_F \cdot d_h \cdot \rho_F}{\eta_F} \quad (6.16)$$

Schmidt-Zahl:

$$Sc_{i,F} = \frac{v_F}{D_{i,F}^{eff}} \quad i = 1 \dots n \quad (6.17)$$

Die Anwendung effektiver Diffusionskoeffizienten stellt gegenüber der exakteren Lösung unter Anwendung der Stefan-Maxwell-Gleichungen eine erhebliche Vereinfachung dar. Obwohl dadurch keine Kopplung von Diffusionsflüssen erfasst wird, kann diese Vereinfachung fast immer ohne wesentliche Einbußen in der Genauigkeit verwendet werden. Insbesondere im Hinblick auf die erheblichen Unsicherheiten in der Beschreibung des Stofftransportes in der Membran ist diese Vorgehensweise sicherlich gerechtfertigt.

Im Zusammenhang mit der Konzentrationspolarisation tritt in einem Pervaporationsmodul orthogonal zur Membran ein Temperaturabfall auf, der auf die an der Rückseite der aktiven Schicht stattfindende Verdampfung der permeierenden Komponente zurückzuführen ist. Diese Temperaturpolarisation lässt sich direkt anhand der linearen Filmtheorie und den bekannten Wärmeübergangsgesetzen abschätzen [Rautenbach, 1997].

$$\dot{q}_F = \alpha_F \cdot (T_F^{Bulk} - T_F^{Film}) + \dot{n}_i^{Film} \cdot \bar{h}_F^{Film} \quad (6.18)$$

Der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha_F$  ist für eine vorgegebene Modulgeometrie nach der bekannten Sherwood-Nusselt-Analogie zu ermitteln [Franke, 1990; Schlünder und Martin, 1995]. Der örtliche Wärmefluss wird über die benötigte Enthalpie zur Verdampfung der permeierenden Komponenten auf der Rückseite der Membran berechnet.

$$\dot{q}_F = J \cdot (h_p^{aktiv} - h_p^{Film}) \quad (6.19)$$

### Temperaturabfall

Die für die Verdampfung benötigte Energie wird dem Feed entzogen und verursacht damit einen Temperaturabfall in Strömungsrichtung, der bei der Modellierung der Membrantrennung berücksichtigt werden sollte. Die Abkühlung des Feedstroms wird dabei anhand von Energiebilanzen bestimmt. Jedes Moduldiskret wird dazu in die beteiligten Bilanzräume Feed- und Permeatseite aufgeteilt bzw. hier gekennzeichnet als Shell- und Lumenseite, die dann getrennt voneinander bilanziert und mit dem übergehenden Wärmestrom  $H_j^{Flux}$  verknüpft werden. Dieser kann unter der Annahme eines dampfförmigen Permeatstroms anhand der molaren Enthalpie der einzelnen Komponenten und deren spezifischen Permeatflusses errechnet werden. Auf diese Weise werden die Energiebilanzen für jedes Diskret der Feedseite

$$H_j^{Flux} = h_{j-1,F} \cdot \dot{L}_{j-1} - h_{j,F} \cdot \dot{L}_j \quad (6.20)$$

und der Permeatseite

$$H_j^{Flux} = h_{j,P} \cdot \dot{G}_j - h_{j-1,P} \cdot \dot{G}_{j-1} \quad (6.21)$$

durch die folgende Gleichung vereinigt.

$$H_j^{Flux} = h_j^{v,Flux} \cdot J_j^{Flux} \quad (6.22)$$

Die jeweiligen molaren Enthalpien auf der Feed- und Permeatseite werden bei den dort herrschenden Zustandsbedingungen (Zusammensetzung, Temperatur, Druck) ermittelt, während für die Enthalpie des übergehenden Permeatstromes  $h_j^{v,Flux}$  die Zustandsbedingungen auf Seite der aktiven Membranschicht angenommen werden, um hier die Verdampfungs-

enthalpie für den Phasenwechsel zu berücksichtigen. Die dargelegten Gleichungen erlauben eine direkte Berücksichtigung von Temperaturabfällen in einem Pervaporationsmodul.

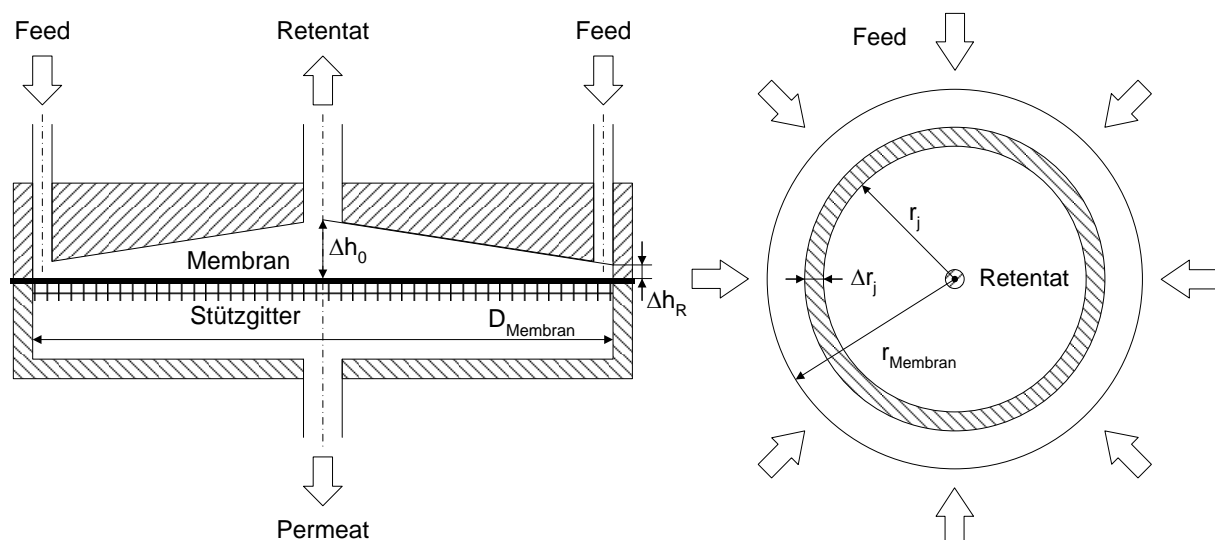
Die gesamte Temperaturminderung im Trennmodul kann anhand einer globalen Energiebilanz berechnet werden. Unter Annahme konstanter komponentenspezifischer Wärmekapazitäten und der Vernachlässigung der Mischungswärme lässt sich die Abkühlung des Feeds entlang der gesamten Membranfläche nach folgender Gleichung berechnen.

$$\Delta T = T_F - T_R = \frac{\dot{m}^P}{\dot{m}^F} \cdot \left[ (T_F - T_P) + \sum_{i=1}^n \frac{w_i^P \cdot \Delta h_i^v}{c_{pi}} \right] \quad (6.23)$$

Es ist klar erkennbar, dass sich der Temperaturabfall bei kleinen Feedmassenströmen besonders stark auswirkt. Bei der Auslegung der Membrantrennung ist daher auf eine ausreichende Überströmung der Membran zu achten, um diesen Effekt zu minimieren.

## 6.2 MEMBRANMODUL

Die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Daten zur Bestimmung der Modellparameter stammen aus zwei verschiedenen Quellen [Steinigeweg, 2003; Gorri et al., 2006]. Vermessen wurden dabei mehrere asymmetrische, hydrophile Flachpolymermembranen der Fa. Sulzer ChemTech mit der Typenbezeichnung Pervap 2255, deren aktive Schicht aus einem quervernetztem Polyvinylalkohol (PVA) besteht und die sich für die Abtrennung von Methanol aus organischen Mischungen eignen [Sulzer, 2004].



**Abb. 6.3** Aufbau und Diskretisierung der verwendeten Flachmodule

Sämtliche experimentellen Untersuchungen wurden mit runden Flachmodulen im Labormaßstab durchgeführt, deren prinzipieller Aufbau in Abbildung 6.3 dargestellt ist. Der Feed wird dabei über einen Ringspalt am äußeren Rand der Membran zugeführt und das

Retentat in der Mitte der runden Flachmembran abgezogen. Auf diese Weise entsteht auf der Feedseite der Membran eine radiale Strömung, wobei die Überströmgeschwindigkeit aufgrund des abnehmenden Volumenstromes und des sich verändernden Strömungsquerschnittes variiert. Um dieser Abhängigkeit vom Radius Rechnung zu tragen, wurde die Membran in radialer Richtung diskretisiert, wobei die einzelnen Diskrete  $j$  die jeweils gleiche Membranfläche aufweisen. Auf diese Weise wird in jedem Diskret ein annähernd gleicher Permeatstrom sichergestellt, der über den Permeatraum aus dem Modul abgezogen wird. Zur Verbesserung der mechanischen Stabilität wird die Membran auf einem Stützgitter gelagert, dessen Strömungswiderstand jedoch aufgrund mangelnder Daten unberücksichtigt bleibt.

Um die für die Berücksichtigung von Polarisierungseffekten benötigte Überströmgeschwindigkeit berechnen zu können, wird die Abhängigkeit des Strömungsquerschnittes vom Radius über die variable Höhe des Ringspaltes erfasst. Bei gegebenem Volumenstrom kann die Strömungsgeschwindigkeit nach folgender Gleichung berechnet werden.

$$u_L(r) = \frac{\dot{V}_L(r)}{A(r)} = \frac{\dot{V}_L(r)}{2\pi \cdot r \cdot \left[ \Delta h_0 - (\Delta h_0 - \Delta h_R) \cdot \frac{r}{r_{Membran}} \right]} \quad (6.24)$$

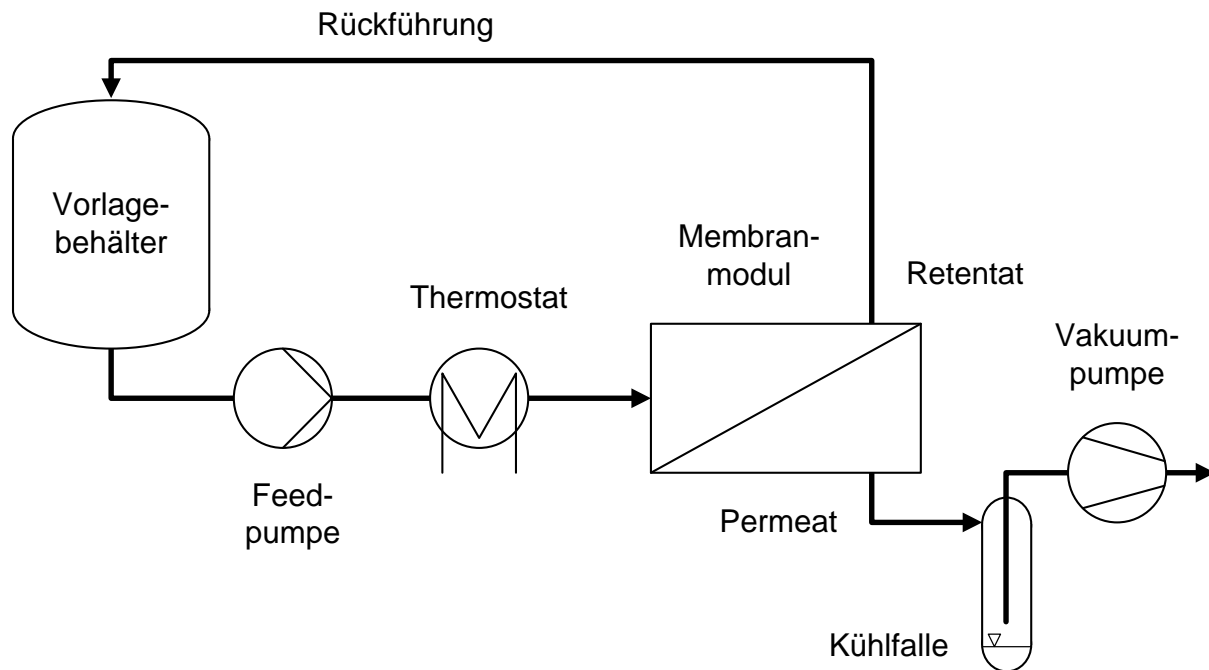
Die für die Berechnung notwendigen geometrischen Daten beider für die Experimente verwendeten Membranmodule sind in Tab. 6.1 aufgeführt. Dabei wird ersichtlich, dass die Überströmgeschwindigkeiten in Modul 2 bei gleichem flächenspezifischen Feedstrom aufgrund der größeren Höhe des Ringspaltes deutlich geringer ausfallen. Das Auftreten einer Triebkraftminderung durch Polarisierungseffekte ist bei diesem Modul daher eher zu erwarten.

**Tab. 6.1** Geometrische Daten der Flachmodule

Modulgeometrien			Modul 1	Modul 2
			[Steinigeweg und Gmeling, 2004]	[Gorri et al., 2006]
Membranfläche	$A_{Membran}$	[cm <sup>2</sup> ]	100	51,5
Membrandurchmesser	$D_{Membran}$	[cm]	11,3	8,1
Ringspalthöhe	$\Delta h_0$	[mm]	7,42	13,2
	$\Delta h_R$	[mm]	0,87	1,16

### 6.3 BESTIMMUNG DER MODELLPARAMETER

Experimente zur Charakterisierung von Membranmaterialien werden üblicherweise im Labormaßstab durchgeführt. Auch die im Rahmen dieser Arbeit genutzten experimentellen Daten stammen aus einer solchen Versuchsanlage, die in Abbildung 6.4 schematisch dargestellt ist.



**Abb. 6.4** Aufbau der Laboranlage zur Membrancharakterisierung

Das Feedgemisch wird dabei aus einem Vorlagebehälter über eine Pumpe und einen Thermostaten zum Membranmodul geführt. Auf diese Weise kann eine ausreichende Überströmgeschwindigkeit sowie eine konstante Temperatur des flüssigen Feedstromes sichergestellt werden. Der Retentatstrom wird in den Vorlagebehälter zurückgeführt, während das Permeat über eine Vakuumpumpe abgezogen und in einer Kühlfalle ausgefroren wird. Trotz dieser instationären Fahrweise kann man aufgrund der geringen Permeatströme zumeist von einem quasistationären Betriebszustand ausgehen. Mit dieser Laboranlage können alle entscheidenden Einflussparameter variiert und eine zuverlässige Charakterisierung der Membran erreicht werden. Allerdings ist darauf zu achten, dass triebkraftmindernde Effekte, die auf die Prozessbedingungen zurückzuführen sind, vermieden werden. Dazu ist vor allem eine ausreichende Überströmgeschwindigkeit der Membran notwendig, da diese sowohl zu einer Verminderung der Polarisierungseffekte als auch zu einer geringen Abkühlung des Feedstromes führt.

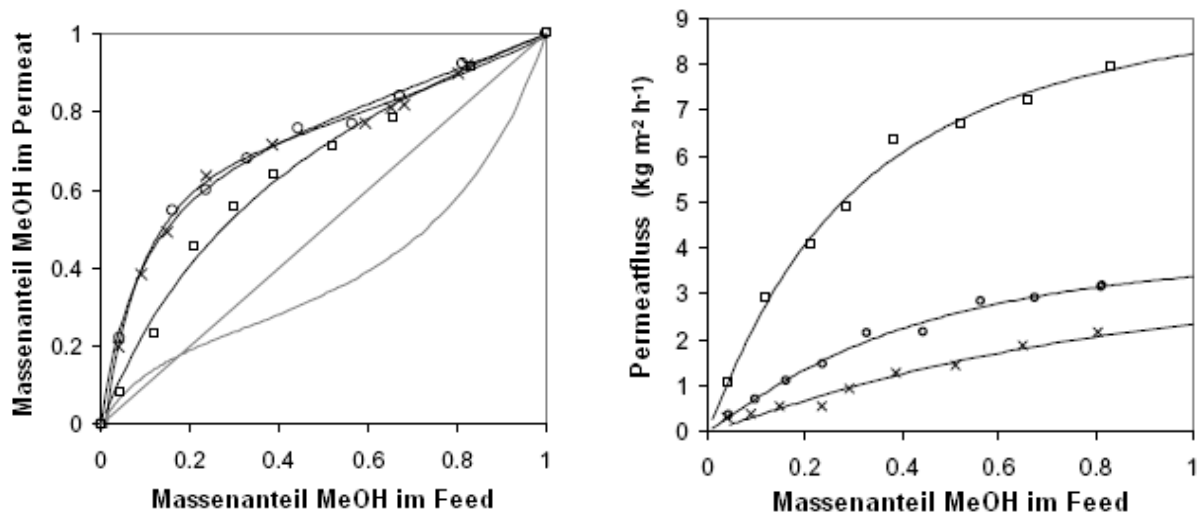


**Tab. 6.2** Zur Membrancharakterisierung benötigte Versuchsdaten

Versuchsdaten		Feed	Retentat	Permeat
Massenstrom	$\dot{m}$	X	(X)	X
Zusammensetzung	$x_i, w_i$	X	(X)	X
Temperatur	$T$	X	(X)	-
Druck	$p$	X	-	X

Die wesentlichen Prozessdaten, die zur Auswertung der Charakterisierungsexperimente benötigt werden, sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Während Feed- und Permeatstrom nahezu vollständig erfasst werden müssen, kann auf eine Erfassung des Retentatstromes verzichtet werden. Dies gilt allerdings nur unter idealen Versuchsbedingungen, bei denen der Permeatstrom gegenüber dem Feedstrom vernachlässigbar ist und der Zustand des Retentatstromes dem des Feedstromes entspricht. Bei einer signifikanten Abreicherung des Feedstromes an permeierenden Komponenten sollte vor allem die Temperatur des Retentats erfasst werden, da diese Aufschluss über den Temperaturverlauf im Membranmodul und die dadurch verursachte Triebkraftminderung gibt. Massenstrom und Zusammensetzung des Permeats können gegebenenfalls auch über eine Bilanzierung des Membranmoduls berechnet werden.

Für das Stoffsystem MeOH/MeAc liegen experimentelle Daten in der Literatur vor, welche die notwendigen Mindestanforderungen erfüllen. Steinigeweg und Gmehling [2004] präsentieren experimentelle Ergebnisse für drei unterschiedliche Membrantypen in Form von Diagrammen, bei denen der Massenanteil von MeOH im Permeatstrom und der gesamte Permeatfluss über dem Methanolgehalt des Feedstromes aufgetragen sind. Die in Abbildung 6.5 dargestellten Diagramme erschließen Informationen über die Zusammensetzung des Feed und Permeatstromes sowie den Permeatmassenstrom. Zusätzliche Informationen über den Feedmassenstrom, die Feedtemperatur sowie die Feed- und Permeatdrücke sind ebenfalls gegeben. Allerdings wurden diese Größen nicht variiert, so dass der Einfluss dieser Größen auf die Membranleistung nicht experimentell erfasst wurde. Die rein empirische Beschreibung des Membranverhaltens zeigt zwar eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, lässt aber keine Übertragung auf andere Prozessbedingungen zu und ist daher nicht für die Optimierung eines Hybridprozesses geeignet. Insbesondere der niedrige Permeatdruck von  $p_{\text{Permeat}} = 7 \text{ mbar}$  bewirkt Kondensationstemperaturen zwischen  $-24^\circ\text{C}$  und  $-38^\circ\text{C}$  und zieht damit erhebliche Kosten nach sich. Aus diesem Grund soll für die Prozessoptimierung ein semi-empirisches Membranmodell verwendet werden, das eine Extrapolation auf andere Betriebsbedingungen erlaubt.



**Abb. 6.5** Experimentelle Ergebnisse der Charakterisierung unterschiedlicher Membrantypen ( $\square$  = Pervap 2255-40,  $\circ$  = Pervap 2255-50,  $\times$  = Pervap 2255-60) [Steinigeweg und Gmehling, 2004]

Gorri et al. [2006] haben ebenfalls Experimente mit dem Stoffsystem MeOH/MeAc durchgeführt und dabei eine ähnliche Membran vom Typ Pervap 2255-30 verwendet. Die unterschiedlichen Typen der Membran Pervap 2255 basieren allesamt auf derselben chemischen Grundstruktur – eine hydrophile PVA Kompositmembran – und unterscheiden sich lediglich in ihrem Vernetzungsgrad. Der Vernetzungsgrad steigt dabei vom Typ Pervap 2255-30 zu Pervap 2255-60 an, wodurch eine zunehmende Selektivität bei gleichzeitig abnehmenden Flussraten zu erwarten ist. Im Gegensatz zu Steinigeweg und Gmehling [2004] haben Gorri et al. [2006] die Feedtemperatur im Bereich von 40 °C bis 60 °C variiert und dadurch Informationen über die Temperaturabhängigkeit der Permeabilität erhalten. Sie geben diese in Form eines Arrhenius-Ansatzes (Siehe. Gl. 6.4) an und bestimmen nahezu identische Aktivierungsenergien von  $E_{Q,MeOH} = 29,8 \text{ kJ/mol}$  und  $E_{Q,MeAc} = 30,3 \text{ kJ/mol}$  für die beiden Komponenten. Aufgrund der identischen chemischen Struktur werden diese Werte auch für die Membranen mit einem höherem Vernetzungsgrad verwendet. Ob diese Annahme zulässig ist, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden, da hierzu weitergehende experimentelle Arbeiten notwendig sind.

Die Bestimmung der Parameter für unterschiedliche Membranmodule erfolgt über eine Anpassung der Simulationsergebnisse an die experimentellen Ergebnisse. Dabei werden sämtliche Membranvarianten berücksichtigt. Die Anpassung erfolgt mittels einer Minimierung der Summe der Fehlerquadrate zwischen allen experimentellen Daten  $M_{ij}^{\text{exp}}$  und den entsprechenden Simulationsergebnissen  $M_{ij}^{\text{sim}}$ .

$$\Upsilon^2 = \sum_{i=1}^{n_{\text{exp. Messgrößen}}} \sum_{j=1} (M_{ij}^{\text{exp}} - M_{ij}^{\text{sim}})^2 \quad (6.25)$$

Da mit einem einfachen Arrhenius-Ansatz keine zufriedenstellende Wiedergabe der Messdaten möglich ist und auch die Berücksichtigung triebkraftmindernder Effekte nicht zu einer wesentlichen Verbesserung der Simulationsergebnisse führt, wird eine Abhängigkeit der Permeanzen vom Methanolanteil auf der feedseitigen Membranoberfläche eingeführt.

$$Q_i(T, w_{MeOH}) = Q_i^0(T^0) \cdot (w_{MeOH, F}^{Film})^C \cdot \exp\left[\frac{E_{Q,i}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T^0} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (6.26)$$

Diese Abhängigkeit findet ihre physikalische Entsprechung im Quellverhalten von PVA-Membranen. Diese Quellung wird vor allem durch kleine und stark polare Moleküle wie Wasser oder Methanol verursacht und bewirkt eine mit dem Anteil dieser Komponente steigende Permeanz aller Komponenten. Der Nichtlinearität dieses Quellverhaltens wird durch einen einfachen Potenzansatz Rechnung getragen, wobei der zusätzliche Modellparameter  $C$  nicht komponentenspezifisch ist und damit  $2n+1$  Parameter zur Beschreibung einer Membran benötigt werden. Weitere Ansätze zur Beschreibung des Verhaltens finden sich bei Meyer-Blumenroth [1989], Luo et al. [1997], Rautenbach und Melin[2004], Chapman et al. [2006], Mauviel et al. [2006] und Ohlrogge und Ebert [2006].

Unter Verwendung dieses Ansatzes der Berücksichtigung der

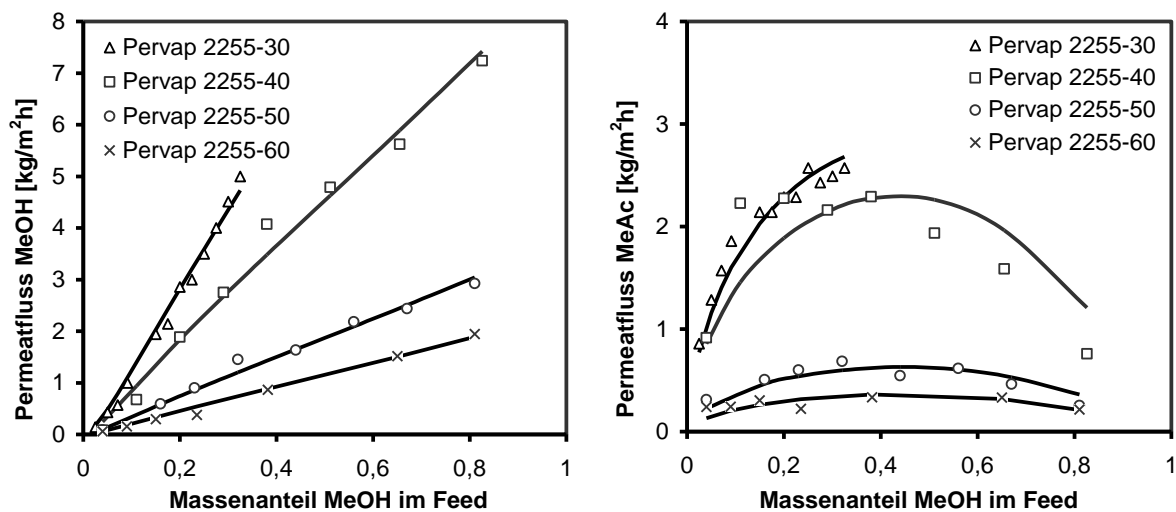
- Abkühlung des Feeds über den Verlauf des Membranmoduls sowie
- triebkraftmindernder Polarisierungseffekte

gelingt mit einem Konfidenzintervall von 95% eine zufriedenstellende Wiedergabe aller experimentellen Daten für alle Membrantypen und Betriebszustände. Die auf diese Weise ermittelten Modellparameter sind in Tabelle 6.3 aufgeführt. Dabei hat sich gezeigt, dass der zusätzliche Modellparameter  $C$  für die unterschiedlichen Membrantypen nur geringfügig um einen Mittelwert von  $C = 0,654$  variiert und die Verwendung eines gemeinsamen Wertes für alle Membrantypen zu keiner signifikanten Verschlechterung der Wiedergabegüte führt.

**Tab. 6.3** Modellparameter zur Beschreibung der Pervaporation

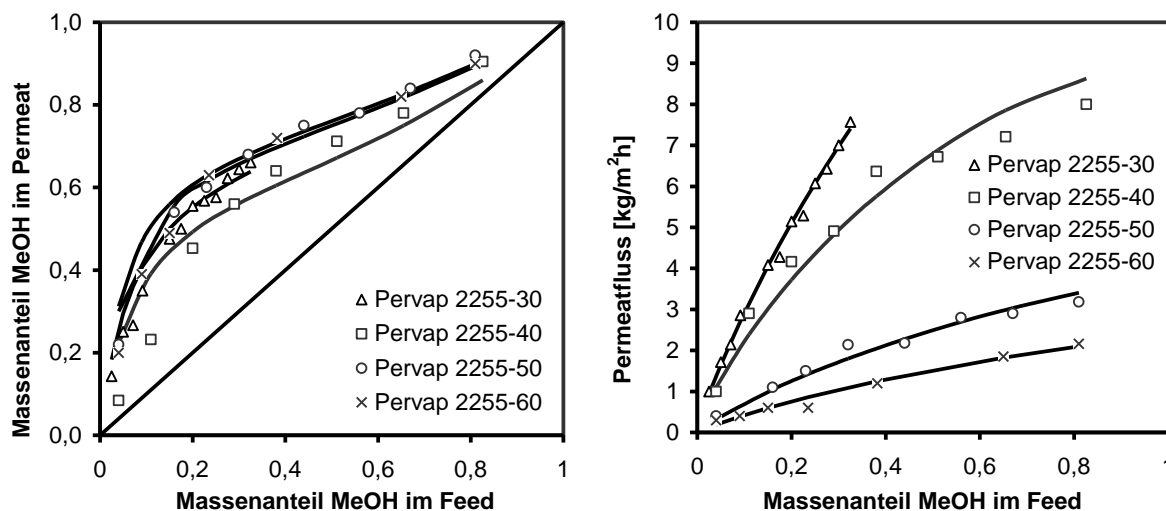
Membrantyp	$Q_{MeOH}^0$	$Q_{MeAc}^0$	$E_{Q,MeOH}$	$E_{Q,MeAc}$	$C$
	[mol h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]	[mol h <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> ]	[kJ / mol]	[kJ / mol]	[-]
Pervap 2255-30	476,1	123,3	29,8	30,3	0,654
Pervap 2255-40	332,3	107,1			
Pervap 2255-50	128,2	27,9			
Pervap 2255-60	77,8	16,0			

Aufgrund der höheren Signifikanz wurde die Bestimmung der Modellparameter anhand der individuellen Permeatflüsse der beiden Komponenten MeOH und MeAc durchgeführt. Der in Abbildung 6.6 dargestellte Vergleich von experimentellen Daten und Simulationsergebnissen zeigt, dass die Permeatflüsse für sämtliche Feedzusammensetzungen gut wiedergegeben werden können. Eine allenfalls zufriedenstellende Wiedergabe der experimentellen Daten zeigt sich lediglich für MeAc-flüsse der Membran Pervap 2255-40 im Bereich geringer MeOH-Gehalte. Da der experimentell beobachtete extrem steile Abfall des Flusses bei kleinen MeOH-Gehalten jedoch bei keiner anderen Membran auftritt, ist hier eher von einer begrenzten Güte der Messergebnisse auszugehen.



**Abb. 6.6** Vergleich experimenteller und simulierter Membranflüsse für die permeierenden Komponenten MeOH und MeAc

Während der Permeatfluss an MeOH mit steigendem MeOH Gehalt und damit steigender Triebkraft stetig zunimmt, zeigt der MeAc-Fluss ein Verhalten, welches mit einem normalen Arrhenius-Ansatz nicht wiederzugeben ist. Betrachtet man die Abhängigkeit des Flusses vom Massenanteil an MeAc im Feed, also von rechts nach links, so steigt der Fluss zuerst an, fällt dann aber wieder stark ab. Der gewählte Modellierungsansatz, der die Membranquellung bei der Berechnung der Permeanzen berücksichtigt, wird hierdurch bestätigt.



**Abb. 6.7** Vergleich experimenteller und simulierter Werte für den Methanolanteil im Permeat und den Permeatfluss

Abbildung 6.7 zeigt einen Vergleich von experimentellen und simulierten Werten in der von Steinigweg und Gmehling [2004] gewählten Darstellung des Massenanteils an MeOH im Permeat und des gesamten Permeatflusses in Abhängigkeit vom Massenanteil an MeOH im Feed. Dabei zeigt sich, dass der Permeatfluss für alle Membrantypen mit guter Genauigkeit wiedergegeben wird, während es bei der Beschreibung der Permeatzusammensetzung gerade im Bereich kleiner MeOH-Gehalte zu größeren Abweichungen kommt.

**Tab. 6.4** Mittlere Abweichung von experimentellen und simulierten Ergebnissen

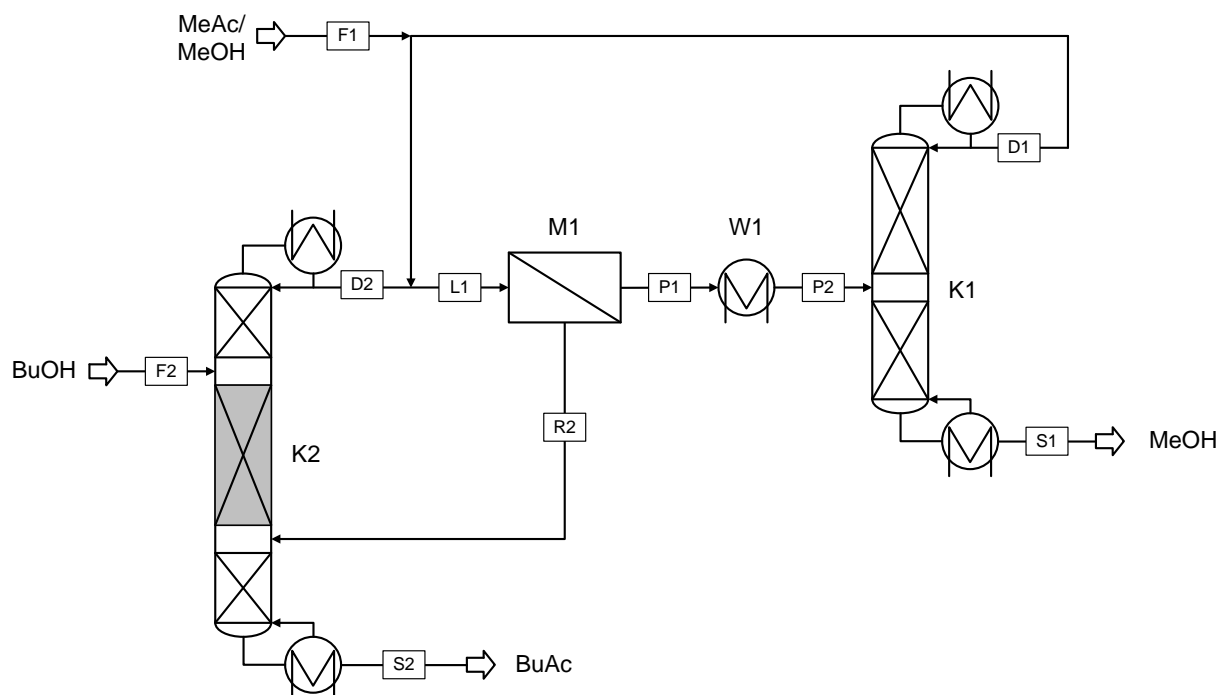
Membrantyp	mittlere Abweichung			
	$\dot{m}_{P,MeOH}$	$\dot{m}_{P,MeAc}$	$w_{P,MeOH}$	$\dot{m}_P$
Pervap 2255-30	10,2%	6,2%	10,2%	3,0%
Pervap 2255-40	32,9%	19,9%	33,0%	8,6%
Pervap 2255-50	5,8%	16,5%	6,6%	8,3%
Pervap 2255-60	9,8%	16,5%	13,3%	13,2%

Tabelle 6.4 gibt einen Überblick über die mittlere Abweichung zwischen experimentellen und simulierten Permeatflüssen für alle untersuchten Membrantypen. Der aus den Diagrammen gewonnene Eindruck wird hierdurch erneut bestätigt. Da Abweichungen von  $\pm 10\%$  selbst bei einer sorgfältigen Auswertung eigener experimenteller Daten als gut zu bezeichnen sind [Holtmann, 2003; Kreis, 2005], entsprechen die bei den Membrantypen Pervap 2255-30, 2255-50 und 225-60 erzielten mittleren Abweichungen von 3,0% bis 16,5% ebenfalls einer guten Wiedergabe. Die Beschreibung des Trennverhaltens der Membran Pervap 2255-40 ist bei einer maximalen Abweichung von 33,0% jedoch allenfalls zufriedenstellend.

Dennoch kann abschließend gesagt werden, dass die Beschreibung des Prozessverhaltens mittels eines semi-empirischen Ansatzes vorzuziehen ist, da diese Vorgehensweise sowohl eine Berücksichtigung triebkraftmindernder Effekte zulässt als auch eine höhere Zuverlässigkeit bei der Übertragung auf andere Betriebszustände aufweist. Beide Aspekte sind bei der Auslegung und Optimierung von Membranprozessen von entscheidender Bedeutung, da der Aufwand für die experimentelle Charakterisierung der Membraneigenschaften reduziert werden kann, ohne eine Einbuße in der Genauigkeit der Simulationsergebnisse in Kauf nehmen zu müssen.

## 7 PROZESSANALYSE

Auf Basis des in Kapitel 4 vorgestellten Verfahrenskonzeptes zur Umesterung von Methylacetat zu Butylacetat wurde ein Prozess entwickelt (siehe Abbildung 7.1), der es erlaubt, das bei der PVA-Herstellung anfallende Gemisch von Methylacetat und Methanol zu nutzen und dabei das Methanol als Ausgangsstoff zurückzugewinnen. Da die selektive Ausschleusung von Methanol mit den zur Verfügung stehenden Membranmaterialien nicht möglich ist, wird der Membrantrennung (M1) eine Rektifikationskolonne (K1) nachgeschaltet, die eine Auftrennung des kondensierten Permeatstromes (P2) in das Sumpfprodukt Methanol (S1) und ein azeotropes Gemisch aus Methylacetat und Methanol am Kopf der Kolonne (D1) ermöglicht. Während das Methanol in die PVA-Synthese zurückgeführt werden kann, wird das Kopfprodukt zusammen mit dem azeotropen Feedstrom (F1) und dem Destillatstrom (D2) der Reaktivrektifikationskolonne (K2) als flüssiger Feed (L1) auf das Membranmodul gegeben. Der Retentatstrom (R2) aus dem Membranmodul bildet wiederum einen Feed für die Reaktivrektifikationskolonne, in der das Methylacetat mit Butanol (F2) zu Butylacetat (S2) umgeestert wird. Der am Kopf anfallende Destillatstrom besteht dabei vornehmlich aus dem Nebenprodukt Methanol und nicht umgesetztem Methylacetat.



**Abb. 7.1** Verfahrensfliessbild für die Rückgewinnung von MeOH und der Umsetzung von Methylacetat zu Butylacetat aus dem Nebenproduktstrom der PVA-Herstellung

Durch die Verschaltung der unterschiedlichen Grundoperationen Membrantrennung und Rektifikation mit dem reaktiven Trennverfahren Reaktivrektifikation entstehen umfangreiche Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Apparaten, die eine detaillierte Prozessauslegung und Optimierung deutlich erschweren. Ein Blick auf das in Abbildung 7.1 dargestellte

Fließbild zeigt jedoch, dass die Anforderungen an die Reaktivrektifikationskolonne allein durch die Zusammensetzung des Retentatstromes bestimmt werden, während die Menge und Qualität des benötigten Retentats für die Auslegung der Kombination aus Membrantrennung und Rektifikation von entscheidender Bedeutung ist. Ein solches Prozessverhalten ermöglicht eine getrennte Optimierung der einzelnen Schritte eines Hybridverfahrens über die Definition einer Übergabereinheit [Franke et al., 2004]. Im Fall des hier untersuchten Prozesses wird der Methanolgehalt im Retentatstrom als Übergabereinheit definiert und so eine getrennte Analyse der Reaktivrektifikationskolonne als erstem Verfahrensschritt und der Trennung des MeAc/MeOH-Gemisches über eine Kombination aus Membrantrennung und Rektifikation als zweitem Verfahrensschritt ermöglicht.

Als Randbedingungen für die Prozessauslegung dienen vor allem die geforderten Reinheiten der Produktströme S1 und S2. Da im Rahmen dieser Arbeit vornehmlich eine Strategie zur Auslegung und Optimierung reaktiver hybrider Trennverfahren entwickelt und demonstriert werden soll, wird für beide Produktströme eine Mindestreinheit von 99 Mol-% festgelegt und auf weitere Produktspezifikationen verzichtet. Um zudem eine einfache Übertragung auf andere Produktmengen zu ermöglichen und zugleich ein Scale-up vom Labor in den semi-industriellen Maßstab vorzunehmen, werden sämtliche Simulationsstudien mit einem Butanol-Strom von 1 kmol/h durchgeführt. Dies entspricht einem Produktmassenstrom an Butylacetat von 116,2 kg/h.

Nachfolgend werden die Vorgehensweise bei der Durchführung der Simulationsstudien für die beiden Verfahrensschritte und deren Ergebnisse beschrieben. Für die Auswahl und Auslegung des Gesamtverfahrens sind letztendlich die Herstellkosten entscheidend. Diese setzen sich aus unterschiedlichen Anteilen zusammen, wobei im Rahmen dieser Arbeit nur die wesentlichen Kostenfaktoren zur Verfahrensoptimierung herangezogen werden. Abschließend wird eine Beurteilung des betrachteten Gesamtprozesses unter technischen und wirtschaftlichen Gesichtspunkten vorgenommen.

## **7.1 ANALYSE DER REAKTIVREKTIFIKATIONSKOLONNE**

Die Analyse des ersten Verfahrensschrittes unter Variation der Übergabereinheit soll sowohl Aufschluss über den benötigten Überschuss an Methylacetat zur Erreichung eines nahezu vollständigen Umsatzes als auch über die optimalen Betriebsbedingungen und Dimensionen der Reaktivrektifikationskolonne geben. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen Simulationsstudien durchgeführt werden, bei denen neben dem Methanolgehalt im unteren Kolonnenfeed (R2) auch die Dimensionen (Kolonnendurchmesser und Höhe der einzelnen Sektionen) sowie die Betriebsbedingungen (Kolonnendruck, Rücklaufverhältnis und Destillat-zu-Feed-Verhältnis) der Kolonne variiert werden. Eine derart umfangreiche Simulationsstudie



würde jedoch den für die Prozessauslegung zur Verfügung stehenden Zeitrahmen sprengen, so dass möglichst viele Variationsmöglichkeiten über die vorhandenen Randbedingungen des Prozesses festgelegt werden sollten. Dazu können folgende Zusammenhänge genutzt werden.

- *Kolonneneinbauten*

Aufgrund der hohen Fertigungskosten und der begrenzten Standzeit des Katalysators ist vor allem die Auswahl der katalytischen Packung für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses von Bedeutung. Da die Packung Katapak™-S mittlerweile nicht mehr produziert wird, kann dieser Schritt bei der Prozessoptimierung entfallen. Der reaktive Teil der Kolonne wird daher mit einer Packung vom Typ Katapak™-SP11 ausgestattet. Für die Trennsektionen der Kolonne bestehen keine besonderen Anforderungen, so dass im Gegensatz zu der bei den Laborexperimenten eingesetzten Gewebepackung Sulzer-BX eine deutlich günstigere Standardblechpackung vom Typ Mellapak™-250Y verwendet werden kann.

- *Kolonnendurchmesser*

Der Kolonnendurchmesser richtet sich vor allem nach der maximalen Belastbarkeit der verwendeten Kolonneneinbauten. Aufgrund des durch den eingebrachten Katalysator reduzierten Lückengrades ist bei Reaktivrektifikationskolonnen die Gasbelastung im reaktiven Teil der Kolonne oftmals der limitierende Faktor. Da eine Annäherung an den Staupunkt bei katalytischen Packungen zu einer verstärkten axialen Dispersion führt, die sich negativ auf das Reaktionsverhalten auswirkt, wird für die Prozessoptimierung von einer maximale Gasbelastung von  $F = 1 \text{ Pa}^{0.5}$  für eine Packung vom Typ Katapak™-SP11 ausgegangen. Da beide Feedströme flüssig zugeführt werden, tritt die höchste Gasbelastung im unteren Teil des reaktiven Kolonnenabschnittes auf. Der Kolonnendurchmesser wird daher über die Gasbelastung im untersten reaktiven Kolonnensegment festgelegt.

- *Kolonnenhöhe*

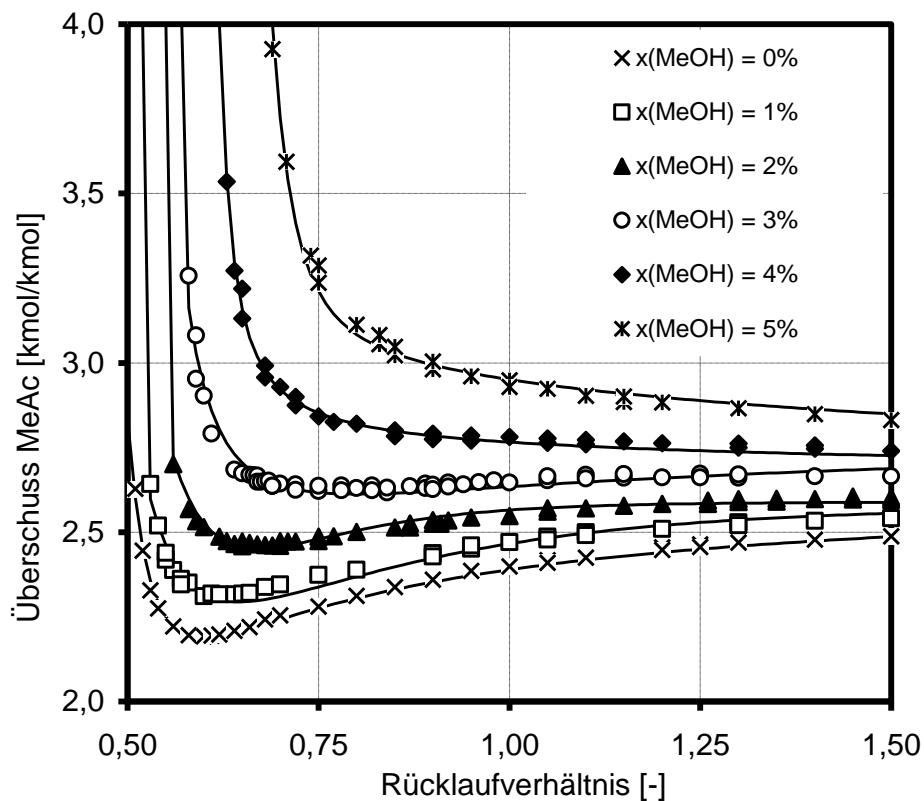
Um die Anzahl der Optimierungsparameter zu begrenzen, kann die Kolonnenhöhe über vorab durchgeführte Simulationsstudien festgelegt werden. Eine Variation der Kolonnenhöhe und eine Analyse der auf diese Weise erreichten Kopf- und Sumpfprodukte zeigt, dass der geforderte Umsatz von mindestens 99% mit einer Kolonne erreicht werden kann, die aus einer reaktiven Zone von 7m und nicht-reaktiven Zonen von jeweils 2m ober- und unterhalb davon besteht. Diese Werte werden für die nachfolgenden Simulationsstudien verwendet, schließen eine nachträglich Optimierung der Kolonnenhöhe jedoch keinesfalls aus.

- *Kolonnendruck*

Der Kopfdruck der Reaktivrektifikationskolonne ist für die Prozessauslegung ebenfalls von Bedeutung. Da ein steigender Druck mit einer Erhöhung der Kolonnentemperaturen einhergeht, stellt die maximale Betriebstemperatur des Katalysators den limitierenden Faktor dar. Das für die Umesterung verwendete saure Ionenaustauscherharz Amberlyst 15 ist

für eine dauerhafte Temperaturbelastung von 120°C ausgelegt. Wirft man einen Blick auf das Temperaturprofil in der Kolonne, so erkennt man, dass die Temperaturen in der reaktiven Zone deutlich unterhalb der Sumpftemperatur liegen, so dass als einschränkendes Kriterium für den Kopfdruck die maximale Flüssigkeitstemperatur in der reaktiven Zone gewählt wird. Bei den Simulationsstudien ergeben sich daraus je nach Betriebsbedingungen der Kolonne Kopfdrucke zwischen 2,2 und 4,5 bar. Diese Variationsbreite reduziert sich jedoch deutlich, wenn man nur die optimalen Betriebsbedingungen bei der jeweiligen Übergabereinheit berücksichtigt. In diesem Fall variieren die Kopfdrucke der Kolonne lediglich zwischen 3,1 und 3,7 bar, was einer Schwankung von  $\pm 10\%$  um einen Mittelwert entspricht. Spezielle Anforderungen an das Kolonnendesign, die sich durch unterschiedliche Druckniveaus ergeben, brauchen bei der kostenbasierten Optimierung des Gesamtprozesses daher nicht berücksichtigt zu werden.

Nachdem die drei Optimierungsparameter, Kolonnendurchmesser, Kolonnenhöhe und Kolonnendruck auf diese Weise festgelegt wurden, muss lediglich der zum Erreichen des geforderten Umsatzes benötigte Überschuss an MeAc in Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis untersucht werden. Das Ergebnis dieser Simulationsstudien wird für Übergabereinheiten von 0 bis 5 Mol-% Methanol und Rücklaufverhältnisse von 0,5 bis 1,5 in Abbildung 7.2 dargestellt und nachfolgend bewertet.

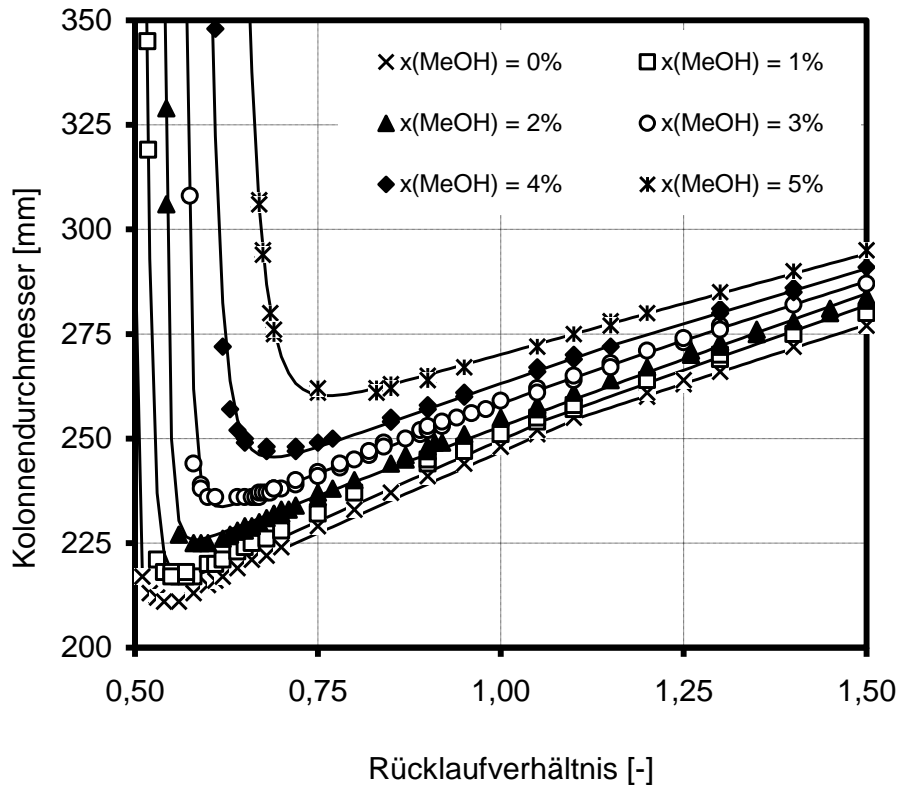


**Abb. 7.2** Benötigter Überschuss an Methylacetat in Abhängigkeit von der Übergabereinheit und dem Rücklaufverhältnis der Reaktivrektifikationskolonne

Betrachtet man die Reaktivrektifikationskolonne getrennt von der Membrantrennung, so bewirkt eine Zunahme der Trennleistung durch ein höheres Rücklaufverhältnis zunächst einen starken Abfall in dem benötigten MeAc-Überschuss, da eine Abtrennung der Reaktionsprodukte erst ab einer gewissen Trennleistung der Kolonne zuverlässig erfolgen kann. Der benötigte Überschuss durchläuft ein Minimum, um dann durch die verstärkte Rückführung des Reaktionsproduktes MeOH über den Rücklauf wieder anzusteigen. Dieser Effekt lässt sich über eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes in Richtung Edukte erklären, welche über einen verstärkten Überschuss an MeAc kompensiert wird

Ein Vergleich der Kurvenverläufe für die verschiedenen Übergabereinheiten zeigt erwartungsgemäß das geringste Rücklaufverhältnis und den geringsten Überschuss an MeAc, wenn der aus der Membrantrennung zurückgeführte Strom kein Methanol enthält. Für diesen Fall ist ein 2,2-facher Überschuss an MeAc bei einem Rücklaufverhältnis von 0,55 notwendig, um den geforderten Umsatz zu erzielen. Steigt der Methanolgehalt im zurückgeführten Strom, so wird damit ein Produkt in die Reaktionszone zurückgeführt und muss über einen verstärkten Überschuss an MeAc kompensiert werden. Zeigt sich bei geringen Methanolgehalten von bis zu 3 Mol-% noch ein Minimum bei Rücklaufverhältnissen von 0,57 bis 0,6, so verschiebt sich dieses Minimum bei höheren Methanolgehalten hin zu größeren Rücklaufverhältnissen und ist bei einem Methanolgehalt von 5 Mol-% im untersuchten Belastungsbereich nicht mehr zu erkennen.

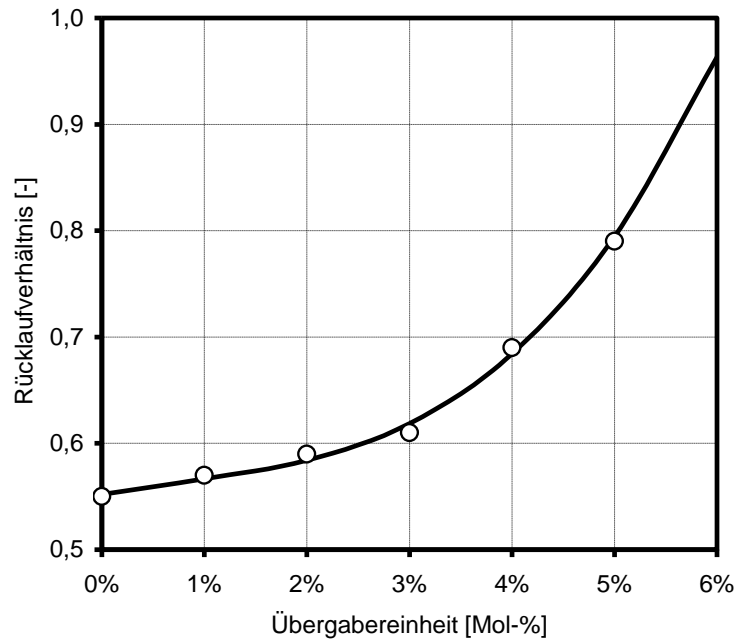
Da der Energiebedarf der Reaktivrektifikationskolonne durch die beiden Betriebsgrößen Rücklaufverhältnis und MeAc-Überschuss bestimmt wird, erscheinen hohe Übergabereinheiten daher unwirtschaftlich. Dieser Eindruck wird noch verstärkt, wenn man die notwendigen Investitionskosten betrachtet. Diese ergeben sich vor allem durch den Einsatz der katalytischen Packung, welche einen hohen Fertigungsaufwand erfordert und daher im Vergleich zu herkömmlichen Kolonneneinbauten einen hohen Preis aufweist. Zudem ist die Standzeit des Katalysators oftmals begrenzt, so dass die katalytische Packung in regelmäßigen Abständen entweder neu befüllt oder komplett ausgetauscht werden muss, was einen erheblichen Kostenfaktor in der Betrachtung des Gesamtprozesses verursachen kann. Aus diesem Grunde wird auch die Variation des Kolonnendurchmessers betrachtet, der sich aus der Kombination des benötigten MeAc-Überschusses und des Rücklaufverhältnisses bei einer konstanten Gasbelastung von  $F = 1 \text{ Pa}^{0.5}$  in der reaktiven Zone ergibt. Das Ergebnis dieser Betrachtungen ist in Abbildung 7.3 dargestellt.



**Abb. 7.3** Kolonnendurchmesser in Abhängigkeit von Übergabereinheit und Rücklaufverhältnis

Während der erforderliche Kolonnendurchmesser bei zu geringen Rücklaufverhältnissen durch den erheblichen Überschuss an MeAc sehr stark ansteigt, ergibt sich oberhalb des Optimums ein nahezu linearer Verlauf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass hohe Rücklaufverhältnisse zu keinem starken Anstieg des MeAc-Überschusses führen und der proportionale Einfluss des Rücklaufverhältnisses auf die Kolonnenbelastung nicht weiter verstärkt wird. Im Gegensatz zur Betrachtung des Energiebedarfs ist bei den Kolonnendimensionen daher ein eindeutiges Minimum zu erkennen, so dass das optimale Rücklaufverhältnis über den minimalen Kolonnendurchmesser ermittelt werden kann.

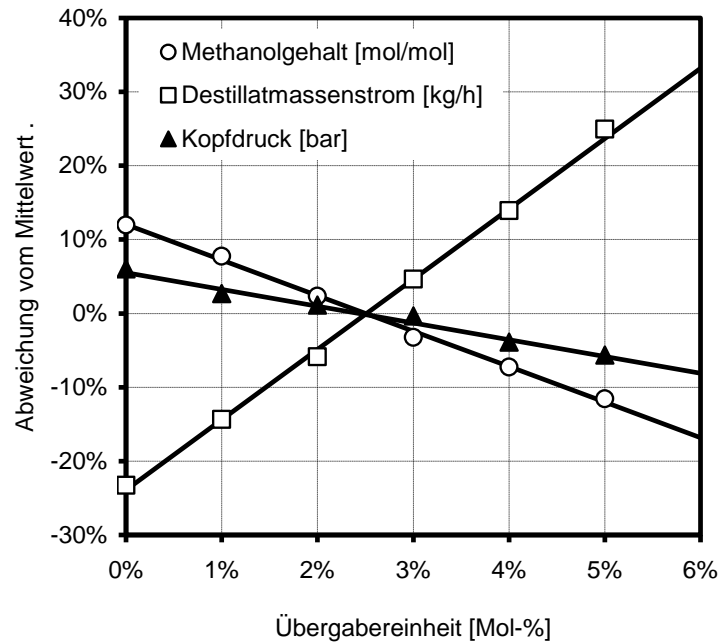
Die Abhängigkeit des optimalen Rücklaufverhältnisses von der Übergabereinheit kann Abbildung 7.4 entnommen werden. Es zeigt sich eine stark nichtlineare Abhängigkeit des optimalen Rücklaufverhältnisses von der Übergabereinheit, welches zu höheren Methanolgehalten hin stärker ansteigt. Die Ergebnisse der Simulationsstudien können dabei im untersuchten Bereich über ein Polynom 3. Grades mit einer Genauigkeit von  $\pm 1\%$  wiedergegeben werden, so dass bei der kostenbasierten Optimierung eine kontinuierliche Funktion zugrunde gelegt werden kann.



**Abb. 7.4** Optimales Rücklaufverhältnis der Reaktivrektifikationskolonne in Abhängigkeit von der Übergabereinheit

Um eine Optimierung der Trennung des am Kopf der Reaktivrektifikationskolonne anfallenden Gemisches aus dem Reaktionsprodukt MeOH und dem nicht umgesetzten MeAc zu ermöglichen, muss auch der Zustand des Destillatstromes D2 (siehe Abbildung 7.1) in Abhängigkeit von der Übergabereinheit dargestellt werden. Wichtig ist dabei neben der Zusammensetzung und dem Massenstrom des Destillatstromes auch der Kopfdruck der Kolonne. Die beiden Schwersieder BuOH und BuAc kommen bei einem optimalen Betrieb der Reaktivrektifikationskolonne im Destillat nur in Spuren (Molanteil < 0,2 %) vor. Da sie bei der nachfolgenden Membrantrennung im Retentat verbleiben und in die Kolonne zurückgeführt werden, brauchen Sie bei der Optimierung der MeAc/MeOH-Trennung nicht berücksichtigt zu werden. Die Zusammensetzung des Destillatstromes kann daher direkt über den Methanolgehalt angegeben werden.

Wie Abbildung 7.5 veranschaulicht, ergibt sich für alle drei Größen eine lineare Abhängigkeit von der Übergabereinheit. Um alle Größen in einem Diagramm darstellen zu können, ist die Abhängigkeit als Abweichung von einem Mittelwert gezeigt.



**Abb. 7.5** Veränderung des Destillatzustandes mit der Übergabereinheit

## 7.2 ANALYSE DER MEAC/MEOH-TRENNUNG

Die Analyse und Optimierung der MeAc/MeOH-Trennung erfolgt nach dem gleichen Schema wie die Optimierung der Reaktivrektifikationskolonne. Zuerst werden prozessbedingte Randbedingungen definiert, um die Zahl der Optimierungsparameter weitgehend zu reduzieren, wobei Einschränkungen in der Gültigkeit des Ergebnisses vermieden werden. Da die Trennung einen Pervaporationsschritt enthält, für den unterschiedliche Membranmaterialien zur Verfügung stehen, schließt die Optimierung die Auswahl des besten Membranmaterials mit ein. Für die Wirtschaftlichkeit der MeAc/MeOH-Trennung sind vor allem zwei Faktoren ausschlaggebend:

- 1) die zur Bewerkstelligung der Trennung benötigte Membranfläche
- 2) die Menge an Permeat, die auskondensiert und aufbereitet werden muss

Um eine Abhängigkeit dieser beiden Kostenfaktoren von der Übergabereinheit darstellen zu können, müssen zuerst die Betriebsbedingungen des Pervaporationsschrittes festgelegt werden. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, die Effektivität dieses Trennschrittes durch eine Absenkung des Drucks auf der Permeatseite sowie die Vermeidung von triebkraftmindernden Effekten positiv zu beeinflussen. Zudem muss die weitere Aufbereitung des Permeates bei der Durchführung der Simulationsstudien auch berücksichtigt werden, da das Kopfprodukt der Rektifikationskolonne in die Membrantrennung zurückgeführt wird. Die Festlegung einzelner Betriebsparameter anhand von prozessbedingten Randbedingungen wird nachfolgend erläutert.

- *Polarisationseffekte*

Unter Berücksichtigung der Geometrie industrieller Membranmodule der Fa. Sulzer ergeben sich bei allen untersuchten Betriebszuständen Überstromgeschwindigkeiten, die eine Vernachlässigung von Polarisationseffekten erlauben. An dieser Stelle muss jedoch betont werden, dass das Auftreten von Polarisationseffekten bei der experimentellen Charakterisierung der Membraneigenschaften auf jeden Fall überprüft werden muss, da der Einfluss dieser Effekte von der Modulgeometrie abhängt und daher nicht als Membraneigenschaft abgebildet werden kann.

- *Temperaturabfall*

Im Gegensatz zu Labormodulen bieten Pervaporationsmodule im industriellen Maßstab die Möglichkeit, den Temperaturabfall über die Membran durch eine Beheizung des Moduls auszugleichen. Aufgrund des starken Einflusses der Temperatur auf die Effektivität der Membrantrennung wird von dieser Möglichkeit Gebrauch gemacht, und das Pervaporationsmodul wird isotherm bei einer Temperatur betrieben, die um  $\Delta T = 2 K$  unter der Siedetemperatur des Feedgemisches liegt. Der zur Beheizung notwendige Energiebedarf wird in die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des Prozesses mit einbezogen.

- *Permeatdruck*

Während das Permeat bei der Membrancharakterisierung zumeist ausgefroren wird [Kreis, 2005], muss es bei einem industriellen Prozess auskondensiert werden. Auf diese Weise wird der Druck auf der Permeatseite über das zur Verfügung Kühlmedium bestimmt. Da das Permeat lediglich aus den beiden Leicht siedern Methylacetat und Methanol besteht, ist ein Auskondensieren mit Kühlwasser leider nicht möglich. Das Siedeverhalten des binären Gemisches würde unter Berücksichtigung der notwendigen Temperaturdifferenz nur ein geringes Vakuum und damit eine unzureichende Triebkraft für die Trennung erlauben. Aus diesem Grund muss auf eine Kühlsole zurückgegriffen werden, die zwar höhere Kondensationskosten erfordert, allerdings eine mittlere Kondensationstemperatur von  $T_K = -5^\circ C$  ermöglicht. Im Rahmen der Simulationsstudien wurde der Permeatdruck so eingestellt, dass eine minimale Temperaturdifferenz von  $\Delta T = 8 K$  bei der Kondensation gewährleistet ist.

- *Rektifikationskolonne*

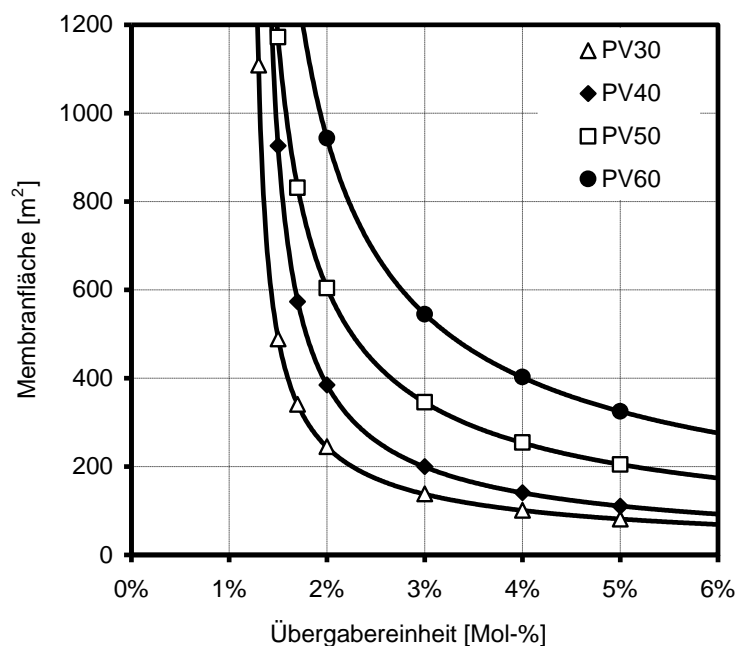
Da der anfallende Permeatstrom nur aus den beiden Komponenten Methanol und Methylacetat besteht und Mindestanforderungen für die Qualität des abgetrennten Methanols bestehen – Reinheit von mindestens 99 Mol-% – können der Kopf- und der Sumpfpfproduktstrom der Kolonne über eine Bilanzierung des gesamten Prozesses ermittelt werden. Der Methanolanteil im Sumpfpfprodukt der Reaktivrektifikationskolonne liegt bei allen Betriebszuständen unterhalb von 1 ppm und kann bei der Bilanzierung vernachlässigt werden. Sowohl das während der Reaktion gebildete als auch das über den Feed F1

zugeführte Methanol muss dem Prozess daher über den Sumpf der Rektifikationskolonne K2 entzogen werden. Der Sumpfproduktstrom der Rektifikationskolonne K2 kann über folgende Gleichung berechnet werden.

$$\dot{n}^{S1} = \frac{\dot{n}_{BuOH}}{x_{MeOH}^{S1}} \cdot \left( X + \frac{x_{MeOH}^{F1}}{1 - x_{MeOH}^{F1}} \right) \quad (7.1)$$

Da die destillative Trennung des Systems durch das Azeotrop limitiert ist, wird das Kopfprodukt in den Pervaporationsschritt zurückgeführt. Eine solche Auftrennung des Permeates kann unter Normaldruck bei einem Rücklaufverhältnis von  $RR = 4$  erfolgen. Für die Simulationsstudien wird eine Kolonne mit einer Höhe von 6 m und einem Durchmesser von 500 mm eingesetzt, die mit der Standardblechpackung vom Typ Mellapak™-250Y ausgerüstet ist, da diese unter allen Prozessbedingungen ausreicht, um die gestellte Trennaufgabe zu erfüllen. Da die Kosten für diesen Trennschritt eine untergeordnete Bedeutung haben, wird im Rahmen dieser Arbeit auf eine weitergehende Optimierung dieser Kolonne verzichtet und lediglich der Energiebedarf in die Berechnung der gesamten Betriebskosten der Anlage mit einbezogen. Durch diese Optimierung konnte das Rücklaufverhältnis auf Werte zwischen  $RR = 2,8$  und  $RR = 3,5$  reduziert werden.

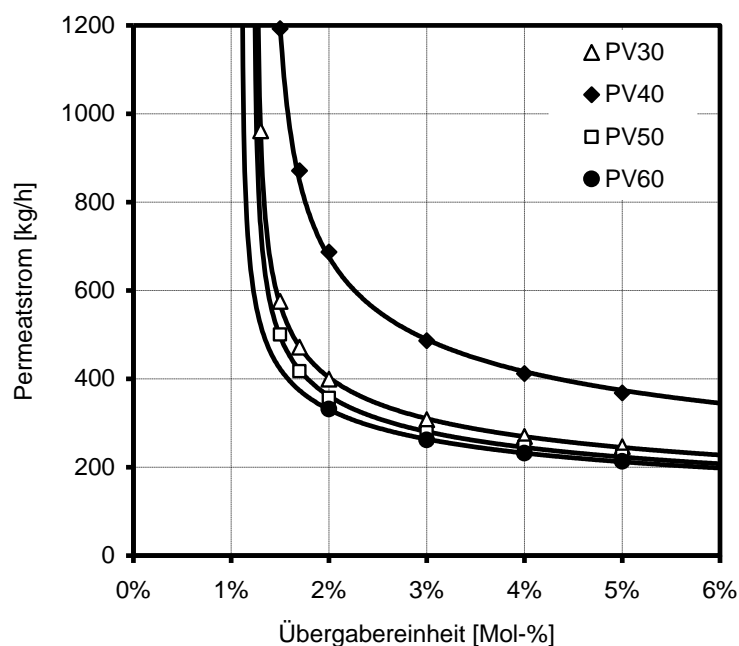
Unter Berücksichtigung dieser Randbedingungen können nur Simulationsstudien für die unterschiedlichen Membranmaterialien durchgeführt werden, bei denen lediglich die Übergabereinheit variiert werden muss, um das Spektrum der unterschiedlichen Prozessbedingungen abzudecken. Die Ergebnisse dieser Studien werden nachstehend erläutert.



**Abb. 7.6** Abhängigkeit der Membranfläche für unterschiedliche Membrantypen von der Übergabereinheit



Die zur Reduktion des Methanolgehaltes im Retentatstrom benötigte Membranfläche ist in Abbildung 7.6 für alle untersuchten Membrantypen in Abhängigkeit von der Übergabereinheit dargestellt. Mit sinkender Übergabereinheit steigt die erforderliche Membranfläche für alle Membrantypen stark an. Es kann gezeigt werden, dass Übergabereinheiten von 1% mit keiner der zur Verfügung stehenden Membranen erreicht werden können, ohne dass die erforderliche Membranfläche auf mehr als 1.000 m<sup>2</sup> ansteigt und das Verfahren dadurch unwirtschaftlich wird. Ein Vergleich der unterschiedlichen Membrantypen zeigt, dass die Membran mit dem höchsten Permeatfluss (Pervap 2255-30) die geringste Fläche benötigt, während die Membran mit dem geringsten Fluss (Pervap 2255-60) die größte Membranfläche erfordert (siehe Abbildung 6.7).



**Abb. 7.7** Abhängigkeit des Permeatstromes von der Übergabereinheit

Aufgrund des Einsatzes von Kühlsole zur Kondensation des Permeatstromes und der nachfolgenden destillativen Auftrennung ist die Menge an anfallendem Permeat ein wichtiger Faktor für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses. Abbildung 7.7 zeigt die Abhängigkeit dieses Stromes von der Übergabereinheit für die unterschiedlichen Membrantypen. Hier ist weniger der Permeatfluss über die Membran als deren Selektivität von entscheidender Bedeutung. Diese liegt, wie schon in Abbildung 6.7 ersichtlich, für die Membran vom Typ Pervap 2255-40 deutlich unterhalb der Selektivität der anderen Membranen. Diese Eigenschaft spiegelt sich auch im Prozessverhalten dieser Membran wider, die bei gleicher Reduktion des Methanolgehaltes einen deutlich höheren Permeatstrom verursacht. Bereits eine qualitative Betrachtung des Prozessverhaltens lässt diese Membran ungeeignet erscheinen, da die anderen Membrantypen einen Permeatstrom in ähnlicher Größenordnung erzeugen. Eine abschließende Auswahl des besten Membrantyps kann jedoch anhand von Prozesskosten erfolgen.

### 7.3 KOSTENBASIERTE OPTIMIERUNG DES GESAMTPROZESSES

Auf Basis der vorab beschriebenen Analyse der beiden Teilschritte Reaktivrektifikation und MeOH/MeAc-Trennung können die anfallenden Produktionskosten ermittelt werden. Da die kostenbasierte Optimierung des Gesamtverfahrens exemplarischen Charakter hat, wird auf eine Berücksichtigung der notwendigen Investitionskosten verzichtet und beschränkt sich auf die Betriebskosten. Da die Standzeiten der Membran als auch die des Katalysators begrenzt sind, werden die durch den Austausch verursachten Kosten auf die Betriebskosten umgelegt. Die Kosten für die eingesetzten Rohstoffe müssen ebenfalls nicht berücksichtigt werden, da sie für alle Prozesskonfigurationen identisch sind und daher für die Optimierung genutzt werden können. Damit sind vor allem die Energiekosten entscheidend für das optimale Design des Hybridprozesses. Informationen zu den einzelnen Heiz- und Kühlmedien sowie zu den für die Membranen und die katalytische Packungen sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

**Tab. 7.1** Grundlegende Daten für die Kostenberechnung

Kostenart	Spezifische Kosten	Zusatzinformationen	
Membrankosten	440 €/m <sup>2</sup>	Standzeit	2 Jahre
Katalytische Packung	28.500 €/m <sup>3</sup>	Standzeit	1 Jahr
Heizdampf (6 bar)	16 €/Tonne	Verdampfungsenthalpie	2756 kJ/kg
Kühlsole	0,1 €/kWh	Temperatur	-15°C
Kühlwasser	0,1 €/m <sup>3</sup>	Wärmekapazität (20°C)	4,19 kJ/(kg K)

Um eine einheitliche Bezugsbasis für die Kosten des Gesamtverfahrens zu erhalten, werden die pro Stunde anfallenden Kosten bei einer jährlichen Betriebsdauer von 8.000 Stunden berechnet. Als erster Schritt werden die Kosten der MeOH/MeAc-Trennung berechnet, um die Auswahl des besten Membrantyps zu ermöglichen.

Die stündlichen Kosten für das Membranmaterial berücksichtigen eine übliche Standzeit von 2 Jahren und berechnen sich nach folgender Gleichung.

$$Membrankosten[\text{€}/h] = \frac{Membranfläche[m^2] \times spezifische\ Kosten[\text{€}/m^2]}{Standzeit[a] \times Betriebsstunden[h/a]} \quad (7.2)$$

Als Wärmebedarf fallen die Beheizung des Membranmoduls sowie die Beheizung der Rektifikationskolonne K1 an, die jeweils mit Heizdampf erfolgen und wie folgt ermittelt werden.

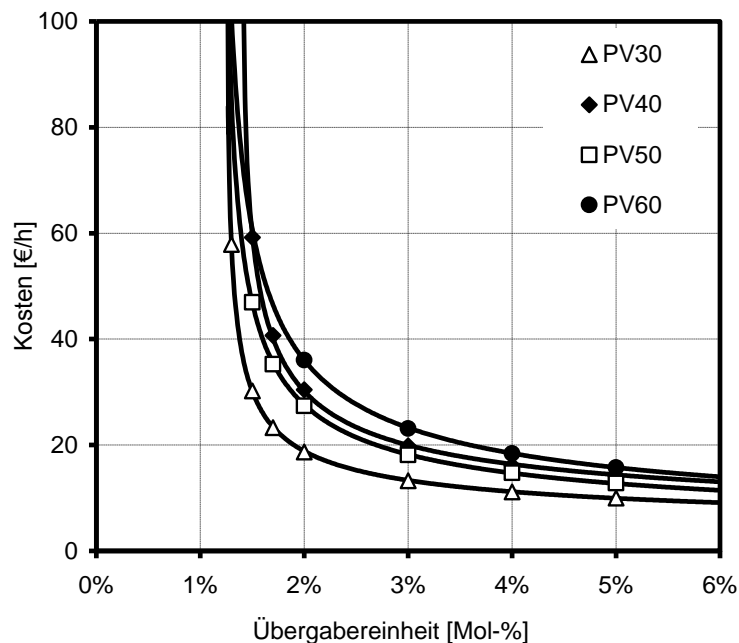
$$\text{Heizkosten}[\text{€} / \text{h}] = \frac{\text{Wärmebedarf} [\text{kW}] \times \text{spezifische Kosten}[\text{€} / \text{t}]}{\text{Verdampfungsenthalpie}[\text{kJ} / \text{kg}]} \times 3,6 \quad (7.3)$$

Während die Kühlung des Kopfkondensators der Kolonne K1 nur eine untergeordnete Rolle spielt, hat die Kondensation des Permeatstromes entscheidende Auswirkungen auf die Wirtschaftlichkeit des Prozesses. Aufgrund der unterschiedlichen Einheiten der spezifischen Kosten müssen verschiedene Berechnungsformeln angewendet werden:

$$\begin{aligned} \text{Kühlwasser}[\text{€} / \text{h}] &= \\ &= \frac{\text{Kühlbedarf} [\text{kW}] \times \text{spezifische Kosten}[\text{€} / \text{m}^3]}{\text{Dichte}[\text{kg} / \text{m}^3] \times \text{Wärmekapazität}[\text{kJ} / (\text{kg} \text{K})] \times \text{Temperaturdifferenz}[\text{K}]} \times 3600 \end{aligned} \quad (7.4)$$

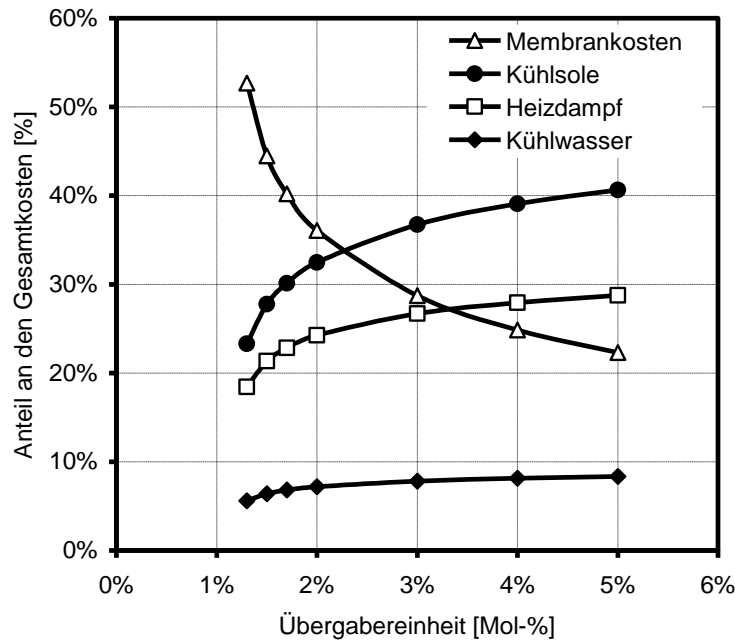
$$\text{Kühlsole}[\text{€} / \text{h}] = \text{Kühlbedarf} [\text{kW}] \times \text{spezifische Kosten}[\text{€} / \text{kWh}] \quad (7.5)$$

Unter Anwendung dieser Berechnungsgleichungen ergeben sich für die MeOH/MeAc-Trennung die in Abbildung 7.8 dargestellten Kosten in Abhängigkeit von der Übergabereinheit und dem Membrantyp. Dadurch wird klar ersichtlich, dass die Membran vom Typ Pervap 2255-30 unter allen Prozessbedingungen die geringsten Kosten verursacht, da sie trotz des größten Permeatflusses noch eine ausreichende Selektivität aufweist.



**Abb. 7.8** Kosten für den Betrieb der MeOH/MeAc-Trennung

Das vorgestellte Auslegungsverfahren ermöglicht also bei vertretbarem Simulationsaufwand eine kostenbasierte Auswahl des besten Membrantyps. Alle nachfolgenden Simulationen können daher auf den Membrantyp Pervap 2255-30 beschränkt werden.



**Abb. 7.9** Anteilige Kosten in Abhängigkeit von der Übergabereinheit

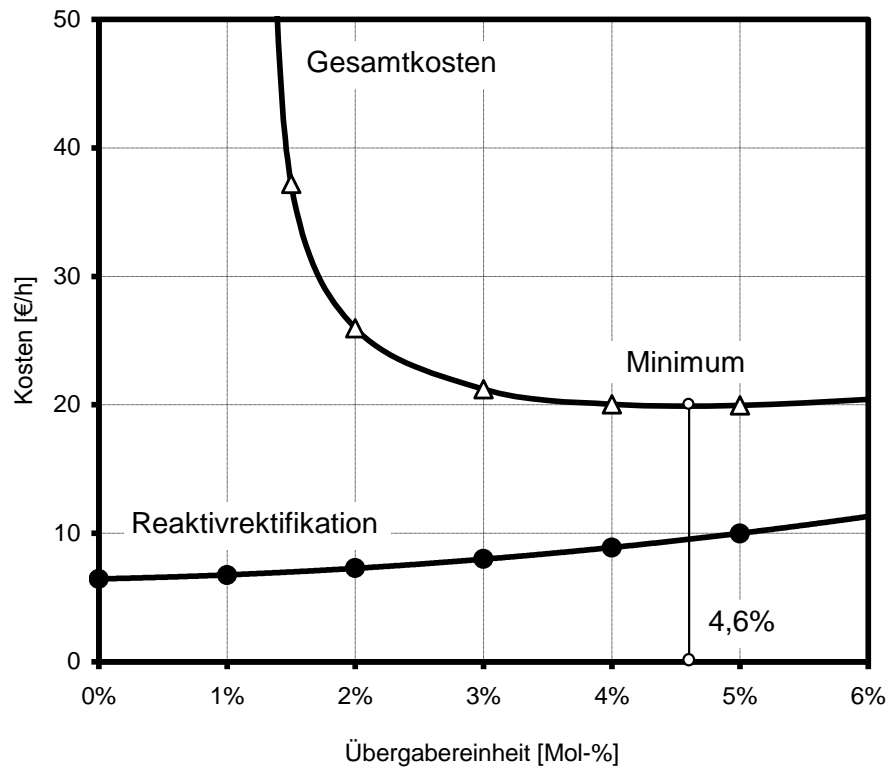
Der Anteil der einzelnen Kostenfaktoren an den Gesamtkosten der MeOH/MeAc-Trennung ist in Abbildung 7.9 dargestellt. Dabei zeigt sich der große Einfluss der Membrankosten auf die Gesamtkosten. Obwohl sämtliche Kostenfaktoren mit zunehmender Übergabereinheit sinken, nimmt der Anteil der Energiekosten zu, da die Membrankosten zu kleinen Übergabereinheiten hin sehr stark ansteigen.

Zur Optimierung des Gesamtverfahrens müssen die Betriebskosten der Reaktivrektifikationskolonne in die Kostenberechnung einbezogen werden. Diese setzen sich aus dem Energiebedarf für die Beheizung des Verdampfers und den Betrieb des Kondensators sowie den Kosten für die katalytische Packung zusammen. Diese muss aufgrund der begrenzten Standzeit des Katalysators ebenfalls in regelmäßigen Abständen ausgetauscht werden. Die Kosten für die Packung berechnen sich analog zu denen für die Membran.

$$Packingkosten[\text{€}/h] = \frac{Packingvolumen[m^3] \times spezifische\ Kosten[\text{€}/m^3]}{Standzeit[a] \times Betriebsstunden[h/a]} \quad (7.6)$$

Werden die Packungs- und Energiekosten für die Reaktivrektifikationskolonne K2 zu den Kosten für die MeOH/MeAc-Trennung addiert, ergibt sich die in Abbildung 7.10 dargestellte Abhängigkeit der Gesamtkosten von der Übergabereinheit. Die optimale Übergabereinheit kann nun über das Minimum der Gesamtkosten bestimmt werden. Sie liegt bei einer Übergabereinheit von ca. 4,6 Mol-% Methanol im Retentatstrom. Dieser relativ hohe Wert ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die Kosten des Gesamtverfahrens vornehmlich durch die MeAc/MeOH-Trennung bestimmt werden. Zudem steigen die Kosten für den Reaktivrektifikationsschritt mit steigender Übergabereinheit nur gering an und gleichen den

Abfall in den Kosten für die MeOH/MeAc-Trennung erst spät aus. Dieses Verhalten könnte durch die Entwicklung von leistungsfähigeren Membranen entscheidend beeinflusst werden, denn dadurch reduzierte sich der anfallende Permeatstrom deutlich, und die Kosten für die Kondensation und die weitere Auftrennung fielen niedriger aus.



**Abb. 7.10** Gesamtkosten in Abhängigkeit von der Übergabereinheit

Trotz des relativ schwach ausgeprägten Optimums bietet die vorgestellte Auslegungsstrategie die Möglichkeit, einen komplexen Hybridprozess schrittweise zu analysieren und die einzelnen Prozessschritte durch die Definition einer geeigneten Übergabereinheit zu entkoppeln. Die Auswahl geeigneter Membranmaterialien und die Bestimmung der optimalen Übergabereinheit erfolgt dann anhand einer detaillierten Analyse der Betriebskosten.

## 8 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Hybridprozess, der aus einer Reaktivrektifikationskolonne und einer Membrantrennung besteht, anhand eines Beispielverfahrens analysiert und ein Auslegungs- und Optimierungskonzept für diesen Typ hybrider Trennverfahren entwickelt. Im Vordergrund standen dabei die Auswahl geeigneter Modellierungsansätze zur genauen Beschreibung der komplexen physikalisch-chemischen Wechselwirkungen, die Bestimmung der notwendigen Modellparameter anhand von Literaturdaten sowie die Entwicklung einer geeigneten Strategie zur Entkopplung der einzelnen Prozessschritte, um auf diese Weise zu einer Optimierung des Gesamtverfahrens zu gelangen.

Bei der Auswahl des Beispielprozesses wurde darauf geachtet, dass das Verfahren eine technische Relevanz besitzt und ausreichende experimentelle Literaturdaten zur Verfügung stehen, um die notwendigen Modellparameter zu bestimmen und die Gültigkeit der gewählten Modellierungsansätze zu überprüfen. Ausgewählt wurde ein Verfahren zur Umesterung von Methylacetat mit Butanol zu Butylacetat und Methanol, welches sich zur Aufbereitung von Nebenprodukten aus der PVA-Herstellung eignet. Bei diesem Verfahren wird die Umesterung in einer Reaktivrektifikationskolonne durchgeführt und das als Kopfprodukt anfallende Gemisch aus Methanol und Methylacetat über einen Pervaporationsschritt und eine herkömmliche Rektifikationskolonne aufgetrennt. Auf diese Weise können energieintensive Methoden zur Trennung von Azeotropen vermieden und eine verbesserte Nachhaltigkeit des Prozesses erreicht werden.

Im Gegensatz zu früheren Arbeiten auf dem Gebiet der membranunterstützten Reaktivrektifikation werden für die Simulation der einzelnen Prozessschritte keine Gleichgewichtsmodelle oder empirischen Ansätze verwendet, sondern es wurden vorhandene Stoffübergangsmodelle modifiziert, um das stark nichtlineare Prozessverhalten auf Basis physikalischer Zusammenhänge korrekt wiederzugeben. Während thermodynamische Parameter und Reaktionskinetiken direkt übernommen werden konnten, mussten die Modellparameter sowohl für die Reaktivrektifikationskolonne als auch für das Membranmodell anhand von experimentellen Daten aus der Literatur ermittelt werden. Dazu wurden die verfügbaren Daten aus unterschiedlichen Quellen aufbereitet und zur Bestimmung der fehlenden Modellparameter genutzt. Zur Beschreibung des fluiddynamischen Verhaltens der katalytischen Packung Katapak-SP 11 wurde ein bestehendes Scale-up fähiges Modell adaptiert und zur Beschreibung von Druckverlust, Flüssigkeitsinhalt und Trennleistung genutzt. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine Anpassung der geometrischen Daten und der spezifischen Modellparameter ausreicht, um das Packungsverhalten über den gesamten Belastungsbereich mit einer guten Genauigkeit zu beschreiben. Mit der Entwicklung einer Sherwood-Korrelation zur Beschreibung des Stoffüberganges zwischen Dampf- und

Flüssigphase stehen somit auch für diesen Packungstyp alle Parameter zur Verfügung, die zur Anwendung eines Stoffaustauschmodelles benötigt werden.

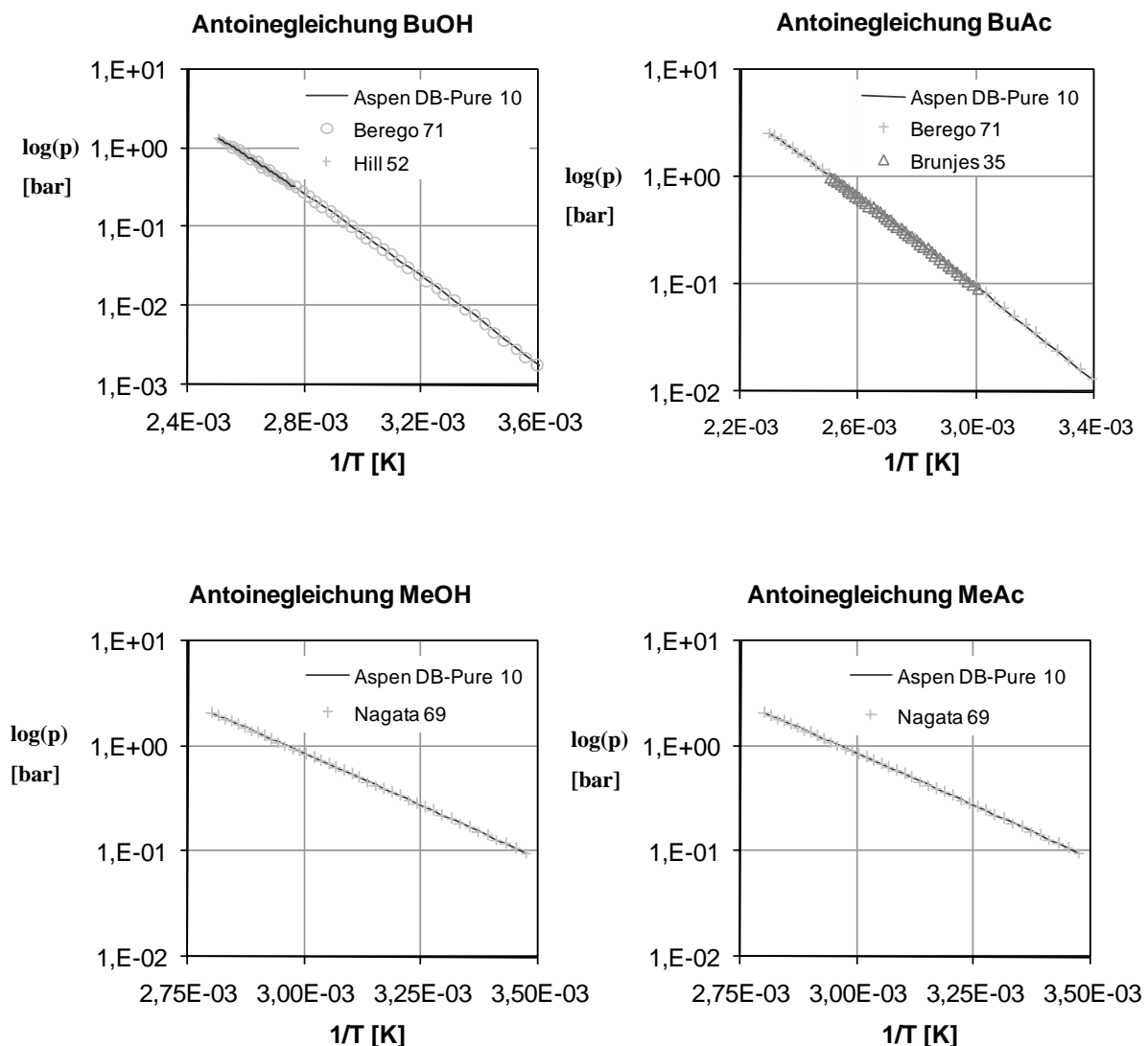
Bei der Beschreibung der Membrantrennung wurde ebenfalls ein physikalisch fundiertes Modell verwendet, welches die Möglichkeit bietet, Ergebnisse aus dem Labormaßstab in die industrielle Produktion zu übertragen. Dieses Modell berücksichtigt die Abnahme der treibenden Kraft durch Polarisierungseffekte und die Abkühlung des Retentats bei der Pervaporation und sorgt so für eine exakte Charakterisierung der Membraneigenschaften, ohne dass diese Effekte mit in die Bestimmung der Modellparameter einfließen. Aufgrund des unterschiedlichen Modultyps und der durch das rein organische Stoffsystem gegebenen Prozessbedingungen, musste das bestehende Modell jedoch modifiziert werden, um eine zuverlässige Wiedergabe der experimentellen Literaturdaten zu ermöglichen. Auf diese Weise können unterschiedliche Modulgrößen getrennt berücksichtigt und eine Übertragung auf den industriellen Maßstab gewährleistet werden. Es wurde gezeigt, dass das verwendete Modell, welches den Einfluss der Membranquellung auf den Permeatfluss berücksichtigt, geeignet ist, um das Verhalten von vier unterschiedlichen hydrophilen Membranen vom Typ Pervap 2255 mit guter Genauigkeit wiederzugeben. Damit kann es auch für die Auslegung und Optimierung des Gesamtprozesses verwendet werden.

Die Auslegung und Optimierung eines stark gekoppelten Hybridprozesses kann nicht durch eine Optimierung der einzelnen Apparate erfolgen, da das Optimum des Gesamtverfahrens nicht mit dem Optimum der einzelnen Schritte zusammenfällt. Durch eine detaillierte Analyse des Gesamtverfahrens können jedoch Randbedingungen definiert werden, über die sowohl Betriebsbedingungen als auch Apparatedimensionen festgelegt werden können. Damit reduziert sich die Anzahl der Freiheitsgrade, und das Optimierungsproblem kann deutlich vereinfacht werden. Der wesentliche Schritt zur Bestimmung der optimalen Betriebsbedingungen besteht jedoch in der Definition einer geeigneten Übergabereinheit, die es erlaubt, den Hybridprozess in die Verfahrensschritte Reaktivrektifikation und MeOH/MeAc-Trennung aufzuspalten und diese beiden Schritte getrennt zu untersuchen. Im Falle des untersuchten Prozesses ist dies der Methanolgehalt im Retentatstrom, der in die Reaktivrektifikationskolonne zurückgeführt wird. Die Optimierung basiert dann auf der Berechnung der Prozesskosten als Funktion der Übergabereinheit, für die sich unter Berücksichtigung beider Verfahrensschritte ein Minimum bei einer Übergabereinheit von 4,6 Mol-% Methanol ergibt.

Die vorliegende Arbeit leistet durch ihren pragmatischen Ansatz einen Beitrag für die weitere Intensivierung chemischer Produktionsprozesse, da die beschriebene Vorgehensweise auch auf andere Hybridprozesse übertragen werden kann. Die auf diese Weise ermittelten Prozessbedingungen können als Ausgangspunkt für eine weitere Prozessoptimierung mit herkömmlichen Methoden oder neuartigen Ansätzen dienen.

## ANHANG A THERMODYNAMISCHE STOFFDATEN

Zur Beurteilung der Güte der Gleichgewichtsberechnungen wurden unterschiedliche experimentelle Daten herangezogen [Gmehling et al., 1988; Dortmundur Datenbank (DDB), 2003]. Die Berechnung des Sättigungsdampfdruckes der Reinstoffe folgte mit den in der Stoffdatenbank *Aspen DB-Pure 10* enthaltenen Parametern für die erweiterte Antoine-Gleichung (PLOTXANT). Ein Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Daten ist in Abbildung A.1 dargestellt, wobei sich für jede betrachtete Komponente eine gute Wiedergabe des PT-Verhaltens feststellen lässt.



**Abb. A.1** Validierung der Simulation des PT-Verhaltens der Reinstoffe mit Aspen Properties Plus™



Die Berechnung thermodynamischer Nichtidealitäten in der Flüssigphase erfolgt über das UNIQUAC-Modell [Prausnitz und Abrams, 1975], da dieses auch bei der Bestimmung der Reaktionskinetik eingesetzt wurde [Steinigeweg, 2003]. Die Verwendung dieses Ansatzes erfordert als Modellparameter das relative van-der-Waals'sche Volumen ( $r_i$ ) und die relative van-der-Waals'sche Oberfläche ( $q_i$ ) der Reinstoffe (s. Tab. A.1).

**Tab. A.1** UNIQUAC-Parameter für die Reinstoffe

	MeAc	BuOH	BuAc	MeOH
$q_i$	2,5760	3,0520	4,1960	1,4320
$r_i$	2,8042	3,4543	4,8274	1,4311

Die Berechnung der temperaturabhängigen binären Wechselwirkungsparameter ( $\Delta u_{ij}$  und  $\Delta u_{ji}$ ) für den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten UNIQUAC-Ansatz erfolgt nach einem polynomischen Ansatz:

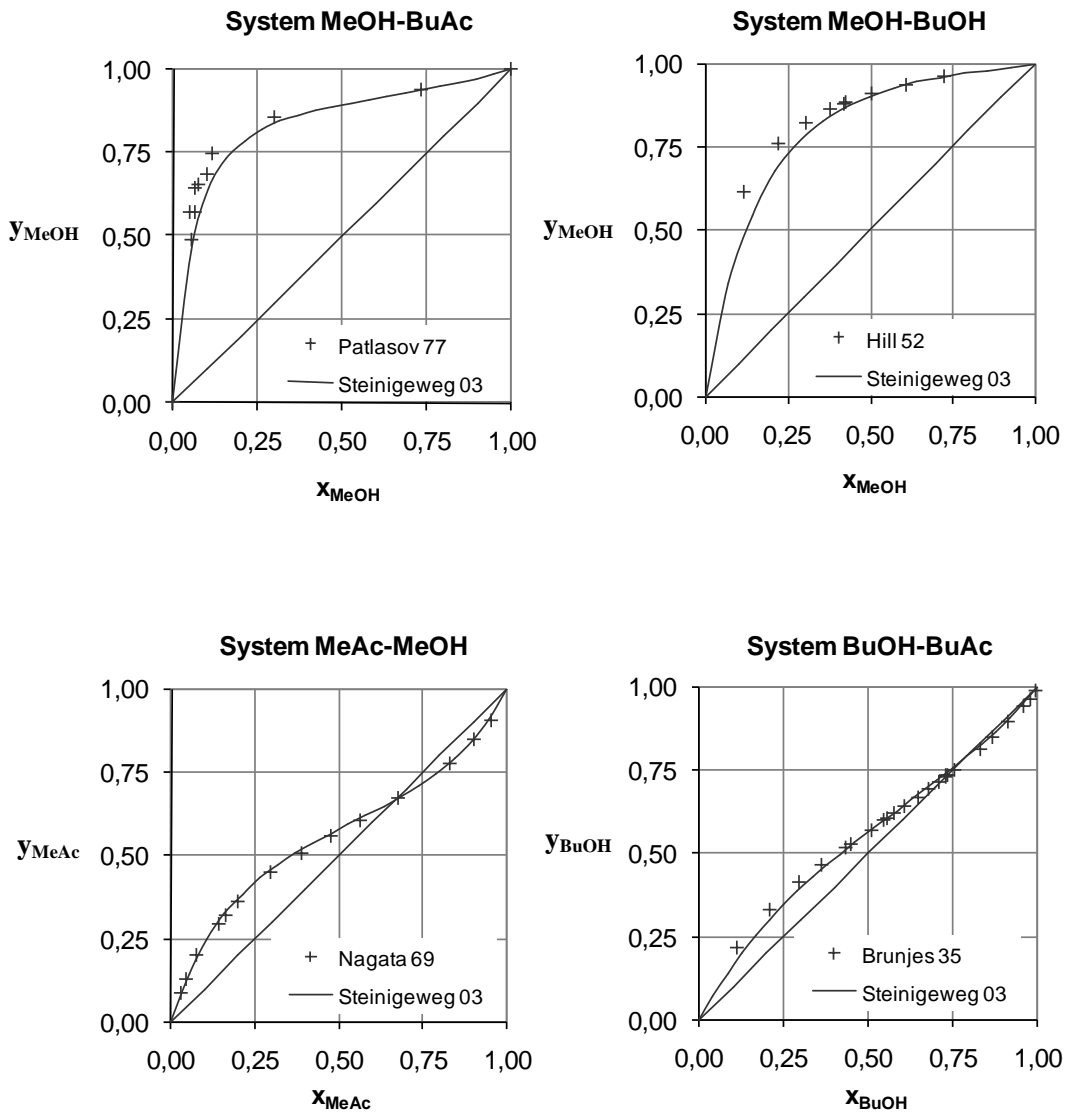
$$\Delta u_{ij} = a_{ij} + b_{ij} \cdot T + c_{ij} \cdot T^2 \quad (\text{A.1})$$

Die verschiedenen Parameter sind Steinigeweg et al. [2004] entnommen und in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tab. A.2** UNIQUAC-Parameter für die binären Interaktionen

Komponente i	MeAc	BuOH	BuOH	BuAc	BuOH	BuAc
Komponente j	MeOH	MeAc	MeOH	meOH	BuAc	MeAc
$a_{ij}$ [K]	326,2	-21,08	600,3	492,7	-48,26	-1340
$a_{ji}$ [K]	62,97	339,3	-636,2	9,396	260,1	937,1
$b_{ij}$ [-]	0,725	0,556	-4,047	-0,083	0,200	4,297
$b_{ji}$ [-]	-0,72	-1,174	4,550	-0,337	-0,499	-2,963
$c_{ij}$ [ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ]	-2,365	0	6,44	0	-0,454	0
$c_{ji}$ [ $10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ]	1,17	0	-7,25	0	0,212	0

Auch hier kann durch einen Vergleich zwischen den Literaturwerten [Gmehling et al., 1988] und den Simulationsergebnissen gezeigt werden, dass die Berechnung des Phasengleichgewichts mit Hilfe des UNIQUAC-Ansatzes das Systemverhalten gut erfasst.



**Abb. A.2** Vergleich von experimentellen Daten und Simulationsergebnissen mit dem UNIQUAC-Ansatz für einen Druck von  $p = 1\text{bar}$

## ANHANG B EXPERIMENTELLEN DATEN

In den nachfolgenden Tabellen sind die Betriebspunkte und die dazu erhaltenen Messwerte [Steinigeweg, 2003] an der Reaktivrektifikationskolonne im halbtechnischen Maßstab aufgelistet, welche die Basis zur Modellvalidierung der Reaktivdestillation in Kapitel 5 bilden.

**Tab. B.1** Experimentelle Daten für Versuche in der Reaktivrektifikationskolonne mit Katapak-SP

Experiment -#	SP-1	SP-2	SP-3	SP-4	SP-5
p [mbar]	1022	1018	1004	1025	998
$\dot{F}_{\text{MeAc}}$ [mol/h]	21	20	19	15	39
$\dot{F}_{\text{BuOH}}$ [mol/h]	19	20	20	15	40
$\dot{D}$ [mol/h]	21	20	19	16	40
$\dot{B}$ [mol/h]	19	20	20	15	39
Rücklaufverhältnis [-]	1	2	0,5	1	1
$T_{\text{feed, MeAc}}$ [°C]	20,69	21,44	20,44	20,81	20,44
$T_{\text{feed, BuOH}}$ [°C]	19,69	20,13	19,38	19,69	19,5
$x_D$ (MeOH)	0,493	0,502	0,540	0,504	0,366
$x_D$ (MeAc)	0,507	0,498	0,460	0,496	0,634
$x_D$ (BuAc)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$x_D$ (BuOH)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$x_B$ (MeOH)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$x_B$ (MeAc)	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000
$x_B$ (BuAc)	0,497	0,458	0,498	0,524	0,402
$x_B$ (BuOH)	0,496	0,542	0,502	0,476	0,598
Umsatz [%]	48,79	45,67	50,35	51,81	37,61

**Tab. B.2** Experimentelle Daten für Versuche in der Reaktivrektifikationskolonne mit Katapak-S

Experiment -#	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5
p [mbar]	1020	998	1012	1005	1017
$\dot{F}_{\text{MeAc}}$ [mol/h]	20	20	15	41	20
$\dot{F}_{\text{BuOH}}$ [mol/h]	20	20	15	41	20
$\dot{D}$ [mol/h]	21	21	15	42	20
$\dot{B}$ [mol/h]	19	19	15	40	20
Rücklaufverhältnis [-]	1	2	1	1	0,5
$T_{\text{feed, MeAc}}$ [°C]	20,88	21,44	20,13	20,44	21,38
$T_{\text{feed, BuOH}}$ [°C]	19,75	20,13	19,31	19,56	20,25
$x_D$ (MeOH)	0,424	0,417	0,478	0,323	0,441
$x_D$ (MeAc)	0,526	0,573	0,521	0,677	0,559
$x_D$ (BuAc)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$x_D$ (BuOH)	0,050	0,010	0,000	0,000	0,000
$x_B$ (MeOH)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$x_B$ (MeAc)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
$x_B$ (BuAc)	0,459	0,42	0,472	0,298	0,456
$x_B$ (BuOH)	0,542	0,58	0,528	0,702	0,544
Umsatz [%]	41,84	37,06	47,30	29,10	44,60

Um die Qualität der experimentellen Daten zu beurteilen, wurde für alle Versuche eine komponentenspezifische Bilanzierung durchgeführt, die Aufschluss über Abweichungen der umgesetzten Stoffmenge zu dem mittleren, auf das Edukt Methylacetat bezogenen Umsatz geben sollte. Dabei konnte festgestellt, dass diese Abweichungen für alle durchgeführten Versuche in einem akzeptablen Bereich liegen. Lediglich der mit der katalytischen Packung Katapak-S durchgeführte Versuch S-2 zeigt eine relative Abweichung von mehr als 10% (siehe Tab. B.3).

**Tab. B.3** Abweichung vom mittleren Umsatz für die individuellen Komponenten

Experiment	Edukt		Produkt		Mittelwert	Max. Abw.	Mittlerer Umsatz	Max. Abw.
	MeAc	BuOH	MeOH	BuAc				
	[mol/h]	[mol/h]	[mol/h]	[mol/h]				
SP-1	10,22	9,58	10,35	9,44	9,90	4,6	47,1	3,59
SP-2	10,04	9,16	10,04	9,16	9,60	4,6	48,0	4,85
SP-3	10,26	9,96	10,26	9,96	10,11	1,5	53,2	5,36
SP-4	7,06	7,86	8,06	7,86	7,71	8,4	51,4	0,80
SP-5	13,64	16,68	14,64	15,68	15,16	10,0	38,9	3,32
S-1	8,95	8,65	8,90	8,72	8,81	1,8	44,0	4,91
S-2	7,97	8,77	8,76	7,98	8,37	4,8	41,8	11,34
S-3	7,19	7,08	7,17	7,08	7,13	0,8	47,5	0,42
S-4	12,57	12,92	13,57	11,92	12,74	6,5	31,1	6,43
S-5	8,82	9,12	8,82	9,12	8,97	1,7	44,9	0,67

## LITERATURVERZEICHNIS

Agar D. Multifunctional reactors: Old preconceptions and new dimensions. Chem. Eng. Sci., 54 (10), 1299-1305, 1999.

Agreda, V. H., L. R. Partin und W. H. Heise. High-purity Methyl Acetate via Reactive Distillation. Chem. Eng. Prog. 86(2), 40-46, 1990.

Agreda, V. H. und R. D. Lilly. Preparation of ultra high purity methyl acetate. US Patent 4,939,294. 1990.

Alejski, K., J. Szymanowski und M. Bogacki. The application of a minimization method for solving reacting distillation problems. Comp. Chem. Eng. 12, 833-839, 1988.

Alghezawi, N. et. al. Separation of acetic acid-water mixtures through acrylonitrile grafted poly(vinyl alcohol) membranes by pervaporation. Chem. Eng. and Proc. 44, 51-58, 2005.

Backhaus, A. Continuous process for the manufacture of esters. U.S. Patent N° 1,400,849, 1921.

Bart, H. J., A. Bauer und R. Marr. Calculation of reactive extraction in countercurrent columns. Chem. Eng. Tech. 10, 291-296, 1987.

Bart, H.J. und H. Landschützer. Heterogene Reaktivdestillation mit axialer Rückvermischung. Chem. Ing. Tech. 68, 944-946, 1996.

Baur, R., A. P. Higler, R. Taylor und R. Krishna. Comparison of equilibrium stage and nonequilibrium stage models for reactive distillation. Chem. Eng. J, 76(1), 33-47, 2000.

Behrens, M. Hydrodynamics and Mass Transfer Performance of Modular Catalytic Structured Packing, Dissertation, University of Delft, Niederlande, 2006.

Beßling, B., G. Schembecker und K. H. Simmrock. Design of processes with reactive distillation line diagrams. Ind. Chem. Res. 36, 3032-3042, 1997.

Beßling, B. Zur Reaktivdestillation in der Prozesssynthese. Dissertation, Universität Dortmund 1998.

Beßling, B., J.-M. Löning, A. Ohligschläger, G. Schembecker und K. Sundmacher. Investigations on the synthesis of methyl acetate in a heterogeneous reactive distillation process. Chem. Eng. Technol. 21, 393-400, 1998.

- Binning, R. C. und F. E. James. Permeation: a new commercial separation tool. *Pet. Eng.* 30 (C14), 1958.
- Bird, R. B., W. E. Stewart und E. N. Lightfoot. *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons, New York, 1960.
- Bravo, J. L., J. A. Rocha und J. F. Fair. Mass transfer in gauze packings. *Hydrocarbon Processing* 64(1), 91-95, 1985
- Brun, J.P., C. Larchet, R. Melet et al. Modelling of the pervaporation of binary mixtures through moderately swelling, non-reacting membranes. *J. Memb. Sci.* 23, 257-283, 1985.
- Brunazzi E., A. Viva und R. Macias-Salinas. Modeling the Hydrodynamics of Last-Generation Catalytic Structured Packings, AIChE Annual Meeting, San Fransisco, US, November 14, 2006.
- Buchaly, C., P. Kreis und A. Górak. Hybrid separation processes- Combination of reactive distillation with membrane separation. *Chem. Eng. and Proc.* 46, 790-799, 2007
- Caro, J.; M. Noack; P. Kölsch und R. Schäfer. Zeolite membranes - state of their development and perspective. *Microporous and Mesoporous Materials*, 38, 3-24, 2000.
- Chapman, Peter D. et al. Dehydration of tetrahydrofuran by pervaporation using a composite membrane. *J. Memb. Sci.* 268, 13-19, 2006.
- Chen, M. S., R. M. Eng., J. L. Glazer, C. G. Wensley. Pervaporation process for separating alcohols from ethers. US Patent 4 774 365, 1988.
- Chilton, T. H. und A. P. Colburn. Mass Transfer (Absorption) Coefficients. *Ind. Eng. Chem.* 26, 1183-1186, 1934.
- Chilton, T. H. und A. P. Colburn. Distillation and absorption in packed columns. *Ind. Eng. Chem.* 27, 255-260, 1935.
- Cussler, E. L. *Diffusion*. Cambridge University Press, Cambridge, 1984.
- DDB, Dortmunder Datenbank, DDBST GmbH. <http://www.ddbst.de>, 2003.
- DeGarmo, J. L., V. N. Parulekar und V. Pinjala. Consider reactive distillation. *Chem. Eng. Proc.* 3, 43-50, 1992.

- Doong, S., W.S. Ho und R.P. Mastondrea. Prediction of flux and selectivity in pervaporation through a membrane. *J. Membr. Sci.* 107, 129-146, 1995.
- Ellenberger, J. und R. Krishna. Counter-current operation of structured catalytically packed distillation columns: pressure drop, holdup and mixing. *Chem. Eng. Sci.* 54, 1339-1345, 1999.
- Fair, James R. Design Aspects for Reactive Distillation. *Chem. Eng.* 94 (10), 158-162, 1998.
- Favre, E., Q.T. Nguyen, R. Clément und J. Nèel. The engaged species induced clustering (ENSIC) model: a unified mechanistic approach of sorption phenomena in polymers. *J. Membr. Sci.* 117 (1-2) 227-236, 1996.
- Franke, M. Auslegung und Optimierung von Pervaporationsanlagen zur Entwässerung von Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen. Dissertation, RWTH Aachen, 1990.
- Franke Meik, A. Górak und J. Strube. Auslegung und Optimierung von hybriden Trennverfahren. *Chem. Ing. Tech.* 76(3),199-210, 2004.
- Fritz, L. und D. Hofmann. Molecular dynamics simulations of the transport of water-ethanol mixtures through polydimethylsiloxane membranes. *Polymer* 38, 1035-1045, 1997.
- Fritz, L. und D. Hofmann. Behaviour of water/ethanol mixtures in the interfacial region of different polysiloxane membranes- a molecular dynamics simulation study. *Polymer* 39, 2531-2536, 1998.
- Fujita, H. Diffusion in Polymer-Diluent Systems. *Fortschr. Hochpolymer-Forschung*, 3, 1-47, 1961.
- Geipel-Kern, Ankel. Wo sind die Leuchttürme?. *Process*, 7/8, 26-28, 2006.
- Gildert G. R. und M. E. Loescher. Catalytic distillation process for the production of C8 alkanes. *US Pat.* 6,274,783. 2001.
- Gmehling, J. et al. VLE Data Collection Supplement 1, 2, 3. *Chemistry Data Serien*, 1988.
- Gmehling, J. und B. Kolbe. *Thermodynamik*. Zweite, überarbeitete Edition. Weinheim, VCH, 1992.
- Gmehling, J., J. Menke, J. Krafczyk und K. Fischer. *Azeotropic Data*, VHC, Weinheim, 1994.
- Górak, A., G. Wozny und L. Jeromin. Industrial application of the rate-based approach for multicomponent distillation simulation. *World Congress in Chemical Engineering*, Karlsruhe, 1991.



Górak, A., L. U. Kreul und M. Skowronski. Strukturierte Mehrzweckpackung. DE Patent 19701045. 1997.

Górak, A. und A. Hoffmann. Catalytic distillation in structured packings: Methyl acetate synthesis. *AIChE J.* 47, 1067-1076, 2001.

Górak, A., A. Hoffmann und K. Peter. Prozessintensivierung: Reaktive und membranunterstützte Rektifikation. *CIT*, 79 (10) 1581-1600, 2007.

Gorri, D., R. Ibáñez und I. Ortiz. Comparative study of the separation of methanol-methyl acetate mixtures by pervaporation and vapor permeation using a commercial membrane . *J. Membr. Sci.* 280, 582-593, 2006.

Hayashi, Y., S. Sugiyama, T. Kawanishi et al. Kinetics of sorption and permeation of water in glassy polyimide. *J. Membr. Sci.* 156 (1), 11-16, 1999.

Hayashi, Y., S. Yuzaki, T. Kawanishi, et al. An efficient ethanol concentration process by vapor permeation through asymmetric polyimide membrane. *J. Membr. Sci.* 177 (1-2), 233-239, 2000.

Heintz, A. und W. Stephan. A generalized solution-diffusion model of the pervaporation process through composite membranes: Part i- prediction of mixture solubilities in the dense active layer using the uniquac model. *J. Membr. Sci.* 89, 143-151, 1994a.

Heintz, A. und W. Stephan. A generalized solution-diffusion model of the pervaporation process through composite membranes: Part ii- concentration polarization, coupled diffusion and the influence of the porous support layer. *J. Membr. Sci.* 89, 153-169, 1994b.

Henley, E. J. und J. D. Seader. Equilibrium-Stage separation operations in chemical engineering. John Wiley & Sons, New York, 1981.

Heuchel M. und D. Hoffmann. Molecular modelling of polyimide membrane for gas separation. *Desalination*, 144(1-3), 67-72, 2002.

Higbie, R. The rate of absorption a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.* 31, 365-389, 1935.

Higler, A. P., R. Krishna und R. Taylor. Nonequilibrium Cell Model for Multicomponent (Reactive) Separation Processes. *AIChE J.* 45(11), 2357-2370, 1999.

- Hiwale, S. Rameshwar, V. Nitin Bhate, Yogesh S. Mahajan and Synjay M. Mahajani. Industrial applications of reactive distillation: recent trends. *International Journal of Chem. Reactor Eng.*, 2, Review R1, 2004.
- Hofman, D., J. Ulbrich, D. Fritsch et al. Molecular modelling simulation of gas transport in amorphous polyimide and poly(amide imide) membrane materials. *Polymer*, 37(21) 4773-4785, 1996.
- Hoffmann, U. und K. Sundmacher. Multifunktionale Reaktoren. *Chem. Ing. Tech.* 69, 613-622, 1997.
- Hoffmann, A. Scale-up von Reaktivdestillationskolonnen mit der katalytischen Packung MULTIPAK. Dissertation, Universität Dortmund, 2004.
- Hoffmann, A., C. Noeres und A. Górak,. Scale-up of reactive distillation columns with catalytic packings *Chemical Engineering and Processing* 43, 383-95, 2004.
- Holland, C. D. Fundamentals of multicomponent distillation. McGraw Hill, New York, 1981.
- Holtmann Thomas. Membranreaktoren zur Estersynthese-Modellierung und experimentelle Validierung am Beispiel der Ethylacetatsynthese. Dissertation, Universität Dortmund 2003.
- Hömmerich, U. Pervaporation und Dampfpermeation mit Zeolithmembranen-Einsatzpotential und Verfahrensintegration. Dissertation, RWTH Aachen, 1998.
- Hömmerich, U. und Robert Rautenbach. Design and optimization of combined pervaporation/distillation processes for the production of MTBE. *J. Membr. Sci.* 146, 53-64, 1998.
- Huang, C., L. Yang, F. T. T. Ng und G. L. Rempel. Application of catalytic distillation for the aldol condensation of acetone: a rate-based model in simulating the catalytic distillation performance under steady-state operations. *Chem. Eng. Sci.* 53, 3489-3499, 1998.
- INSERT (Integrating Separation and Reaction Technologies), EU- Projekt Vertrag N° NMP2-CT-2003-505862
- Jansen, A. E., W. F. Versteeg, B. van Engelenburg, et al. Dehydration of alcohols by vapor permeation. *Gas Separation Technology: Vansant, E. F. Dewolfs, R. Amsterdam, Elsevier*, 413-427, 1990.
- Jiménez Laureano, Garvín A. und J. Costa-López. The Production of Butyl Acetate and Methanol via Reactive and Extractive Distillation. I. Chemical Equilibrium, Kinetics and Mass-Transfer Issues. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 6663-6669, 2002.

Jonquière, A. und A. Fane. Modified BET models for modeling water vapor sorption in hydrophilic glassy polymers and systems deviating strongly from ideality. *J. Appl. Polym. Sci.* 67(8) 1415-1430, 1998.

Jonquière, A., R. Clément, P. Lochon, J. Néel, M. Dresch und B. Chrétien. Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries. *J. Membr Sci*, 206, (1-2), 87-117, 2002.

Kaibel, G. et al. Reaktivdestillation. *Chem. Ing. Tech.* 77 (11), 1749-1758, 2005.

Kamaruddin, H. D. und J. W. Koros. Sorption of Methanol/MTBE and diffusion of Methanol in 6FDA-ODA polyimide. *J. Polym. Sci. Part B*, 38 (17), 2254-2267, 2000.

Kanji, N. und M. Makoto. Process for producing ether compound. US Patent 5 292 963, 1994.

Kast, W. und C. R. Hohenthanner. Mass transfer within the gas-phase of porous media. *Intern. J. of Heat and Mass Transfer*, 43 (5) 807-823, 2000.

Kelly, J. D. A regularization approach to the reconciliation of constrained data sets. *Compt. Chem. Eng.* 22, 1771-1788, 1998.

Kenig, E. Y., K. Jakobsson, P. Banik, J. Aittamaa, A. Górak, M. Koskinen und P. Wettmann. An integrated tool for synthesis and design of reactive distillation. *Chem. Eng. Sci.* 54, 1347-1352, 1999.

Klatt, S. Zum Einsatz der Pervaporation im Umfeld der chemischen Industrie. Dissertation, RWTH Aachen, 1993.

Klöker, M., E. Y. Kenig, M. Schmitt, K. Althaus, H. Schoenmakers, P. Markusse und G. Kwant. Influence of Operating Conditions and Column Configuration on the Performance of Reactive Distillation Columns with Liquid-Liquid Separator. *Canad J Chem Engng* 725-732, 2003.

Kloeker, M., E. Y. Kenig, A. Górak, P. Markusse, G. Kwant und P. Moritz. Investigation of Different Column Configurations for the Ethyl Acetate Synthesis via Reactive Distillation. *Chem. Eng. Process.* 43, 791-801, 2004.

Klöker, M., E. Y. Kenig, A. Hoffmann, P. Kreis, und A. Górak. Rate-based modelling and simulation of reactive separations in gas/vapour-liquid systems. *Chem. Eng. Process.* 44, 617-629, 2005.

- Kolodziej, A., M. Jaroszynski, A. Hoffmann und A. Górak. Determination of catalytic packing characteristics for reactive distillation. *Catal. Today* 69, 115-120, 2001.
- Kolodziej, A., M. Jaroszynski und I. Bylica. Diffusional and hydraulic characteristics of KATAPAK-S, Distillation&Absorption, Baden Baden, Germany, 2002.
- Koros, W. J., Y. H. Ma und T. Shimidzu. Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996), *J. Membr. Sci.* 120(2), 149-159, 1996.
- Krafczyk J. und J. Gmehling. Einsatz von Katalysatorpackungen für die Herstellung von Methylacetat durch reaktive Reaktifikation. *Chem-Ing-Tech.* 66 (10), 1372-1375, 1994.
- Kreis Peter. Prozessanalyse hybrider Trennverfahren. Dissertation, Universität Dortmund, 2005.
- Kreis Peter und Andrzej Górak. Prozessanalyse hybrider Trennverfahren am Beispiel der Kopplung von Rektifikation und Membrantrennung. *Chem. Ing. Tech.* 77 (11) 1737-1748, 2005.
- Kreis Peter und Andrzej Górak. Process Analysis of Hybrid Separation Processes - Combination of Distillation and Pervaporation. *Trans IChemE, PartA, Chemical Engineering Research and Design* 84 (A6) 1-6, 2006.
- Krishna, R. und G. L. Standart. Mass and Energy Transfer in Multicomponent Systems. *Chem. Eng. Commun.* 3, 201-275, 1979.
- Kuppinger F.F, R. Meier und R. Düssel. Hybridverfahren zur Zerlegung azeotroper Mehrkomponentengemische durch Rektifikationskolonnen mit Seitenstrom. *Chem. Ing. Tech.* 72, 333-338, 2000.
- Lee, J. H. und M. P. A. Dudukovic. A comparison of the equilibrium and nonequilibrium models for a multicomponent reactive distillation column. *Comp. Chem. Eng.* 23, 159-172, 1998.
- Lee, J. W., S. Huan und A. W. Westerberg. Circumventing an azeotrope in reactive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 1061-1063, 2000.
- Lewis, W. K. und W. G. Whitman. Principles of gas absorption. *Ind. Eng. Chem.* 19, 1215-1220, 1924.
- Lipnizki, F., R. W. Field und P. K. Ten. Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics. *J. Membr. Sci.* 153, 183-210, 1999.

- Lipnizki, F. and G. Trägårdh. Modelling of pervaporation: Models to analyze and predict the mass transport in pervaporation. *Separation and Purification Methods*, 30(1),49–125, 2001.
- Long, R. B. Liquid permeation through plastics films. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 4, 445-454, 1965.
- Lonsdale, H. K., U. Merten und R.L. Riley. Transport properties of cellulose acetate osmotic membranes. *J. Appl. Polym. Sci.* 9, 1341-1362, 1965.
- Luo G. S., M. Niang und P. Schaetzel.. Separation of ethyl-tert-butyl ether-ethanol by combined pervaporation and distillation. *Chem. Eng. J.* 68, 139-143, 1997.
- Matouq, M., T. Tagawa und S. Goto. Combined process for production of methyl tert-butyl ether from tert-butyl alcohol and methanol. *J. Chem. Eng. Jpn.* 27, 302-306, 1994.
- Maus E. und H. E. A. Brüscke. Separation of methanol from methylesters by vapour permeation: experiences of industrial applications. *Desalination* 148, 315-319, 2002.
- Mauviel Guillain et al. Design of dense membrane separation units: Computational inconsistencies for variable permeability conditions. *Chem. Eng. and Proc.* 45, 323-328, 2006.
- Meares, P. *The Physical chemistry of transport and separation by membranes.* Memb. Sep. Proc. Amsterdam, The Netherlands, 1-38, 1976.
- Meckl, K. Einsatz der Pervaporation zur Entfernung organischer Stoffe aus Prozess- und Abwasser. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, 1994.
- Meier, R. Theoretische und experimentelle Untersuchung der Kombination von Rektifikation und Pervaporation. Diplomarbeit, Universität Dortmund, 2000.
- Meyer-Blumenroth, U. Dampfpermeation – Untersuchungen zum Stofftransport und zur Verfahrensführung. Dissertation, RWTH Aachen, 1989.
- Moritz P., B. Beßling und G. Schembecker. Fluiddynamische Betrachtungen von Katalysatorträgern bei der Reaktivdestillation. *Chemie Ingenieur Technik* 71, 131-135, 1999.
- Moritz, Peter and Hans Hasse. Fluid dynamics in reactive distillation packing Katapak-S. *Chem. Eng. Sci.* 54(10), 1367-1374, 1999.
- Moritz, Peter. Scale-up der Reaktivdestillation mit Sulzer Katapak-S. Dissertation, Universität Stuttgart, 2002.

- Mulder, M. Pervaporation membrane separation processes. I R. Y. M. Huang, editor, Pervaporation Membrane Separation Processes. Elsevier, Amsterdam, 1991.
- Mulder, M. Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996.
- Murphree, B. und R. Ozer. Preparation of pentenoic acid. US Pat. 5,536,873., 1996.
- Néel, J. Pervaporation. Membr. Sci. Sep. Tech.-Principles and Applications: Noble, R.D., S.A. Stern, Amsterdam, Elsevier, 143-211, 1995.
- Noack, M., P. Kölsch, R. Schäfer, P. Toussaint und J. Caro. Molekularsiebmembranen für industrielle Anwendungen - Probleme, Fortschritte, Lösungen. Chem Ing Tech, 73(8), 958–967, 2001.
- Noeres, C. A. Hoffmann und A. Górak. Reactive distillation: Non-ideal flow behaviour of the liquid phase in structured catalytic packings. Chem. Eng. Sci. 57, 1545-1549, 2002.
- Noeres, C., E. Y. Kenig und A. Górak. Modelling of reactive separation processes: reactive absorption and reactive distillation. Chem. Eng. Process 42, 157-178, 2003.
- Ohlrogge, K. und Katrin Ebert. Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen. Wiley-VCH, 2006.
- Okuno, H., K. Renzo und T. Uragami. Sorption and permeation of water and ethanol vapors in poly(vinylchloride) membrane. J. Membr. Sci. 103 (1-2) 31-38, 1995.
- Olujic, Z. Development of a Complete Simulation Model for Predicting the Hydraulic Separation Performance of Distillation Columns Equipped with Structured Packings, Chem. Biochem. Eng. Q., 11 (1), 31-46, 1997.
- Olujic, Z., A. B. Kamerbeek und J. de Graauw. A corrugation geometry based model for efficiency of structured distillation packing. Chem. Eng. Proc. 38, 683-695, 1999.
- Onken, U. und W. Arlt. Recommended test mixtures for distillation columns. The Institution of Chemical Engineers, 1990.
- Paludetto, R., G. Paret und G. Donati. Multicomponent distillation with chemical reaction: Mathematical Model Analysis. Chem. Eng. Sci. 47, 2891-2896, 1992.
- Pelkonen, S. Multicomponent Mass Transfer in Packed Distillation Columns. Dissertation Universität Dortmund, Shaker-Verlag, Aachen, 1997.

- Perez, P.C., Z. Olujic, P.J. Jansens, R. Creusen und M. Nienoord. Technical and Economic Evaluation of Vapor Permeation Ethanol Dehydration Process With Ceramic Membranes. In: F.T. Akin and Y.S. Lin (Ed.), *Inorganic Membranes* (591-594), Illinois 60660 Chicago: Adams Press, 2004.
- Pettersen, T. und Kristian M Lien. Design of hybrid distillation and vapor permeation processes. *J. Membr. Sci.* 102, 21-30, 1995.
- Pönitsch, M., P. Gotthardt, A. Grüger et al. Diffusion of small molecules in glassy polymers. *J. Polym. Sci. Part B*, 35 (15) 2397-2408, 1997.
- Pöpken, T., R. Geisler, L. Götze, A. Brehm, P. Moritz und J. Gmehling. Reaktionskinetik in der Reaktivrektifikation-Zur Übertragbarkeit von kinetischen Daten aus einer Rührzelle auf einen Rieselbettreaktor. *Chem. Ing. Tech.* 71, 96-100, 1999.
- Pöpken, T. Reaktive Rektifikation unter besonderer Berücksichtigung der Reaktionskinetik am Beispiel von Veresterungsreaktionen, Dissertation, Universität Oldenburg, 2000.
- Prausnitz, J. M. und D. S. Abrams. Statistical Thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE Journal*, 21 (1), 116-128, 1975.
- Rautenbach, R. und R. Albrecht. The separation potential of pervaporation, Part 1. Discussion of transport equations and comparison with reverse osmosis. *J. Membr. Sci.* 25, 1-23, 1985a.
- Rautenbach, R. und R. Albrecht. The separation potential of pervaporation, Part 2. Process design and economics. *J. Membr. Sci.* 25, 25-54, 1985b.
- Rautenbach, R. *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung.* Springer-Verlag, Berlin, 1997.
- Rautenbach, Robert und Thomas Melin. *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, 2 Vollständige bearbeitete und wesentlich erweiterte Auflage. Springer-Verlag, Berlin [u.a.], 2004.
- Reid, R. C., J. M. Prausnitz und B. E. Poling. *The Properties of Gases & Liquids.* 4th edition McGraw-Hill, New York, 1987.
- Roberts, S. L., C. A. Koval und R. D. Noble. Strategy for selection of composite membrane materials. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (6), 1673-1682, 2000.

- Rocha, J.A., J. L. Bravo und J. R. Fair. Distillation columns containing structured packings: a comprehensive model for their performance. 1. Hydraulic models. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 641-651, 1993.
- Rock, K., G. R. Gildert und T. McGuirk. Catalytic distillation extends its reach. *Chem. Eng.* 93 (7), 78-84, 1997.
- Sawistowski, H. und P. A. Pilavakis. Distillation with chemical reaction in a packed column. *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.* 56, 4.2/49-63, 1979.
- Sawistowski, H. und P. A. Pilavakis. Performance of esterification in a reaction-distillation column. *Chem. Eng. Sci.* 43(2), 355-360, 1988.
- Schepers, Claudia. Molekulardynamische Simulation von Sorptions- und Diffusionsvorgängen in Pervaporationsmembranen. Dissertation TU-Berlin, 2001.
- Schleger, M. , Stefan Sommer und Thomas Melin. Module arrangement for solvent dehydration with silica membranes. *Desalination* 163, 281-286, 2004.
- Schlünder E. U und H Martin. Einführung in die Wärmeübertragung. Verlag Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 8., neubearbeitete Auflage Edition, 1995.
- Schneider, R. Modelloptimierung für die dynamische Simulation der reaktiven Absorption und Rektifikation. Dissertation Fachbereich Chemietechnik Universität Dortmund, Fortschritt Berichte VDI Verlag Reihe 3, VT N° 689, 2001.
- Schoenmakers, H. Möglichkeiten zur Unterdrückung unerwünschter Reaktionen in Destillationskolonnen. *Chemie Ingenieur Technik* 54, 1196-1197, 1982.
- Sharma M.M. und S. M. Mahajani. Industrial application of reactive distillation (A review) *Reactive distillation by Sundmacher and Kienle*. Wiley VCH, Verlag GmbH & Co KgaA, Weinheim, 1-29, 2003.
- Silverberg S., L. Sanchez und J. Lattner. Use of catalytic distillation to produce cyclopentane or cyclopentene. *US Pat.* 6,100,435., 2000.
- Simandl, J. und W. Y. Svrcek. Extension of the simultaneous-solution and inside-outside algorithms to distillation with chemical reaction. *Comp. Chem. Eng.* 15, 337-348, 1991.
- Smith, L. A. Catalyst system for separating isobutene from C4 Streams. *U.S. Patent* 4,215,011., 1980.



Smitha, B. et. al. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation-a review. J. Membr. Sci. 241, 1-21, 2004.

Sneesby, M. G., M. O. Tadé, R. Datta und T. N. Smith. Detrimental influence of excessive fractionation on reactive distillation. AIChE J. 44, 388-393, 1998.

Sommer, S. Pervaporation and vapor permeation with microporous inorganic membranes. Dissertation, RWTH Aachen, 2003.

Sorel E. La Rectification de l'Alcool. Gauthiers et Fils, 1893.

Stankiewicz, A. I. und J. A. Moulijn. Process Intensification: Transforming Chemical Engineering. Chem. Eng. Prog. January, 96(1) 22-34, 2000.

Staudt-Bickel, C. Thermodynamische Untersuchungen zum Einsatz der Pervaporation in technischen Prozessen. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, 1995.

Steinigeweg S. und J. Gmehling. Transesterification processes by combination of reactive distillation and pervaporation. VDI, International Conference on Distillation&Absorption, ISB 3-931384-37-3, Baden-Baden, Germany 30 September-2 October 2002.

Steinigeweg S. Zur Entwicklung von Reaktivrektifikationsprozessen am Beispiel gleichgewichtslimitierter Reaktionen. Dissertation Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Universität Oldenburg, 2003.

Steinigeweg, S. und J. Gmehling. Transesterification processes by combination of reactive distillation and pervaporation. Chem. Eng. Proc. 43, 447-456, 2004

Stichlmair, J. und J. R. Fair. Distillation principles and practice. Wiley-VCH, New York , 1998.

Stringaro, J.P. Katalysierender Festbettreaktor. EU Patent 0 631 813, 1993

Sulzer Chemtech AG. KATAPAK-SP: the modular solution for reactive distillation. Produktinformation. 2000.

Sulzer Chemtech Ltd. und Martin N. Applications of pervaporation- debottlenecking distillations. Firmenbroschüre Sulzer Chemtech, 2000a.

Sulzer Chemtech Ltd. und Ghelfi, L. Alkohol, Ethanol, Bio-Ethanol. Firmenbroschüre, Sulzer Chemtech, 2000b.

Sulzer Chemtech. Pervaporation and vapour permeation technology. [www.sulzerchemtech.com](http://www.sulzerchemtech.com), 2004.

Sundmacher, K. und U. Hoffmann. Multicomponent mass and energy transport on different length scales in a packed reactive distillations column for heterogeneously catalysed fuel ether production. Chem. Eng. Sci. 49, 4443-4464, 1994.

Takaba, H. et. al. Dual Ensemble Monte Carlo simulation of pervaporation of an Ethanol/water binary mixture in silicalite membrane based on a Lennard-Jones interaction model. J. Phys. Chem. B. 104, 6353-6359, 2000.

Taylor, R. und R. Krishna. Multicomponent Mass Transfer. John Wiley & Sons, New York, 1993.

Taylor, R. und R. Krishna. Modelling reactive distillation. Chem. Eng. Sci. 55, 5183-5229, 2000.

Tumakaka, F. und G. Sadowski. Application of the perturbed-chain SAFT equation of state to polar systems. Fluid Phase Equilib. 217, 233-239, 2004.

Urutiaga, A. M., E. D. Gorri und I. Ortiz. Modeling of the concentration-polarization effects in a pervaporation cell with radial flow. Sep. Purif. Tech. 17, 41-51, 1999.

van Baten, J. M., J. Ellenberger und R. Krishna. Hydrodynamics of reactive distillation tray column with structured catalyst containing envelopes: experiments vs. CFD simulations. Catalysis Today 66, 233-240, 2001.

van Krevelen, D.W. Properties of polymers. Elsevier, Amsterdam, 1990.

Venkataraman, A. Reactive distillation using ASPEN PLUS. Chem. Eng. Proc. 8, 45-54, 1990.

Vieth, W. R., J. M. Howell und J. H. Hsieh. Dual sorption theory. J. Membr. Sci. 1, 177-220, 1976.

Villaluenga, J. P.G. et. al. Analysis of the membrane thickness effect on the pervaporation separation of methanol/methyl tertiary butyl ether mixtures. Sep. and Purif. Tech. 47, 80-87, 2005.

Wacker Chemie GmbH. <http://www.wacker.com>, 2005

Wang, S. J. et al. Control of transesterification distillation for the production of methanol and n-butyl acetate. J. of Chem. Eng. of Japan, 39 (3), 340-350, 2006.

Wesselingh, H. und R. Krishna. Mass transfer. Ellis Horwood, Chichester, 1990.

Westertep, K. R. Multifunctional Reactors. Chem. Eng. Sci. 47, 2195-2206, 1992.

Wijmans, J. G. Letter to the editor. J. Membr. Sci. 220, 1-3, 2003.

Will, B. und R. N. Lichtenthaler. Comparison of the separation of mixtures by vapor permeation and by pervaporation using PVA composite membranes. I. Binary alcohol-water systems. J. Membr. Sci. 68, 119-125, 1992a.

Will, B. und R. N. Lichtenthaler. Comparison of the separation of mixtures by vapor permeation and by pervaporation using PVA composite membranes. II. The binary systems ammonia-water, methylamine-water, 1-propanol-methanol and the ternary system 1-propanol-methanol-water. J. Membr. Sci. 68, 127-131, 1992b.

Wynn, N. Pervaporation-comes of age. Chem. Eng. Prog. 10, 66-72, 2001.

Xu, Z. P. und K. T. Chuang. Effect of internal diffusion on heterogeneous catalytic esterification of acetic acid. Chem. Eng. Sci. 52, 3011-3017, 1997.

Yang B.L und S. Goto. Pervaporation with Reactive Distillation for the Production of Ethyl-tert-Butyl-Ether. Sep. Sci. Tech. 32 (5) 971-981, 1997.

Yeoman, N., R. Pinaire, M. A. Ulowetz, T. P. Nace und D. A. Furse. Method and apparatus for concurrent reaction with distillation. World Patent 94-08679, 1994.

Zhang, S. und E. Drioli. Pervaporation Membranes – Review. Separation Science and Technology, 30 (1), 1-31, 1995.

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

---

Name: Wilda Hecny Alejandra Bolívar  
Geburtsdatum / -ort: 16. August 1976, Altagracia de Orituco, Venezuela  
Nationalität: venezolanisch  
Familienstand: verheiratet, keine Kinder

### Schulbildung

---

09/1982 – 07/1988 Grupo Escolar Estados Unidos de America, Calabozo, Venezuela  
09/1988 – 07/1989 Colegio Nuestra Señora del Rosario, Calabozo, Venezuela  
09/1989 – 07/1993 Bachiller en Ciencias (Abitur), Colegio Nuestra Señora del Rosario, Calabozo, Venezuela

### Ausbildung

---

09/1993 – 03/1999 Ingeniero Químico (Diplom Chemieingenieur), Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela  
10/1999 – 03/2001 Aufbaustudium Umwelttechnik, Universidad Central de Venezuela Caracas, Venezuela  
04/2001 – 09/2001 Kurs Deutsche Sprache für den Hochschulzugang, Goethe Institut, Göttingen.  
10/2001 – 09/2002 Promotionszulassung als Doktorand, Technische Universität Dortmund

### Praktika und Beruf

---

01/1997 – 07/1997 Übungsgruppenleiterin Thermodynamik II, Institut für Thermodynamik, Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela  
07/1997 – 10/1997 Praktikum, EDELCA, Öl-Labor, Puerto Ordaz, Venezuela  
07/1998 – 01/1999 Diplomarbeit in der Öl-Industrie, Raffinerie CRP Cardón, PDVSA, Venezuela  
09/ 2003 – lfd. Promotion am Lehrstuhl für Fluidverfahrenstechnik, Technische Universität Dortmund