

Prozessintensivierung

am Beispiel der Methylacetatsynthese

Durchgeführt am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
Technische Universität Graz

Fakultät für Technische Chemie, Verfahrenstechnik und Biotechnologie

Eingereicht von

Dipl.-Ing.
Thomas Winkler

Graz, im Juni 2013

Betreuer:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Siebenhofer Matthäus

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Präsentationen:

Titel Permeation, a Process Intensification Tool in the Methyl Acetate Synthesis

Autoren Thomas Winkler, Susanne Lux, Matthäus Siebenhofer

Veröffentlicht AIChE Annual Meeting 2010, Salt Lake City, USA, 2010

Titel Prozessintensivierung bei der heterogen katalysierten Synthese von Methylacetat

Autoren Thomas Winkler, Susanne Lux, Matthäus Siebenhofer

Veröffentlicht ProcessNet-Jahrestagung 2010, Aachen, Deutschland, 2010

Titel Chemical synthesis with extractive product isolation as an approach for process intensification

Autoren Susanne Lux, Thomas Winkler, Matthäus Siebenhofer

Veröffentlicht AIChE Annual Meeting 2010, Salt Lake City, USA, 2010

Titel Isolation of High Grade Methyl Acetate via Pervaporation

Autoren Thomas Winkler, Susanne Lux, Matthäus Siebenhofer

Veröffentlicht AIChE Annual Meeting 2011, Minneapolis, USA, 2011

Titel Methyl Acetate Separation by Pervaporation

Autoren Thomas Winkler, Susanne Lux, Matthäus Siebenhofer

Veröffentlicht 17th Symposium on Separation Science and Technology for Energy, Gatlinburg, USA, 2011

Titel Appliance of pervaporation in the Methyl Acetate Synthesis

Autoren Thomas Winkler, Susanne Lux, Matthäus Siebenhofer

VeröffentlichtACHEMA 2012, Frankfurt, Deutschland, 2012

Titel Comparative Study of the Pervaporation of MeOH-MeOAc Binary Mixtures with Hydrophilic and Organophilic Membranes

Autoren Thomas Winkler, Susanne Lux, Matthäus Siebenhofer

Veröffentlicht AIChE Annual Meeting 2012, Pittsburgh, USA, 2012

Titel Integration of Pervaporation in the Methyl Acetate Synthesis

Autoren Thomas Winkler, Susanne Lux, Matthäus Siebenhofer

Veröffentlicht AIChE Annual Meeting 2012, Pittsburgh, USA, 2012

Titel Pervaporation - An Efficient Technological Tool in Ester Synthesis

Autoren Susanne Lux, Thomas Winkler, Matthäus Siebenhofer

Veröffentlicht 9th European Congress of Chemical Engineering, Den Haag, Niederlande, 2013

Poster:

Titel Konzepte der Prozessintensivierung am Beispiel der Synthese von Methylacetat

Autoren Thomas Winkler, Susanne Lux, Matthäus Siebenhofer

Veröffentlicht 6. Minisymposium Verfahrenstechnik, Tulln, Österreich, 2010

Titel Pervaporation als Werkzeug der Prozessintensivierung in der Methylacetatherstellung

Autoren Thomas Winkler, Susanne Lux, Matthäus Siebenhofer

Veröffentlicht 7. Minisymposium Verfahrenstechnik, Graz, Österreich, 2011

Titel Permeation, a Process Intensification Tool in Methyl Acetate Synthesis

Autoren Thomas Winkler, Susanne Lux, Matthäus Siebenhofer

Veröffentlicht 8th European Congress of Chemical Engineering, Berlin, Deutschland, 2011

Titel Implementierung von Pervaporationsverfahren in der heterogenkatalytischen Estersynthese

Autoren Susanne Lux, Thomas Winkler, Matthäus Siebenhofer

Veröffentlicht Jahrestreffen Reaktionstechnik 2012, Würzburg, 2012, Deutschland

Titel Anwendung der Pervaporation in der Methylacetatsynthese

Autoren Thomas Winkler, Susanne Lux, Matthäus Siebenhofer

Veröffentlicht 8. Minisymposium Verfahrenstechnik, Linz, Österreich, 2012

Titel Pervaporation als effizientes Werkzeug in der Estersynthese
Autoren Susanne Lux, Thomas Winkler, Matthäus Siebenhofer
Veröffentlicht Jahrestreffen Reaktionstechnik 2013, Würzburg, 2013, Deutschland

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften:

Titel Prozessintensivierung bei der heterogen katalysierten Synthese von Methylacetat
Autoren Thomas Winkler, Susanne Lux, Matthäus Siebenhofer
Veröffentlicht Chemie-Ingenieur-Technik Band 82, Teil 9, S. 1328, Weinheim, 2010

Titel Implementierung von Permeationsverfahren in der Methylacetatsynthese
Autoren Thomas Winkler, Susanne Lux, Matthäus Siebenhofer
Veröffentlicht Chemie-Ingenieur-Technik Band 84, Teil 8, S. 1273, Weinheim, 2012

Titel Synthesis and Isolation of Methyl Acetate Through Heterogeneous Catalysis with Liquid-Liquid Extraction
Autoren Susanne Lux, Thomas Winkler, Matthäus Siebenhofer
Veröffentlicht Industrial & Engineering Chemistry Research, Band 49, S. 10274 - 10278, Washington DC, 2010

1	Kurzfassung.....	1
2	Abstract	3
3	Einleitung und Aufgabenstellung.....	4
4	Stand des Wissens	8
4.1	Selektive Permeation	8
4.1.1	Pervaporation	9
4.1.2	Dampfpermeation	10
4.2	Membranen	11
4.2.1	Hydrophile Membranen.....	13
4.2.2	Organophile Membranen	15
4.2.3	Membranmodule	15
4.2.4	Plattenmodule.....	16
4.2.5	Wickelmodule	17
4.2.6	Taschenmodule	18
4.2.7	Rohrmodule	19
4.2.8	Kapillar- und Hohlfasermodule.....	20
4.3	Phasengleichgewichte	21
4.3.1	Thermodynamisches Gleichgewicht.....	21
4.3.1.1	Gibbssche Phasenregel	22
4.3.1.2	Beschreibung der Standardfugazität.....	23
4.3.1.3	Henrysches Gesetz	23
4.3.1.4	Lewis-Randall Regel.....	23
4.3.1.5	Modelle zur Beschreibung der Fugazität.....	23
4.3.2	Chemisches Gleichgewicht	24
4.3.2.1	Gleichgewichtskonstanten.....	26
4.3.2.2	Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante.....	26
4.4	Modellierung Pervaporation	27
4.4.1	Lösungs-Diffusions-Modell.....	27
4.4.2	Charakterisierung des Membrantrennverhaltens.....	28
4.4.3	Modellierung des Temperatureinflusses in der Pervaporation	28
4.4.4	Leistungsminderung durch Polarisierungseffekte	30
4.4.5	Modellierung Pervaporationsmodul.....	31
4.4.5.1	Widerstandsmodell.....	31

4.4.5.2	Permeatseitiger Druckgradient	33
4.4.5.3	Wärmebilanz	34
4.5	Modellierung Adsorption	34
4.6	Heterogene Katalyse	36
4.7	Arrhenius-Gleichung	37
5	Material und Methoden	38
5.1	Chemikalien	38
5.1.1	Methanol	38
5.1.1.1	Gewinnung von Methanol	38
5.1.1.2	Physikalische Eigenschaften Methanol	39
5.1.2	Essigsäure	39
5.1.2.1	Gewinnung von Essigsäure	39
5.1.2.2	Physikalische Eigenschaften Essigsäure	40
5.1.3	Ionenaustauscherharz Amberlyst® 15	41
5.2	Analytik	42
5.2.1	Gaschromatographie	42
5.2.1.1	Aufbau eines Gaschromatographen	43
5.2.1.2	Injektionssysteme	43
5.2.1.3	Säulen und stationäre Phasen	44
5.2.1.4	Säulenofen	45
5.2.1.5	Detektoren	46
5.2.2	Messgeräte und Methoden in der GC-Analyse	47
5.3	Pervaporation	49
5.3.1	Methylacetat	49
5.3.1.1	Synthesereaktion	49
5.3.1.2	Eastman-Kodak Verfahren	51
5.3.1.3	Physikalische Eigenschaften MeOAc	54
5.3.2	Limitierendes Trennproblem in der Methylacetatsynthese	54
5.3.2.1	Sorptionsverhalten	54
5.3.2.2	Diffusionsverhalten	55
5.3.2.3	Treibendes Gefälle	55
5.3.2.4	Hydrophile Membranen	55
5.3.2.5	Organophile Membranen	55

5.3.3	Experimenteller Aufbau der Pervaporationsanlage	55
5.3.4	Membranen.....	57
5.3.5	Membranmodul.....	59
5.3.6	Anfahren der Pervaporationsanlage.....	60
5.3.7	Durchführung der Pervaporationsversuche	61
5.4	Adsorptionsversuche	61
5.4.1	Katalysatorvorbehandlung: Korngrößenverteilung bzw. Sieben	61
5.4.2	Experimenteller Aufbau der Adsorptions- und Kinetikversuche	62
5.4.3	Durchführung der Adsorptionsversuche	62
5.4.4	Durchführung der Versuche zur Bestimmung des Rührerdrehzahleinflusses ...	63
5.4.5	Durchführung des Siebens der Katalysatorkörner	63
5.4.6	Versuchsdurchführung zur Bestimmung des Katalysatormasseneinflusses	64
5.5	Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Adsorptionswärmen	65
5.6	Experimenteller Aufbau Membranreaktor.....	66
5.6.1	Durchführung der Membranreaktorversuche.....	67
5.6.1.1	Reaktion.....	67
5.6.1.2	Pervaporation.....	67
6	Ergebnisse.....	69
6.1	Bestimmung der Adsorptionskonstanten.....	69
6.1.1	Adsorption des binären Gemisches H ₂ O/MeOH.....	69
6.1.2	Adsorption des binären Gemisches H ₂ O/HOAc.....	71
6.1.3	Adsorption des binären Gemisches MeOH/MeOAc.....	71
6.1.4	Modellierte Adsorptionskonstanten der Reaktionsteilnehmer	72
6.2	Bestimmung der Adsorptionswärmen	73
6.3	Einfluss der Rührerdrehzahl.....	74
6.4	Untersuchung der Korngrößenverteilung	75
6.5	Einfluss der Korngröße des Katalysators	76
6.6	Einfluss der Katalysatormasse.....	77
6.7	Einfluss der Reaktionstemperatur	81
6.8	Einfluss des Eduktverhältnisses.....	83
6.9	Modellierung der heterogenen Katalyse.....	86
6.9.1	Einfluss der Katalysatormasse.....	86
6.9.2	Einfluss der Reaktionstemperatur	89

6.9.3	Einfluss des Eduktverhältnisses.....	92
6.10	Pervaporation	96
6.10.1	Pervaporation mit hydrophilen Membranen.....	96
6.10.2	Pervaporation mit organophilen Membranen.....	100
6.10.3	Modellierung des Permeatflusses aus binären Mischungen.....	106
6.10.4	Temperaturabhängigkeit des Trennergebnisses	110
6.10.5	Temperaturabhängigkeit der Permeanz	113
6.11	Membranreaktor	116
6.11.1	Modellierung des Permeatflusses aus einer Multikomponentenmischung	119
6.12	Gesamtprozess zur membrangestützten Methylacetat-synthese	121
6.12.1	Modellierung der membrangestützten Methylacetatsyn- these für eine Jahresproduktion von $1815 \text{ t}_{\text{MeOAc}} \text{ a}^{-1}$	123
6.12.1.1	Rohrreaktor C1.....	123
6.12.1.2	Rektifikationskolonne K1	123
6.12.1.3	Pervaporationsmodule PV1-PVn	124
6.13	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des Gesamtprozesses	130
7	Zusammenfassung	134
8	Symbolverzeichnis	139
9	Anhang	143
9.1	NRTL-Modell (Non Random Two Liquid Modell)	143
9.2	Einfluss der Katalysatormasse.....	144
9.3	Einfluss der Reaktionstemperatur	145
9.4	Temperaturabhängigkeit der Permeanzen	146
9.5	Modellierung Pervaporation	146
9.6	Anschaffungskosten Wärmetauscher.....	149
9.7	Anschaffungskosten Prozessbehälter	150
9.8	Anschaffungskosten Kolonnenböden und Packungen	152
9.9	Anschaffungskosten Pumpen	153
10	Literaturverzeichnis.....	155

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer für seine hervorragende Betreuung bedanken, seine Offenheit und Diskussionsbereitschaft haben maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Karl Gatterer, dass er sich dazu bereiterklärt die Zweitbegutachtung zu übernehmen.

Bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Rudolf Eichinger möchte ich mich recht herzlich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes bedanken. Mein Dank gilt weiters Frau Dipl.-Ing. Dr.techn. Susanne Lux, die harmonische Zusammenarbeit habe ich als sehr produktiv und wertvoll empfunden.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei meinen Freunden und Kollegen am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik. Das angenehme Arbeitsklima und die vielen gemeinsamen Erlebnisse haben mir sehr viel Freude bereitet. Bedanken möchte ich mich besonders bei meiner Familie für ihre große Unterstützung.

1 Kurzfassung

Die Herstellung von hochreinem Methylacetat (MeOAc) birgt Herausforderungen aufgrund der Reaktionskinetik und der anspruchsvollen Produktisolierung. Die Synthesereaktion von MeOAc durch Veresterung von Essigsäure (HOAc) mit Methanol (MeOH) weist eine Gleichgewichtskonstante von $K_a = 37,1$ ($T = 40\text{ °C}$) auf. MeOAc bildet homogene Tiefsiedeazeotrope mit MeOH und dem Nebenprodukt Wasser (H_2O). Großtechnisch wird die Synthese durch Reaktivdestillation (Eastman-Kodak Verfahren [1]) durchgeführt.

Im Zuge dieser Dissertation wurde ein alternatives, membrangestütztes Verfahren zur Synthese und Isolierung von MeOAc untersucht. Es ist durch eine Überlagerung von chemischer Reaktion und Pervaporation charakterisiert. Mit den Fortschritten im Bereich der Membrantechnologie finden Pervaporationsverfahren in den letzten Jahren vermehrt den Weg in die industrielle Umsetzung [2]. Sie werden allgemein bei Problemstellungen angewendet, die für konventionelle, thermische Trennverfahren aufgrund der Thermodynamik (z.B. Gleichgewichtsreaktionen, Azeotrope) aufwändig und unwirtschaftlich sind.

Im ersten Teil dieser Dissertation wurde die Reaktionskinetik der mit dem stark sauren Kationenaustauscherharzes Amberlyst® 15 heterogen katalysierten Methylacetatsynthese untersucht. Die Reaktionskinetik wurde entsprechend dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus modelliert. Die Bestimmung der Adsorptionskonstanten erfolgte durch isolierte Untersuchung des Adsorptionsverhaltens nichtreaktiver, binärer Mischungen der Reaktionsteilnehmer. Die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionskonstanten wurde durch Ermittlung der Adsorptionswärmen der Reinkomponenten ermittelt. Die Quantifizierung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erfolgte durch Variation der Reaktionstemperatur, des Eduktverhältnisses, der Katalysatorkorngröße und der eingesetzten Katalysatormasse.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde die Auftrennung des binären Gemisches MeOAc/MeOH durch Pervaporation untersucht. Diese Trennung ist das limitierende Trennproblem in der Methylacetatsynthese. In einem Membranscreening wurden kommerzielle Polymermembranen mit hydrophilen (PERVAP™2255-30, PERVAP™2255-70, PERVAP™2255-80) und organophilen (PERVAP™4060, PDMS 04-075, PDMS 04-123 und POMS 05-119) Oberflächeneigenschaften untersucht. Der Einfluss variierender Feedzusammensetzungen wurde bestimmt. Für die organophile Membranen POMS 05-119 wurden die Temperaturabhängigkeiten der Permeatflüsse und der Permeanzen quantifiziert. Zur Modellierung des Permeatflusses wurde ein adaptiertes Lösungs-Diffusions-Modell entwickelt, welches das Quellungsverhalten der Polymermembranen berücksichtigt.

Im dritten Teil der Arbeit wurde ein Reaktionsweg zur membrangestützten (PERVAP™2255-70 und PERVAP™2255-80) Methylacetatsynthese ausgearbeitet. Die Reaktion wurde unter säurelimitierten Bedingungen durchgeführt, in einer nachgeschalteten Pervaporationskaskade wurde der Methylacetatgehalt im Retentat auf einen Wert größer als 995 g kg^{-1} angereichert. Die Auftrennung des ternären Permeatgemisches MeOAc/MeOH/ H_2O erfolgte in einer Bodenkolonne, das Kopfprodukt wurde rückgeführt und die Entfernung des Reaktionsnebenprodukts H_2O aus dem System erfolgte über den Sumpf der Kolonne. Eine abschließende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des Gesamtprozesses

ergab einen kalkulierten Methylacetatpreis von 1419 € t^{-1} . Der aktuelle Weltmarktpreis für eine Tonne MeOAc liegt bei 1450 € t^{-1} [3]. Das wirtschaftliche Potential des membrangestützten Gesamtprozesses ist folglich gegeben und kann durch eine Maßstabsvergrößerung gesteigert werden.

2 Abstract

The production of highly pure methyl acetate (MeOAc) is challenging due to thermodynamics and difficult product isolation. The synthesis of MeOAc via esterification of acetic acid (HOAc) with methanol (MeOH) has an equilibrium constant of $K_a = 37,1$ ($T = 40$ °C). MeOAc forms low boiling azeotropes with MeOH and the byproduct water (H_2O). The state of the art process for the methyl acetate synthesis is a reactive distillation process (Eastman-Kodak process).

In the course of this PhD thesis an alternative membrane-supported process route was designed. It is characterized by the combination of chemical reaction and pervaporation. In recent years there has been a significant rise in the number of pervaporation processes for industrial applications, due to the progress in membrane technology. Pervaporation processes are applied when conventional unit operations are cost intense and uneconomic due to limitations in thermodynamics (equilibrium, azeotropes).

In the first part of the PhD thesis the reaction kinetics of the heterogeneously (Amberlyst® 15) catalysed methyl acetate synthesis was investigated. The kinetic modeling is based on the Langmuir-Hinshelwood mechanism. The adsorption coefficients were determined by conducting experiments with non-reactive binary mixtures of the reaction solution. The temperature dependency of the adsorption coefficients was determined by measuring the adsorption enthalpies. The reaction rate coefficients were determined by investigating the influence of the reaction temperature, the initial ratio of the reactants, the size of the catalyst and the amount of catalyst.

In the second part of the thesis the separation of the binary mixture MeOAc/MeOH by pervaporation was investigated. This separation represents the technological bottle neck in the methyl acetate synthesis. A membrane screening was conducted with commercially available polymer membranes with hydrophilic (PERVAP™2255-30, PERVAP™2255-70, PERVAP™2255-80) and organophilic surface properties (PERVAP™4060, PDMS 04-075, PDMS 04-123 and POMS 05-119). The effect of changes in the initial reactant ratio on separation was determined. The permeate fluxes of the organophilic membrane POMS 05-119 were investigated for various temperatures. An adapted solution-diffusion-model was developed to describe the membrane behavior. It accounts for the influence of swelling phenomena in the active layer of the membrane.

In the third part of the thesis a reaction scheme for the membrane supported (membrane PERVAP™2255-70 / PERVAP™2255-80) methyl acetate synthesis was developed. The reaction was conducted under acid limiting conditions. Pervaporation modules were arranged in series to increase the methyl acetate content in the retentate ensuring a product quality of $w_{MeOH} > 995$ g kg⁻¹.

Separation of the ternary permeate mixture MeOAc/MeOH/ H_2O was realised in a tray distillation column. The top product was recycled and the reaction byproduct H_2O left the system at the bottom of the column. The economic analysis of the overall process resulted in a price of 1418 € t⁻¹, indicating the economic potential of this process compared with the current market price of methyl acetate of 1450 € t⁻¹ [3].

3 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Prozessanforderungen in der chemischen Industrie steigen zunehmend. Neben der Wirtschaftlichkeit eines Prozesses sind es auch Umweltaspekte, welche eine kontinuierliche Weiterentwicklung bzw. Neugestaltung bestehender Prozesse erfordern [2]. Das Forschungsgebiet der Prozessintensivierung (PI) befasst sich mit der Verbesserung von Produktionsprozessen durch neue/andere Verfahren bzw. Verfahrenskombinationen. Die Minimierung von Limitierungen im Energie- und Stofftransport, sowie die maximale Ausnützung der Reaktionskinetik sind primäres Ziel der PI. Die Grundidee zur Erreichung des Prozessoptimums basiert auf dem Denken in Funktionen. Eine prozessintensivierte Anlage besitzt idealerweise nachfolgende Prozesscharakteristiken [4]:

- niedrigere Investitionskosten
- geringe Betriebskosten
- inhärente Sicherheit
- reduzierte Abfallströme, prozessintensivierter Umweltschutz

Veresterungsreaktionen [5] sind durch thermodynamische Limitierungen des Reaktionsgleichgewichtes und in der Produktaufkonzentrierung, sowie Limitierungen in der Reaktionskinetik charakterisiert. In der vorliegenden Dissertation dient die Methylacetatsynthese als Modellreaktion für Gleichgewichtsreaktionen. Die reversible Reaktion von Essigsäure (HOAc) mit Methanol (MeOH) weist eine thermodynamische Gleichgewichtskonstante von $K_a = 37,1$ ($T = 40\text{ °C}$) auf. Das Reaktionsgleichgewicht stellt sich bei einer Temperatur von $T = 40\text{ °C}$ nach 49 Tagen ein [6]. Die Kinetik bedingt den Einsatz eines Katalysators, um industriellen bzw. wirtschaftlichen Anforderungen zu entsprechen. Zur Katalyse von Veresterungsreaktionen werden allgemein starke Säuren verwendet. Bei homogener Katalyse wird primär Schwefelsäure (H_2SO_4) eingesetzt, die heterogene Katalyse erfolgt mit stark sauren Kationenaustauscherharzen (z.B. Amberlyst® 15). Das leichtflüchtige MeOAc ($T_s = 57\text{ °C}$ bei $p = 1\text{ atm}$) bildet homogene Tiefsiedeazeotrope mit MeOH und dem Nebenprodukt H_2O (siehe Abbildung 3-1). Die Erzeugung von hochreinem MeOAc mit konventionellen Trennoperationen ist aufgrund der vorliegenden Azeotrope aufwändig und energieintensiv. Großtechnisch wird die Synthese von MeOAc in einer Reaktivdestillation, dem Eastman-Kodak Verfahren, durchgeführt [1]. MeOH und HOAc werden in der Kolonne im Gegenstrom geführt, Schwefelsäure wird als homogener Katalysator zugesetzt. Die Anforderungen an die Reinheit der Reaktanden sind bei diesem Verfahren hoch. HOAc wird der Kolonne als Eisessig (Wassergehalt kleiner als 0,5 Mol%) zugeführt. Sie ist sowohl Reaktand als auch Extraktionsmittel. Die Temperaturen im Reaktionsteil der Kolonne liegen im Bereich von 65 und 85 °C, mit zunehmender Temperatur werden Nebenreaktionen (primär die Bildung von Dimethylether) wahrscheinlicher. Aufgrund von Nebenreaktion und Verunreinigungen der Rohstoffe findet eine Akkumulation von mittelflüchtigen Komponenten (Methylpropionat, Methylbutyrat, Isopropylacetat) in der Kolonne statt, welche Tiefsiedeazeotrope mit MeOAc bilden. Um ein konstantes Temperaturprofil und somit die geforderte Produktreinheit von MeOAc ($w_{\text{MeOAc}} > 99,5\text{ Gew.}\%$) zu gewährleisten, werden die

in der Kolonne akkumulierten Komponenten aus dem System entfernt und einer thermischen Nachbehandlung zugeführt.

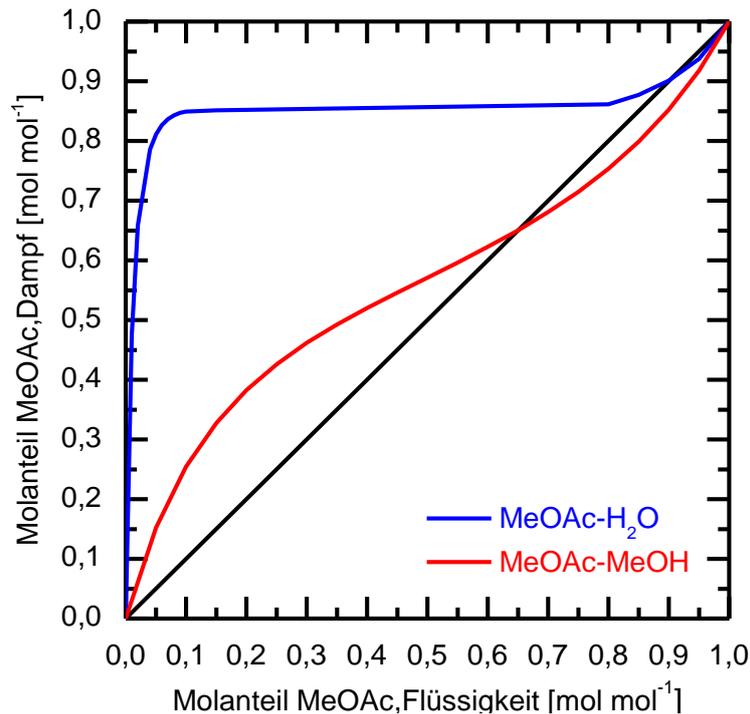


Abbildung 3-1: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht MeOAc/H₂O und MeOAc/MeOH, p = 1 atm

Im Zuge dieser Dissertation soll ein alternatives Syntheseverfahren zum Stand der Technik ausgearbeitet werden, welches durch Kombination von Reaktion, Pervaporation und Rektifikation die Limitierungen des Eastman-Kodak Verfahrens überwindet.

Die präzise Fragestellung lautet: Kann die Herstellung von Methylacetat im Vergleich zum Stand der Technik intensiviert werden?

Diese Herausforderung umfasst die umfassende Bearbeitung der Reaktion (= anderer Weg), die vollständige Bearbeitung der Trennoperation Pervaporation (= anderes Trennverfahren), die Kombination von Reaktion und Trennverfahren als Voraussetzung für ein neues/anderes Verfahrenskonzept und die technische und wirtschaftliche Analyse des Gesamtverfahrens.

Die Reaktion wird bei einer niedrigeren Temperatur durchgeführt, Nebenreaktionen werden infolge der mildereren Reaktionsbedingungen unterdrückt, die spezifizierte Produktqualität kann ohne Abführung eines Abfallstromes eingehalten werden.

Können die Anforderungen an den Wassergehalt der Edukte im Vergleich zur Reaktivdestillation entschärft werden? Dies resultiert in geringeren Rohstoffkosten und einer erhöhten Prozesssicherheit.

Können die beiden Tiefsiedeazeotrope durch Anwendung der Trennoperation „Pervaporation“ umgangen werden?

Bei der Pervaporation handelt es sich um ein Membrantrennverfahren, welches in den letzten Jahren vermehrt den Weg in die industrielle Umsetzung gefunden hat. Mit den Fortschritten im Bereich der Membrantechnologie erweiterten sich die potentiellen Anwendungsfelder [2]. Die Entwässerung von Lösungsmitteln durch Pervaporation entspricht bereits dem Stand der Technik [7]. Das Trennprinzip basiert auf dem unterschiedlichen

Löslichkeits- und Diffusionsverhalten der zu trennenden Komponenten in der Membran. Die Pervaporation wird allgemein bei Vorliegen von Azeotropen, geringen Siedepunktdifferenzen oder Temperaturinstabilitäten der zu trennenden Komponenten angewendet [8].

Ist durch selektive Abtrennung eines Produktes aus der Gleichgewichtszusammensetzung ein höherer Umsatz erzielbar?

Bei Limitierungen des Reaktionsgleichgewichtes, wie dies bei Veresterungsreaktionen der Fall ist, kann durch Anwendung der Pervaporation das Nebenprodukt H_2O selektiv aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Durch die gezielte Störung des sich einstellenden Reaktionsgleichgewichtes kann der Umsatz an MeOAc erhöht werden [2]. Die Pervaporation wird allgemein nicht isoliert, sondern als Hybridverfahren, in Kombination mit einer anderen thermischen Grundoperation, verwendet. In der Literatur gibt es eine Vielzahl an Arbeiten zu pervaporationsbasierten Hybridverfahren. Auf der Kombination von Rektifikation und Pervaporation bzw. von Reaktion und Pervaporation liegt der Hauptfokus industrieller Prozessintensivierung. Das erstere der beiden Hybridverfahren wurde unter anderem für die Auftrennung des binären Gemisches Ethanol-Wasser (Abbildung 3-2) angewandt [2]. Es erbrachte im Vergleich zu einer Schlepplmitteldestillation eine Reduktion der Betriebskosten von ca. 66 %, um eine Dehydratisierung von 94 auf 99,8 Gew.% Ethanol zu realisieren.

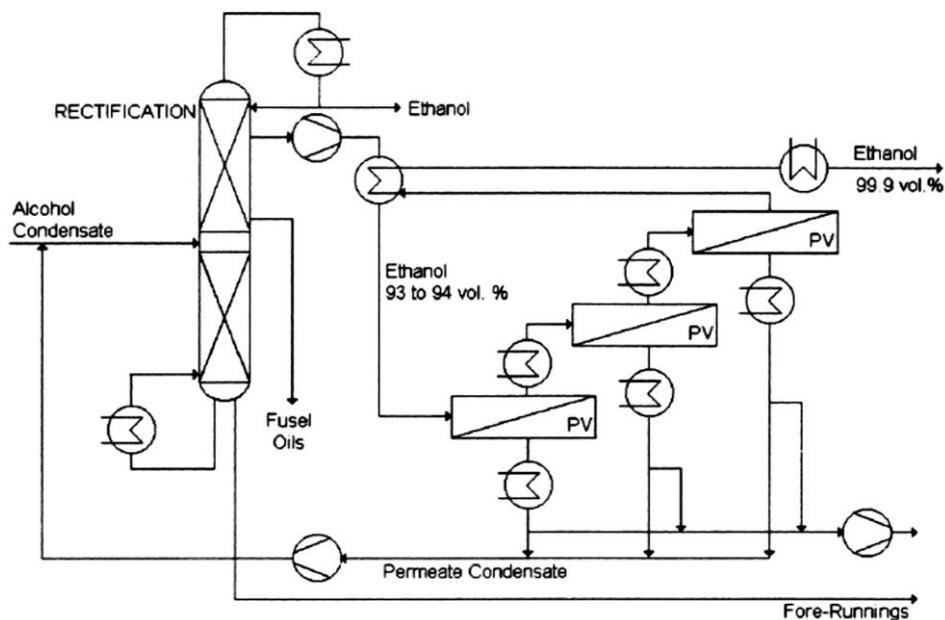


Abbildung 3-2: Prozessschema einer kommerziellen Ethanol-Dehydratisierungsanlage (Hybridprozess Pervaporation-Rektifikation) [2]

Die Kombination von Reaktion und Pervaporation wurde unter anderem für die Veresterung von Essigsäure mit Isopropanol [9] bzw. mit Ethanol [10] erfolgreich angewendet. Es wurden bei beiden Anwendungsfällen signifikante Umsatzsteigerungen im Vergleich zum vorliegenden Reaktionsgleichgewicht erzielt. Die Versuche zur Isopropylacetatsynthese wurden in einem Semi-Batch-Verfahren durchgeführt, die Synthese von Ethylacetat erfolgte in einem Membranrohrreaktor (Abbildung 3-3).

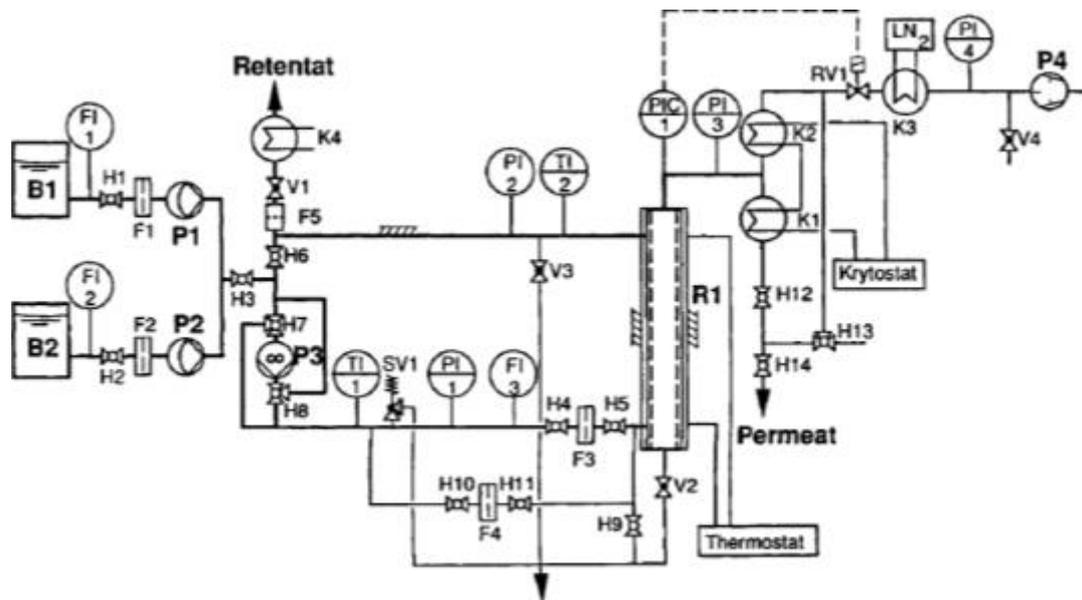


Abbildung 3-3: Anlagenfließbild zur Synthese von Ethylacetat in einem Membranrohrreaktor [10]

In den Vorlagebehältern B1 und B2 befinden sich Essigsäure bzw. Ethanol. Die Edukte werden gemischt und in einen kontinuierlichen Membranrohrreaktor R1 gefördert, welcher mit einem heterogenen Katalysator gepackt ist. Mit einer hydrophilen Pervaporationsmembran erfolgt die simultane Abtrennung des Nebenprodukts H_2O aus der Reaktionslösung in das Permeat. Für die Anwendung der Pervaporation in der Methylacetatsynthese ist die Trennung des binären Gemisches MeOAc/MeOH die interessierende Trennaufgabe.

Hydrophile PVA-Membranen (PVA: Polyvinylalkohol) wurden bereits in den Arbeiten von Gmehling et al. [11] und Brinkman et al. [12] erfolgreich zur Auftrennung des binären Gemisches MeOAc/MeOH eingesetzt. Ersterer befasste sich mit der Kombination von Rektifikation und Pervaporation in der Butylacetatsynthese. Brinkman untersuchte allgemein den Einsatz der Pervaporation und Dampfpermeation zur Auftrennung des binären Gemisches MeOAc/MeOH. Die dabei eingesetzten Membranen (Gmehling et al.: PERVAP™2255-30; Brinkman et al.: PERVAP™2255-30, PERVAP™2255-80) sind eine hervorragende Basis für dieses Forschungsvorhaben. Gmehling et al. verwendete zur Modellierung der Permeatflüsse ein halbempirisches Modell, Brinkman et al. simulierte in seiner Arbeit die Permeatflüsse in der Dampfpermeation, jene in der Pervaporation wurden nicht simuliert.

Die Modellierung der Pervaporation ist einer der Schwerpunkte dieser Arbeit und erfordert umfassende experimentelle Daten zur Validierung. Es werden im Zuge dieser Dissertation folglich die in den beiden vorgestellten Arbeiten angewandten PVA-Membranen ebenfalls experimentell untersucht.

Ziel dieser Forschungsarbeit ist schließlich die Simulation eines hybriden Gesamtprozesses und die Beurteilung der Wirtschaftlichkeit im Vergleich mit dem Stand der Technik als Antwort auf die Frage, ob der Prozess zur Herstellung von Methylacetat intensiviert werden kann.

4 Stand des Wissens

4.1 Selektive Permeation

Die Selektive Permeation zählt zur Gruppe der Membrantrennverfahren. Die Anwendungsfelder dieser Trennoperation sind durch Problemstellungen gekennzeichnet, bei denen konventionelle Verfahren aufwändig und kostenintensiv werden. Es wird zwischen Pervaporation und Dampfpermeation unterschieden. Bei beiden Verfahrensvarianten tritt das aufzutrennende Mehrkomponentengemisch als einphasiger Feed in das Pervaporationsmodul ein. Die Membran teilt die Einheit in zwei Kammern, welche ein unterschiedliches Druckniveau aufweisen. Wie in Abbildung 4-1 dargestellt, wird der flüssige oder dampfförmige Feedstrom in einen flüssigen oder dampfförmigen Retentat- und einen dampfförmigen Permeatstrom aufgeteilt. Triebkraft dieser thermischen Trennoperation ist die Differenz der chemischen Potentiale zwischen Feed- und Permeatseite. Alternativ zur Druckreduzierung auf der Permeatseite kann das treibende Gefälle durch eine Inertgaspülung erzeugt werden. Diese Variante setzt voraus, dass der Wertstoff im Retentat aufkonzentriert wird und Permeat sowie Trägergas vorbehaltlos an die Umgebung abgegeben werden können [13].

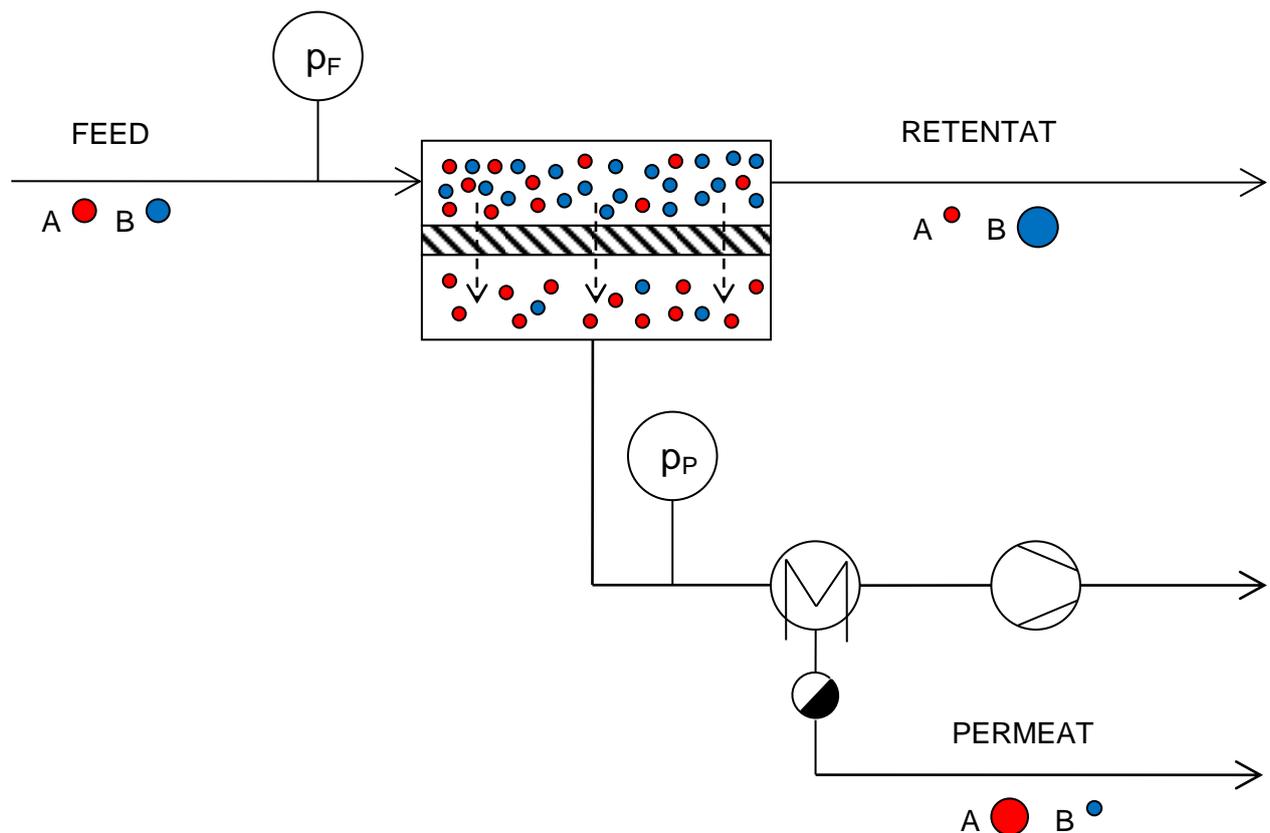


Abbildung 4-1: Grundschemata der Selektiven Permeation

Der Permeationsvorgang lässt sich in drei wesentliche Teilschritte gliedern:

1. Selektive Sorption von Komponenten an der Membranoberfläche
2. Diffusion der Komponenten durch die Membran
3. Desorption auf der Permeatseite

Die Sorption wird durch die Polarität der sorbierenden Komponenten und jener der Membranoberfläche bestimmt. Je ähnlicher sich die Polaritäten der permeierenden Komponente und der Membran sind, desto größer ist die Sorptionsaffinität. Die Diffusion durch die Membran wird primär durch die molekulare Mobilität innerhalb der Membran bestimmt. Die Molekülgröße steht in direkter Abhängigkeit dazu. Kleine, kompakte Moleküle (H_2O , $MeOH$) sind gegenüber großen Molekülen bevorzugt. Der Desorptionsvorgang trägt aufgrund des geringen Druckes auf der Permeatseite nicht signifikant zum Gesamtstofftransportwiderstand bei. Differenzen in den Sorptions- und Diffusionseigenschaften der Komponenten bestimmen die Trenncharakteristik der Membran in der Selektiven Permeation [14].

4.1.1 Pervaporation

Die Pervaporation unterscheidet sich von der Dampfpermeation durch den Aggregatzustand der Feedphase. Wie aus Abbildung 4-2 ersichtlich ist, tritt bei der Pervaporation der Feed als Flüssigphase in die Membraneinheit ein. Die Feedtemperatur wird idealerweise möglichst nahe am Siedepunkt gehalten. Der Dampfdruck der permeierenden Komponenten ist größer als ihr Partialdruck auf der Permeatseite.

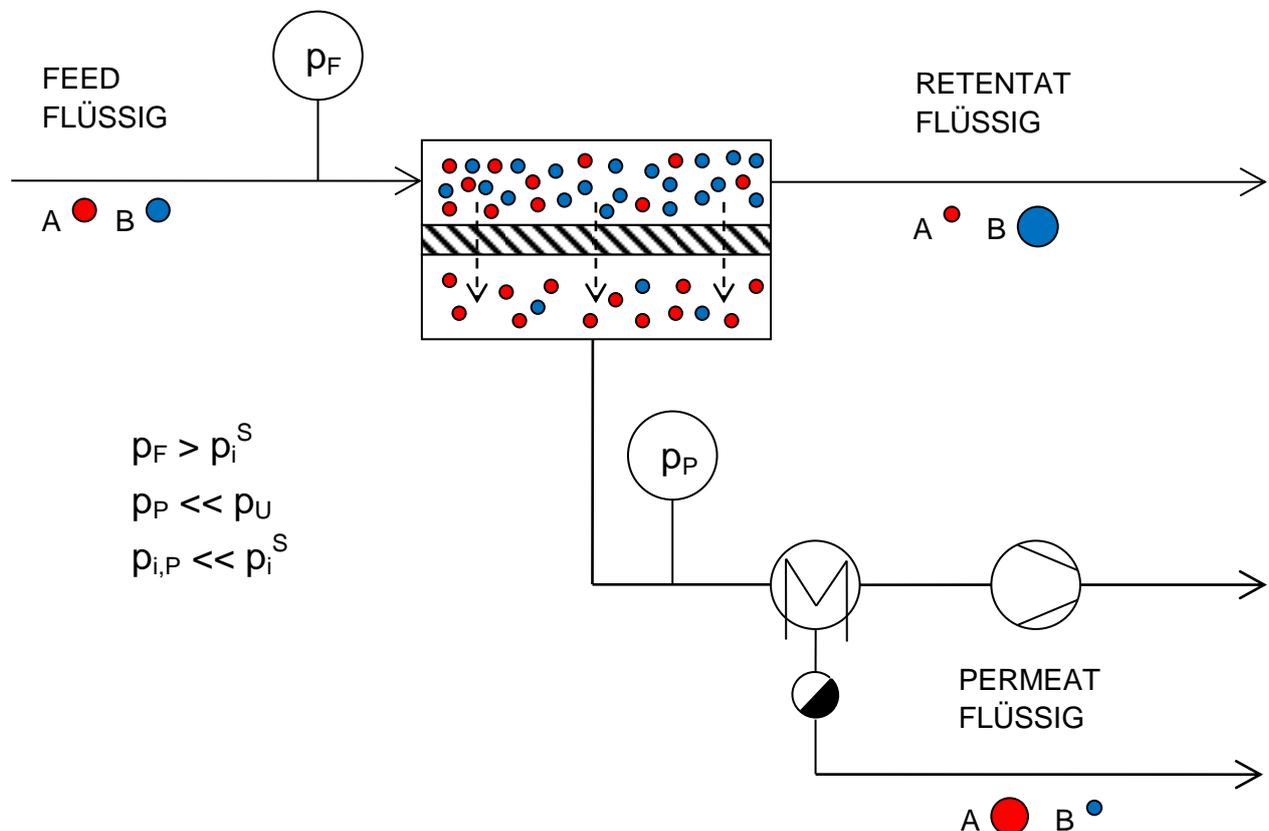


Abbildung 4-2: Grundschemata der Pervaporation

Beim Eintritt in den Permeatraum erfolgt ein Phasenwechsel. Dies führt zu einer Abkühlung der Feedtemperatur entlang der Membran, da die aufgewendete Verdampfungsenthalpie dem Feed entzogen wird. Eine reduzierte Temperatur des Feed resultiert in einem signifikant geringeren Permeatfluss. Industriell wird dieser Wärmeverlust durch Zwischenaufheizung kompensiert. In Abbildung 4-3 ist die technische Realisierung zweier Pervaporationsanlagen schematisch dargestellt. Es wird zwischen einer offenen und einer geschlossenen Bauform unterschieden. Bei der offenen Variante (a) befinden sich die in Reihe geschalteten Membranmodule in einer Vakuumlucke, welche die gemeinsame Permeatseite aller Module darstellt. Der Kondensator befindet sich ebenfalls innerhalb des Gehäuses. Das kondensierte, flüssige Permeat kann am Boden der Vakuumlucke abgezogen werden. Die geschlossene Bauweise (b) ist durch eine Direktverrohrung charakterisiert. Sämtliche permeatseitigen Anschlüsse der Einzelmodule münden in eine gemeinsame Rohrleitung, welche direkt mit dem Kondensator und der nachgeschalteten Vakuumpumpe verbunden ist. Generell ist die Maßstabsvergrößerung und die damit verbundene Prozessführung bei der Pervaporation im Vergleich zur Dampfpermeation einfacher [13].

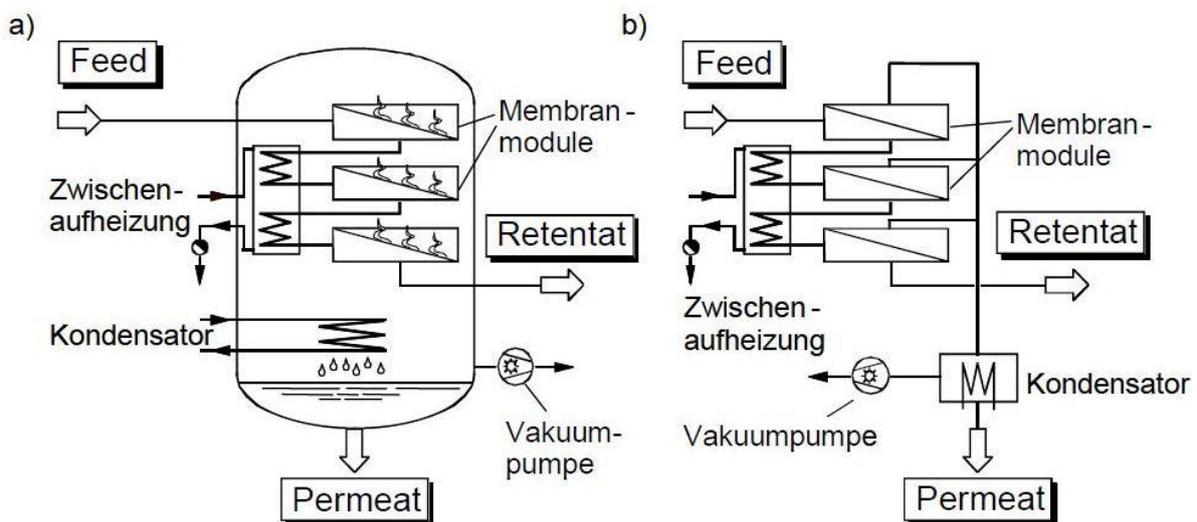


Abbildung 4-3: Prinzipskizze industrieller Bauformen einer Pervaporationsanlage
a) offene Bauweise b) geschlossene Bauweise [13]

4.1.2 Dampfpermeation

Der wesentlichste Unterschied der Dampfpermeation im Vergleich zur Pervaporation ist der Aggregatzustand des Feed. Bei der Dampfpermeation liegt der Feed bereits als Dampf vor, somit erfolgt kein Phasenwechsel. Das Grundschema der Dampfpermeation ist in Abbildung 4-4 dargestellt. Die Temperatur entlang der Membran bleibt annähernd konstant, da durch den Feed keine Verdampfungsenthalpie zugeführt werden muss. In der großtechnischen Umsetzung ist daher keine Zwischenaufheizung nötig. Im Vergleich zur Pervaporation ist dieses Verfahren membranschonender. Ist dem Feedverdampfer ein wirksamer Tropfenabscheider nachgeschaltet, können hochsiedende, belagbildende Komponenten und hochsiedende Säuren aus dem Feed entfernt werden. Speziell Säuren können zu irreversiblen Schäden an der Membran führen.

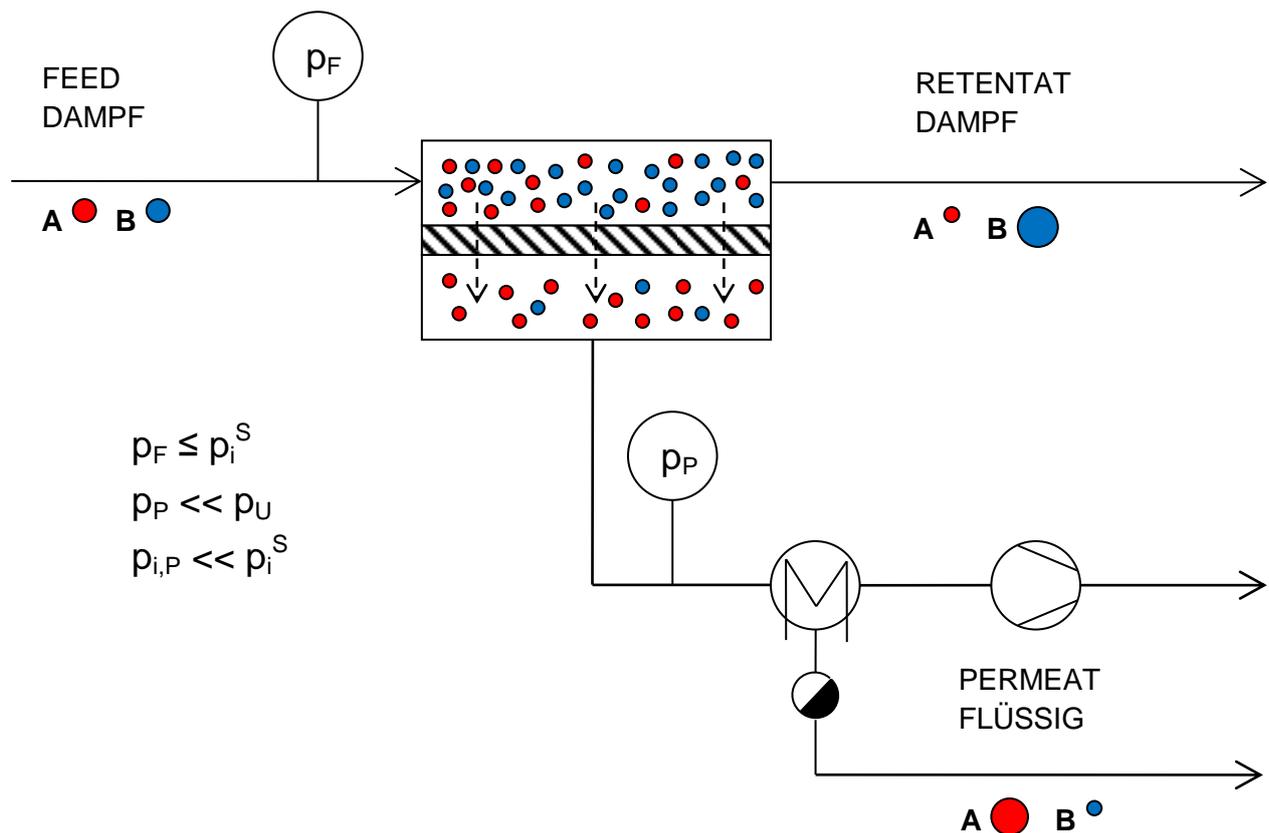


Abbildung 4-4: Grundschemata Dampferpermeation

Bei Verwendung von Polymermembranen liegt der Feed idealerweise als Sattdampf vor. Bei Überhitzung des Dampfes steigt die Selektivität, der Permeatfluss nimmt ab. Dieser Zusammenhang ergibt sich aufgrund der reduzierten Quellung der Membran und der Zunahme der Viskosität des Dampfes mit steigender Temperatur bei Vorliegen eines überhitzten Dampfes. Bei abnehmender Quellung und höherer Viskosität verringert sich die Mobilität der permeierenden Komponenten innerhalb der Membran und somit sinkt der Permeatfluss. Durch diese „Verdichtung“ der Membran wird die Barrierewirkung und somit die Selektivität der Membran erhöht. Technisch lässt sich die exakte Festlegung des thermodynamischen Zustands des Feed (Sattdampf) nur schwer umsetzen. Der Joule-Thomson-Effekt führt zur Abkühlung des Feed innerhalb der Pervaporationseinheit. Die Feedzusammensetzung ändert sich ebenfalls entlang der Membran. Entsprechend dem Dampf-Flüssig-Gleichgewicht ändert sich somit auch der Taupunkt des Gemisches. Um partielle Kondensationen innerhalb des Moduls zu begrenzen ist eine Überhitzung des Feed nötig. Bei anorganischen Membranen kann die Überhitzung des Feed in einzelnen Fällen zu Durchflusssteigerungen führen [14],[15].

4.2 Membranen

Das weitreichende Gebiet der Membrantrennverfahren verfügt über eine Vielfalt an selektiven und beständigen Membranen. In Abbildung 4-5 ist eine Einteilung der Membranen auf Basis ihrer Herstellung dargestellt. Es wird zwischen synthetisch hergestellten und biologischen, in der Natur vorkommenden Membranen unterschieden. Der Aufbau von biologischen Membranen ist durch eine 8 nm dicke, selbstorganisierte Doppelschicht

charakterisiert. Die Selektivitäten und Permeatflüsse von biologischen Membranen werden von synthetisch hergestellten Membranen nicht erreicht. Die synthetisierten Membranen werden weiters nach dem Aggregatzustand unterteilt. Zu den flüssigen Membranen zählen die Emulsionsmembranen bzw. die gestützten Membranen. Letztere sind am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik an der TU Graz historisch gewachsen und bilden ein Kerngebiet der Forschung. Bei den festen Membranen wird in organische und anorganische Membranen unterteilt.

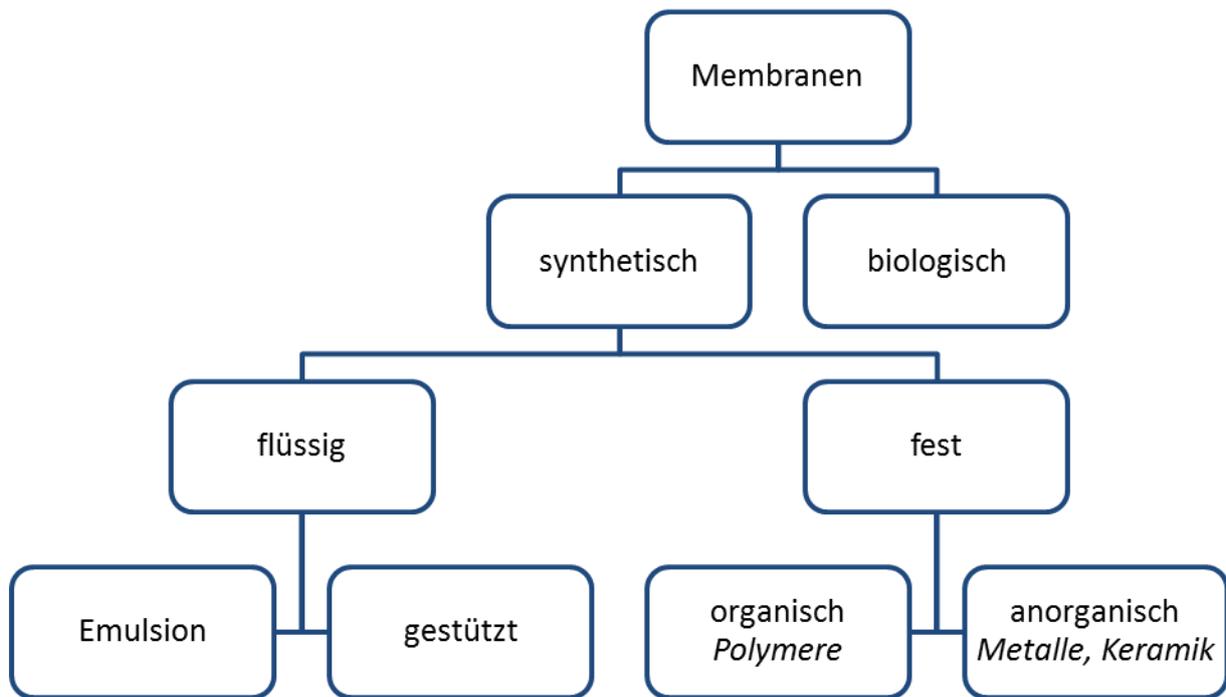


Abbildung 4-5: Einteilung der Membranen nach ihrer Herstellung [1]

Die zur Gruppe der festen Membranen gehörenden Polymere, Metalle und Keramiken können neben ihrer chemischen Zugehörigkeit auch aufgrund ihrer Morphologie unterschieden werden. Sowohl organische als auch anorganische Membranen können eine poröse oder nicht poröse Struktur aufweisen. Laut IUPAC-Definition spricht man bei Porendurchmessern $d_p > 50$ nm von Makroporen, bei $2 \text{ nm} < d_p < 50$ nm von Mesoporen und bei $d_p < 2$ nm von Mikroporen. Von nicht porösen, dichten Membranen spricht man, wenn die Porendurchmesser $d_p < 0,3$ nm sind [16].

Bezugnehmend auf die Struktur wird bei porösen Membranen zwischen Membranen mit symmetrisch angeordneten Poren und jenen mit asymmetrisch angeordneten Poren differenziert. Bei letzteren variiert die Porengröße über die Membrandicke. Dichte Membranen können als Film vorliegen oder ausgehend von einer dichten Schicht kontinuierlich in eine asymmetrische Porenstruktur übergehen. Die aktive Schicht und die Unterstruktur bestehen dabei aus dem gleichen Material und werden durch Phaseninversion hergestellt. Dies entspricht einer integral-asymmetrischen Membran, die mittels Phaseninversionsverfahren gefertigt wird. Die in der Membrantechnik gebräuchliche Bauform der Kompositmembranen setzt das Kombinieren von zwei Phasen unterschiedlicher Materialien voraus. Weit verbreitet ist diese Bauform in der Selektiven Permeation. Eine

dichte, aktive Schicht wird auf eine asymmetrisch porösen Stützschrift aufgebracht. Diese Anordnung erfüllt die Forderung nach einem hohen Permeatfluss bei gleichzeitig ausreichender mechanischer Stabilität. Dies gewährleistet lange Betriebszeiten und ein einfaches Handling bei der Montage. Anhand der kommerziell erhältlichen Membranserie PERVAP™ der Fa. Sulzer Chemtech GmbH, welche in Abbildung 4-6 dargestellt ist, soll das Konzept der Kompositmembranen erläutert werden. Um der Vorgabe eines geringen Transportwiderstands zu entsprechen, wird die aktive Schicht nur wenige Mikrometer dick ausgeführt. Die asymmetrische, poröse Stützschrift weist aufgrund der Forderungen nach einem möglichst hohen Permeatfluss selbst nur eine Stärke im Bereich von 70 – 100 µm auf. Durch das Aufbringen der Stützschrift auf ein Trägermaterial (Vlies, Tuch) erlangt die Kompositmembran die nötige mechanische Stabilität. Das Vlies stellt zudem den unverzügerten Abtransport des Permeates sicher [13].

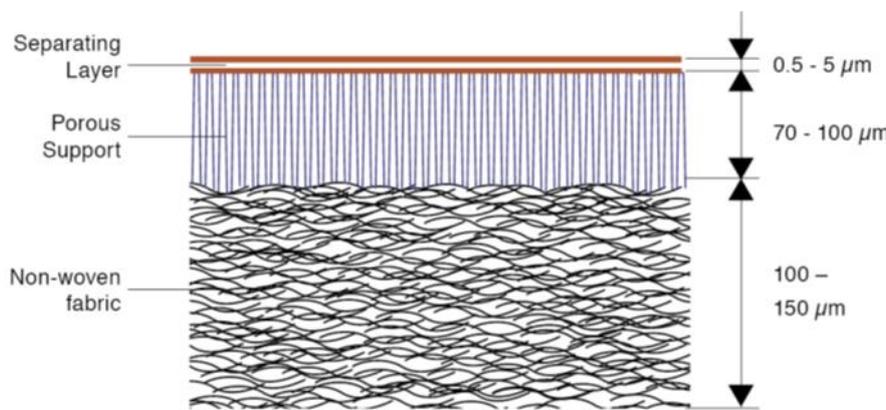


Abbildung 4-6: Aufbau einer industriellen Kompositmembran; Aktive Schicht: PVA; Poröse Stützschrift: PAN (Polyacrylnitril); Trägerschicht: Polyester-Vlies [17]

Die in der Pervaporation und Dampfpermeation primär verwendeten Kompositmembranen werden hinsichtlich der intrinsischen Eigenschaften ihrer nicht porösen, aktiven Schichten wie folgt eingeteilt:

- Hydrophile Membranen (primär permeabel für polare Stoffe: H₂O, MeOH)
- Organophile Membranen (primär permeabel für unpolare Stoffe: Organische Komponenten)

4.2.1 Hydrophile Membranen

Die Anwendung der Pervaporation und der Dampfpermeation in der Dehydratisierung organischer Lösungsmittel zählt seit mehreren Jahren zum Stand der Technik [18]. Für diese Trennaufgabe werden hydrophile Membranen eingesetzt. Es gibt eine Vielzahl an Membranherstellern weltweit, wobei die Firma Sulzer Chemtech die Stellung des Marktführers einnimmt. Die für das Membranverhalten entscheidenden Sorptions- und Diffusionseigenschaften sind für den Fall der Dehydratisierung aus einer unpolaren Mischung vorteilhaft. H₂O besitzt eine ausgeprägte Sorptionsaffinität für die polare Oberfläche der aktiven Membranschicht. Zudem ist die Mobilität des Wassermoleküls innerhalb der Membran signifikant höher als jene der voluminöseren, organischen Komponenten.

Abbildung 4-7 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer kommerziellen PVA/PAN-Kompositmembran. Diese Membranen weisen hohe Selektivitäten für Wasser und Methanol auf.

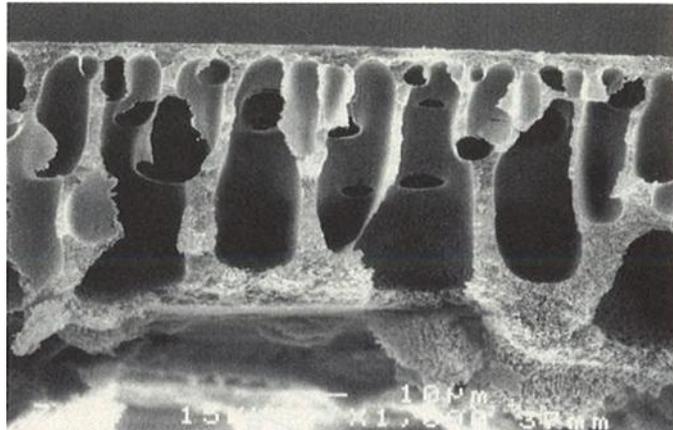


Abbildung 4-7: REM-Aufnahme einer industriellen Kompositmembran; Aktive Schicht: PVA; Poröse Stützschiicht: PAN; Trägerschicht: Polyester-Vlies [13]

Die aktive Schicht besteht aus PVA und ist auf eine asymmetrische, poröse PAN-Stützschiicht aufgebracht. Durch die Variation des Vernetzungsgrades der aktiven Schicht können die Selektivität und der Permeatfluss für die jeweilige Trennaufgabe optimiert werden. Die Implementierung bzw. Adaptierung funktioneller Gruppen an der Membranoberfläche ermöglicht die gezielte Beeinflussung des chemischen Verhaltens. (z.B. chemische Stabilität gegenüber Säuren). Das anisotrope Quellungsverhalten der PVA Schicht erfordert eine Konditionierung der Membran bis sich stationäre Betriebsbedingungen einstellen. Der Grad der Quellung variiert je nach Feedzusammensetzung, damit ändert sich auch die Membranselektivität. Die Temperaturbeständigkeit bis zu 120 °C ermöglicht die Realisierung eines hohen Permeatflusses. Die Integration in einem Membranreaktor konzept findet durch das große Temperaturfenster der PVA/PAN-Kompositmembranen breite kommerzielle Anwendung. Neben den hydrophilen Polymermembranen werden auch anorganische Membranen in der Selektiven Permeation verwendet [19],[20],[21]. Es wird zwischen amorphen Silika-Membranen, welche auf mehrschichtige, keramische Grundkörper aufgebracht sind und Membranen deren aktive Schicht aus ineinander gewachsenen Zeolith-Kristallen bestehen, unterschieden. Letztere können sowohl einen metallischen als auch einen keramischen Grundkörper aufweisen. Bei anorganischen Membranen liegt keine Quellung der Membran vor, wodurch die Membranselektivität unabhängig von der Feedzusammensetzung ist. Zudem sind diese Membranen chemisch resistent gegenüber kritischen organischen Lösungsmitteln (DMF, THF) [21]. Verschiedene Zeolith-Typen weisen eine geringe Säurebeständigkeit auf, welche sich mit zunehmendem Aluminiumgehalt verschlechtert. Der Temperaturbereich der anorganischen Membranen ist im Vergleich zu den Polymermembranen signifikant höher und kann zur Leistungssteigerung genutzt werden. Speziell bei Silika-Membranen wird durch den erhöhten Permeatfluss der Bedarf an Membranfläche reduziert. Dies ist von Bedeutung für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses, da die Investitionskosten der anorganischen Membranen den dominierenden Kostenfaktor darstellen [13].

4.2.2 Organophile Membranen

Organophile Membranen finden in den Bereichen der hydrophoben und der organophilen Permeation Anwendung. In der hydrophoben Permeation werden gezielt organische Komponenten aus einem organisch-wässrigen Gemisch entfernt. Anwendungsfälle für diesen Bereich sind die Abwasserreinigung, das Entfernen von organischen Spurenelementen aus Trink- bzw. Grundwasser und das Abtrennen von organischen Stoffen aus Fermentationsbrühen [22],[23]. Als Membranmaterialien kommen Polydimethylsiloxan (PDMS), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polybutadien (PB) oder Polyether-Block-Polyamide (PEBA) zur Anwendung. PEBA-Membranen zeichnen sich durch hohe Selektivitäten bei nur leicht reduzierten Permeatflüssen aus. Bei der organophilen Permeation wird eine bestimmte organische Komponente aus einem organischen Gemisch abgetrennt. Die Abtrennung von Ethanol aus einer Ethanol/Ethylbutylether-Mischung kann hierfür als Beispiel genannt werden. Als Membranmaterialien für diesen Unterbereich der organophilen Membranen kommen ebenfalls PDMS, PEBA, aber auch Polyethylen (PE) zur Anwendung [24]. Der Anwendungsbereich für eine bestimmte organophile Membran ist meist sehr spezifisch. Abweichende Trennprobleme erfordern die Entwicklung neuartiger Membranen. Dies macht ihren Einsatz kostenintensiv, besonders bei der organophilen Permeation. Es gibt aktuell Bestrebungen Zeolith-Membranen industriell im Bereich der organophilen Membranen einzuführen [25]. Sie zeigen großes Potential aufgrund ihrer Permeationseigenschaften. Dies gilt sowohl für die organophile, als auch für die hydrophobe Permeation. Der reduzierte Aluminiumgehalt dieser Membranen führt zu einem ausgeprägt hydrophoben Verhalten [13].

4.2.3 Membranmodule

Die großtechnische Umsetzung und somit die industrielle Relevanz eines Membranverfahrens basiert auf einer erfolgreichen Membrankonfiguration, welche dem Optimum aus vielschichtigen Anforderungen entspricht [13]:

- gleichmäßige Überströmung der Membran
- mechanische, chemische und thermische Stabilität
- hohe Packungsdichte (großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen)
- kostengünstige Fertigung
- gute Reinigungsmöglichkeit
- kostengünstiger Membranwechsel
- geringe Druckverluste
- geringe Polarisierungseffekte

Die Vielzahl an Membranmodulen welche für die Selektive Permeation relevant sind, lassen sich in fünf Grundbauformen unterteilen:

1. Plattenmodule
2. Wickelmodule
3. Kissenmodule
4. Rohrmodule
5. Kapillar- bzw. Hohlfasermodule

4.2.4 Plattenmodule

Plattenmodule sind in den industriellen Anwendungen der Pervaporation am weitesten verbreitet. Für das Membranmaterial gibt es bei Vorliegen einer Flachmembrankonfiguration keine Einschränkungen. Dies eröffnet ein weites Feld an organischen Polymermembranen. Der Aufbau ist gleich zu jenem eines Plattenwärmetauschers und erfordert aufgrund der zahlreichen Dichtungen einen hohen Montage- und Installationsaufwand. In Abbildung 4-8 ist der schematische Aufbau eines Plattenmoduls mit geschlossener Bauform dargestellt. Um den permeatseitigen Druckverlust zu minimieren, kann das Plattenmodul auch in einer Vakuummantel integriert werden. Das Permeat entweicht dabei an den Seiten, wodurch der permeatseitige Druckverlust reduziert wird. Bei der Überströmung der Membranen erfolgt die Unterscheidung zwischen einer parallelen bzw. einer seriellen Überströmung der Membranen. Letztere Ausführungsform erfordert zusätzlich innere Strömungsumlenkungen, die zu einem erhöhten internen Druckverlust führen. Die maximal technisch realisierbaren internen Drücke liegen im Bereich von 6 – 10 bar. In Kombination mit den geringen Packungsdichten ($< 400 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$) führt dies zu hohen spezifischen Kosten [26],[13].

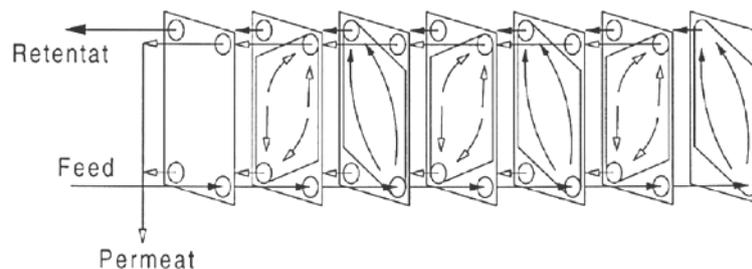


Abbildung 4-8: Plattenmodul mit geschlossenem Permeatraum (CM-Celfa, Seewen, Schwyz) [27]

In Abbildung 4-9 sind zwei Plattenmodulstapel dargestellt. Das linke Modul entspricht mit einer Membranfläche von 33 m^2 industriellen Maßstäben. Die rechte Variante wird im Bereich der Pilotierung (2 m^2) angewendet. Beide Module weisen eine offene Bauweise auf und werden im Betrieb in einem evakuierten Behälter positioniert. Der komplette Modulumfang dient der Permeatabführung.

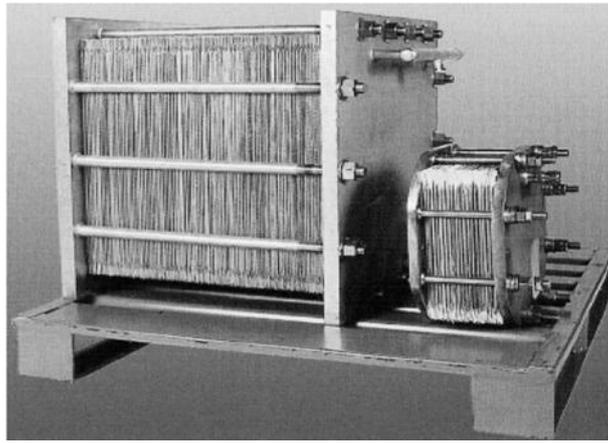


Abbildung 4-9: Industrielle Plattenmodule mit einer Membranfläche von 33 m² bzw. 2 m² (Sulzer Chemtech GmbH) [13]

4.2.5 Wickelmodule

Bei dieser Bauform werden eine oder mehrere Membrantaschen um ein zentrisch angeordnetes Permeatsammelrohr gewickelt. Wie aus Abbildung 4-10 ersichtlich ist, bestehen die Membrantaschen aus zwei Membranen und einem porösen Distanzhalter, der zwischen den Membranen eingebettet ist und den Abtransport des Permeates gewährleistet. Die Membrantaschen sind lediglich an jener Seite offen, die zum Permeatsammelrohr führt. Die Feedaufgabe bei Wickelmodulen erfolgt stirnseitig. Der Strömungsbereich des Retentats wird durch netzartige Abstandhalter zwischen den einzelnen Membrantaschen vorgegeben, wobei es sich um eine ausschließlich axiale Durchströmung handelt. Die Permeatströmung folgt dem spiralförmigen Weg, welcher durch den porösen Distanzhalter innerhalb der Membrantaschen vorgegeben wird und in das Permeatsammelrohr mündet. Diese Bauform zeichnet sich durch eine hohe Packungsdichte ($> 1000 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$) aus. Limitiert wird die Anwendbarkeit von Wickelmodulen durch die Bedingung, dass die verwendeten Membranen kleb- bzw. schweißfähig sein müssen. Die hohen Druckverluste auf der Membranseite, bei gleichen Installationskosten wie die Plattenmodule erschweren die Anwendung im industriellen Maßstab [28].

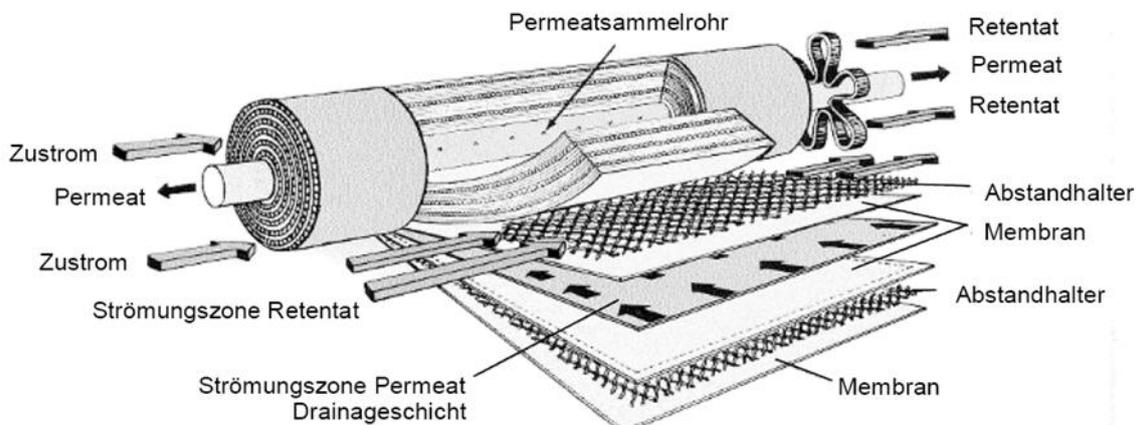


Abbildung 4-10: Schematischer Aufbau eines Wickelmoduls [1]

4.2.6 Taschenmodule

Bei diesem Modul handelt es sich um ein Hybridsystem, welches die Charakteristiken des Plattenmoduls und jene des Wickelmoduls vereint. Entwickelt wurde diese Variante, die in Abbildung 4-11 dargestellt ist, vom Forschungsinstitut GKSS und findet breite industrielle Anwendung. Taschenmodule wurden ursprünglich für den Bereich der Wasseraufbereitung entwickelt, mittlerweile liegt die Hauptanwendung in der Rückgewinnung von organischen Dämpfen aus Erdgasströmen. Der Aufbau ist durch aufeinander gestapelte Taschenelemente geprägt, die eine zentrale, kreisförmige Öffnung aufweisen. Der Stapel wird entlang eines perforierten Sammelrohres angeordnet. Die Taschenelemente bestehen aus zwei Membranen, welche am äußeren Umfang miteinander verschweißt sind. Die beiden Membranschichten werden durch einen Permeatdistanzhalter voneinander getrennt. Die Verbindung zwischen Permeatdistanzhalter und dem Sammelrohr erfolgt über einen perforierten Ring. Dieser erfüllt die Forderung nach einem widerstandsfreien Abtransport des Permeates in das Sammelrohr. Zugleich sorgt er für die Abdichtung gegenüber den anderen Taschen und zur Feedseite hin. Um den Abstand zwischen den einzelnen Taschen festzulegen wird ein Feeddistanzhalter implementiert. Mehrere Taschen werden zu einem Kompartiment zusammengefasst. Über Umlenkscheiben erfolgt die mäanderförmige Pfadvorgabe für den Feed. Der komplette Aufbau ist in einem Gehäuse eingebettet, das in rostfreiem Stahl ausgeführt ist. Aufgrund des übergehenden Permeatstroms nimmt der Volumenstrom des Feed beim Durchströmen der Einheit zunehmend ab. Um eine konstante Strömungsgeschwindigkeit zu gewährleisten kann der Feedquerschnitt über die Modulhöhe verändert werden. Dieser positive Einfluss zur Unterdrückung der Polarisierung in Kombination mit den kurzen, druckverlustarmen Permeatwegen sind die wesentlichen Vorzüge dieser Bauform. Die Packungsdichte beträgt bis zu $500 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ [29].

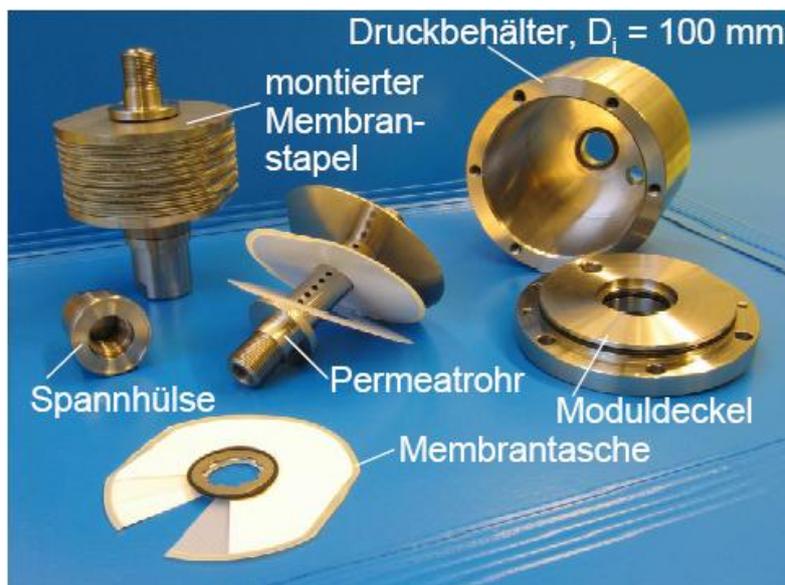


Abbildung 4-11: GKSS Minimodule K100 mit einer Membranfläche von $0,14 \text{ m}^2$ [16]

4.2.7 Rohrmodule

Diese Bauform ist in der Anwendung von anorganischen Membranen weit verbreitet, da diese hauptsächlich als Rohre gefertigt werden. Der prinzipielle Aufbau der Rohrmodule gleicht einem konventionellen Rohrbündelwärmetauscher. Die Rohrdurchmesser für diesen Typ liegen im Bereich von 5 – 25 mm. Bezüglich der Anordnung der separierenden Membranschicht ergeben sich zwei mögliche Konfigurationen. Sie kann entweder auf der äußeren oder inneren Mantelfläche des Rohres liegen. Abbildung 4-12 zeigt den schematischen Aufbau eines Rohrmoduls mit innenliegender aktiver Schicht.

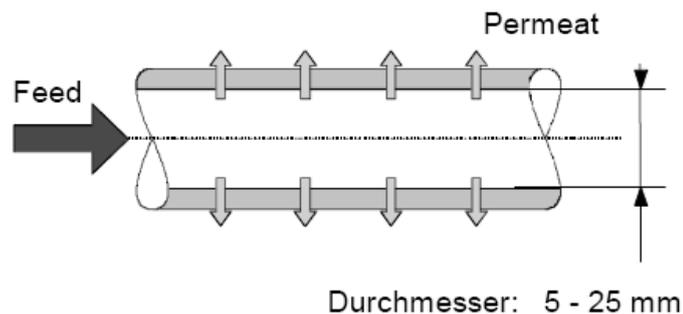


Abbildung 4-12: Schematischer Aufbau eines Rohrmoduls mit innenliegender aktiver Membranschicht [13]

Der Feed wird innerhalb der Rohre geführt, wodurch eine gleichmäßige Strömungsverteilung vorliegt. Das Strömungsregime ist klar definiert und ermöglicht die Realisierung von hohen Reynoldszahlen. Die erhöhte Turbulenz innerhalb der Rohre führt zur Reduzierung von Polarisationsvorgängen (Temperatur, Konzentration). Die Integration einer direkten Feedheizung ist bei dieser Anordnung technisch nicht umsetzbar. Um den leistungsmindernden Temperaturabfall entlang des Membranrohres zu kompensieren, werden mehrere Module in Kombination mit Zwischenheizungen eingesetzt. Als Beispiel einer industriellen Anwendung dieses Bautyps ist die Dehydratisierung von Lösungsmittel zu nennen. Dabei wird beispielsweise ein Ethanolstrom (90 Gew.%) durch NaA-Zeolitmbranmodule auf eine Konzentration von größer als 99,8 Gew.% aufgereinigt. Es werden pro Stunde 530 l absolutisiertes Ethanol produziert [30]. In der zweiten Konfiguration von Rohrmodulen, bei der sich die Membran am äußeren Mantel der Rohre befindet, erfolgt die Abführung des Permeats innerhalb der Rohre. Um eine bestmögliche Gleichverteilung des Feedstroms zu gewährleisten, werden Leitbleche außenseitig an den Rohren angebracht. Die Feedphase wird im Kreuzstrom geführt. Aufgrund der vorliegenden Geometrie können bei dieser Variante vermehrt Ungleichverteilungen der Strömung bzw. Totvolumina auftreten. Die Machbarkeit einer kontinuierlichen Feedheizung ist gegeben. Es kann entweder die Außenwand des gesamten Moduls beheizt werden oder einzelne Rohre des Rohrbündels werden als Wärmetauscher genutzt. Die Länge der Module wird durch den permeatseitigen Druckverlust limitiert. Dieser steht in direkter Beziehung zum Permeatstrom in Verbindung mit dem Innendurchmesser der Rohre. Die Kondensation des dampfförmigen Permeats erfolgt am Gehäuse des Moduls. Die in Abhängigkeit vom Rohrdurchmesser generell geringen Packungsdichten ($< 200 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$) sowie die exzessiven Fertigungskosten

(3000 € m^{-2}), wirken sich nachteilig auf die Wirtschaftlichkeit dieses Moduls aus [31]. Aufgrund der vorliegenden Packungsdichten werden die Membranelemente durch Einbringen von Strömungsumlenkungen seriell verknüpft. Die zusätzlichen Druckverluste spiegeln sich in gesteigerten Betriebskosten wider. Um den komplexen Anforderungen der Pervaporation gerecht zu werden, entwickelte die Firma Sulzer Chemtech GmbH eine neuartige Bauform. Der grundlegende Aufbau ist in Abbildung 4-13 dargestellt.

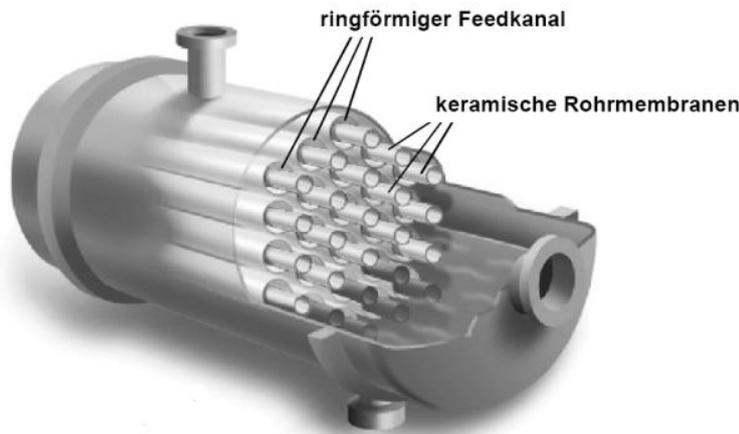


Abbildung 4-13: Isothermes Pervaporationsmodul (PERVAP® – SMS) der Firma Sulzer Chemtech GmbH [1]

Sie stellt eine direkte Kombination zwischen einem Rohrmodul und einem Rohrbündelwärmetauscher dar. Die Membranschicht befindet sich an der äußeren Mantelfläche der Rohre, welche sich selbst innerhalb eines Wärmetauscherrohres befinden. Der Feed strömt somit durch einen kreisringförmigen Querschnitt. Durch Variation der geometrischen Abmessungen der Rohrmembranen und des Wärmetauscherrohres, kann das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen optimiert werden. Die vorliegende Strömungsgeometrie ermöglicht eine Reduktion von Polarisierungseffekten durch eine gezielte Erhöhung der feedseitigen Turbulenz. Um eine isotherme Betriebsweise zu gewährleisten, wird der Feed über die Wärmetauscherrohre beheizt. Somit kann der Wärmebedarf für die partielle Verdampfung in der Pervaporation kompensiert werden [28].

4.2.8 Kapillar- und Hohlfasermodule

Der Aufbau von Kapillarmodulen entspricht jenem von Rohrmodulen, wobei die Durchmesser zwischen $0,5 - 5 \text{ mm}$ betragen. Die signifikante Querschnittsreduzierung führt zu erhöhten Packungsdichten ($\leq 1000 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$). Der Stoffaustausch ist aufgrund des ausschließlich laminaren Strömungsprofils von Polarisierungseffekten negativ beeinflusst. Hohlfasermodule weisen einen charakteristischen Durchmesser von $80 - 500 \text{ }\mu\text{m}$ auf. Die Packungsdichten können dabei bis zu $10000 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ betragen. Für die Wahl der Faserdurchmesser gilt es ein Optimum zwischen einer großen spezifischen Austauschfläche und dem Druckverlust zu finden. Ein ausgeprägter, permeatseitiger Druckgradient resultiert in einem signifikanten Abfall der Triebkraft. Somit sind tendenziell kurze Module zu bevorzugen. Die

Fertigungskosten pro Quadratmeter Austauschfläche sind für Hohlfasern im Vergleich zu Rohrmodulen reduziert, jedoch ist die Fertigung generell anspruchsvoll. Die Hohlfasern sind selbsttragend, dies ermöglicht eine kompakte Bauweise. Hohlfasermodule für die industrielle Anwendung der Pervaporation sind seit ein paar Jahren erhältlich. Abbildung 4-14 zeigt ein Modul der Produktreihe PermSelect®, welches auf PDMS-Hohlfasern basiert und von der amerikanischen Firma MedArray, Inc. vertrieben wird. Das abgebildete Modul besteht aus 35.000 Hohlfasern, die zusammen eine Gesamtaustauschfläche von 2,5 m² aufweisen. Der Hauptanwendungsbereich für diese Module liegt in der Dehydratisierung von organischen Lösungsmitteln [32],[31],[13].

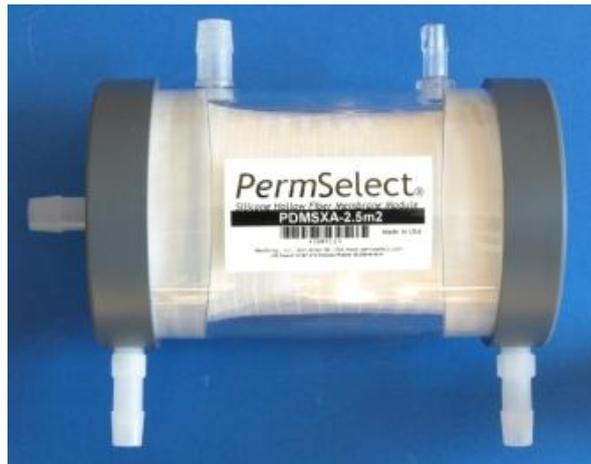


Abbildung 4-14: Hohlfasermodule PermSelect® mit einer Membranfläche von 2,5 m² [32]

4.3 Phasengleichgewichte

4.3.1 Thermodynamisches Gleichgewicht

Entsprechend der Gibbsschen Gleichgewichtsbedingungen befindet sich ein heterogenes Multikomponentensystem im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn die Drücke, die Temperaturen und die chemischen Potentiale der Komponenten in den unterschiedlichen Phasen gleich sind.

In den Gleichungen (4-1) bis (4-3) sind die Gibbsschen Gleichgewichtsbedingungen formuliert.

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = \dots = T^{\pi} \quad (4-1)$$

$$p^{\alpha} = p^{\beta} = \dots = p^{\pi} \quad (4-2)$$

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \dots = \mu_i^{\pi} \quad (4-3)$$

Das chemische Potential einer Komponente ist gleich der partiellen molaren Gibbsschen Enthalpie, welche wiederum über die Fugazitäten ausgedrückt werden kann. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung (4-4) dargestellt.

$$\mu_i = \bar{g}_i = \mu_i^0(T, p^0) + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (4-4)$$

Bis auf die Fugazität f_i lassen sich alle Größen in Gleichung (4-4) über die Abhängigkeit von Druck und Temperatur berechnen. Die Phasengleichgewichtsbedingung, welche gleiche chemische Potentiale einer Komponente in alle Phasen fordert, kann folglich über Fugazitäten formuliert werden (siehe Gleichung (4-5)).

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\pi \quad (4-5)$$

Durch die Einführung von Hilfsgrößen wie die des Aktivitätskoeffizienten γ_i und Fugazitätskoeffizienten φ_i ist es möglich, die Fugazität über die meßtechnisch zugänglichen Größen Druck, Temperatur und Zusammensetzung zu beschreiben. Die Definitionen des Aktivitäts- und Fugazitätskoeffizienten sind in Gleichung (4-6) und Gleichung (4-7) formuliert.

$$\gamma_i = \frac{f_i}{\zeta_i \cdot f_i^0} \quad (4-6)$$

$$\varphi_i = \frac{f_i}{\zeta_i \cdot p} \quad (4-7)$$

Die Größe ζ stellt ein Konzentrationsmaß dar, es wird allgemein der Molanteil (x_i, y_i) entsprechend der vorliegenden Phase eingesetzt. Es ergeben sich gemäß Gleichung (4-8) und Gleichung (4-9) zwei mögliche Varianten die Fugazität zu beschreiben.

$$A) f_i = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^0 \quad (4-8)$$

$$B) f_i = x_i \cdot \varphi_i \cdot p \quad (4-9)$$

bzw.

$$f_i = y_i \cdot \varphi_i \cdot p \quad (4-10)$$

Liegen kondensierte Flüssigkeiten vor, wird bevorzugt Ansatz A verwendet. Es wird neben dem Aktivitätskoeffizienten auch die Standardfugazität f_i^0 benötigt. Für Variante B muss das PVT-Verhalten bekannt sein, um auf den Fugazitätskoeffizienten schließen zu können. Sie findet meist bei der Fugazitätsformulierung von Dampfphasen Anwendung, für Polymer- und Elektrolytlösungen ist der Zugang über Aktivitätskoeffizienten zu bevorzugen [33].

4.3.1.1 Gibbsche Phasenregel

Die Gibbsche Phasenregel gibt die Anzahl der intensiven Zustandsgrößen an, die zur eindeutigen Beschreibung eines Systems benötigt werden. Die Anzahl der Freiheitsgrade F_{Gibbs} , welche mit Gleichung (4-11) bestimmt werden, gibt Aufschluss darüber, wie viele Zustandsvariablen unabhängig voneinander variiert werden können, ohne den Gleichgewichtszustand zu verlassen.

$$F_{\text{Gibbs}} = K_{\text{Gibbs}} - P_{\text{Gibbs}} + 2 \quad (4-11)$$

Die Anzahl der im System befindlichen Komponenten wird mit der Variable K_{Gibbs} beschrieben. Die Größe P_{Gibbs} entspricht der Anzahl der vorhandenen Phasen. Aus Gleichung (4-11) geht hervor, dass für eine Reinkomponente bei Vorliegen eines Tripelpunktes der Zustand des Systems eindeutig bestimmt ist (z.B. H_2O) [34].

4.3.1.2 Beschreibung der Standardfugazität

Die Standardfugazität ist frei wählbar, sie stellt einen Referenzzustand dar. Es bietet sich an, die Fugazität der reinen Flüssigkeit bei Systemdruck und Systemtemperatur oder die Henrysche Konstante als Standardfugazität zu verwenden.

4.3.1.3 Henrysches Gesetz

Die Henrysche Konstante $H_{1,2}$ in einem binären System ist definiert als die Ableitung der Fugazität eines Stoffes 1, dessen Molanteil x_1 gegen 0 läuft. Der Druck entspricht dem Sättigungsdampfdruck von Komponente 2. Die Henrysche Konstante ergibt sich entsprechend Gleichung (4-12).

$$H_{1,2} = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 0 \\ x_2 \rightarrow 1 \\ p \rightarrow p_2^S \\ T = \text{konst.}}} \frac{f_1}{x_1} \quad (4-12)$$

$H_{1,2}$ weist eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit auf, die Abhängigkeit vom Druck ist signifikant geringer. Das Henrysche Gesetz ist in Gleichung (4-13) wiedergegeben.

$$f_1 = H_{1,2} \cdot x_1 \quad (4-13)$$

4.3.1.4 Lewis-Randall Regel

Die Regel von Lewis und Randall besagt, dass für Mischungen, deren Komponenten aufgrund chemischer Ähnlichkeit geringe Wechselwirkungen aufweisen, die Fugazität f_i einer Komponente i dem Produkt aus Molenbruch x_i und Standardfugazität f_i^0 entspricht.

$$f_1 = x_1 \cdot f_1^0 \quad (4-14)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (4-7) kann die Lewis-Randall-Regel alternativ formuliert werden (siehe Gleichung (4-15)) [34].

$$f_1 = y_1 \cdot \varphi_1^0 \cdot p \quad (4-15)$$

4.3.1.5 Modelle zur Beschreibung der Fugazität

In Abbildung 4-15 ist die Fugazität f_1 der Komponente 1 in Abhängigkeit des Molenbruchs x_1 dargestellt. Das Henrysche Gesetz zeigt bei geringen Konzentrationen gute

Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die Berechnung der Fugazität f_i mit der Lewis-Randall-Regel weist mit zunehmendem Molanteil x_1 eine verbesserte Übereinstimmung mit den realen Messwerten auf. Die Beschreibung der Fugazität f_i durch ein Aktivitätskoeffizientenmodell deckt sich mit den realen Werten über den gesamten Konzentrationsbereich in guter Übereinstimmung.

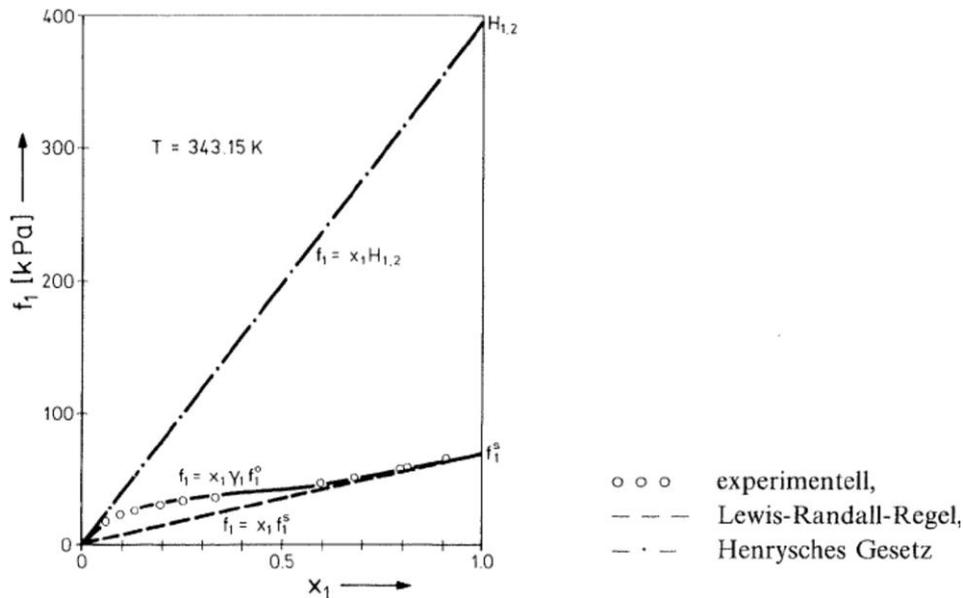


Abbildung 4-15: Modelle zur Beschreibung der Fugazität in Abhängigkeit des Molenbruchs (Lewis-Randall-Regel, Henrysches Gesetz, Aktivitätskoeffizientenmodell)

4.3.2 Chemisches Gleichgewicht

Chemisches Gleichgewicht liegt vor, wenn die Gibbssche Enthalpie ein Minimum aufweist. Unter der Voraussetzung einer konstanten Temperatur und eines konstanten Druckes ergibt sich die Gibbssche Enthalpie wie in Gleichung (4-16) dargestellt.

$$G = \sum \mu_i n_i \tag{4-16}$$

Die Gibbssche Enthalpie entspricht dem Produkt aus dem chemischen Potential einer Komponente i und der Molmenge n_i dieser Komponente aufsummiert über alle Komponenten. Das chemische Potential lässt sich gemäß Gleichung (4-4) ausgehend von einem Standardzustand μ_i^0 über die Fugazitäten f_i^0 und f_i beschreiben.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \tag{4-4}$$

Die Änderung der Gibbsschen Enthalpie, welche in Gleichung (4-17) formuliert ist, kann aus den Gibbsschen Fundamentalgleichungen abgeleitet werden.

$$dG = S dT + V dp + \sum \mu_i dn_i \quad (4-17)$$

Wird die Temperatur und der Druck konstant gehalten, vereinfacht sich der Ausdruck auf der rechten Seite entsprechend Gleichung (4-18).

$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad (4-18)$$

Liegt eine reversible Reaktion gemäß Gleichung (4-19) vor, lässt sich die Änderung der Molmengen dn_i mit dem Reaktionsfortschritt $d\varepsilon$ beschreiben (siehe Gleichung (4-20)).



$$d\varepsilon = \frac{dn_A}{v_A} = \frac{dn_B}{v_B} = \frac{dn_C}{v_C} = \frac{dn_D}{v_D} \quad (4-20)$$

Die Gibbsche Enthalpie weist im Gleichgewicht ein Minimum auf, die Ableitung nach dem Reaktionsfortschritt $d\varepsilon$ ist folglich Null zu setzen (siehe Gleichung (4-21)).

$$dG = \sum v_i \mu_i = 0 \quad (4-21)$$

Fügt man für das chemische Potential den Ausdruck aus Gleichung (4-4) ein, ergeben sich daraus Gleichung (4-22) bzw. Gleichung (4-23).

$$\sum v_i \left(\mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \right) = 0 \quad (4-22)$$

bzw.

$$\sum v_i \mu_i^0 = -RT \sum \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right)^{v_i} \quad (4-23)$$

Bei Vorliegen des Standardzustandes entspricht das chemische Potential der molaren Gibbschen Bildungsenthalpie $\Delta g_{B,i}^0$. Analog dem Satz von Hess für Reaktionsenthalpien kann die Gibbsche Standardreaktionsenthalpie aus der Differenz zwischen End- und Anfangszustand ermittelt werden.

$$\Delta g_R^0 = \Delta g_{B,Produkte}^0 - \Delta g_{B,Einsatzstoffe}^0 \quad (4-24)$$

Der Term auf der linken Seite der Gleichung (4-23) entspricht der molaren Gibbschen Standardreaktionsenthalpie Δg_R^0 . Der zu logarithmierende Term auf der rechten Seite der Gleichung ist ident der Gleichgewichtskonstante K . Die Lage des Reaktionsgleichgewichtes kann aus den Gibbschen Standardbildungsenthalpien ermittelt werden.

$$\Delta g_R^0 = \sum v_i \Delta g_{B,i}^0 = -RT \sum \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right)^{v_i} = -RT \ln K \quad (4-25)$$

4.3.2.1 Gleichgewichtskonstanten

Die Beschreibung der Fugazität f_i einer Komponente i in der Flüssigphase erfolgt primär über Aktivitätskoeffizienten. Die Formulierung wird gemäß Gleichung (4-8) durchgeführt.

$$f_i = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^0 = a_i \cdot f_i^0 \quad (4-8)$$

Stimmt der gewählte Bezugszustand für die Fugazität f_i^0 mit dem Bezugszustand der Gibbsschen Standardbildungsenthalpien überein, ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen den Gleichgewichtskonstanten (siehe Gleichung (4-26)).

$$K = K_a = \prod a_i^{v_i} = \prod (x_i \gamma_i)^{v_i} \quad (4-26)$$

Gleichung (4-26) kann durch Einführung der Gleichgewichtskonstanten K_x und K_γ alternativ formuliert werden (siehe Gleichung (4-27)).

$$K = K_a = K_x K_\gamma \quad (4-27)$$

4.3.2.2 Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante

Die Abhängigkeit der thermodynamischen Gleichgewichtskonstante von der Temperatur wird durch die van't Hoff-Gleichung beschrieben (siehe Gleichung (4-28)).

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta h_R^0}{RT^2} \quad (4-28)$$

Unter der Voraussetzung einer konstanten molaren Standardreaktionsenthalpie kann ausgehend von Gleichung (4-28) die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K für eine beliebige Temperatur wie folgt berechnet werden (siehe Gleichung (4-29)).

$$\ln K_2 = \frac{\Delta h_R^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln K_1 \quad (4-29)$$

Man erkennt aus Gleichung (4-29) bzw. Abbildung 4-16, dass eine Temperaturerhöhung bei exothermen Reaktionen zu geringeren Gleichgewichtskonstanten und Umsätzen führt.

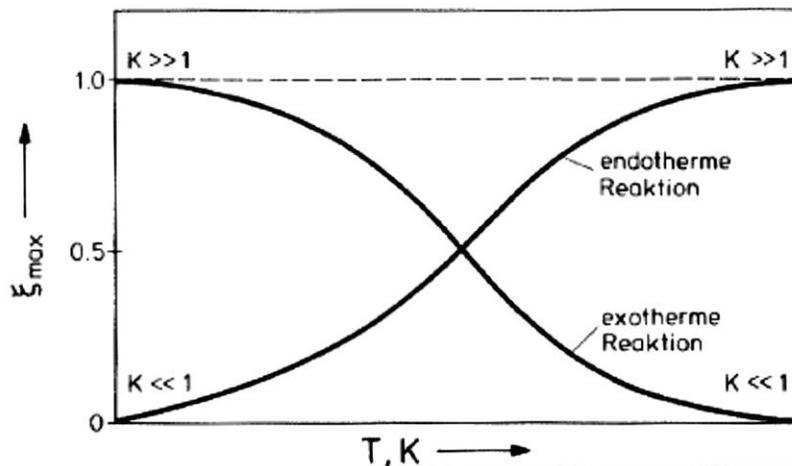


Abbildung 4-16: Qualitativer Verlauf des Gleichgewichtsumsatzes für exotherme und endotherme Reaktionen [33]

Im Falle endothermer Reaktionen ist gegengleiches Verhalten zu beobachten. Bei sehr hohen bzw. sehr geringen Temperaturen ist die Verschiebung des Gleichgewichts auf eine Seite der Reaktionsgleichung ausgeprägt [33].

Aus der allgemeinen Definition der freien Gibbschen Enthalpie gemäß Gleichung (4-30), kann die lineare Form der van't Hoff-Gleichung abgeleitet werden.

$$\Delta g_R^0 = \Delta h_R^0 - T \Delta s_R^0 \quad (4-30)$$

Sie ergibt sich durch Substitution der molaren Gibbschen Enthalpie in Gleichung (4-30) mit dem Term entsprechend der Gleichung (4-25). Die lineare Form der van't Hoff-Gleichung ergibt sich wie folgt (siehe Gleichung (4-31)):

$$\ln K = \frac{-\Delta h_R^0}{R T} + \frac{\Delta s_R^0}{R} \quad (4-31)$$

4.4 Modellierung Pervaporation

4.4.1 Lösungs-Diffusions-Modell

Die Modellierung des Permeatflusses dichter (nicht poröser), amorpher Polymermembranen erfolgt nach einem Lösungs-Diffusions-Modell [13]. Liegen die Polymerketten der Membran in statistisch geknäulter Form vor, bezeichnet man dies als amorph. Der Permeatfluss J_i einer Komponente ergibt sich nach Gleichung (4-32).

$$J_i = Q_i \cdot \Delta p_i \quad (4-32)$$

Q_i ist die Permeanz, sie entspricht dem Produkt aus Permeabilität P_i einer Komponente und der Schichtdicke δ . Ist die Schichtdicke nicht bekannt, bietet sich die Verwendung der Permeanz an. Die Triebkraft in der Pervaporation Δp_i wird nach Gleichung (4-33) berechnet.

$$\Delta p_i = x_{i,F} \cdot \gamma_{i,F} \cdot p_{i,F}^S - y_{i,P} \cdot p_P \quad (4-33)$$

Die Triebkraft Δp_i entspricht der Differenz zwischen dem Dampfpartialdruck einer permeierenden Komponente im flüssigen Feed und dampfförmigen Permeat. Beim feedseitigen Dampfpartialdruck wird die Nichtidealität der Feedlösung berücksichtigt. Der jeweilige Aktivitätskoeffizient γ_i wird beispielsweise nach dem NRTL-Ansatz (9.1) berechnet. Aufgrund des geringen Permeatdrucks p_P kann das Permeat wie ein ideales Gas behandelt werden. Der Dampfpartialdruck $p_{i,P}$ wird nach dem Gesetz von Dalton ermittelt.

4.4.2 Charakterisierung des Membrantrennverhaltens

Die Permeanz, welche dem Lösungs-Diffusions-Modell zugrunde liegt, ermöglicht die Quantifizierung der Permselectivität $S_{1/2}$ (idealisierte Selektivität). Die idealisierte Selektivität einer Membran für ein binäres System wird durch Gleichung (4-34) beschrieben.

$$S_{1/2} = \frac{Q_1}{Q_2} \quad (4-34)$$

Sie wird aus dem Quotienten zweier Permeanzen gebildet. Die Verwendung von Permeanzen ermöglicht eine von den Betriebsbedingungen annähernd unabhängige Beschreibung, die zu einer verbesserten Vergleichbarkeit der Membranen untereinander beiträgt. Das aufgrund des Dampfdruckes temperaturabhängige treibende Gefälle geht nicht in den Ausdruck für die Permselectivität $S_{1/2}$ mit ein.

4.4.3 Modellierung des Temperatureinflusses in der Pervaporation

Allgemein kann die Temperaturabhängigkeit des Permeatflusses in der Pervaporation über den Arrhenius-Ansatz beschrieben werden. Der spezifische Permeatfluss J kann entsprechend der Gleichung (4-35) formuliert werden.

$$J = J_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_J}{R \cdot T}\right) \quad (4-35)$$

J_0 stellt den Stoßfaktor dar. Der Exponent wird mit dem negativen Quotienten aus der Aktivierungsenergie der Permeation E_J und dem Produkt aus der allgemeinen Gaskonstante R und der Temperatur T berechnet. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_J erfolgt mit einem Arrhenius-Graphen. Es wird der natürliche Logarithmus des Permeatflusses gebildet und gegen den Kehrwert der Temperatur aufgetragen. Der Verlauf wird über eine Geradengleichung beschrieben, deren Steigung dem Quotienten aus der Aktivierungsenergie der Permeation und der allgemeinen Gaskonstante entspricht.

Der Permeatfluss steht in Abhängigkeit zur Konzentrationsverteilung in der Membran und der Diffusion durch die Membran. Die Permeabilität ergibt sich folglich durch das Produkt aus dem Diffusionskoeffizienten D und Löslichkeitskoeffizienten S (siehe Gleichung (4-36)).

$$P = D \cdot S \quad (4-36)$$

Die Formulierung der Temperaturabhängigkeit von D und S erfolgt über Arrhenius-Ansätze, welche Gleichung (4-37) bzw. Gleichung (4-38) zu entnehmen sind.

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_D}{R \cdot T}\right) \quad (4-37)$$

$$S = S_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta h_S}{R \cdot T}\right) \quad (4-38)$$

E_D entspricht der Aktivierungsenergie der Diffusion, die molare Lösungsenthalpie der permeierenden Komponente in der Membran wird durch den Term Δh_S beschrieben. Durch Einsetzen der Gleichungen (4-37) und (4-38) in Gleichung (4-36) ergibt sich die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Permeabilität. In Gleichung (4-39) ist dieser Zusammenhang wiedergegeben.

$$P = S_0 \cdot D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D + \Delta h_S}{R \cdot T}\right) = P_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_P}{R \cdot T}\right) \quad (4-39)$$

Die Summe aus E_D und Δh_S entspricht der Aktivierungsenergie der Permeabilität E_P . Der Frequenzfaktor P_0 ergibt sich aus dem Produkt von Frequenzfaktor D_0 des Diffusions- und S_0 des Löslichkeitskoeffizienten.

Der feedseitige Dampfdruck $p_{i,F}$ für eine Komponente i berechnet sich über ein Aktivitätskoeffizientenmodell (z.B.: NRTL) nach Gleichung (4-40).

$$p_{i,F} = \gamma_i \cdot x_i \cdot p_i^S \quad (4-40)$$

Der Satttdampfdruck p_i^S der Reinkomponente kann alternativ zur Antoine-Gleichung mit der Clausius-Clapeyron-Gleichung gemäß Gleichung (4-41) beschrieben werden.

$$p_i^S = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_V}{R \cdot T}\right) \quad (4-41)$$

Bei Vernachlässigung des Permeatdrucks kann die Aktivierungsenergie der Permeabilität E_P durch Subtraktion der Verdampfungsenthalpie Δh_V von der Aktivierungsenergie der Permeation E_J in guter Näherung bestimmt werden. Gleichung (4-42) gibt diesen Sachverhalt wieder.

$$E_P = E_J - \Delta h_V \quad (4-42)$$

Zahlreiche organische Substanzen weisen negative Aktivierungsenergien der Permeabilität E_P auf. E_P setzt sich additiv aus der Aktivierungsenergie der Diffusion E_D und der molaren

Lösungsenthalpie Δh_s zusammen. E_D ist generell positiv, Δh_s weist bei exothermen Sorptionsvorgängen negative Werte auf. Ist die molare Lösungsenthalpie Δh_s betragsmäßig größer als die Aktivierungsenergie der Diffusion E_D , wird die Permeabilität P mit steigender Temperatur kleiner. Der Permeatfluss wird mit steigender Temperatur größer, da das vergrößerte treibende Gefälle infolge des ansteigenden Dampfdruckes p_i^s gegenüber dem Einfluss der reduzierten Permeabilität P dominiert. Die Aktivierungsenergie des Permeatflusses E_j weist positive Werte auf. Sie berücksichtigt die Temperaturabhängigkeit der Permeabilität und die der Triebkraft [35],[36].

4.4.4 Leistungsminderung durch Polarisierungseffekte

Mit zunehmendem Permeatfluss steigt der negative Einfluss von Polarisierungseffekten. So genannte High-Flux-Membranen weisen axial und orthogonal zur Membranaustauschfläche orientierte Konzentrations- und Temperaturgradienten auf. Die Konzentration und die Temperatur stehen in direktem Zusammenhang zueinander. Ein Konzentrationsgradient resultiert in einem Temperaturgradienten, da der Energiebedarf für die Verdampfung der permeierenden Komponenten, der Feedphase entzogen wird. Aus Abbildung 4-17 geht hervor, dass die Leistungsminderung bei anorganischen High-Flux-Membranen mehr als 50 % betragen kann. Widerstände in der laminaren Unterschicht haben anteilmäßig den größten Einfluss. Durch Erhöhung der Turbulenz in der Flüssigphase können diese Verluste reduziert werden. Es gilt ein wirtschaftliches Optimum zwischen reduzierten Polarisierungseffekten und steigendem Druckverlust zu finden.

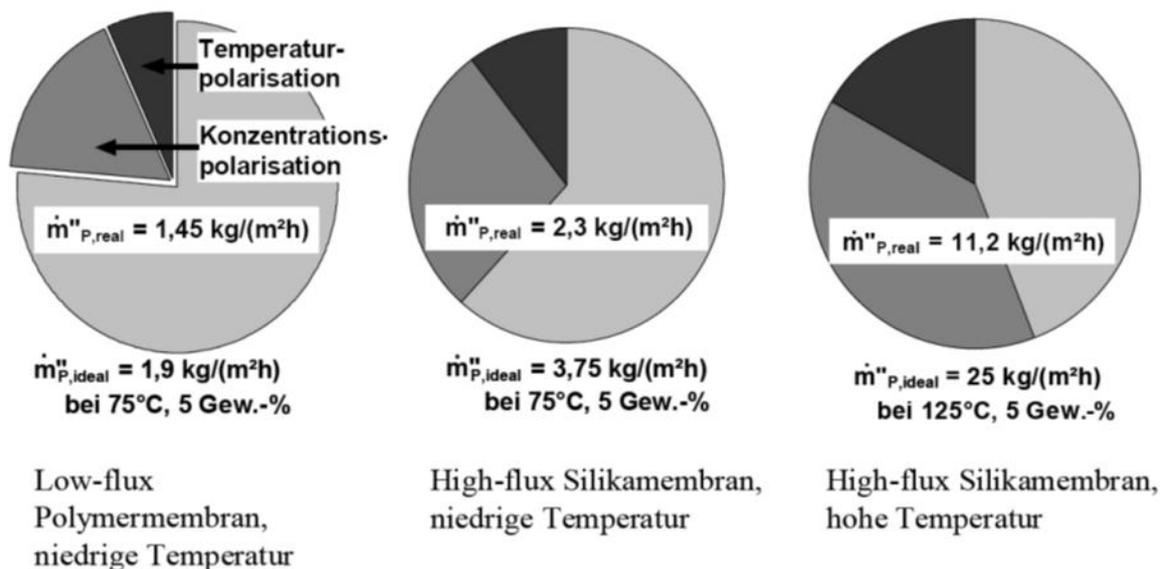


Abbildung 4-17: Einfluss von Polarisierungseffekten bei Low-Flux-Membranen und High-Flux Membranen [1]

4.4.5 Modellierung Pervaporationsmodul

Die anschließend vorgestellte Modellierung des Trennverhaltens eines Pervaporationsmoduls, basiert auf der von Lipnizki et al. veröffentlichten Arbeit [37].

4.4.5.1 Widerstandsmodell

Das Widerstandsmodell beruht auf der Serienschaltung von Transportwiderständen zur Beschreibung des Permeatflusses. Der Stofftransport kann in 4 Teilschritte aufgeteilt werden.

- 1) Konvektiver Antransport an die Membran
- 2) Sorption an der Membranoberfläche
- 3) Diffusion durch die Membran
- 4) Desorption und Verdampfung der permeierenden Komponenten

Der Stofftransportwiderstand in der porösen Stützschrift industriell angewandeter Kompositmembranen ist vernachlässigbar und wird in der Simulation nicht berücksichtigt. Der Stofftransport in der Gasphase ist aufgrund des signifikant erhöhten Diffusionskoeffizienten im Vergleich zur Flüssigphase nicht limitierend.

Der konvektive Antransport wird durch die Feed-Konzentrationen in der Bulk-Phase, den Permeatfluss und die Hydrodynamik auf der Feedseite bestimmt. Die allgemeine Formulierung des Antransports einer Komponente an die Membran kann wie in Gleichung (4-43) beschrieben werden.

$$J_i = \frac{k_{b,i} \cdot \bar{p}_m}{\gamma_{i,F}} (a_{i,F} - a_{i,FM}) \quad (4-43)$$

Die Variable $k_{b,i}$ beschreibt den Stoffübergangskoeffizienten in der Flüssigphase, welcher durch die Hydrodynamik auf der Feedseite bestimmt wird. Die Berechnung erfolgt über eine für Plattenmodule spezifische Sherwood-Beziehung gemäß Gleichung (4-44). Die Exponenten für den laminaren bzw. den turbulenten Fall sind Tabelle 4-1 zu entnehmen.

$$Sh = a Re_F^b Sc^c \left| \frac{d_{h,F}}{l_{Modul}} \right|^d \quad (4-44)$$

Tabelle 4-1: Koeffizienten der Sherwood-Beziehung für Plattenmodule (¹Re < 2300, ²Re > 2300) [38],[39]

Strömungsregime	a	b	c	d
laminar ¹	1,615	0,33	0,33	0,33
turbulent ²	0,026	0,8	0,3	-

Über die allgemeine Definition der Sherwoodzahl, welche in Gleichung (4-45) dargestellt ist, kann der Stoffübergangskoeffizient $k_{b,i}$ berechnet werden.

$$Sh = \frac{k_{b,i} d_{h,F}}{D_{ij}} \quad (4-45)$$

Der hydraulische Durchmesser $d_{h,F}$ wird für Plattenmodule gemäß Gleichung (4-46) formuliert.

$$d_h = \frac{4 \cdot \text{Kammervolumen Feed}}{\text{benetzte Membranfläche}} \quad (4-46)$$

Die Teilschritte 2 bis 4 werden durch das in Kapitel 4.4.1 beschriebene Lösungs-Diffusions-Modell beschrieben. Der Permeatfluss J_i kann durch Gleichung (4-47) beschrieben werden.

$$J_i = P_i \delta \cdot (x_{i,F} \cdot \gamma_{i,F} \cdot p_{i,F}^S - y_{i,P} \cdot p_P) \quad (4-47)$$

Die Aktivität einer Komponente in der Gasphase wird durch Bildung des Quotienten aus dem Partialdruck p_i und dem Dampfdruck p_i^S der reinen Komponente berechnet (siehe Gleichung (4-48)).

$$a_{i,P} = \frac{p_i}{p_i^S} \quad (4-48)$$

Die Formulierung des Permeatflusses J_i basierend auf Aktivitäten ergibt sich entsprechend Gleichung (4-49).

$$J_i = \frac{P_i \cdot p_{i,F}^S}{\delta} \cdot (a_{i,F} - a_{i,P}) \quad (4-49)$$

Der Stofftransportwiderstand für den konvektiven Antransport aus der Bulkphase ist in Gleichung (4-50) dargestellt.

$$R_{i,\text{konv.}} = \frac{(a_{i,F} - a_{i,F,M})}{J_i} = \frac{\gamma_{i,F}}{k_{b,i} \cdot \bar{\rho}_m} \quad (4-50)$$

Der Stofftransportwiderstand der Teilschritte 2 bis 4 ist in Gleichung (4-51) wiedergegeben.

$$R_{i,\text{LDM}} = \frac{(a_{i,F} - a_{i,P})}{J_i} = \frac{\delta}{P_i \cdot p_{i,F}^S} \quad (4-51)$$

Zur vollständigen Beschreibung der Schritte 1 bis 4 werden die Einzelwiderstände der Teilschritte addiert. Unter der Voraussetzung eines konstanten Permeatflusses in jedem Teilschritt (keine Akkumulation), kann dieser gemäß Gleichung (4-52) formuliert werden.

$$J_i = \frac{1}{R_{i,\text{konv.}} + R_{i,\text{LDM}}} (a_{i,F} - a_{i,P}) = \frac{1}{\frac{\gamma_{i,F}}{k_{b,i} \cdot \bar{\rho}_m} + \frac{\delta}{P_i \cdot p_{i,F}^S}} (a_{i,F} - a_{i,P}) \quad (4-52)$$

4.4.5.2 Permeatseitiger Druckgradient

Der Permeatdruck beeinflusst das treibende Gefälle und folglich den Permeatfluss. Für die repräsentative Modellierung des Druckgradienten auf der Permeatseite muss die Massenzunahme in Strömungsrichtung z und die Kompressibilität des Permeates berücksichtigt werden. Die Formulierung des allgemeinen Druckverlustes ist in Gleichung (4-53) dargestellt.

$$\frac{dp}{dz} = -\lambda(z) \left| \frac{\rho_P(z)}{2} \right| \left| \frac{u_P^2(z)}{d_{h,P}} \right| \quad (4-53)$$

Die Beschreibung des Reibungskoeffizienten $\lambda(z)$ leitet sich aus Ansätzen für Plattenwärmetauscher ab. Der Reibungskoeffizient $\lambda_{\text{lam}}(z)$ für den laminaren Fall ist in Gleichung (4-54) wiedergegeben, der Reibungskoeffizient $\lambda_{\text{turb}}(z)$ bei turbulenten Strömungsbedingungen ist Gleichung (4-55) zu entnehmen [40].

$$\lambda_{\text{lam}}(z) = \frac{38}{\text{Re}_P} \quad (\text{Re}_P < 2320) \quad (4-54)$$

$$\lambda_{\text{turb}}(z) = \frac{1,22}{\text{Re}_P^{0,252}} \quad (\text{Re}_P > 2320) \quad (4-55)$$

Die Formulierung der permeatseitigen Strömungsgeschwindigkeit erfolgt über das ideale Gasgesetz (siehe Gleichung (4-56)). Die niedrigen Permeatdrücke ($p_p < 50$ mbar) rechtfertigen diese Annahme.

$$u_p(z) = \frac{RT_p(z)\dot{P}(z)}{h_{\text{Modul},P} \cdot w_{\text{Modul}} \cdot p(z)} \quad (4-56)$$

Der lokal vorliegende Permeatdruck im Falle einer laminaren Strömung, ergibt sie nach erfolgter Substitution der permeatseitigen Strömungsgeschwindigkeit $u_p(z)$ und des laminaren Reibungskoeffizienten $\lambda_{\text{lam}}(z)$ in Gleichung (4-53) und anschließender Integration gemäß Gleichung (4-57).

$$p(z) = \sqrt{p_0^2 - 19 \frac{RT_p(z)P(z)\eta_P(z)z}{d_{h,p}^2 h_{\text{Modul},P} w_{\text{Modul}}}} \quad (4-57)$$

Die Formulierung des lokalen Permeatdrucks $p(z)$ für den turbulenten Fall, ergibt sich entsprechend Gleichung (4-58).

$$p(z) = \left(p_0^{2,748} - 1,676 \frac{(RT_p(z)P(z))^{1,748} \eta_P(z)^{0,252} \rho_p^{0,748} z}{d_{h,p}^{1,252} (h_{\text{Modul},P} w_{\text{Modul}})^{1,748}} \right)^{\frac{1}{2,748}} \quad (4-58)$$

4.4.5.3 Wärmebilanz

Die latente Wärmemenge zur Verdampfung der permeierenden Komponenten wird dem Feed entzogen. Die daraus resultierende kontinuierliche Abkühlung des Feed entlang der Strömungsrichtung z bedingt einen verringerten Permeatfluss infolge des reduzierten treibenden Gefälles. Sinkt die Temperatur unter ein bestimmtes Niveau erfolgt bei industriellen Anlagen eine Zwischenaufheizung, um die benötigte Membranaustauschfläche zu reduzieren. In Abbildung 4-18 sind die Ströme innerhalb einer Pervaporationseinheit dargestellt, dies bildet die Basis für die Wärmebilanz, welche in Gleichung (4-59) formuliert ist. Der Einfluss des Joule-Thomson-Effekts wurde in der Wärmebilanz vernachlässigt.

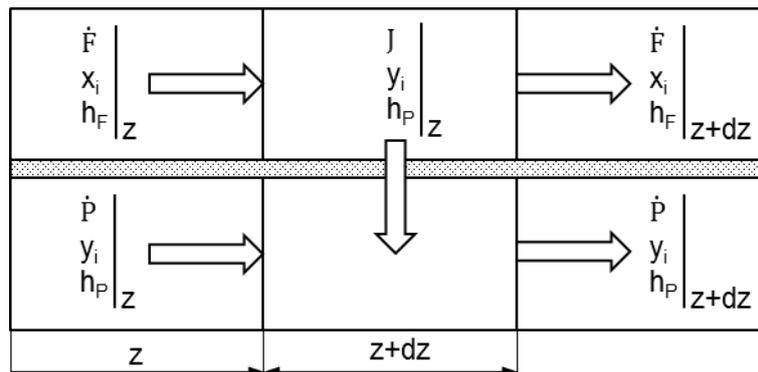


Abbildung 4-18: Ströme in einem Plattenmodul für die Pervaporation (Gleichstrombetrieb)

$$\begin{aligned} \dot{F}(z)c_{p,fl.}(z)T_F(z) = & \dot{F}(z+dz)c_{p,fl.}(z+dz)T_F(z+dz) + \\ & + \dot{P}(z+dz)c_{p,g}(z+dz)T_P(z+dz) + \dot{P}(z+dz)\Delta h_v \end{aligned} \quad (4-59)$$

4.5 Modellierung Adsorption

Aus den Arbeiten von Kipling [41] ergibt sich die Massenbilanz für die Adsorption eines binären Gemisches aus der Flüssigphase entsprechend Gleichung (4-60).

$$\frac{n_{ges} \cdot \Delta x}{m_{Kat}} = n_1^S \cdot x_2 - n_2^S \cdot x_1 \quad (4-60)$$

Die Variable n_{ges} beschreibt die gesamte eingesetzte Molmenge, Δx entspricht der Veränderung des Molenbruchs von Komponente 1 in der Flüssigphase. Die gesamte eingesetzte Katalysatormasse wird mit dem Ausdruck m_{Kat} beschrieben, die Molenbrüche x_1 und x_2 geben den Molanteil an Komponente 1 bzw. Komponente 2 in der Flüssigphase wieder. Die pro Gewichtseinheit am Katalysator adsorbierten Molmengen an Komponente 1 bzw. Komponente 2 werden mit dem Ausdruck n_1^S bzw. n_2^S beschrieben. Gleichung (4-60) beinhaltet die zwei betragsmäßig unbekannt Größen n_1^S und n_2^S . Um eine analytische Lösung zur Bestimmung der beiden unbekannt Variablen zu erhalten, wird eine zusätzliche Gleichung benötigt. Der ideale Weg zur Bestimmung dieser beiden Größen wäre eine direkte Analyse der am Katalysator adsorbierten Schichten. Die effektiv am Katalysator

adsorbierte Stoffmenge ist bei einer Adsorption aus einer Flüssigphase schwer zugänglich, da der Feststoffkatalysator von der umgebenden Flüssigphase nicht selektiv getrennt werden kann. Alternativ kann die adsorbierte Menge durch Anwendung theoretischer Grundgleichungen angenähert werden. Bei der Adsorption aus einer Flüssigphase ist allgemein die Adsorptionsisotherme nach Freundlich zu bevorzugen. Aufgrund der energetischen Heterogenität der Adsorptionsfläche ist sie besser geeignet als jene nach Langmuir. Letztere beschreibt die Adsorption aus der Gasphase adäquat und geht von einer monomolekularen Adsorptionsschicht aus, die energetisch homogen und glatt ist. Da die Freundlich-Isotherme rein experimentellen Ursprung hat, erschwert sich die Extrapolation bei veränderten Bedingungen. Die Langmuir-Isotherme besitzt eine fundiertere theoretische Basis. Markham et al. erweiterte die ursprüngliche Form der Langmuir-Isotherme für Multikomponentensysteme [42]. Sie wird in der Literatur auch für die Beschreibung der Adsorption aus der Flüssigphase erfolgreich angewandt [43],[44].

Im Zuge dieser Dissertation wurde die Formulierung nach Markham et al. durch Einführung von Aktivitäten an die Adsorption aus einer Flüssigphase angepasst (siehe Gleichung (4-61)). Nichtidealitäten in der Flüssigphase werden somit berücksichtigt.

$$\frac{n_i^s}{n_s} = \frac{a_i K_i}{1 + \sum a_i K_i} \quad (4-61)$$

Der Term auf der linken Seite der Gleichung (4-61) beschreibt den Bedeckungsgrad einer Komponente am Katalysator. Die Größe n_s entspricht der Maximalbeladung, wenn alle vorhandenen Adsorptionsstellen belegt sind. Dieser Wert wird für alle Komponenten als konstant angenommen. Durch Substitution des Terms n_i^s entsprechend Gleichung (4-61) kann die Massenbilanz (siehe Gleichung (4-60)) durch Gleichung (4-62) beschrieben werden.

$$\frac{n_{ges} \cdot \Delta x}{m} = n_s \left(\frac{a_1 K_1}{1 + \sum a_i K_i} x_2 - \frac{a_2 K_2}{1 + \sum a_i K_i} x_1 \right) \quad (4-62)$$

4.6 Heterogene Katalyse

Zur Beschreibung von heterogen katalysierten Reaktionen wird allgemein der Mechanismus von Langmuir-Hinshelwood angewendet. Die Modellvorstellung geht von einer mehrstufigen Reaktionsabfolge (siehe Abbildung 4-19) aus, welche sich für eine irreversible, monomolekulare Reaktion wie folgt darstellt:

- 1) Antransport (Diffusion) der Edukte aus der Fluidphase
- 2) Adsorption der Edukte an die Katalysatoroberfläche
- 3) Reaktion zwischen adsorbierten Molekülen
- 4) Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
- 5) Abtransport (Diffusion) der Produkte von der Katalysatoroberfläche in das umgebende Fluid

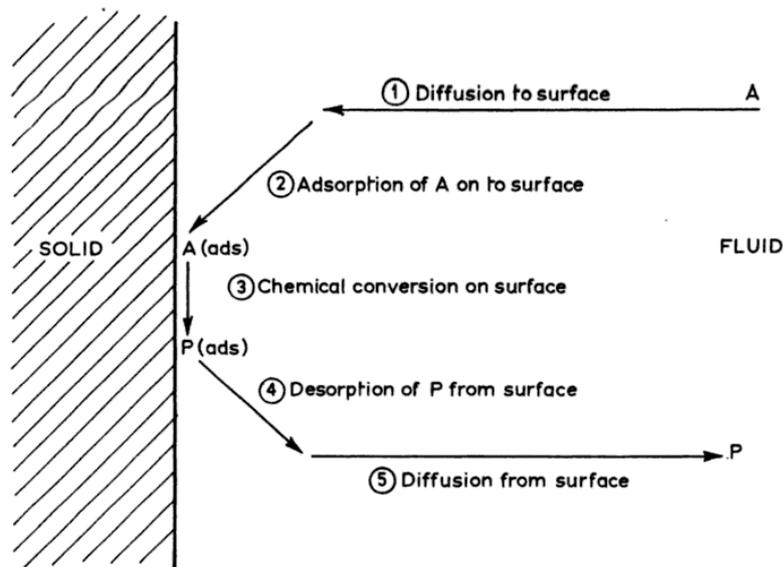


Abbildung 4-19: Prinzipschema der Umsetzung des Reaktanden A in das Produkt P mittels einer monomolekularen Reaktion $A \rightarrow P$ an einer festen Katalysatoroberfläche

Der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus geht von einer Reaktionslimitierung (Schritt 3) aus. Der Gesamtprozess wird folglich durch Beschreibung der Oberflächenreaktion modelliert. Die Adsorption wird mit Langmuir-Adsorptions-Isothermen beschrieben. Die Reaktionsrate steht in direkter Abhängigkeit zum Bedeckungsgrad (Gleichung (4-61)) der Edukte am Katalysator. Für bimolekulare Reaktionen (Gleichung (4-63)) ergibt sich die Beschreibung der Reaktionsrate nach Langmuir-Hinshelwood gemäß Gleichung (4-64).



$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{m_{\text{Kat}} dt} = \frac{k_{\text{hin}} K_A K_B a_A a_B - k_{\text{rück}} K_C K_D a_C a_D}{(1 + \sum a_i K_i)^2} \quad (4-64)$$

Der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus zeigt hinsichtlich des Reaktionsmechanismus Abweichung zu dem weniger verbreiteten Mechanismus nach Eley-Rideal. Letzterer geht bei bimolekularen Reaktionen davon aus, dass lediglich ein Edukt (A) an der Katalysatoroberfläche adsorbiert und direkt mit dem in der Fluidphase befindlichen Edukt (B) reagiert. Beim Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus erfolgt die Reaktion erst nach Adsorption beider Edukte an der Katalysatoroberfläche [45], [46].

4.7 Arrhenius-Gleichung

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k steht in direkter Abhängigkeit zur Temperatur. Mit zunehmender Temperatur steigt die Reaktionsgeschwindigkeit. Der quantitative Einfluss der Temperatur kann über die Beziehung von Arrhenius dargestellt werden. Der natürliche Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k ergibt sich aus der Differenz zwischen dem natürlichen Logarithmus des Stoßfaktors A (Frequenzfaktor) und dem Quotienten aus der Aktivierungsenergie E_A und dem Produkt aus der allgemeinen Gaskonstanten R und der absoluten Temperatur T (siehe Gleichung (4-65) bzw. Gleichung (4-66)).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad (4-65)$$

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (4-66)$$

Innerhalb eines Temperaturbereiches kleiner als 100 °C können der Stoßfaktor A und die Aktivierungsenergie E_A als konstant angenommen werden. Die Ermittlung der Parameter k und A erfolgt über einen Arrhenius-Plot mit mindestens drei Wertepaaren. Auf der Ordinate wird der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante k und auf der Abszisse der Reziprokwert der Temperatur T aufgetragen. Über den Ordinatenabschnitt erfolgt die Berechnung des präexponentiellen Faktors. Die Steigung der Geraden entspricht dem Quotienten aus Aktivierungsenergie E_A und der allgemeinen Gaskonstanten R . Liegen größere Temperaturabweichungen ($\Delta T > 100$ °C) vor, kann entsprechend der Kollisionstheorie eine Temperaturabhängigkeit des präexponentiellen Faktors mit der Wurzel aus T angenommen werden.

5 Material und Methoden

5.1 Chemikalien

5.1.1 Methanol

Methanol (Methylalkohol) zählt zu den bedeutendsten Rohstoffen in der chemischen Synthese. Die weltweite Jahresproduktion von ca. 35 Millionen Tonnen wird vorwiegend in der chemischen Industrie genutzt. Die Verwendung von MeOH als Energierohstoff liegt aktuell bei ca. 5 %, hat jedoch großes Potential in der Zukunft. In Abbildung 5-1 sind die wichtigsten Synthesereaktionen ausgehend vom Rohstoff MeOH dargestellt.

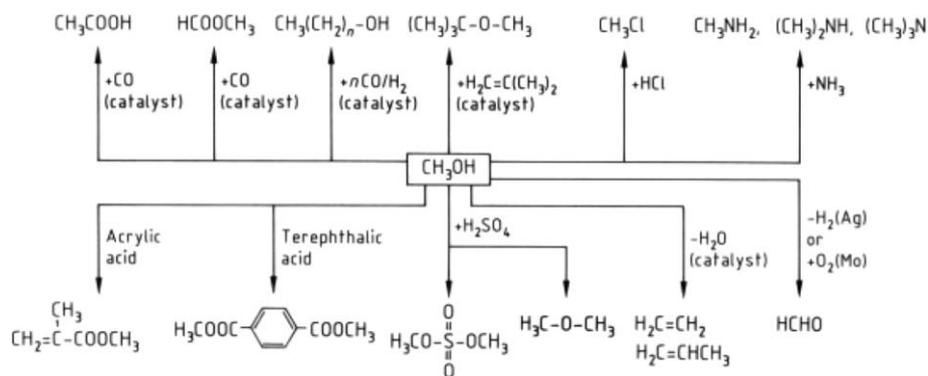
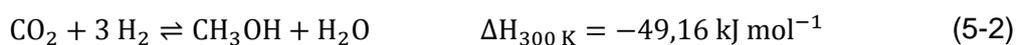


Abbildung 5-1: Mögliche Synthesewege ausgehend von Methanol als Rohstoff [47]

Die mengenmäßig wichtigsten Syntheseprodukte in absteigender Reihenfolge sind Formaldehyd, Methyl-tert-butylether (MTBE), Essigsäure, Methylmetacrylat, Methylamin und Dimethylterephthalat. Etwa 38 % des weltweiten Methanolbedarfs fließt in die Formaldehydproduktion, 20 % in die Produktion von Methyl-tert-butylether und 11 % in die Essigsäureproduktion.

5.1.1.1 Gewinnung von Methanol

Die Herstellung von Methanol erfolgt großtechnisch ausschließlich durch katalytische Umwandlung von Synthesegas. Die Bildung von Methanol kann mit folgenden Gleichgewichtsreaktionen (siehe Gleichung (5-1) bzw. Gleichung (5-2)) beschrieben werden.



Die inverse Wasser-Gas-Shiftreaktion überlagert die methanolbildenden Reaktionen entsprechend nachstehender Reaktionsgleichung (Gleichung (5-3)).



Nach dem Prinzip von Le Chatelier nimmt die Ausbeute an MeOH mit erhöhtem Druck und reduzierter Temperatur zu. Bestimmt durch den Betriebsdruck wird zwischen den folgenden drei Verfahren unterschieden:

- Hochdruckverfahren (300 – 350 bar, 320 - 380 °C, ZnO/Cr₂O₃-Katalysator)
- Mitteldruckverfahren (100 – 150 bar, 230 - 260 °C, CuO-ZnO-Cr₂O₃-Katalysator)
- Niederdruckverfahren (50 – 100 bar, 240 - 260 °C, CuO-ZnO-Al₂O₃-Katalysator)

5.1.1.2 Physikalische Eigenschaften Methanol

MeOH ist eine farblose, brennbare und polare Flüssigkeit. Es ist leichtentzündlich und zählt zur Gruppe der giftigen Stoffe. MeOH ist löslich in H₂O, Alkoholen, Estern und den meisten organischen Lösungsmitteln. In Fetten und Ölen ist MeOH begrenzt löslich. Die Polarität des primären Alkohols ermöglicht das Lösen von anorganischen Verbindungen (Salzen). Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 5-1 beschrieben.

Tabelle 5-1: Stoffeigenschaften Methanol

Summenformel	CH ₃ OH	
CAS Nummer	65761	
Molekulargewicht	32,042	g mol ⁻¹
Dichte bei 25 °C	0,7866	g cm ⁻³
Siedepunkt bei p = 1 atm	64,7	°C
Viskosität bei 25 °C		
Flüssigkeit	0,5513	mPa s
Dampf	9,68 · 10 ⁻³	mPa s
Flammpunkt (DIN 51755)	15,6	°C

5.1.2 Essigsäure

Die jährliche Essigsäureproduktion beträgt weltweit über 7 Millionen Tonnen. HOAc dient als Rohstoff in der Vinylacetat- und Essigsäureanhydridherstellung. Vinylacetat wird zu Latexemulsionen weiterverarbeitet, die in Farben, Papierbeschichtungen und in der Behandlung von Textilien Verwendung finden. Essigsäureanhydrid wird in Herstellung von Textilfasern auf Celluloseacetatbasis, Zigarettenfiltern und Kunststoffen aus Cellulose eingesetzt.

5.1.2.1 Gewinnung von Essigsäure

Die Carbonylierung von Methanol ist das bevorzugte Herstellungsverfahren und deckt 60 % des weltweiten Verbrauches an synthetischer HOAc ab. Die Reaktion ist in Gleichung (5-4) dargestellt.



Das von BASF erstmalig im Jahr 1960 entwickelte großtechnische Verfahren zur Herstellung von HOAc verwendet einen Kobalt(II)-Iodid-Katalysator. Die Reaktion wird bei einer Temperatur von 250 °C durchgeführt und der Betriebsdruck beträgt 680 bar. Die Ausbeute bezogen auf Methanol liegt bei 90 %. 1966 wurde von Monsanto ein Verfahren zur Carbonylierung auf Basis eines Rhodium(I)- bzw. Rhodium(III)-Komplexes, mit Iodid als Promoter, entdeckt. Die Selektivität bezogen auf Methanol beträgt mehr als 99 %. Die Carbonylierung erfolgt bei moderaten Prozessbedingungen (Druck 30 - 60 bar, Temperatur 150 - 200 °C). Die Lizenzrechte für dieses Verfahren wurden 1986 von BP Chemicals gekauft. Im Jahr 1995 wurde ebenfalls von BP ein neuartiges Verfahren mit dem Namen Cativa™ eingeführt. Der Einsatz eines Iridium-Iodid-Katalysators erbrachte Kostenreduktionen in der Größenordnung von 20 % [48].

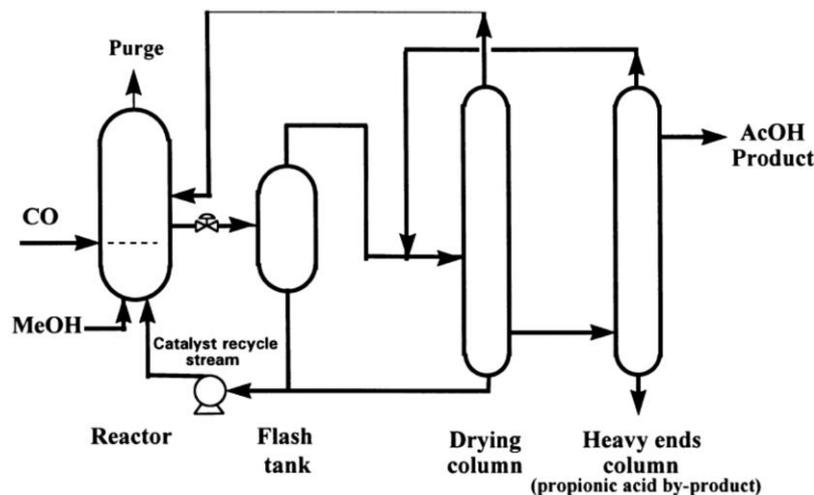


Abbildung 5-2: Vereinfachtes Fließbild einer Essigsäureanlage [48]

5.1.2.2 Physikalische Eigenschaften Essigsäure

Wasserfreie Essigsäure (Eisessig) ist eine klare, farblose, korrosive Flüssigkeit, die einen stechenden Geruch aufweist. Essigsäure ist mit Wasser, Alkoholen, Ethern vollständig mischbar. Eisessig zählt mit einem pK_S -Wert von 4,77 zu den schwachen Säuren und ist stark hygroskopisch. In der Gasphase liegt die Essigsäure gemäß Abbildung 5-3 als Monomer und Dimer vor.

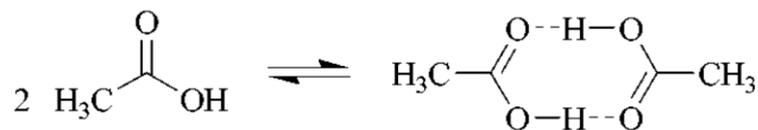


Abbildung 5-3: Dimerisierung zu einem zyklischen Dimer [47]

In der Flüssigphase liegt die Essigsäure als Monomer, dihydratisiertes Dimer (Abbildung 5-4) oder als zyklisches Dimer vor. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung des Monomers. Bei einem Massenanteil von mehr als 95 Gew.% liegt die Essigsäure vorwiegend als zyklisches Dimer vor.

Tabelle 5-3: Physikalische Eigenschaften Ionenaustauscherharz Amberlyst® 15

Säureäquivalente	ca. 4,7	eq g ⁻¹
Schüttdichte	770	g l ⁻¹
Spezifische Oberfläche	53	m ² g ⁻¹
Spezifisches Porenvolumen	0,4	ml g ⁻¹
Mittlerer Partikeldurchmesser	698	µm
Mittlerer Porendurchmesser	300	Å

5.2 Analytik

Die Analyse der Flüssigkeitsproben erfolgte im Zuge dieser Dissertation primär durch Gaschromatographie.

5.2.1 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie (GC) ist ein Trennverfahren bei dem eine gasförmige Probe aufgrund von stoffspezifischen Verteilungsgleichgewichten zwischen zwei Phasen aufgetrennt wird. Man unterscheidet zwischen mobiler und stationärer Phase. Die Trennung findet innerhalb einer Säule statt, wobei die mobile Phase durch die chromatographische Säule strömt und die stationäre Phase immobilisiert vorliegt. In der Gaschromatographie ist die mobile Phase gasförmig (z.B.: He, N₂, H₂) und ist gleichbedeutend dem Trägergas. Die zu analysierende Probe muss thermostabil sein, um unzerstört verdampft werden zu können. Bei den zu untersuchenden Substanzen handelt es sich primär um Gase oder Dämpfe von leicht flüchtigen Verbindungen. In der Gaschromatographie wird zwischen gepackten Säulen und Kapillarsäulen unterschieden. Bei gepackten Säulen besteht die stationäre Phase aus festen porösen Teilchen (Kieselgur, dp = 150 - 250 µm), welche für unterschiedliche Trennprobleme adaptiert werden.

Die stationäre Phase ist bei der Kapillar-GC an der Kapillarenwand angebracht und kann z.B. als immobilisierter Flüssigkeitsfilm vorliegen. Die Säule selbst besteht aus hochreinem Quarzglas (Fused-Silica-Kapillare).

Aus den Kombinationsmöglichkeiten des Aggregatzustandes der Phasen, welche in einer Säule verwendet werden können, ergibt sich eine weitere Unterteilungsmöglichkeit:

- Gas-Fest-Chromatographie
- Gas-Flüssig-Chromatographie

Die Gas-Fest-Chromatographie (GSC: gas solid chromatography) findet vorwiegend bei der Analyse von Gasen Anwendung.

In der Gas-Flüssig-Chromatographie (GLC: gas liquid chromatography) liegt das Trägermaterial von einer dünnen Flüssigkeitsschicht benetzt, imprägniert oder mit dieser chemisch verbunden vor. Diese Anordnung eingebettet in Kapillarsäulen entspricht dem Stand der Technik in der Gaschromatographie. Gepackte Säulen weisen allgemein einen vernachlässigbaren Marktanteil auf.

5.2.1.1 Aufbau eines Gaschromatographen

Abbildung 5-6 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Gaschromatographen. Die zu analysierende Probe wird über ein Injektionssystem auf die Säule aufgegeben. Das inerte Trägergas dient dem Transport des gasförmigen Analyten. Die Säule befindet sich innerhalb eines Säulenofens. Während der Analyse kann die Ofentemperatur über ein Temperaturprogramm geändert werden, um die Auftrennung durch die Säule zu verbessern. Am Ende der Säule ist ein Detektor zur quantitativen Bestimmung der Komponenten angebracht.

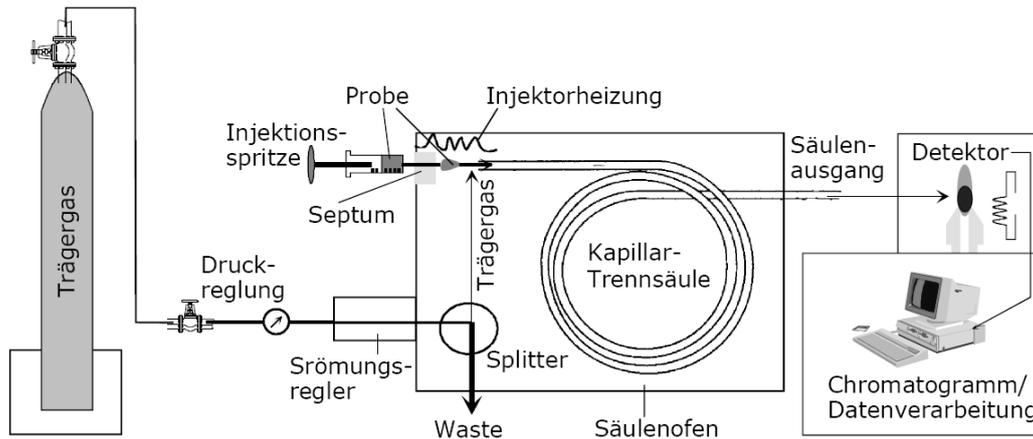


Abbildung 5-6: Prinzipieller Aufbau eines Gaschromatographen [49]

5.2.1.2 Injektionssysteme

Die in der Kapillargaschromatographie kleinen Injektionsvolumina werden durch ein Splitinjektionssystem realisiert. In Abbildung 5-7 ist der prinzipielle Aufbau eines Injektionssystems dargestellt. Durch das Septum an der Oberseite des Injektors, welches die Trennung von Umgebungsluft und Verdampfungskammer gewährleistet, wird die zunächst flüssige Probe in den Injektor befördert. Innerhalb des Injektors befindet sich ein Insertröhrchen (Liner). An der heißen Innenfläche des volumsminimierten Liners findet eine möglichst rasche Verdampfung der Probe statt. Der Trägergasstrom setzt sich bei Splitbetrieb aus dem Septumpülstrom, dem Splitstrom und dem Säulenstrom zusammen. Durch den Septumpülstrom (ca. $1 - 2 \text{ ml min}^{-1}$) werden verdampfte Septumbestandteile ausgetragen, um den Injektor sauber zu halten. Der Splitstrom (Auslass) entfernt im Splitbetrieb den Großteil der Probe, sodass nur ein Bruchteil der verdampften Probe auf die Säule aufgebracht wird.

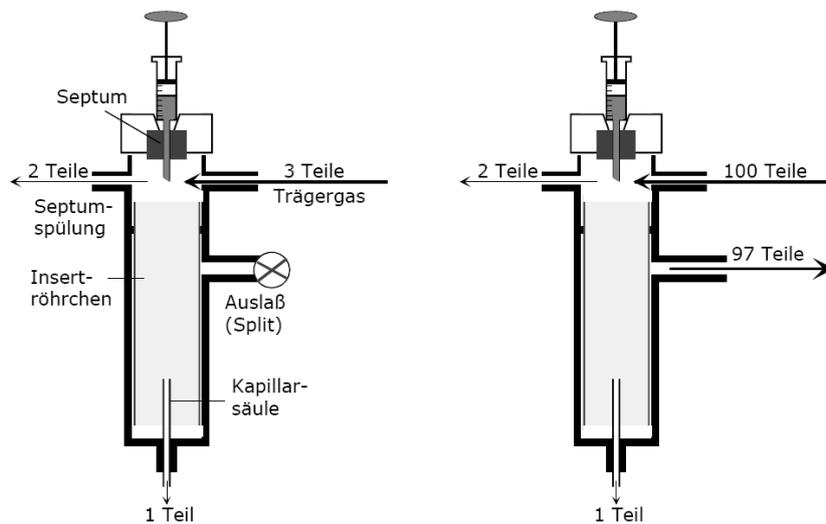


Abbildung 5-7: Splitlose Injektion (links), Splitinjektion (rechts)

5.2.1.3 Säulen und stationäre Phasen

Kapillarsäulen weisen charakteristische Innendurchmesser von ca. 100 - 800 μm und eine Länge von bis zu 100 m auf. In Abbildung 5-8 ist der geometrische Aufbau einer repräsentativen Kapillarsäule dargestellt. Die Kapillare selbst besteht aus hochreinem Quarzglas (Fused Silica), das von einer schützenden Polyimidschicht umgeben ist. In Abbildung 5-9 sind drei unterschiedliche Typen von Kapillarsäulen dargestellt.

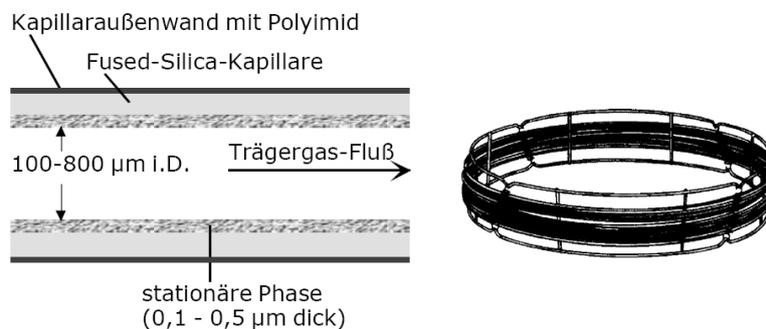


Abbildung 5-8: Querschnitt einer GC-Kapillarsäule (links) und eine gewendelte Kapillarsäule (rechts) [49]

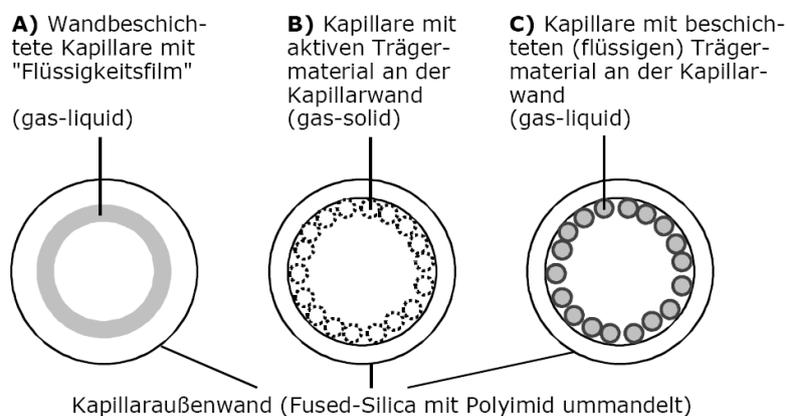


Abbildung 5-9: Unterschiedlich beschichtete Kapillarsäulen [49]

Bei Variante A) ist die Innenfläche der Kapillare mit einem Flüssigkeitsfilm benetzt und bildet die stationäre Phase (WCOT-Kapillare: wall coated open tubular column). Diese Variante findet in der GLC (gas liquid chromatography) Anwendung. Variante B) und Variante C) stellen Schichtkapillarsäulen (B: PLOT-Säulen: porous layer open tubular column; C: SCOT-Säulen: support coated open tubular column) dar. Bei Variante B liegt eine feste stationäre Phase vor. Bei Variante C befindet sich festes, mit Flüssigkeit beschichtetes Trägermaterial an der Kapillarinnenwand. Die SCOTT-Säulen zählen somit zur Gruppe der GLC.

5.2.1.4 Säulenofen

Die gaschromatographische Auftrennung zeigt eine signifikante Temperaturabhängigkeit. Mit zunehmender Temperatur reduziert sich die Retentionszeit und das Peakprofil wird schmaler. Die Gefahr des Auskondensierens von schwererflüchtigen Komponenten sinkt mit steigendem Temperaturniveau. Die besten Trennergebnisse in der Gaschromatographie werden erzielt, wenn man mit niedrigen Temperaturen beginnt und diese zunehmend erhöht. Es wird ein Optimum zwischen chromatographischer Auflösung und reduzierter Analysenzeit realisiert. Das Temperaturprogramm richtet sich nach dem jeweils vorliegenden Trennproblem.

In Abbildung 5-10 ist das in dieser Dissertation entwickelte Temperaturprogramm des Säulenofens, zur Auftrennung des MeOAc/MeOH/HOAc/H₂O-Gemisches dargestellt. Es wird zuerst eine Temperatur von 40 °C für 2 min gehalten. Anschließend wird die Temperatur mit einer Rate von 15 °C min⁻¹ erhöht, bis eine Temperatur von 150 °C erreicht wird. Diese wird gehalten, bis die Gesamtanalysenzeit von 15 min erreicht ist.

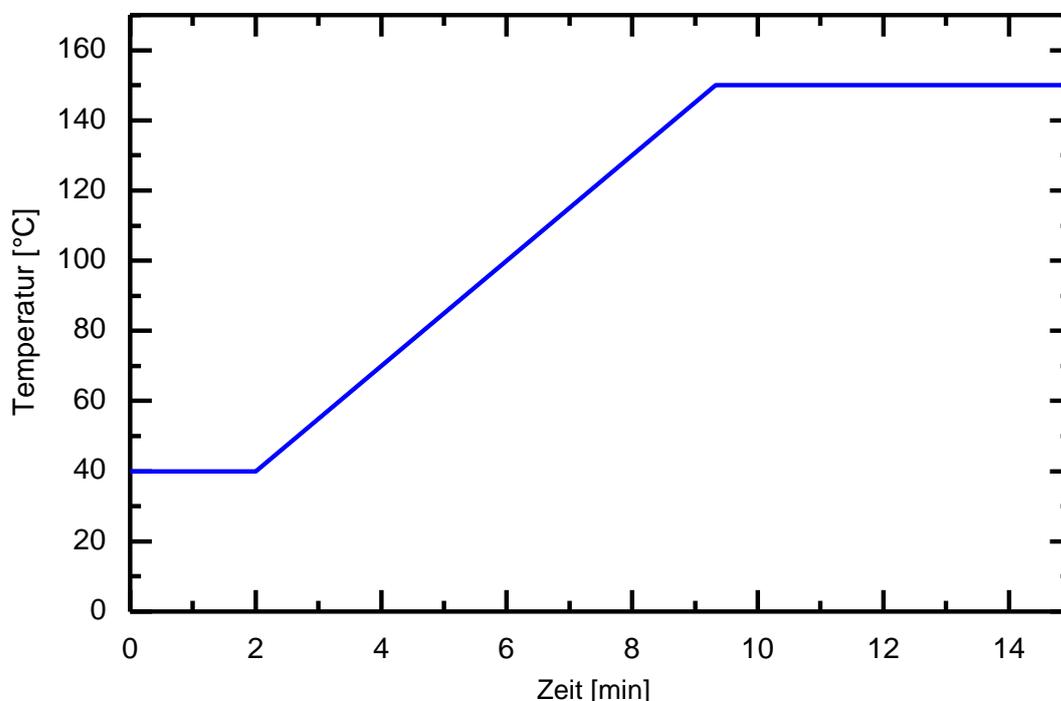


Abbildung 5-10: Temperaturprogramm zur Analyse des MeOAc/H₂O/MeOH/HOAc-Gemisches

5.2.1.5 Detektoren

In der Gaschromatographie unterscheidet man zwischen konzentrations- und massenstromempfindlichen Detektoren. Wärmeleitfähigkeitsdetektoren zählen zur erst genannten Gruppe, das Signal ist proportional zur vorliegenden Konzentration der zu analysierenden Komponente im Meßvolumen. Flammenionisationsdetektoren zählen zu der Gruppe der massenstromempfindlichen Detektoren. Das Signal ist dem Massenstrom proportional.

5.2.1.5.1 Flammionisationsdetektor

Der Flammionisationsdetektor (FID) zählt zu den verbreitetsten Detektoren in der Gaschromatographie. Die Vorzüge dieses Detektors liegen in den erzielbaren Nachweisgrenzen (1 ng), der Robustheit und seinem ausgedehnten linearen Analysebereich. Aus Abbildung 5-11 ist der grundsätzliche Aufbau eines Flammionisationsdetektors ersichtlich.

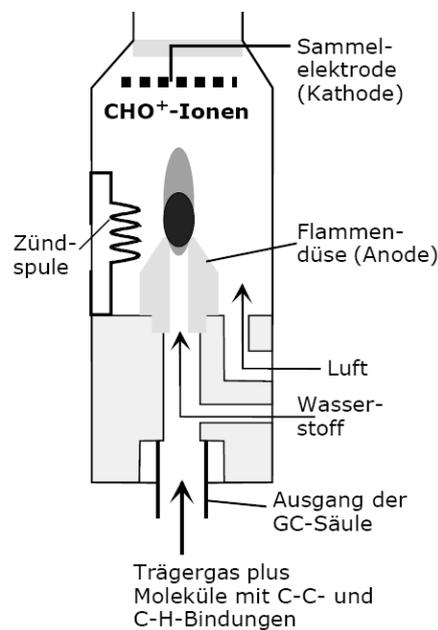


Abbildung 5-11: Aufbau Flammionisationsdetektor FID

Eine Wasserstoff/Luft-Flamme entsteht am Austritt einer Flammendüse. Wird reiner Wasserstoff verbrannt, bilden sich lediglich Radikale, aber keine Ionen (geringer Grundionisationsstrom). Liegen im Trägergasstrom organische Analyten vor, welche eine C-C- oder C-H-Bindung aufweisen, werden Radikale und eine signifikante Menge an Ionen gebildet. Die Flammendüse fungiert als Anode, der eine Sammelelektrode (Kathode) gegenüberliegt. Der durch die Ionen erzeugte Strom lässt auf den Massenstrom an Analyten schließen und bildet die Detektionsgrundlage.

5.2.1.5.2 Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Das Messprinzip des Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD bzw. TCD: thermal conductivity detector) basiert auf Differenzen in der Wärmeleitfähigkeit zwischen dem reinem Trägergas und der Gasmischung aus Trägergas und dem Analyten. Der prinzipielle Aufbau des

Detektors kann Abbildung 5-12 entnommen werden. Der WLD besteht aus einer Mess- und einer Vergleichszelle, welche in einem thermostatisierbaren Metallblock eingebettet sind.

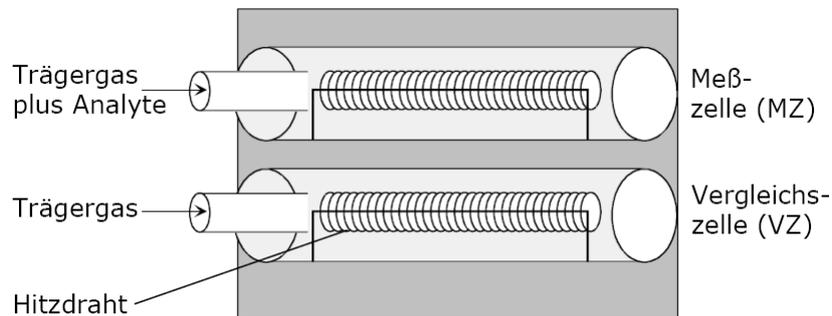


Abbildung 5-12: Wärmeleitfähigkeitsdetektor WLD

Innerhalb der Zellen befinden sich spiralförmige Platin- oder Wolframheizdrähte, die zu einer Wheatstone'schen Brückenschaltung verbunden sind. Der elektrische Widerstand der Drähte ist temperaturabhängig. Die Drähte werden gleich einer Widerstandsheizung betrieben. Die Temperatur der Heizwendeln steht in direkter Abhängigkeit zur Wärmeleitfähigkeit des durchströmenden Gases. Die Vergleichszelle weist einen konstanten Temperaturwert auf, da nur reines Trägergas die Zelle passiert. Änderungen der Wärmeleitfähigkeit in der Messzelle gründen sich im Zusatz von Analyten. Die resultierenden Temperaturunterschiede erzeugen einen Spannungsunterschied, der die Bestimmung der Analytkonzentration ermöglicht. Aufgrund ihrer ausgeprägten Wärmeleitfähigkeit und der erhöhten Nachweisempfindlichkeit kommen ausschließlich Helium oder Wasserstoff als Trägergas zur Anwendung. Generell weist der WLD eine mittlere Empfindlichkeit auf, die minimale Nachweisgrenze liegt bei $1 \mu\text{g}$ und ist somit um drei Zehnerpotenzen höher als jene des Flammionisationsdetektors. Der WLD ermöglicht im Gegensatz zum FID die Detektion von H_2O .

5.2.2 Messgeräte und Methoden in der GC-Analyse

Bei dem zur Durchführung der gaschromatographischen Analyse verwendeten Gerät handelt es sich um ein Shimadzu GC-2010 Plus (siehe Abbildung 5-13). Dieses ist mit dem Autosampler AOC-20s und dem Injektor AOC-20i ausgestattet. Durch den Kryostaten Lauda ecoline RE 104 wird die Temperatur innerhalb der Probengefäße konstant auf einem Wert von 5°C gehalten. Dies dient der Gewährleistung gleichbleibender Bedingungen. Liegt ein reaktionsfähiges Probengemisch vor, wird durch die Herabsetzung des Temperaturniveaus eine signifikante Reduktion der Reaktionsrate entsprechend der Arrhenius-Gleichung erzwungen.



Abbildung 5-13: GC Shimadzu GC-2010 Plus mit Autosampler AOC-20s, Injektor AOC 20i und Kryostat Lauda ecoline RE 104

Bei der Säule handelt es sich um eine gepackte Quarzglaskapillarsäule (SUPEL-Q™ Plot fused silica capillary column), welche eine Länge von 30 m bei einem Durchmesser von 0,53 mm hat. Die mittlere Schichtdicke beträgt 30 µm. Zur Detektion sind ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD, TCD) und ein Flammionisationsdetektor (FID) in Serie geschaltet, wobei aufgrund der Probenzerstörung der FID-Detektor am Ende der Abfolge positioniert ist. Die Betriebsparameter der einzelnen Segmente sind in Tabelle 5-4, Tabelle 5-5 und Tabelle 5-6 zusammengefasst.

Tabelle 5-4: Betriebsparameter Splitter

Trärgase	He	-
Temperatur	240	°C
Druck	21,3	kPa
Gesamtfluss	139,8	ml min ⁻¹
Spülfluss	3	ml min ⁻¹
Split Verhältnis	30	-

Tabelle 5-5: Betriebsparameter Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD, TCD)

Temperatur	280	°C
Sampling Rate	40	ms
Strom	70	mA
Makeup-Fluss	8	ml min ⁻¹

Tabelle 5-6: Betriebsparameter Flammionisationsdetektor (FID)

Temperatur	280	°C
Sampling Rate	40	ms
Makeup-Fluss	30	ml min ⁻¹
H ₂ Fluss	40	ml min ⁻¹
Luft-Fluss	400	ml min ⁻¹

5.3 Pervaporation

5.3.1 Methylacetat

5.3.1.1 Synthesereaktion

Allgemein reagieren Carbonsäuren in Gegenwart von Säuren mit Alkoholen zu Estern, diese Reaktion bezeichnet man als Veresterung. In der Methylacetatsynthese reagiert HOAc mit MeOH zu MeOAc und dem Nebenprodukt H₂O (Gleichung 5-5).



Veresterungen sind Gleichgewichtsreaktionen, die Rückreaktion wird Hydrolyse genannt. Die Veresterungsreaktion zur Synthese von MeOAc ist kinetisch gehemmt. Das Reaktionsgleichgewicht stellt sich bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C nach 49 Tagen ein [6].

Der Mechanismus der säurekatalysierten Veresterung, der einer nucleophilen Substitution entspricht, wurde durch Experimente mit ¹⁸O-markierten und ¹³C-markierten Molekülen vollständig untersucht. Der komplette Mechanismus ist in Abbildung 5-14 dargestellt.

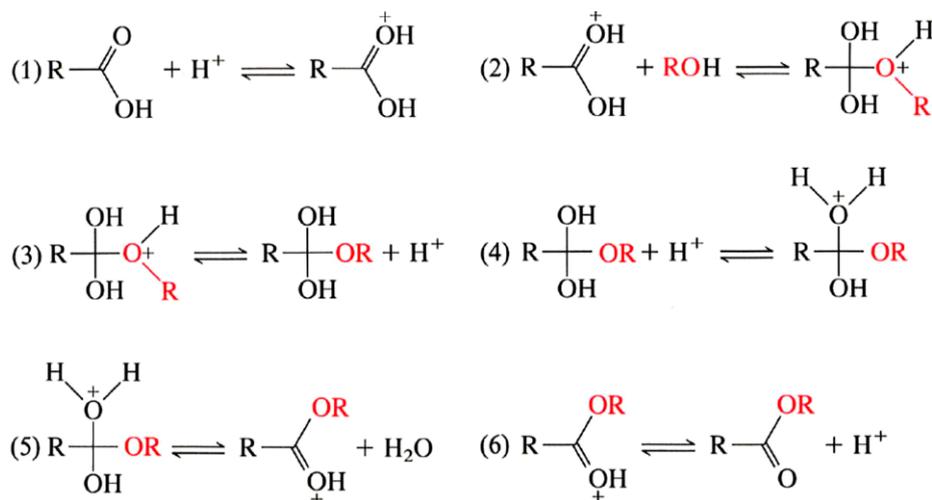


Abbildung 5-14: Reaktionsmechanismus Methylacetatsynthese ausgehend von MeOH und HOAc [50]

Bei den Teilschritten (1), (3), (4) und (6) handelt es sich um Säure-Base-Reaktionen und somit um schnelle Protonen-Übertragungen. Die isoliert dargestellten Protonen sind durch eine Lewis-Base solvatisiert. Eine der sauerstoffhaltigen Komponenten MeOH bzw. H₂O sind im Falle der Methylacetatsynthese dafür verantwortlich. Die Schritte (2) und (5) sind in der dargestellten Reaktionsabfolge geschwindigkeitsbestimmend, da die Bildung bzw. das Brechen von C-O-Bindungen eine erhöhte Aktivierungsenergie aufweisen. Der von Stufe (6) ausgehende Umkehrprozess entspricht der säurekatalysierten Hydrolyse eines Esters [50]. Die Formulierung der Gleichgewichtskonstante K für die Synthese von MeOAc ergibt sich entsprechend Gleichung (5-6).

$$K_a = \frac{a_{\text{MeOAc}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{HOAc}} \cdot a_{\text{MeOH}}} \quad (5-6)$$

Wie in Kapitel 4.3.2 dargestellt, kann aus den Gibbschen Standardbildungsenthalpien die Gibbsche Standardreaktionsenthalpie ermittelt werden. Dies bildet die Grundlage zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante gemäß Gleichung (5-7).

$$\Delta g_R^0 = \sum v_i \Delta g_{B,i}^0 = -RT \sum \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right)^{v_i} = -RT \ln K \quad (5-7)$$

In Tabelle 5-7 sind die Gibbschen Standardbildungsenthalpien für die Methylacetatsynthese wiedergegeben. Für die Methylacetatsynthese ergibt sich eine molare Gibbsche Standardreaktionsenthalpie Δg_R^0 von $-8,99 \text{ kJ mol}^{-1}$, dies entspricht einer thermodynamischen Gleichgewichtskonstante K_a von 37,6 bei Standardbedingungen.

Tabelle 5-7: Molare Gibbsche Standardbildungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer in der Methylacetatsynthese [51]

T	H ₂ O	MeOH	MeOAc	HOAc
°C	kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹
25	-237,1	-166,6	-328,39	-389,9

Ausgehend von den Standardreaktionsenthalpien der einzelnen Reaktionsteilnehmer kann unter Anwendung des Satzes von Hess die Standardreaktionsenthalpie der Methylacetatsynthese bestimmt werden. Die Standardreaktionsenthalpien der einzelnen Komponenten sind Tabelle 5-8 zu entnehmen.

Tabelle 5-8: Molare Standardreaktionsenthalpien der Reaktionsteilnehmer in der Methylacetatsynthese [51]

T	H ₂ O	MeOH	MeOAc	HOAc
°C	kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹
25	-285,8	-239,2	-445,9	-484,3

Veresterungsreaktionen sind exotherme Reaktionen, die Wärmetönung bei der Methylacetatsynthese beträgt $-8,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Gemäß van't Hoff (Gleichung (4-28)) verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht mit zunehmender Temperatur in Richtung der Edukte.

MeOAc bildet Tiefsiedeazeotrope mit dem Nebenprodukt H₂O und dem Edukt MeOH. In Abbildung 5-15 ist das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht der binären Gemische MeOAc/H₂O und MeOAc/MeOH dargestellt. Bei atmosphärischem Druck liegt das Azeotrop MeOAc/H₂O bei einem Molanteil an MeOAc von 90 Mol%, der Siedepunkt dieses Azeotrops beträgt 55,9 °C.

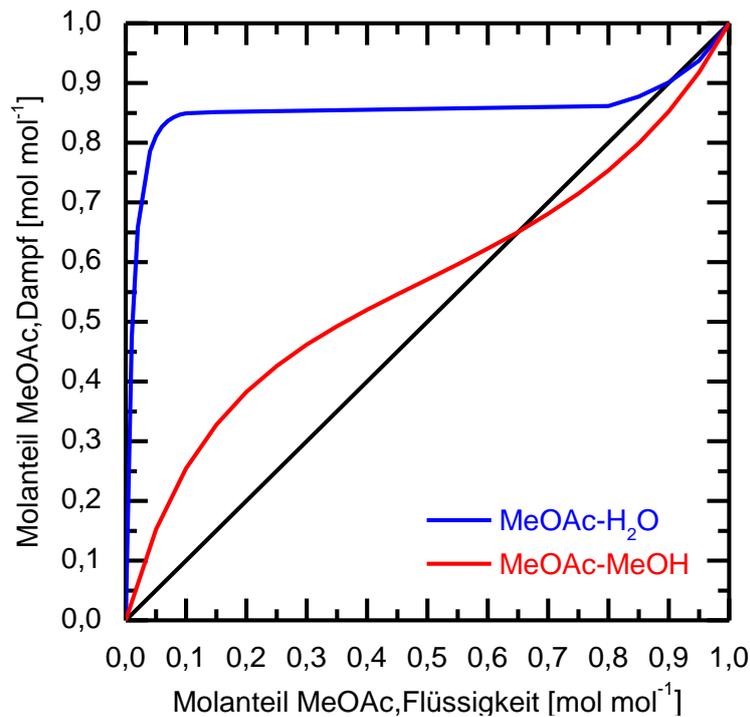


Abbildung 5-15: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht. MeOAc/H₂O bzw. MeOAc/MeOH, Aktivitätskoeffizientenmodell: NRTL, p = 1 atm [52],[53]

Im azeotropen Punkt weist das Gemisch MeOAc/MeOH einen Molanteil an MeOAc von 65 Mol% auf. Der atmosphärische Siedepunkt des Tiefsiedeazeotrops MeOAc/MeOH beträgt 53,5 °C.

5.3.1.2 Eastman-Kodak Verfahren

Am 6. März des Jahres 1984 wurde von den Erfindern Viktor H. Agreda und Lee R. Partin ein Patent zur Produktion von Methylacetat mittels Reaktivdestillation eingereicht [1]. Das Verfahren ist als Eastman-Kodak Verfahren bekannt und entspricht aktuell dem Stand der Technik in der Methylacetatsynthese (Abbildung 5-16). Die Produktion von hochreinem MeOAc basiert auf der Veresterung von Eisessig mit MeOH. Der Eisessig ist Reaktand und zugleich Extraktionsmittel. Der Prozess gewährleistet einen Gegenstrombetrieb der Edukte Eisessig und MeOH in der Reaktivdestillationskolonne. Der große Umsatz von MeOH und HOAc zur Erzeugung von hochreinem MeOAc, basiert auf der Gegenstromführung von Reaktanden und Produkten. Entsprechend wird Eisessig (Wassergehalt kleiner als 0,5 Gew.%) am oberen Ende der Kolonne (3), MeOH im unteren Bereich der Kolonne (5) aufgegeben.

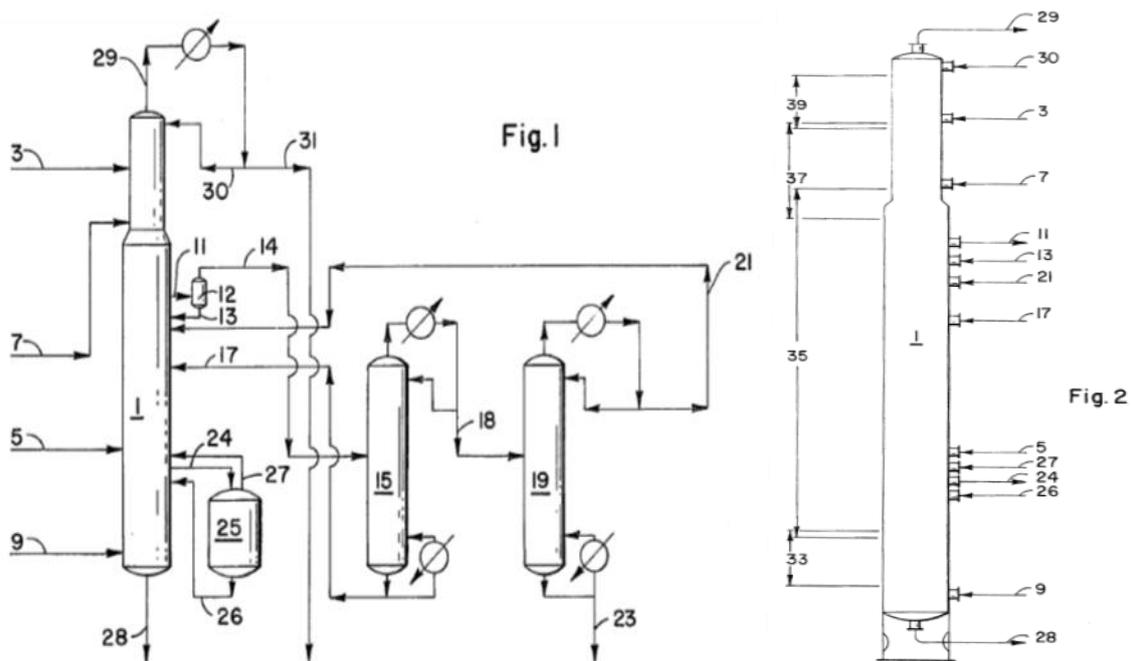


Abbildung 5-16: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild des Eastman-Kodak Verfahrens zur MeOAc-Herstellung (links) bzw. Darstellung der Prozessströme und Zonen der Hauptkolonne

Die Reaktanden werden in der Kolonne umgesetzt, simultan dazu erfolgt die Einstellung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichtes. Aufgrund der erhöhten Flüchtigkeit von MeOAc im Vergleich zu den anderen Komponenten, verdampft vermehrt MeOAc. Durch das Eingreifen in das Reaktionsgleichgewicht wird der Umsatz auf jedem Trennboden erhöht. Das innerhalb der Kolonne entstehende Azeotrop MeOAc/H₂O wird durch den als Extraktionsmittel fungierenden Eisessig gebrochen. Das Entfernen von MeOH aus dem Tiefsiedeazeotrop MeOAc/MeOH erfolgt über die Reaktion von MeOH mit dem Eisessig. Die beiden Eduktströme weisen näherungsweise ein stöchiometrisches Verhältnis von 1 auf. Die homogene Katalyse wird durch die Zufuhr von Schwefelsäure (7) realisiert. Innerhalb der Kolonne wird ein intensiver Phasenkontakt gewährleistet. Am Kopf der Kolonne wird kontinuierlich MeOAc (31) abgezogen, am Boden der Kolonne wird kontinuierlich H₂O (28) aus der Kolonne geführt. Die Reaktivdestillationskolonne wird in vier Zonen unterteilt, welche in Abbildung 5-16 dargestellt sind.

- 1.) MeOH-Wasser-Stripping-Zone (33)
- 2.) Reaktivdestillationszone (35)
- 3.) Extraktionszonen (37)
- 4.) MeOAc-Essigsäure-Rektifikationszone (39)

Die Reaktivdestillationszone weist zwischen 30 - 45 Böden auf. Für die MeOH-H₂O-Stripping-Zone, die Extraktionszone und die MeOAc-Rektifikationszone werden gemäß dem vorliegenden Patent jeweils 10 Böden empfohlen. Der für dieses Verfahren eingesetzte Katalysator ist Schwefelsäure (95 - 98 Gew.% in wässriger Lösung). Die Dosierung wird in diesem Patent mit 1 kg Schwefelsäure für 100 kg Eisessig-Feed festgelegt. Aufgrund der Korrosionswirkung der Schwefelsäure wird die Sumpfheizung bevorzugt durch eine

Direktbeheizung mittels Wasserdampf (9) realisiert. Um das Temperaturniveau und somit die Korrosion zu reduzieren besteht die Möglichkeit MeOH im Überschuss zuzugeben. Das Bodenprodukt aus MeOH und H₂O kann in einer zusätzlichen Kolonne, welche bei geringerem Druck betrieben wird, in die Reinkomponenten zerlegt werden. Der Betriebsdruck für die Reaktivdestillationskolonne liegt zwischen 1 - 2 atm. Die minimal erforderliche Verweilzeit ist eine Funktion des Katalysators, der Katalysatorkonzentration und der Anzahl an Böden. Die von den Autoren empfohlene Verweilzeit beträgt 2,4 h. Die erhöhte Verweilzeit wird durch die geometrische Ausführung der Kolonnenböden realisiert. Die in der Reaktivdestillationszone verwendeten Glockenböden weisen hohe Ablaufwehre, einen großen Einlassquerschnitt, sowie einen hochgezogenen Steiger (Riser) auf. Das Rücklaufverhältnis liegt im Bereich von 0,8 bis 3, unterhalb eines Rücklaufverhältnisses von 2 verringert sich der Umsatz signifikant. Mitteleflüchtige Verunreinigungen können über die Feedströme in die Kolonne gelangen bzw. entstehen aus der Reaktion von Verunreinigungen mit Reaktanden. Sie akkumulieren bevorzugt im oberen Bereich der Reaktionszone und innerhalb der Extraktionszone. Bei den besagten Verbindungen handelt es sich beispielsweise um Methylpropionat, Methylbutyrat und Isopropylacetat. Diese Komponenten weisen einen höheren Siedepunkt als MeOAc auf. Die Bildung von Tiefsiedeazeotropen untereinander bzw. mit H₂O erhöht den Partialdruck. Liegen diese Komponenten in einer wasserhaltigen Flüssigphase vor, besitzt beispielsweise Methylpropionat eine hohe Aktivität. Durch die Akkumulation innerhalb der Kolonne reduziert sich das verfügbare Volumen für den Reaktions- und den Extraktionsbereich. Die Folgen sind eine geringere Umsetzung und ein Anstieg des Wassergehaltes im Produkt. Durch das Abziehen eines dampfförmigen Seitenstromes (11) auf Höhe des oberen Reaktionsbereiches können die Mittelsieder abgezogen werden. Der Seitenstrom besteht primär aus MeOAc und Eisessig. Zudem befinden sich darin die akkumulierten mittelflüchtigen Komponenten, sowie MeOH und H₂O, die als Azeotrope vorliegen können. Der Dampf wird über ein Metallsieb (12) geführt, um Schwefelsäurespray (13) abzutrennen. Der von Schwefelsäure befreite Dampf (14) wird anschließend in einer ersten Seitenkolonne (15) aufgetrennt. MeOAc, dessen Azeotrope und die mittelflüchtigen Komponenten werden über den Kopf der Kolonne (18) abgezogen. Das am Sumpf der Kolonne anfallende Essigsäure-Wasser-Gemisch (17) wird in die Hauptkolonne zurückgeführt. Das Kopfprodukt (18) wird einer zweiten Seitenkolonne (19) zugeführt, bei der am Kopf (21) MeOAc und dessen Azeotrope und am Sumpf (23) die mittelflüchtigen Komponenten abgetrennt werden. Das Kopfprodukt wird der Kolonne wiederum zugegeben. Um die Verweilzeit in der Kolonne zusätzlich zu den angepassten Glockenböden zu vergrößern, wird ein Teilstrom (24) der Reaktionsmischung über einen Reaktor (25), der eine zusätzliche Verweilzeit von einer Stunde gewährleistet, geleitet. Der Reaktor wird im Bereich zwischen der Reaktionszone und des MeOH-H₂O-Stripping-Bereiches positioniert. Die Rückführung des umgesetzten Gemisches erfolgt über zwei getrennte Seitenströme (26, 27). Durch die Implementierung des zusätzlichen Reaktors, kann der Umsatz an HOAc um 1 % gesteigert werden.

Im Jahre 1990 wurde von den Erfindern Victor H. Agreda und Ronnie D. Lilly ein weiteres Patent zur Erzeugung von hochreinem MeOAc veröffentlicht [54]. Die Grundkonfiguration ist gleich zum bestehenden Patent, es wird jedoch anstatt Eisessig allein, eine Mischung aus Eisessig, Säureanhydrid und einem salzlosen Katalysator (z.B. Schwefelsäure) zugegeben.

Die Schwefelsäure wird mit einem Massenanteil von 0,05 - 0,5 Gew.% bezogen auf den Feedstrom (3) zugegeben. Essigsäureanhydrid wird mit einem Massenanteil von 0,1 – 1 Gew.% bezogen auf die zugegebene Essigsäure eingesetzt. Die erzielbare Reinheit an MeOAc im Destillat kann dadurch auf bis zu 99,7 Gew.% gesteigert werden.

5.3.1.3 Physikalische Eigenschaften MeOAc

MeOAc (Essigsäuremethylester) ist ein leichtflüchtiges Lösungsmittel. Die Löslichkeit von MeOAc in H₂O ist mit 33 Gew.% begrenzt. Mit Alkoholen und Ethern ist es vollständig mischbar. Aufgrund des hohen Dampfdruckes wird es in rasch trocknenden Lacken verwendet. Weitere Anwendungsfelder von MeOAc als Lösungsmittel, sind die Nitrocellulose- und Acetylcelluloseherstellung. In der Produktion von Klebstoffen auf Basis von Polyvinylacetat und Celluloid-Klebstoffen aus Filmabfällen kommt ebenfalls MeOAc zur Anwendung. Aufgrund der geringen Viskosität dieser Verbindung wird es auch in Lacklösungen zum Zwecke der Viskositätserniedrigung eingesetzt. In Abbildung 5-9 sind die wichtigsten physikalischen Eigenschaften zusammengefasst [47].

Tabelle 5-9: Stoffeigenschaften MeOAc [47]

Summenformel	CH ₃ CO ₂ CH ₃	
CAS Nummer	79-20-9	
Molekulargewicht	74,08	g mol ⁻¹
Dichte bei 25 °C	0,924	g cm ⁻³
Siedepunkt bei p = 1 atm	57,1	°C
Viskosität bei 25 °C	10,97	mPa s
Flammpunkt (DIN 51755)	57	°C

5.3.2 Limitierendes Trennproblem in der Methylacetatsynthese

Die Auftrennung eines Mehrkomponentengemisches durch Pervaporation wird allgemein durch folgende drei Faktoren bestimmt.

- Sorptionsverhalten
- Diffusionsverhalten
- Treibendes Gefälle

5.3.2.1 Sorptionsverhalten

Die Sorptionsaffinität ist abhängig von der Polarität der permeierenden Komponente und jener der Membrantrennschicht. Eine ausgeprägte Sorptionsneigung einer Komponente an der aktiven Schicht der Membran ergibt sich, wenn die permeierende Komponente eine ähnliche Polarität wie die Aktivschicht der Membran aufweist. Bei Betrachtung der in der Methylacetatsynthese vorhandenen azeotropen Gemische MeOAc/H₂O und MeOAc/MeOH, besitzen die Komponenten des letzteren Gemisches hinsichtlich der Polarität größere Ähnlichkeiten. Beim binären Gemisch MeOAc/H₂O weist das unpolare MeOAc im Vergleich

mit dem stark polaren Wassermolekül ein signifikant unterschiedliches Sorptionsverhalten auf.

5.3.2.2 Diffusionsverhalten

Die bestimmende Größe bei der Diffusion durch eine Membran ist die Molekülgröße. Mit steigender Molekülgröße einer Komponente wird die Diffusion durch die Membran erschwert. H₂O, welches das kleinste Molekül im Reaktionsgemisch ist, weist die besten Diffusionseigenschaften auf. MeOH ist signifikant voluminöser und ist in seinem Diffusionsverhalten dem MeOAc ähnlicher.

5.3.2.3 Treibendes Gefälle

Ein weiterer Einflussfaktor, welcher das Trennergebnis in der Pervaporation beeinflusst, ist die stoffspezifische Triebkraft. Sie steht in direkter Abhängigkeit zum Dampfdruck der permeierenden Komponenten (Gleichung (4-33)). H₂O weist eine geringere Flüchtigkeit als die Tiefsieder MeOH und MeOAc auf, das treibende Gefälle ist dadurch reduziert. Durch die allgemein erhöhte Aktivität von H₂O in der Flüssigphase wird dieser Effekt abgeschwächt.

5.3.2.4 Hydrophile Membranen

Bei Verwendung hydrophiler Membranen in der Methylacetatsynthese permeieren unter säurelimitierten Bedingungen bevorzugt H₂O und MeOH durch die Membran. MeOAc wird in der Retentatphase zurückgehalten und aufkonzentriert. Die Auftrennung des Azeotrops MeOAc/MeOH stellt das limitierende Trennproblem dar. MeOH hat zu H₂O größere chemische Ähnlichkeit als zu MeOAc. Die Permeation von H₂O ist bei Verwendung hydrophiler Membranen aufgrund der ausgeprägten Sorptionsaffinität in Kombination mit dem besseren Diffusionsverhalten (geringere Molekülgröße) bevorzugt. Die geringere Triebkraft wird von den zwei zuvor erwähnten Effekten dominiert und ist nicht signifikant.

5.3.2.5 Organophile Membranen

Werden organophile Membranen für das ternäre System MeOAc/MeOH/H₂O eingesetzt, permeiert MeOAc bevorzugt durch die Membran. Die polarerer Komponenten H₂O und MeOH verbleiben primär im Retentat. Bei Verwendung organophiler Membranen stellt das Azeotrop MeOAc/MeOH den limitierenden Trennschritt dar. Die Aufkonzentrierung von H₂O in der Retentatphase ist im Vergleich zu MeOH ausgeprägter. Die signifikant reduzierte Sorptionsneigung von Wasser aufgrund der ausgeprägten Polarität und das reduzierte treibende Gefälle dominieren das Trennverhalten.

5.3.3 Experimenteller Aufbau der Pervaporationsanlage

In Abbildung 5-17 ist das Fließbild der Pervaporationsversuchsanlage dargestellt. Abbildung 5-18 zeigt die Umsetzung des Fließbildes im Labormaßstab.

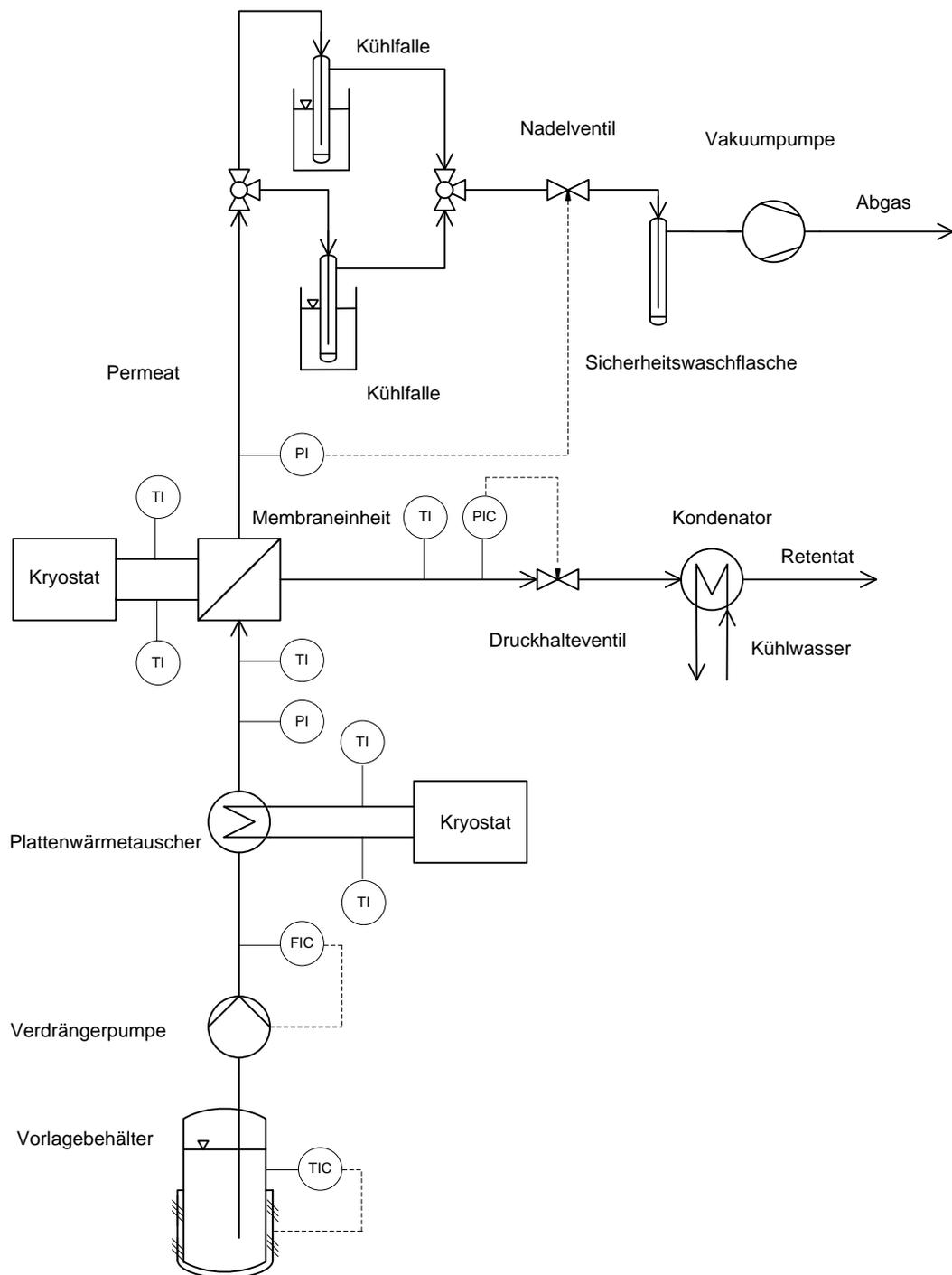


Abbildung 5-17: Fließbild der Pervaporationsanlage

Aus dem Vorlagebehälter (500 ml-Maßkolben) wird über eine Verdrängerpumpe das zu trennende Gemisch gefördert. Die verwendete Mikrozahnringpumpe (mzr®-7255) weist geringe Spaltweiten auf. Ein saugseitig angebrachter Filter (Porengröße $d_p = 0,45 \mu\text{m}$) verhindert, dass Partikel in den Pumpenkopf gelangen und zu Verstopfungen führen. Die Pumpe fördert den Feedstrom in einen Plattenwärmetauscher, der die Einsatzmischung auf Betriebstemperatur erwärmt. Als Wärmeträgermedium im Heizkreislauf wird Ethylenglykol aufgrund seines hohen Siedepunktes und der moderaten Viskosität verwendet. Anschließend gelangt der vorgewärmte Flüssigkeitsstrom in das temperierte Membranmodul. Aufgrund des Phasenwechsels der permeierenden Komponenten in der Pervaporation, wird dem Feed die aufzubringende Verdampfungswärme entzogen. Dies resultiert in einer

Abkühlung. Um ein konstantes Temperaturniveau im Membranmodul zu gewährleisten, wird die Pervaporationseinheit über einen weiteren Heizkreislauf temperiert. Als Trägermedium wird H_2O verwendet. Das Retentat fließt nach Austritt aus dem Membranmodul durch einen wassergekühlten Kondensator und wird in einem Becherglas gesammelt. Die Abkühlung des Produktstroms dient der Reduktion des Dampfdruckes, um den Fehlereintrag durch primäres Verdunsten der leichterflüchtigen Komponente zu minimieren. Der innerhalb eines wärmeisolierten Vakuumschlauches geführte Permeatstrom wird über ein Dreiwegeventil in eine der zwei parallel angeordneten Kühlfallen geleitet und vollständig kondensiert. Die doppelte Ausführung der Kühlfallen dient der Trennung der instationären Anfahrphase vom eigentlichen Versuch. Beim Kryostaten handelt es sich um einen Badkryostaten (LAUDA ECO SILVER RE 1050). Als Kühlmittel wird Polydimethylsiloxan verwendet. Die Kühlfallen sind mit einer Membranvakuumpumpe (ILMVAC) verbunden, der eine Sicherheitswaschflasche vorgeschaltet ist. Permeat- und Feeddruck werden über Nadelventile geregelt. Die Druckmessung erfolgt über piezoresistive Drucktransmitter (KELLER 33 X). Die Temperatur wird widerstandsbasiert (PT-100-Elemente) gemessen. Das Prozessleitsystem ist im Programmsystem LabVIEW (National Instruments) ausgeführt.



Abbildung 5-18: Pervaporationsversuchsanlage im Labormaßstab

5.3.4 Membranen

Bei den untersuchten Membranen handelt es sich um kommerziell erhältliche Polymer-Kompositmembranen. Die Membranen wurden von der Firma Sulzer Chemtech AG und vom Helmholtz-Zentrum Geesthacht (Zentrum für Material- und Küstenforschung GmbH) zur Verfügung gestellt. Abbildung 5-19 gibt einen Gesamtüberblick über die eingesetzten Membranen. Sie können prinzipiell in organophile und hydrophile Membranen unterteilt werden.

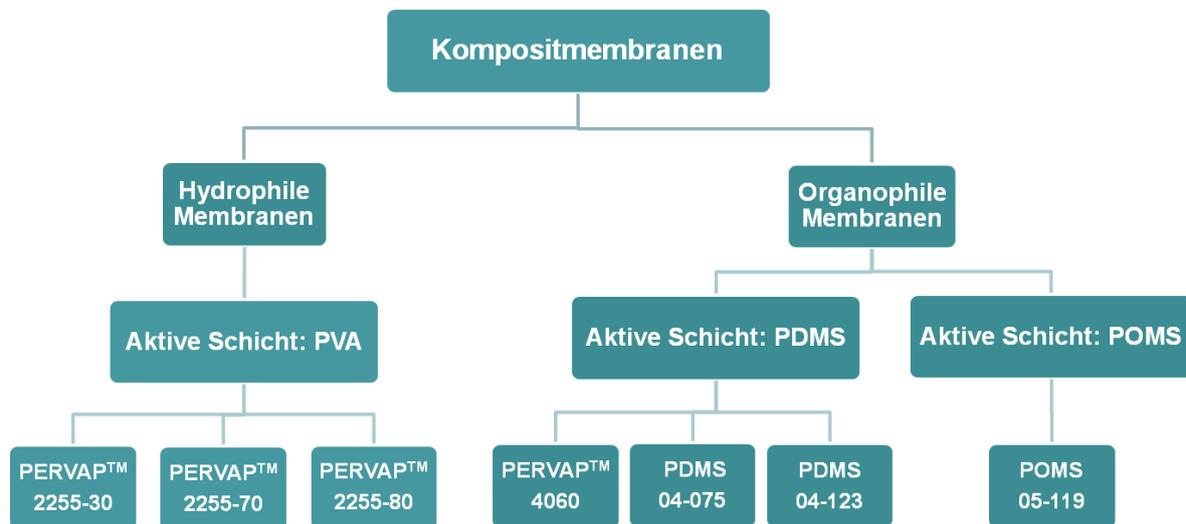


Abbildung 5-19: Gesamtübersicht der hydrophilen und organophilen Membranen

Die aktive Trennschicht der drei hydrophilen Kompositmembranen, besteht aus quervernetzten Polyvinylalkoholen. Polyacrylnitril, welches auf ein Vlies aufgebracht ist, bildet die poröse Stützschiicht. Die Membranen unterschieden sich im Grad der Quervernetzung, die zweistellige Zahl am Ende der Membranbezeichnung gibt eine qualitative Information darüber.

Bei den organophilen Membranen wurden Membranen mit unterschiedlichen aktiven Schichten untersucht. Es wurden drei Membranen mit einer aktiven Schicht aus Polydimethylsiloxan, und eine Membran, deren aktive Schicht aus Polyoctylmethylsiloxan besteht, untersucht. Die Stützschiichten der Membranen bestehen aus Polyacrylnitril bzw. Polyester. Die PDMS-basierte Membran PERVAP™4060 wurde von der Firma Sulzer Chemtech AG zur Verfügung gestellt. Die Membran PDMS 04-075, die Membran PDMS 04-123 und die Membran POMS 05-119 entstammen dem Helmholtz-Zentrum Geesthacht (Zentrum für Material- und Küstenforschung GmbH).

5.3.5 Membranmodul

In Abbildung 5-20 ist das zusammengebaute Membranmodul dargestellt, die Temperierung des Moduls durch den Sekundärkreislauf ist als Gegenstrombetrieb ausgeführt.

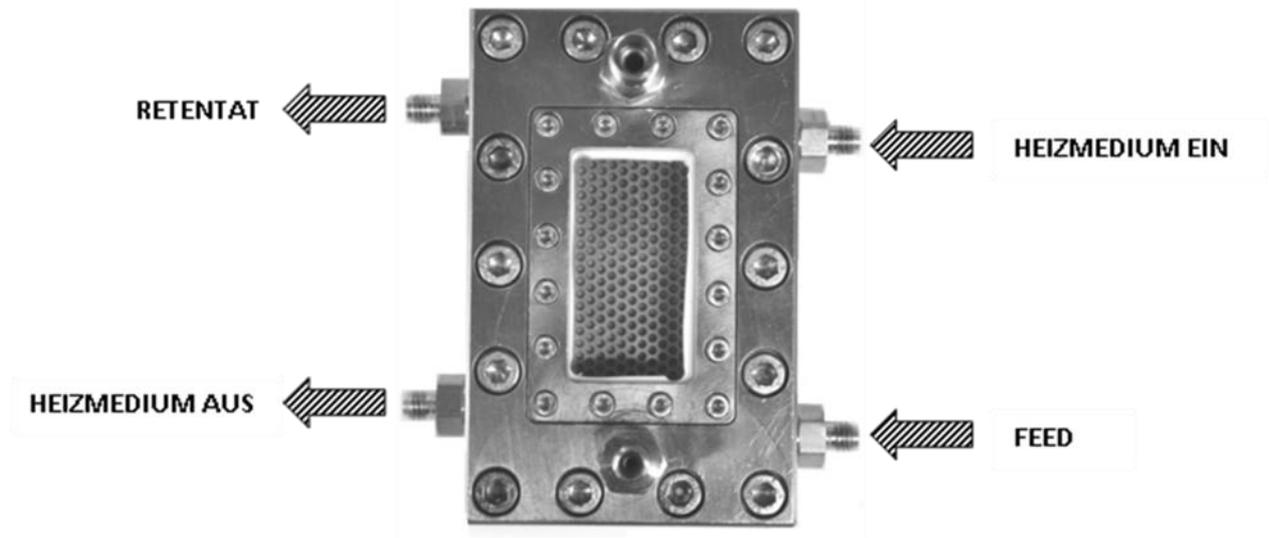


Abbildung 5-20: Zusammengebautes Membranmodul

Der chronologisch ausgeführte Zusammenbau des Membranmoduls ist in Abbildung 5-21 dargestellt.

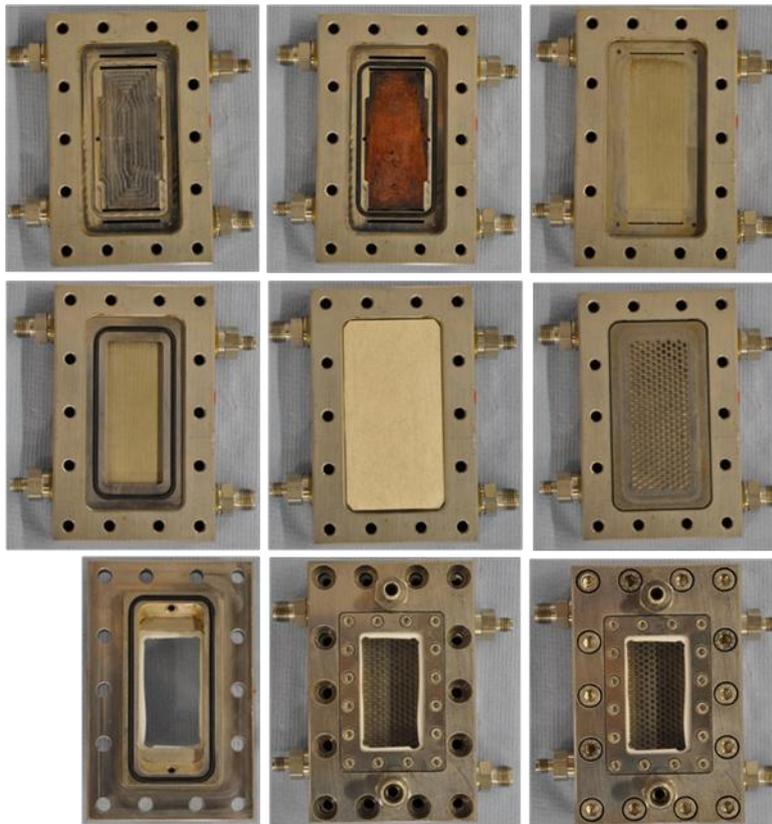


Abbildung 5-21: Zusammenbau des Membranmoduls in chronologischer Reihenfolge

Das Membranmodul besteht aus einer Grund- und einer Frontplatte, die mittels 14 M6-Inbusschrauben kraftschlüssig verbunden sind. Die Grundplatte beinhaltet den Zu- und Ablauf des Produktstromes. Die vertikal ausgerichtete Membraneinheit wird von unten nach oben durchströmt, um eine vollständige Benetzung der Membran mit Flüssigkeit zu gewährleisten. Der Heizkreislauf, welcher ebenfalls in der Grundplatte integriert ist, wird im Gegenstrom zum Produktfluss geführt. Die Wärmeübertragung erfolgt über eine einseitig profilierte Kupferplatte. Das Heizmedium wird durch eine O-Ring-Verbindung gegenüber der Feedkammer abgedichtet. Eine mit parallel angeordneten Kanälen (0,3 x 0,1 mm) ausgeführte Edelstahlplatte bildet die Rückwand der Feedkammer. Über zwei horizontal in der Platte angeordnete Schlitze erfolgt der Ein- bzw. Ablauf des Feedstroms. An der Rückwand anliegend befindet sich ein rahmenförmiger Distanzhalter, welcher die Geometrie des Feedraums bestimmt. Der Distanzhalter ist mit einer Nut versehen, auf die darin eingelegte O-Ringdichtung wird die Flachmembran gelegt. Die Flachmembran trennt den Feed- vom Permeatraum. Die aktive Schicht der Kompositmembran befindet sich feedseitig, die poröse Stützschicht ist zur Permeatseite hin ausgerichtet. Zwischen Frontplatte und Membran befindet sich eine Lochplatte, welche die Membran gegen mechanische Verformung stabilisiert. Die Frontplatte weist ein Sichtfenster auf. Der untere der beiden frontseitig angebrachten Anschlüsse dient der Druckmessung auf der Permeatseite. Über den zweiten Anschluss erfolgt die Abführung des dampfförmigen Permeates aus der Membraneinheit.

5.3.6 Anfahren der Pervaporationsanlage

Beim Anfahren der Anlage wurden zuerst die Heizkreisläufe (Feed-, Modulheizung) auf Temperatur gebracht. Der Kryostat wurde auf eine Temperatur von -45 °C gebracht, dies gewährleistet im Betrieb ein vollständiges Kondensieren des Permeatflusses. Anschließend erfolgte die Ansteuerung der Pumpen für die Sekundärkreisläufe. Der Feedvorwärmer und das Membranmodul wurden auf Temperatur gebracht. Im Vorlagebehälter wurde durch Rühren eine Konzentrationsgleichverteilung gewährleistet. Als nächstes erfolgte die Zuschaltung des Feedstroms. Der Druck auf der Feedseite wurde über ein Nadelventil geregelt, es wurde darauf geachtet, dass sich keine Dampfblasen bilden, um das Vorliegen reiner Pervaporation zu gewährleisten. Nachdem der Feed die entsprechende Temperatur erreicht hatte, erfolgte die Absenkung des Permeatdrucks. Er wurde über ein Nadelventil geregelt. Das anfallende Permeat der instationären Anfahrphase wurde in einer der beiden Kühlfallen vollständig kondensiert und gesammelt. Bei Erreichen stationärer Bedingungen wurde über ein Dreiwegeventil der Permeatstrom in die zweite Kühlfalle geleitet und nach Abschluss des Versuches deren Inhalt gravimetrisch bestimmt. Der Versuch wurde beendet, in dem das Dreiwegeventil umgeschaltet und somit der Permeatstrom über die zweite Kühlfalle geführt wurde. Beim Entfernen der Versuchskühlfalle aus dem Kryostaten wurde vorsichtig belüftet, um Permeatverluste zu vermeiden.

5.3.7 Durchführung der Pervaporationsversuche

Die Versuchsdurchführung ist für die hydrophilen und organophilen Membranen gleich. Jede Kompositmembran (Größe 4,4 x 8,7 cm) wurde vor der Verwendung im Membranmodul für mindestens 8 h in einem MeOAc/MeOH-Gemisch mit einem Mischungsverhältnis von 50/50 Gew.% vorgequollen. Die einheitliche Vorbehandlung der Membranen gewährleistet ein vergleichbares Quellungsverhalten während der Versuchsreihen. Unregelmäßigkeiten im Quellungsverhalten hätten direkten Einfluss auf die Selektivität und den Permeatfluss gehabt. Es wurde darauf geachtet, dass die Membranen durchgehend von Flüssigkeit benetzt sind. Die Membran ist im Membranmodul durch eine O-Ringverbindung kraftschlüssig fixiert. Durch vollständiges oder partielles Austrocknen der Membran kontrahiert diese. Die resultierende Zugbelastung würde möglicherweise zu Fließvorgängen in der aktiven Polymerschicht führen. Dies hätte signifikanten, nicht reproduzierbaren Einfluss auf die Trennergebnisse.

Die Versuchsdurchführung war für alle Membranen einheitlich. Prinzipiell erfolgte die Charakterisierung der Membranen ausgehend von einer definierten Feedzusammensetzung. Der Permeatstrom wurde in den Kühlfallen vollständig kondensiert, gesammelt und gravimetrisch bestimmt. Die Zusammensetzung von Feed, Permeat und Retentat wurde mittels Gaschromatographie analysiert. Die Startmischung für die Untersuchungen wies eine idente Zusammensetzung wie die Mischung zum Vorquellen der Membran auf. Zur Charakterisierung der Membran wurde der gesamte Konzentrationsbereich untersucht. Wurde die Feedzusammensetzung verändert, erfolgte eine Vorkonditionierung, bevor der eigentliche Versuch gestartet wurde. Die Dauer der Vorkonditionierung lag bei den hydrophilen Membranen bei 1,5 h, für die organophilen Membranen betrug sie 20 min. Die Zeitdifferenz begründet sich in den signifikanten Unterschieden im Permeatfluss, welche die Zeit für die Einstellung eines stationären Quellungszustandes beeinflussen. Der Startpunkt stellte zugleich den Referenzpunkt einer solchen Meßreihe dar. Bevor ein Membranwechsel erfolgte, wurde der Versuch mit der Startzusammensetzung wiederholt. Somit konnte überprüft werden, dass die Trennleistung der Membran während der Versuchsreihen konstant geblieben war. Die mittlere effektive Versuchsdauer eines Meßpunktes betrug ca. 30 min. Sämtliche Temperaturen, Drücke und Durchflüsse wurden über das Prozessleitsystem dokumentiert.

5.4 Adsorptionsversuche

5.4.1 Katalysatorvorbehandlung: Korngrößenverteilung bzw. Sieben

Die Katalysatorvorbehandlung war bei allen Versuchen ident. In einem horizontal angeordneten, doppelwandigen Schütteltrichter, welcher mit einem Thermostaten verbunden war, wurde der Katalysator bei einer Temperatur von 45 °C mit MeOH und entionisiertem H₂O gewaschen. Das Vorliegen von Kationen in der Flüssigkeitsmischung würde zu einem Kationenaustausch mit dem Harz führen, dies würde die Katalysatoreigenschaften verändern. Anschließend wurde der Katalysator für eine Zeitdauer von 24 h bei 90 °C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Bei der Bestimmung der Korngrößenverteilung und beim Sieben wurde der Katalysator nach erfolgter Trocknung der Atmosphäre ausgesetzt, bis sich eine Gleichgewichtsfeuchte von ca. 25 Gew.% eingestellt hatte. Dies definierte den Bezugszustand.

5.4.2 Experimenteller Aufbau der Adsorptions- und Kinetikversuche

Die Untersuchungen des Adsorptionsverhalten und der Reaktionskinetik wurden in einem Vierhalskolben (500 ml) durchgeführt. Mit einer Heizplatte und einem Pt-100-Temperaturregler wurde die Temperatur des Flüssigkeitsgemisches konstant gehalten. Verdunstungsverluste leicht flüchtiger Komponenten wurden durch einen Schlangenkühler minimiert. Um eine vollständige Durchmischung zu gewährleisten, wurde ein KPG-Blattrührer verwendet. Der Versuchsaufbau im Labormaßstab und die Geometrie des PTFE-Rührblattes sind Abbildung 5-22 zu entnehmen. Der Blattrührer ist dem Magnetrührer vorzuziehen, da letzterer zu mechanischem Abrieb (Mahlen) am Katalysatorkorn führen kann, der in einer Veränderung der Korngrößenverteilung resultiert.

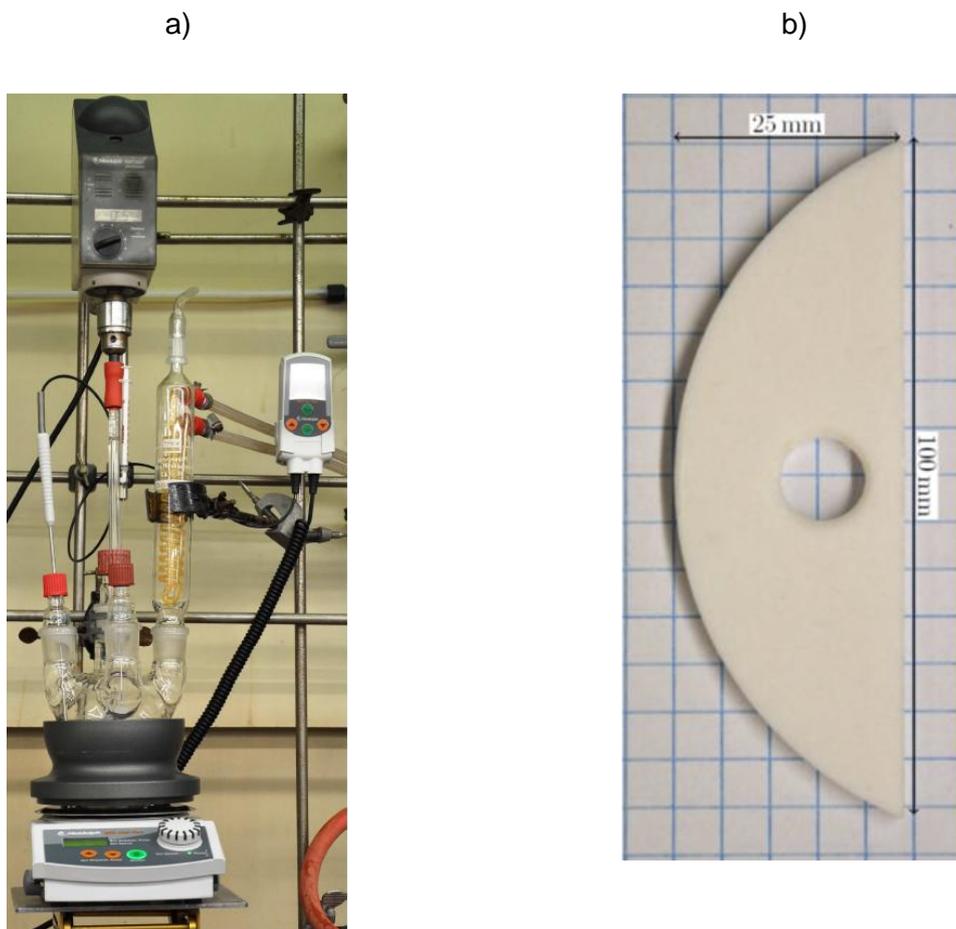


Abbildung 5-22: (a) Versuchsaufbau Adsorptionsversuche (b) Teflon-Blattrührer

5.4.3 Durchführung der Adsorptionsversuche

Zu Beginn des Versuches wurden 150 g einer binären, nicht reaktiven Mischung im Vierhalskolben vorgelegt. Die anschließend zugegebene Katalysatormenge betrug bei allen Versuchen ca. 55 g. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 40 °C und einer

Rührerdrehzahl von 50 rpm durchgeführt. Der Anteil der polaren Komponente betrug zu Beginn des Versuches 10 Mol%. Es stellte sich ein Adsorptionsgleichgewicht ein, welches durch Kenntnis der Einsatzzusammensetzung quantifiziert werden konnte. Um sicherzustellen, dass sich der Gleichgewichtszustand eingestellt hatte, erfolgte die Probennahme aus der Flüssigphase nachdem die Betriebsbedingungen über einen Zeitraum von 30 min konstante Werte aufwiesen. Der Anteil der stärker adsorbierenden Komponente wurde in Schritten von 10 Mol% verändert und jeweils das Adsorptionsgleichgewicht vermessen. Bei Überschreitung eines Volumens von 400 ml wurde der Versuch beendet. Dies gründet sich in der erschwerten Durchmischung und des vergrößerten Einflusses von Messfehlern infolge eines reduzierten Verhältnisses von Katalysatormenge zu Flüssigphase. Um die restlichen Konzentrationsverhältnisse zu bestimmen, wurde in einer nächsten Versuchsreihe mit dem vorletzten Messpunkt und einem reduziertem Volumen gestartet

5.4.4 Durchführung der Versuche zur Bestimmung des Rührerdrehzahleinflusses

Um den Einfluss des Rührenergieeintrags auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu quantifizieren, wurden Versuche mit unterschiedlichen Rührerdrehzahlen (40 – 150 rpm) durchgeführt. Die erhaltenen Daten stellten die Basis für die Festlegung der Versuchsparameter für die Kinetikuntersuchungen dar. In Tabelle 5-10 sind die Versuchsparameter dargestellt. Die Katalysatormasse betrug bei allen Versuchen dieser Messreihe 40 g. Die Edukte wurden äquimolar vorgelegt. Die Versuchszeit wurde bei allen Drehzahlen mit 800 min festgelegt.

Tabelle 5-10: Versuchsparameter zur Bestimmung des Einflusses der Rührerdrehzahl

n	m _{Kat}	T	m _{HOAc,0}	m _{MeOH,0}
rpm	g	°C	g	g
40	10	40	195,6	104,4
50				
100				
150				

5.4.5 Durchführung des Siebens der Katalysatorkörner

Die Katalysatorkörner wurden entsprechend der Spezifikationen aus Kapitel 5.4.1 vorbehandelt. Die Siebung des Kationenaustauscherharzes in drei Fraktionen, erfolgte in einem Siebturm. Es wurden Siebböden mit Maschenweiten von 250, 500 und 800 µm verwendet. Die einzelnen Fraktionen sind in Abbildung 5-23 dargestellt.

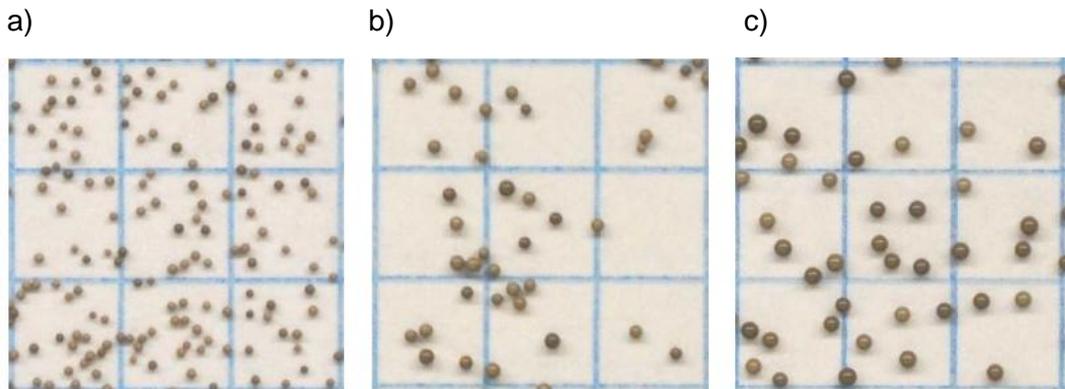


Abbildung 5-23: Die durch Sieben gewonnenen Fraktionen a) 250 - 500 µm b) 500 - 800 µm c) > 800 µm, Rasterweite: 5 mm

Die Versuchsparameter zur Untersuchung des Korngrößeneinflusses sind in Tabelle 5-11 abgebildet. Die Rührerdrehzahl wurde mit 50 rpm festgelegt, die Katalysatormasse betrug 30 g, die Edukte wurden äquimolar eingesetzt und die Durchführung der Versuche erfolgte bei einer Temperatur von 40 °C.

Tabelle 5-11: Versuchsparameter zur Bestimmung des Korngrößeneinflusses

n	m _{Kat}	d _p	T	m _{HOAc,0}	m _{MeOH,0}
rpm	g	µm	°C	g	g
50	30	250 - 500	40	195,6	104,4
		500 - 800			
		>800			

5.4.6 Versuchsdurchführung zur Bestimmung des Katalysatormasseneinflusses

Das Kationenaustauscherharz wurde entsprechend der Spezifikationen aus Kapitel 5.4.1 vorbehandelt. Zur Untersuchung des Einflusses der Katalysatormasse auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Katalysatormasse zwischen 10 g und 30 g variiert. In Tabelle 5-12 sind die gewählten Versuchsparameter dargestellt.

Tabelle 5-12: Versuchsparameter zur Bestimmung des Einflusses der Katalysatormasse

n	m _{Kat}	T	m _{HOAc,0}	m _{MeOH,0}
rpm	g	°C	g	g
50	10	40	195,6	104,4
	20			
	30			

Die Temperatur wurde mit 40 °C festgelegt, die Edukte MeOH und HOAc wurden äquimolar eingesetzt, und die Rührerdrehzahl wurde entsprechend den Untersuchungen in Kapitel 6.3 mit 50 rpm gewählt.

5.5 Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Adsorptionswärmen

Die Versuche zur Bestimmung der Adsorptionswärmen wurden in einem Dewargefäß durchgeführt, welches ein Fassungsvermögen von 500 ml aufwies. In Abbildung 5-24 ist der Versuchsaufbau im Labormaßstab und das Prinzipschema dargestellt. Das nach oben offene Dewargefäß wurde mit einem Styropordeckel verschlossen. Um eine Temperaturgleichverteilung innerhalb des adiabatisch abgedichteten Gefäßes zu gewährleisten, wurde ein Blattrührer entsprechend Abbildung 5-24 eingesetzt. Die Rührerwelle und das zur Temperaturmessung verwendete Widerstandsthermometer Pt-100 wurden durch Öffnungen im Styropordeckel in das Dewargefäß eingebracht. Die Versuche wurden mit einer Katalysatormasse von 80 g durchgeführt. Die Masse der eingesetzten Flüssigkeit betrug 400 g. Die Rührerdrehzahl wurde mit 250 rpm festgelegt. Das Versuchsende wurde durch das Erreichen einer konstanten Endtemperatur festgelegt und lag durchschnittlich bei 90 min. Untersucht wurden alle in der Reaktionslösung vorkommenden Reinstoffe.

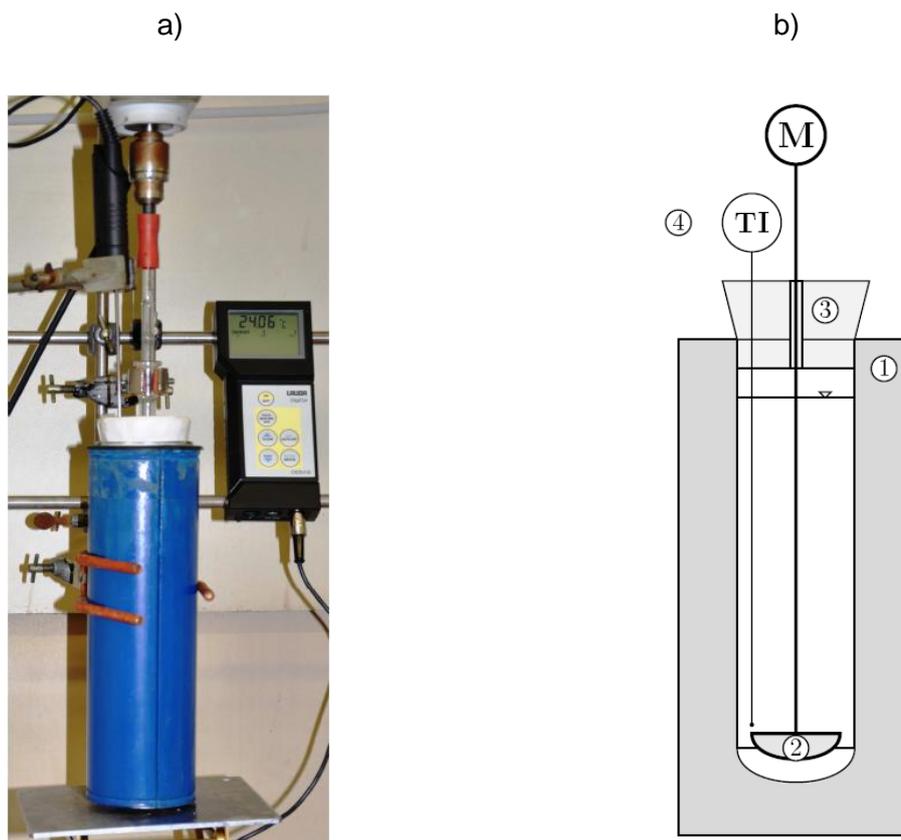


Abbildung 5-24: Untersuchung der Adsorptionswärmen a) Versuchsaufbau b) Prinzipschema

5.6 Experimenteller Aufbau Membranreaktor

Für die Durchführung der Membranreaktorversuche wurde die in Kapitel 5.3.3 beschriebene Pervaporationsanlage adaptiert. Der Vorlagebehälter wurde durch einen Reaktor ersetzt. Die Ausführung des Reaktors erfolgte in Anlehnung an den in Kapitel 5.4.3 dargestellten diskontinuierlichen Reaktor (Vierhalskolben (500 ml)). Um die Prozessstabilität trotz gesteigener Anlagenkomplexität zu gewährleisten, wurde der KPG-Rührer durch einen Magnetrührer ersetzt. Der Retentatstrom wurde in den Reaktor zurückgeführt. In Abbildung 5-25 ist das Fließbild der Membranreaktorversuchsanlage dargestellt.

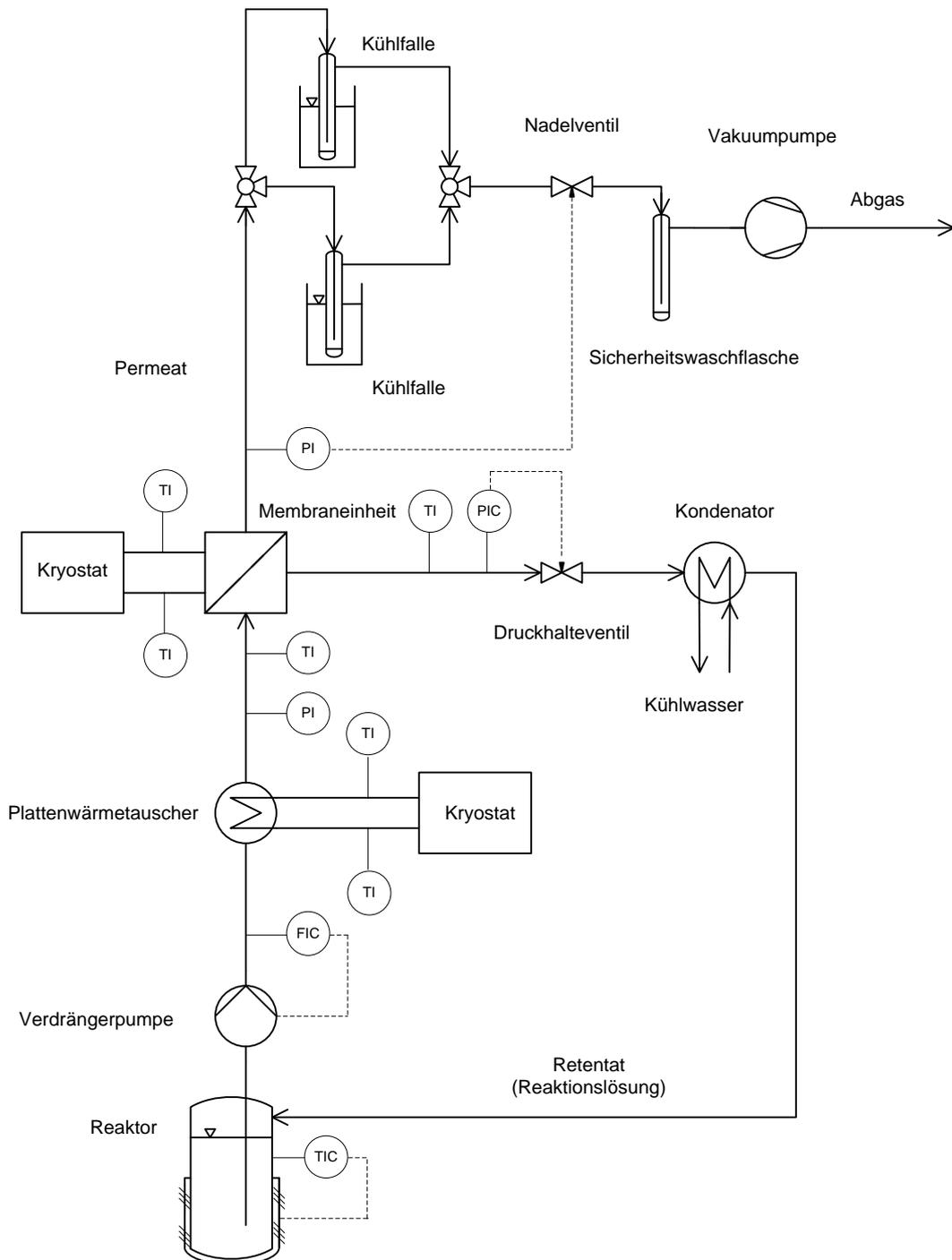


Abbildung 5-25: Fließbild Membranreaktoranlage

Abbildung 5-26 gibt den Versuchsaufbau im Labormaßstab wieder.

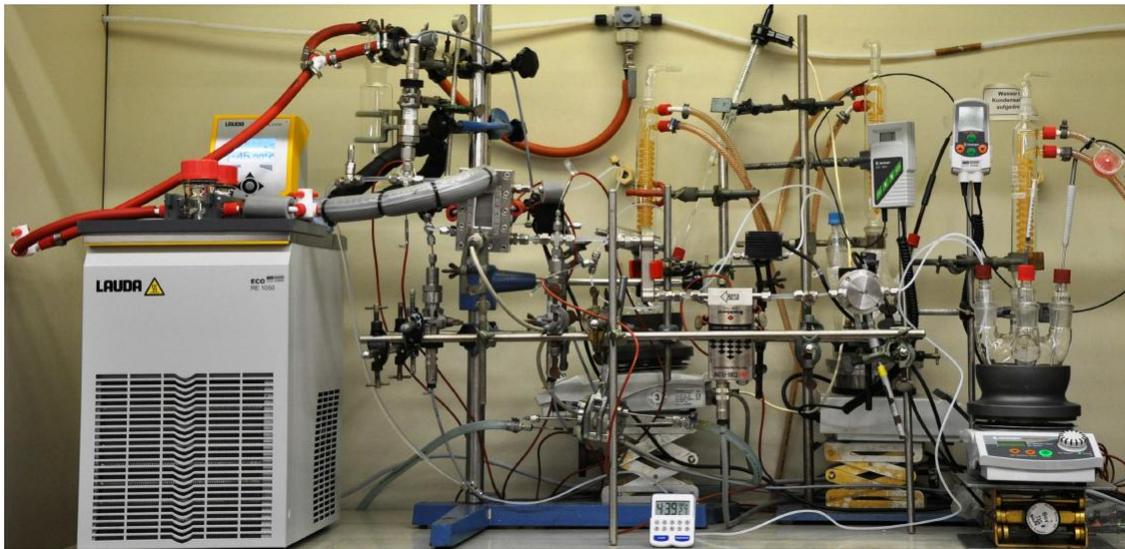


Abbildung 5-26: Versuchsanlage Membranreaktor im Labormaßstab

5.6.1 Durchführung der Membranreaktorversuche

5.6.1.1 Reaktion

Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von 40 °C durchgeführt, die eingesetzte Katalysatormasse wurde mit 30 g festgelegt. Zur Gewährleistung einer vollständigen Durchmischung der Reaktionslösung wurde eine Rührerdrehzahl von 250 rpm festgelegt. Die Reaktion wurde unter säurelimitierten Bedingungen durchgeführt, das molare Eduktverhältnis (MeOH:HOAc) betrug 2:1. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 5-13 zusammengefasst.

Tabelle 5-13: Versuchsbedingungen Membranreaktor

n	m_{Kat}	T	$m_{\text{HOAc},0}$	$m_{\text{MeOH},0}$
rpm	g	°C	g	g
250	30	40	145,4	155,3

5.6.1.2 Pervaporation

Die Pervaporationseinheit wurde bei einer Temperatur von 50 °C betrieben. Zur Abtrennung der polaren Komponenten aus der Reaktionslösung wurde die hydrophile Membran PERVAP™2255-70 verwendet. Die Membranaustauschfläche betrug 27,5 cm², der Druck auf der Feedseite wurde konstant bei 1,5 bar gehalten. Der absolute Permeatdruck betrug 20 mbar. Um eine vollständige Kondensation zu gewährleisten, wurde die Kühlfalltemperatur mit -45 °C festgelegt. Die Probenahme für die gaschromatographische Analyse der Reaktionslösung erfolgte direkt aus dem Reaktionsgefäß. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 5-14 abgebildet.

Tabelle 5-14: Versuchsparameter Pervaporation (Membranreaktor)

Membran	A_{Membran}	T_{Feed}	T_{KF}	P_{Feed}	P_{Permeat}
PERVAP™ 2255-70	cm ²	°C	°C	bar	mbar
	27,5	50	-45	1,5	20

Entsprechend Abbildung 5-25 sind zwei Kühlfallen parallel angeordnet, dies ermöglicht die zeitliche Auflösung des Permeatflusses bezüglich Durchflussrate und Permeatzusammensetzung.

6 Ergebnisse

6.1 Bestimmung der Adsorptionskonstanten

Die Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens der Reaktionsteilnehmer sind elementar für die Beschreibung der heterogen katalysierten Methylacetatsynthese. Als Katalysator wurde ein stark saures Kationenaustauscherharz (Amberlyst® 15) verwendet. Der Grundkörper besteht aus unpolarem Polystyrol, Sulfonsäuren bilden die funktionellen Säuregruppen (siehe 5.1.3). Die Adsorptionsvorgänge wurden isoliert von der Reaktion analysiert. Würde eine Überlagerung von Adsorption und Reaktion vorliegen, wäre die physikalische Bedeutung der einzelnen Größen nicht mehr gegeben, Extrapolationen der Werte bei veränderten Betriebsbedingungen wären nicht repräsentativ [43]. In Tabelle 6-1 sind die nichtreaktiven, binären Gemische aufgelistet.

Tabelle 6-1: Nichtreaktive binäre Mischungen in der Methylacetatsynthese

Binäre Mischungen
H ₂ O/HOAc
H ₂ O/MeOH
HOAc/MeOAc
MeOH/MeOAc

Die reaktiven, binären Mischungen HOAc/MeOH und MeOAc/H₂O wurden nicht untersucht. Das nichtreaktive, binäre Gemisch HOAc/MeOAc wurde bei den Versuchen ebenfalls nicht berücksichtigt, da die HOAc in Abwesenheit polarer Komponenten zur Dimerisierung (Wasserstoffbrückenbindungen) neigt (Abbildung 5-3). Das Dimer weist eine geringere Polarität und folglich verändertes Adsorptionsverhalten auf. Da in der Reaktionsmischung der Veresterungsreaktion zu jedem Zeitpunkt polare Moleküle vorhanden sind (MeOH bzw. H₂O), liegt HOAc als Monomer vor.

6.1.1 Adsorption des binären Gemisches H₂O/MeOH

H₂O und MeOH sind die beiden polarsten Komponenten in der Methylacetatsynthese. Allgemein steigt mit zunehmender Polarität die Adsorptionsaffinität der jeweiligen Komponente für das Kationenaustauscherharz. H₂O weist eine höhere Polarität als MeOH auf und sollte folglich bevorzugt adsorbieren. Die Bestimmung der Adsorptionskonstanten erfolgte durch Auswerten von Gleichung (4-62) (Kapitel 4.5).

$$\frac{n_{\text{ges}} \cdot \Delta x}{m} = n_s \left(\frac{a_1 K_1}{1 + \sum a_i K_i} x_2 - \frac{a_2 K_2}{1 + \sum a_i K_i} x_1 \right) \quad (4-62)$$

In Abbildung 6-1 sind die Ergebnisse aus den Untersuchungen des binären Gemisches H₂O/MeOH dargestellt. Der auf der Ordinate aufgetragene Wert entspricht dem Term auf der linken Seite von Gleichung (4-62), die Abszisse gibt den Molenbruch von H₂O in der Flüssigphase wieder. Wie erwartet, besitzt H₂O aufgrund seiner ausgeprägten Polarität die

größte Adsorptionsaffinität aller Komponenten. Die adsorbierte Methanolmenge am Katalysator ist signifikant geringer. Die durchgezogene rote Kurve entspricht dem Modell basierend auf Multikomponenten-Langmuir-Isothermen (rechter Term von Gleichung (4-62)).

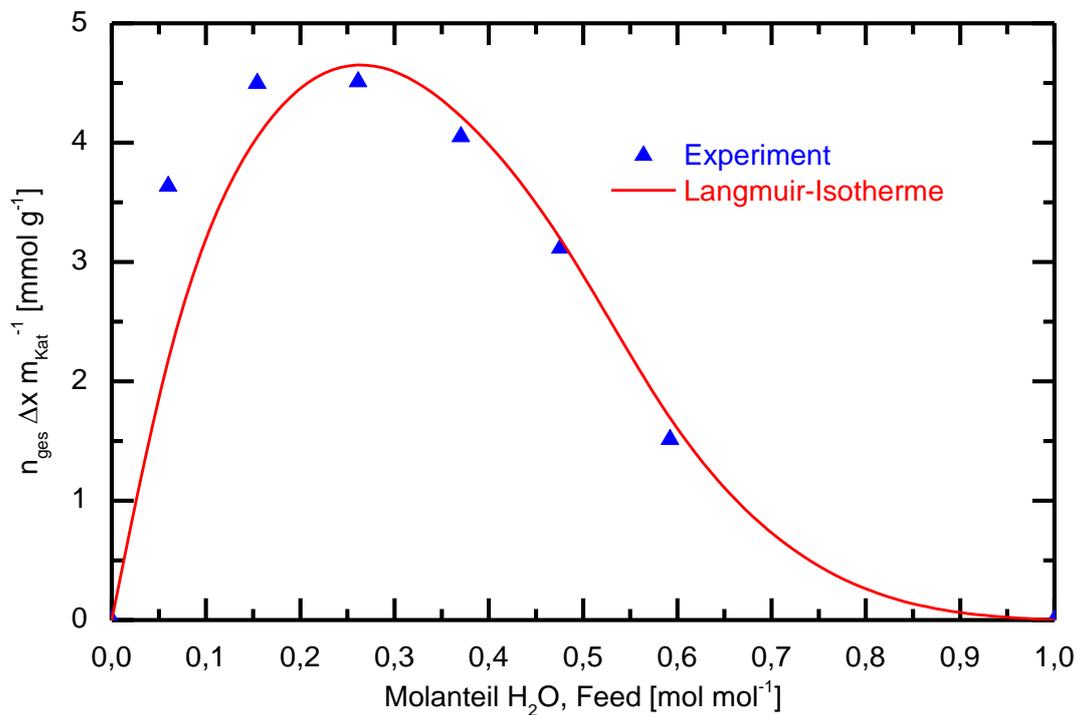


Abbildung 6-1: Adsorptionsverhalten des binären Gemisches H₂O/MeOH und Modellierung mit Langmuir-Multikomponenten-Isotherme; T = 40,0 °C, m_{Kat} = 55,5 g

Die Adsorptionskonstanten $K_{\text{H}_2\text{O}}$ und K_{MeOH} wurden so angepasst, dass die Summe der Fehlerquadrate zu den experimentell ermittelten Werten minimal wurde. Die Maximalbeladung ist laut der Modellvorstellung für alle binären Mischungen konstant (Kapitel 4.5). Um diese Bedingung zu erfüllen, wurden die Adsorptionskonstanten aller binären Gemische simultan bestimmt. Die modellierten Werte zeigen gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten.

6.1.2 Adsorption des binären Gemisches H₂O/HOAc

In Abbildung 6-1 sind die Ergebnisse aus den Untersuchungen des binären Gemisches H₂O/HOAc dargestellt. Der linke Term von Gleichung (4-62) ist auf der Ordinate aufgetragen, die Abszisse stellt den Molanteil an H₂O in der Flüssigphase dar.

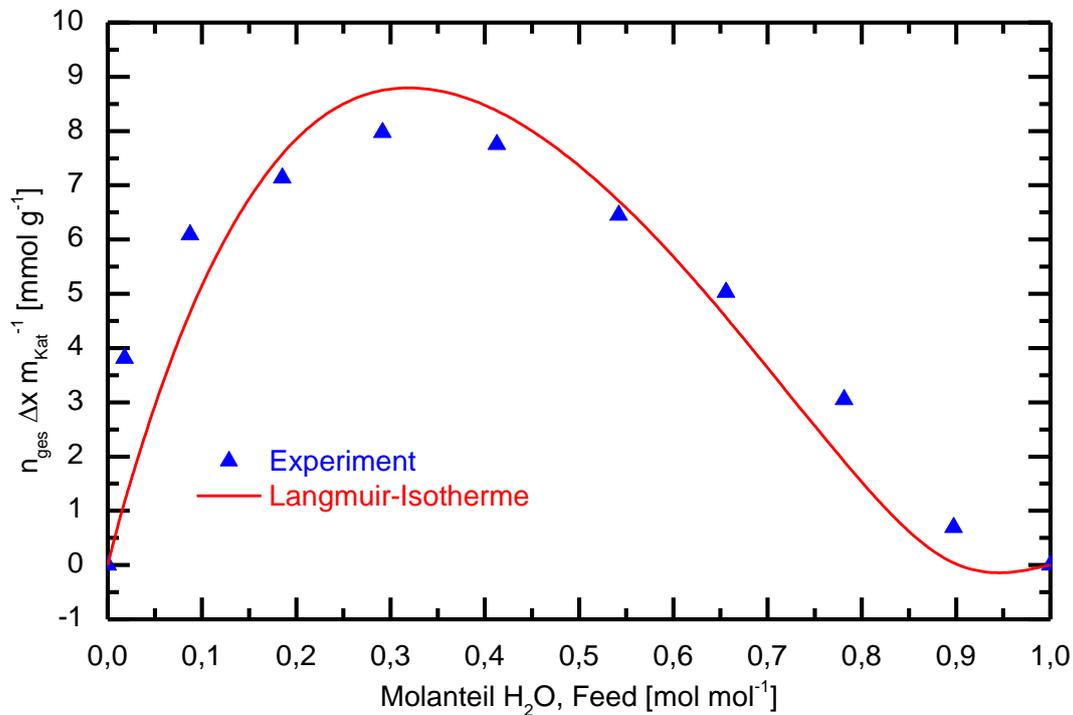


Abbildung 6-2: Adsorptionsverhalten des binären Gemisches H₂O/HOAc und Modellierung mit Langmuir-Multikomponenten-Isotherme, T = 40,1 °C, m_{Kat} = 55,5 g

Der qualitative Verlauf der Kurve ist gleich zu jenem des Gemisches H₂O/MeOH. H₂O adsorbiert bevorzugt aufgrund der größeren Polarität des Moleküls gegenüber HOAc. Bei Vergleich der Abszissenwerte von Abbildung 6-1 und Abbildung 6-2 erkennt man, dass das binäre Gemisch H₂O/HOAc signifikant höhere Ordinatenwerte aufweist. H₂O und MeOH haben ein ähnlicheres Adsorptionsverhalten wie H₂O und die unpolare HOAc. In letzterem Fall werden signifikant mehr H₂O-Moleküle am Kationenaustauscherharz adsorbiert. Die modellierten Werte zeigen gute Übereinstimmung mit dem Experiment.

6.1.3 Adsorption des binären Gemisches MeOH/MeOAc

In Abbildung 6-3 sind die Ergebnisse aus den Untersuchungen des binären Gemisches MeOH/MeOAc dargestellt. Der linke Term von Gleichung (4-62) ist auf der Ordinate aufgetragen, die Abszisse gibt den Molanteil an MeOH in der Flüssigphase wieder. MeOH weist eine höhere Adsorptionsaffinität als das unpolare MeOAc auf.

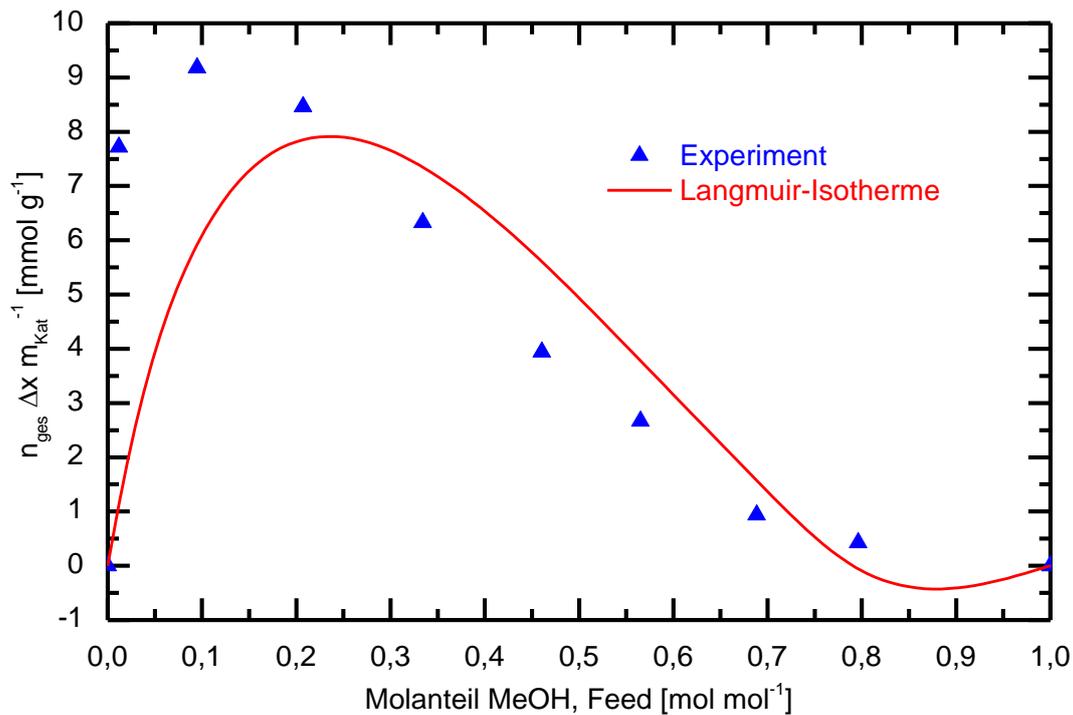


Abbildung 6-3: Adsorptionsverhalten des binären Gemisches MeOH/MeOAc und Modellierung mit Langmuir-Multikomponenten-Isotherme; T = 40,1 °C, m_{Kat} = 55,5 g

Die Modellierung des Adsorptionsverhaltens mit der Langmuir-Multikomponenten-Isotherme zeigt im Bereich geringer MeOH-Anteilen eine Abweichung zum Experiment. Für Molanteile an MeOH größer 0,2 mol mol⁻¹ werden die experimentellen Daten repräsentativ wiedergegeben.

6.1.4 Modellierte Adsorptionskonstanten der Reaktionsteilnehmer

Die aus der Modellierung erhaltenen Adsorptionskonstanten sind Tabelle 6-2 zu entnehmen.

Tabelle 6-2: Maximalbeladung und Adsorptionskonstanten der Komponenten (Amberlyst® 15)

n _s	K _{H₂O}	K _{MeOH}	K _{HOAc}	K _{MeOAc}
mmol g ⁻¹	-	-	-	-
40,1	4,76	3,60	2,19	1,96

Die Adsorptionskonstanten steigen mit zunehmender Polarität, der Wert der Adsorptionskonstante von H₂O beträgt 4,76. Die Adsorptionskonstante von MeOAc ist geringer als jene von HOAc, der elektronendrückende Effekt der zusätzlichen Methylgruppe des Esters, begründet die geringere Polarität und folglich die geringere Adsorptionsneigung von MeOAc. Eine mögliche Erklärung für die hohe Maximalbeladung von 40,1 mmol g⁻¹ könnte die vermehrte Quellung des Katalysators bei Vorliegen von Multikomponentenlösungen sein [43].

6.2 Bestimmung der Adsorptionswärmen

Die Bestimmung der Adsorptionswärmen ist für das Verständnis des Adsorptionsverhaltens der Komponenten in der Reaktionsmischung grundlegend. Die Zahlenwerte geben Aufschluss über die Art der Adsorption. In der Literatur wird zwischen physikalischer Adsorption und Chemisorption unterschieden. Beträgt die freiwerdende Adsorptionswärme weniger als $41,86 \text{ kJ mol}^{-1}$ spricht man von Physisorption, bei Werten von größer 100 kJ mol^{-1} handelt es sich um Chemisorption [55].

Zur Ermittlung der Absolutwärmern wurde die Temperaturänderung der Flüssigphase und jene des Katalysators berücksichtigt. Die Wärmekapazität des Katalysators wurde mit der für Polystyrol [56] angenähert, da es dem Grundkörpermaterial des Ionenaustauscherharzes entspricht. In Vorversuchen zeigte sich, dass der Wärmeeintrag durch den Rührer aufgrund der niedrigen Viskositäten der Komponenten vernachlässigbar ist.

Aus den in Kapitel 6.1.4 ermittelten Adsorptionskonstanten konnten die am Katalysator adsorbierten Stoffmengen bei Vorlage von Reinkomponenten ermittelt werden. Durch Kombination dieser Werte mit den Absolutwärmemengen erfolgte die Berechnung der spezifischen Adsorptionswärmen.

In Tabelle 6-3 sind die Parameter und Ergebnisse der durchgeführten Adsorptionsversuche zusammengefasst.

Tabelle 6-3: Adsorptionswärmen der Reinkomponenten am Ionenaustauscherharz Amberlyst® 15

		H ₂ O	MeOH	MeOAc	HOAc
adsorbierte Menge n_i^s	mmol g^{-1}	33,1	31,4	26,6	27,5
Wärmekapazität c_{p_i}	$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	4,19	1,89	2,5	2,05
Adsorptionswärme $Q_{\text{Ads.}}$	kJ	12,67	6,94	4,11	4,07
molare Adsorptionenthalpie $h_{\text{Ads.}}$	kJ mol^{-1}	-4,78	-2,77	-1,94	-1,85

Man erkennt aus Tabelle 6-3, dass die ermittelten Adsorptionswärmen für alle Komponenten im Bereich der physikalischen Adsorption liegen. Die Modellvorstellung geht hierbei von mehrlagigen Schichten aus und stellt in dieser Hinsicht einen Widerspruch zur idealisierten Langmuir-Annahme dar. Aus den Versuchen geht hervor, dass der Adsorptionsvorgang exotherm ist. Wasser hat mit $-4,78 \text{ kJ mol}^{-1}$ die größte spezifische Adsorptionenthalpie. Die spezifischen Adsorptionenthalpien zeigen qualitativ gleiches Verhalten wie die Polaritäten der jeweiligen Komponente. Mit zunehmender Polarität steigen die Adsorptionswärmen und die Adsorptionsaffinitäten (Adsorptionskonstanten).

Das Adsorptionsgleichgewicht entspricht allgemein jenem Zustand, bei dem sich Adsorption und Desorption in ihrer makroskopischen Wirkung gegenseitig aufheben. Es kann folglich gleich wie ein Reaktionsgleichgewicht einer reversiblen Reaktion behandelt werden. Unter Berücksichtigung der van't Hoff-Gleichung (siehe Gleichung (4-29)) können die Temperaturabhängigkeiten der Adsorptionskonstanten entsprechend Gleichung (6-1) beschrieben werden.

$$\ln K_2 = \frac{\Delta h_{Ad.}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \ln K_1 \quad (6-1)$$

In Tabelle 6-4 sind die modellierten Adsorptionskonstanten für einen Temperaturbereich von 30 - 60 °C dargestellt.

Tabelle 6-4: Temperaturabhängigkeit der Adsorptionskonstanten

T	H ₂ O	MeOH	MeOAc	HOAc
°C	-	-	-	-
30	5,06	3,73	2,01	2,24
40	4,76	3,60	1,96	2,19
50	4,50	3,48	1,92	2,14
60	4,26	3,38	1,88	2,10

Die Beladung wird mit zunehmender Temperatur geringer. Die Adsorptionskonstante von H₂O hat die größte Temperaturabhängigkeit aller Komponenten.

6.3 Einfluss der Rührerdrehzahl

Abbildung 6-4 gibt den Verlauf des Molanteiles von MeOAc über die Versuchszeit bei unterschiedlichen Rührerdrehzahlen wieder.

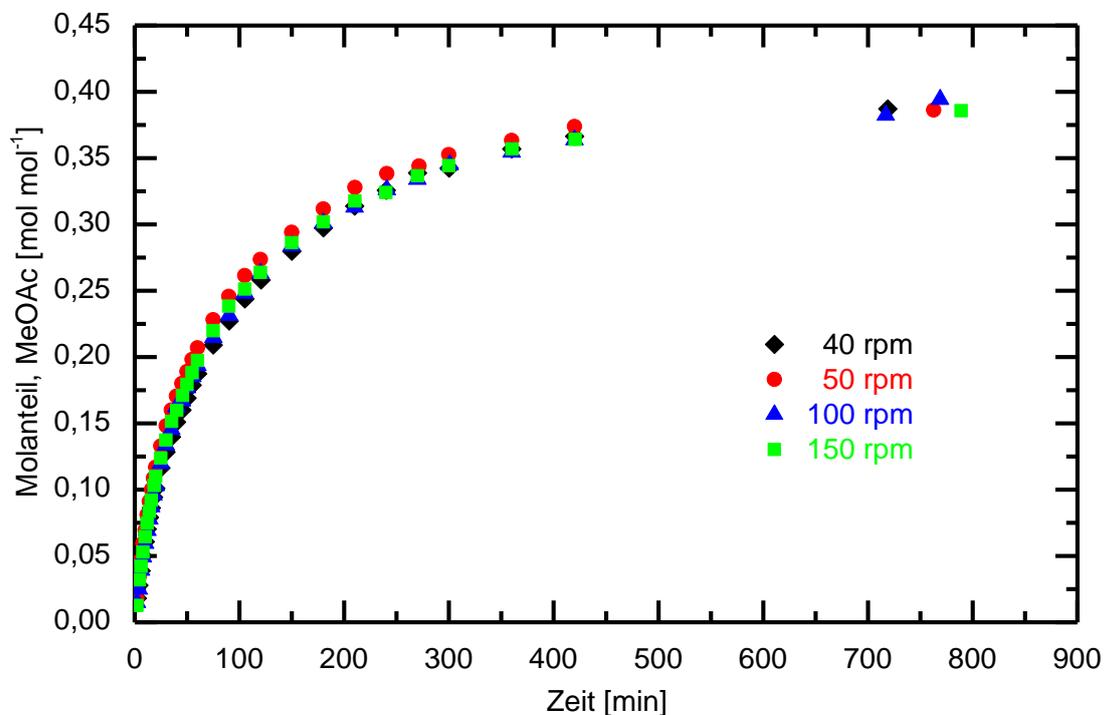


Abbildung 6-4: Zeitlicher Verlauf des MeOAc-Molanteiles bei unterschiedlichen Drehzahlen, $m_{Kat} = 10$ g, $n = 40 - 100$ rpm, $T = 40$ °C, Kat. = Amberlyst® 15, äquimolares Eduktverhältnis

Aus Abbildung 6-4 ist ersichtlich, dass die MeOAc-Verläufe für alle Drehzahlen große Übereinstimmung aufweisen. Der konvektive Stofftransport der Edukte an das Katalysatorkorn ist im untersuchten Drehzahlbereich nicht limitierend. Für die weiterführenden Versuche wurde eine Rührerdrehzahl von 50 rpm gewählt. Damit wird ein ausreichender konvektiver Antransport der Edukte an die Katalysatoroberfläche gewährleistet. Die Belastung auf die Lagerung des KPG-Rührers sinkt mit reduzierter Drehzahl, die Betriebssicherheit wird erhöht.

6.4 Untersuchung der Korngrößenverteilung

Der Korngrößenbereich des Kationenaustauscherharzes Amberlyst® 15 liegt laut Herstellerangaben zwischen 100 μm und 1500 μm . Die Probenaufgabe der Katalysatorkörner zur Analyse der Korngrößenverteilung erfolgte in Form einer Trockendispergierung. Die Analysen der Korngrößenverteilung wurden am Institut für Prozess- und Partikeltechnik der TU Graz durchgeführt. Als Analysenmethode wurde für diesen Korngrößenbereich die Laser-Beugung nach Fraunhofer gewählt. Zur optischen Auswertung wurde eine Hochgeschwindigkeitsbildanalyse angewendet. Der gewählte Sensorkopf QICPIC ermöglicht die Auswertung in einem Durchmesserbereich von 1 μm – 30 mm. Die gepulste Lichtquelle weist eine Frequenz von 400 Hz auf. Mittels einer Hochgeschwindigkeitskamera, welche bis zu 500 Bilder in der Sekunde aufnehmen kann, wurde das auszuwertende Bildmaterial erfasst [57]. In Abbildung 6-5 ist die volumsbezogene Partikelgrößenverteilung des Kationenaustauscherharzes Amberlyst® 15 dargestellt. Der Medianwert $d_{50,3}$ beträgt 698 μm .

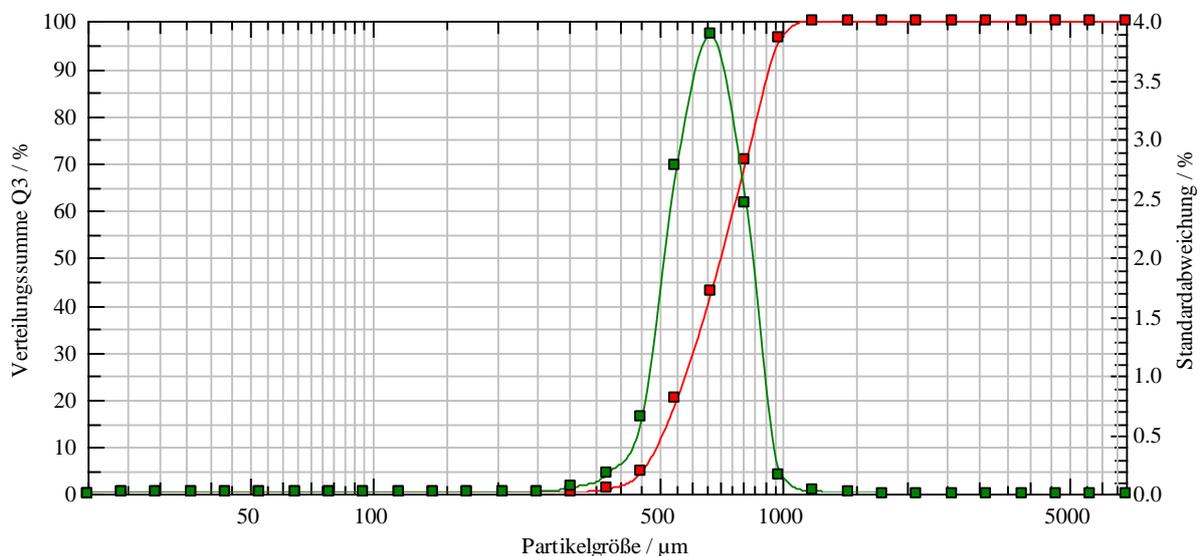


Abbildung 6-5: Volumsbezogene Korngrößenverteilung des Katalysatorkorns Amberlyst® 15

6.5 Einfluss der Korngröße des Katalysators

In Abbildung 6-6 ist der zeitliche Verlauf des Molanteiles von MeOAc über die Versuchszeit für drei unterschiedliche Korngrößenfraktionen ($d_p = 250 - 500 \mu\text{m}$, $d_p = 500 - 800 \mu\text{m}$, $d_p > 800 \mu\text{m}$) dargestellt.

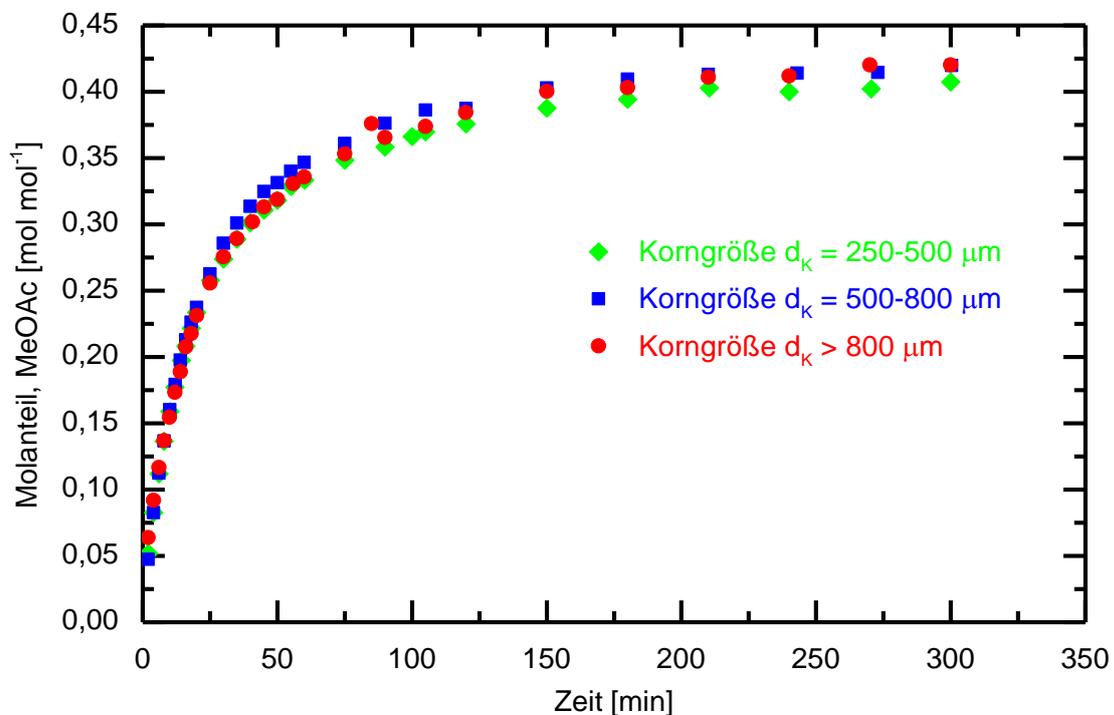


Abbildung 6-6: Zeitlicher Verlauf des MeOAc-Molanteiles bei variierender Katalysatorkorngröße, $m_{\text{Kat}} = 10 \text{ g}$, $T = 40 \text{ °C}$, äquimolares Eduktverhältnis

Alle Fraktionen zeigen bezüglich des Molanteiles von MeOAc übereinstimmende Verläufe, die Abweichungen liegen im Bereich der Messunsicherheit.

Aufgrund der großen Porosität des Ionenaustauscherharzes und der folglich großen inneren Oberfläche ($55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), ist der Einfluss der vergrößerten äußeren Oberfläche bei Fraktionen mit geringeren Korngrößen vernachlässigbar.

6.6 Einfluss der Katalysatormasse

Der zeitliche Verlauf des MeOAc-Molanteils unter Variation der eingesetzten Katalysatormenge ist in Abbildung 6-7 dargestellt.

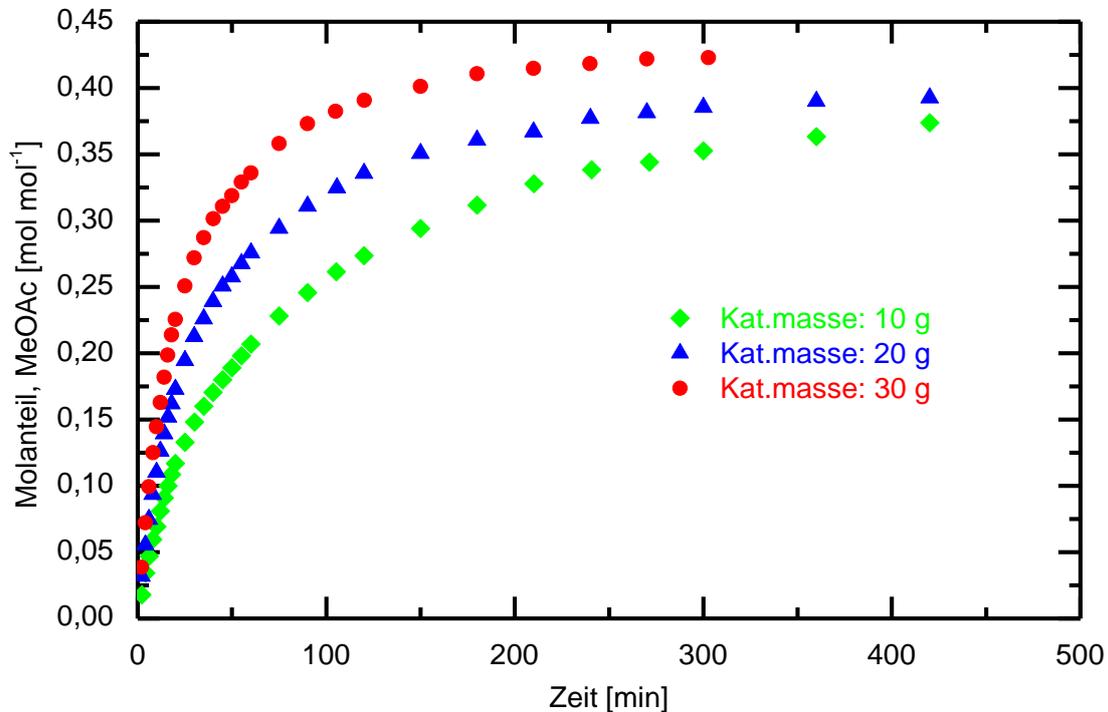


Abbildung 6-7: Zeitlicher Verlauf des MeOAc-Molanteiles bei Variation der eingesetzten Katalysatormasse, $m_{\text{Kat}} = 10 - 30 \text{ g}$, $T = 40 \text{ °C}$, äquimolares Eduktverhältnis

Man erkennt aus Abbildung 6-7, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Menge an Katalysator in der Reaktionslösung ansteigt. Allen Kurvenverläufen ist gemein, dass sie nach einem steilen Anstieg zu Beginn des Versuches abflachen. Bei Betrachtung der sich einstellenden Gleichgewichtskonzentration an MeOAc, weisen alle Kurven unterschiedliche Werte auf. Der MeOAc-Gehalt des Versuches mit einer eingesetzten Katalysatormasse von 30 g ergibt den höchsten MeOAc-Gehalt. Bei Reduktion der eingesetzten Katalysatormenge wird die sich einstellende Gleichgewichtszusammensetzung geringer. Durch Vergleich mit den korrespondierenden zeitlichen Verläufen des H_2O -Molanteils (siehe Abbildung 6-8) ergibt sich die Erklärung für diese Beobachtung.

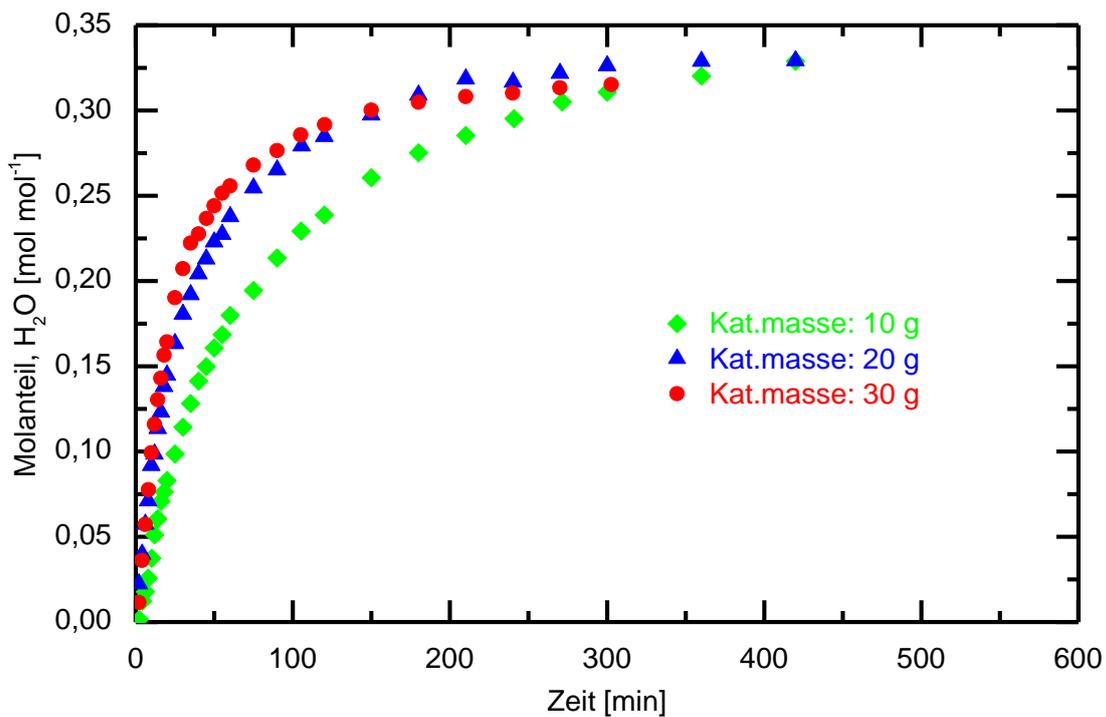


Abbildung 6-8: Zeitlicher Verlauf des H₂O-Molanteiles bei Variation der eingesetzten Katalysatormasse, $m_{\text{Kat}} = 10 - 30 \text{ g}$, $T = 40 \text{ °C}$, äquimolares Eduktverhältnis

Aus Abbildung 6-8 geht in Übereinstimmung mit dem in Abbildung 6-7 beobachteten Verhalten hervor, dass eine Steigerung der eingesetzten Katalysatormasse zu einem Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit führt. Bei einer Versuchszeit von 150 min schneiden sich die Kurvenverläufe der Versuche mit einer Einsatzmenge von 20 g bzw. 30 g. Der H₂O-Gehalt in der Flüssigphase bei der Reaktion mit 20 g Katalysatoreinsatzmenge ist trotz des geringeren Reaktionsfortschrittes, höher als jener bei einer Katalysatoreinsatzmenge von 30 g. Bei einer Versuchszeit von 300 min überschreitet auch der H₂O-Gehalt des Versuches mit einer Katalysatormasse von 10 g den Wert des Versuches mit einer Katalysatormasse von 30 g. Bei einer Versuchszeit von 400 min schneiden sich die Kurvenverläufe des H₂O-Gehaltes der Versuche mit einer Katalysatormasse von 10 g bzw. 20 g. Durch Extrapolation der Kurvenverläufe ergeben sich Gleichgewichtszusammensetzungen für den H₂O-Gehalt, welche gegengleiches Verhalten zu den in Abbildung 6-7 beobachteten MeOAc-Zusammensetzungen aufweisen. Beim Vergleich der Adsorptionskonstanten (Kapitel 6.1.4) erkennt man, dass H₂O die größte bzw. MeOAc die kleinste Adsorptionskonstante aller in der Reaktionslösung befindlichen Komponenten aufweist. Das polare H₂O-Molekül adsorbiert bevorzugt an der Katalysatoroberfläche, folglich werden primär H₂O-Moleküle aus der Reaktionslösung entzogen. Das unpolare MeOAc adsorbiert aufgrund der geringen Adsorptionskonstante in einem vernachlässigbaren Ausmaß und verbleibt in der Flüssigphase. Mit zunehmender Katalysatormasse erhöht sich die Anzahl möglicher Adsorptionsplätze. Es wird daher mengenmäßig mehr H₂O adsorbiert bzw. der Reaktionslösung entzogen. Bei Betrachtung des Reaktionsfortschrittes muss sowohl das gebildete H₂O in der Flüssigphase, als auch das am Katalysator adsorbierte H₂O berücksichtigt werden. Ein Schneiden der Kurvenverläufe, wie es in Abbildung 6-7 beobachtet wurde, deutet auf das bevorstehende Erreichen der H₂O-Sättigung des Katalysators hin. Die Besetzung der Adsorptionsplätze durch H₂O-Moleküle am Katalysator bewirkt eine

zunehmende Verlangsamung der Veresterungsreaktion, die Hydrolysereaktion wird bevorzugt. Heben sich Hin- und Rückreaktion in ihrer makroskopischen Wirkung auf, ist der Gleichgewichtszustand erreicht. Der Verlauf der Molanteile von MeOH und HOAc über die Versuchszeit sind in den Abbildung 6-9 und Abbildung 6-10 dargestellt. Es handelt sich bei diesen beiden Komponenten um die Edukte, welche mit fortlaufendem Reaktionsfortschritt zunehmend verbraucht werden. Die Adsorptionskonstante von MeOH ist signifikant niedriger als jene von H_2O . HOAc weist gegenüber MeOAc eine geringfügig erhöhte Adsorptionsneigung auf.

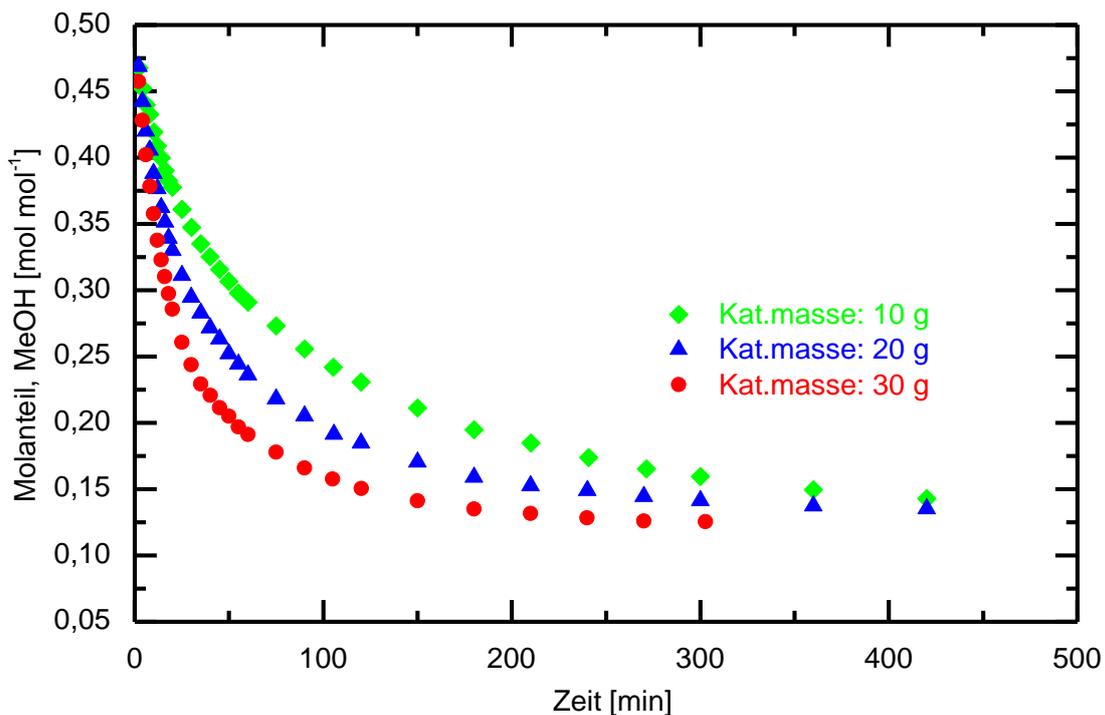


Abbildung 6-9: Zeitlicher Verlauf des MeOH-Molanteiles bei Variation der eingesetzten Katalysatormasse, $m_{\text{Kat}} = 10 - 30 \text{ g}$, $T = 40 \text{ °C}$, äquimolares Eduktverhältnis

Aus Abbildung 6-9 ist ersichtlich, dass sich bei Extrapolation der experimentellen Werte gering abweichende MeOH-Molanteile im Gleichgewichtszustand ergeben. Mit zunehmender Menge an eingesetztem Katalysator ist ein höherer Umsatz zu erwarten, da durch die größere Anzahl an Adsorptionsstellen (brutto) mehr H_2O gebildet wird, bis der Katalysator mit Wasser gesättigt ist bzw. der Gleichgewichtszustand erreicht wird. Für den zeitlichen Verlauf des HOAc-Molanteiles (siehe Abbildung 6-10) gelten die gleichen Grundsätze wie dies für MeOH der Fall ist.

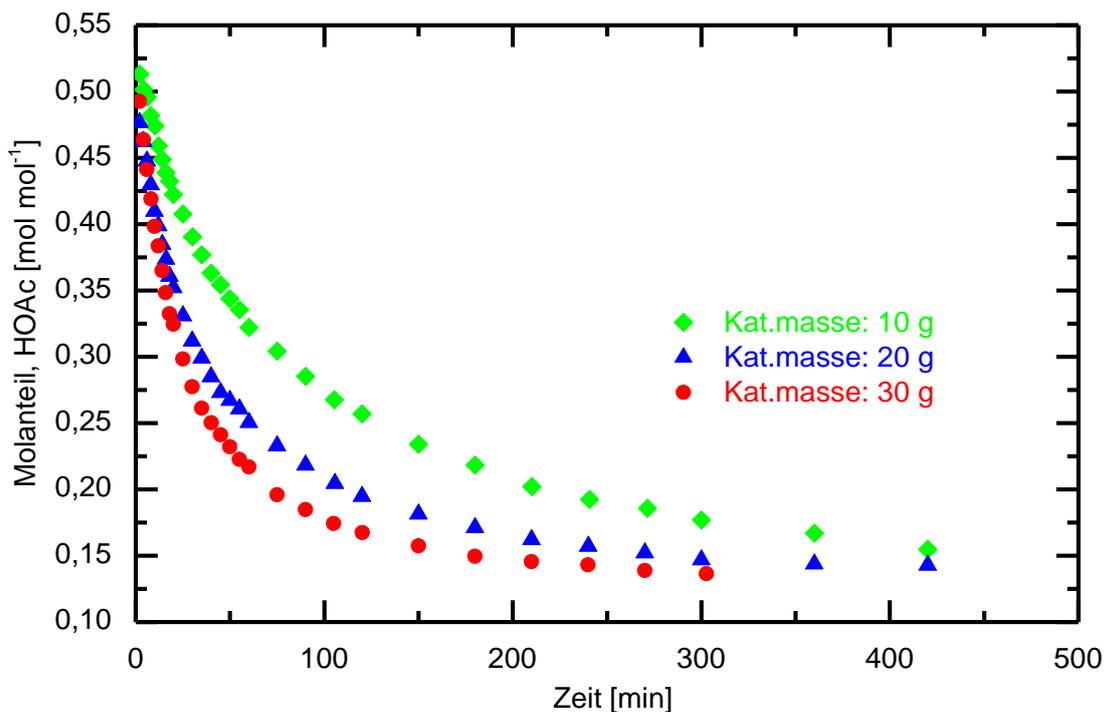


Abbildung 6-10: Zeitlicher Verlauf des HOAc-Molanteiles bei Variation der eingesetzten Katalysatormasse, $m_{\text{Kat}} = 10 - 30 \text{ g}$, $T = 40 \text{ °C}$, äquimolares Eduktverhältnis

Der Molanteil an HOAc im Gleichgewicht ist bei einer Katalysatoreinsatzmenge von 30 g geringfügig unter jenem bei einer Katalysatoreinsatzmenge von 20 g. Infolge der chemischen Umsetzung der Edukte (Veresterung), liegen diese nur in geringen Konzentrationen in der Flüssigphase vor. Mit fortlaufendem Reaktionsfortschritt nimmt der Anteil der am Katalysator adsorbierten Edukte ab. Die Adsorption am Katalysator wird durch das adsorptionsaffine und in hoher Konzentration vorliegende H_2O dominiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolysereaktion ist laut Literatur mehr als eine Größenordnung langsamer als die der Veresterungsreaktion [58]. Entsprechend dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus müssen bei einer bimolekularen Reaktion beide Reaktionsteilnehmer am Katalysator adsorbieren um miteinander reagieren zu können. In Anbetracht der geringen Adsorptionsneigung von MeOAc und der signifikant schnelleren Veresterungsreaktion, ist die adsorbierte Menge an Edukten bei vorliegendem Reaktionsgleichgewicht gering.

Für die weiterführenden Kinetikbetrachtungen wurde eine Katalysatormasse von 30 g gewählt. Die Versuchszeit sollte dadurch, entsprechend industrieller Vorgaben, gering gehalten werden.

6.7 Einfluss der Reaktionstemperatur

Die zeitlichen Verläufe des MeOAc-Molanteils bzw. des H₂O-Molanteils bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen, sind in Abbildung 6-19 und Abbildung 6-12 dargestellt.

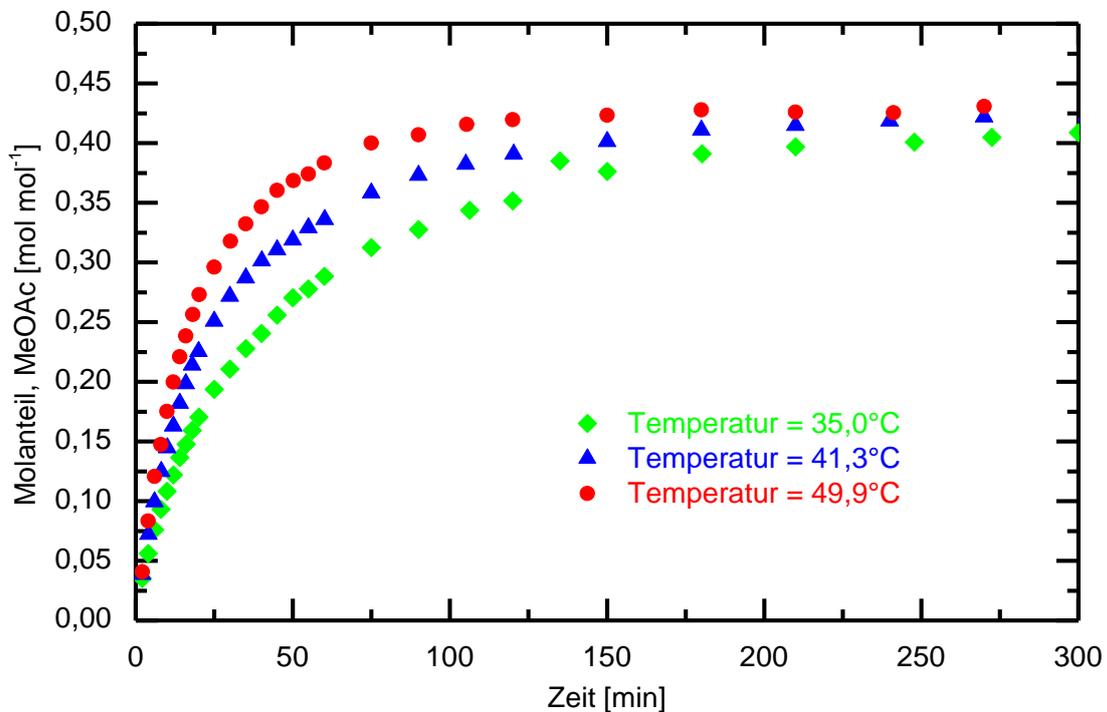


Abbildung 6-11: Zeitlicher Verlauf des MeOAc-Molanteiles bei unterschiedlichen Temperaturen, $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$, $T = 35 - 49,9 \text{ }^\circ\text{C}$, äquimolares Eduktverhältnis

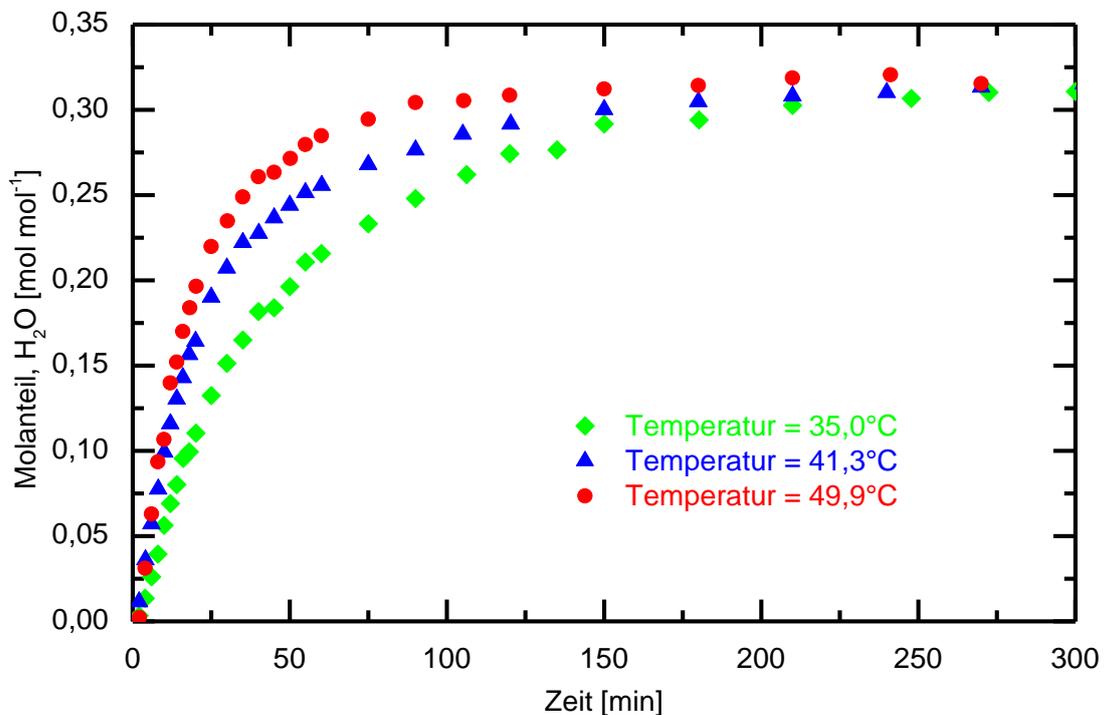


Abbildung 6-12: Zeitlicher Verlauf des H₂O-Molanteiles bei unterschiedlichen Temperaturen, $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$, $T = 35 - 49,9 \text{ }^\circ\text{C}$, äquimolares Eduktverhältnis

Man erkennt aus Abbildung 6-11 und Abbildung 6-12, dass die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend der Arrhenius-Beziehung (siehe Gleichung (4-66)) mit zunehmender Temperatur steigt. Die sich durch Extrapolation der Versuchsergebnisse ergebenden Gleichgewichtszusammensetzungen zeigen keine signifikanten Abhängigkeiten von der Reaktionstemperatur. Im Gegensatz zu den Versuchen mit variierender Katalysatormasse, ist für den Verlauf des H₂O-Molanteiles (siehe Abbildung 6-12) kein Schneiden, sondern ein Angleichen der Kurven zu beobachten. Die eingesetzte Katalysatormasse, welche die Anzahl der möglichen Adsorptionsstellen bestimmt, war für alle Versuche ident (30 g).

Die Unterschiede in der Temperatur haben Einfluss auf das Adsorptionsverhalten der an der Reaktion beteiligten Komponenten. Wie in Kapitel 5.4 gezeigt wurde, ist der Adsorptionsvorgang exotherm, die freiwerdenden Adsorptionswärmen liegen im Bereich zwischen 4,87 kJ mol⁻¹ für H₂O und 1,85 kJ mol⁻¹ für MeOAc. Mit zunehmender Temperatur reduzieren sich die Adsorptionskonstanten gemäß der van't Hoff-Gleichung (siehe Gleichung (4-28)). Die über die Standardbildungsenthalpien ermittelte Reaktionsenthalpie (Kapitel 4.7) der exotherm reversiblen Veresterungsreaktion, beträgt im vorliegenden Temperaturbereich zwischen 8,11 und 7,96 kJ mol⁻¹. Die Wärmetönungen der Veresterungsreaktion und des Adsorptionsschrittes weisen keine signifikant hohen Werte auf, der Einfluss auf die Gleichgewichtslage der Reaktion ist folglich vernachlässigbar und erklärt die Übereinstimmung der Gleichgewichtskonzentrationen bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Kurvenverläufe der Edukte MeOH und HOAc (siehe Abbildung 6-13 bzw. Abbildung 6-14) decken sich mit dem für die Produkte erläuterten Sachverhalt.

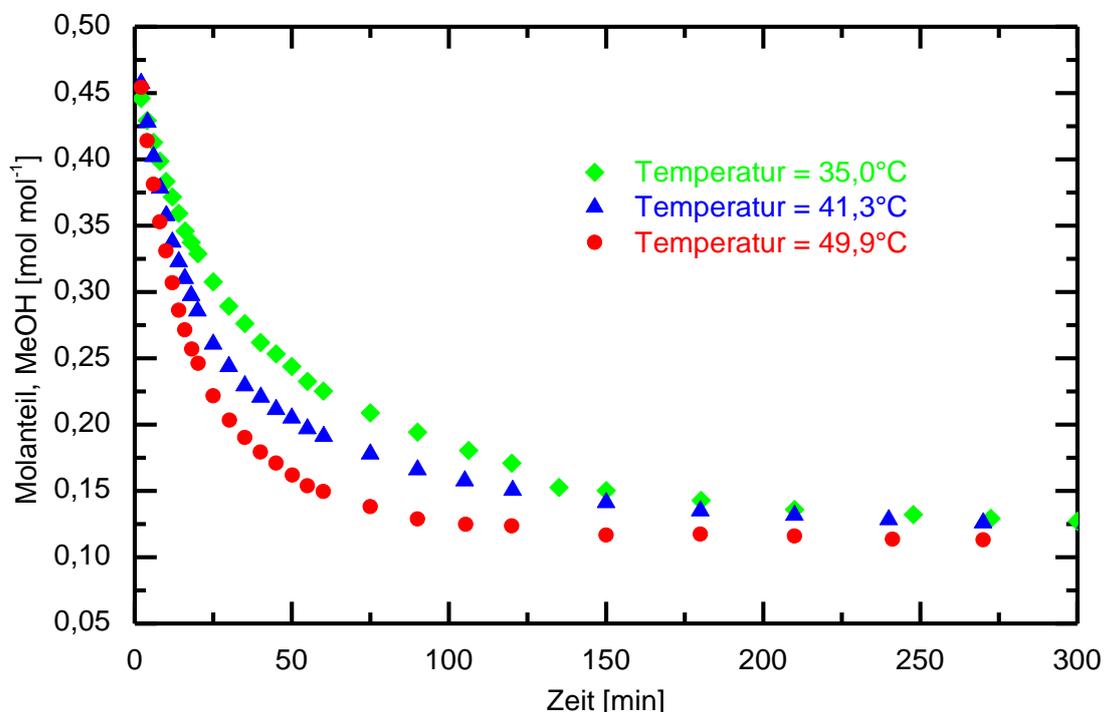


Abbildung 6-13: Zeitlicher Verlauf des MeOH-Molanteiles bei unterschiedlichen Temperaturen, $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$, $T = 35 - 49,9 \text{ }^\circ\text{C}$, äquimolares Eduktverhältnis

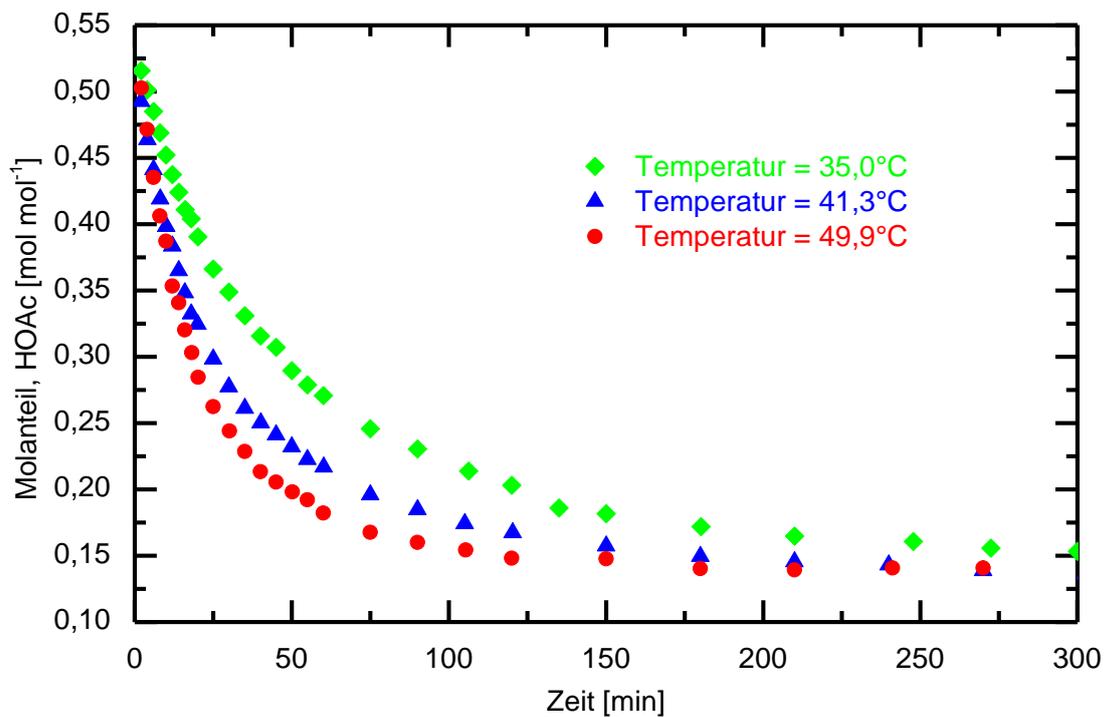


Abbildung 6-14: Zeitlicher Verlauf des HOAc-Molanteiles bei unterschiedlichen Temperaturen, $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$, $T = 35 - 49,9 \text{ }^\circ\text{C}$, äquimolares Eduktverhältnis

6.8 Einfluss des Eduktverhältnisses

Der zeitliche Verlauf des MeOAc-Molanteils unter Variation des Eduktverhältnisses ist in Abbildung 6-15 dargestellt.

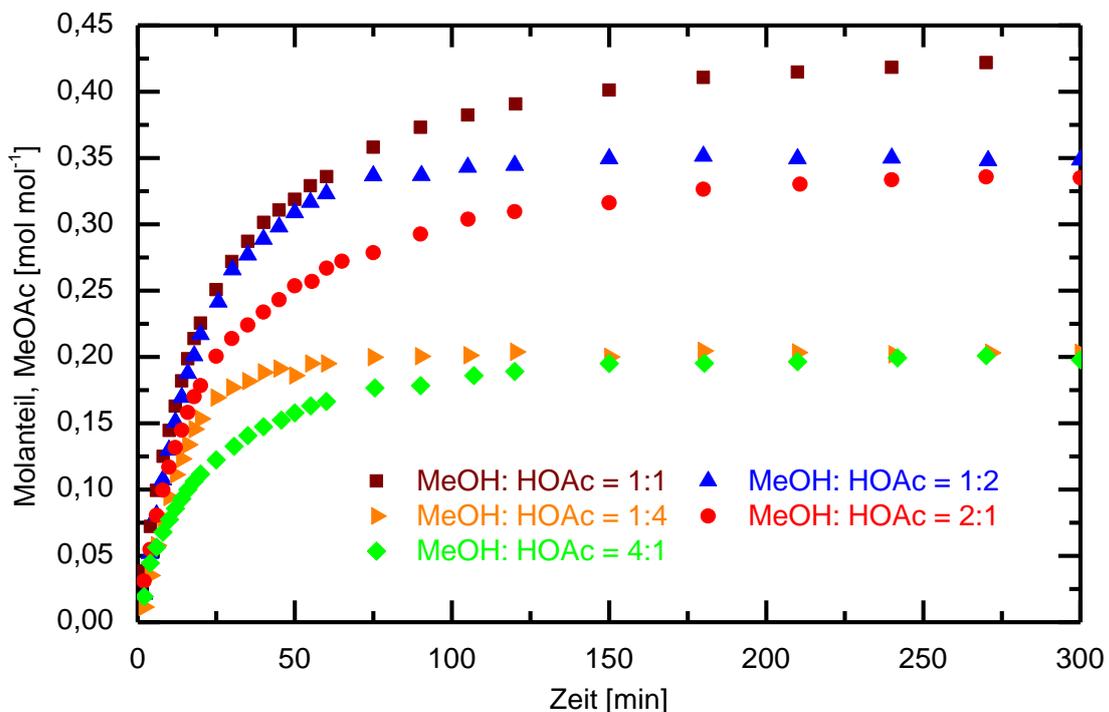


Abbildung 6-15: Zeitlicher Verlauf des MeOAc-Molanteiles in der Flüssigphase bei Variation des Eduktverhältnisses, $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$, $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

Man erkennt aus Abbildung 6-15, dass bei Vorliegen der Edukte in äquimolarem Verhältnis, die MeOAc-Konzentration in der Reaktionslösung am größten ist. MeOAc liegt aufgrund der geringen Adsorptionskonstante (Kapitel 6.1.4) nahezu vollständig in der Flüssigphase vor. Versuche bei denen HOAc im Überschuss eingesetzt wurde, zeigten im Vergleich zu den Versuchen in denen HOAc die limitierende Komponente darstellte, signifikant höhere Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Dies ergibt sich aus den Unterschieden im Adsorptionsverhalten. MeOH ist polarer als HOAc und besitzt folglich eine höhere Adsorptionsneigung am Ionenaustauscherharz, welche sich in einer größeren Adsorptionskonstanten widerspiegelt (Kapitel 6.1.4). Die Modellvorstellung nach Langmuir-Hinshelwood geht von einer Oberflächenreaktion zwischen adsorbierten Edukten aus. Die Beladung des Katalysators mit einer Komponente wird durch ihre Adsorptionskonstante und Konzentration in der Flüssigphase bestimmt. Liegt HOAc im Überschuss vor, wird die niedrigere Adsorptionskonstante von HOAc durch eine signifikant erhöhte HOAc-Konzentration in der Reaktionslösung kompensiert. Dies gewährleistet, dass HOAc vermehrt adsorbiert und in weiterer Folge durch die Veresterungsreaktion mit MeOH umgesetzt werden kann. Wird HOAc als limitierende Komponente eingesetzt, adsorbiert primär MeOH, da neben der größeren Adsorptionskonstante auch die Konzentration an MeOH in der Flüssigphase erhöht ist. Die Reaktion wird folglich durch die Adsorptionsrate des unpolaren HOAc-Moleküls am Ionenaustauscherharz limitiert. Der zeitliche Verlauf des H₂O-Molanteils unter Variation des Eduktverhältnisses ist in Abbildung 6-16 dargestellt. H₂O wird als Produkt gebildet und weist hinsichtlich der Polarität und dem daraus resultierenden Adsorptionsverhalten gegengleiches Verhalten zu MeOAc auf. Das während der Reaktion gebildete H₂O ist in der Flüssigphase und an der Oberfläche des Katalysators vorhanden.

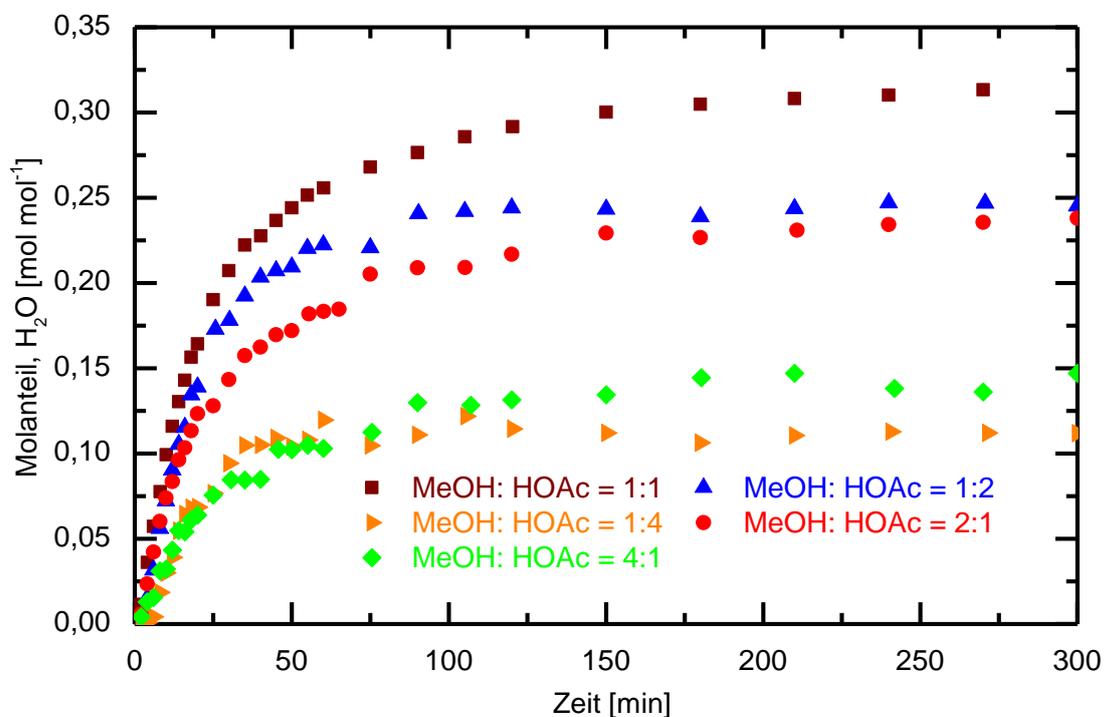


Abbildung 6-16: Zeitlicher Verlauf des H₂O-Molanteiles in der Flüssigphase bei Variation des Eduktverhältnisses, $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$, $T = 40 \text{ °C}$

Beim Vergleich zwischen den Kurvenverläufen von MeOAc und H₂O (Abbildung 6-15 und Abbildung 6-16) sind Unterschiede betreffend den sich einstellenden Gleichgewichtszusammensetzungen zu erkennen. Bei Betrachtung des MeOAc-Gehaltes (siehe Abbildung 6-15) ergeben sich unabhängig davon, welche Eduktkomponente in einem bestimmten Verhältnis im Überschuss vorhanden ist, vernachlässigbare Abweichungen der MeOAc-Konzentration im Gleichgewicht. Beträgt das Eduktverhältnis zwischen MeOH und HOAc 4:1 bzw. 1:4 ergeben sich für ersteren Fall erhöhte H₂O Konzentrationen (siehe Abbildung 6-16) in der Flüssigphase. Unter Annahme, dass die Menge an adsorbiertem MeOAc vernachlässigbar gering ist, ergeben sich für die Eduktverhältnisse 4:1 und 1:4 (MeOH:HOAc) idente Absolutmengen an gebildetem H₂O. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass die Unterschiede im H₂O-Verlauf in der Flüssigphase, der Adsorption zuzuordnen sind. MeOH ist nach H₂O die Komponente mit der größten Adsorptionsneigung ($K_{\text{MeOH}} = 3,60$ bei $T = 40$ °C) in der Reaktionslösung. Bei einem Eduktverhältnis (MeOH:HOAc) von 4:1 liegt MeOH folglich in hohen Konzentrationen in der Reaktionslösung vor, dies begünstigt die Adsorption von MeOH. Das bei der Reaktion gebildete H₂O wird zu einem signifikanten Anteil durch MeOH von der Katalysatoroberfläche verdrängt und gelangt in die Flüssigphase, deren H₂O-Gehalt folglich steigt. Bei einem Eduktverhältnis (MeOH:HOAc) von 2:1 ist dieser Effekt, aufgrund der reduzierten MeOH-Konzentration, in geringerer Ausprägung zu erkennen. Vergleicht man für letzteren Fall den zeitlichen Verlauf von MeOAc mit jenem von H₂O, beobachtet man unter säurelimitierten Bedingungen eine signifikant geringere Abweichung der beiden Verläufe, als dies beim Versuch unter alkohollimitierten Bedingungen der Fall ist. Die Menge an adsorbiertem H₂O ist bei Säurelimitierung reduziert. Die Beobachtungen decken sich mit den zeitlichen Verläufen der Edukte (siehe Abbildung 6-17 und Abbildung 6-18).

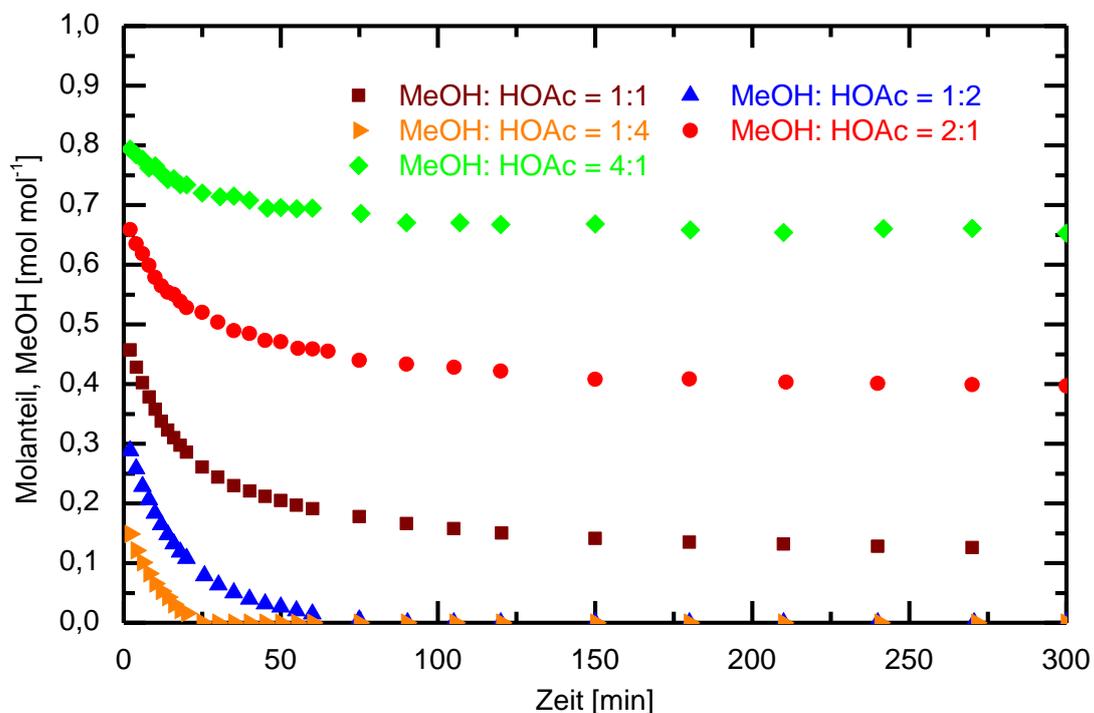


Abbildung 6-17: Zeitlicher Verlauf des MeOH-Molanteiles in der Flüssigphase bei Variation des Eduktverhältnisses, $m_{\text{Kat}} = 30$ g, $T = 40$ °C

Vergleicht man für die Eduktverhältnisse (MeOH:HOAc) von 4:1 und 1:4 die Gleichgewichtskonzentrationen der sich im Überschuss befindlichen Komponente, ergab sich unter säurelimitierten Bedingungen ein MeOH-Molanteil von $0,65 \text{ mol mol}^{-1}$. Für den alkohollimitierten Fall betrug der HOAc-Molanteil $0,69 \text{ mol mol}^{-1}$. Dies entspricht jener Differenz, welche beim Vergleich der H_2O -Verläufe beobachtet wurde ($x_{\text{H}_2\text{O},4:1} = 0,15 \text{ mol mol}^{-1}$ bzw. $x_{\text{H}_2\text{O},1:4} = 0,11 \text{ mol mol}^{-1}$). Im Falle der Säurelimitierung wird H_2O durch MeOH am Katalysator verdrängt und liegt folglich in erhöhter Konzentration in der Reaktionslösung vor.

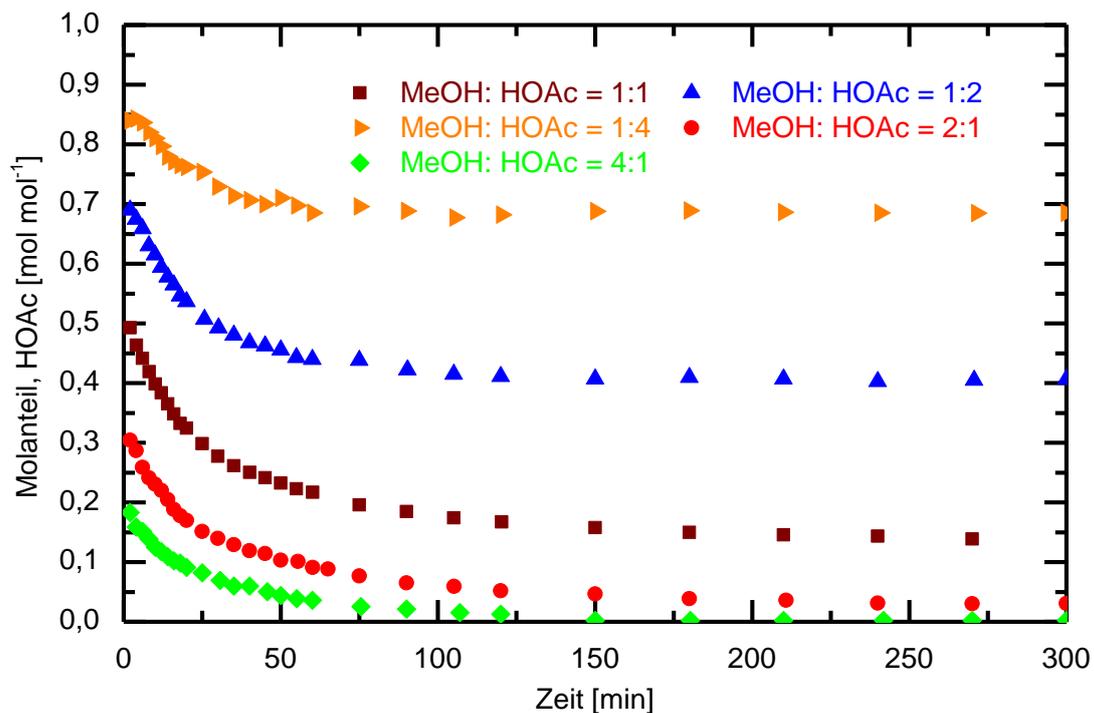


Abbildung 6-18: Zeitlicher Verlauf des HOAc-Molanteiles in der Flüssigphase bei Variation des Eduktverhältnisses, $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$, $T = 40 \text{ °C}$

6.9 Modellierung der heterogenen Katalyse

6.9.1 Einfluss der Katalysatormasse

Zur Modellierung der heterogen katalysierten Veresterungsreaktion wurde, wie in Kapitel 4.6 beschrieben, der Mechanismus nach Langmuir-Hinshelwood angewendet. In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass die intramolekulare Katalysatorwirkung von HOAc gering ist und folglich die Reaktion in Abwesenheit eines Katalysators in vernachlässigbarem Maße abläuft [59]. Die allgemeine Formulierung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte entsprechend Gleichung (4-64).

$$r = \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{m_{\text{Kat}} dt} = \frac{k_{\text{hin}} K_A K_B a_A a_B - k_{\text{rück}} K_C K_D a_C a_D}{(1 + \sum a_i K_i)^2} \quad (4-64)$$

Die in Gleichung (4-64) enthaltenen Adsorptionskonstanten und deren Temperaturabhängigkeit wurden durch Adsorptionsversuche mit nichtreaktiven binären Gemischen ermittelt, die Ergebnisse sind in Kapitel 6.1.4 bzw. Kapitel 6.2 wiedergegeben. Ausgehend von Gleichung (4-64) wurde der Term für die zeitliche Änderung des Molenbruchs isoliert (siehe Gleichung (6-2)).

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{v_i m_{\text{Kat}}}{n_0} \frac{k_{\text{hin}} K_A K_B a_A a_B - k_{\text{rück}} K_C K_D a_C a_D}{(1 + \sum a_i K_i)^2} \quad (6-2)$$

Durch Anwendung des numerischen Integrationsverfahrens nach Runge-Kutta (4.Ordnung) konnten aus Gleichung (6-2) die Molenbrüche der einzelnen Komponenten ermittelt werden [60]. Der linke Term in Gleichung (6-2) beschreibt die Molenbruchänderung bezogen auf die Gesamtmenge. Die sich in der Flüssigphase ergebenden Molenbrüche $x_{i,\text{fl}}$ wurden durch Ansetzen einer Gesamtbilanz, welche von einem sich instantan einstellenden Adsorptionsgleichgewicht ausgeht, entsprechend Gleichung (6-3) erhalten.

$$n_{\text{ges}} = n_s m_{\text{Kat}} \sum_{i=1}^4 \left[\frac{a_i K_i}{1 + \sum a_i K_i} - \left(\frac{\sum a_i K_i}{1 + \sum a_i K_i} \right) x_{i,\text{fl}} \right] \quad (6-3)$$

Um das Modell an die experimentellen Daten anzugleichen, wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{hin} und $k_{\text{rück}}$ angepasst. Die Anpassung erfolgte der Bedingung folgend, dass die Summe der Fehlerquadrate (Abweichung vom realen Molenbruch) minimal wird. Als Zielkomponente der Optimierung wurde das Reaktionsprodukt MeOAc gewählt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{hin} und $k_{\text{rück}}$ wurden bei Vorliegen einer einheitlichen Temperatur, unabhängig von der eingesetzten Katalysatormasse, als konstant angesetzt. Die Modellierung des MeOAc-Molanteiles über die Zeit ist für unterschiedliche Katalysatormassen in Abbildung 6-19 dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Ergebnissen aus der Modellierung gemäß dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus.

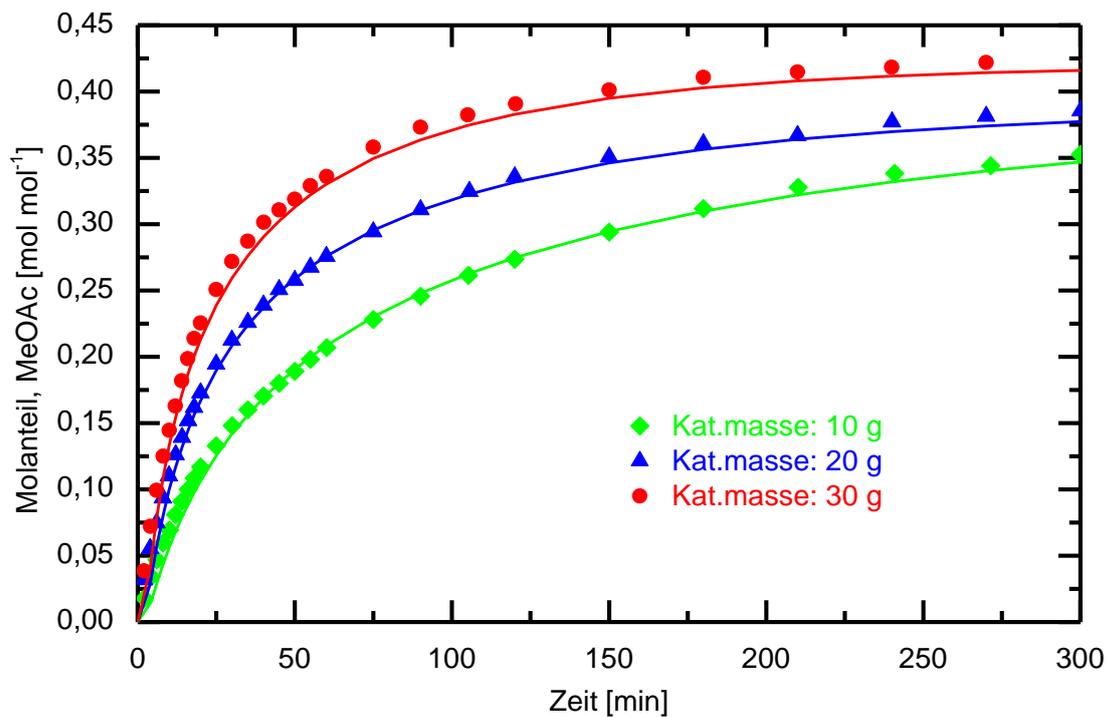


Abbildung 6-19: Modellierung: Zeitlicher Verlauf des MeOAc-Molanteiles bei Variation der eingesetzten Katalysatormasse, $m_{\text{Kat}} = 10 - 30 \text{ g}$, $T = 40 \text{ °C}$, äquimolares Eduktverhältnis

Man erkennt aus Abbildung 6-19, dass die modellierten Werte eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment aufweisen. Der qualitative Verlauf und die Absolutwerte decken sich mit den Messwerten. In Abbildung 6-20 ist der zeitliche Verlauf des H_2O -Molanteils wiedergegeben.

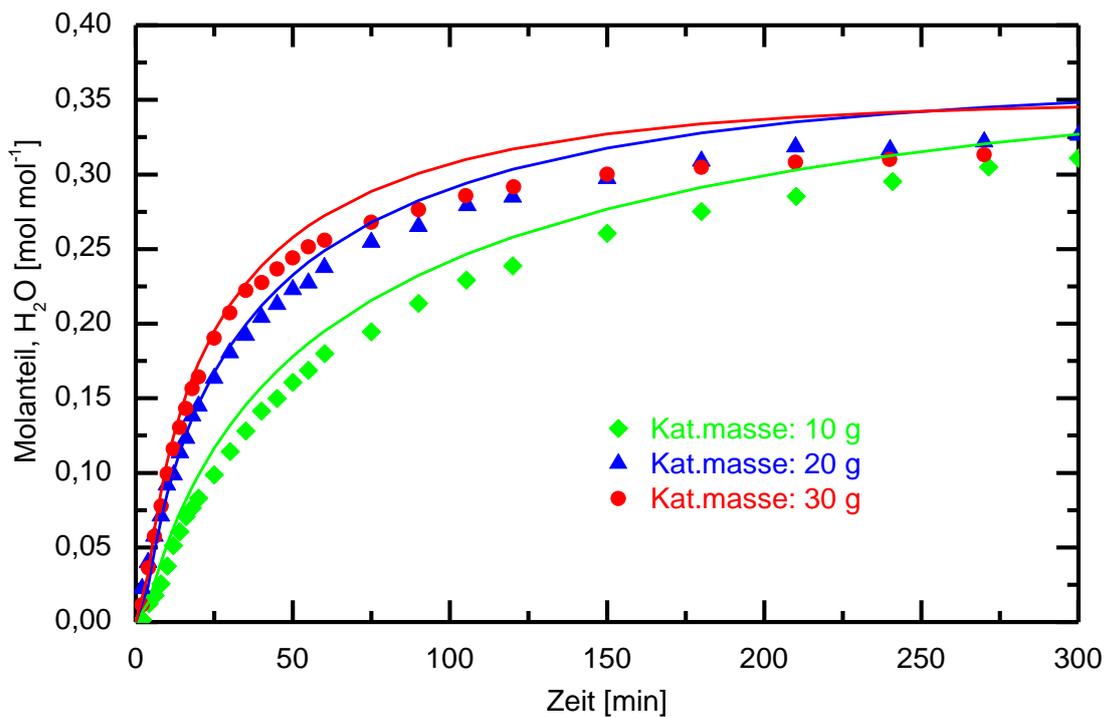


Abbildung 6-20: Modellierung: Zeitlicher Verlauf des H₂O-Molanteiles bei Variation der eingesetzten Katalysatormasse, $m_{\text{Kat}} = 10 - 30 \text{ g}$, $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, äquimolares Eduktverhältnis

Die Modellierung des H₂O-Molanteiles deckt sich qualitativ mit dem Kurvenverlauf aus dem Experiment. Das in Kapitel 6.6 diskutierte Schneiden der Kurven wird durch das Modell wiedergegeben. Die modellierten Absolutwerte des H₂O-Molanteiles weisen eine absolute Abweichung von maximal 3,5 Mol% auf. Die Darstellung der modellierten Konzentrationsverläufe von MeOH und HOAc sind im Anhang Abbildung 9-1 und Abbildung 9-2 zu entnehmen. Für alle Katalysatormassen deckt sich das Modell bezüglich Kurvenverlauf und den Absolutwerten in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

6.9.2 Einfluss der Reaktionstemperatur

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurde basierend auf der Arrhenius-Gleichung modelliert. Die Anpassung des Modells an die experimentellen Daten erfolgte gleich wie bei den Versuchsreihen mit variiertem Katalysatoreinsatzmenge (siehe Kapitel 6.9.1). Die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionskonstanten (siehe Kapitel 6.2) wurde durch das Modell berücksichtigt. Aufgrund des exotherm reversiblen Adsorptionsprozesses ergaben sich mit steigender Temperatur reduzierte Adsorptionskonstanten. In Abbildung 6-21 ist der zeitliche Verlauf des MeOAc-Molanteils wiedergegeben.

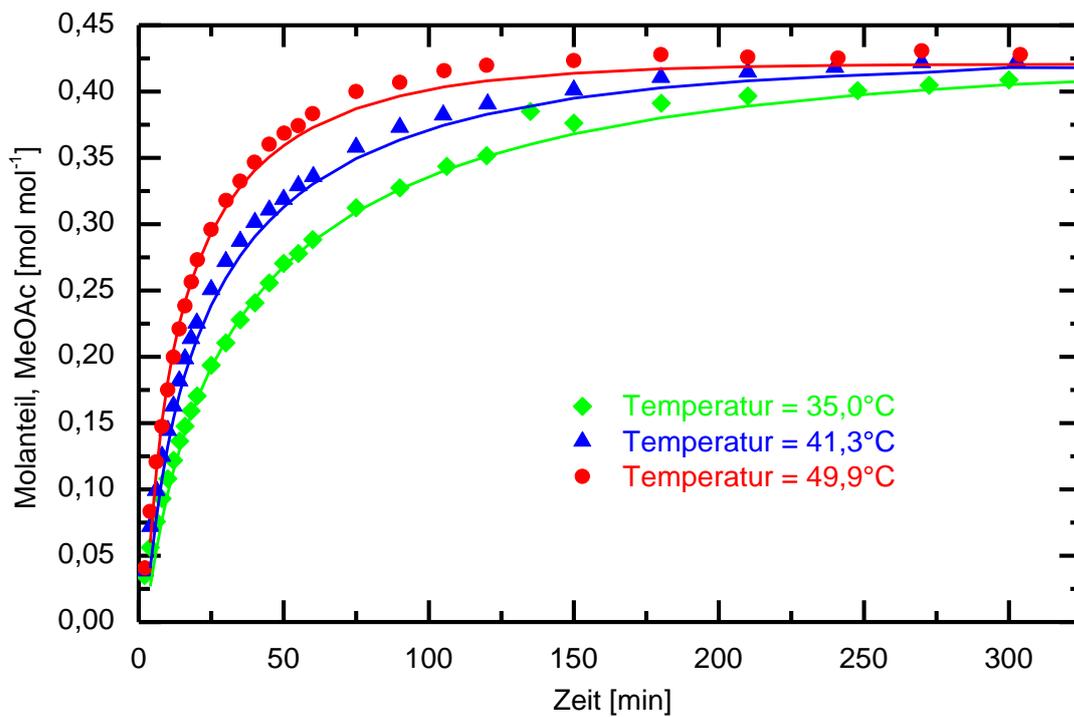


Abbildung 6-21: Modellierung: Zeitlicher Verlauf des MeOAc-Molanteiles bei unterschiedlichen Temperaturen, $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$, $T = 35 - 49,9 \text{ °C}$, äquimolares Eduktverhältnis

Wie aus Abbildung 6-21 ersichtlich ist, werden die experimentellen MeOAc-Konzentrationsverläufe durch das Modell in guter Übereinstimmung beschrieben. In Abbildung 6-22 ist der modellierte zeitliche Verlauf des H_2O -Molanteiles über die Versuchszeit dargestellt.

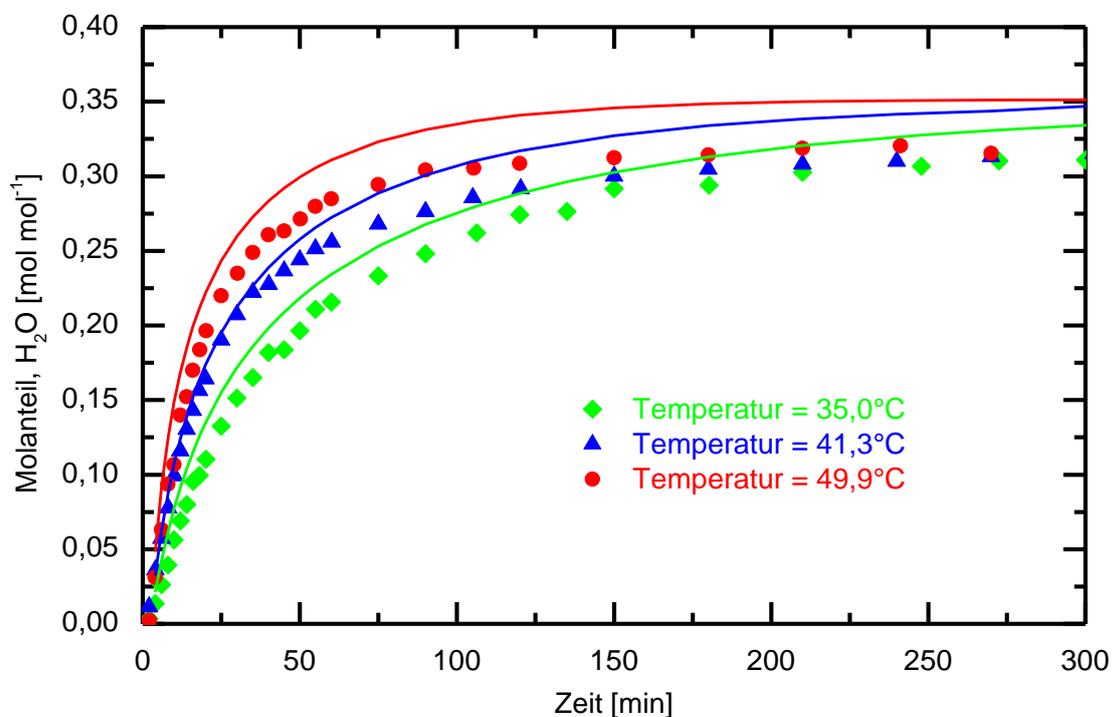


Abbildung 6-22: Modellierung: Zeitlicher Verlauf des H_2O -Molanteiles bei unterschiedlichen Temperaturen, $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$, $T = 35 - 49,9 \text{ °C}$, äquimolares Eduktverhältnis

Die qualitativen Kurvenverläufe werden durch das Modell repräsentativ wiedergeben, die maximale Absolutabweichung des modellierten H₂O-Gehaltes von den experimentell bestimmten Werten beträgt 3 Mol%. In Abbildung 6-23 sind die aus der Modellierung nach Langmuir-Hinshelwood erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{hin} und $k_{\text{rück}}$ in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

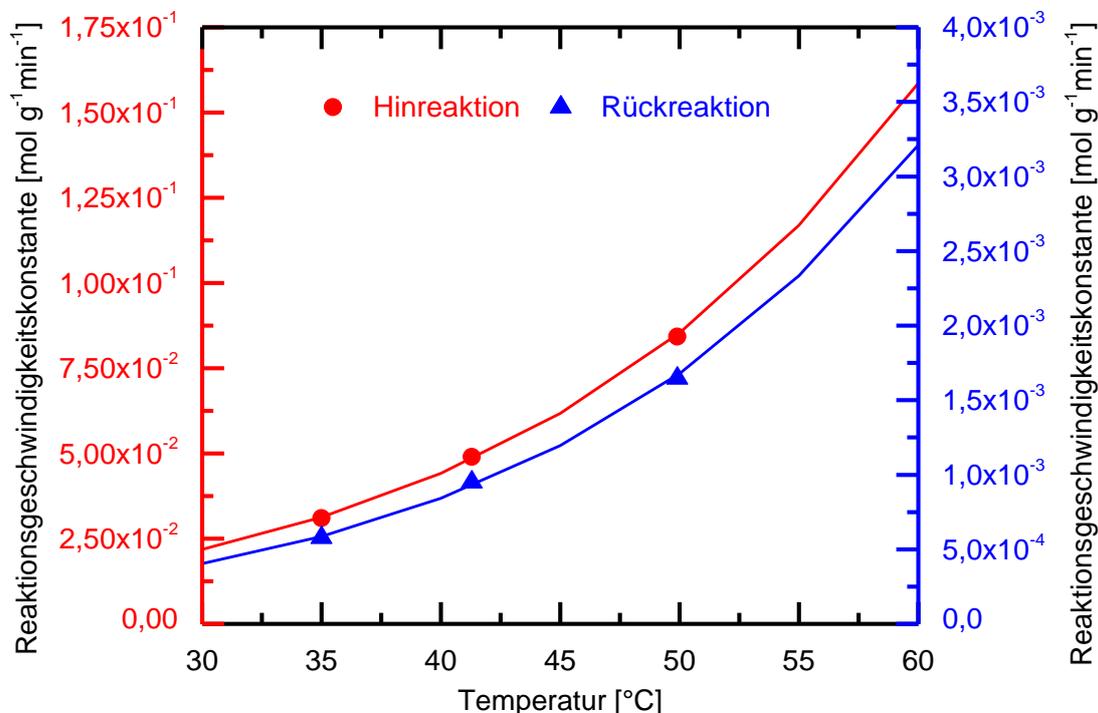


Abbildung 6-23: Modellierte Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{hin} und $k_{\text{rück}}$, $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$, $T = 35 - 49,9 \text{ °C}$, äquimolares Eduktverhältnis

Die durchgezogenen Linien entsprechen der Modellierung durch die Arrhenius-Gleichung. In Übereinstimmung mit der Theorie steigen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit zunehmender Temperatur an. Bei einer Temperatur von 50 °C beträgt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hinreaktion $k_{\text{hin}} = 8,42 \cdot 10^{-2} \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ und jene für die Rückreaktion $k_{\text{rück}} = 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Veresterungsreaktion ist folglich um mehr als eine Zehnerpotenz größer als die der Hydrolysereaktion. In Tabelle 6-5 sind die Aktivierungsenergien und Stoßfaktoren der Hin- und Rückreaktion gemäß der Arrhenius-Gleichung abgebildet.

Tabelle 6-5: Aktivierungsenergie und Stoßfaktor der Geschwindigkeitskonstanten k_{hin} und $k_{\text{rück}}$

$E_{\text{A hin}}$	$E_{\text{A rück}}$	A_{hin}	$A_{\text{rück}}$
kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹	mol min ⁻¹ g ⁻¹	mol min ⁻¹ g ⁻¹
55,4	58,0	7,77E+07	4,02E+06

Aus den Geschwindigkeitskonstanten kann entsprechend Gleichung (6-4) die thermodynamische Gleichgewichtskonstante ermittelt werden. Alle in der Gleichung enthaltenen Faktoren weisen eine Temperaturabhängigkeit auf. Sie wird durch das verwendete Modell berücksichtigt.

$$K = \frac{k_{\text{hin}}K_{\text{HOAc}}K_{\text{MeOH}}}{k_{\text{rück}}K_{\text{MeOAc}}K_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6-4)$$

Aus den freien Standardbildungsenthalpien ergibt sich eine thermodynamische Gleichgewichtskonstante von 37,6 (Kapitel 4.7). Aus der Modellierung ergibt sich eine thermodynamische Gleichgewichtskonstante von 36, welche folglich eine gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert aufweist.

Aus den modellierten Gleichgewichtskonstanten kann mit der linearen Form der van't Hoff-Gleichung (Gleichung (4-31)) die Reaktionsenthalpie der Veresterungsreaktion bestimmt werden. Sie wird gemäß Gleichung (6-5) formuliert. Der Beziehung liegt die Annahme einer konstanten Reaktionsenthalpie im untersuchten Temperaturbereich zu Grunde.

$$\ln K = \ln \frac{k_{\text{hin}}K_{\text{HOAc}}K_{\text{MeOH}}}{k_{\text{rück}}K_{\text{MeOAc}}K_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{-\Delta h_{\text{R}}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{R}}}{R} \quad (6-5)$$

Das Modell bestätigt die aus den Standardbildungsenthalpien abgeleitete Exothermie der Veresterungsreaktion ($\Delta h_{\text{R}} = -8,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Die modellierte Reaktionsenthalpie der Methylacetatsynthese weist einen Wert von $\Delta h_{\text{R}} = -0,67 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf. In der Arbeit von Pöpken et al. wurde die Exothermie des Adsorptionsschrittes nicht berücksichtigt [43]. Sie weist für H_2O einen Wert von $\Delta h_{\text{Ads.,H}_2\text{O}} = -4,78 \text{ kJ mol}^{-1}$ und für MeOAc einen Wert von $\Delta h_{\text{Ads.,MeOAc}} = -1,85 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf. Dies birgt eine Fehlerquelle, welche die Differenzen zur vorliegenden Arbeit erklärt. Die Reaktionsenthalpien aus der Arbeit von Pöpken et al. zeigen im Vergleich zur vorliegenden Arbeit jedoch größere Übereinstimmung mit den theoretischen, auf der Thermodynamik basierenden Reaktionsenthalpien

6.9.3 Einfluss des Eduktverhältnisses

Auf Basis des in Kapitel 6.9.1 und 6.9.2 erarbeiteten Kinetikmodells, wurden die Versuchsreihen mit variierendem Eduktverhältnis modelliert. In Abbildung 6-24 und Abbildung 6-25 sind die Versuche für ein Eduktverhältnis von 2:1 bzw. 1:2 ($\text{MeOH}:\text{HOAc}$) dargestellt. Auf der Ordinate sind die Molanteile aller Reaktionsteilnehmer aufgetragen, die Abszisse gibt die Versuchszeit wieder. Die durchgezogenen Linien basieren auf dem angesetzten Kinetikmodell nach Langmuir-Hinshelwood, die Punkte entsprechen den experimentellen Versuchsdaten. Aus Abbildung 6-24 und Abbildung 6-25 geht hervor, dass die modellierten Werte eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment aufweisen. Die maximale Absolutabweichung des modellierten Molanteils der limitierenden Komponenten beträgt in beiden Fällen 3 Mol%.

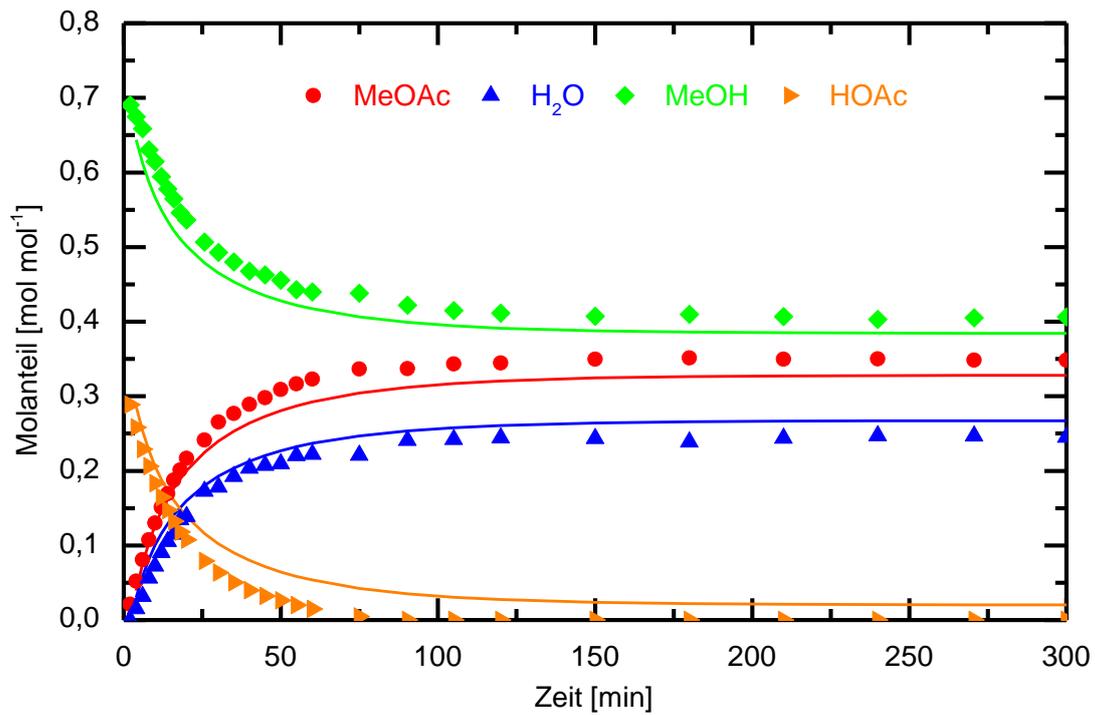


Abbildung 6-24: Modellierung: Zeitlicher Verlauf der Molanteile in der Flüssigphase bei einem Eduktverhältnis (MeOH:HOAc) von 2:1, $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$, $T = 40 \text{ °C}$

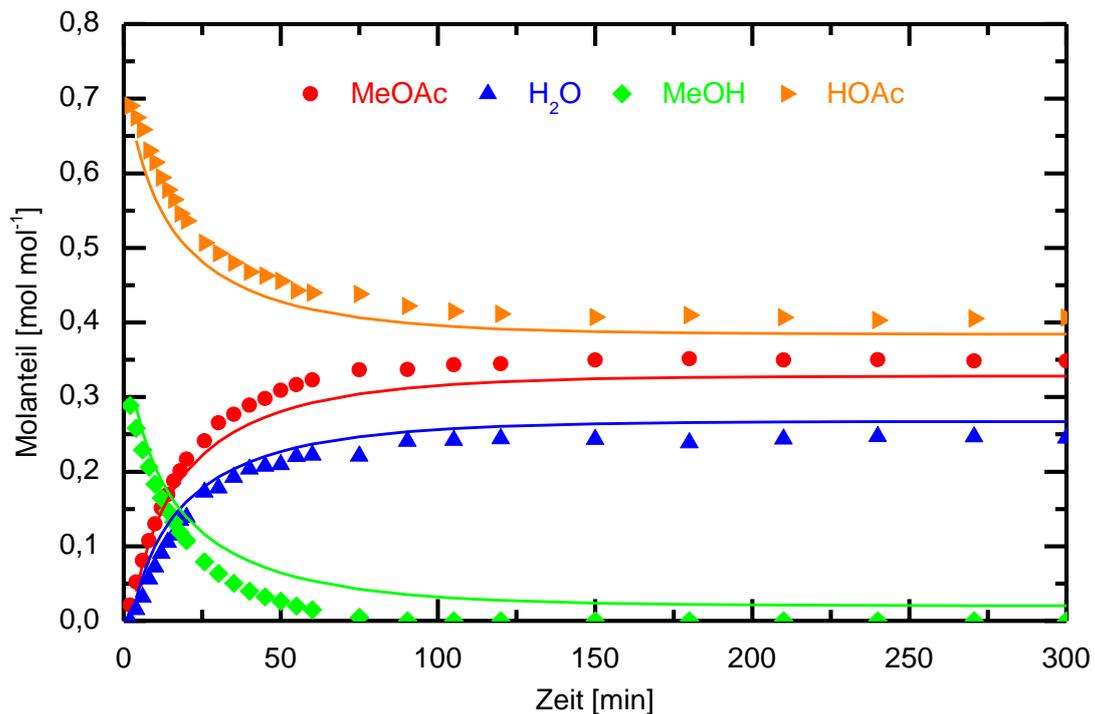


Abbildung 6-25: Modellierung: Zeitlicher Verlauf der Molanteile in der Flüssigphase bei einem Eduktverhältnis (MeOH:HOAc) von 1:2, $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$, $T = 40 \text{ °C}$

In Abbildung 6-26 und Abbildung 6-27 sind die modellierten Molanteile der Komponenten für ein Eduktverhältnis (MeOH:HOAc) von 4:1 bzw. 1:4 dargestellt, welche ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment aufweisen.

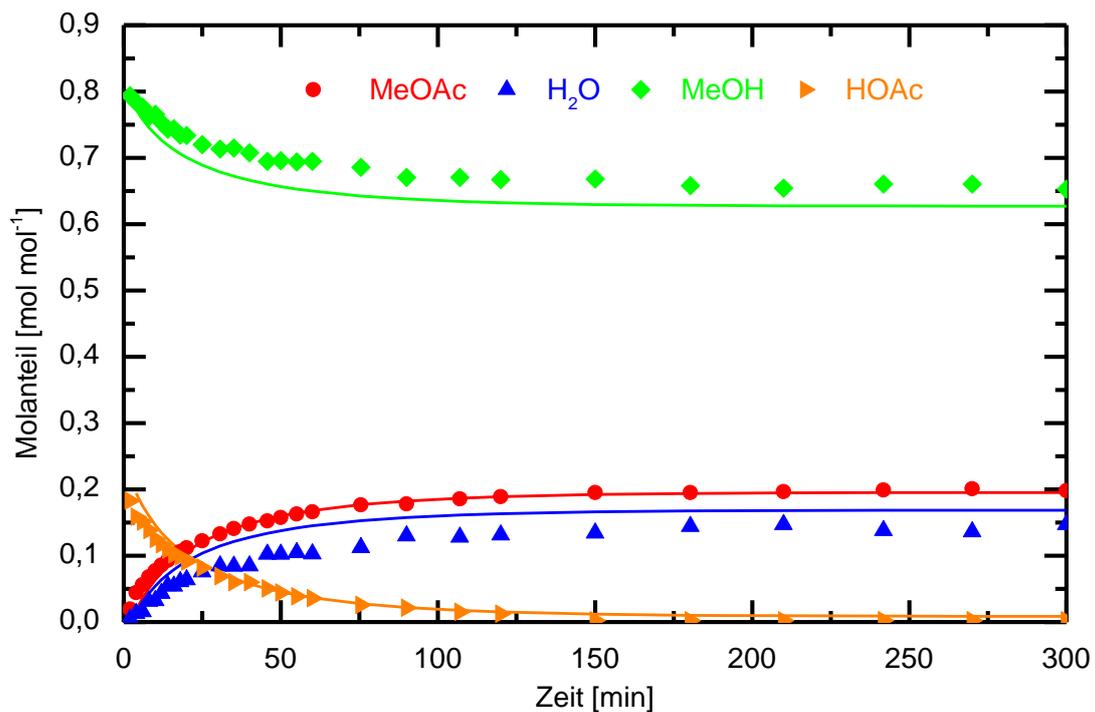


Abbildung 6-26: Modellierung: Zeitlicher Verlauf der Molanteile in der Flüssigphase bei einem Eduktverhältnis (MeOH:HOAc) von 4:1, $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$, $T = 40 \text{ °C}$

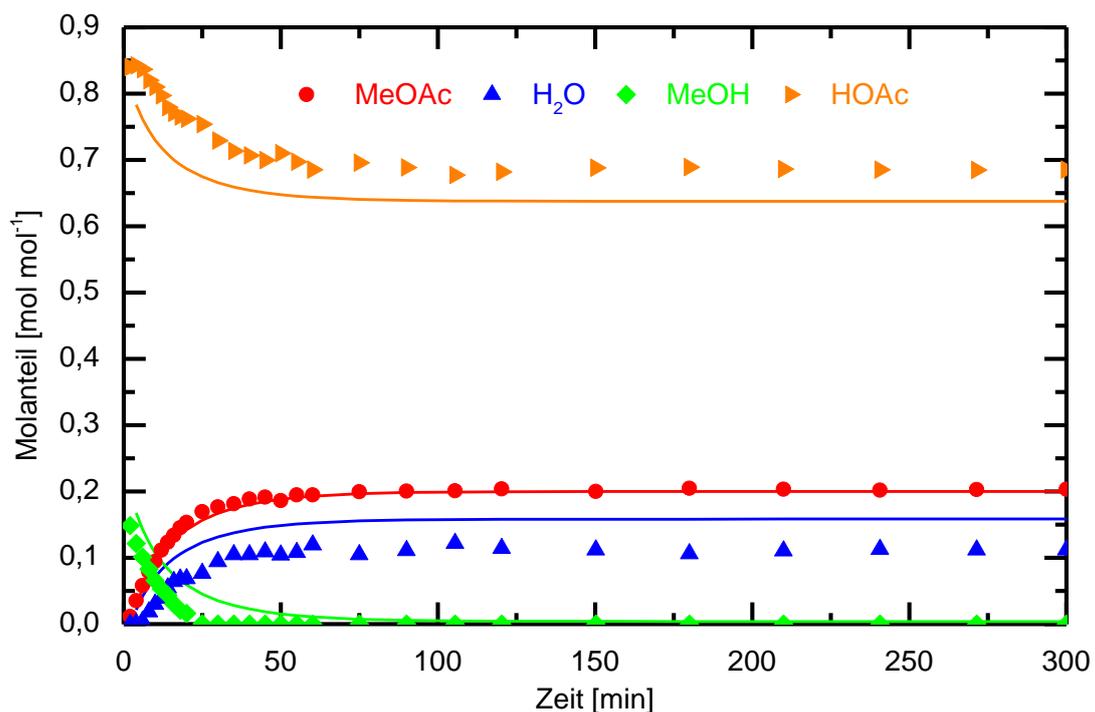


Abbildung 6-27: Modellierung: Zeitlicher Verlaufs der Molanteile in der Flüssigphase bei einem Eduktverhältnis (MeOH:HOAc) von 1:4, $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$, $T = 40 \text{ °C}$

Durch Quantifizierung des Einflusses der eingesetzten Katalysatormasse, der Temperatur und des Eduktverhältnisses konnte die Reaktionskinetik der heterogen katalysierten Methylacetatsynthese auf Basis des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus erfolgreich modelliert werden. Die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erfolgte durch Anwendung des numerischen Integrationsverfahrens nach Runge-Kutta (4.Ordnung). Die

Anpassung erfolgte durch Minimierung der Fehlerquadratsumme der Zielkomponente MeOAc. Die Bestimmung der Adsorptionskonstanten erfolgte basierend auf Multikomponenten-Langmuir-Isothermen. Diese Versuche wurden mit nichtreaktiven binären Mischungen durchgeführt, um eine isolierte Betrachtung des Adsorptionsverhaltens zu gewährleisten. Es zeigte sich, dass mit zunehmender Polarität der Komponenten, die Adsorptionsaffinität steigt. H_2O weist mit einer Adsorptionskonstanten von $K_{\text{H}_2\text{O}} = 4,76$ die größte Adsorptionsneigung aller Komponenten auf, MeOAc als unpolarste Komponente im Reaktionsgemisch hat eine Adsorptionskonstante von $K_{\text{MeOAc}} = 1,96$. Das ermittelte Kinetikmodell ermöglicht die fundierte Beschreibung der Reaktionskinetik unter Berücksichtigung der Betriebsbedingungen. Die Lage des Reaktionsgleichgewichtes wird durch das Modell in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten wiedergegeben. Der modellierte Wert der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten bei einer Temperatur von $T = 40^\circ\text{C}$ beträgt $K = 37,6$, aus dem Modell ergibt sich ein Wert von 36.

6.10 Pervaporation

6.10.1 Pervaporation mit hydrophilen Membranen

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse aus den Versuchen mit drei kommerziell erhältlichen hydrophilen Membranen (PERVAP™2255-80, PERVAP™2255-70, PERVAP™2255-30) der Firma Sulzer Chemtech AG dargestellt. Die Membranen unterscheiden sich im Quervernetzungsgrad der aktiven Schicht. Um die prinzipielle Eignung hydrophiler Membranen in der Methylacetatsynthese zu bestimmen, wurde die Auftrennung des limitierenden, binären Gemisches MeOAc/MeOH untersucht. Die Selektivität der Membran und der Permeatfluss wurden als Zielgrößen festgelegt. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 6-6 aufgelistet

Tabelle 6-6: Versuchsparameter der Pervaporationsversuche mit hydrophilen Membranen

T	50	°C
p_{Feed}	1,5	Bar
p_{Permeat}	0,15	Bar
x_{MeOAc}	0 - 100	Gew.%

In Abbildung 6-28 ist das Trennverhalten der drei hydrophilen Membranen dargestellt.

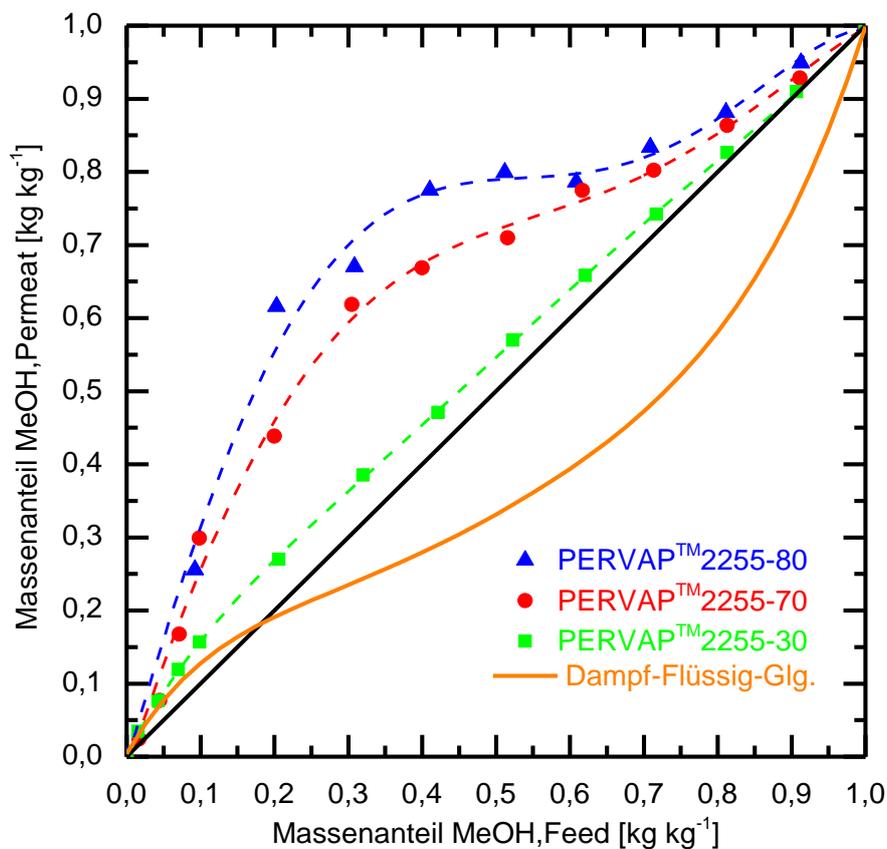


Abbildung 6-28: Trenncharakteristik der hydrophilen Membranen PERVAP™2255-80, PERVAP™2255-70, PERVAP™2255-30; $p_{\text{Permeat}} = 150 \text{ mbar}$, $T_{\text{Feed}} = 50 \text{ °C}$, $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

Der Massenanteil an MeOH im Feed ist auf der Abszisse aufgetragen, die Ordinate gibt den korrespondierenden massenbezogenen Methanolgehalt im Permeat wieder. Die orange Kurve im Diagramm entspricht dem Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (VLE) des binären Gemisches MeOAc/MeOH bei atmosphärischen Bedingungen. Die aus den Pervaporationsversuchen erhaltenen Daten beschreiben keinen Gleichgewichts-, sondern einen Beharrungszustand. Dies folgt aus dem Vorliegen eines einseitig gerichteten Permeatflusses. Das Azeotrop, welches bei einem Massenanteil an MeOH von 19 Gew.% liegt, kann mit allen drei Membranen überwunden werden. Die Trennschärfe wird mit steigendem Methanolgehalt geringer, dies ist auf Quellungsphänomene innerhalb der aktiven Membranschicht zurückzuführen. Der Quellungsgrad der hydrophilen Membranen ist primär durch den Methanolgehalt im Feed bestimmt, da MeOH aufgrund seiner Polarität zu einer verstärkten Quellung der hydrophilen Membranen führt. Die Barrierewirkung der aktiven Schicht ist folglich reduziert, dies führt zu einer verminderten Aufkonzentrierung von MeOH im Permeat. Am azeotropen Punkt des binären Gemisches MeOAc/MeOH liegt der Molanteil an MeOAc bei $0,81 \text{ kg kg}^{-1}$, die somit geringe Quellung der Membran resultiert in einer hohen Trennschärfe. Der Einfluss des Quervernetzungsgrads spiegelt sich in den unterschiedlichen Trennkurven der Membranen wider. Mit zunehmenden Quervernetzungsgrad verdichtet sich das Molekülnetz der aktiven Schicht. Die am stärksten quervernetzte Membran PERVAP™2255-80 weist die größte Trennschärfe und folglich die beste Aufkonzentrierung von MeOH im Permeat auf.

In Abbildung 6-29 ist der massenbezogene Permeatstrom der Membranen PERVAP™2255-80, PERVAP™2255-70 und PERVAP™2255-30 dargestellt.

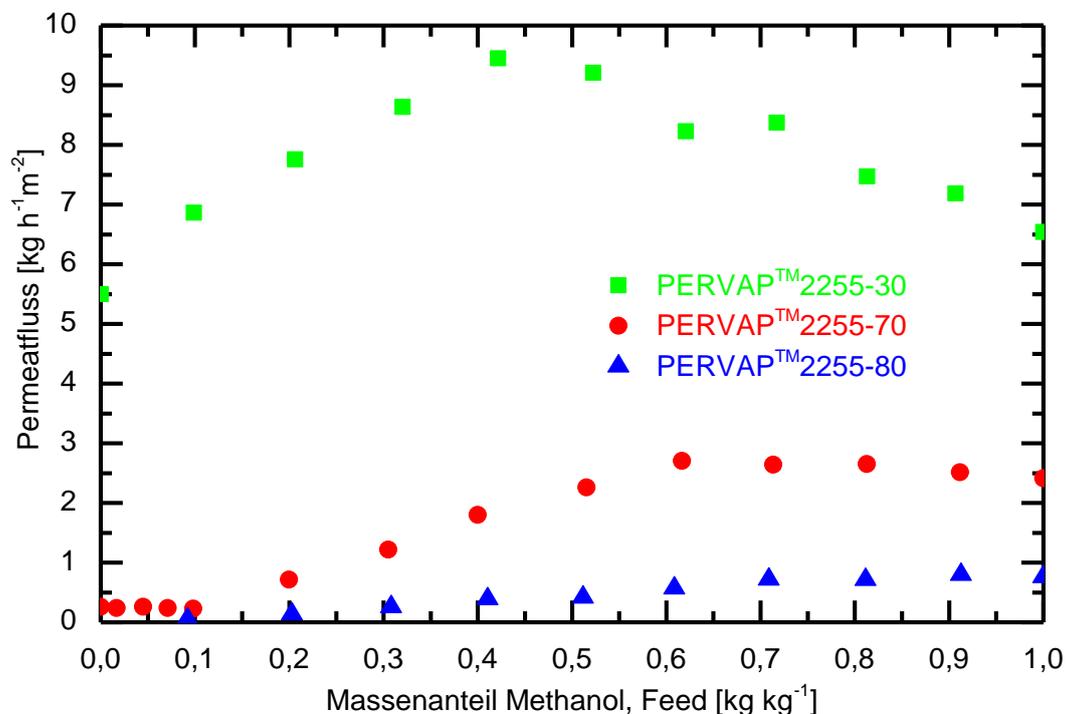


Abbildung 6-29: Vergleich der Permeatflüsse der Membranen PERVAP™2255-80, PERVAP™2255-70, PERVAP™2255-30; $p_{\text{Permeat}} = 150 \text{ mbar}$, $T_{\text{Feed}} = 50 \text{ °C}$, $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

Ergebnisse

Auf der Abszisse ist der Massenanteil an MeOH im Feed aufgetragen, der Ordinate ist der Permeatfluss zu entnehmen. Die Membran PERVAPTM2255-30 weist die höchsten Permeatflüsse auf und erreicht Maximalwerte von ca. $9,5 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Unter Einbeziehung des Sachverhaltes aus Abbildung 6-28 erkennt man, dass ein steigender Grad an Quervernetzung zu einem reduzierten Permeatfluss führt. Der Permeatstrom nimmt in folgender Reihenfolge ab:

$$J_{\text{PERVAP}^{\text{TM}}2255-30} > J_{\text{PERVAP}^{\text{TM}}2255-70} > J_{\text{PERVAP}^{\text{TM}}2255-80}$$

Ein geringerer Permeatstrom lässt auf eine ausgeprägtere Barrierewirkung der aktiven Membranschicht schließen, dies ist gleichbedeutend mit einer erhöhten Selektivität. Die Membran PERVAPTM2255-80, welche die größte Trennschärfe aufweist, erreicht einen maximalen Permeatstrom von ca. $0,8 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ und liegt somit um eine Größenordnung unter den Permeatflüssen der Membran PERVAPTM2255-30. In Abbildung 6-30 sind die molbezogenen Permeatflüsse der Einzelkomponenten für die Membran PERVAPTM2255-80 dargestellt. Auf der Abszisse ist der Molanteil an MeOH im Feed dargestellt, auf der Ordinate sind die Permeatflüsse der Einzelkomponenten bzw. der gesamte Permeatfluss aufgetragen.

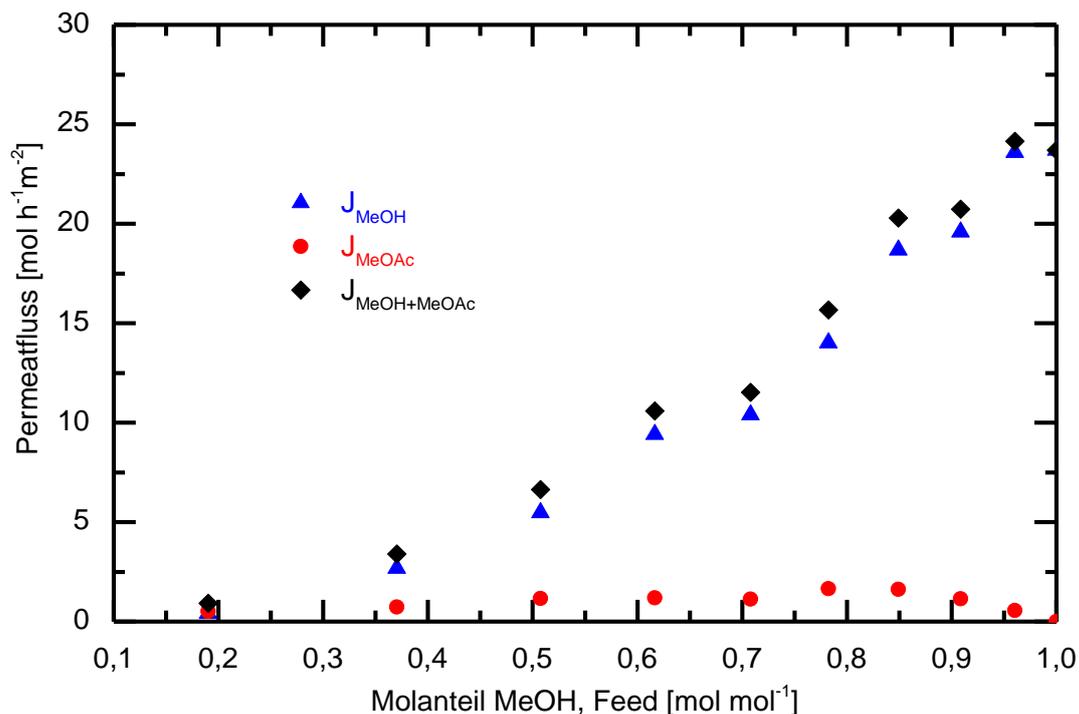


Abbildung 6-30: Permeatfluss der Einzelkomponenten der Membran PERVAPTM2255-80;
 $p_{\text{Permeat}} = 150 \text{ mbar}$, $T_{\text{Feed}} = 50 \text{ °C}$, $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

Bei Betrachtung des Methanolflusses erkennt man, dass ab einem Molanteil an MeOH von $0,2 \text{ mol mol}^{-1}$ im Feed, der Permeatfluss mit zunehmender Methanolkonzentration im Feed kontinuierlich ansteigt. Dies resultiert aus der steigenden Triebkraft für den Methanoltransport. Der Verlauf des Methylacetatflusses zeigt ein abweichendes Verhalten. Im Bereich eines Molanteils an MeOAc von $0,15 - 0,22 \text{ mol mol}^{-1}$ flacht der Verlauf des Methylacetatflusses ab. Bei weiterer Steigerung des Methylacetatanteils im Feed, die zu

einer Triebkraftvergrößerung führt, weist der Permeatfluss an MeOAc einen abfallenden Verlauf auf. Der Grund für dieses Abflachen bzw. Abfallen der Kurve liegt in der bereits zuvor beschriebenen Quellung der Membran. Bei hohen Methylacetatkonzentrationen ist die hydrophile Membran minimal gequollen, die Molekülstruktur innerhalb der aktiven Schicht verdichtet sich und erschwert die Permeation durch die Membran. Der abfallende Kurvenverlauf des Permeatflusses des Methylacetats spiegelt die gegensätzliche Wirkung von Triebkraftherhöhung und reduzierter Quellung wider. Letztere ist bei Membranen mit geringen Durchflüssen (PERVAP™2255-70, PERVAP™2255-80) gegenüber der Triebkraftherhöhung dominierend. In Abbildung 6-31 ist der molbezogene Permeatfluss für die Membran PERVAP™2255-70 dargestellt. Der maximale Gesamtpermeatfluss für diese Membran beträgt ca. 75 mol h⁻¹ m⁻² und ist im Vergleich zu der in Abbildung 6-30 dargestellten Membran PERVAP™2255-80 um einen Faktor von ca. 3 erhöht.

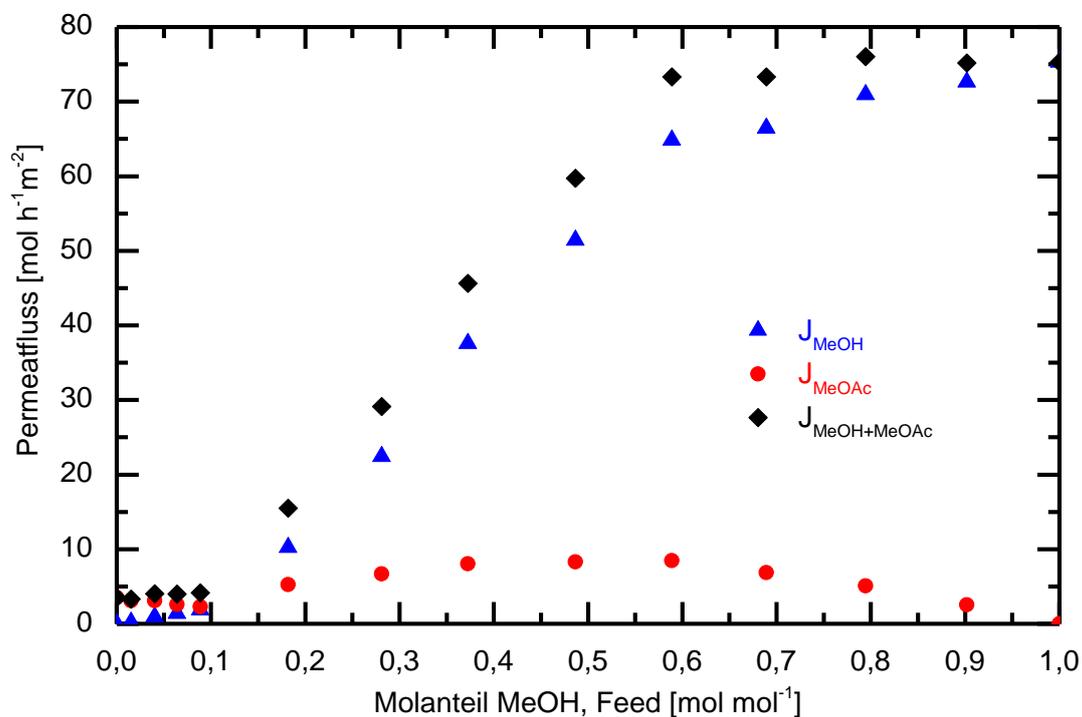


Abbildung 6-31: Permeatfluss der Einzelkomponenten der Membran PERVAP™2255-70; $p_{\text{Permeat}} = 150 \text{ mbar}$, $T_{\text{Feed}} = 50 \text{ °C}$, $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

Betrachtet man die Permeatflussverläufe der Einzelkomponenten erkennt man, dass die Membranen PERVAP™2255-80 und PERVAP™2255-70 qualitativ gleiches Verhalten aufweisen. Der Methylacetatfluss durch die Membran weist bei geringen Methanolkonzentrationen im Feed einen abfallenden Verlauf auf. Dies leitet sich aus der Abhängigkeit des Permeatflusses vom Quellungsgrad ab. Der Methanolfluss ist bis zu einem Molanteil an MeOH von 0,1 mol mol⁻¹ aufgrund der minimalen Quellung gering. Bewegt man sich weiter hin zu methanolreicheren Bereichen, steigt der Permeatfluss aufgrund des Quellungseinflusses und der Steigerung der Triebkraft an. In Abbildung 6-32 ist der molbezogene Permeatfluss für die Membran PERVAP™2255-30 dargestellt. Aufgrund der geringsten Quervernetzung aller hydrophilen Membranen ergeben sich für die Membran PERVAP™2255-30 die größten Permeatflüsse. Der maximale Gesamtpermeatfluss für diese

Membran beträgt ca. $220 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Der Methanolfluss durch die Membran steigt über den gesamten Konzentrationsbereich an. Die Quellung bei geringen Methanolkonzentrationen dieser hydrophilen Membran ist aufgrund des höheren Permeatflusses ausgeprägter, als bei den Membranen PERVAPTM2255-80 und PERVAPTM2255-70.

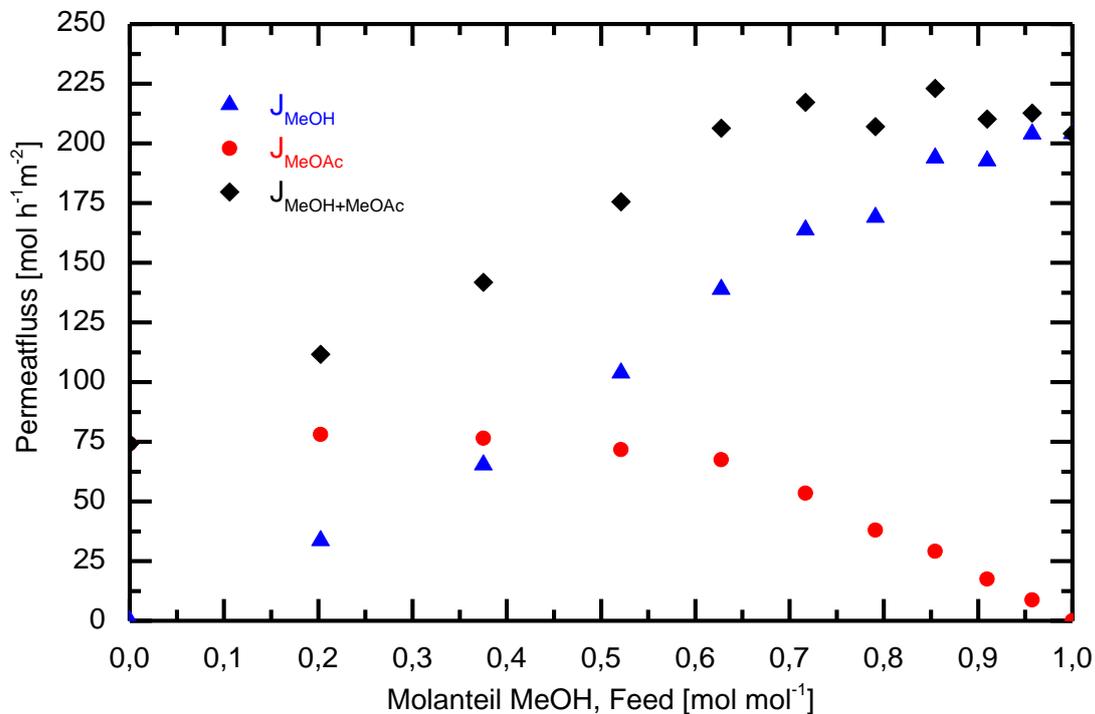


Abbildung 6-32: Permeatfluss der Einzelkomponenten der Membran PERVAPTM2255-30;
 $p_{\text{Permeat}} = 150 \text{ mbar}$, $T_{\text{Feed}} = 50 \text{ °C}$, $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

Dies spiegelt sich ebenfalls im Verlauf des Methylacetatstromes wider. Im Gegensatz zu den stärker quervernetzten Membranen PERVAPTM2255-80 und PERVAPTM2255-70 bleibt der Methylacetatfluss durch die Membran, nach einem Abflachen bei einem Molanteil an MeOAc von ca. $0,4 \text{ mol mol}^{-1}$, bis hin zu reinem MeOAc im Feed auf einem annähernd konstanten Niveau. Im Bereich des konstanten Methylacetatflusses heben sich die Triebkrafteerhöhung und der Quellungseinfluss gegenseitig auf. Die relative Änderung des Quellungsgrades über den gesamten Konzentrationsbereich ist folglich für Membranen mit geringer Quervernetzung und hohen Permeatflüssen signifikant geringer.

6.10.2 Pervaporation mit organophilen Membranen

In Abbildung 6-33 ist das Trennverhalten der drei PDMS-basierten Membranen PERVAPTM4060, PDMS 04-075, PDMS 04-123 und der POMS-basierten Membran POMS 05-119 dargestellt. Die Membran PERVAPTM4060 ist kommerziell erhältlich und wurde von der Firma Sulzer Chemtech AG zur Verfügung gestellt. Die Membran PDMS 04-075, die Membran PDMS 04-123 und die Membran POMS 05-119 entstammen dem Helmholtz-Zentrum Geesthacht (Zentrum für Material- und Küstenforschung GmbH). Die Stützsichten der Membranen bestehen aus Polyacrylnitril bzw. Polyester. In Abbildung 6-33 ist der Molanteil an MeOAc im Feed auf der Abszisse aufgetragen, auf der Ordinate ist der korrespondierende Methylacetatgehalt im Permeat

dargestellt. Die orange eingezeichnete Kurve entspricht dem Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (VLE) des Systems MeOAc/MeOH bei atmosphärischen Bedingungen.

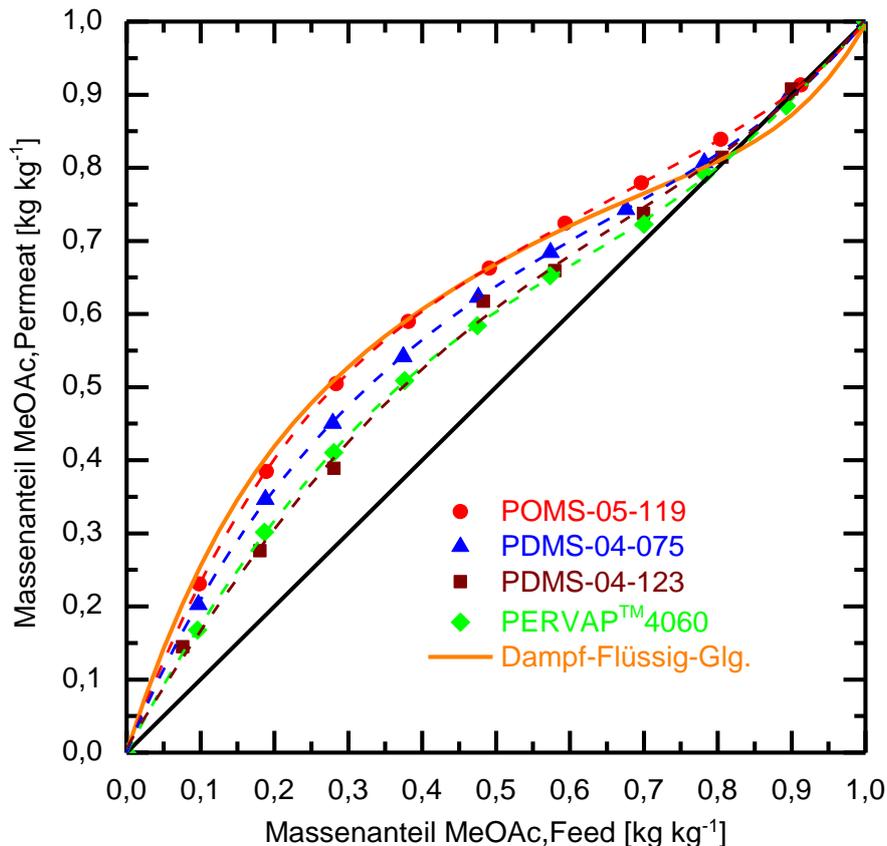


Abbildung 6-33: Trenncharakteristik der organophilen Membranen PERVAP™4060, PDMS 04-123, PDMS 04-075, POMS 05-119; $p_{\text{Permeat}} = 50 \text{ mbar}$, $T_{\text{Feed}} = 50 \text{ °C}$, $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

Die beiden PDMS-basierten Membranen PERVAP™4060 und PDMS 04-123 weisen im Bereich des Azeotropes geringe Selektivitäten auf und sind nicht in der Lage das Azeotrop zu überwinden. Der Aufbau der beiden Membranen ist vergleichbar, da das Grundmaterial und vermutlich der Quervernetzungsgrad der aktiven Schicht ähnlich sind. Die aktive Schicht der Membran PDMS 04-075 ist ebenfalls aus Polydimethylsiloxan aufgebaut, der Grad der Quervernetzung ist im Vergleich zu den Membranen PERVAP™4060 und PDMS 04-123 erhöht. Dies spiegelt sich in einer verbesserten Trennschärfe wider, welche die Überwindung des Azeotrop bestimmt. Die POMS-basierte Membran POMS 05-119 zeigte die beste Selektivität. Liegt im Feed die azeotrope Mischung vor, ergibt sich bei Einsatz dieser Membran eine signifikante Anreicherung von MeOAc im Permeat. Für alle Membranen gilt, dass mit kleiner werdendem Gehalt an MeOAc im Feed die Selektivität steigt. Dies resultiert aus Quellungsphänomenen innerhalb der organophilen Membranen, welche in umgekehrter Wirkung auch bei den hydrophilen Membranen beobachtet wurden. Die organophilen Membranen werden im Gegensatz zu den hydrophilen primär durch die unpolare Komponente MeOAc gequollen. Das Azeotrop liegt bei einem Methylacetatgehalt von $0,67 \text{ mol mol}^{-1}$, die Membran ist in diesem Bereich stark gequollen. Die Barrierewirkung der aktiven Schicht ist folglich reduziert und führt zu einer reduzierten Aufkonzentrierung. Bei

Feedmischungen ausgehend von reinem MeOH bis hin zu einem Molanteil an MeOH von $0,5 \text{ mol mol}^{-1}$, erreicht man mit der Membran POMS 05-119 im Permeat eine Anreicherung, welche sich annähernd mit dem Dampf-Flüssig-Gleichgewicht deckt. Das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht entspricht dem idealisierten Trennverhalten einer konventionellen Rektifikationskolonne. In Abbildung 6-34 ist der massenbezogene Permeatstrom der Membranen PERVAP™4060, PDMS 04-075, PDMS 04-123 und der Membran POMS 05-119 dargestellt. Auf der Abszisse ist der Massenanteil an MeOAc im Feed aufgetragen, der Ordinate ist der Permeatfluss zu entnehmen.

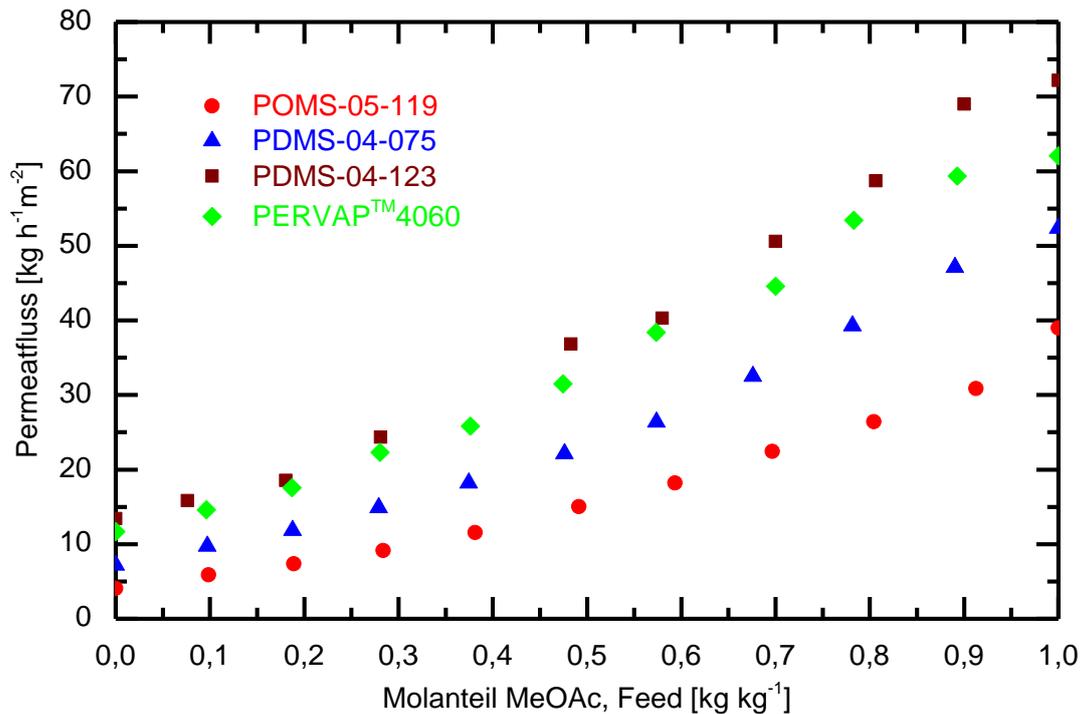


Abbildung 6-34: Permeatflüsse der organophilen Membranen PERVAP™4060, PDMS 04-123, PDMS 04-075, POMS 05-119; $p_{\text{Permeat}} = 50 \text{ mbar}$, $T_{\text{Feed}} = 50 \text{ °C}$, $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

Die Permeatflüsse der organophilen Membranen liegen ca. eine Größenordnung über jenen der hydrophilen Membranen (siehe Abbildung 6-29). Die Membranen PERVAP™4060 und PDMS 04-123 wiesen ähnliche Durchflüsse auf. Bedingt durch den gleichen chemischen Aufbau der aktiven Schicht, wurde neben den vergleichbaren Trennschärfen, auch eine annähernde Übereinstimmung der Permeatflüsse nachgewiesen. Der Permeatfluss der PDMS-basierten Membran PDMS 04-075, die sich wie aus Abbildung 6-34 ersichtlich ist, durch eine höhere Selektivität auszeichnet, ist im Vergleich zu den Membranen PERVAP™4060 und PDMS 04-123 reduziert. Dies deckt sich mit dem Zusammenhang zwischen dem Grad an Quervernetzung und dem Permeatstrom, welcher aus den Ergebnissen der hydrophilen Membranen abgeleitet wurde. Eine zunehmende Quervernetzung der aktiven Schicht reduziert den Permeatfluss. Die POMS-basierte Membran POMS 05-119 weist mit einem maximalen Permeatstrom von $39 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ die geringsten Werte der organophilen Membranen auf. Wie aus Abbildung 6-33 hervor geht, ist die Trennschärfe dieser Membran die größte unter den organophilen Membranen. Alle

Pervaporationsversuche bestätigen den allgemeinen Zusammenhang, dass die Selektivität einer Membran und der Permeatstrom gegenläufiges Verhalten aufweisen. In Abbildung 6-35 ist der molbezogene Permeatfluss der Einzelkomponenten für die Membran PDMS 05-119 dargestellt. Der Abszisse ist der Molanteil an MeOAc im Feed zu entnehmen, auf der Ordinate sind die Permeatflüsse der Einzelkomponenten bzw. der gesamte Permeatfluss aufgetragen.

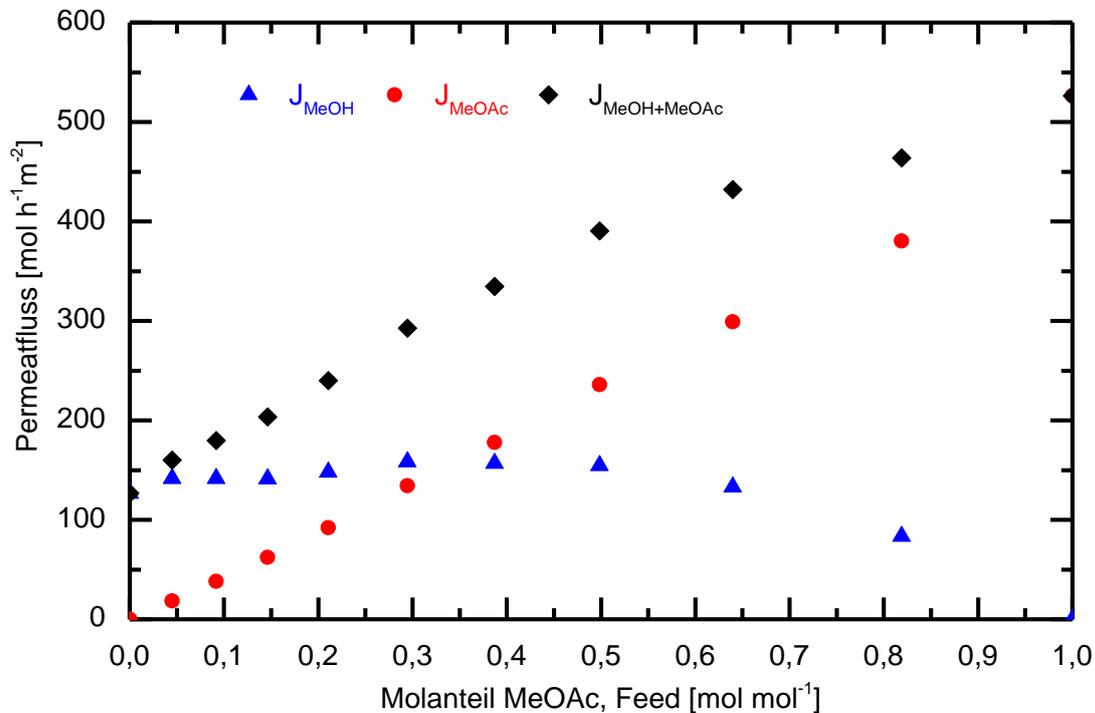


Abbildung 6-35: Permeatfluss der Einzelkomponenten der Membran POMS 05-119; $p_{\text{Permeat}} = 50 \text{ mbar}$, $T_{\text{Feed}} = 50 \text{ °C}$, $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

Der Methylacetatfluss durch die Membran steigt mit zunehmender Methylacetatkonzentration im Feed kontinuierlich an. Dies folgt aus der erhöhten Triebkraft für den Methylacetattransport. Der Methanolfluss zeigt im Bereich erhöhter Methanolkonzentrationen ein abweichendes Verhalten. Ab einem Molanteil an MeOH von $0,5 \text{ mol mol}^{-1}$ flacht der Verlauf des Permeatflusses ab und bleibt trotz Steigerung der Methanolkonzentration im Feed konstant. Bei den Untersuchungen der hydrophilen Membranen PERVAPTM2255-70 und PERVAPTM2255-80 wurde gegengleiches Verhalten festgestellt. Der Kurvenverlauf begründet sich in der Quellung der Membran. Allgemein bedingt primär jene Komponente die Quellung der Membran, welche die signifikant ausgeprägtere Sorptionsaffinität besitzt. Bei Verwendung von organophilen Membranen ist bei hohen Methanolkonzentrationen die Membran minimal gequollen, die Molekülstruktur innerhalb der aktiven Schicht verdichtet sich und erschwert die Permeation durch die Membran. Der konstante Methanolfluss ab einem Methanolanteil von $0,5 \text{ mol mol}^{-1}$ bis hin zu reinem MeOH, spiegelt das gegenseitige Aufheben von Triebkrafteerhöhung und reduzierter Quellung wider. Der maximale Methylacetatfluss für die Membran POMS 05-119 beträgt $525 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Für reines MeOH wird ein Permeatfluss von $150 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ erreicht. In Abbildung 6-36 ist der molbezogene Permeatfluss für die Membran PDMS 04-075 dargestellt. Der maximale Gesamtpermeatfluss

für diese Membran beträgt ca. $700 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ und ist im Vergleich zu der in Abbildung 6-35 dargestellten Membran POMS 05-119 um ca. 40 % erhöht.

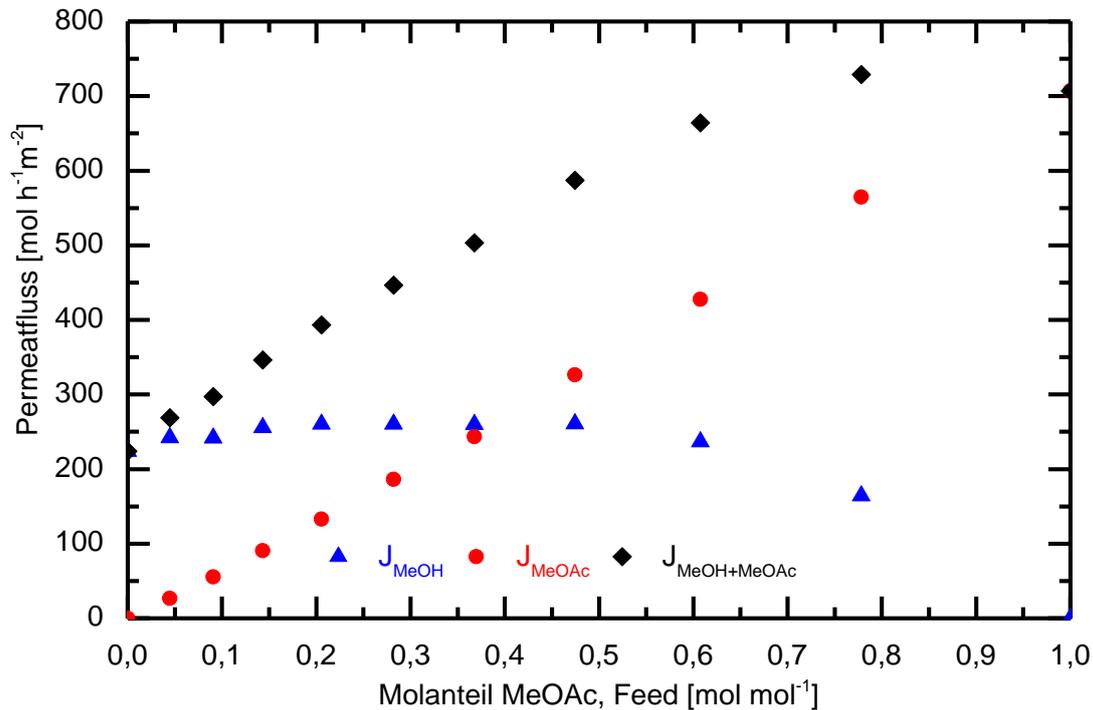


Abbildung 6-36: Permeatfluss der Einzelkomponenten der Membran PDMS 04-075;
 $p_{\text{Permeat}} = 50 \text{ mbar}$, $T_{\text{Feed}} = 50 \text{ °C}$, $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

Die Membran PDMS 04-075 zeigte qualitativ gleiches Verhalten wie die Membran POMS 05-119. Der Methanolfluss durch die Membran bleibt ab einem Molanteil an MeOH von $0,5 \text{ mol mol}^{-1}$ bis hin zu reinem MeOH im Feed, auf einem konstanten Wert. Dies lässt auf ein vergleichbares Quellungsverhalten der Membran schließen und fließt in die Modellierung (Kapitel 6.10.3) des Permeatflusses mit ein. Der Methylacetatfluss durch die Membran steigt mit zunehmender Methylacetatkonzentration im Feed kontinuierlich an. Dieses Verhalten stimmt mit jenem der Membran POMS 05-119 überein und gilt somit als bestätigt. In Abbildung 6-37 und Abbildung 6-38 sind die Permeatflüsse der Membranen PDMS 04-123 und PERVAP™ 4060 dargestellt.

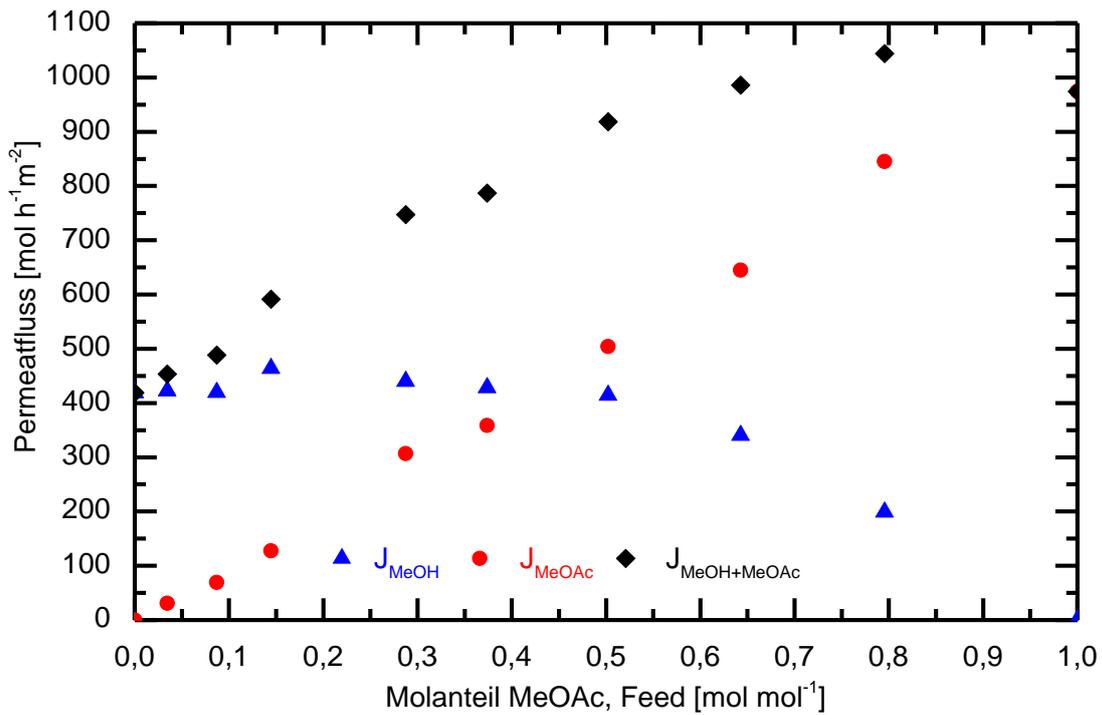


Abbildung 6-37: Permeatfluss der Einzelkomponenten der Membran PDMS 04-123;
 $p_{\text{Permeat}} = 50 \text{ mbar}$, $T_{\text{Feed}} = 50 \text{ °C}$, $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

Der maximale Gesamtpermeatfluss beider Membranen beträgt ca. $1000 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ und ist im Vergleich zu der in Abbildung 6-35 dargestellten Membran POMS 05-119 um einen Faktor von 2 größer.

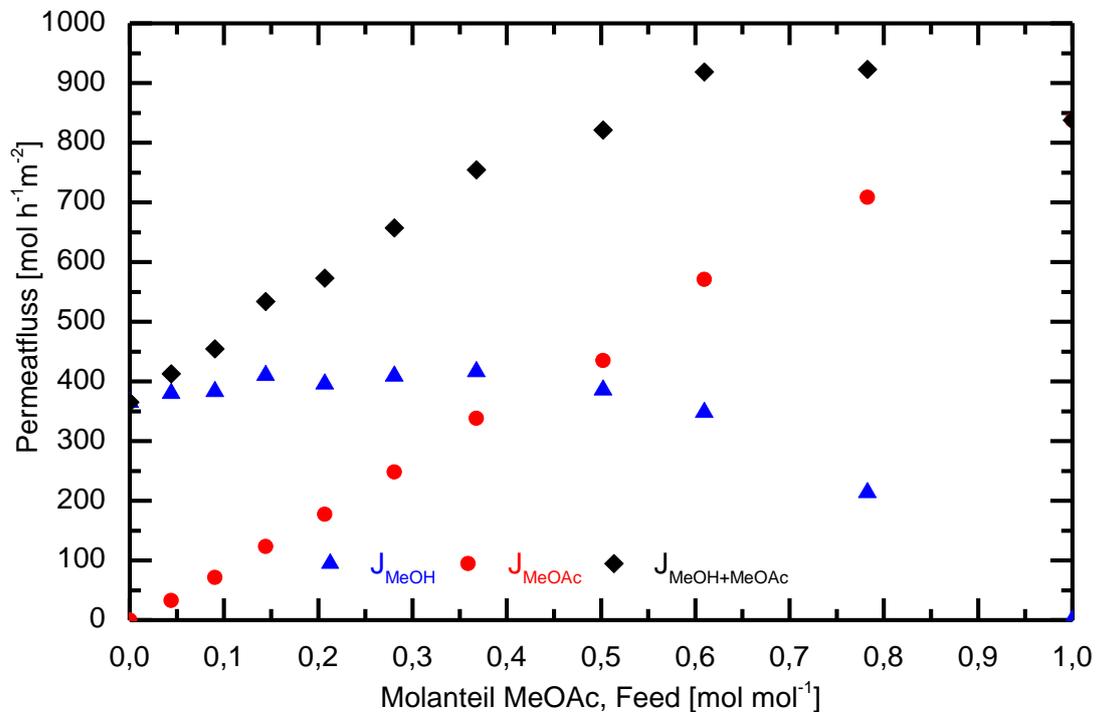


Abbildung 6-38: Permeatfluss der Einzelkomponenten der Membran PERVAP™ 4060;
 $p_{\text{Permeat}} = 50 \text{ mbar}$, $T_{\text{Feed}} = 50 \text{ °C}$, $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

Dieser Sachverhalt basiert auf dem Faktum, dass beide Membranen PDMS-basiert sind und einen vergleichbaren Quervernetzungsgrad aufweisen. Dies konnte bereits aus den Untersuchungen der Selektivität festgestellt werden. Die Kurvenverlaufscharakteristik des Methanolfusses, welche bei den Membranen POMS 05-119 und PDMS 04-75 beobachtet wurde, konnte auch bei den Membranen PDMS 04-75 und PERVAP™4060 festgestellt werden. Diesem Phänomen liegt das für MeOH gegenläufige Verhalten von Membranquellung und Triebkraft bei Verwendung organophiler Membranen zugrunde. Der kontinuierliche Anstieg des Methylacetatflusses durch die Membran ist allen organophilen Membranen gemein.

6.10.3 Modellierung des Permeatflusses aus binären Mischungen

Bei allen Membranen handelt es sich um dichte (nicht poröse), amorphe Polymermembranen. Im Gegensatz zu anorganischen Membranen, weisen Polymermembranen ein spezifisches Quellungsverhalten auf, welches direkten Einfluss auf die Selektivität und den Permeatfluss hat. Die Quellung ist anisotrop, da aufgrund des Phasenwechsels in der Pervaporation, die Membranen normal zur Membranfläche signifikante Unterschiede im Quellungsgrad aufweisen. Die dem flüssigen Feed zugewandte Seite der Membran ist stark gequollen, auf der Permeatseite ist die Membran nahezu „trocken“ [13].

Aus den Versuchen geht hervor, dass der Quellungsgrad von der Zusammensetzung des Feed abhängt. Primär ist jene Komponente für die Quellung verantwortlich, die eine ähnliche Polarität wie die Polymermembran aufweist. Das allgemein formulierte Lösungs-Diffusions-Modell (siehe 4.4.1) berücksichtigt diesen Einfluss nicht. Im Zuge dieser Dissertation wurde ein mathematischer Ausdruck erarbeitet, welcher den Quellungseinfluss auf den Permeatfluss miteinbezieht. Die physikalische Beschreibung des Quellungs Vorganges ist aufgrund der Anisotropie komplex. In der Literatur finden sich einzelne Arbeiten zu diesem Thema [61],[62]. Zur physikalisch fundierten Beschreibung der komplexen Quellungsphänomene, welche nicht Gegenstand dieser Arbeit waren, bedarf es noch eines intensiven Forschungsaufwands.

In dieser Arbeit wurde zur Beschreibung der Quellung ein empirischer Quellungsterm S eingeführt. Er geht als Multiplikator in die Transportgleichung ein, welche sich entsprechend Gleichung (6-6) ergibt.

$$J_i = \bar{Q}_i \cdot \Delta p_i \cdot S \quad (6-6)$$

\bar{Q}_i stellt dabei die mittlere membranspezifische Permeanz der Komponente i dar. Aus den Untersuchungen der organophilen Membranen (Abbildung 6-35, Abbildung 6-36, Abbildung 6-37 und Abbildung 6-38) ist ersichtlich, dass der Methanolfluss für einen Molanteil an MeOH im Feed zwischen 0,5 bis 1 mol mol⁻¹ annähernd konstante Werte aufweist. Dieser Sachverhalt ist auch beim Methylacetatfluss in der hydrophilen Membran PERVAP™ 2255-30 (siehe Abbildung 6-32) erkennbar, daher ist von einem vergleichbaren

Quellungsverhalten auszugehen. Der Methylacetatfluss beim Einsatz von hydrophilen Membranen (PERVAP™2255-70 und PERVAP™2255-80) hat einen abfallenden Verlauf im Bereich hoher Methylacetatkonzentrationen. Der Quellungsgrad der Membranen ändert sich folglich über den gesamten Konzentrationsbereich relativ betrachtet stärker als bei den organophilen Membranen (bzw. Membran PERVAP™2255-30). Die Modellvorstellung zur Formulierung des Quellungsfaktors basiert auf einer Grundquellung der Membranen. Diese ergibt sich, wenn jene Komponente im Feed rein vorliegt, die eine zur Membran signifikant unterschiedliche Polarität aufweist. Es konnte ein allgemeiner mathematischer Ansatz entsprechend Gleichung (6-7) für den Quellungsterm formuliert werden.

$$S = a + x_{QK,F}^n \quad (6-7)$$

Der Ausdruck $x_{QK,F}$ gibt den Molanteil, der für die Quellung primär verantwortlichen Komponente im Feed wieder. Der Parameter a , welcher die Grundquellung beschreibt, wird für die organophilen Membranen und die Membran PERVAP™2255-30 mit dem Wert 1 angenommen. Für die Membranen PERVAP™2255-70 und PERVAP™2255-80 wird für den Parameter a ein Wert von 0,1 gewählt. Letztere Membranen weisen signifikant geringere Permeatflüsse auf ($\leq 3 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$), die Grundquellung ist reduziert. Dem Exponenten n wird bei der Modellierung von organophilen Membranen (inkl. Membran PERVAP™2255-30) ein Wert von 1 zugewiesen, für die stark quervernetzten hydrophilen Membranen (PERVAP™2255-70 und PERVAP™2255-80) wird sein Wert mit 2 festgelegt. Der Verlauf des Permeatflusses von Methanol weist für die Membran PERVAP™2255-70 bei Methanolanteilen größer als 80 Mol% ein abflachendes Verhalten auf. Der in Gleichung (6-7) dargestellte empirische Quellungsterm erweitert sich zu einem Quotientenausdruck entsprechend Gleichung (6-8).

$$S = \frac{a + x_{QK,F}^n}{b - c \cdot x_{QK,F}^{n+1} + d \cdot x_{QK,F}^{n+2}} \quad (6-8)$$

Wie Gleichung 6-8 zu entnehmen ist, ist dieser Ansatz an die Modellierung der Adsorption angelehnt, da der Quellungsmechanismus durchaus als adsorptionsähnliches Phänomen empirisch betrachten lässt.

Die Quellungsparameter, welche in direkter Abhängigkeit zum Quervernetzungsgrad der aktiven Membranschicht stehen, sind in Tabelle (6-7) wiedergegeben.

Tabelle 6-7: Quellungsparameter der Membran PERVAP™2255-70

b	1,97
c	5,5
d	6,1

Die Modellierung der Permeatflüsse unter Einbeziehung des Quellungsterms nach Gleichung (6-7) ist beispielhaft für die Membran POMS 05-119 in Abbildung 6-39 dargestellt.

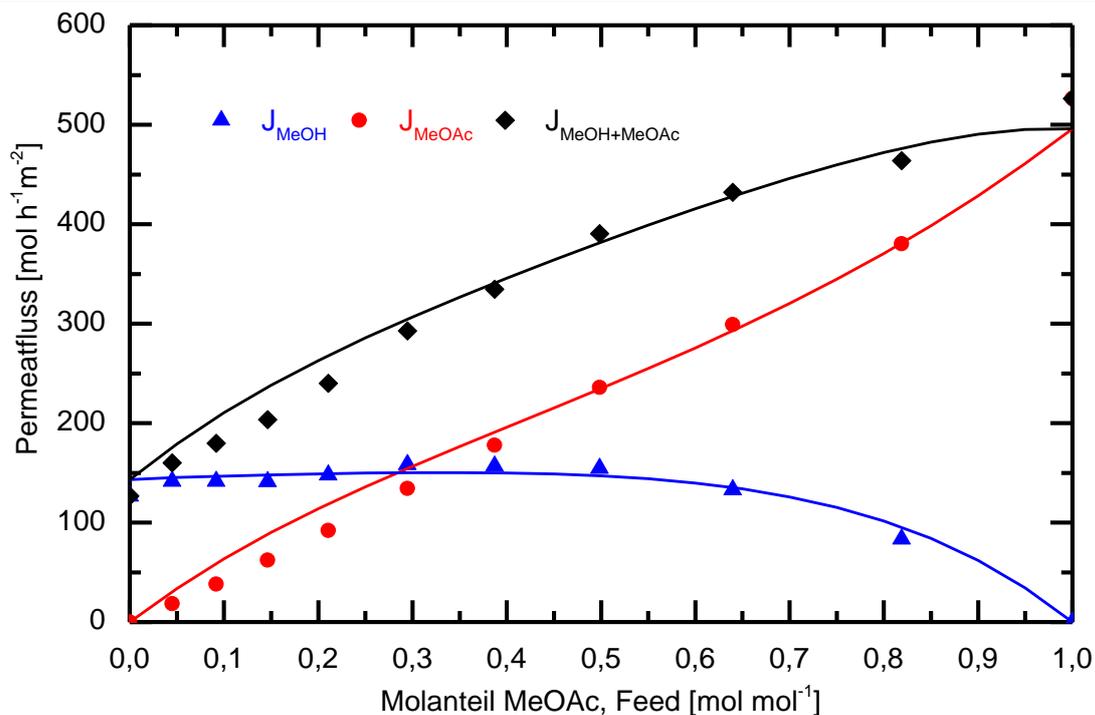


Abbildung 6-39: Modellierung der Permeatflüsse der Einzelkomponenten der Membran POMS 05-119; $p_{\text{Permeat}} = 50 \text{ mbar}$, $T_{\text{Feed}} = 50 \text{ °C}$, $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

Die Modellierungen der Membranen PDMS 04-075, PDMS 04-122, PERVAP™4060 und PERVAP™2255-30 wurden in gleicher Weise durchgeführt und sind dem Anhang zu entnehmen.

Die aus der Modellierung ermittelten mittleren Permeanzen der organophilen Membranen sind in Tabelle 6-8 aufgelistet. Durch Bildung des Quotienten der mittleren Permeanzen von MeOAc und MeOH (siehe 4.4.2) ergibt sich die mittlere, idealisierte Selektivität (Permselectivität), welche ebenfalls in Tabelle 6-8 angeführt ist.

Tabelle 6-8: Mittlere Permeanzen und Permselectivitäten organophiler Membranen

	\bar{Q}_{MeOAc}	\bar{Q}_{MeOH}	$\bar{S}_{\text{MeOAc/MeOH}}$
	mol bar h ⁻¹ m ⁻²	mol bar h ⁻¹ m ⁻²	-
POMS 05-119	334	278	1,20
PDMS 04-075	477	495	0,97
PDMS 04-123	668	822	0,86
PERVAP™4060	609	753	0,80

Man erkennt, dass die Permselectivität für die Membran POMS 05-119 den größten Wert aufweist. Die Membranen PDMS 04-123 und PERVAP™4060 weisen mit Permselectivitäten von 0,86 und 0,81 die geringsten Werte auf. Die berechneten idealisierten Selektivitäten decken sich mit den in Abbildung 6-34 beobachteten Trenncharakteristiken der Membranen. Bei der Membran POMS 05-119 ergab sich die größte Aufkonzentrierung von MeOAc im Permeat, PDMS 04-123 und PERVAP™4060 zeigten die geringsten Trennschärfen. Allgemein betrachtet sind die Trennschärfen der organophilen Membranen für das vorliegende Trennproblem für eine industrielle Umsetzung nicht ausreichend. POMS und

PDMS sind unpolar, MeOAc sorbiert daher bevorzugt. Das aufgrund der geringeren Molekülgröße verbesserte Diffusionsverhalten von MeOH beeinflusst das Trennverhalten der Membran negativ. Die Membran POMS 05-119 weist die größte Trennschärfe der untersuchten organophilen Membranen auf und liegt bezüglich der Trenncharakteristik im Bereich des Dampf-Flüssig-Gleichgewichtes. Die Anreicherung von MeOAc im Permeat bei Selektivitäten unter 1 (PDMS 04-075, PDMS 04-123, PERVAP™4060) basiert auf dem erhöhten Dampfdruck von MeOAc im Vergleich zum MeOH. Dies resultiert in einem erhöhten treibenden Gefälle.

In Abbildung 6-40 ist beispielhaft die Modellierung der hydrophilen Membran PERVAP™2255-70 unter Einbeziehung des Quellungsterms nach Gleichung (6-8) dargestellt.

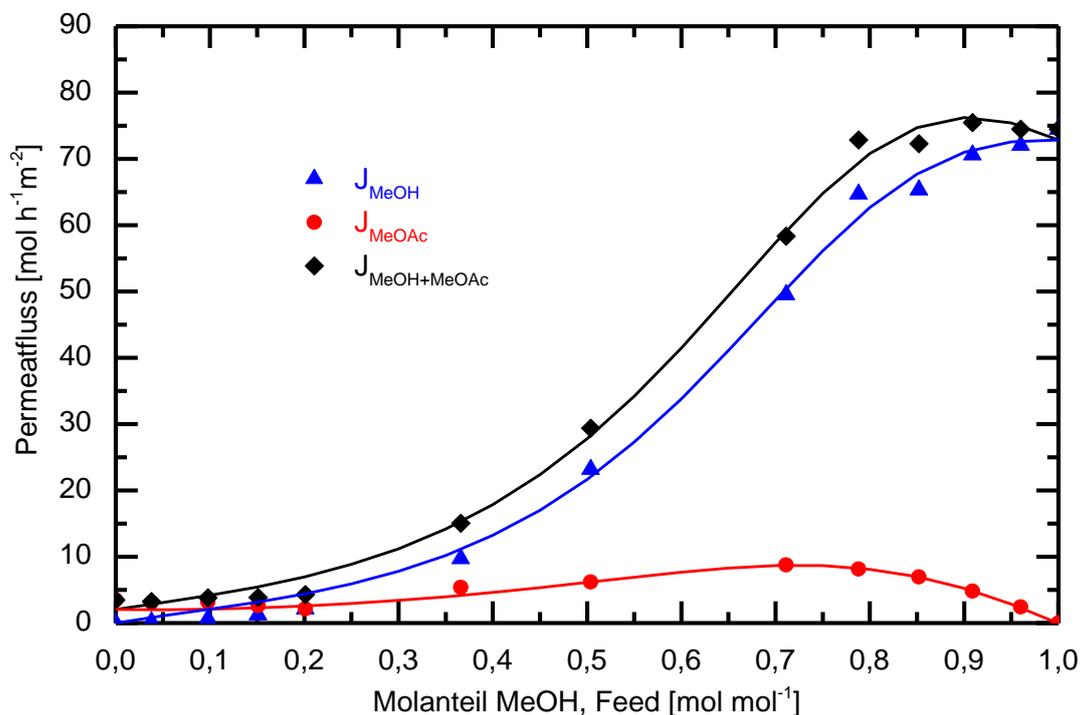


Abbildung 6-40: Modellierung der Permeatflüsse der Einzelkomponenten der Membran PERVAP™2255-70; $p_{\text{Permeat}} = 50 \text{ mbar}$, $p_{\text{Feed}} = 1,5 \text{ bar}$, $T_{\text{Feed}} = 50 \text{ °C}$

Die Modellierung der Membran PERVAP™2255-80 wurde entsprechend Gleichung (6-7) durchgeführt und ist dem Anhang zu entnehmen. Die modellierten Durchflüsse zeigen gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Die aus der Modellierung ermittelten mittleren Permeanzen der hydrophilen Membranen sind in Tabelle 6-9 dargestellt. Aufgrund der abweichenden Ansätze für den Quellungsterm sind die Absolutwerte der mittleren Permeanzen nicht signifikant. Die mittlere Permselectivität der Membranen ist repräsentativ. Sie wird aus dem Quotienten der mittleren Permeanzen für MeOH und MeOAc gebildet und gibt repräsentativen Aufschluß über die Trenncharakteristik. Sie ist unabhängig von der Formulierung des Quellungsterms.

Tabelle 6-9: Mittlere Permeanzen und Permselectivitäten hydrophiler Membranen

	\bar{Q}_{MeOH}	\bar{Q}_{MeOAc}	$\bar{S}_{\text{MeOH/MeOAc}}$
	mol bar h ⁻¹ m ⁻²	mol bar h ⁻¹ m ⁻²	-
PERVAP™2255-80	58,3	6,7	8,75
PERVAP™2255-70	412,9	62,2	6,64
PERVAP™2255-30	264,8	105,6	2,51

Aus Tabelle 6-9 geht hervor, dass die Permselectivitäten der hydrophilen Membranen im Vergleich mit jenen der organophilen Membranen signifikant höher sind. Dies resultiert aus den Sorptions- und Diffusionsverhältnissen. Es besteht eine chemische Ähnlichkeit zwischen der zu permeierenden Zielkomponente MeOH und der aktiven Membranschicht (PVA). Das bevorzugte Diffusionsverhalten von MeOH wirkt sich in der Methylacetatsynthese bei Verwendung hydrophiler Membranen im Gegensatz zu organophilen Membranen positiv aus. Die Membran PERVAP™2255-80 weist mit einem Wert von 8,75 die höchste Permselectivität auf. Mit abnehmendem Quervernetzungsgrad ergeben sich reduzierte Selektivitäten, dieser Sachverhalt deckt sich mit den in Abbildung 6-28 beobachteten Trenncharakteristiken der Membranen.

6.10.4 Temperaturabhängigkeit des Trennergebnisses

Die Membran POMS 05-119 zeigte die größten Selektivitäten und ist somit aus wirtschaftlicher Sicht die bestgeeignetste organophile Membran für eine großtechnische Umsetzung. Der Einfluss der Temperatur wurde im Bereich zwischen 40 - 60°C variiert. Im Vergleich zu den Versuchen bei 50 °C wurde neben der Temperatur auch der feedseitige Druck verändert. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes wurde der Druck auf der Feedseite erhöht, um einen flüssigen Aggregatzustand des Feed zu gewährleisten. In Abbildung 6-41 ist das Trennverhalten der Membran POMS 05-119 bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt.

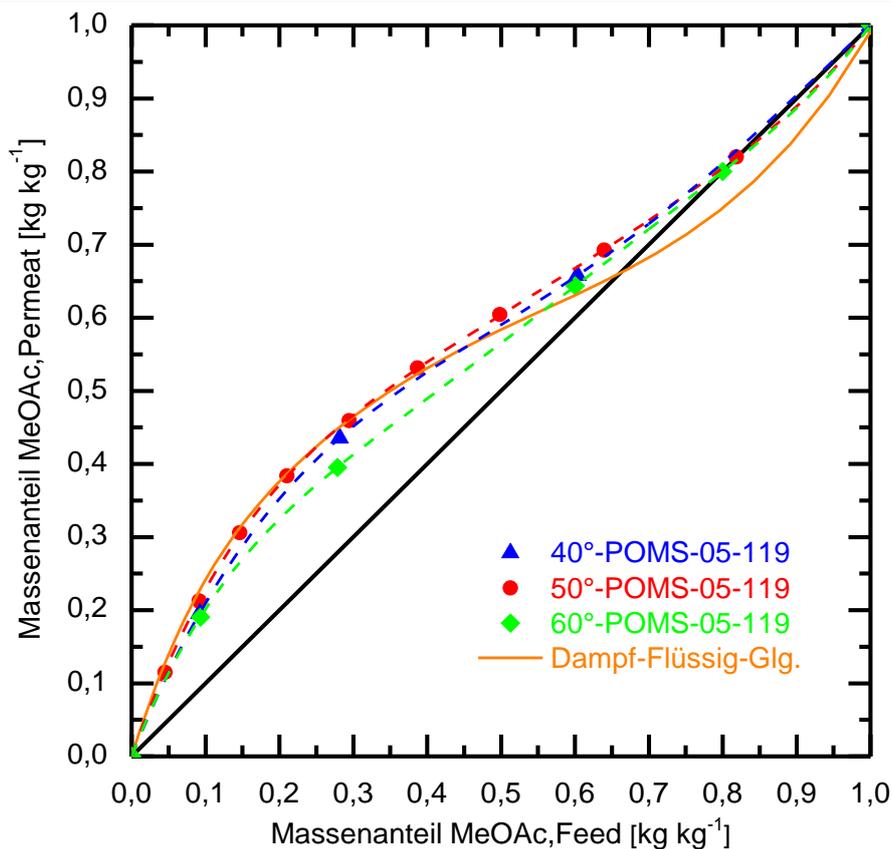


Abbildung 6-41: Einfluss der Temperatur auf die Trenncharakteristik der organophilen Membran PDMS 05-119; $p_{\text{Permeat}} = 50 \text{ mbar}$, $T_{\text{Feed}} = 40/50/60 \text{ °C}$, $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

Der Molanteil an MeOAc im Feed wird auf der Abszisse dargestellt, auf der Ordinate ist der korrespondierende Methylacetatgehalt im Permeat aufgetragen. Die orange eingezeichnete Kurve entspricht dem Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (VLE) des Systems MeOAc/MeOH unter atmosphärischen Bedingungen. Für die Versuche mit 40 °C bzw. 60 °C wurden jeweils drei unterschiedliche Einsatzmischungen vermessen. Aus Abbildung 6-41 ist zu erkennen, dass das Azeotrop bei allen drei Temperaturen überwunden werden konnte. Die Trenncharakteristiken der Membran bei Temperaturen von 40 °C und 50 °C zeigten große Übereinstimmung, die Abweichungen der beiden Kurven zueinander liegen im Bereich des experimentellen Messfehlers. Die bei einer Temperatur von 60 °C durchgeführten Versuchen ergaben eine reduzierte Aufkonzentrierung des Methylacetats im Permeat. In Abbildung 6-42 bzw. in Abbildung 6-43 sind die Permeatflüsse der Einzelkomponenten MeOAc bzw. MeOH bei Feedtemperaturen von 40 °C, 50 °C und 60 °C, gegen den Molanteil an MeOAc im Feed aufgetragen. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Permeatflüssen, welche mit dem in Kapitel 6.10.3 eingeführten adaptierten Lösungs-Diffusions-Modell berechnet wurden. In der Modellierung wurde für alle Temperaturen gleiches Quellungsverhalten der Membranen vorausgesetzt. Aus Abbildung 6-42 und Abbildung 6-43 wird ersichtlich, dass mit zunehmender Temperatur die Permeatflüsse von MeOAc und MeOH ansteigen. Der Permeatfluss von MeOH bei einer Temperatur von 60 °C ist ca. um einen Faktor 2 größer als jener bei einer Temperatur von 40 °C. Für alle Temperaturen zeigt der Permeatfluss von MeOH das bereits diskutierte charakteristische Abflachen bei Methanolkonzentrationen von

Ergebnisse

größer $0,4 \text{ mol mol}^{-1}$. Die modellierten Permeatflüsse geben dieses Verhalten in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten wieder.

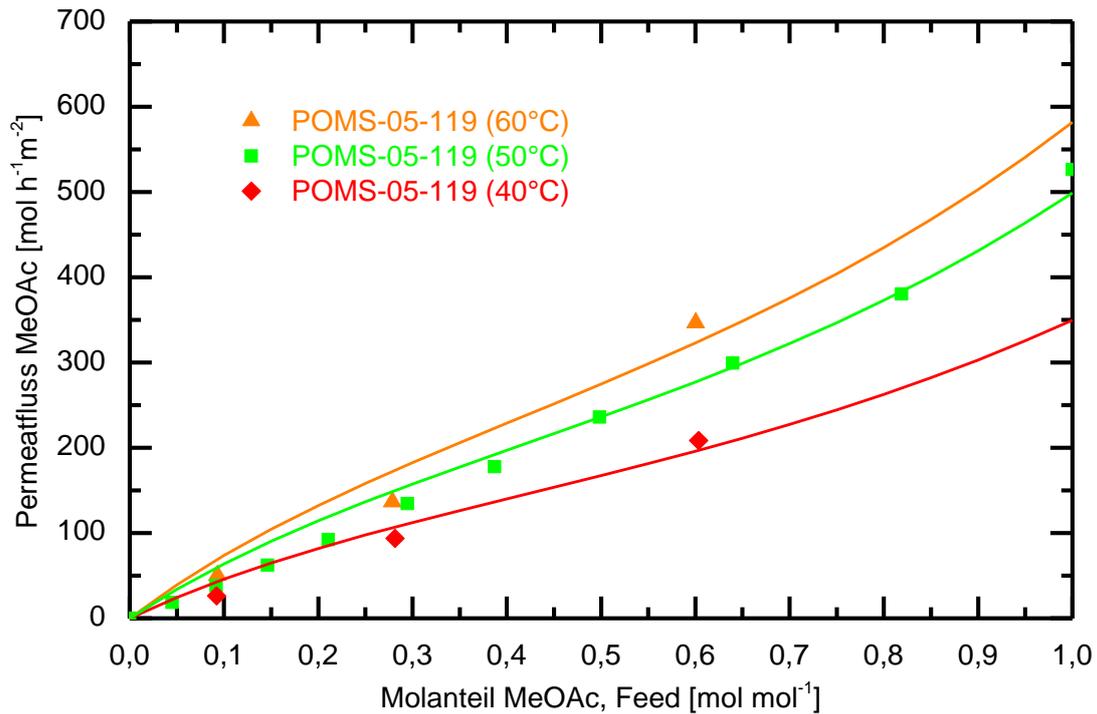


Abbildung 6-42: Temperatureinfluss auf den Permeatfluss von MeOAc bei der Membran PDMS 05-119; $p_{\text{Permeat}} = 50 \text{ mbar}$, $T_{\text{Feed}} = 40/50/60 \text{ °C}$, $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

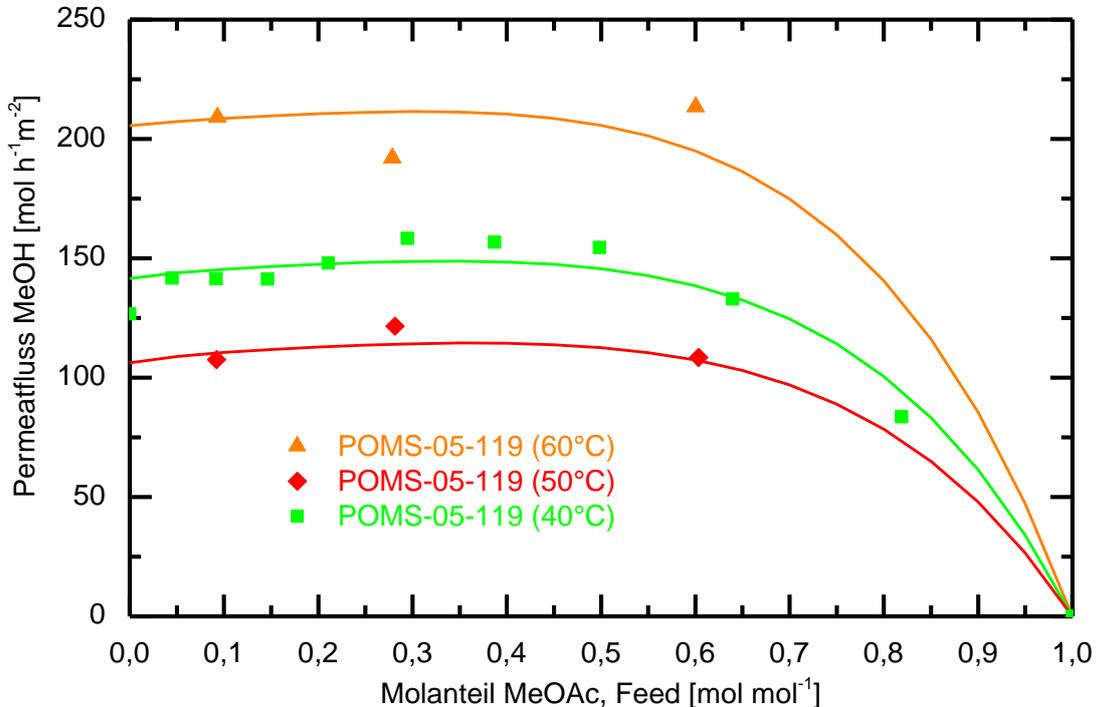


Abbildung 6-43: Temperatureinfluss auf den Permeatfluss von MeOH bei der Membran PDMS 05-119; $p_{\text{Permeat}} = 50 \text{ mbar}$, $T_{\text{Feed}} = 40/50/60 \text{ °C}$, $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

6.10.5 Temperaturabhängigkeit der Permeanz

In Abbildung 6-44 ist die Temperaturabhängigkeit der Permeanzen von MeOAc und MeOH dargestellt. Auf der Abszisse ist die Betriebstemperatur aufgetragen, der Ordinate sind die Werte für die Permeanz zu entnehmen. Die zugrundeliegenden Daten stammen aus den Permeatflussmodellierungen, welche in Abbildung 6-42 und Abbildung 6-43 dargestellt sind. Die durchgezogenen Linien entsprechen der modellierten Temperaturabhängigkeit der Permeanz durch einen Arrhenius-Ansatz (siehe Gleichung (4-39)).

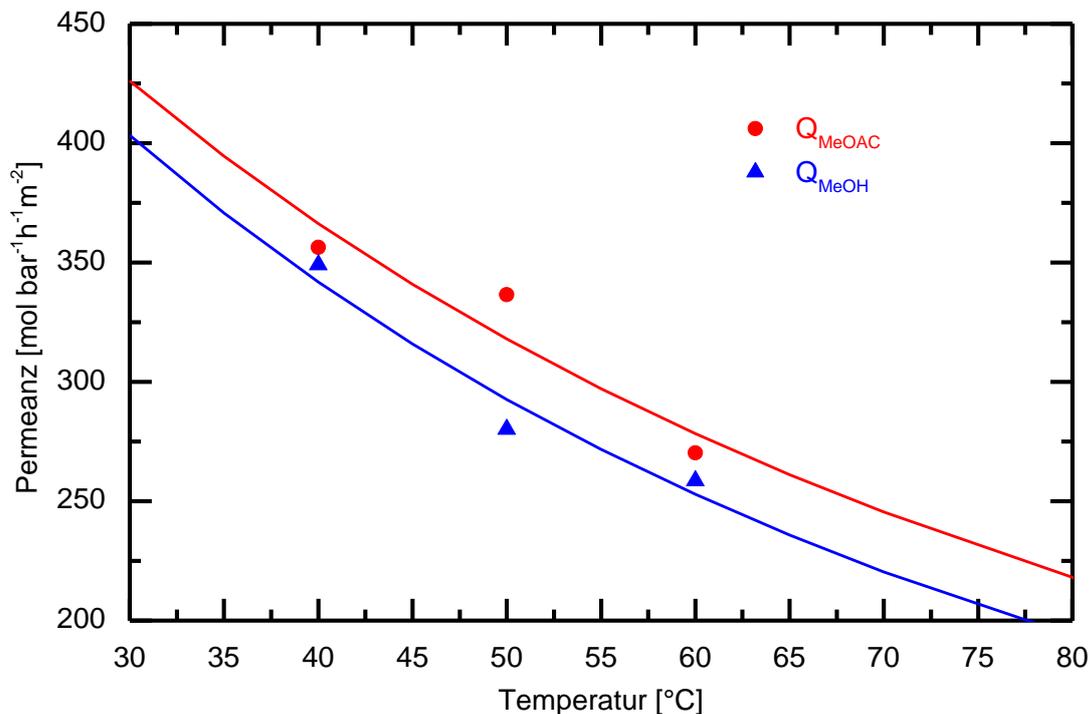


Abbildung 6-44: Temperaturabhängigkeit der Permeanz von MeOAc und MeOH für die Membran PDMS 05-119; $p_{\text{Permeat}} = 50 \text{ mbar}$, $T_{\text{Feed}} = 40/50/60 \text{ °C}$, $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

Man erkennt aus Abbildung 6-44, dass mit zunehmender Temperatur die Permeanz abnimmt. Die Aktivierungsenergien der Permeanzen für MeOH und MeOAc weisen folglich negative Werte auf. Sie betragen $-13,06 \text{ kJ mol}^{-1}$ für MeOH und $-11,92 \text{ kJ mol}^{-1}$ für MeOAc. Grundsätzlich können sich die Aktivierungsenergie der Permeanz, welche ident mit jener der Permeabilität ist, gemäß Gleichung (4-39) additiv aus der Aktivierungsenergie der Diffusion E_D und der molaren Lösungsenthalpie Δh_S zusammensetzen. Die Sorption von Alkoholen und Estern an organophilen Membranen ist ein exothermer Vorgang, die Sorptionsenthalpie sind folglich negativ. Ist die Lösungsenthalpie betragsmäßig größer als die positive Aktivierungsenergie der Diffusion, ergeben sich negative Werte für die Aktivierungsenergie der Permeanz bzw. der Permeabilität. Die Abnahme der Permeanz infolge einer Temperaturerhöhung gründet sich phänomenologisch in der Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichtes. Nach van't Hoff (Gleichung (4-28)) leitet sich für exotherm-reversible Vorgänge bei Erhöhung der Temperatur, eine Gleichgewichtsverschiebung in Richtung des nicht adsorbierten Zustandes ab. Die Anzahl an sorbierten Molekülen an der

Ergebnisse

Membranoberfläche wird reduziert. Dieser Effekt dominiert über den positiven Temperatureinfluss auf den Diffusionsvorgang. Die Werte für die mittleren Permeanzen und Permselectivitäten bei unterschiedlichen Temperaturen sind Tabelle 6-10 zu entnehmen. Die Ergebnisse aus der Modellierung nach einer Arrhenius-Beziehung (4-39) sind in Tabelle 6-11 dargestellt.

Tabelle 6-10: Temperaturabhängigkeit der mittleren Permeanzen und Permselectivitäten von MeOAc und MeOH

POMS 05-119	\bar{Q}_{MeOAc}	\bar{Q}_{MeOH}	$\bar{S}_{\text{MeOAc/MeOH}}$
	mol bar h ⁻¹ m ⁻²	mol bar h ⁻¹ m ⁻²	-
40°C	356,4	349,1	1,02
50°C	336,5	280,2	1,20
60°C	270,3	258,6	1,04

Aus den Permselectivitäten in Tabelle 6-10 ist zu erkennen, dass die Permselectivität nicht vollständig unabhängig von den Betriebsbedingungen ist. Mit zunehmender Temperatur werden die Permeanzen geringer, der Quotient wird durch die geringer werdenden Bezugswerte beeinflusst. Vergleicht man das Trennergebnis, welches in Abbildung 6-41 dargestellt ist, mit den Werten für die Permselectivität aus Tabelle 6-11, erkennt man, dass letztere nicht den exakten Sachverhalt beschreiben. Mit höher werdender Temperatur wird die Permselectivität zu höheren Werten hin verschoben und zeigt eine Abweichung zum beobachteten Trennergebnis.

Tabelle 6-11: Aktivierungsenergie und Stoßfaktor der Permeanz von MeOAc und MeOH

POMS 05-119	$E_{\text{AP,MeOAc}}$	$E_{\text{AP,MeOH}}$	$A_{\text{P,MeOAc}}$	$A_{\text{P,MeOH}}$
	kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹	mol bar h ⁻¹ m ⁻²	mol bar h ⁻¹ m ⁻²
40°C	-11,92	-13,06	3,77	2,26
50°C				
60°C				

Die Permeatflüsse selbst werden trotz reduzierter Permeanz mit zunehmender Temperatur größer. Die signifikant erhöhten Triebkräfte aufgrund der größeren Dampfdrücke übertreffen in ihrer Wirkung den Einfluss der verminderten Permeanzen. Die Temperaturabhängigkeit des Permeatflusses lässt sich ebenfalls mit einem Arrhenius-Ansatz beschreiben (siehe Gleichung(4-35)) und gibt die gesamte Information über den Temperatureinfluss auf den Permeatfluss wieder. Die Aktivierungsenergie $E_{\text{AJ},i}$ des Permeatflusses ist für MeOAc (22,7 kJ mol⁻¹) und MeOH (28,4 kJ mol⁻¹) jeweils positiv, dies bestätigt den bereits diskutierten Sachverhalt des Permeatflussanstiegs infolge der Temperaturerhöhung. Bei Vernachlässigung des Permeatdrucks und dem Vorliegen einer Komponente in reiner Form im Feed, kann unter Anwendung der Beziehung von Clausius-Clapeyron, das treibende Gefälle nach Gleichung (4-41) beschrieben werden. Aus Gleichung (4-42) folgt, dass die Aktivierungsenergie der Permeation $E_{\text{AJ},i}$ durch Subtraktion der Verdampfungsenthalpie ΔH_v von der Aktivierungsenergie der Permeanz $E_{\text{AP},i}$ ermittelt werden kann. Für MeOH ergibt sich

Ergebnisse

im vorliegenden Fall eine Verdampfungsenthalpie $\Delta h_{V,MeOH}$ von $41,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ und für MeOAc eine Verdampfungsenthalpie $\Delta h_{V,MeOAc}$ von $34,6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Aus der Modellierung folgt die qualitativ richtige Aussage, dass MeOH die größere Verdampfungsenthalpie aufweist als MeOAc. Die Absolutwerte der modellierten Verdampfungsenthalpien stimmen größenordnungsmäßig mit den realen Verdampfungsenthalpien von MeOH und MeOAc überein. Die reale Verdampfungsenthalpie liegt für MeOH bei 37 kJ mol^{-1} und für MeOAc bei $32,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ [63].

Abweichungen von diesen Werten ergeben sich aufgrund der notwendigen Extrapolation für die Versuche mit einer Temperatur von 40 °C und 60 °C , um die Permeatflüsse der Reinkomponenten zu bestimmen. Einen weiteren Fehler stellt die Annahme eines vernachlässigbarem Permeatdrucks dar, der Permeatdruck p_p bei den Versuchen betrug 50 mbar . Die Gleichung von Clausius-Clapeyron geht von einer konstanten, temperaturunabhängigen Verdampfungsenthalpie aus, dies birgt ein zusätzliches Fehlerpotential.

6.11 Membranreaktor

Die Membranreaktorversuche wurden entsprechend dem in Kapitel 5.6 dargestellten Versuchsaufbau durchgeführt. Im Unterschied zu den Pervaporationsversuchen wurde der Vorlagebehälter durch einen Reaktor ersetzt, welcher mit dem Kationenaustauscherharz Amberlyst® 15 gefüllt war. Der Retentatstrom aus der Pervaporationseinheit wurde in den Reaktor zurückgeführt. Die Überlagerung der Synthese mit einem Trennverfahren ermöglicht das Verschieben des Gleichgewichtes in Richtung der Produkte [64]. Die selektive Entfernung des bei der Methylacetatsynthese gebildeten Produktes H_2O , wurde in einem der Reaktion nachgeschalteten Pervaporationsschritt realisiert. Die aktive Schicht der eingesetzten hydrophilen Membran PERVAP™2255-70 (Kapitel 4.2.1) besteht aus PVA. Die Stabilität der Membran gegenüber Säuren ist begrenzt, folglich wurde die Reaktion unter säurelimitierten Bedingungen durchgeführt. Eine annähernd quantitative Umsetzung der HOAc gewährleistete die Haltbarkeit der Membran.

Der Retentatstrom des Pervaporationsschritts wurde zum Reaktor rückgeführt. Die selektive Entfernung der polaren Komponente H_2O ermöglichte eine weitere Umsetzung der Edukte zu MeOAc. In Abbildung 6-45 ist der zeitlich gemittelte, molbezogene Permeatfluss und die Permeatzusammensetzung gegen die Versuchszeit aufgetragen. In Abbildung 6-46 ist die dazu korrespondierende Feedzusammensetzung dargestellt.

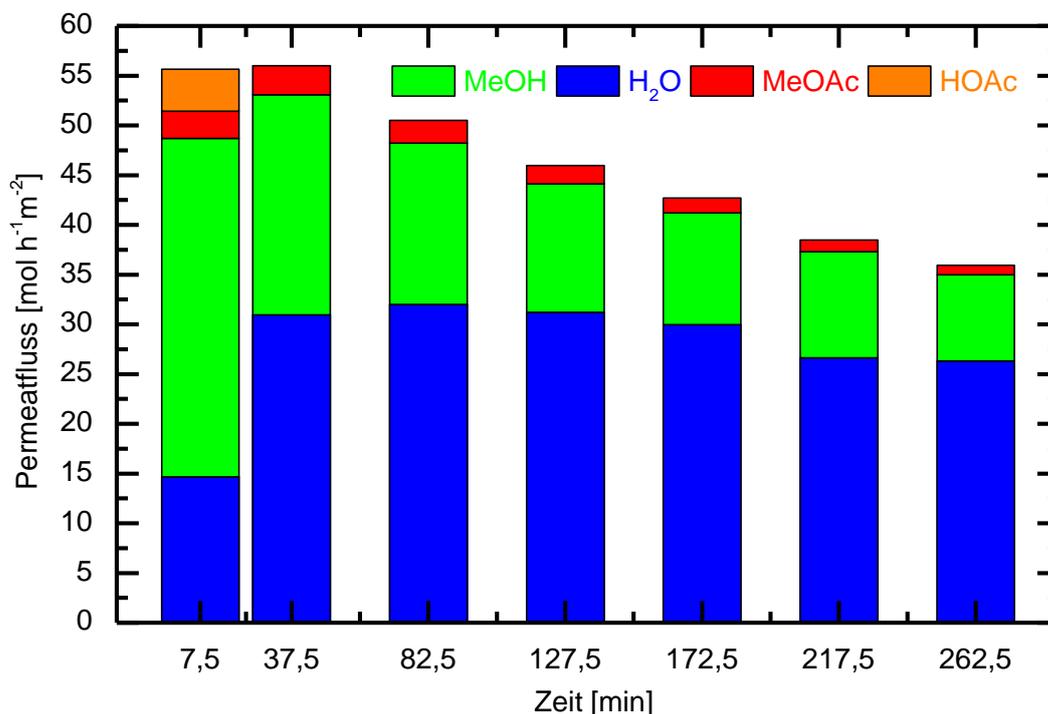


Abbildung 6-45: Zusammensetzung des Permeatflusses aus der Multikomponentenlösung;
 $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$, $T = 50 \text{ °C}$, $p_{\text{Permeat}} = 20 \text{ mbar}$, Membran PERVAP™2255-70,
 $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

Aus Abbildung 6-45 geht hervor, dass der molbasierende Gesamtpermeatstrom nach einer Versuchszeit von 60 min stetig abnimmt. Der mittlere Permeatstrom nach 262,5 min ist im Vergleich zu jenem in der ersten Versuchsstunde um ca. 35 % geringer. Eine mögliche

Ergebnisse

Erklärung dafür ist die Bildung von H₂O-Clustern, auf diesen Sachverhalt wird im Zuge der Modellierung genauer eingegangen. Zu Beginn des Versuches (bis 15 min) permeiert primär MeOH durch die Membran. Dies resultiert aus dem signifikanten Methanolüberschuss in der Eduktmischung und dem begrenzten Reaktionsfortschritt infolge der limitierten Versuchszeit von 15 min. HOAc weist in diesen ersten 15 Minuten einen Molanteil zwischen 25 und 17 Mol% in der Reaktionslösung auf. Daraus resultiert ein mittlerer molarer HOAc-Permeatstrom von 4 mol h⁻¹ m⁻².

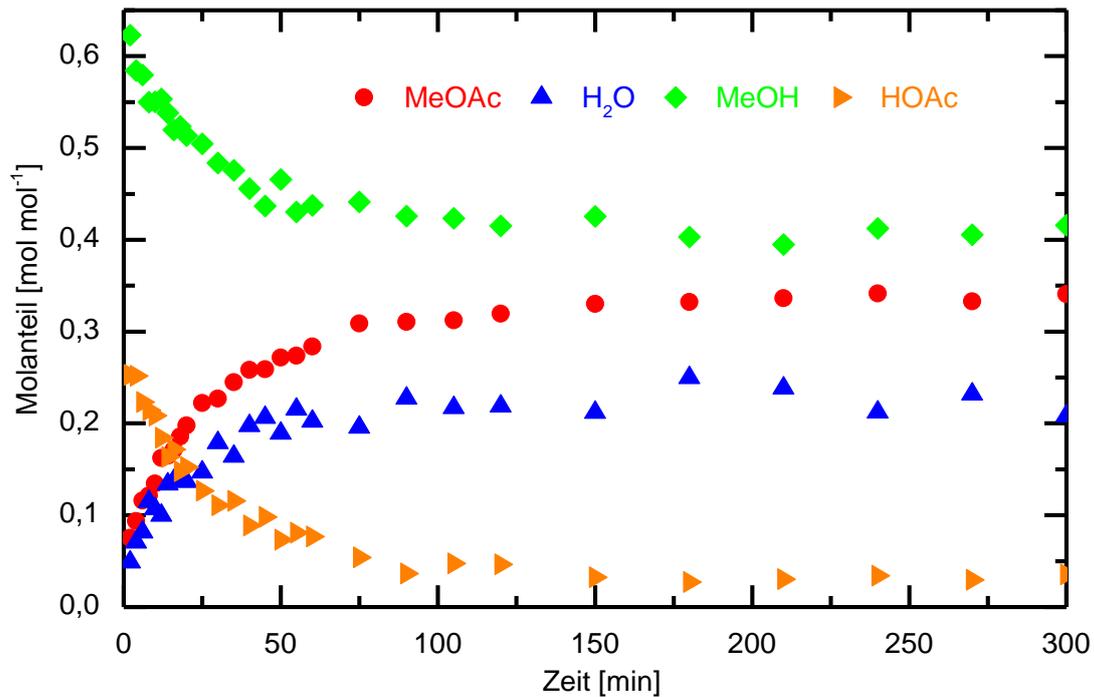


Abbildung 6-46: Zeitlicher Verlauf der Molanteile aller Reaktionsteilnehmer im Feed; $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$, $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{Permeat}} = 20 \text{ mbar}$, Membran PERVAPTM2255-70, $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

Für den Zeitraum zwischen 15 - 60 min ist HOAc im Permeat bereits nicht mehr nachweisbar, der Molanteil an HOAc im Feed beträgt zwischen 17 und 7 Mol%. Der wasserbezogene mittlere Permeatstrom beträgt in der ersten Viertelstunde 14,7 mol h⁻¹ m⁻² und steigt im Zeitraum zwischen 15 - 60 min auf einen mittleren Wert von 30,9 mol h⁻¹ m⁻² an. Der MeOAc-Permeatstrom, welcher einen Verlust an Zielprodukt darstellt, ist zu Versuchsbeginn mit 2,3 mol h⁻¹ m⁻² am größten. Der MeOAc-Gehalt im Feed nimmt mit fortlaufender Versuchsdauer stetig zu und erreicht einen Molanteil von 0,34 mol mol⁻¹. Mit zunehmendem Reaktionsfortschritt und einem folglich reduzierten MeOH-Gehalt im Feed, sinkt der MeOH-Permeatstrom von einem maximalen Mittelwert für die ersten 15 min von 34 mol h⁻¹ m⁻² auf einen minimalen Mittelwert von 8,7 mol h⁻¹ m⁻² am Ende des Versuchszeitraumes. In Abbildung 6-47 ist der Vergleich zwischen dem MeOAc-Molanteil der isoliert durchgeführten Reaktion und dem Membranreaktorversuch dargestellt.

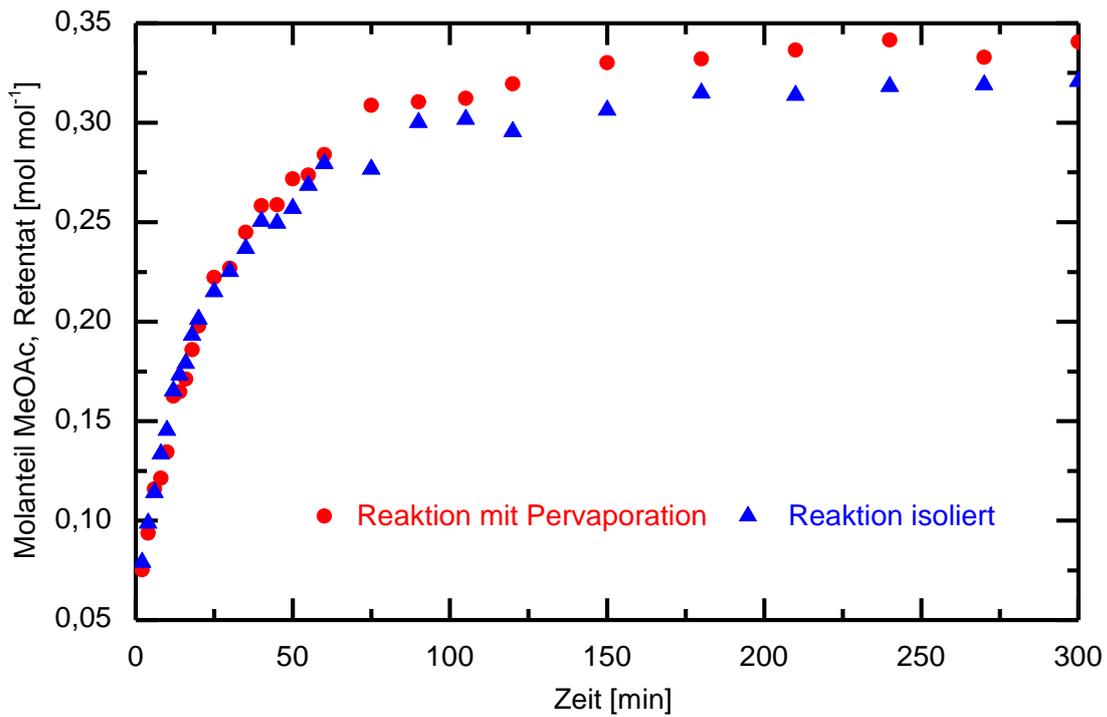


Abbildung 6-47: MeOAc-Molanteile bei isolierter Reaktion und Reaktion mit Pervaporation;
 $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$, $T = 50 \text{ °C}$, $p_{\text{Permeat}} = 20 \text{ mbar}$, Membran PERVAP™2255-70,
 $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

Durch Überlagerung von Reaktion und Pervaporation wird durch gezielte Störung des Reaktionsgleichgewichtes, der Umsatz entsprechend dem Massenwirkungsgesetz erhöht. Der Molanteil an MeOAc des Membranreaktorversuches ist relativ betrachtet um 6 % größer als jener für die isolierte Reaktion. In Abbildung 6-48 ist der Vergleich des H₂O-Molanteiles zwischen der isoliert durchgeführten Reaktion und dem Membranreaktorversuch dargestellt.

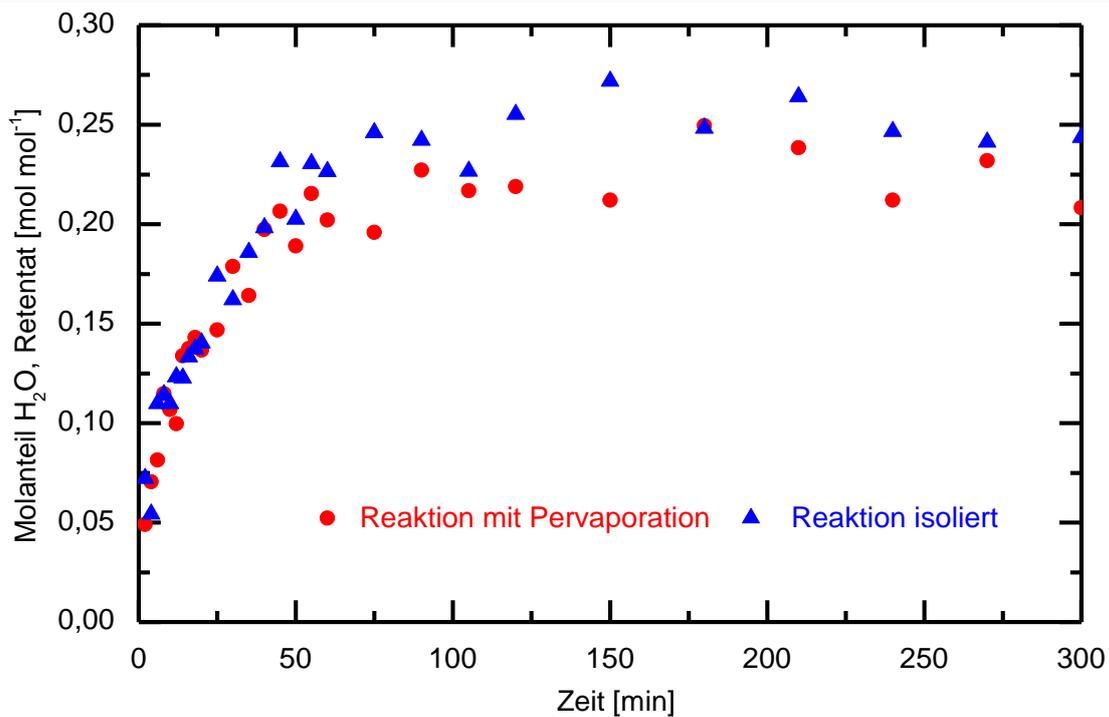


Abbildung 6-48: H₂O-Molanteile bei isolierter Reaktion und Reaktion mit Pervaporation;
 $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$, $T = 50 \text{ °C}$, $p_{\text{Permeat}} = 20 \text{ mbar}$, Membran PERVAP™2255-70,
 $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

Die selektive Entfernung der polaren H₂O-Moleküle aus der Reaktionslösung führt zu einem reduzierten Molanteil des Reaktionsprodukts H₂O in der Flüssigphase. Bildet man den Quotienten aus den Aktivitäten der Produkte und der Edukte und multipliziert diese mit den jeweiligen Adsorptionskonstanten, erkennt man, dass bei isolierter Durchführung der Reaktion, das modellierte Reaktionsgleichgewicht (Kapitel 6.9.2) nach 3 h erreicht ist ($K_{\text{Reaktion}} = 37,6$; $K_{\text{Glg}} = 37,1$). Bei Berechnung des Quotienten für die Membranreaktorversuche ergibt sich ein Wert von $K_{\text{Reaktion+PV}} = 30,2$. Der Gleichgewichtszustand ist bei dieser Versuchskonfiguration am Ende der Versuchszeit noch nicht erreicht, dies ermöglicht eine weitere Umsetzung von HOAc. In Anbetracht der mit $27,5 \text{ cm}^2$ begrenzten Membranaustauschfläche, deutet die signifikante Umsatzsteigerung auf das Potential dieser Prozessintensivierung hin.

6.11.1 Modellierung des Permeatflusses aus einer Multikomponentenmischung

Die in diesem Kapitel vorgestellte Modellierung des Permeatflusses basiert auf der in Kapitel 6.10.3 dargestellten Modellierung des Permeatflusses für das binäre Gemisch MeOAc/MeOH. Die Bestimmung der Permeanz von H₂O wurde auf Basis der Membranreaktorversuche durchgeführt. In Abbildung 6-49 ist der Permeatfluss für die Komponenten der Reaktionslösung über die Versuchszeit aufgetragen. Die ausgefüllten Punkte geben die experimentellen Daten wieder, die modellierten Werte werden durch die unausgefüllten Punkte abgebildet. Der Permeatstrom von HOAc wurde nicht modelliert, da

dieser aufgrund der angestrebten vollständigen Umsetzung von HOAc im Reaktor, für eine spätere Auslegung der Pervaporationseinheit nicht relevant war.

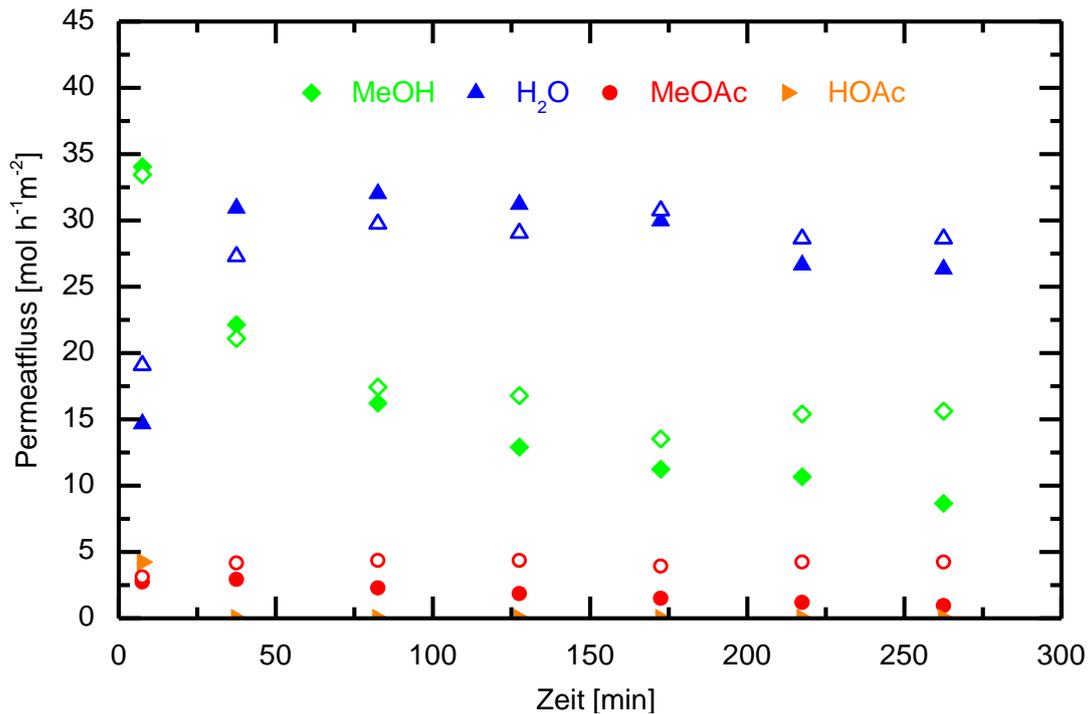


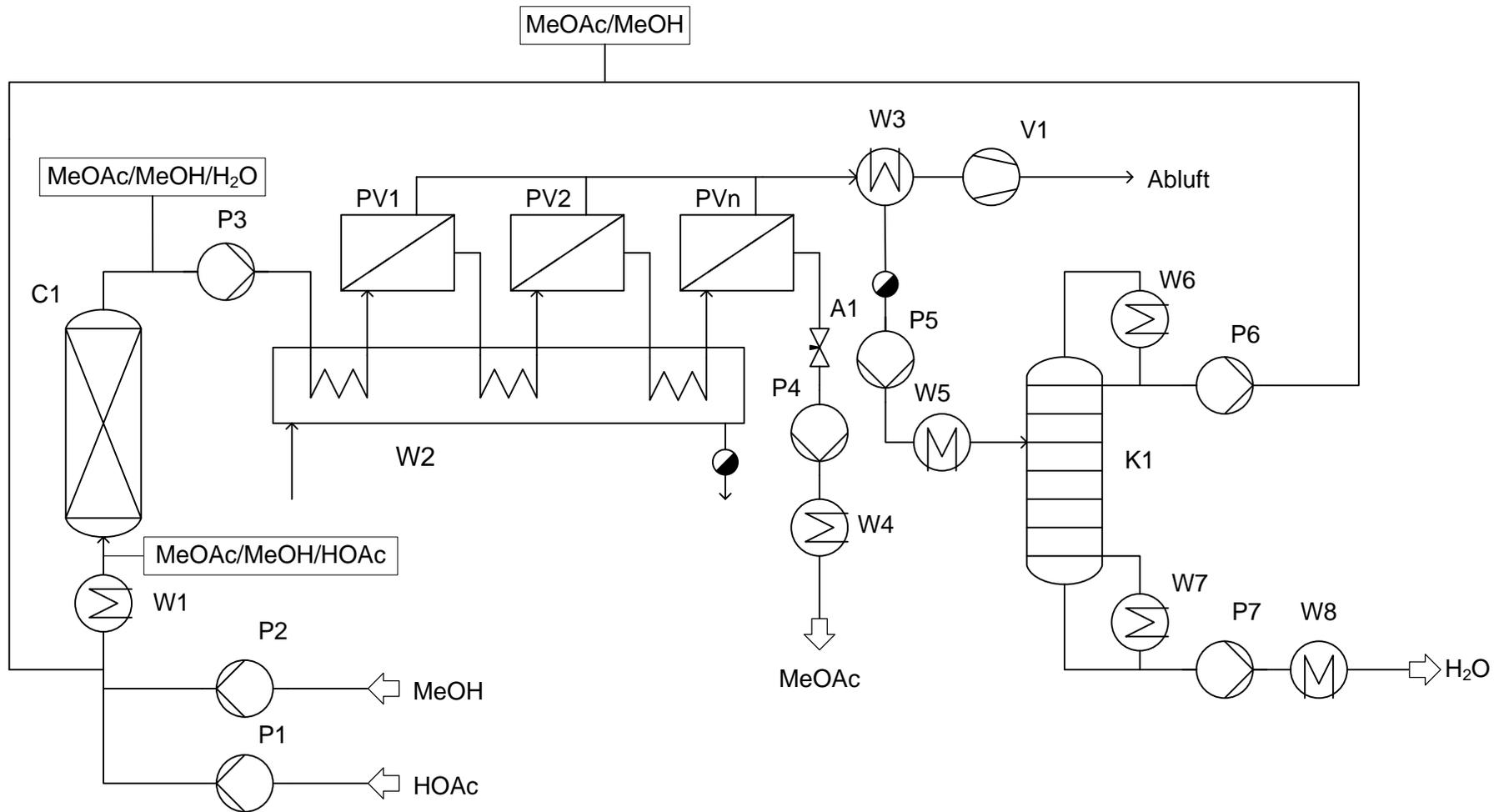
Abbildung 6-49: Membranreaktor, modellierter Permeatfluss aus Multikomponentenlösung; T = 50 °C, m_{Kat} = 30 g, p_{Permeat} = 20 mbar, Membran PERVAP™2255-70

Im Vergleich zu den in Kapitel 6.10.1 durchgeführten binären Pervaporationsversuchen ist die PVA-Membran infolge der Präsenz der polaren Komponente H₂O stärker gequollen. Die modellierten, mittleren Permeatflüsse der Komponenten MeOH und MeOAc zeigen innerhalb der ersten 37,5 min des Versuches eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Permeatflüssen. Dies lässt auf einen der Quellung gegenläufigen Effekt schließen, der sie in ihrer Wirkung aufhebt. In diesem Bereich beträgt der H₂O-Gehalt im Feed der Pervaporationseinheit bis zu 14 Mol% und der mittlere H₂O-Permeatstrom für diesen Zeitbereich beträgt 14,7 mol h⁻¹ m⁻², dies entspricht einem Anteil von 26,3 Mol% am Gesamtpermeatstrom. Aufgrund der Anreicherung von H₂O in der Membran und seiner ausgeprägten Polarität, kommt es zu Clusterbildung in der Membran. H₂O-Cluster werden durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. H₂O weist eine ausgeprägte Wechselwirkung mit der hydrophilen PVA-Membran auf. Infolge des reduzierten Methanol- und Methylacetatgehaltes in der Membran ist die Sorption von MeOAc und MeOH an der Membran im Vergleich zu H₂O signifikant reduziert. Dies beeinflusst neben der Löslichkeit auch den Diffusionskoeffizienten in der Membran. Der verbesserten Beweglichkeit der Polymerketten aufgrund der Quellung, wirkt die reduzierte Anzahl an freien Sorptionsstellen infolge der H₂O-Clusterbildung entgegen [65], [66], [67]. Mit Fortschreiten der Reaktion steigt der H₂O-Molanteil im Feed der Pervaporationseinheit auf bis zu 22 Mol%, der korrespondierende Gesamtpermeatstrom besteht folglich zu 70 Mol% aus H₂O. In diesem Bereich dominiert der Einfluss der ausgebildeten H₂O-Cluster über den Einfluss der Quellung. Dies erklärt die signifikant geringeren Permeatflüsse von MeOH und MeOAc mit

zunehmendem Wassergehalt im Vergleich zu den modellierten binären, wasserfreien Untersuchungen.

6.12 Gesamtprozess zur membrangestützten Methylacetatsynthese

Das prinzipielle Verfahrensschema zur membrangestützten Synthese und Isolierung von MeOAc ist in Abbildung 6-50 dargestellt. Die Reaktion erfolgt unter säurelimitierten Bedingungen in einem Rohrreaktor (C1), welcher mit dem Kationenaustauscherharz Amberlyst® 15 gepackt ist. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wird bei Veresterungsreaktionen allgemein Alkohol im Überschuss verwendet, im vorliegenden Fall kann durch eine quantitative Umsetzung der HOAc die Haltbarkeit der nachgeschalteten Pervaporationsmembranen verlängert werden. Die Durchführung der Reaktion im Rohrreaktor ermöglicht im Vergleich zur Umsetzung in einer Reaktivdestillationskolonne mildere Reaktionsbedingungen. Dies resultiert in einer Unterdrückung von Nebenreaktionen (Dimethyletherbildung). Der Reaktorausstrittsstrom wird vorgewärmt und gelangt anschließend in eine Kaskade von Pervaporationsmodulen (PV1-PVn). Die eingesetzten hydrophilen Membranen PERVAP™2255-70 und PERVAP™2255-80 ermöglichen eine quantitative Abtrennung der polaren Komponenten H₂O und MeOH. In der Retentatphase wird MeOAc aufkonzentriert und am Ende der Kaskade in reiner Form abgezogen. Die permeierenden Komponenten erfahren beim Membrandurchtritt einen Phasenwechsel. Die dafür aufgewendete latente Wärme wird dem Feed entzogen. Um den folglich verringerten Permeatfluss zu kompensieren, erfolgt zwischen den einzelnen Pervaporationsmodulen eine Zwischenaufheizung (W2) des Feed. Der Permeatstrom beinhaltet neben den polaren Komponenten H₂O und MeOH auch Anteile des gewünschten Syntheseprodukts MeOAc. In einem nachgeschalteten Rektifikationsschritt wird das bei der Veresterungsreaktion gebildete H₂O über den Sumpf der Rektifikationskolonne (K1) vollständig abgetrennt. Das Kopfprodukt aus MeOH und MeOAc wird mit den Reaktionsedukten vermischt und dem Reaktor wiederum zugeführt. Die Störung des sich einstellenden Reaktionsgleichgewichtes durch die quantitative Abtrennung des Nebenprodukts H₂O resultiert in einem erhöhten Umsatz und ermöglicht die quantitative Umsetzung von HOAc.



A1	C1	K1	P1-P7	PV1-PVn	W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	W8	V1
Nadelventil	Festbettreaktor	Bodenkolonne	Kreiselpumpen	Pervaporationsmodule	Reaktorvorwärmer	Pervaporationszwischenaufheizung	Permeatkondensator	Produktkühler	Rektifikationsvorwärmer	Kopfcondensator	Sumpfdampfer	Sumpfkühler	Vakuumpumpe

Abbildung 6-50: Verfahrensfließbilder pervaporationsgestützten Methylacetatsynthese

6.12.1 Modellierung der membrangestützten Methylacetat-synthese für eine Jahresproduktion von 1815 t_{MeOAc} a⁻¹

6.12.1.1 Rohrreaktor C1

Als Reaktortyp für die Modellierung des Gesamtprozesses wurde ein Rohrreaktor gewählt, welcher mit dem stark sauren Kationenaustauscherharz (Amberlyst® 15) gepackt ist. Die Reaktionskinetik kann auf Basis der durchgeführten Adsorptions- und Batchversuche (Kapitel 6.8) beschrieben werden. Die Bilanzgleichung des Rohrreaktors für die heterogen katalysierte Veresterungsreaktion ist in Gleichung (6-9) dargestellt.

$$\frac{m_{\text{Kat.}}}{F_{A,0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A'} \quad (6-9)$$

Man erkennt aus obiger Gleichung, dass als Bezugsgröße für die Reaktionsgeschwindigkeit r_A' die eingesetzte Katalysatormasse $m_{\text{Kat.}}$ gewählt wurde. Die Spezifikationen des Rohrreaktors und der Katalysatorpackung sind Tabelle 6-12 zu entnehmen. Für die Modellierung des Gesamtprozesses wurde vereinfacht ein vollständiger Umsatz an HOAc im Rohrreaktor angenommen.

Tabelle 6-12: Spezifikationen des Rohrreaktors und der Katalysatorpackung

Reaktortyp	-	Rohrreaktor
Material	-	Edelstahl
Durchmesser	mm	500
Länge	mm	2000
Katalysatorpackung	-	Amberlyst® 15
Säureäquivalente	eq g ⁻¹	ca. 4,7
Eingesetzte Katalysatormasse	kg	300
Packungsdichte	g l ⁻¹	770

6.12.1.2 Rektifikationskolonne K1

Zur destillativen Auftrennung des ternären Flüssigkeitsgemisches MeOAc/MeOH/H₂O wurde entsprechend der Arbeit von Luyben eine idealisierte Bodenkolonne (Bodenwirkungsgrad $\eta_{\text{Boden}} = 1$) mit 30 Böden gewählt [68]. Das Rücklaufverhältnis wurde mit dem Wert 1 festgelegt. Die Feedzugabe erfolgte auf Kolonnenboden 25. Der Kolonnendurchmesser wurde mit 0,2 m festgelegt. Zur Beschreibung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichtes wählte Luyben das Aktivitätskoeffizientenmodell nach Wilson. Aufgrund der vorhandenen Mischungslücke zwischen MeOAc und H₂O wurde in der vorliegenden Arbeit das NRTL-Modell verwendet. Die Spezifikationen einer dazu äquivalenten, realen Rektifikationskolonne sind in Tabelle 6-13 dargestellt. Die Bodenhöhe wurde mit 0,5 m festgelegt [39].

Tabelle 6-13: Spezifikationen Rektifikationskolonne

Kolonntyp	-	Bodenkolonne
Material	-	Edelstahl
Kolonndurchmesser	mm	500
Anzahl der Böden	-	50
Bodenhöhe	mm	500
Kolonnenhöhe	m	25
Bodenwirkungsgrad	-	0,6
Feed-Aufgabe	-	Boden 41

6.12.1.3 Pervaporationsmodule PV1-PVn

Zur simulationsbasierten Untersuchung des Gesamtprozesses wurden Plattenmodule gewählt, diese sind in den industriellen Anwendungen der Pervaporation weit verbreitet [24]. Bei Vorliegen einer Flachmembrankonfiguration gibt es keine Einschränkungen für das Membranmaterial. Es wurden zwei unterschiedliche hydrophile Membranen verwendet. Zur Abtrennung des Nebenprodukts H₂O und Anreicherung von MeOAc im Retentatstrom bis zu einem Molanteil von $x_{\text{MeOAc}} > 90 \text{ mol mol}^{-1}$ wurde die Membran PERVAPTM2255-70 eingesetzt. Zur weiteren Aufkonzentrierung von MeOAc entsprechend der geforderten Produktreinheit von $x_{\text{MeOAc}} > 99,5 \text{ kg kg}^{-1}$ wurde die Membran PERVAPTM2255-80 verwendet. Die Selektivität dieser Membran ist im Vergleich zur Membran PERVAPTM2255-70 erhöht und die Permeatflüsse sind signifikant geringer. Dies verringert den Anteil an MeOAc im Permeat.

Aufgrund der in der Pervaporation erforderlichen Zwischenaufheizung des Feed wurde die pervaporationsbasierte Auftrennung in modularer Bauweise angeordnet. Die gewählten Geometrien basieren auf den von Lipnizki et al. veröffentlichten Referenzwerten [37]. Die geometrischen Abmessungen der Pervaporationsmodule sind Tabelle 6-14 zu entnehmen. Es wurden grundsätzlich zwei unterschiedliche Membranmodulkonfigurationen (10 Module mit 40 m² und 18 Module mit 50 m²) gewählt.

Tabelle 6-14: Pervaporation-Plattenmodul Geometrie

Bauform	-	Plattenmodul
Membranen	-	PERVAP TM 2255-70 / PERVAP TM 2255-80
Betriebsweise		Gleichstrombetrieb
Breite Modul	mm	1000
Austauschfläche	m ²	40 bzw. 50 m ²
Höhe - Feedkanal	mm	1
Höhe - Permeatkanal	mm	2

Die Simulation der Pervaporationsmodule erfolgte auf Basis der in Kapitel 4.4.5 dargestellten Modellierungsgleichungen und wurde in der Programmiersprache FORTRAN umgesetzt. Als Algorithmus zur Simulation der Pervaporationskaskade wurde eine Finite-Elemente-Methode gewählt [68],[24]. Dabei wurden die Pervaporationsmodule in finite

Elemente aufgeteilt. Die Länge eines finiten Elements in Fließrichtung des Feedstroms wurde mit $l_{FE} = 2,5 \text{ cm}$ ($h_{FE} = 1 \text{ m}$, $b_{FE} = 1 \text{ mm}$) festgelegt und liegt folglich signifikant unter der allgemeinen Empfehlung, dass die Oberfläche eines finiten Elementes nicht mehr als $0,1 \text{ m}^2$ betragen soll [69]. Innerhalb eines finiten Elementes wurden alle für den Permeatfluss relevanten Einflussfaktoren (Temperaturen, Konzentrationen, Aktivitäten, Permeatdruck) als konstant angenommen, der Permeatfluss konnte folglich ermittelt werden [69]. Nach erfolgter Bestimmung des Permeatflusses in einem finiten Element i wurden über Stoff- und Energiebilanzen die Parameter des finiten Elements $i+1$ erhalten. Aus den Arbeiten von Lipnizki geht hervor, dass die Wahl der Phasenführung (Gegenstrom/Gleichstrom) keinen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis hat [24]. Für den vorliegenden Fall wurde eine Gleichstromanordnung gewählt. Der Permeatraum eines Membranmoduls ist an einer Stirnseite mit der Vakuumpumpe verbunden.

Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeiten der Membranen PERVAPTM2255-70 und PERVAPTM2255-80, welche nicht explizit untersucht wurden, erfolgte anhand der Untersuchung des Temperaturverhaltens der Permeanzen bei Verwendung der organophilen Membran POMS 05-119 (Kapitel 6.10.5). Die verwendeten Stoßfaktoren und die Aktivierungsenergien der Permeanzen sind in Tabelle 6-15 und abgebildet. Für die polaren Komponenten H₂O und MeOH wurden idente Aktivierungsenergien gewählt.

Tabelle 6-15: Aktivierungsenergie und Stoßfaktor der Permeanz von MeOAc, MeOH und H₂O für die Membran PERVAPTM2255-70

PERVAP TM 2255-70	$E_{A,P}$	A_P
	kJ mol^{-1}	$\text{mol bar h}^{-1} \text{m}^{-2}$
MeOAc	-11,92	0,74
MeOH	-13,06	3,20
H ₂ O	-13,06	34,59

Tabelle 6-16: Aktivierungsenergie und Stoßfaktor der Permeanz von MeOAc, MeOH und H₂O für die Membran PERVAPTM2255-80

PERVAP TM 2255-80	$E_{A,P}$	A_P
	kJ mol^{-1}	$\text{mol bar h}^{-1} \text{m}^{-2}$
MeOAc	-11,92	0,08
MeOH	-13,06	0,46
H ₂ O	-	-

In Abbildung 6-54 ist der simulierte Gesamtprozess der membrangestützten Methylacetatsynthese mit den Spezifikationen der Hauptströme dargestellt. Die Eduktströme MeOH und HOAc betragen $97,9 \text{ kg h}^{-1}$ bzw. $182,2 \text{ kg h}^{-1}$ und führten zu einem Produktstrom an MeOAc von $226,8 \text{ kg h}^{-1}$. Die erreichbare Produktreinheit von MeOAc im Retentatstrom wurde mit $w_{\text{MeOAc}} > 99,5 \text{ Gew.}\%$ bestimmt. In Abbildung 6-51 ist der Verlauf des MeOAc-Gehaltes über die Membranfläche aufgetragen. Die erforderliche Membrangesamtfläche betrug 1300 m^2 . Der H₂O-Gehalt in den Pervaporationsmodulen war allgemein gering (max.

0,16 mol mol⁻¹), dies rechtfertigt die Modellierung auf Basis der Versuche mit dem binären Gemisch MeOAc/MeOH und die Bestimmung der H₂O-Permeanz aus den durchgeführten Multikomponentenversuchen. Die modellierten Permeatflüsse zeigen für diesen Bereich gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Ab einer Membranfläche von ca. 700 m² war der H₂O-Anteil im Retentatstrom vernachlässigbar gering und die Trennaufgabe reduzierte sich auf das binäre Gemisch MeOAc/MeOH.

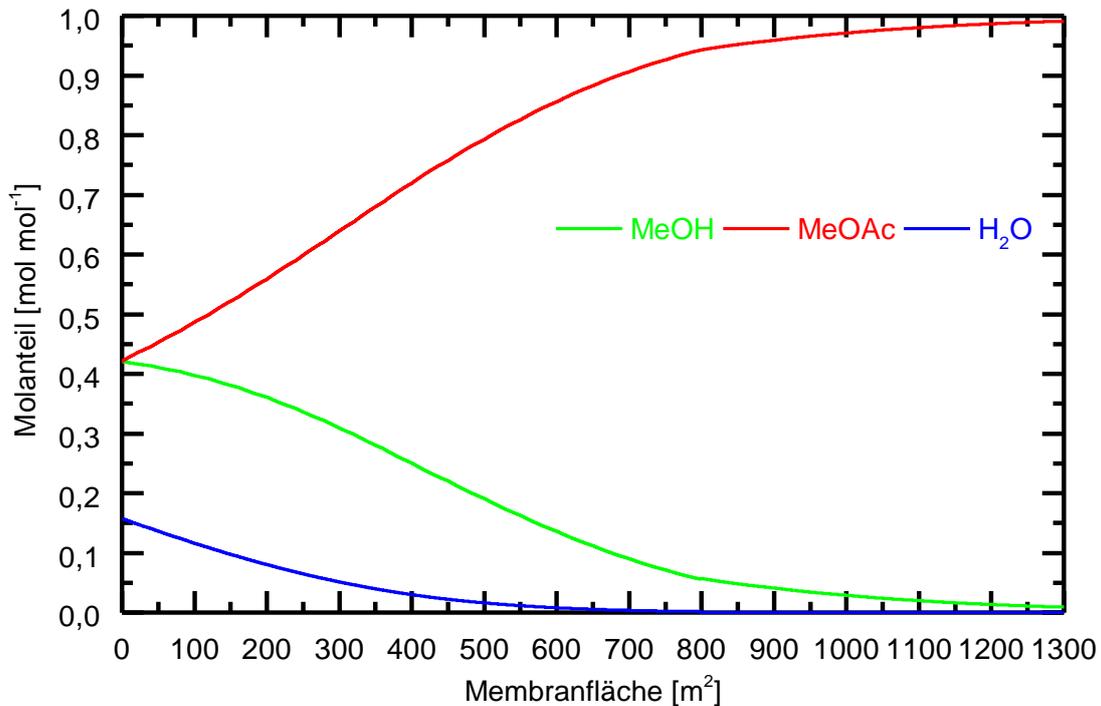


Abbildung 6-51: Zeitlicher Verlauf der Retentatmolanteile über die kumulierte Membranfläche, Membranen PERVAPTM2255-70 / PERVAPTM2255-80; $p_{\text{Permeat}} = 30 \text{ mbar}$, $A_{\text{Membran,ges}} = 1300 \text{ m}^2$, $T_{\text{Feed,EIN}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$

In Abbildung 6-52 ist der Permeatfluss der Einzelkomponenten über die kumulierte Membranfläche aufgetragen. Den Permeatflüssen aller Komponenten ist gemein, dass sie ein Sägezahnprofil aufweisen. Dies resultiert aus der Zwischenaufheizung des Feed zwischen den einzelnen Pervaporationsmodulen.

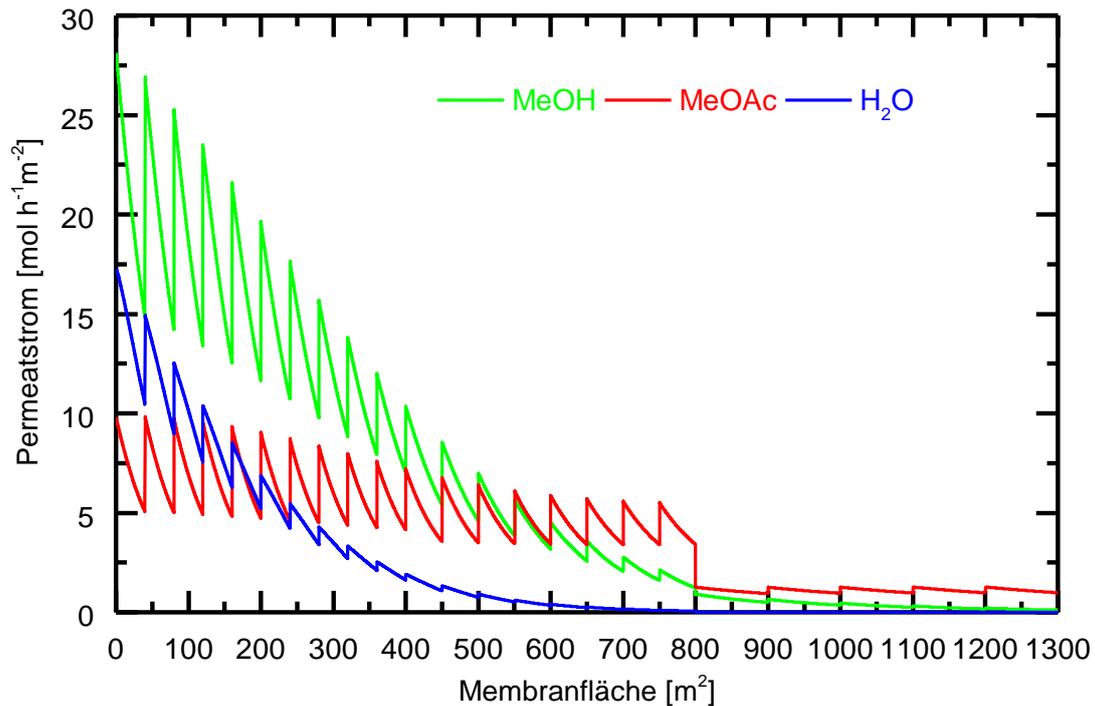


Abbildung 6-52: Permeatflüsse der Einzelkomponenten über die kumulierte Membranfläche, Membranen PERVAP™2255-70 / PERVAP™2255-80; $p_{\text{Permeat}} = 30 \text{ mbar}$, $A_{\text{Membran, ges}} = 1300 \text{ m}^2$, $T_{\text{Feed, EIN}} = 100 \text{ °C}$

Die Zwischenheizungen kompensieren die Feedabkühlung infolge des latenten Wärmebedarfes. Das treibende Gefälle, welches den Permeatfluss signifikant bestimmt, wird folglich erhöht. Die Eintrittstemperatur in die einzelnen Pervaporationsmodule wurde mit 100 °C festgelegt und liegt unterhalb der vom Hersteller empfohlenen maximalen Betriebstemperatur der Membran von 120 °C . Ab einer Gesamtmembranfläche von 800 m^2 ist eine sprunghafte Reduktion der Permeatströme zu erkennen. Dies resultiert aus dem Wechsel von der Membran PERVAP™2255-70 auf die Membran PERVAP™2255-80. Die Reduktion des Permeatflusses an MeOAc verringert den Recyclestrom und wirkt sich folglich positiv auf die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses aus.

MeOH wies bis zu einer Gesamtmembranfläche von ca. 550 m^2 aufgrund seiner Polarität und der Konzentration im Feed, die höchsten Permeatflüsse aller Komponenten auf. Der modellierte MeOAc-Permeatstrom war in den ersten Modulen trotz der geringeren Feedkonzentration im Vergleich zu später gereihten Modulen am größten. Dies ist auf die ausgeprägte Quellung der Membran bei Präsenz von polaren Komponenten zurückzuführen. Das sich einstellende Temperaturprofil über die Gesamtmembranfläche ist in Abbildung 6-53 dargestellt. Man erkennt, dass ab einer Membrangesamtfläche von ca. 200 m^2 die Retentattemperatur des jeweils nachgeschalteten Moduls höher ist als die des vorangegangenen. Der Permeatfluss und die daraus resultierende Abkühlung des Feed werden infolge der Verarmung an polaren Komponenten im Feed reduziert. Ab einer kumulierten Gesamtmembranfläche von 400 m^2 wurden Membranmodule mit einer um 10 m^2 vergrößerten Austauschfläche (50 m^2) eingesetzt.

Aufgrund der geringeren Permeatflüsse erfolgte die Zwischenaufheizung bei Membranmodulen, in denen die Membran PERVAP™2255-80 eingesetzt wurde (Gesamtmembranfläche von 800 m² bis 1300 m²), nach jeder zweiten Membraneinheit.

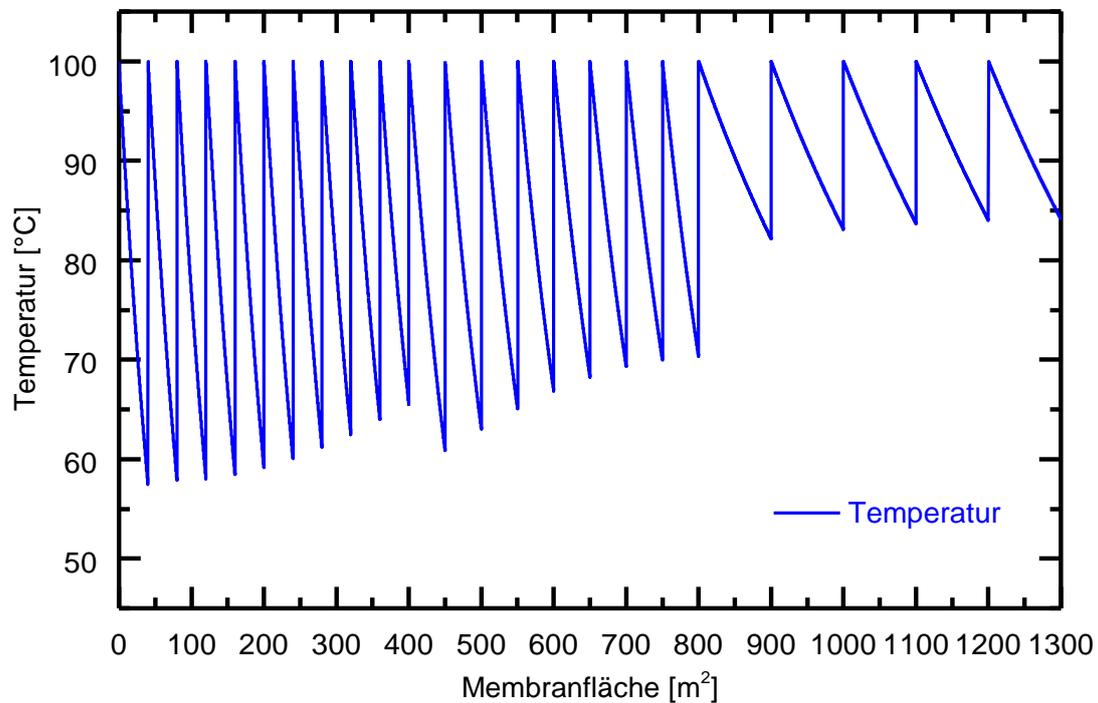
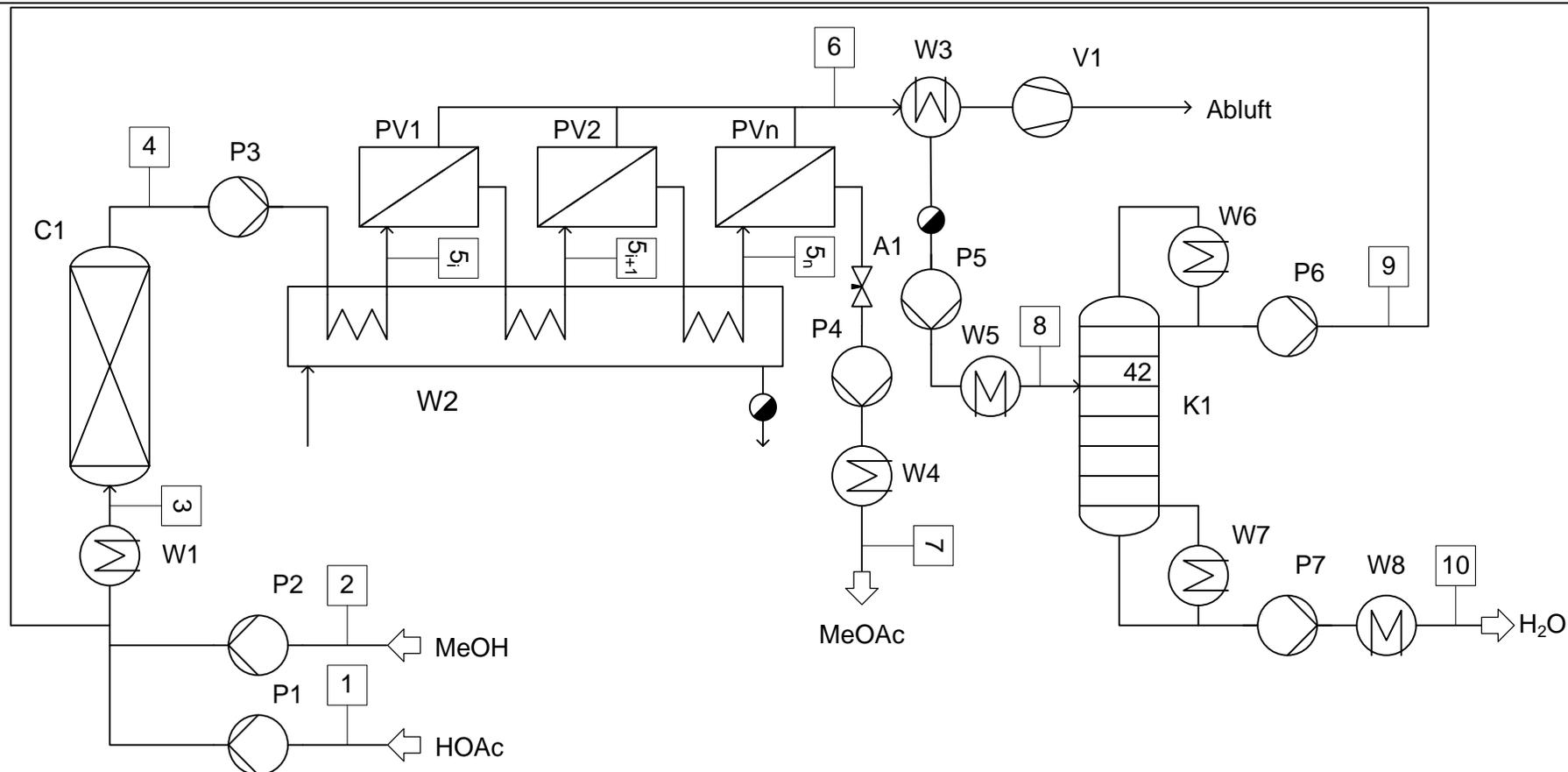


Abbildung 6-53: Temperaturverlauf der Feedphase über die Gesamtmembranfläche, Membranen PERVAP™2255-70 / PERVAP™2255-80; $p_{\text{Permeat}} = 30 \text{ mbar}$, $A_{\text{Membran,ges}} = 1300 \text{ m}^2$, $T_{\text{Feed,EIN}} = 100 \text{ °C}$



		1	2	3	4	5 _i -5 _n	6	7	8	9	10
MeOH	mol mol ⁻¹	0	1	0,57	0,43	0,43	0,50	< 0,01	0,50	0,59	0
HOAc	mol mol ⁻¹	1	0	0,13	0	0	0	0	0	0	0
MeOAc	mol mol ⁻¹	0	0	0,30	0,43	0,43	0,35	0,99	0,35	0,41	0
H ₂ O	mol mol ⁻¹	0	0	0	0,13	0,13	0,16	0	0,16	0	1
Durchfluss	kg h ⁻¹	182	98	910	910	910	684	227	684	629	55
Arbeitstemperatur	°C	20	20	50	50	100	85	20	50	20	20
Arbeitsdruck (absolut)	bar	1,013	1,013	1,5	1,2	> 4	1,76E-02	1,013	1,013	1,013	1,013

Abbildung 6-54: Simulierter Gesamtprozess der membrangestützten Methylacetatsynthese inklusive der Spezifikationen der Hauptströme

6.13 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des Gesamtprozesses

Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung des Gesamtprozesses basiert auf der in Kapitel 6.12.1 durchgeführten Simulation. Die Auslastung der Anlage wurde mit 8000 Betriebsstunden pro Jahr festgelegt. Die Bestimmung der einzelnen Kosten erfolgte entsprechend den von Ulrich und Vsudevan veröffentlichten Methoden [70].

Das Bilanzgebiet der Wirtschaftlichkeitsbetrachtung inkludiert alle anfallenden Kosten exklusiv jener, die für den Kauf des Baugrundes zur Errichtung der Chemieanlage aufgewendet werden müssen. Es wurde davon ausgegangen, dass sich die Anlage innerhalb eines bestehenden Chemieparks befindet. Die spezifischen Kosten und der Bedarf der einzelnen Betriebsmittel sind in

Tabelle 6-17 aufgelistet. Sie ergeben sich aus Korrelationen, welche den Bedarf an einem Betriebsmittel und den aktuellen Rohölpreis berücksichtigen [70].

Tabelle 6-17: Spezifische Kosten und Bedarf an Betriebsmitteln

Heißdampf ($p = 6 \text{ bar}$, $T = 158,3 \text{ °C}$)	15,1	€ t ⁻¹	7481,4	t
Kühlwasser ($T_{KW} = 15 \text{ °C}$)	0,016	€ m ⁻³	183380	m ³
Kühlsole ($T_{KS} = -35 \text{ °C}$)	0,034	€ kWh ⁻¹	1439,4	MWh
Elektrizität	0,041	€ kWh ⁻¹	80000	kWh

Der für die Simulation verwendete Niederdruckdampf (6 bar) hat eine Temperatur von 158,3 °C und eine Verdampfungsenthalpie von 2093,5 kJ kg⁻¹. Die Kühlsole wurde für eine Kühltemperatur T_{KS} von -35 °C ausgelegt, um die vollständige Kondensation der Permeatkomponenten zu gewährleisten. Die Rohstoffpreise für die Edukte MeOH und HOAc betragen 460 € t⁻¹ bzw. 450 € t⁻¹. Die Katalysatorkosten wurden entsprechend Herstellerangaben mit ca. 38000 € t⁻¹ angenommen, bei einer konservativ abgeschätzten Haltbarkeit von 3 Jahren. In Tabelle 6-18 sind die Kosten, welche für die Anschaffung und Instandhaltung der Pervaporationsmodule anfallen, zusammengefasst.

Tabelle 6-18: Wirtschaftliche Spezifikationen Membranmodul

Anschaffungskosten Membranmodul	800	€ m ⁻²
Austausch der Membran	400	€ m ⁻²
Standzeit	2,5	a

Die Anschaffungskosten der Pervaporationsmodule ($A_{\text{Membran}} < 50 \text{ m}^2$) wurden mit 800 € m⁻² und die Kosten für das Ersetzen der Polymermembranen mit 400 € m⁻² angenommen. Für die Standzeit der Pervaporationsmembranen wurde eine Zeitdauer von 2,5 Jahren gewählt. Die Bestimmung der Anlagenherstellungskosten wurde basierend auf anlagenspezifischen Kenngrößen abgeschätzt. Für Wärmetauscher ist dies die Austauschfläche, bei Pumpen entspricht diese Größe der Wellenleistung und bei Rektifikationskolonnen bestimmt der Durchmesser in Kombination mit der Kolonnenhöhe primär den Herstellungspreis. Die Materialanforderungen aufgrund chemischer und mechanischer Belastung stellen einen

Ergebnisse

weiteren Einflussfaktor für den Herstellungspreis dar [70]. Um die abgeschätzten Herstellungskosten dem aktuellen Zeitwert anzupassen, wurde der CEPCI-Kostindex verwendet (Chemical Engineering Plant Cost Index) [71]. Die Anschaffungskosten der Apparate inklusive aller Nebenkosten, welche zur Errichtung anfallen (Instrumentierung, Prozesskontrolle, Verrohrung, Personalkosten usw.) sind in Tabelle 6-19 zusammengefasst.

Tabelle 6-19: Anlagenkapital der einzelnen Apparate

Equipment Beschreibung	Kurzzeichen	Technische Spezifikationen	Modulkosten [€]
<i>Plattenwärmetauscher</i>			
Wärmetauscher Feed Reaktor	W-1	1 m ² , Edelstahl, < 5 barg	2971
Wärmetauscher Pervaporation	W-2	10 m ² , Edelstahl, < 5 barg	8417
Kondensator Permeat	W-3	70 m ² , Edelstahl, < 5 barg	20289
Wärmetauscher Feed Destillation	W-4	3 m ² , Edelstahl, < 5 barg	4951
Produktkühler MeOAc	W-5	1 m ² , Edelstahl, < 5 barg	2971
Produktkühler H ₂ O	W-5	2 m ² , Edelstahl, < 5 barg	4209
Sumpferdampfer	W-6	10 m ² , Edelstahl, < 5 barg	8417
Kopfkondensator	W-7	10 m ² , Edelstahl, < 5 barg	8417
			60642
<i>Vakuum Pumpe</i>	V-1	Membranpumpe, Edelstahl, Absaugrate = 6800 m ³ h ⁻¹ , ε = 0,5	23083
<i>Kreiselpumpen</i>			
MeOH Feed Pumpe	P-1	Edelstahl, 0,5 kW, ε = 0,5	16680
HOAc Feed Pumpe	P-2	Edelstahl, 0,5 kW, ε = 0,5	16680
Pervaporation Feed Pumpe	P-3	Edelstahl, 1 kW, ε = 0,5	22506
MeOAc-Pumpe	P-4	Edelstahl, 0,5 kW, ε = 0,5	16680
Destillation Feed Pumpe	P-5	Edelstahl, 0,5 kW, ε = 0,5	16680
Recycle-Pumpe	P-6	Edelstahl, 0,5 kW, ε = 0,5	16680
H ₂ O-Pumpe	P-7	Edelstahl, 0,5 kW, ε = 0,5	16680
			146867
<i>Bodenkolonne H₂O-Abtrennung</i>			
Kolonnenböden	K-1a	Edelstahl, 50 Böden, d _{Kol.} = 1,0 m, η _{Boden} = 0,6	74270
Kolonnenbehälter	K-1b	Edelstahl, d _{Kol.} = 1,0 m, h _{Kolonne} = 25 m	708943
			783214
<i>Rohrreaktor</i>	C-1	Edelstahl, d _{Reaktor} = 0,5 m, h _{Reaktor} = 2 m	56715
<i>Pervaporationsmodule</i>	PV-1-PVn	Edelstahl, A _{Membran} = 1300 m ² , Modulkosten = 800 € m ⁻²	1040000
Gesamtes Anlagenkapital			2087438

Das Gesamtanlagenkapital belief sich für die membrangestützte Methylacetatsynthese auf 2.087.438 €. Die Pervaporationsmodule und die Bodenkolonnen stellten mit 1.040.000 € und 783.214 € die größten Kostenfaktoren dar. Zur Förderung der Flüssigkeiten wurden einheitlich Kreiselpumpen gewählt, die Gesamtkosten ergaben sich zu 146.867 €.

In Tabelle 6-20 ist die Kalkulation des Verkaufspreises von MeOAc abgebildet. Die Annahmen basieren auf den Ansätzen von Ulrich und Vsudevan [70]. Die Betrachtung ist umfassend, sie inkludiert das Gesamtkapital, welches sich aus dem zuvor ermittelten Anlagekapital und einem Umlaufkapital ergibt. Letzteres deckt die Kosten, welche bis zum Erhalt der ersten Verkaufserlöse anfallen. Die Kosten zur Vorratsbildung fallen in diesen Bereich. Bei den Herstellungskosten wird allgemein zwischen direkten und indirekten Kosten unterschieden. Erstere stehen in direkter Abhängigkeit zur produzierten Produktmenge, sie betragen für den untersuchten Fall $1.169.804 \text{ € t}_{\text{MeOAc}}^{-1}$. 51,6 % des Gesamtbetrages resultierten aus den anfallenden Rohstoffkosten von MeOH und HOAc. Die indirekten Kosten werden primär durch die Summe aus Gemeinkosten, Verpackung und Lagerung bestimmt. Die Gesamtherstellungskosten pro Tonne MeOAc betragen 749 €. Die allgemeinen Kosten in deren Bereich Administration, Vertrieb, Verkauf und F&E fallen, betragen pro Tonne MeOAc 187 €. Die lineare Abschreibung wurde entsprechend einer betriebswirtschaftlichen Nutzungsdauer von 10 Jahren berechnet. Die Gesamtkosten ergaben sich bezogen auf die Produktion einer Tonne an MeOAc mit 1112 €. Die Mindestkapitalrendite (ROI), welche einem positiven Projektbescheid zugrunde liegt, sollte allgemein mindestens einen Wert von 15 % aufweisen [72]. Der Amortisationszeitraum (ROI: Return on Investment) wurde zwischen 3 und 7 Jahren variiert. Unter Berücksichtigung des Zeitwertes des Geldes, ergab sich ein kalkulierter Verkaufspreis für eine Tonne MeOAc zwischen 1418 und 1740 €. Der aktuelle Marktpreis für hochreines MeOAc ($w_{\text{MeOAc}} > 99,5 \text{ Gew.}\%$) liegt bei $1450 \text{ € t}_{\text{MeOAc}}^{-1}$ [3]. Das wirtschaftliche Potential des membrangestützten Gesamtprozesses ist folglich gegeben und kann durch eine Maßstabsvergrößerung gesteigert werden.

Tabelle 6-20: Kosten der membrangestützten Methylacetatsynthese (ROI für 7 Jahre)

Herstellungskosten	Jährliche Kosten [€/a]	Preis pro Tonne [€/t_{MeOAc}]
Direkte Kosten		
<i>Rohmaterialien</i>		
Essigsäure (HOAc)	390920	215
Methanol (MeOH)	213212	118
Heterogener Katalysator (Amberlyst™15)	3843	2
Membranen PERVAP™2255-70 / PERVAP™2255-80	122850	68
<i>Personalkosten (1 Arbeiter pro Schicht 24-7)</i>	166857	92
<i>Supervision und Bürotätigkeiten (10% der operativen Personalkosten)</i>	16686	9
<i>Betriebsmittel</i>		
Heißdampf (6 bar) 7481,4 t/a mit 15,1 €/t	114239	63
Kühlwasser 183380 m ³ /a mit 0,016 €/m ³	2945	2
Kältemittel 1439,4 MWh/a mit 0,034 €/kWh	49438	27
Elektrizität 80000 kWh/a mit 0,041 €/kWh	3244	2
<i>Instandhaltung und Reparaturen (3% des Anlagekapitals)</i>	62623	35
<i>Betriebs- und Hilfsstoffe (10% der Instandhaltung und Reparaturen)</i>	6262	3
<i>Laborkosten (10 % der Personalkosten)</i>	16686	9
Direkte Kosten gesamt	1169804	645
Indirekte Kosten		
<i>Gemeinkosten, Verpackung, Lagerung (60% der Personalkosten, Supervision, Instandhaltung)</i>	147699	81
<i>Steuern (1% des Anlagevermögens)</i>	20874	12
<i>Versicherung (1% des Anlagevermögens)</i>	20874	12
<i>Indirekte Kosten gesamt</i>	189448	104
Herstellungskosten gesamt	1359253	749
Allgemeine Ausgaben		
<i>Administrative Kosten (25% der Gemeinkosten)</i>	36925	20
<i>Distribution und Verkauf (10 % der Gesamtkosten)</i>	201852	111
<i>Forschung und Entwicklung (5% der Gesamtkosten)</i>	100926	56
Allgemeine Ausgaben gesamt	339702	187
<i>Abschreibung (10% des Anlagekapitals)</i>	208744	115
Gesamtkosten	1907699	1112
<i>Verkaufseinkünfte (1815 t/a mit 1419 €/t)</i>	2574213	1419
Jahresgewinn	666514	367
<i>Etragssteuer (25% des Jahresgewinns)</i>	114443	63
Jahresgewinn nach Steuern	552072	304
Kapitalrendite (ROI) (Abschreibungszeitraum 7 Jahre)	15,0	

7 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines membrangestützten Prozesses zur Synthese von hochreinem MeOAc. Die reversible Veresterungsreaktion von Essigsäure mit MeOH ist kinetisch und thermodynamisch limitiert, bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C stellt sich nach 49 Tagen das Reaktionsgleichgewicht ein. Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K_a weist bei dieser Temperatur einen Wert von 37,1 auf. MeOAc bildet homogene Tiefsiedeazeotrope mit MeOH und dem Nebenprodukt H_2O (Abbildung 7-1).

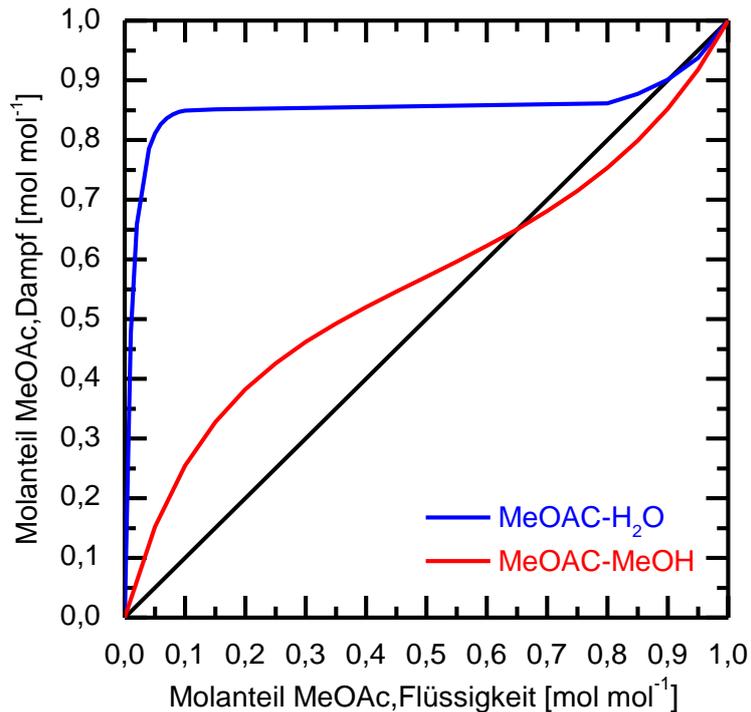


Abbildung 7-1: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht MeOAc/H₂O und MeOAc/MeOH, p = 1 atm

Eine konventionelle destillative Auftrennung ist aufwändig und energieintensiv. Großtechnisch erfolgt die Synthese von MeOAc durch Reaktivdestillation (Eastman-Kodak Verfahren). Als Katalysator wird Schwefelsäure verwendet, die Edukte HOAc und MeOH werden in der Kolonne im Gegenstrom geführt. Durch Überlagerung der Reaktion mit der Destillation wird das Reaktionsgleichgewicht gestört und ein erhöhter Umsatz erzielt. HOAc ist in der Reaktivdestillation von MeOAc Edukt und Extraktionsmittel zugleich. Dies bedingt erhöhte Anforderungen an die Produktreinheit, HOAc wird folglich als Eisessig zugeführt. Temperaturen von 60 - 85 °C im reaktiven Teil der Kolonne begünstigen Nebenreaktionen, welche das Temperaturprofil über die Kolonne negativ beeinflussen. Um die Produktqualität bzw. die Prozessstabilität zu gewähren sind zusätzliche Kolonnen installiert. Die sich in der Kolonne akkumulierenden mittelflüchtigen Verunreinigungen werden über einen Abfallstrom aus dem Reaktionssystem entfernt.

Im Zuge dieser Arbeit wurde ein membrangestützter Alternativprozess zur Methylacetatsynthese entwickelt. Dieser zeichnet sich durch reduzierte Anforderungen an den Wassergehalt der eingesetzten Essigsäure aus. Die Veresterung wird bei einer reduzierten

Reaktionstemperatur durchgeführt, Nebenreaktionen werden folglich unterdrückt. Dies resultiert in einer verbesserten Prozessstabilität.

Beim eingesetzten Membrantrennverfahren handelte es sich um die Pervaporation. Sie entspricht in der Dehydratisierung von organischen Lösungsmitteln bereits dem Stand der Technik und findet mit den Fortschritten im Bereich der Membrantechnologie vermehrt den Weg in die industrielle Umsetzung.

Im ersten Teil der Arbeit wurde die heterogen katalysierte Reaktion von MeOAc untersucht. Es wurde das stark saure Kationenaustauscherharz (Amberlyst® 15) als Katalysator eingesetzt. Die Modellierung der heterogen katalysierten Veresterungsreaktion erfolgte auf Basis des Mechanismus nach Langmuir-Hinshelwood (Gleichung (4-64))

$$r = \frac{1}{v_i m_{Kat}} \frac{dn_i}{dt} = \frac{k_{hin} K_A K_B a_A a_B - k_{rück} K_C K_D a_C a_D}{(1 + \sum a_i K_i)^2} \quad (4-64)$$

Die Bestimmung der Adsorptionskonstanten erfolgte durch isolierte Untersuchung des Adsorptionsverhaltens nichtreaktiver, binärer Gemische der Reaktionsteilnehmer. Dabei zeigte sich, dass mit zunehmender Polarität einer Komponente die Adsorptionsaffinität steigt. H₂O wies mit einer Adsorptionskonstante von K_{H₂O} = 4,76 die größte Adsorptionsneigung aller Komponenten auf. Die Adsorptionskonstante von MeOAc, als unpolarste Komponente der Reaktionsteilnehmer, wies einen Wert von 1,96 auf. Die Ermittlung der Temperaturabhängigkeiten der Adsorptionskonstanten erfolgte durch Bestimmung der Adsorptionenthalpien. Im vorliegenden Fall handelte es sich um eine Physisorption der Komponenten am festen Katalysator. H₂O als polarstes Molekül in der Reaktionslösung wies mit einem Wert von -4,78 kJ mol⁻¹ die größte Adsorptionenthalpie auf. Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion wurden die eingesetzte Katalysatormasse, die Temperatur und das Eduktverhältnis variiert. Die Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien sind Tabelle 7-1 zu entnehmen.

Tabelle 7-1: Aktivierungsenergie und Stoßfaktor der Geschwindigkeitskonstanten k_{hin} und k_{rück}

E_{Ahin}	E_{Arück}	A_{hin}	A_{rück}
kJ mol ⁻¹	kJ mol ⁻¹	mol min ⁻¹ g ⁻¹	mol min ⁻¹ g ⁻¹
55,4	58,0	7,77E+07	4,02E+06

In Abbildung 7-2 ist die Modellierung beispielhaft für ein Eduktverhältnis von MeOH zu HOAc von 2:1 dargestellt. Die durchgezogenen Kurven entsprechend den modellierten Molenbrüchen, die Punkte geben die experimentellen Werte wieder. Das Modell zeigte gute Übereinstimmung mit dem Experiment, die fundierte Beschreibung der Reaktionskinetik durch den Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus wurde erfolgreich umgesetzt.

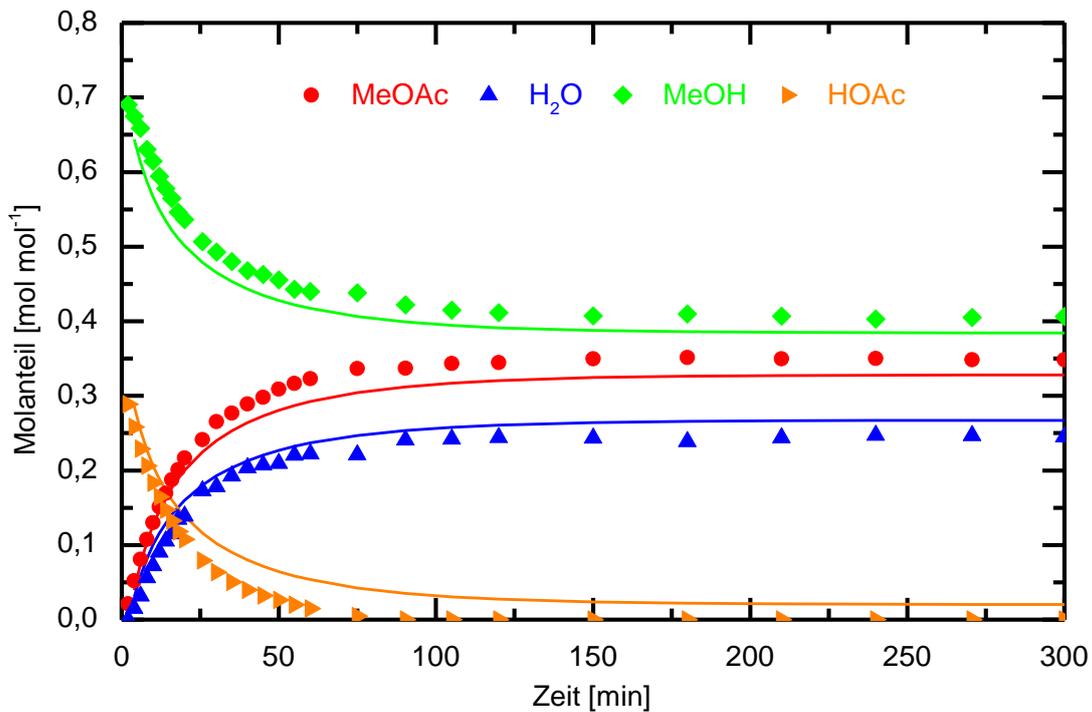


Abbildung 7-2: Modellierung des zeitlichen Verlaufs der Molanteile in der Flüssigphase bei einem Eduktverhältnis (MeOH:HOAc) von 2:1; $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$, $T = 40 \text{ °C}$

Im zweiten Teil der Arbeit wurde ein Membranscreening für den Pervaporationsschritt durchgeführt. Als limitierendes Trennproblem für die vorliegende Synthese wurde die Auftrennung des binären Gemisches MeOAc/MeOH festgelegt. Das Pervaporationsverhalten wird primär durch die Sorption an der Membranoberfläche und die nachfolgende Diffusion durch die Membran bestimmt. Der Sorptionsschritt ist primär durch die Polarität der adsorbierenden Komponente und jener der aktiven Trennschicht der Membran bestimmt. MeOH weist hinsichtlich der Polarität und des Dampfdruckes größere Ähnlichkeit mit MeOAc auf als H₂O. MeOAc/MeOH stellte folglich die aufwändigere Trennaufgabe in der vorliegenden Reaktionslösung dar.

Aus den Pervaporationsversuchen ging hervor, dass hydrophile Membranen (PERVAPTM2255-30, PERVAPTM2255-70, PERVAPTM2255-80) signifikant bessere Trenncharakteristiken gegenüber organophilen Membranen (PERVAPTM4060, PDMS 04-075, PDMS 04-123 und POMS 05-119) aufweisen. Dies gründet sich neben der für das vorliegende Trennproblem vorteilhaften, ausgeprägten Polarität der Membranoberfläche, auch in der Lage des Azeotrops. Die Polymermembranen zeigten ein Quellungsverhalten, welches in direkter Abhängigkeit zur Feedzusammensetzung steht. Mit zunehmendem Anteil an jener Komponente, welche aufgrund ihrer Polarität primär für die Quellung der Membran verantwortlich ist, sinkt die Trennschärfe der Membran. Das Tiefsiedeazeotrop MeOAc/MeOH liegt bei einer MeOAc-Molanteil von $x_{\text{MeOAc}} = 65 \text{ Mol\%}$. Die Quellung bei Verwendung hydrophiler Membranen ist folglich im Vergleich zu organophilen Membranen reduziert.

Die Trenncharakteristiken dreier kommerziell erhältlicher PVA-basierter Membranen sind in Abbildung 9-1 dargestellt. Alle verwendeten Membranen ermöglichten die Überwindung des vorliegenden, homogenen Azeotrops. Aus den Versuchen ging hervor, dass mit zunehmendem Grad an Quervernetzung der aktiven Membranschicht, die Trennschärfe der Membran zunimmt.

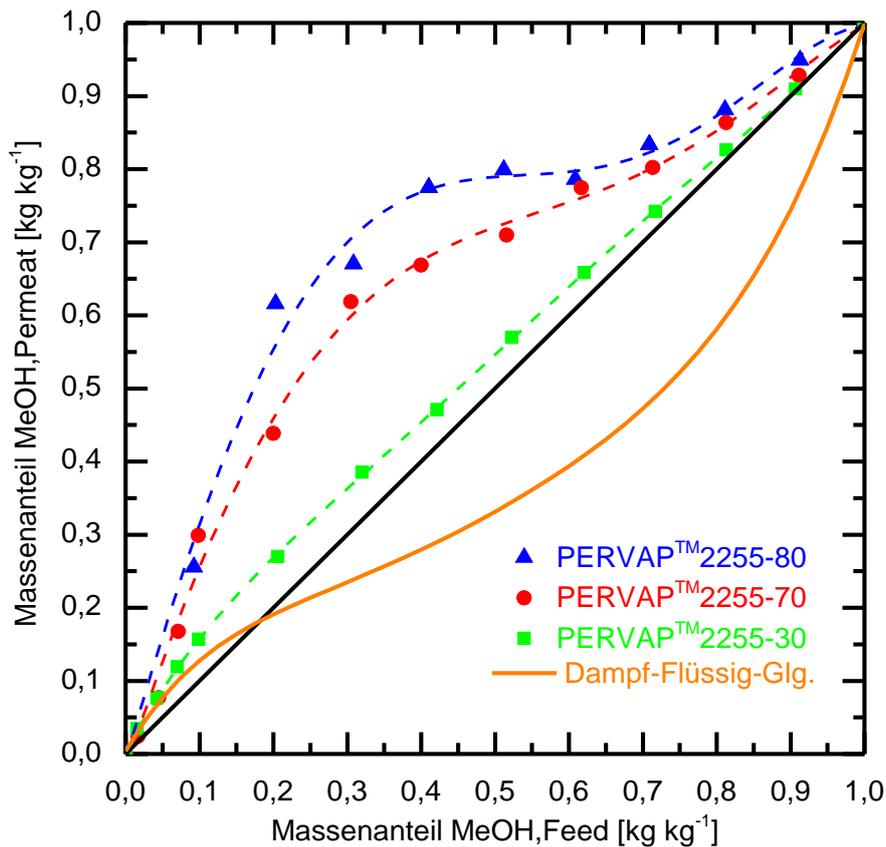


Abbildung 7-3: Trenncharakteristik der hydrophilen Membranen PERVAP™2255-80, PERVAP™2255-70, PERVAP™2255-30; $p_{\text{Permeat}} = 150 \text{ mbar}$, $T_{\text{Feed}} = 50 \text{ °C}$, $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

Die Permeatflüsse zeigten gegengleiches Verhalten zur Trennschärfe. Die Membran mit der größten Trennschärfe wies die geringsten Permeatflüsse auf. Der maximale Gesamtpermeatfluss der Membran PERVAP™2255-30 betrug ca. $9,5 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, jener von der selektivsten Membran PERVAP™2255-80 war mit einem Wert von ca. $0,8 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ um annähernd eine Zehnerpotenz geringer.

Die Modellierung der Permeatflüsse erfolgte durch Anwendung eines adaptierten Lösungs-Diffusions-Modells. Unter Annahme, dass die Quellung ähnlich der Adsorption betrachtet werden kann, wurde ein empirischer Quellungsterm entwickelt, welcher die Quellung in Abhängigkeit von der Feedzusammensetzung berücksichtigt. Für die hydrophilen Membranen PERVAP™2255-70 und PERVAP™2255-80 wurde dieser in der Grundform entsprechend Gleichung (7-1) formuliert.

$$S = 0,1 + x_{\text{QK,F}}^2 \quad (7-1)$$

Für die Membran PERVAP™2255-70 wurde der Quellungsfaktor S gemäß Gleichung (7-1) zu einem Quotientenausdruck erweitert (Gleichung 6-8). Die Parameter a, b, c und d stehen in Abhängigkeit zum Quervernetzungsgrad der aktiven Membranschicht.

$$S = \frac{a + x_{\text{QK,F}}^2}{b - c \cdot x_{\text{QK,F}}^3 + d \cdot x_{\text{QK,F}}^4} \quad (6-8)$$

Aus den modellierten mittleren Permeanzen \overline{Q}_1 wurden die Permselectivitäten bestimmt, welche die Trennschärfen der Membranen für das vorliegende binäre Gemisch beschreiben. Die Membran PERVAPTM2255-80 wies eine Permselectivität von 8,75 auf, für die Membran PERVAPTM2255-70 lag dieser Wert bei 6,64.

Durch die Versuche mit der organophilen Membran POMS 05-119 bei unterschiedlichen Temperaturen konnte bestätigt werden, dass die Permeanz mit steigender Temperatur abnimmt. Der mindernde Einfluss des exothermen Sorptionsschritts mit zunehmender Temperatur dominiert über jenen der verbesserten Diffusion innerhalb der Membran. Allgemein nimmt der Permeatfluss mit steigender Temperatur zu, da aufgrund des vergrößerten treibenden Gefälles, die reduzierte Permeanz überkompensiert wird.

Durch selektives Entfernen des Produkts H₂O aus dem Reaktionsgemisch, konnte in Membranreaktorversuchen (Membran PERVAPTM2255-70) unter säurelimitierten Reaktionsbedingungen der Umsatz signifikant gesteigert werden. Im Zuge dieser Versuchsreihe wurde weiters die Modellierung der Pervaporation aus einem Multikomponentensystem untersucht. Für H₂O-Konzentrationen im Feed von kleiner 15 Mol% zeigte die Modellierung der Permeatflüsse basierend auf den binären Untersuchungen gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Die mittlere Permeanz von H₂O wurde aus den Membranreaktorversuchen bestimmt. Bei H₂O-Konzentrationen größer 15 Mol% wurden signifikant reduzierte Permeatflüsse an MeOAc und MeOH beobachtet, welche auf die zunehmende Bildung von H₂O-Clustern innerhalb der Membran zurückzuführen waren. Die dadurch vergrößerte Beweglichkeit innerhalb der Membran wurde vom Einfluss der geringeren Anzahl an freien Sorptionsplätzen dominiert, dies führte zu reduzierten Permeatflüssen.

Auf Basis der experimentell ermittelten Permeanzen erfolgte die Entwicklung eines Simulationsprogrammes für ein Pervaporation-Plattenmodul. Das in der Programmiersprache FORTRAN umgesetzte Simulationsprogramm berücksichtigt die Konzentrationspolarisation, die Abkühlung infolge der Verdampfung der permeierenden Komponenten, sowie den permeatseitigen Druckverlust.

In einem nächsten Schritt wurde ein membrangestützter Gesamtprozesses zur Methylacetatsynthese entwickelt. Die heterogen katalysierte Veresterungsreaktion wurde unter säurelimitierten Bedingungen in einem Rohrreaktor durchgeführt. In einer nachgeschalteten Kaskadenschaltung von Pervaporation-Plattenmodulen (Membranen PERVAPTM2255-70 und PERVAPTM2255-80) wurden primär die polaren Komponenten H₂O und MeOH abgetrennt. Das Zielprodukt MeOAc wurde mit einer Produktreinheit von $w_{\text{MeOAc}} > 99,5$ Gew.% im Retentat abgezogen. Die Auftrennung des ternären Permeatstroms (H₂O, MeOH, MeOAc) erfolgte in einer Rektifikationskolonne. H₂O wurde von Kolonne über den Sumpf abgeführt, das binäre Gemisch MeOH und MeOAc wurde über den Kopf abgezogen und rückgeführt. Die Jahresproduktion an MeOAc der simulierten Anlage betrug $1815 \text{ t}_{\text{MeOAc}} \text{ a}^{-1}$. Eine Wirtschaftlichkeitsbetrachtung (Amortisationszeitraum: 7 Jahre) ergab einen kalkulierten Verkaufspreis von 1419 € pro Tonne MeOAc. Der aktuelle Marktpreis für hochreines MeOAc ($w_{\text{MeOAc}} > 99,5$ Gew.%) liegt bei $1450 \text{ € t}_{\text{MeOAc}}^{-1}$ [3]. Das wirtschaftliche Potential des membrangestützten Gesamtprozesses ist folglich gegeben und kann durch eine Maßstabsvergrößerung gesteigert werden.

8 Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

a_i	Aktivität der Komponente i , Parameter Grundquellung	-
a, b, c, d	Quellungsparameter	-
A	Aktivierungsenergie	J mol^{-1}
A_{Membran}	Membranfläche	m^2
b_{FE}	Breite eines finiten Elementes	mm
cp	Wärmekapazität	kJ mol^{-1}
d_p	Porendurchmesser	nm
d_p	Partikeldurchmesser	μm
d_h	Hydraulischer Durchmesser	m
D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_0	Stoßfaktor Diffusion	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
E_A	Aktivierungsenergie	J mol^{-1}
E_D	Aktivierungsenergie Diffusionskoeffizient	J mol^{-1}
E_J	Aktivierungsenergie Permeation	J mol^{-1}
E_P	Aktivierungsenergie Permeabilität bzw. Permeanz	J mol^{-1}
F	Fugazität	bar
F_{Gibbs}	Freiheitsgrade	-
\dot{F}	Feedfluss	mol s^{-1}
g	molare Gibbssche Enthalpie	J mol^{-1}
\bar{g}	partielle molare Gibbssche Enthalpie	J mol^{-1}
$\Delta g_{\text{B},i}$	molare Gibbssche Bildungsenthalpie der Komponente i	J
Δg_{R}	molare Gibbssche Reaktionsenthalpie	J
Δg_{ij}	Wechselwirkungsparameter zwischen den Komponenten i und j	
G	Gibbssche Enthalpie	J
G_{ij}	Parameter in der NRTL-Gleichung	-
h_{F}	Feedhöhe	mm
h_{FE}	Höhe eines finiten Elementes	mm
h_p	Permeathöhe	mm
Δh_{R}	molare Reaktionsenthalpie	J mol^{-1}
$\Delta h_{\text{S},i}$	molare Löslichkeitsenthalpie der Komponente i	J mol^{-1}
$\Delta h_{\text{V},i}$	molare Verdampfungsenthalpie der Komponente i	J mol^{-1}
H	Enthalpie	J
$H_{j,i}$	Henry-Konstante von Komponente j in Komponente i	-
J_i	Permeatfluss der Komponente i durch die Membran	$\text{mol h}^{-1} \text{m}^{-2}$

Symbolverzeichnis

J_0	Stoßfaktor Permeatfluss	$\text{mol h}^{-1} \text{m}^{-2}$
k_b	Stoffübergangskoeffizient in der Flüssigkeitsgrenzschicht	m s^{-1}
k_{hin}	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante Hinreaktion	$\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$
$k_{\text{rück}}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante Rückreaktion	$\text{mol min}^{-1} \text{g}^{-1}$
k_0	Stoßfaktor	variabel
$K_{\text{Ads.}}$	Adsorptionskonstante	-
K_i	Adsorptionskonstante	-
K_x	Molenbruchbasierte Reaktionsgleichgewichtskonstante	-
K_y	Aktivitätskoeffizientenbasierte Reaktionsgleichgewichtskonstante	-
L	Charakteristische Länge	m
l_{FE}	Länge eines finiten Elementes	mm
l_{Modul}	Länge des Moduls	m
m_{Kat}	Katalysatormasse	kg
n	Exponent des Molenbruches (Quellungsterm)	-
n_{ges}	Gesamt molmenge	mol
n_i	Molmenge der Komponente i	mol
n_i^{S}	Adsorbierte Molmenge an Komponente i am Katalysator	mol g^{-1}
n_{S}	Maximalbeladung Katalysator	mol g^{-1}
P	Druck	atm, bar, Pa
p_i	Partialdruck der Komponente i	bar
p_i^{S}	Sättigungsdampfdruck der Komponente i	bar, torr
p_U	Umgebungsdruck	
Δp_i	Partialdruckdifferenz der Komponente i	bar
P_0	Stoßfaktor Permeabilität	$\text{mol bar h}^{-1} \text{m}^{-1}$
P_{Gibbs}	Anzahl der Phasen	-
P_i	Permeabilität der Komponente i	$\text{mol bar h}^{-1} \text{m}^{-1}$
\dot{P}	Permeatfluss auf der Permeatseite	kmol s^{-1}
$q_{\text{Ads.}}$	molare Adsorptionswärme	J mol^{-1}
$Q_{\text{Ads.}}$	Adsorptionswärme	J
Q_i	Permeanz der Komponente i	$\text{mol bar h}^{-1} \text{m}^{-2}$
\bar{Q}_i	mittlere Permeanz der Komponente i	$\text{mol bar h}^{-1} \text{m}^{-2}$
r'	Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf Katalysatormasse	$\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$
R	allgemeine Gaskonstante	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
R_i	Widerstand für den Stofftransport von Komponente i	$\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$R_{\text{konv.}}$	Widerstand konvektiver Antransport;	$\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$
R_{LDM}	Widerstand Lösungs-Diffusion-Modell	$\text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{mol}^{-1}$
\dot{R}	Retentatfluss	kmol s^{-1}
S	Quellungsterm	-

Symbolverzeichnis

S	Entropie	J K^{-1}
S	Löslichkeitskoeffizient	$\text{mol bar}^{-1} \text{m}^{-3}$
S_0	Stoßfaktor Löslichkeitskoeffizient	$\text{mol bar}^{-1} \text{m}^{-3}$
S_{ij}	Permselektivität für die Trennung der Komponenten i und j	-
\bar{S}_{ij}	Mittlere Permselektivität zur Trennung der Komponenten i und j	
Δs_R	Molare Reaktionsentropie	$\text{J mol}^{-1} \text{T}^{-1}$
T	Temperatur	K, °C
U	Geschwindigkeit	m s^{-1}
V	Volumen	m^3, l
W	Massenbruch	kg kg^{-1}
W	Breite	m
X	Molenbruch Flüssigkeitsphase	mol mol^{-1}
Δx	Molenbruchänderung in der Flüssigphase	mol mol^{-1}
X	Umsatz	-
Y	Molenbruch Gasphase	mol mol^{-1}
Z	Längenmaß in Flussrichtung	m
Sc	Schmidtzahl $\equiv v D^{-1}$	-
Sh	Sherwoodzahl $\equiv \beta l D^{-1}$	-
Re	Reynoldszahl $\equiv u l v^{-1}$	-

Griechische Symbole

α_{ij}	Nonrandomness-Parameter: $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$	
B	Stoffübergangskoeffizient	m s^{-1}
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i	-
Δ	Schichtdicke	μm
Δ	Differenzwert einer thermodynamischen Größe	-
E	Reaktionsfortschritt	-
Z	willkürliches Konzentrationsmaß	-
H	Dynamische Viskosität	Pa s
η_{Boden}	Bodenwirkungsgrad	-
Λ	Reibungskoeffizient	-
μ_i	chemisches Potential der Komponente i	J mol^{-1}
ν	Kinematische Viskosität	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
ν_i	Stöchiometrisches Koeffizient der Komponente i	-
P	Dichte	kg m^{-3}
ρ_m	molare Dichte	mol m^{-3}
$\bar{\rho}_m$	mittlere molare Dichte	mol m^{-3}

τ_{ij}	Wechselwirkungsparameter NRTL-Gleichung	-
φ_i	Fugazitätskoeffizienten der Komponente i	-

Indizes (tiefgestellt)

A	Aktivierungsfaktor (Frequenzfaktor)
A	Komponente A
Ads.	Adsorption
B	Bulk-Phase
i, j	Bezeichnung der Komponenten im System
fl.	Flüssig
G	Gasförmig
ges	Gesamt
EIN	Eintritt
F	Feed
FE	Finites Element
FM	an der feedseitigen Membranoberfläche
hin	Hinreaktion
Kat	Katalysator
konv	konvektiver Antransport
KS	Kühlsole
lam	Laminar
LDM	Lösungs-Diffusions-Modell
J	Permeatfluss
Modul	Modul
QK	Quellungskomponente
rück	Rückreaktion
turb	turbulent
U	Umgebung

Indizes (hochgestellt)

α, β, π	Phasen
rein	reiner Stoff
0	Standardzustand
S	Sättigungszustand
'	auf Katalysatormasse bezogen

9 Anhang

9.1 NRTL-Modell (Non Random Two Liquid Modell)

Die NRTL-Gleichung basiert auf dem Modell lokaler Zusammensetzungen, die Komponentenzusammensetzung in direkter Umgebung eines Zentralatoms (mikroskopische Zusammensetzung) ist folglich abweichend von jener der Mischung (makroskopische Zusammensetzung). Die Nachbaratome der Zentralatome ordnen sich entsprechend der Paarwechselwirkungsenergien an. Die NRTL-Gleichung findet bei Beschreibungen stark nichtidealer Mischungen bzw. Mischungen welche eine Mischungslücke aufweisen Anwendung. Es können durch dieses Aktivitätskoeffizientenmodell Dampf-Flüssig- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte beschrieben werden. Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten erfolgt entsprechend Gleichung (9-1) bis Gleichung (9-3) [33], [34].

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_l G_{li} x_l} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \tau_{ij} - \frac{\sum_n x_n \tau_{nj} G_{nj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \quad (9-1)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{T} \quad (9-2)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (9-3)$$

Die NRTL-Parameter der für die Methylacetatsynthese relevanten Komponenten sind in Tabelle 9-1 und Tabelle 9-2 dargestellt.

Tabelle 9-1: Wechselwirkungsparameter HOAc (1), MeOH (2), MeOAc (3), H₂O (4) [52],[53]

τ_{11}	0	τ_{22}	0	τ_{33}	0	τ_{44}	0
τ_{12}	0,349	τ_{21}	0,027	τ_{31}	2,382	τ_{41}	2,266
τ_{13}	0,936	τ_{23}	0,889	τ_{32}	0,281	τ_{42}	1,092
τ_{14}	0,639	τ_{24}	0,182	τ_{34}	1,440	τ_{43}	2,724

Tabelle 9-2: Parameter G_{ij} HOAc (1), MeOH (2), MeOAc (3), H₂O (4) [52],[53]

G_{11}	1,000	G_{22}	1,000	G_{33}	1,000	G_{44}	1,000
G_{12}	1,112	G_{21}	0,992	G_{31}	0,493	G_{41}	0,516
G_{13}	1,320	G_{23}	0,768	G_{32}	0,920	G_{42}	0,722
G_{14}	1,206	G_{24}	1,056	G_{34}	0,558	G_{43}	0,331

9.2 Einfluss der Katalysatormasse

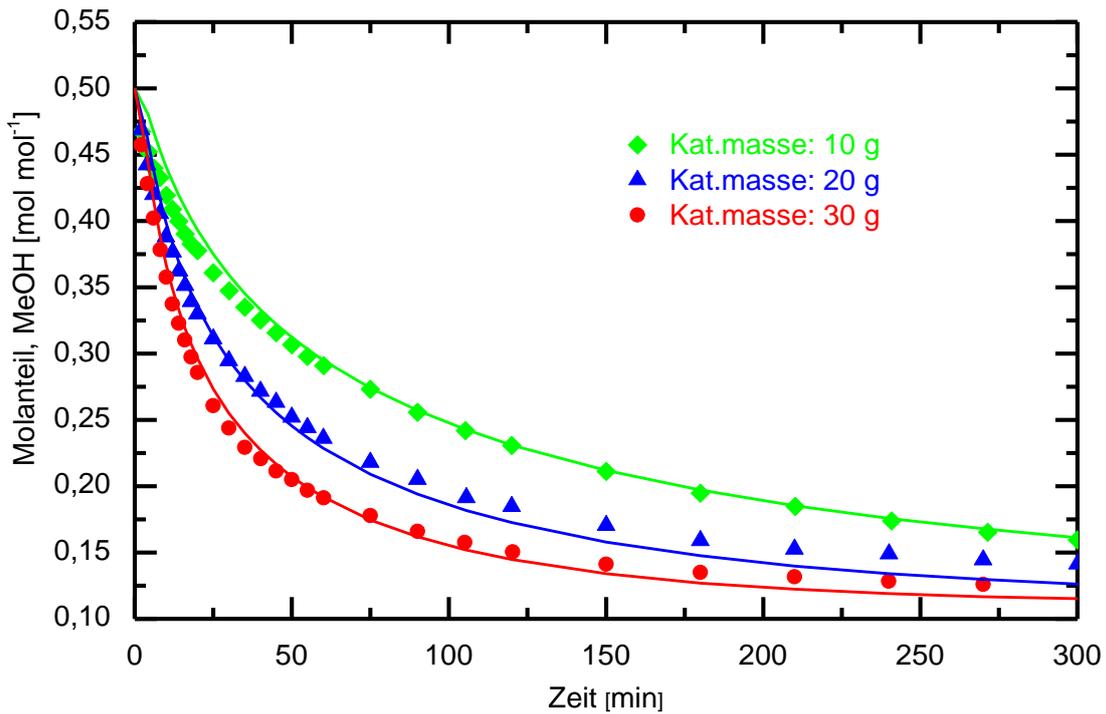


Abbildung 9-1: Modellierung zeitlicher Verlauf des MeOH-Molanteiles bei Variation der eingesetzten Katalysatormasse, $m_{\text{Kat}} = 10 - 30 \text{ g}$, $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, äquimolares Eduktverhältnis

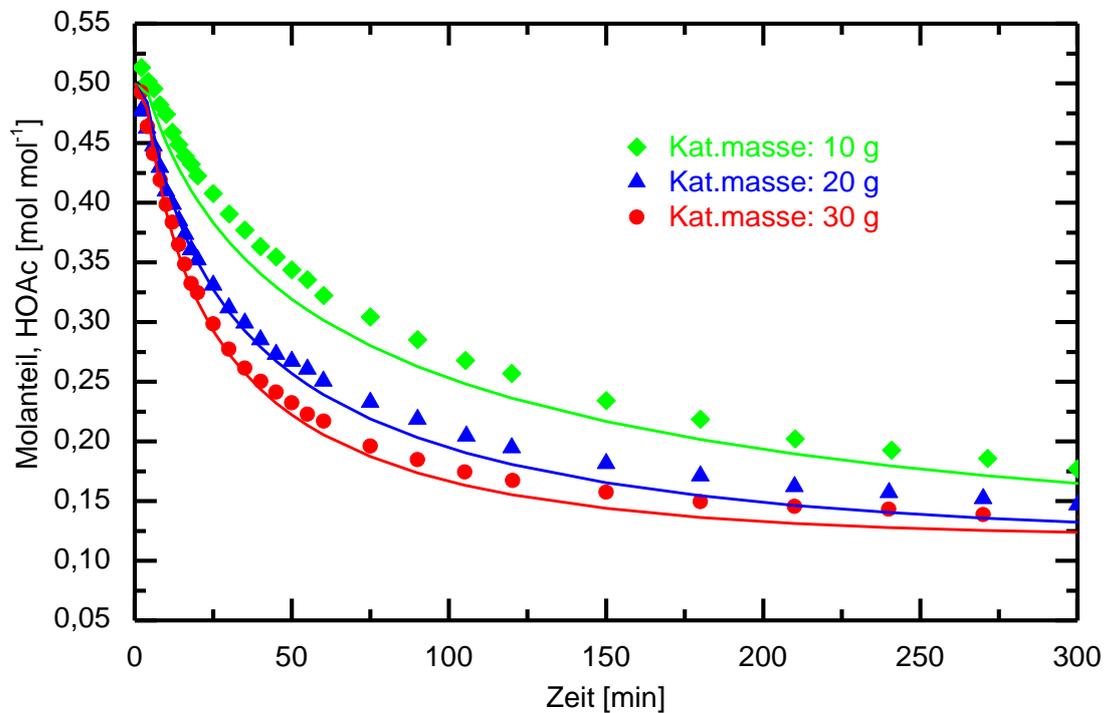


Abbildung 9-2: Modellierung zeitlicher Verlauf des HOAc-Molanteiles bei Variation der eingesetzten Katalysatormasse, $m_{\text{Kat}} = 10 - 30 \text{ g}$, $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, äquimolares Eduktverhältnis

9.3 Einfluss der Reaktionstemperatur

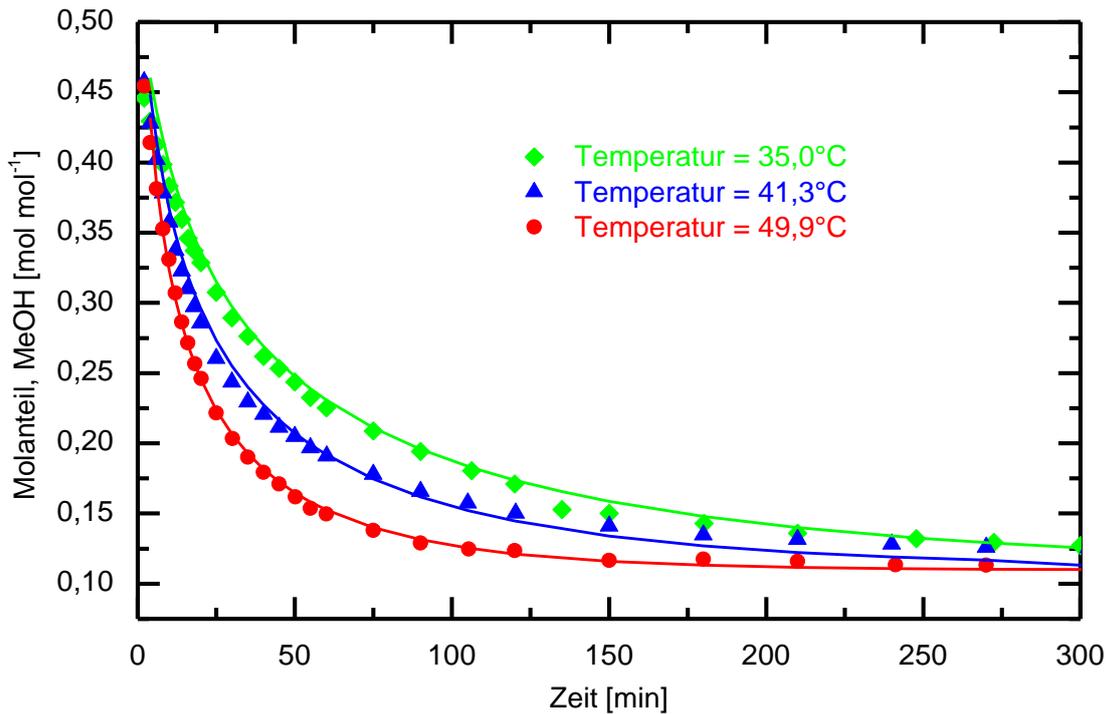


Abbildung 9-3: Modellierung zeitlicher Verlauf des MeOH-Molanteiles bei unterschiedlichen Temperaturen, $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$, $T = 35 - 49,9 \text{ }^\circ\text{C}$, äquimolares Eduktverhältnis

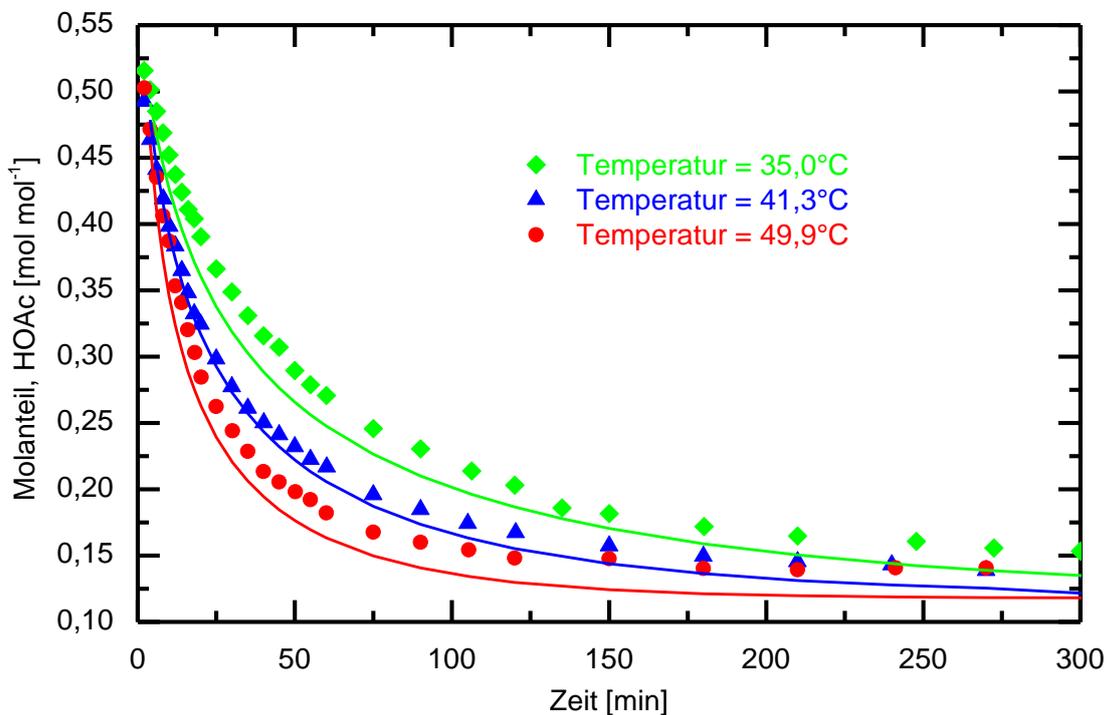


Abbildung 9-4: Modellierung zeitlicher Verlauf des HOAc-Molanteiles bei unterschiedlichen Temperaturen, $m_{\text{Kat}} = 30 \text{ g}$, $T = 35 - 49,9 \text{ }^\circ\text{C}$, äquimolares Eduktverhältnis

9.4 Temperaturabhängigkeit der Permeanzen

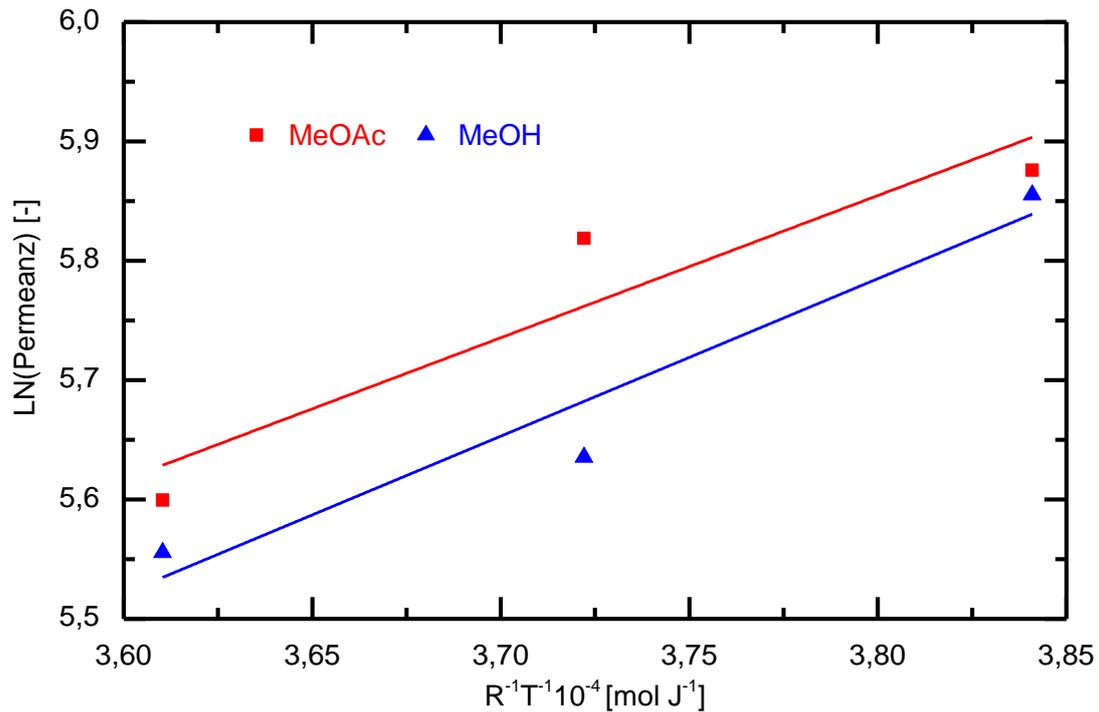


Abbildung 9-5: Arrhenius-Plot der Permeanz von MeOAc und MeOH für die Membran PDMS 05-119; $p_{\text{Permeat}} = 50 \text{ mbar}$, $T_{\text{Feed}} = 40/50/60 \text{ }^\circ\text{C}$, $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

9.5 Modellierung Pervaporation

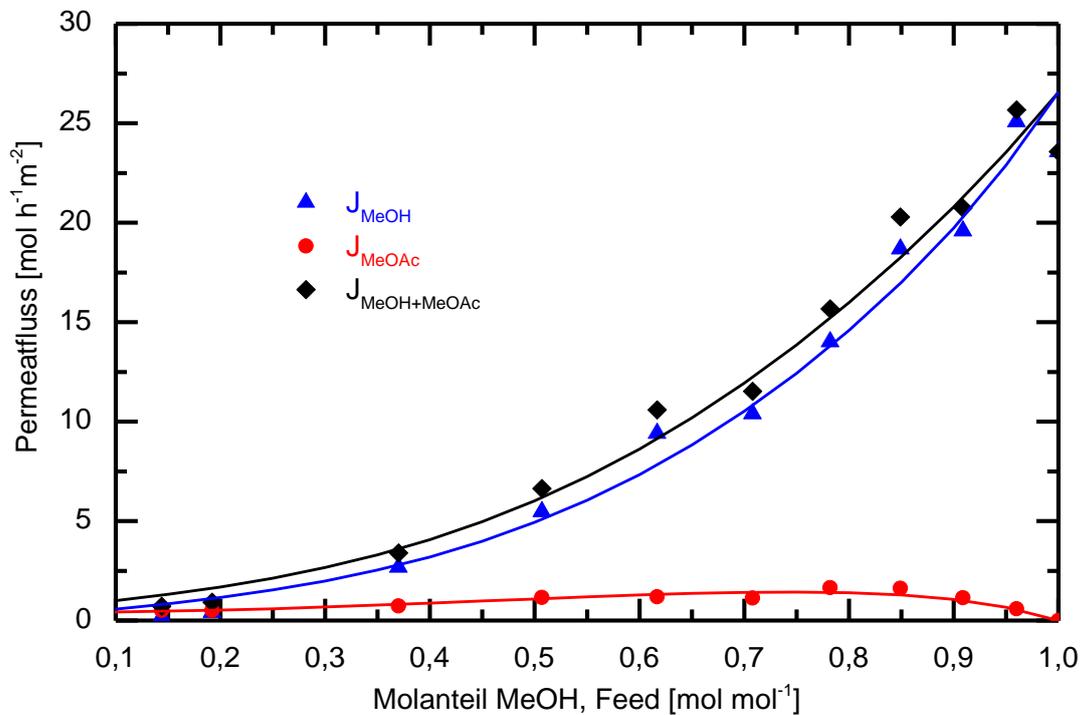


Abbildung 9-6: Modellierung der Permeatflüsse der Einzelkomponenten der Membran PERVAP™ 2255-80; $p_{\text{Permeat}} = 150 \text{ mbar}$, $T_{\text{Feed}} = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

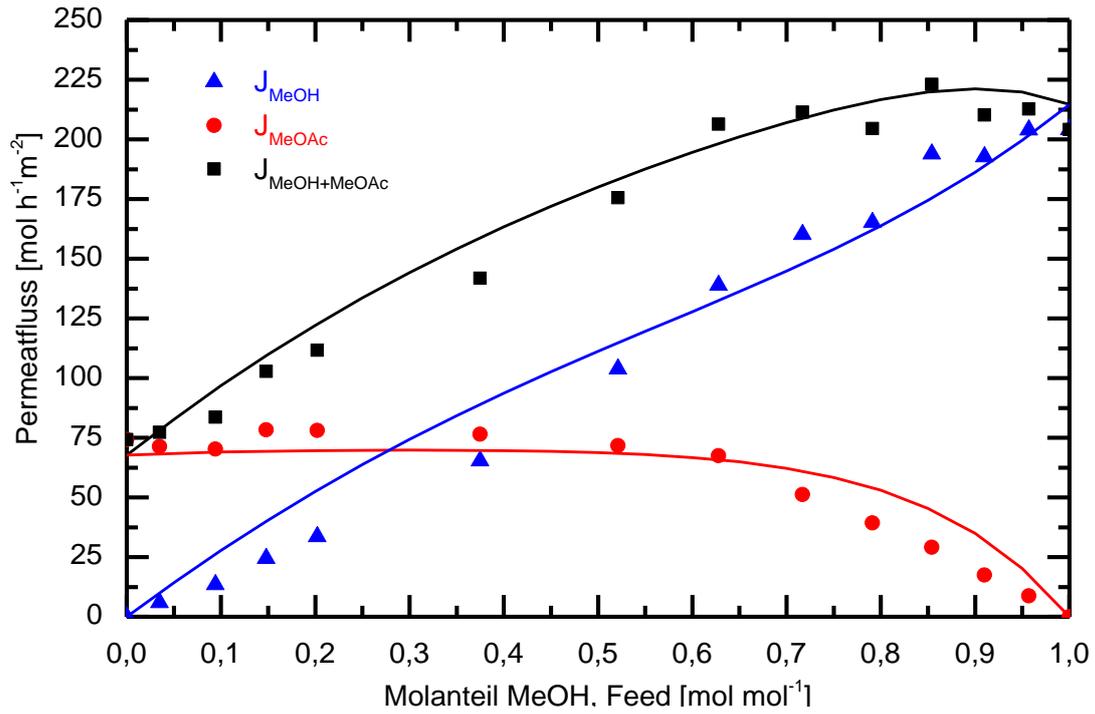


Abbildung 9-7: Modellierung der Permeatflüsse der Einzelkomponenten der Membran PERVAP™2255-30; $p_{Permeat} = 150 \text{ mbar}$, $T_{Feed} = 50 \text{ °C}$, $A_{Membran} = 27,5 \text{ cm}^2$

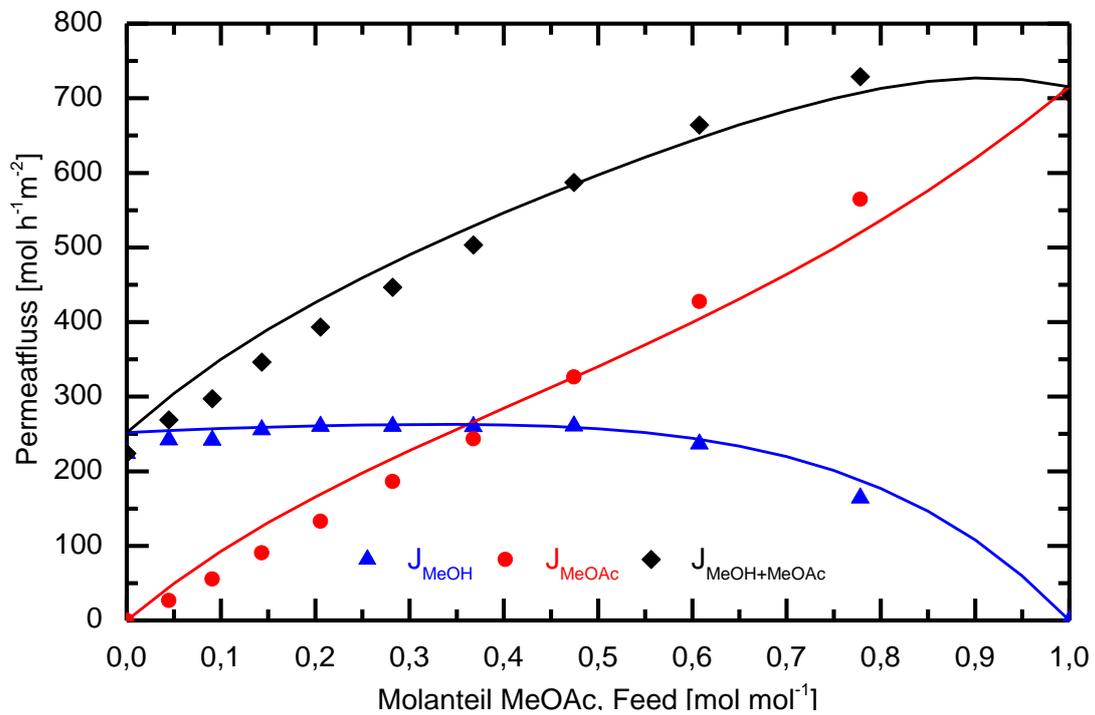


Abbildung 9-8: Modellierung der Permeatflüsse der Einzelkomponenten der Membran PDMS 04-075; $p_{Permeat} = 50 \text{ mbar}$, $T_{Feed} = 50 \text{ °C}$, $A_{Membran} = 27,5 \text{ cm}^2$

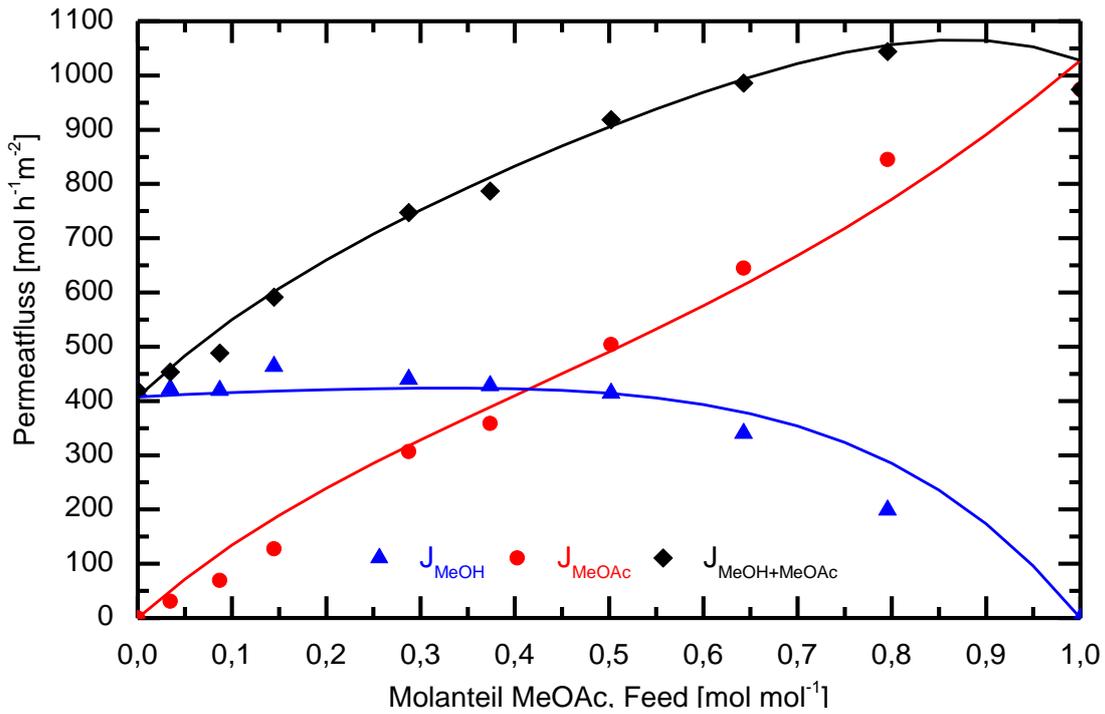


Abbildung 9-9: Modellierung der Permeatflüsse der Einzelkomponenten der Membran PDMS 04-123; $p_{\text{Permeat}} = 50 \text{ mbar}$, $T_{\text{Feed}} = 50 \text{ °C}$, $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

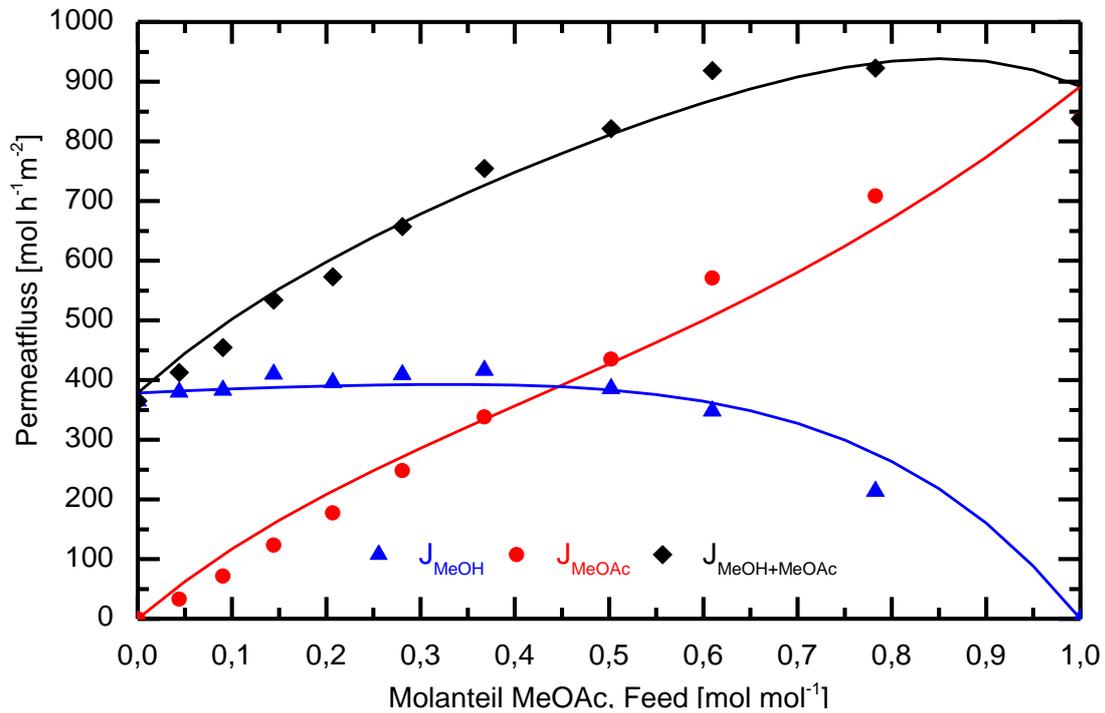


Abbildung 9-10: Modellierung der Permeatflüsse der Einzelkomponenten der Membran PERVAP™4060; $p_{\text{Permeat}} = 50 \text{ mbar}$, $T_{\text{Feed}} = 50 \text{ °C}$, $A_{\text{Membran}} = 27,5 \text{ cm}^2$

9.6 Anschaffungskosten Wärmetauscher

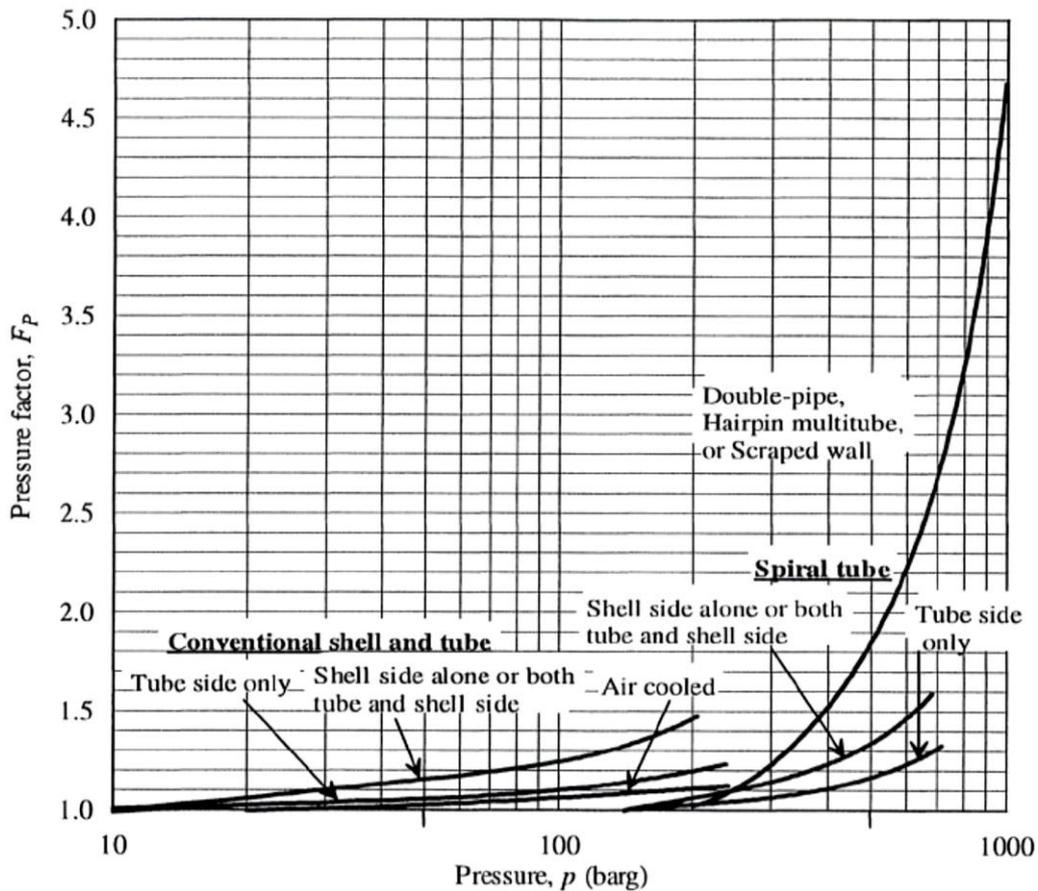


Abbildung 9-11: Druckfaktor (Verhältnis von Anschaffungspreis eines Hochdruckwärmetauscher zu einem der für Normaldruck ausgelegt ist) [70]

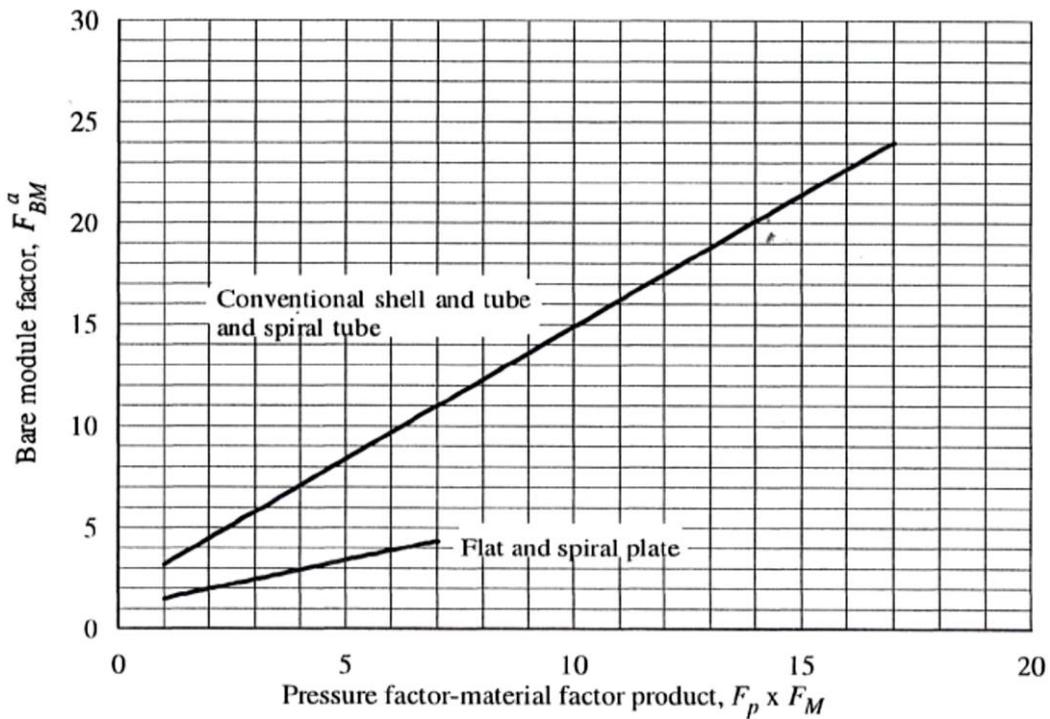


Abbildung 9-12: Kostenfaktor als Funktion von Material- und Druckfaktoren für Wärmetauscher [70]

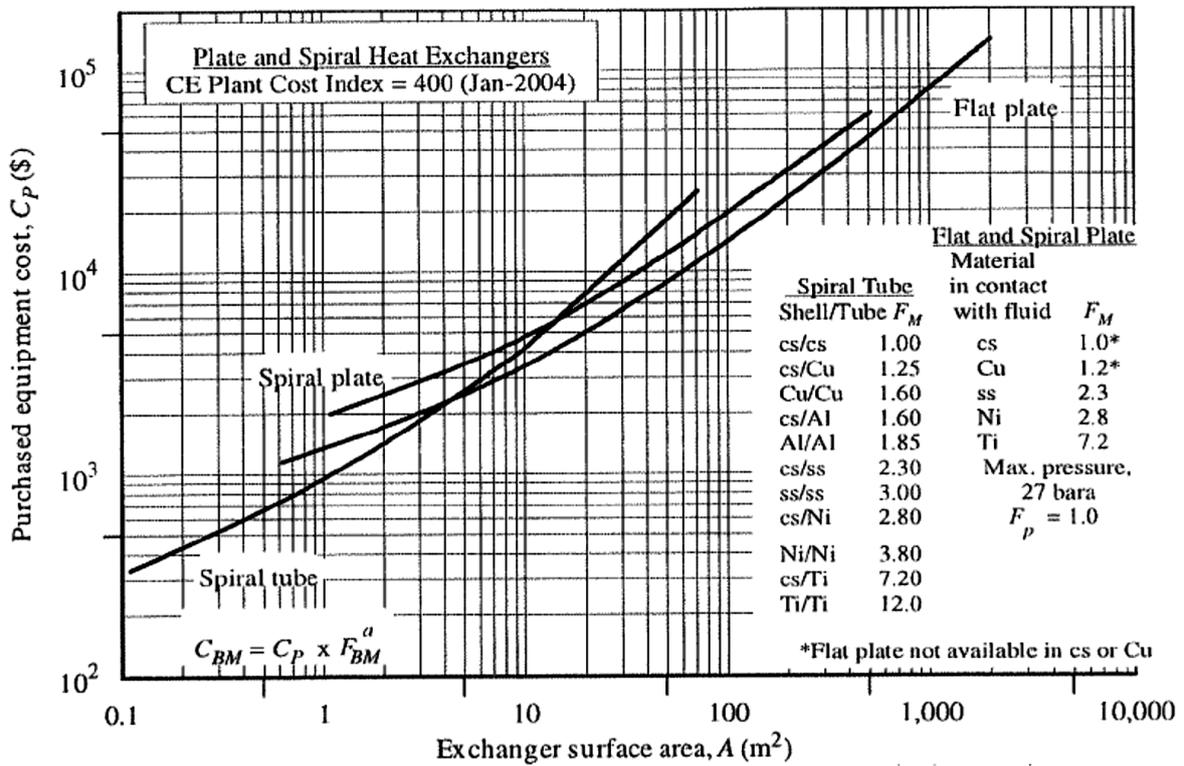


Abbildung 9-13: Anschaffungskosten von Platten- und Spiralwärmetauschern [70]

9.7 Anschaffungskosten Prozessbehälter

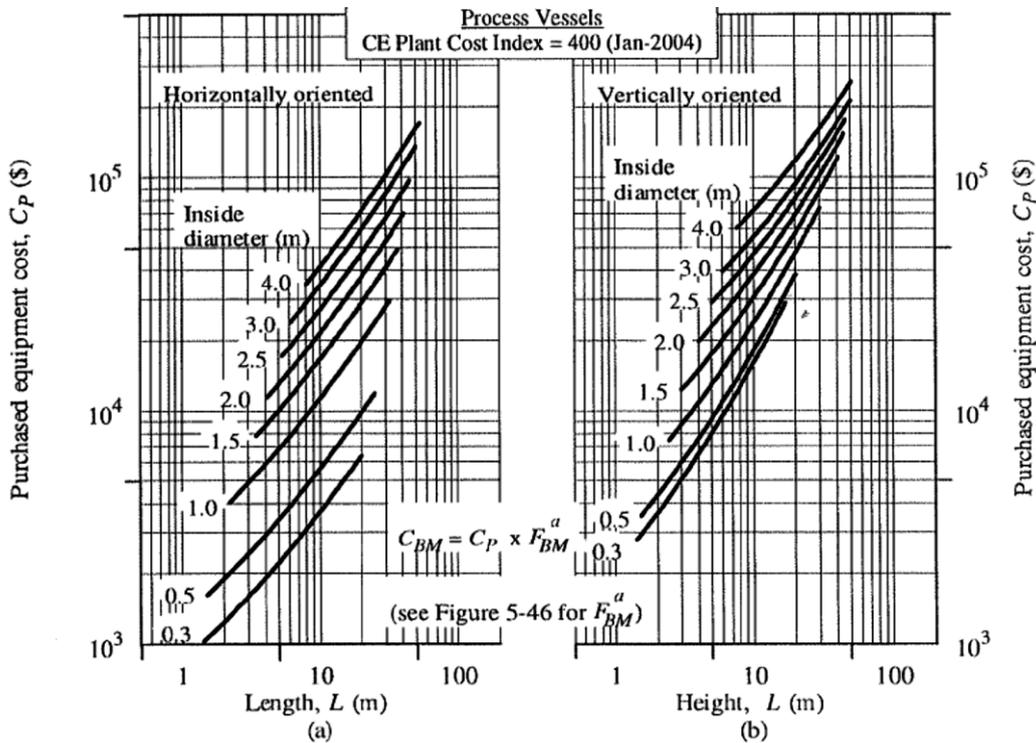


Abbildung 9-14: Anschaffungspreis für (a) horizontal ausgerichtete und (b) vertikal ausgerichtete Prozessbehälter, Basisfall: Baustahl [70]

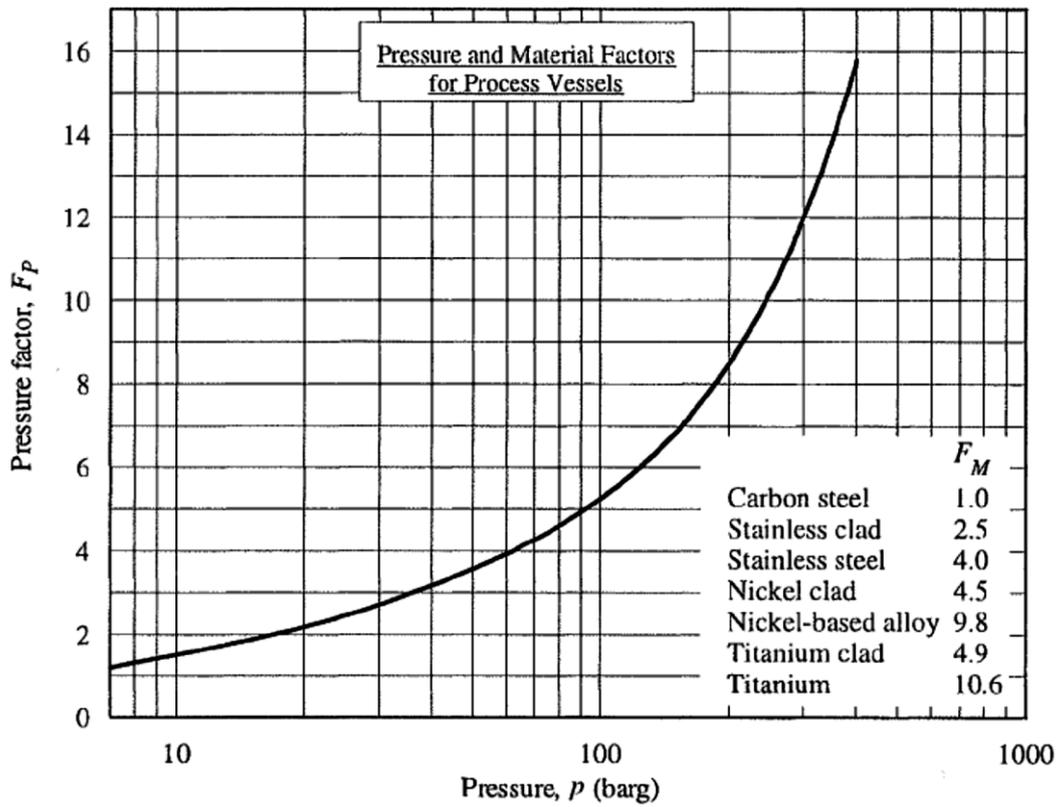


Abbildung 9-15: Druck- und Materialfaktoren von Behältern [70]

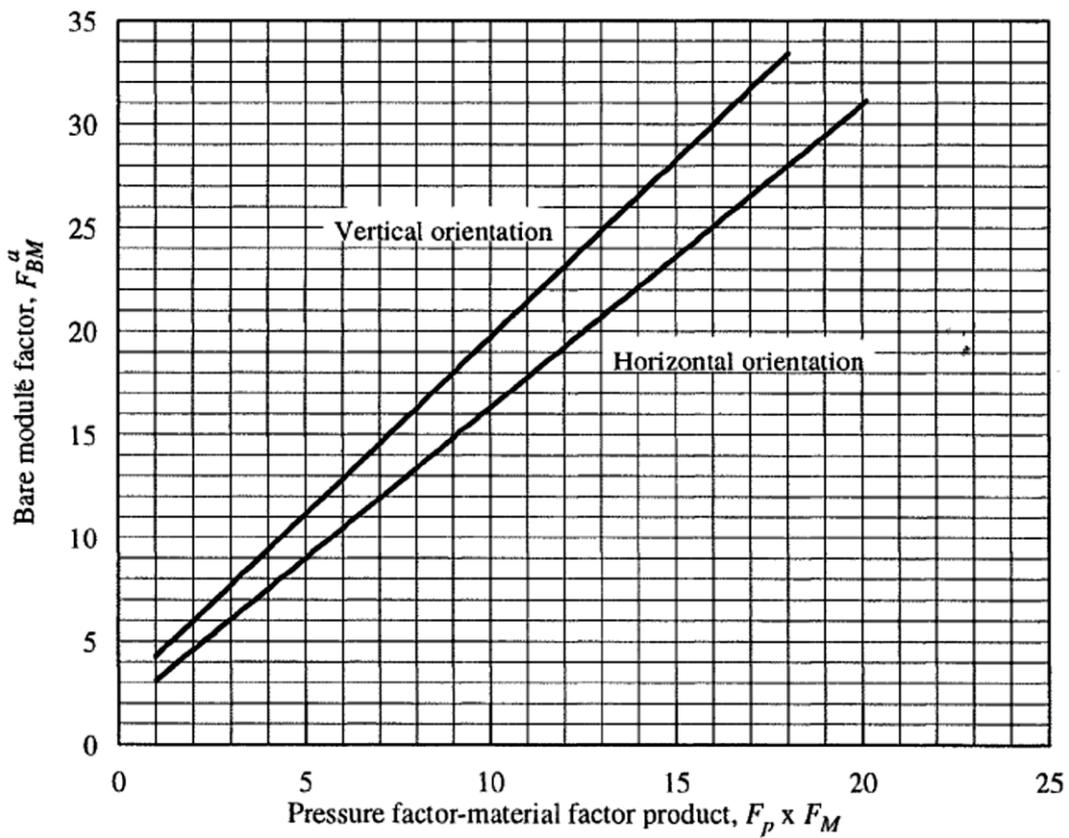


Abbildung 9-16: Kostenfaktor als Funktion von Material- und Druckfaktoren für horizontal und vertikal angeordnete Behälter [70]

9.8 Anschaffungskosten Kolonnenböden und Packungen

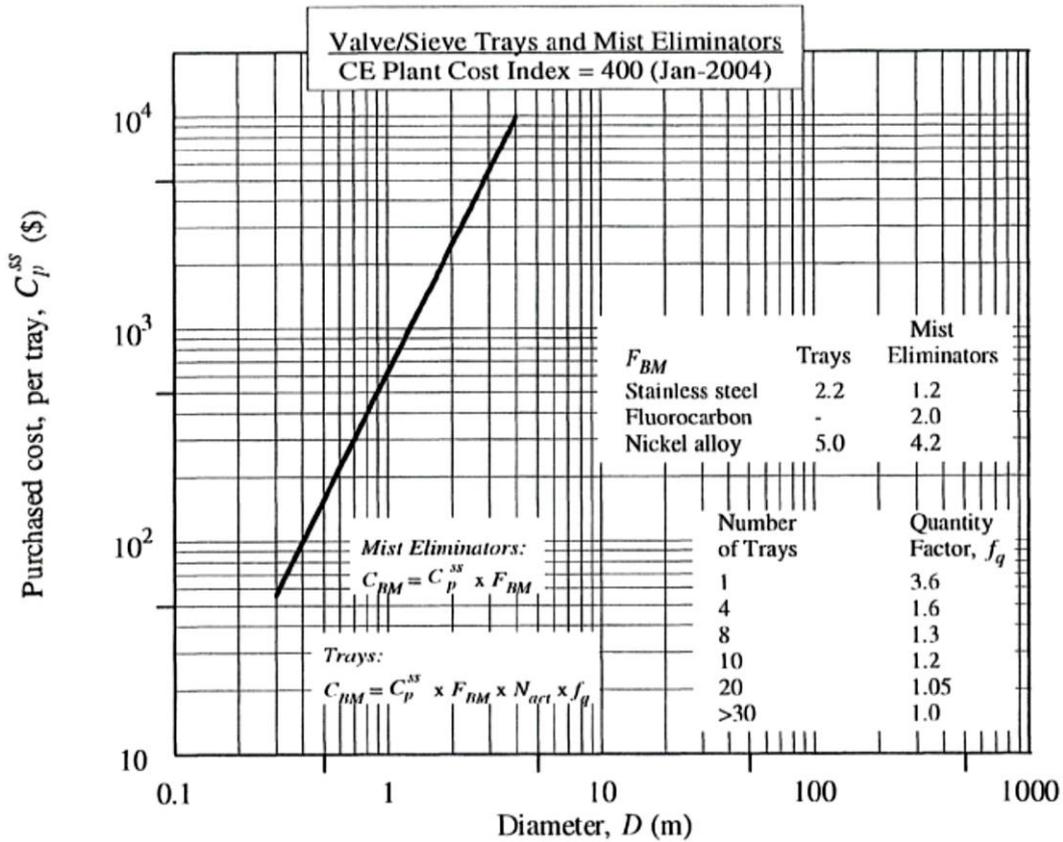


Abbildung 9-17: Anschaffungskosten von Ventil- oder Siebböden und Tropfenabscheider [70]

Tabelle 9-3: Kosten von Bodenpackungen, Ionenaustauscherharzen, Katalysatoren etc. (Preis beinhaltet Packungsbefestigungen und Flüssigkeitsverteiler) [70]

Packing Agent	Cost, c (\$/kg)	Bulk density, ρ_B (kg/m³)*
Activated Alumina	4.50-9.00	700-900
Activated Carbon	2.00-3.00	400-600
Biochemical Agents	50-100	450-650
Chromatographic/ ion-exchange agents	50-100	450-650
Noble metal-doped catalysts (Pd, Pt, Ir)	90-120	700-900
Silica/Alumina doped catalysts	6.00-10.00	700-900
Silica Gel	4.50-9.00	700-800
Zeolites (molecular sieves)	5.00-9.00	600-700

9.9 Anschaffungskosten Pumpen

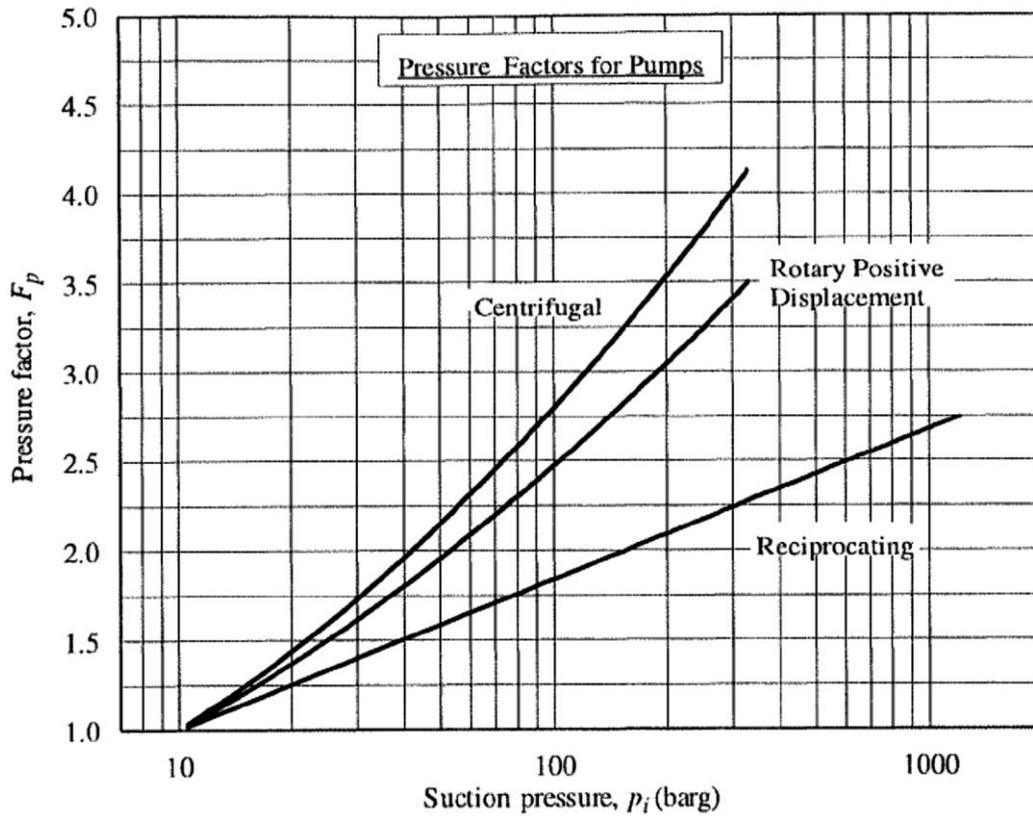


Abbildung 9-18: Druckfaktoren von Pumpen (Verhältnis des Anschaffungspreis von Hochdruckpumpen zu einer die für 10 barg ausgelegt ist) [70]

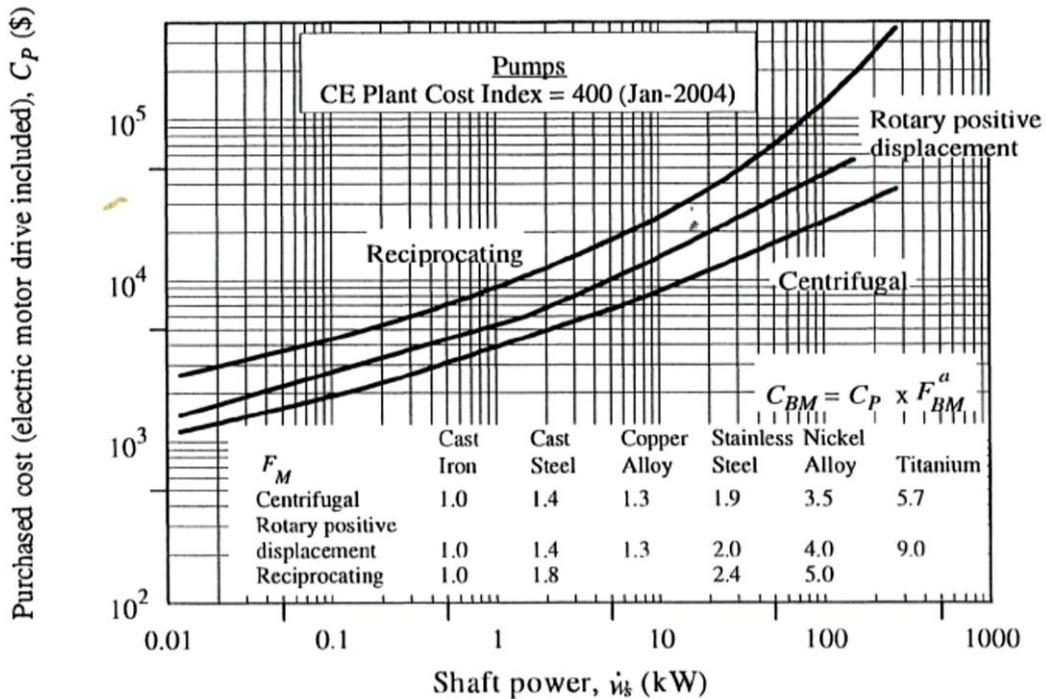


Abbildung 9-19: Anschaffungspreis für Kolben-, Verdränger- und Kreiselpumpen [70]

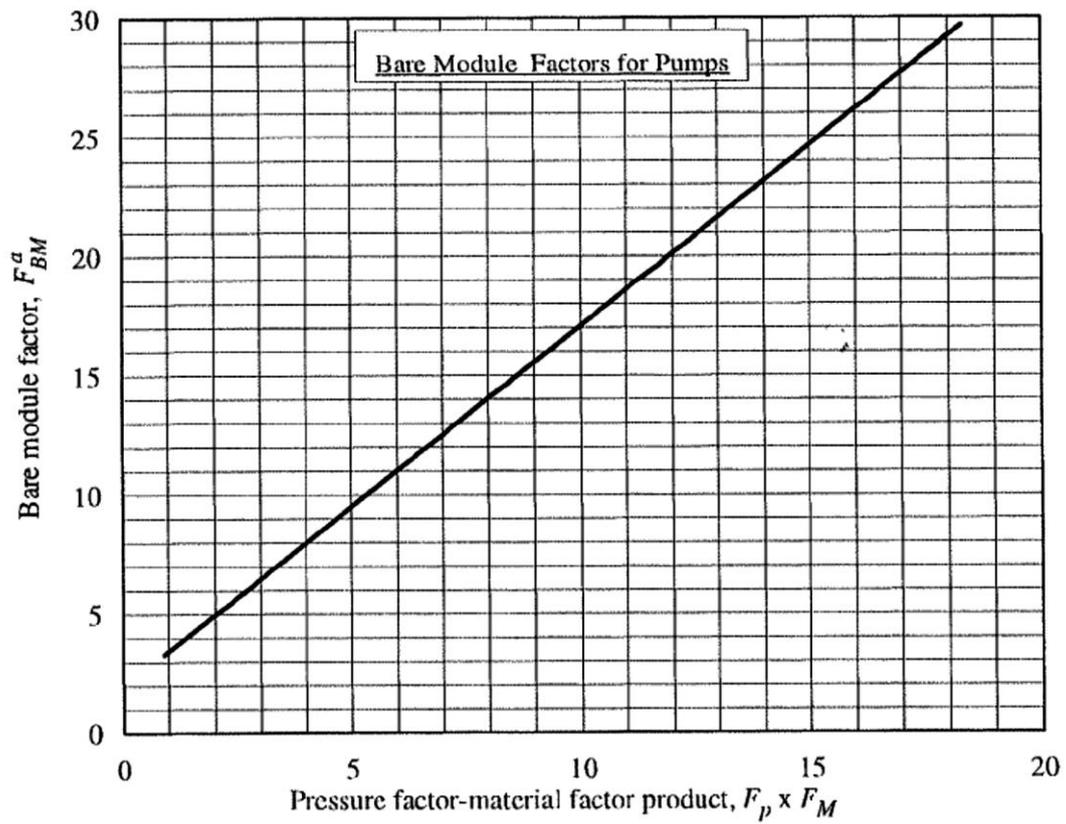


Abbildung 9-20: Kostenfaktor als Funktion von Material- und Druckfaktoren für Pumpe [70]

10 Literaturverzeichnis

- [1] Agreda VH, Partin LR. Reactive distillation process for the production of methyl acetate. 6 März 1984;Patent 4,435,595 (US).
- [2] Lipnizki F, Field RW, Ten PK. Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics. *Journal of Membrane Science*. 1999;153(2):183 – 210.
- [3] Brenntag CEE GmbH;.
- [4] Hütter A, Geißelmann A, Hahn H. Prozessintensivierung - Eine strategische Option für die chemische Industrie. *Chemie Ingenieur Technik*. 2005;77(11):1829–1837.
- [5] Lim SY, Park B, Hung F, Sahimi M, Tsotsis TT. Design issues of pervaporation membrane reactors for esterification. *Chemical Engineering Science*. 2002;57(22-23):4933 – 4946.
- [6] Rönneck R, Salmi T, Vuori A, Haario H, Lehtonen J, Sundqvist A. Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogeneous acid catalyst. *Chemical Engineering Science*. 1997;52(19):3369 – 3381.
- [7] Chapman PD, Oliveira T, Livingston AG, Li K. Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation. *Journal of Membrane Science*. 2008;318(1 - 2):5 – 37.
- [8] Smitha B, Suhanya D, Sridhar S, Ramakrishna M. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation—a review. *Journal of Membrane Science*. 2004;241(1):1 – 21.
- [9] Sanz MT, Gmehling J. Esterification of acetic acid with isopropanol coupled with pervaporation: Part I: Kinetics and pervaporation studies. *Chemical Engineering Journal*. 2006;123(1-2):1 – 8.
- [10] Waldburger R, Widmer F, Heinzelmann W. Kombination von Veresterung und Pervaporation in einem kontinuierlichen Membranreaktor. *Chemie Ingenieur Technik*. 2004;66(6):850–854.
- [11] Steinigeweg S, Gmehling J. Transesterification processes by combination of reactive distillation and pervaporation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2004;43(3):447 – 456.
- [12] Brinkmann T, Pingel H, Wolff T. Verhalten verschiedener Membranmaterialien für die Aufbereitung organischer Produktströme aus Reaktivrektifikationskolonnen. *Chemie Ingenieur Technik*. 2008;80(1-2):157–164.
- [13] Rautenbach R. *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 1997.
- [14] Pereira CC, Ribeiro CP, Jr, Nobrega R, Borges CP. Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices. *Journal of Membrane Science*. 2006;274(1-2):1 – 23.
- [15] Lauterbach S. *Membranunterstützte Reaktions- und Trennprozesse: Scale-up und Prozessanalyse*. Fakultät Bio- und Chemieingenieurwesen der Technischen Universität Dortmund; 2009.
- [16] Ruren Xu QH Wenqin Pang. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*. Elsevier; 2011.
- [17] Sulzer Chemtech Ltd. *Pervaporation and vapor permeation technology*, CH-8404 Winterthur

- [18] Maus E, Brüscke HEA. Separation of methanol from methylesters by vapour permeation: experiences of industrial applications. *Desalination*. 2002;148:315 – 319.
- [19] Kondo M, Komori M, Kita H, Okamoto K. Tubular-type pervaporation module with zeolite NaA membrane. *Journal of Membrane Science*. 1997;133(1):133 – 141.
- [20] Liu YL, Su YH, Lee KR, Lai JY. Crosslinked organic-inorganic hybrid chitosan membranes for pervaporation dehydration of isopropanol-water mixtures with a long-term stability. *Journal of Membrane Science*. 2005;251:233 – 238.
- [21] Shah D, Kissick K, Ghorpade A, Hannah R, Bhattacharyya D. Pervaporation of alcohol/water and dimethylformamide/water mixtures using hydrophilic zeolite NaA membranes: mechanisms and experimental results. *Journal of Membrane Science*. 2000;179:185 – 205.
- [22] Yeom CK, Dickson J, Brook M. A characterization of PDMS pervaporation membranes for the removal of trace organic from water. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 1996;13:482–488.
- [23] O'Brien DJ, Craig Jr JC. Ethanol production in a continuous fermentation/membrane pervaporation system. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 1996;44:699–704.
- [24] Lipnizki F, Hausmanns S, Ten PK, Field RW, Laufenberg G. Organophilic pervaporation: prospects and performance. *Chemical Engineering Journal*. 1999;73(2):113 – 129.
- [25] Bowen TC, Noble RD, Falconer JL. Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes. *Journal of Membrane Science*. 2004;245:1 – 33.
- [26] Goedecke R. *Fluid-Verfahrenstechnik*. vol. 1. WILEY-VCH Verlag GmbH; 2006.
- [27] Schaber K, Baus C, Braun AM, Gassiot I. *Wasserreinigung durch Pervaporation und photochemischen Schadstoffen*. 2000;p. 8.
- [28] Brüscke HEA. In: *State-of-Art of Pervaporation Processes in the Chemical Industry*. Wiley-VCH Verlag GmbH; 2001. p. 127–172.
- [29] Gmehling J, Brinkman T, Bozek-Winkler E. *Entwicklung, Validierung und Evaluation reaktivrektifikativer Sonderverfahren im Hinblick auf die Entwicklung allgemein gültiger Regeln für die Prozessentwicklung hybrider Prozesse und Richtlinien für die Apparateauswahl*. 2008.
- [30] Morigami Y, Kondo M, Abe J, Kita H, Okamoto K. The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane. *Separation and Purification Technology*. 2001;25:251 – 260.
- [31] Sommer S, Klinkhammer B, Schleger M, Melin T. Performance efficiency of tubular inorganic membrane modules for pervaporation. *AIChE Journal*. 2005;51(1):162–177.
- [32] MedArray Inc. 2013 - Silicone Gas Exchange Membranes;
- [33] Gmehling J, Kolbe B. *Thermodynamik*. Lehrbuchreihe Chemieingenieurwesen, Verfahrenstechnik. Georg Thieme Verlag; 1988.
- [34] Lüdecke DLC. *Thermodynamik: physikalisch-chemische Grundlagen der thermischen Verfahrenstechnik*. Albers R, editor. Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2000.
- [35] Feng X, Huang RYM. Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1997;36(4):1048–1066.

- [36] Bettens B, Dekeyzer S, Van der Bruggen B, Degève J, Vandecasteele C. Transport of Pure Components in Pervaporation through a Microporous Silica Membrane. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005;109(11):5216–5222.
- [37] Lipnizki F, Field RW. Simulation and Process Design of Pervaporation Plate-and-Frame Modules to Recover Organic Compounds from Waste Water. *Chemical Engineering Research and Design*. 1999;77(3):231 – 240.
- [38] Klatt S. Zum Einsatz von Pervaporation im Umfeld der chemischen Industrie. RWTH-Aachen; 1993.
- [39] Gesellschaft V, Chemieingenieurwesen VGVU. VDI-Wärmeatlas. Gnielinski V, Bd. 7 in VDI-Buch. Springer; 2006.
- [40] A Cooper DJU. Heat exchanger design handbook. Bell I, Kenneth J, editors. *Heat Exchanger Design Handbook*. Hemisphere Pub. Corp.; 1983.
- [41] Peschel G. Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes. Von J. J. Kipling. Academic Press, London-New York 1966. 1. Aufl., XII, 328 S., zahlr. Abb., Ln 73s. *Angewandte Chemie*. 1968;80(19):808–808.
- [42] Markham EC, Benton AF. The Adsorption of Gas Mixtures by Silica. *Journal of the American Chemical Society*. 1931;53(2):497–507.
- [43] Pöpken T, Götze L, Gmehling J. Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2000;39(7):2601–2611.
- [44] Roque-Malherbe R. Adsorption from Liquid Solution. In: *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*. CRC Press; 2007. p. 243–258–.
- [45] Campbell IM. *Catalysis at Surfaces*. Springer; 1988.
- [46] Behr A, Agar DW, Jörissen J. *Einführung in die Technische Chemie*. Spektrum Akademischer Verlag; 2009.
- [47] Ullmann F, Gerhartz W, Yamamoto YS, Campbell FT, Pfefferkorn R, Rounsaville JF. Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry. Bd. 2 in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. VCH; 1995.
- [48] Sunley GJ, Watson DJ. High productivity methanol carbonylation catalysis using iridium: The Cativa process for the manufacture of acetic acid. *Catalysis Today*. 2000;58(4):293 – 307.
- [49] Gey M. Chromatographie. In: *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg; 2008. p. 91–172.
- [50] Streitwieser A, Heathcock CH, Kosower EM. *Arbeitsbuch Zu Organische Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH; 1995.
- [51] Lide DR. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press; 1993.
- [52] Gmehling J, Onken U, Arlt W. *Aqueous-organic Systems: Supplement 1. Chemistry data series: Vapor-liquid equilibrium data collection*. DECHEMA; 1998.
- [53] Gmehling J, Arlt W, Onken U. *Vapor-liquid Equilibrium Data Collection. Chemistry Data Series*. Dechema; 1982.

- [54] Agreda VH, Partin LR, Heise WH. High-Purity Methyl Acetate Via Reactive Distillation. 3 Juli 1990;Patent 4,939,294 (US).
- [55] Martinez S, Stern I. Thermodynamic characterization of metal dissolution and inhibitor adsorption processes in the low carbon steel/mimosa tannin/sulfuric acid system. *Applied Surface Science*. 2002;199:83 – 89.
- [56] Gausepohl H. Polystyrol. *Kunststoff- Handbuch*. Neuausgabe. Hanser; 1996.
- [57] Sympatec. Sympatec's Scientific Forum. 2012;.
- [58] Pöpken T, Geisler R, Götze L, Brehm A, Gmehling J, Moritz P. Reaktionskinetik in der Reaktivrektifikation - Zur Übertragbarkeit von kinetischen Daten aus einer Rührzelle auf einen Rieselbettreaktor. *Chemie Ingenieur Technik - CIT*. 1999;71(1-2):96–100.
- [59] Berger G. Untersuchung der heterogen katalysierten Veresterung am Beispiel der Methylacetatsynthese. TU Graz; 2012.
- [60] Schwarz HR, Köckler N. *Numerische Mathematik*. Vieweg + Teubner; 2009.
- [61] Fengrong C, Hongfang C. Pervaporation separation of ethylene glycol/water mixtures using crosslinked PVA/PES composite membranes. Part II. The swelling equilibrium model of the dense active layer in ethylene glycol/water mixtures. *Journal of Membrane Science*. 1996;118(2):169 – 176.
- [62] Kuila SB, Ray SK. Separation of isopropyl alcohol water mixtures by pervaporation using copolymer membrane: Analysis of sorption and permeation. *Chemical Engineering Research and Design*. 2013;91(2):377 – 388.
- [63] Wilhelm E. V. Majer, V. Svoboda, J. Pick: Heats of Vaporization of Fluids, Vol. 9 aus der Reihe: *Studies in Modern Thermodynamics*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo 1989. 344 Seiten. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1990;94(1):95–95.
- [64] Feng X, Huang RYM. Studies of a membrane reactor: Esterification facilitated by pervaporation. *Chemical Engineering Science*. 1996;51(20):4673 – 4679.
- [65] Favre E, Schaezel P, Nguyen QT, Clament R, Neel J. Sorption, diffusion and vapor permeation of various penetrants through dense poly(dimethylsiloxane) membranes: a transport analysis. *Journal of Membrane Science*. 1994;92(2):169 – 184.
- [66] Starkweather HW. Clustering of water in polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*. 1963;1(3):133–138.
- [67] Modesti M, Dall'Acqua C, Lorenzetti A, Florian E. Mathematical model and experimental validation of water cluster influence upon vapour permeation through hydrophilic dense membrane. *Journal of Membrane Science*. 2004;229:211 – 223.
- [68] Luyben WL, of Chemical Engineers AI. *Distillation design and control using Aspen simulation*. Wiley-Interscience; 2006.
- [69] Stürken K. *Organophile Pervaporation: Ein Membranverfahren zur Aufarbeitung verdünnter wässriger Lösungen*. Universität Hamburg-Harburg; 1994.
- [70] Ulrich GD, Vasudevan PT. *Chemical Engineering Process Design and Economics: A Practical Guide*. Taylor & Francis Group; 2004.
- [71] Vataavuk WM. Updating the CE plant cost index. *Chemical Engineering*. 2002;109(1):62–70. Cited By (since 1996): 11.

[72] El-Halwagi MM. Sustainable Design Through Process Integration: Fundamentals and Applications to Industrial Pollution Prevention, Resource Conservation, and Profitability Enhancement. Butterworth Heinemann. Elsevier Science; 2011.