

**Abschlussbericht  
Förderperiode 2005-2006**

**Kennziffer: 2466**

# **„Trennung homogener azeotroper Stoffgemische mittels unterschiedlicher Zweidruckverfahren“**

**Andreas Klein, Günter Wozny**

## **Inhalt**

1.	Abstract .....	2
2.	Einleitung .....	2
3.	Vergleich des inversen und des regulären Batchprozesses .....	3
4.	Anfahrmodelle.....	6
5.	Hybrid-Verfahren .....	7
6.	Eigene Veröffentlichungen im Rahmen des Forschungsprojekts .....	9
7.	Literatur .....	10

## 1. Abstract

Im 1. Abschlussbericht (Projektzeitraum 2004-2005, Kennziffer 2466) wurden die rigorosen Modelle für die Trennung homogener azeotroper Stoffsysteme im energetisch und stofflich gekoppelten kontinuierlichen Zweidrucksystem, sowie im diskontinuierlichen Zweidruckbatchsystem im regulären und inversen Betrieb und dessen Validierung erläutert und die Ergebnisse vorgestellt. Im Rahmen der zweiten Phase des Forschungsprojekts werden aufbauend auf Projektphase 1 die rigorosen Modelle um ein Anfahrmodell aus kaltem und leerem Zustand erweitert. Des Weiteren werden Simulationsstudien zum Vergleich des regulären und inversen Batchbetriebs für unterschiedliche Batchstrukturen durchgeführt und bewertet. Abschließend wird das Potential des weiterführenden Verfahrens zur Trennung homogener azeotroper Gemische, ein Hybridverfahren bestehend aus Pervaporation und Destillation, aufgezeigt und kurz skizziert.

## 2. Einleitung

In der chemischen Industrie ist die Trennung eines azeotropen Gemisches eine häufig auftretende Problemstellung. Zur Lösung derartiger Trennprobleme wird als mögliche Alternative zu den meist eingesetzten Verfahren, wie Extraktivrektifikation und Azeotroprektifikation, das Zweidruckverfahren genannt [Gmehling 1996, Sattler 1995]. Bisher wurden jedoch nur sehr wenige experimentelle Daten über dieses Verfahren publiziert. Trotz theoretischen Grundlagenwissens [Luyben 1984] sind experimentell abgesicherte Erkenntnisse nicht oder nur sehr eingeschränkt publiziert worden. Entscheidender Vorteil gegenüber anderen Verfahren ist, dass zur Trennung kein zusätzlicher Hilfsstoff in das System eingebracht und später wieder abgetrennt werden muss. Durch energieintegrierte Fahrweise kann der notwendige Gesamtenergieeinsatz signifikant reduziert werden. Die energetische und stoffliche Integration bedingt aber eine größere Komplexität des Prozesses.

In der ersten Phase des Forschungsprojekts wurde ein rigoroses dynamisches Modell zur Simulation von energetisch gekoppelten Zweidruck-Kolonnensystemen und diskontinuierlicher Batchverfahren (inverse und regulär im Zweidruckverfahren) entwickelt und an der am Institut vorhandenen Pilotanlage erfolgreich validiert. Hierbei wurde mit der Validierung der Einzelkolonnen begonnen. Anschließend wurde das Modell des energetisch und stofflich gekoppelten kontinuierlichen Zweidruckkolonnensystems experimentell validiert [Repke 2004b, 2005b, 2006c] und das inverse sowie das reguläre Modell konnte ebenfalls erfolgreich validiert werden (Abb. 1). Es wurde eine gute Übereinstimmung der Daten zwischen Experiment und Simulation festgestellt.

Nach erfolgreicher Validierung der Modelle wurden Simulationsstudien zur Entwicklung eines optimalen Prozessführungs- und robusten Automatisierungskonzepts für den kontinuierlichen Prozess durchgeführt. Hierbei lag der Schwerpunkt auf der Untersuchung von Feedkonzentrationsstörungen, insbesondere in das andere Destillationsgebiet. Es konnte gezeigt werden, dass sich Störungen in der Feedkonzentration mit einer einfachen Regelungsstruktur beherrschen lassen und das Verfahren, für den betrachteten Fall, in einem äußerst weiten Feedkonzentrationsbereich stabil betrieben werden kann. Hierbei wurden unterschiedliche Regelungsstrukturen mit und ohne energetische Kopplung diskutiert und vergleichend bewertet. Aus diesen Betrachtungen resultiert, dass die Sumpfkonzentrationen mit beiden Strukturen auf die geforderten Reinheiten geregelt werden können [Repke 2004a, 2004b].

Darüber hinaus wurden erste Simulationen zum Vergleich der beiden Batch-Betriebsvarianten durchgeführt. Es gibt erste Hinweise, dass der wirtschaftliche Einsatz der jeweiligen Betriebsvariante von der Zusammensetzung des Feeds abhängt, d.h. die Betriebsvariante, bei

der die größere Menge aus dem Feed entfernt werden kann, ist die jeweils günstigere Variante. Dieses gilt es im weiteren Projektverlauf zu untersuchen.

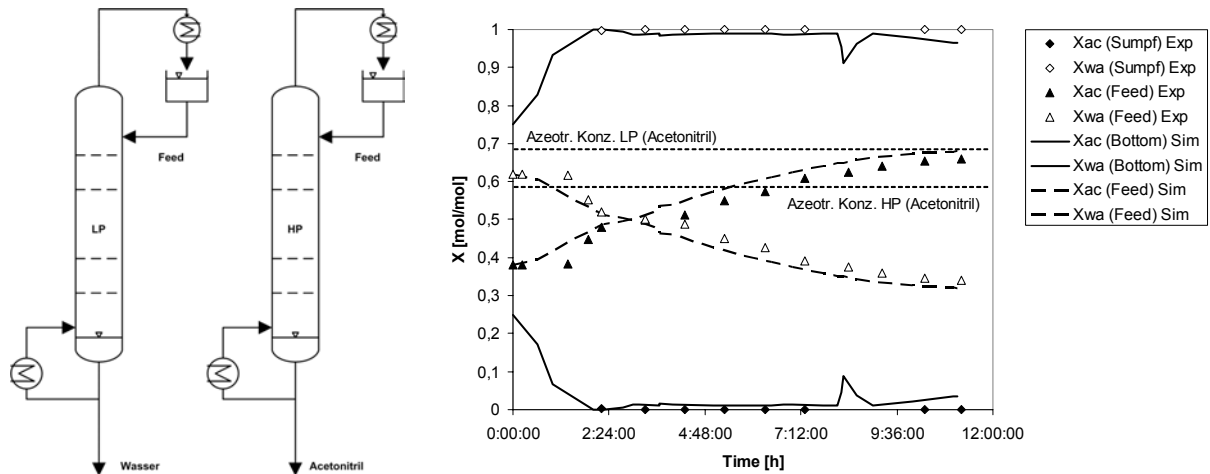


Abbildung 1: Inverse-Batch-Verfahren, Vergleich der experimentellen und simulierten Konzentrationsverläufe - Inverse-Batch-Verfahren (Niederdruckseite) [Repke 2006].

### 3. Vergleich des inversen und des regulären Batchprozesses

In der zweiten Phase des Forschungsprojekts wurden der inverse und der reguläre Batch, nach erfolgreicher Fertigstellung der Modellvalidierungen in einer umfangreichen Simulationsstudie miteinander verglichen.

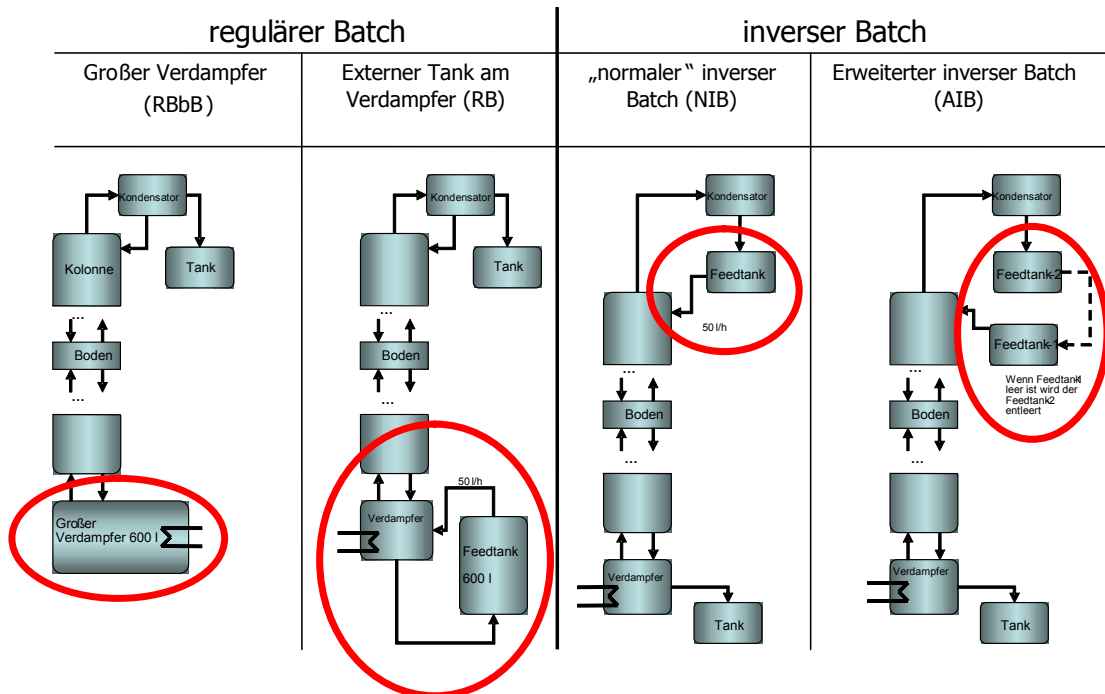


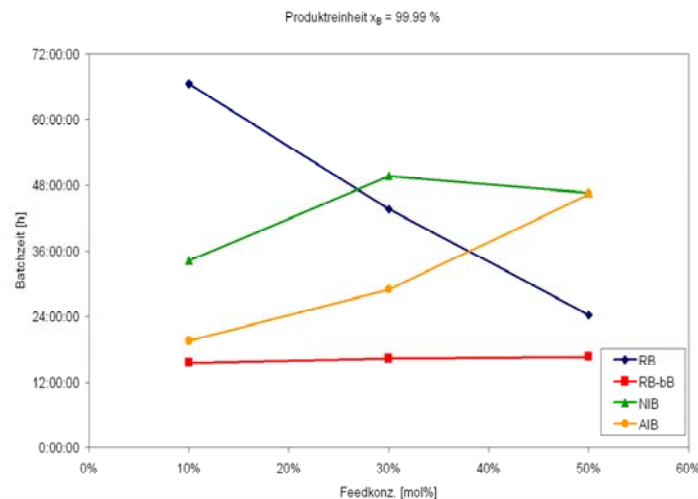
Abbildung 2: Vorstellung der unterschiedlichen Designvarianten des regulären und des inversen Batchprozesses [Repke 2006].

Grundsätzlich unterscheiden sich der reguläre und der inverse Prozess durch die Lage des Feedtanks und der damit verbundenen unterschiedlichen Prozessdesigns [Sorenson 1996]. Es

sind aber weitere Designvarianten, wie im regulären Fall ein externer Tank im Sumpf, sowie ein zusätzlicher Tank zur Sammlung von Destillat im inversen Fall, möglich (Abb. 2).

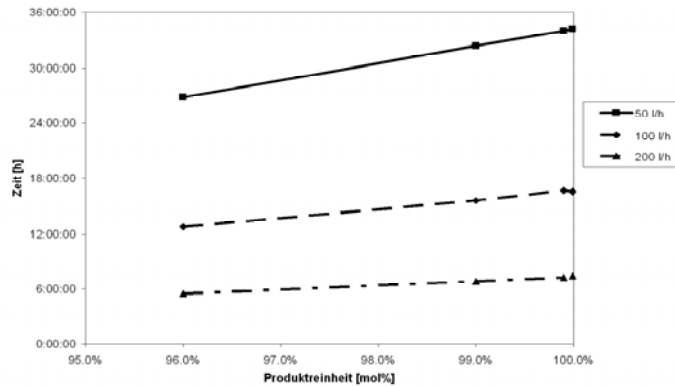
Diese Batchstrukturen wurden in einer Simulationsstudie vergleichend untersucht. In der Simulationsstudie wurden die Feedstartkonzentration und die Produktreinheit variiert. Der F-Faktor wurde konstant gehalten. In einer weiteren Studie wurde die Belastung, also die Feedmenge, erhöht, dabei aber ebenfalls der F-Faktor konstant gelassen, was zwangsläufig zu einer Vergrößerung des Kolonnendurchmessers führt. Die Studie wurde für Normaldruck und Hochdruck (3,5 bar) durchgeführt [Repke 2006]. Dabei zeigten sich folgende Ergebnisse für das betrachtete Beispielsystem Acetonitril-Wasser:

- Der erweiterte Batch (AIB) ist grundsätzlich schneller als der normale inverse Batch (NIB) Prozess und energetisch günstiger (Abb. 3).
- Der reguläre Batch (RBbB) ist mit wenigen Ausnahmen immer der schnellste und energetisch günstigste Prozess (Abb. 3).
- Für hohe Produktreinheiten ist der normale (NIB) und der erweiterte inverse Batch (AIB) für kleine Feedstartkonzentration (bezogen auf Acetonitril) schneller und energetisch günstiger als der reguläre Batchprozess
- Der reguläre Prozess mit Zusatztank (RB) ist energetisch schlechter und langsamer als der reguläre ohne Zusatztank (RBbB). Für niedrige Feedstartkonzentrationen und hohe Produktreinheiten ist er deutlich langsamer und energetisch ungünstiger als der inverse Prozess (normal, wie erweitert)
- Bei Hochdruck weist der inverse Prozess Vorteile bzgl. Zeit und Energie auf, d. h. der energetisch wie zeitlich bessere Bereich gegenüber dem regulären Verfahren ist hier größer.
- Eine Erhöhung der Belastung, also der Feedmengen Zufuhr in die Kolonne verringert bzw. halbiert die Prozesszeit und reduziert den Energiebedarf der inversen Strukturen erheblich (Abb. 4).



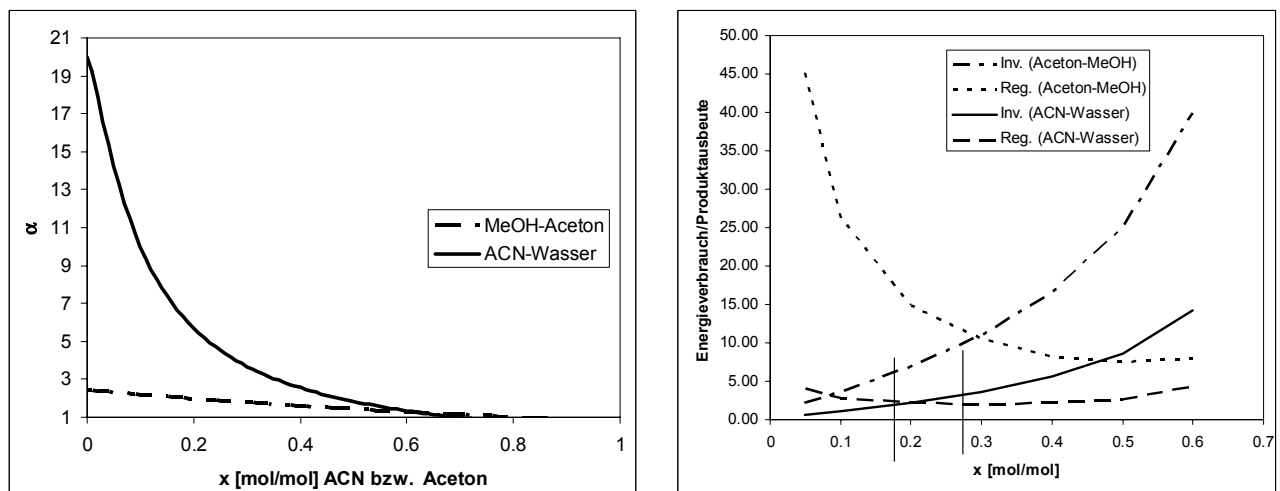
**Abbildung 3: Vergleich inverser und Regulärer Batchprozess für hohe Produktreinheit**

(RB: regulärer Batch mit Zusatztank; RBbB: regulärer Batch ohne Zusatztank im Sumpf; NIB: normaler inverser Batch; AIB: erweiterter inverser Batch)



**Abbildung 4: Inverser Batchprozess (Batchzeit über Produktreinheit), konstanter F-Faktor, unterschiedliche Feedströme, Feedkonzentration = 10 mol% ACN**

Bei den Hochdruckprozessen schneidet der inverse Batchprozess besser bzgl. Zeit und Energie ab, als bei Normaldruck. Dies liegt an den deutlich geringeren Trennfaktoren für das Hochdruckdestillationsgebiet als für das relevante Normaldruckdestillationsgebiet. Grundsätzlich ist zu bemerken, dass der inverse Batchprozess bei Verringerung des Trennfaktors (Abb. 5, links) besser gegenüber dem regulären Prozess wird (Abb. 5, rechts).



**Abbildung 5: links: Vergleich der Trennfaktoren für das Gemisch Acetonitril (ACN) – Wasser und Methanol (MeOH) – Aceton; rechts: Vergleich der rel. Energieverbräuche über der Feedstratkonz. für die Gemische ACN – Wasser und MeOH - Aceton**

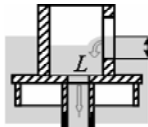
Dies konnte auch in einer analytischen Herleitung auf Basis der Rayleigh-Gleichung, die auch für den inversen Batch hergeleitet wurde, nachgewiesen werden [Klein 2007]. In der Abbildung 5 sind die analytisch mit Hilfe von Korrelationsgleichung für den Trennfaktor in Abhängigkeit der Konzentration berechneten relativen Energieverbräuche für den inversen und regulären Prozess dargestellt. Es werden die Gemische Aceton-Methanol und Acetonitril-Wasser verglichen. Es ist zu erkennen, dass bei dem Stoffgemisch mit dem deutlich kleinen Trennfaktor der inverse Prozess für einen größeren Konzentrationsbereich geeigneter für die Trennung ist, als bei einem großen Trennfaktor.

### 4. Anfahrmodelle

Die dynamischen Modelle wurden im zweiten Projektzeitraum wesentlich erweitert, so dass der gesamte Anfahrprozess aus kaltem und leerem Zustand für die jeweilige Kolonnenkonfiguration simuliert werden kann.

Das Anfahrmodell für eine Kolonne (diskontinuierlich) bzw. für den kontinuierlichen Zweidruckprozess jeweils für die LP und die HP Kolonne, basiert auf den eigenen Vorarbeiten von Repke und Forner und wurde für die hier benötigten Anwendungsfälle modifiziert [Repke 2003, Forner 2006].

Um das Anfahren aus kaltem und leerem Zustand zu modellieren sind drei Umschaltungen des Gleichungssystems nötig [Repke 2006]:



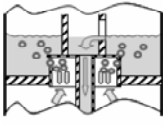
$IF \text{ level} \geq h_w \text{ THEN}$

$$\dot{L}_{out} = \frac{\rho_n^L I_w}{M^L} \left( \frac{h_{ow}}{750} \right)^{1.5}$$

$ELSE$

$$\dot{L}_{out} = 0$$

**Schritt1:** Ist der Level auf dem Boden höher als das Wehr (Francis-Weir-Formel), verlässt die Flüssigkeit den Boden, wobei das Durchrinnen der Flüssigkeit durch die Schlitze der Bodenglocke vernachlässigt wird.



$IF p_n \geq p_{n-1} \text{ THEN}$

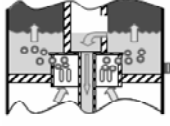
$$V_{in,n} = \frac{A_{active}}{M_n} \cdot \frac{2 \cdot \Delta p_{d,n} \cdot \rho_n^V}{\zeta^V}$$

$ELSE$

$$V_{in,n} = 0$$

$T < T_{Stede}$

**Schritt2:** Dampf erreicht den Boden bzw. den Kondensator, wenn der Druck der Einheit davor größer ist, als der hydrostatische Druck auf dem Boden.



$IF T_{out,n} \geq T_{boil} \text{ THEN}$

$$y_{i,n} P_n = x_{i,n} \gamma_{i,n} P_i^{vap}$$

$$T_{boil} = T_{out,n}$$

$ELSE$

$$y_{i,n} = x_{i,n}$$

$$P_{V-n} = P_{initial}$$

$T = T_{Stede}$

**Schritt3:** Das Phasengleichgewicht in der Unit ist erreicht, wenn die VLE-Siedetemperatur kleiner oder gleich der Dampfaustrittstemperatur der gleichen Unit ist.

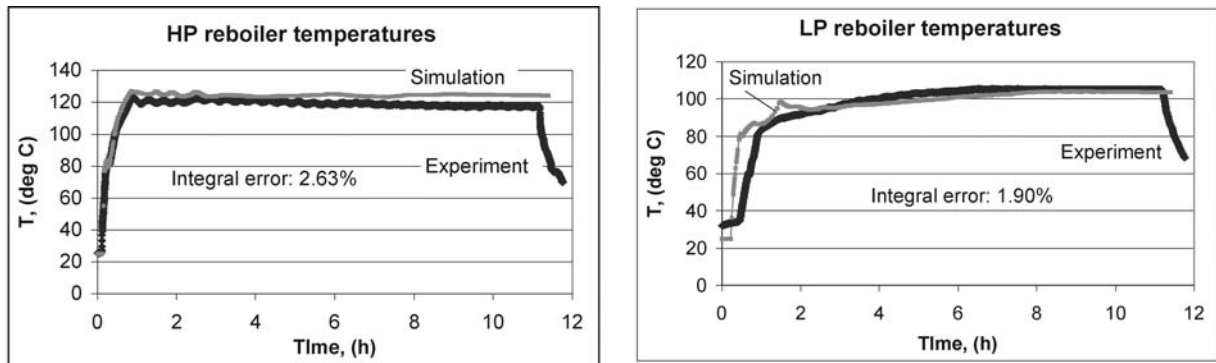
Die vollständigen Gleichungen sind in [Repke 2006] gegeben. Es ergeben sich die in Abb. 6 dargestellten Anfahrphasen am Beispiel einer Kolonne:

	Initialisierung	Feed ein	Verdampfer ein	
Kondensator	Cold Empty	Cold Empty	Vapour Empty	Vapour Cond.
Verstärkteil		Cold Empty	Vapour Little liquid	VLE
Feedboden und Abtriebsteil	Cold Empty	Cold liquid	VLE	VLE
Verdampfer	Cold Empty	Cold liquid	VLE	VLE

Abbildung 6: Anfahrprozess einer Kolonne (VLE: Dampf-Flüssig-Gleichgewicht).

Die Regler im System (bspw. Level, Konzentration im Sumpf) werden erst zugeschaltet, wenn der entsprechende Arbeitsbereich für den Regler erreicht ist. Gleiches gilt für das Zusammenschalten der beiden Kolonnen im gekoppelten Betrieb. Je nach Strategie erfolgt die Verschaltung erst, wenn der gewünschte relevante Arbeitsbereich erreicht ist.

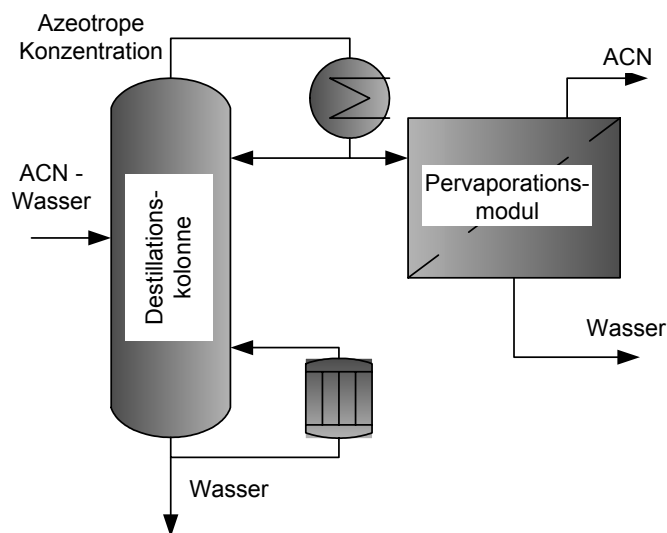
Die Anfahrmodelle konnten ebenfalls erfolgreich validiert werden, sowohl für den kontinuierlichen Prozess (Abb. 7) als auch für den diskontinuierlichen Prozess.



**Abbildung 7: Anfahrprozess des gekoppelten Zweidruckkolonnensystems – Vergleich von Simulation und Experiment [Varbanov 2006].**

## 5. Hybrid-Verfahren

Im Rahmen der Untersuchungen der unterschiedlichen Zweidruckverfahren, insbesondere der möglichen Energieintegration wurde nach weiteren möglichen Verfahren gesucht, die bei unterschiedlichen Drücken betrieben werden und bei denen eine Energieintegration möglich ist. Hierbei wurde ein energieintegriertes Hybrid-Verfahren, bestehend aus einer Hochdruckdestillation und einer Pervaporation (Retentat: Hochdruck, Permeat: Vakuum) entwickelt, welches allerdings nicht Kern dieses Forschungsprojektes ist und hier nur kurz skizziert werden soll.



**Abbildung 8: Hybrid-Verfahren bestehend aus Pervaporation und Rektifikation**

Unter Hybrid-Verfahren wird hier die Kombination zweier thermischer Grundoperationen verstanden. Sie haben den Vorteil, dass die Stärken des jeweiligen Prozesses genutzt werden können und die Schwächen durch das jeweils andere Verfahren ausgeglichen werden. In unserem Beispiel für die Trennung homogener azeotroper Gemische wird die Kombination aus Rektifikation und Pervaporation betrachtet (Abb. 8).

Die „Schwäche“, dass die Destillationskolonne nur bis zum azeotropen Punkt destillieren kann, wird mit Hilfe der Pervaporationsmembran ausgeglichen. Es wird in unserem Beispiel eine Destillationskolonne, die den Feed in einen Reinstoff im Sumpf und ein azeotropes Gemisch am Kopf trennt, mit einem Pervaporationsmodul gekoppelt. Das azeotrope Gemisch wird hier über den azeotropen Punkt hinaus weiter aufgetrennt. Der zweite Reinstoff wird mit Hilfe des Pervaporationsmoduls gewonnen. Je nach Membraneigenschaft liegt das zweite Produkt auf der Retentat- oder der Permeatseite vor. Membranfläche ist derzeit noch sehr teuer, so dass hier das billigere Verfahren der Destillation für die Vortrennung genutzt wird und damit die Membranfläche entscheidend reduziert werden kann. Ein weiterer Vorteil besteht in der möglichen Energieintegration der beiden Verfahren, bei dem die am Kondensator der Kolonne anfallende Energie für die Temperierung der Membran genutzt werden soll. Die Machbarkeit einer solchen Energieintegration konnte in einer ersten Simulationsstudie bereits nachgewiesen werden [Zerry 2005, Klein 2006]. Das hybride Verfahren hat neben der Entwässerung von Lösungsmitteln oder der Nutzung für die Wasserreinhaltung ähnliche Anwendungsgebiete wie die reine Destillation.

Für den hybriden Prozess wurde in dem Projektzeitraum die Erweiterung der Pilotanlage geplant und realisiert. In einem Nachfolgeprojekt soll die Inbetriebnahme erfolgen.



## 6. Eigene Veröffentlichungen im Rahmen des Forschungsprojekts

Im Rahmen des Projekts wurden die Ergebnisse auf Tagungen, aber auch in persönlichen Gesprächen, bspw. mit führenden Wissenschaftlern auf dem Gebiet der Batchdestillation wie E. Sorensen, I.M. Mujtaba, S. Skogestad diskutiert:

Repke, J.-U., Klein, A. & Forner, F. (2004) *Homogeneous Azeotropic Distillation in an Energy- and Mass-Integrated Pressure Swing Column System*, Escape-14, 16-19 Mai 2004, Lissabon

Repke, J.-U., Klein, Forner, F. & Wozny, G. (2004) *Pressure Swing Distillation for Separation of Homogeneous Azeotropic Mixtures in a Mass- and Heat-Integrated Column System: Operation Performance*, WCICA - 5th World Congress on Intelligent Control and Automation, 14-18 June 2004, Hangzhou, China

Repke, J.-U. & Klein, A., 2005, *Homogeneous azeotropic pressure swing distillation: continuous and batch process*, in. ESCAPE 15, pp. 721 - 726

Repke, J.-U., Forner, F. & Klein, A., 2005, *Trennung homogener Azeotrope mittels Zweidruckrektifikation - eine Analyse des Betriebsverhaltens*, Chemie Ingenieur Technik, Vol. 77, No. 6, pp. 763-771

Repke, J.-U., Klein, A., *Trennung homogener Azeotrope mittels Zweidruckrektifikation – eine Analyse des Betriebsverhaltens*, GVC-Fachausschuss 2005

Repke, J.-U.; Forner, F.; Klein, A., *Separation of homogeneous azeotropic mixtures by pressure swing distillation - analysis of the operation performance*. Chemical Engineering & Technology (2005), 28(10), 1151-1157.

Klein, A., Zerry, R., Repke, J.-U., Wusterhausen, M., Wozny, G.: *Novel heat integration concepts for hybrid distillation/ pervaporation processes*, Pres05 – 15-18 May 2005 Naxos – Taormina Italy

Varbanov P., Klein A., Repke J.-U., Wozny G., *Optimal start-up of mass- and heat-integrated two-column distillation systems*, PRES/CHISA 2006

Varbanov P., Klein A., Repke J.-U., Wozny G. *Start-up Simulation of Heat-Integrated Two-Column System for Separation of Acetonitrile-Water Mixtures*, Distillation & Absorption 2006, London

Repke, J.-U.; Klein, A.; Bogle, D.; Wozny, G. *Pressure Swing Batch Distillation For Homogeneous Azeotropic Separation*. I. Chem. E. Symposiums Series No. 152, pp. 790 – 718, ISBN 0852955057, Distillation & Absorption, London, 4.-6.9.2006

Klein, A., Repke, J.-U.; Wozny, G. *Trennung homogener Azeotrope mittels Zweidruck-Batch-Rektifikation*. GVC Jahrestagung, 26.-28.9.2005, Wiesbaden, Chem. Ing. Tech. (78), No. 9, 2006, S. 1283-1284

Klein, A., Repke, J.U., Wozny, G., del Pozo Gómez, T. M., *Hybrid-Pervaporation-Distillation Processes—a Novel Heat-Integration Approach*, AJChE Annual Meeting Nov. 2006, San Francisco

Repke, J.-U., Klein, A., Bogle, D., Wozny, G.: *Pressure Swing Batch Distillation for the Homogenous Azeotropic Separation*, 2006, IChemE - Chem. Eng. Res. Des. Part A - angenommen

Varbanov P., Klein A., Repke J.-U., Wozny G., *Optimisation of the Startup of Mass- and Heat-integrated Two-Column Distillation Systems*, 2006, Chemical Engineering & Processing, eingereicht

## 7. Literatur

- [Forner 2006] Forner, F., Meyer, M., Repke, J.-U., Wozny, G., Comparison of the Start-up of Reactive Distillation in Packed and Tray Towers, 2006, Escape-16
- [Gmehling 1996] Gmehling, J., Brehm, A., Grundoperationen, Lehrbuch der technischen Chemie, Band 2. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1996
- [Klein 2006] Klein, A., Repke, J.U., Wozny, G., del Pozo Gómez, T. M., Hybrid-Pervaporation-Distillation Processes—a Novel Heat-Integration Approach, AJChE Annual Meeting Nov. 2006, San Francisco
- [Klein 2007] Klein, A., Repke, J.U., Wozny, G., The analytical way of inverse and regular batch comparison, 2007
- [Löwe 2001] Löwe, K., Theoretische und experimentelle Untersuchungen über das Anfahren und die Prozessführung energetisch und stofflich gekoppelter Destillationskolonnen, VDI Fortschrittberichte Reihe 3 Nr. 678, VDI Verlag GmbH Düsseldorf 2001
- [Luyben 1984] Luyben W.L., Abu-Eishah, S.I., (1984) Design and Control of a Two-Column Azeotropic Distillation System, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24, S. 132-140
- [Repke 2003] Repke, J.-U.; Reepmeyer, F.; Wozny, G.: Analysis of the Start-up Process for Reactive Distillation Columns. Distillation 2003: On the Path to High Capacity, Efficiency Splits. Conference Proceedings 2003 Spring National Meeting 30.3. – 3.4. 2003, New Orleans, pp. 203 – 215
- [Repke 2004a] Repke, J.-U., Klein, A. & Forner, F. (2004) Homogeneous Azeotropic Distillation in an Energy- and Mass-Integrated Pressure Swing Column System, Escape-14, 16-19 Mai 2004, Lissabon
- [Repke 2004b] Repke, J.-U., Klein, A., Forner, F. & Wozny, G. (2004) Pressure Swing Distillation for Separation of Homogeneous Azeotropic Mixtures in a Mass- and Heat-Integrated Column System: Operation Performance, WCICA - 5th World Congress on Intelligent Control and Automation, 14-18 June 2004, Hangzhou, China
- [Repke 2005a] Repke, J.-U. & Klein, A., 2005, Homogeneous azeotropic pressure swing distillation: continuous and batch process, in. ESCAPE 15, pp. 721 - 726
- [Repke 2005b] Repke, J.-U., Forner, F. & Klein, A., 2005, Trennung homogener Azeotrope mittels Zweidruckrektifikation - eine Analyse des Betriebsverhaltens, Chemie Ingenieur Technik, Vol. 77, No. 6, pp. 763-771
- [Repke 2005c] Repke, J.-U.; Forner, F.; Klein, A., Separation of homogeneous azeotropic mixtures by pressure swing distillation - analysis of the operation performance. Chem. Eng. & Techn. (2005), 28(10), 1151-1157
- [Repke 2006] Repke, J.-U., Klein, A., Bogle, D., Wozny, G.: Pressure Swing Batch Distillation for the Homogenous Azetropic Separation, 2006, IChemE - Chem. Eng. Res. Des. Part A - angenommen
- [Sattler 1995] K. Sattler, H. J. Feindt, Thermal Separation Prozesses: Principles and Design., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1995
- [Sorensen 1996] Comparison of regular and inverted batch distillation, Chemical Engineering Science, Vol. 51, No. 22, pp. 4949-4962, 1996

- [Varbanov 2006] Varbanov P., Klein A., Repke J.-U., Wozny G., Optimisation of the Startup of Mass- and Heat-integrated Two-Column Distillation Systems, 2006, Chemical Engineering & Processing, eingereicht
- [Zerry 2005] Zerry, R., Repke, J.-U., Wusterhausen, M. & Wozny, G. 2005, Novel heat integration concepts for hybrid distillation/pervaporation processes. PRES 05, 15.-18.05.2005, Giardini di Naxos, Italy; Chemical Engineering Transactions, pp. 219 - 224, Vol. 7, 2005, Proceedings of 8th Conference on PRES 05, ISBN 88-900775-8-1