



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna | Austria

Diplomarbeit

Aufbereitung des flüssigen Produkts der gemischten Alkohol Synthese

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieurs

unter der Leitung von

Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Hermann Hofbauer

E 166 Institut f. Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Techn. Biowissenschaften

Mitbetreuung:

Dipl.-Ing. Dr. techn. Reinhard Rauch

Dipl.-Ing. Matthias Binder

eingereicht an der Technischen Universität Wien

Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Christian Kerschdorfer BSc.

01226307

Hermannsgasse 2A/512

A-1070 Wien

Wien, im Februar 2018

Christian Kerschdorfer



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna | Austria

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

Diplomarbeit

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Ich erkläre weiters Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen selbstständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, genannt habe.

Weiters erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch Ausland (einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Wien, im Februar 2018

Christian Kerschdorfer

Kurzfassung

Diese Diplomarbeit befasst sich mit der Aufbereitung des Produktes der Mixed-Alkohol-Synthese (MAS). Bei der MAS wird aus dem aufbereiteten Produktgas (Synthesegas) der Biomasse-Dampf-Vergasungsanlage in Güssing, ein Produkt aus verschiedenen Alkoholen erzeugt. Die Alkohole mit dem größten Massenanteil im Produkt sind Methanol, Ethanol und Propanol, weshalb die konventionellen Herstellungsverfahren für diese Produkte genauer betrachtet werden. Außerdem wird auf die Verwendung der Produkte, deren aktueller Marktpreis und die Reinheitsanforderungen für bestimmte Anwendungen eingegangen. Zudem werden Möglichkeiten beschrieben wie Schwefelverbindungen aus dem flüssigen Produkt entfernt werden können.

In einer fraktionierten Rektifikation im Labormaßstab wird die Verteilung der Alkohole und Verunreinigungen in den Fraktionen bestimmt. Für die Gewinnung von Fraktionen, Nahe an der Azeotropen Zusammensetzung von Propanol mit Wasser, erfolgt eine mehrfache fraktionierte Rektifikation, um die Trennleistung zu erhöhen. Die daraus resultierenden Fraktionen werden unter Verwendung von Propylacetat als Schleppmittel in einer azeotropen Rektifikation entwässert.

Durch das Simulationsprogramm ASPEN Plus wird ein Trennprozess für die gemischten Alkohole simuliert, mit dem Ziel eines Methanol Recycling, sowie der Gewinnung von Ethanol und Propanol als Hauptprodukte.

Die Trennung des Propanol/Wasser Azeotropes wird durch eine Membran-Rektifikation, sowie eine azeotrope Rektifikation mit Propylacetat als Schleppmittel, simuliert. Außerdem wird mit dem Programm ASPEN Energy Analyzer eine Pinch-Analyse durchgeführt, um den minimalen Heizbedarf des Trennprozesses heraus zu finden. Ob eine Entschwefelung der gemischten Alkohole notwendig ist, wird durch eine Simulation, der Schwefelkomponentenverteilung im Trennprozess, geklärt. Dazu werden die Ergebnisse mit Werten aus der Norm verglichen.

Für eine mögliche vorzeitige Reduzierung des Trennaufwands, wird eine fraktionierte Kondensation, des Produktgasstroms der MAS, in drei Stufen simuliert und mit den Ergebnissen einer einstufigen Kondensation verglichen.

Abstract

This thesis aims to the separation of the product of the mixed-alcohol-synthesis (MAS). For the execution of the synthesis, purified product gas (syngas) from the biomass-steam-gasification plant in Güssing is used. A concrete focus is laid on the main components of the mixed alcohols, Methanol, Ethanol and Propanol. Furthermore, insights into the conventional production and possible uses are provided. Moreover, this thesis emphasizes the necessity of the purity and the market value of the stated components. For the purpose of reducing sulfur components from the alcohols, different approaches are given.

With the intention to analyze the distribution of the products, as well as possible impurities, a lab scale fractionated rectification is conducted. To accomplish the target of fractions close to the azeotrope composition of the propanol/water mixture, a multiple fractionated rectification is executed. The mentioned fractions, close to the propanol/water azeotrope, are used to remove the water through azeotrope rectification with proylacetate as entrainer.

Additionally, a process simulation with ASPEN Plus is carried out, which aims to simulate a separating process with ethanol and propanol as main products.

The separation of the propanol/water azeotrope is simulated as an azeotrope rectification with propylacetate as entrainer, as well as a membrane rectification.

By means of the program ASPEN Energy Analyzer, a pinch analysis is implemented for the purpose of finding the minimum heating demand for the separation process.

With the ambition to demonstrate the distribution of the sulfur components, another simulation is carried out, by adding the sulfur components to the feed stream. The simulation clarifies, if a desulphurization of the alcohols is necessary and gives information about possible enrichments in the process.

Furthermore, a fractionated condensation of the product gas stream from the MAS-reactor is simulated in three steps. The results of the simulation are compared to a single condensation and shows if an early reduction of the separation effort is possible.

Inhaltsverzeichnis

1	Problemstellung.....	1
2	Theoretischer Hintergrund.....	2
2.1	Synthesegas Herstellung und Definition.....	2
2.1.1	Vergasung.....	2
2.1.2	Vergasertypen.....	5
2.1.3	Produktgasreinigung	7
2.1.4	Synthesegas aus der Biomasse-Dampf-Vergasung	8
2.2	Mixed-Alkohol-Synthese (MAS).....	10
2.3	Alkohole.....	14
2.3.1	Industrielle Methanol Herstellung.....	14
2.3.2	Industrielle Ethanol Herstellung	16
2.3.3	Industrielle Propanol Herstellung	18
2.3.4	Alkoholmischungen.....	20
2.4	Alkoholaufbereitung.....	22
2.4.1	Trennung von Azeotropen	22
2.4.2	Schwefelreduktion.....	28
3	Laborversuche.....	30
3.1	Apparatur.....	30
3.2	Versuch fraktionierte Rektifikation	31
3.3	Versuch mehrfache fraktionierte Rektifikation	32
3.4	Versuch azeotrope Rektifikation.....	34
4	Prozesssimulation mit ASPEN Plus.....	36
4.1	Trennprozess mit azeotroper Rektifikation	37
4.2	Trennprozess mit Membran-Rektifikation	40
4.3	Wärmeintegration der Kolonnen.....	42

4.4	Schwefelverteilung im Trennprozess.....	43
4.5	Fraktionierte Kondensation.....	44
5	Ergebnisse und Diskussion	47
5.1	Fraktionierte Rektifikation	47
5.2	Mehrfache fraktionierte Rektifikation	51
5.3	Azeotrope Rektifikation.....	52
5.4	Simulation Trennprozess azeotrope Rektifikation.....	54
5.4.1	Wärmeintegration des azeotropen Trennprozesses	58
5.5	Simulation Trennprozess Membran-Rektifikation	60
5.5.1	Wärmeintegration des Membran-Trennprozesses	62
5.6	Simulation Schwefelverteilung im Trennprozess	64
5.7	Simulation einer fraktionierten Kondensation	66
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	69
7	Literaturverzeichnis	70
8	Abbildungsverzeichnis.....	75
9	Tabellenverzeichnis.....	78
10	Abkürzungsverzeichnis	80
11	Anhang	83
11.1	Flüssig/Dampf-Gleichgewichte	83

1 Problemstellung

Bei der Mixed-Alkohol-Synthese (MAS) wird aus Synthesegas ein Alkoholgemisch aus Methanol, Ethanol, Propanol, höheren Alkoholen und Wasser erzeugt. Verunreinigt ist das Gemisch durch Nebenprodukte wie Toluol, Benzol und verschiedene Schwefelverbindungen. Das Rohprodukt der MAS ist aufgrund des hohen Wasseranteils und der Schwefelverbindungen nicht marktfähig. Durch Aufbereitung der gemischten Alkohole sollen Produkte gewonnen werden, für die es einen Markt gibt. Dazu müssen die Produkte internationale Normen erfüllen. Entscheidend ist in diesem Fall, dass der maximale Wasser- und Schwefelgehalt der Normen eingehalten wird.

Bei der Trennung der gemischten Alkohole, durch Rektifikation, lassen sich die Produkte der MAS nur bis zu ihren azeotropen Zusammensetzungen auftrennen. Bei der azeotropen Zusammensetzung entspricht die Damp fzusammensetzung der Flüssigkeitszusammensetzung, weshalb eine weitere Auftrennung mittels Rektifikation nicht möglich ist.

Folglich werden andere Verfahren benötigt um die Azeotrope trennen zu können. Dazu ist vor allem auf die Trennung des Propanol/Wasser und Ethanol/Wasser Azeotropes einzugehen.

Ebenso ist es notwendig die Konzentration der Schwefelkomponenten in den Produkten zu bestimmen. Liegt der Schwefelgehalt über dem erlaubten Maximum der Norm, muss dieser aus dem Produkt entfernt werden.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Synthesegas Herstellung und Definition

Der Begriff Synthesegas definiert ein Gasgemisch mit den Hauptkomponenten Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid. Das Verhältnis der beiden Komponenten wird dazu an die jeweilige Synthese angepasst. Die Herstellung eines Synthesegases erfolgt durch die Vergasung eines kohlenstoffhaltigen Brennstoffes wie Kohle, Erdgas, Erdöl oder Biomasse. In dieser Arbeit wird speziell auf die Herstellung von Synthesegas, durch die Biomasse-Vergasung, eingegangen. [1]

2.1.1 Vergasung

Von Vergasung spricht man wenn ein kohlenstoffhaltiger Brennstoff wie Biomasse, nicht verbrannt sondern durch thermo-chemische Umwandlung in einen Sekundärenergieträger umgewandelt wird. Bei dem Sekundärenergieträger handelt es sich um ein Gas reich an Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff. Dieses kann für die Strom- und Wärmeerzeugung oder für Synthesen verwendet werden. Die Umwandlung der Biomasse in ein Gas erfolgt durch ein Vergasungsmittel wie Luft, Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlenstoffdioxid oder Wasserstoff.

Wie in Abbildung 1 dargestellt lässt sich die thermo-chemische Umwandlung in die Phasen Aufheizung und Trocknung, pyrolytische Zersetzung, Vergasung und Oxidation unterteilen. Die vier Phasen unterscheiden sich hinsichtlich der Temperatur und der Sauerstoffmenge die mit dem Vergasungsmittel zugeführt wird. Als Maß für die Sauerstoffmenge dient die Luftüberschusszahl (λ). Sie bezieht die zugeführte Sauerstoffmenge auf die stöchiometrisch notwendige Sauerstoffmenge für eine vollständige Oxidation. [1]

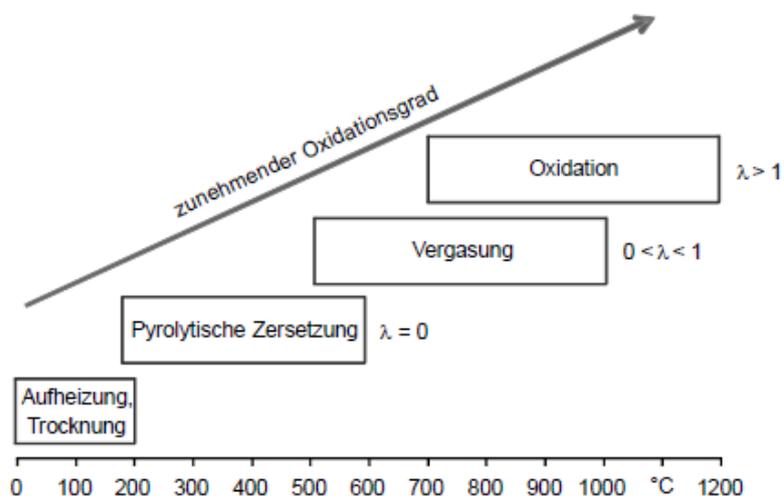
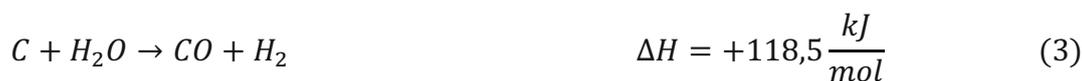
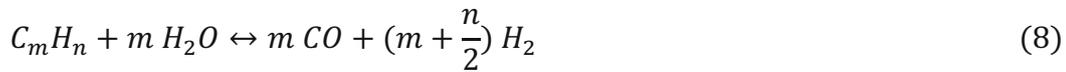


Abbildung 1: Phasen der thermo-chemischen Umwandlung [1]

Neben der partiellen (1) bzw. vollständigen Kohlenstoffoxidation (2) laufen bei der Vergasung auch andere relevante Reaktionen ab, die betrachtet werden müssen. Dazu zählen, die heterogene Wassergas-Reaktion (3), die Boudouard-Reaktion (4) und die hydrierende Vergasung (5). [1]



Die bei der pyrolytischen Zersetzung und den Gas/Feststoff-Reaktionen (1)-(5) entstehenden Gase, können durch sekundäre Vergasungsreaktion wie die homogene oder heterogene katalytische Gas/Gas Reaktionen weiter reagieren. Die entscheidendsten Gas/Gas Reaktionen sind die Wassergas-Shift-Reaktion (6), die Methanisierungs-Reaktion (7) und die Reformierung von Kohlenwasserstoffen (8). [1]



Die Relevanz der Reaktionen (1)-(8) kann sich nach den Betriebsbedingungen (Temperatur, Druck), der Prozessführung, dem Vergasungsmittel und in der Gegenwart von Katalysatoren unterscheiden.

Wie in Abbildung 2 dargestellt wird ein Vergasungsprozess eines Brennstoffpartikels grob in die Bereiche Aufheizung und Trocknung, pyrolytische Zersetzung und Vergasung eingeteilt. [1]

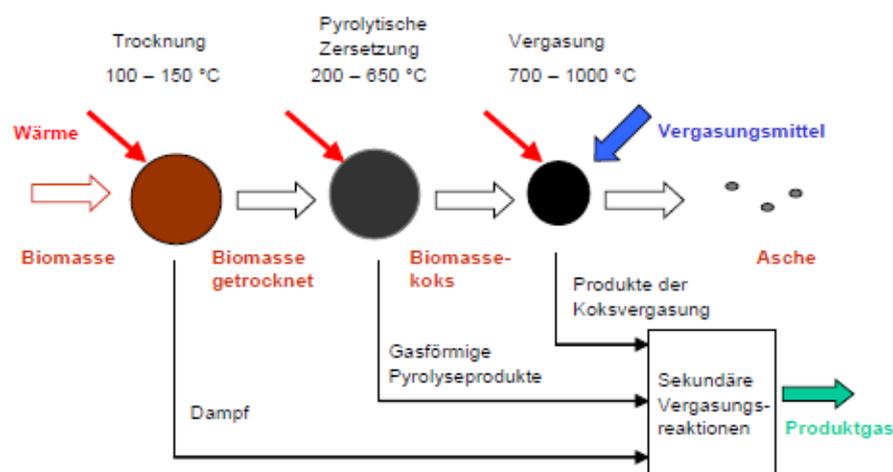


Abbildung 2: Stufen der Biomassevergasung [1]

Da die Gesamtenergiebilanz, der bei der Vergasung ablaufenden Reaktionen, insgesamt endotherm ist, muss dem Prozess Wärme zugeführt werden. Dies kann auf unterschiedlichste Weise erfolgen. Je nach Art der Wärmeeinbringung wird zwischen autothermer und allothermer Vergasung unterschieden. [1]

- **Autotherme Vergasung**

Bei der autothermen Vergasung wird die Reaktionswärme durch Teilverbrennung des Brennstoffes zur Verfügung gestellt. Die einfachste und preiswerteste Methode der autothermen Vergasung ist die Vergasung mit

Luft. Allerdings kommt es hierbei zu einer starken Verdünnung des Synthesegases mit Stickstoff.

Vielmehr ist die Verwendung von Luft und Wasserdampf bzw. Sauerstoff und Wasserdampf als Vergasungsmittel günstiger. Derartige Vergasungsmittel sind jedoch wesentlich teurer und nur in Großanlagen ökonomisch sinnvoll anwendbar. [1]

- **Allotherme Vergasung**

Bei der allothermen Vergasung wird die Wärme extern über einen Wärmeträger dem Reaktor zugeführt. Dies kann zum Beispiel durch ein umlaufendes Bettmaterial in einem Wirbelschichtverfahren erfolgen. [1]

2.1.2 Vergasertypen

In der Literatur und in der Praxis haben sich der Festbettvergaser, Wirbelschichtvergaser und der Flugstromvergaser durchgesetzt. Diese unterscheiden sich hinsichtlich des Reaktortyps (Festbett, Wirbelschicht, Flugstrom), der Art der Wärmebereitstellung (allotherm, autotherm), des eingesetzten Vergasungsmittels (Luft, Sauerstoff, Wasserdampf) und den Druckverhältnissen, die im Reaktor herrschen. [1], [2]

Abbildung 3 zeigt das Grundprinzip der verschiedenen Vergasertypen.

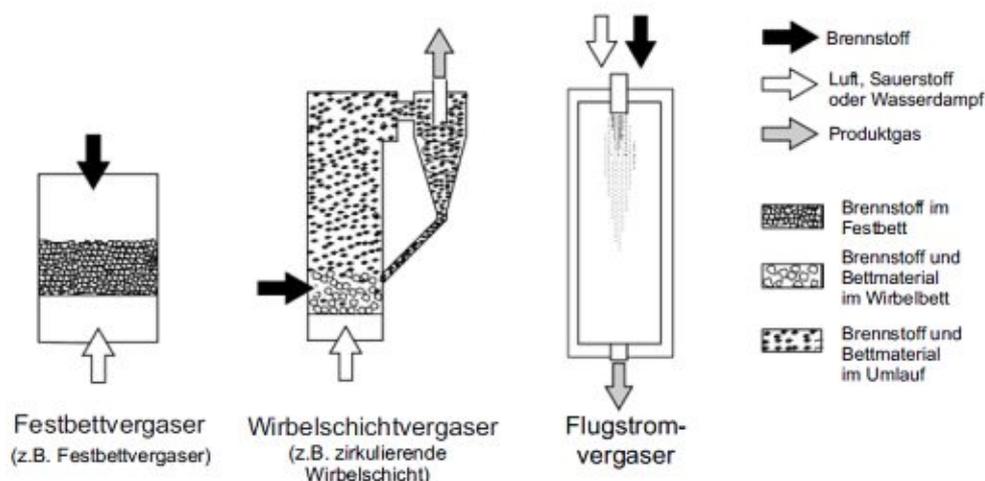


Abbildung 3: Schematische Darstellung verschiedener Vergasungssysteme [1]

Die wichtigsten Reaktortypen beruhen auf dem fluiddynamischen Verhalten des Feststoffes im Reaktor und werden folglich kurz beschrieben:

- **Festbettreaktor**

Bei einem Festbettreaktor werden große Brennstoffpartikel oder niedrige Strömungsgeschwindigkeiten verwendet, um die Partikel nicht zu bewegen. Durch den Austrag des Vergasungsrückstandes am Boden des Reaktors, wandert der Brennstoff als Schüttung durch den Reaktor. Je nach Strömungsrichtung und Brennstoffzufuhr wird zwischen einem Gleichstrom- und Gegenstromvergaser unterschieden. [1], [2]

- **Wirbelschichtreaktor**

Bei einem Wirbelschichtreaktor werden die Brennstoffpartikel durch die hohe Strömungsgeschwindigkeit im Reaktor bewegt. Es entsteht eine ausgeprägte Durchmischung, welche zu einer konstanten Temperatur im Reaktionsraum führt. Um einen soliden Wirbelschichtzustand zu erreichen, wird dem Vergasungsreaktor ein Bettmaterial (z.B. Quarzsand) zugesetzt. Wird das Bettmaterial aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeit des Gases ausgetragen, handelt es sich um eine zirkulierende Wirbelschicht. Von einer stationären Wirbelschicht ist die Rede, wenn das Bettmaterial durch eine geringere Strömungsgeschwindigkeit im Vergasungsreaktor verbleibt. [1], [2]

- **Flugstromreaktor**

In einem Flugstromreaktor wird der Brennstoff als fein zermahlener Staub oder als Slurry (z.B. als Gemisch aus Pyrolyseöl und Koks) über einen Brenner, in den Reaktor eingetragen. Durch die geringe Partikelgröße und die hohen Temperaturen (1500 - 1900 °C) können die Brennstoffpartikel im Reaktor innerhalb weniger Sekunden vollständig vergast werden. Ein Bettmaterial, wie beim Wirbelschichtreaktor wird hierbei nicht benötigt. [1], [2]

2.1.3 Produktgasreinigung

Die Vergasung liefert ein Produktgas mit den Hauptprodukten, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff, Methan und Wasserdampf. Wird Luft als Vergasungsmittel verwendet, enthält das Produktgas zusätzlich einen erheblichen Anteil an Stickstoff.

Neben den Hauptprodukten, entstehen unerwünschte Nebenprodukte wie Teer, Asche, Staub, Ammoniak, Chloride und Schwefelverbindungen.

Die Produktgaszusammensetzung ist abhängig von dem eingesetzten Brennstoff, der Art und Menge des Vergasungsmittels, dem Temperaturniveau, der Reaktionszeit und den Druckverhältnissen im Reaktor. [1]

Um ein Produktgas als Synthesegas für diverse Synthesen verwenden zu können, muss es eine Gasreinigung durchlaufen. Dies dient dazu, die unerwünschten Begleitkomponenten abzuscheiden und Katalysatorgifte wie Schwefelverbindungen zu entfernen. [3] Ebenso muss der Anteil an Stickstoff im Produktgas minimal sein, da dieser bei Synthesen zu einer Herabsetzung der Partialdrücke der Reaktanden und zu höheren Kompressorleistungen führt.

Erreicht wird dieser geringe Anteil an Stickstoff im Produktgas durch die Verwendung von Dampf- bzw. Sauerstoff-Dampf-Gemischen als Vergasungsmittel. [1]

Der im Produktgas enthaltene Staub, sowie die mitgerissenen Aschepartikel, werden durch die Verwendung von Zyklone, Gewebefilter, Nassabscheider oder Elektroabscheider abgeschieden. [1], [3]

Die Begleitkomponenten wie Teer, Ammoniak, Schwefelverbindungen, Chloride und andere organischen und anorganischen Verbindungen, werden bei der kommerziellen Synthesegas Herstellung ausschließlich mit Tieftemperaturwäschen aus dem Produktgas entfernt.[1] Als Waschmedium werden chemische und physikalische Lösemittel verwendet, wobei physikalische Lösemittel den Vorteil haben, dass sie nicht mit dem Produktgas reagieren, wie es bei einem Gemisch aus Dimethylether und Polyethylenglykol beim Selexol-Verfahren oder Methanol beim Rectisol-Verfahren der Fall ist. [2], [3]

Da schon geringe Mengen an Verunreinigungen die Katalysatoren der Fischer-Tropsch-Synthese und der Methanol-Synthese deaktivieren können, sind nur

Spuren im Synthesegas erlaubt, siehe Tabelle 1. Bei der MAS ist die Entfernung von Schwefelverbindungen aus dem Produktgas nicht notwendig, da der Molybdänsulfid Katalysator (MoS_2) unempfindlich gegen Schwefelverbindungen ist. [4], [5]

Tabelle 1: Maximale Konzentration an Verunreinigungen im Synthesegas für die Fischer-Tropsch-Synthese[6]

Verunreinigung	Spezifikation
$\text{H}_2\text{S} + \text{COS} + \text{CS}_2$	< 1 ppm
$\text{NH}_4 + \text{HCN}$	< 1 ppm
$\text{HCl} + \text{HBr} + \text{HF}$	< 10 ppbV
Alkalimetalle (Na + K)	< 10 ppbV
Partikel	nahezu vollständig entfernt
Organische Komponenten (Teere)	unter dem Taupunkt
Heterogene organische Komponenten (S, N, O)	< 1 ppmV

2.1.4 Synthesegas aus der Biomasse-Dampf-Vergasung

Das für die MAS verwendete Synthesegas stammt aus der Biomasse-Dampf-Vergasungsanlage in Güssing. In der Anlage in Güssing wird ein Produktgas in einer Zweibett-Wirbelschicht erzeugt. Dabei findet in einer Wirbelschicht die Dampfvergasung und in einer parallel betriebenen Verbrennungswirbelschicht die Wärmeerzeugung statt. [1]

Der kontinuierliche Wärmetransport von der Verbrennungswirbelschicht in die Vergasungswirbelschicht erfolgt durch ein umlaufendes Bettmaterial (Olivin). Als Brennstoff wird in der Verbrennungswirbelschicht ein Teil des biogenen Brennstoffes oder ein Zusatzbrennstoff verwendet. [1], [7]

Durch Förderschnecken wird der Vergasungswirbelschicht die zerkleinerte Biomasse (Hackschnitzel) zugeführt. Die Vergasung der Biomasse erfolgt bei einer Temperatur von 850 - 900 °C unter Einwirkung des Bettmaterials und Wasserdampf als Vergasungsmedium. [8]

Das bei der Vergasung entstehende Produktgas ist praktisch frei von Stickstoff und wird getrennt vom Abgasstrom der Verbrennungswirbelschicht geführt. Über Wärmetauscher wird das Produktgas auf eine Temperatur von 160 - 180 °C abgekühlt und anschließend in einen Schlauchfilter geleitet. In diesem werden

Staub, Aschepartikel und ein Teil der Teer vom Produktgasstrom abgetrennt und in die Verbrennungswirbelschicht rückgeführt. [8]

Nach dem Schlauchfilter strömt das Produktgas in einen Produktgas-Wäscher der Rapsölmethylester (RME) als Waschmedium verwendet.

Im Produktgas-Wäscher kondensieren Teer und Wasser. Dabei löst sich der Teer im RME und kann getrennt vom Wasser abgezogen werden. Der mit Teer gesättigte RME wird thermisch in der Verbrennungswirbelschicht verwertet. [9]

Nach dem Wäscher besitzt das Produktgas eine Temperatur von ca. 40 °C. Diese Temperatur ist notwendig, um aus dem Produktgas in einem Gasmotor, Strom und Wärme zu erzeugen. [8]

Ebenso kann das Produktgas für Synthesen im Labormaßstab verwendet werden, wie bei der MAS oder der Fischer-Tropsch-Synthese. Hierzu muss das Produktgas konditioniert und durch zusätzliche Gasreinigungsverfahren weiter aufbereitet werden, um es als Synthesegas verwenden zu können.

Abbildung 4 zeigt ein schematisches Fließbild der Biomasse-Dampf-Vergasungsanlage in Güssing.

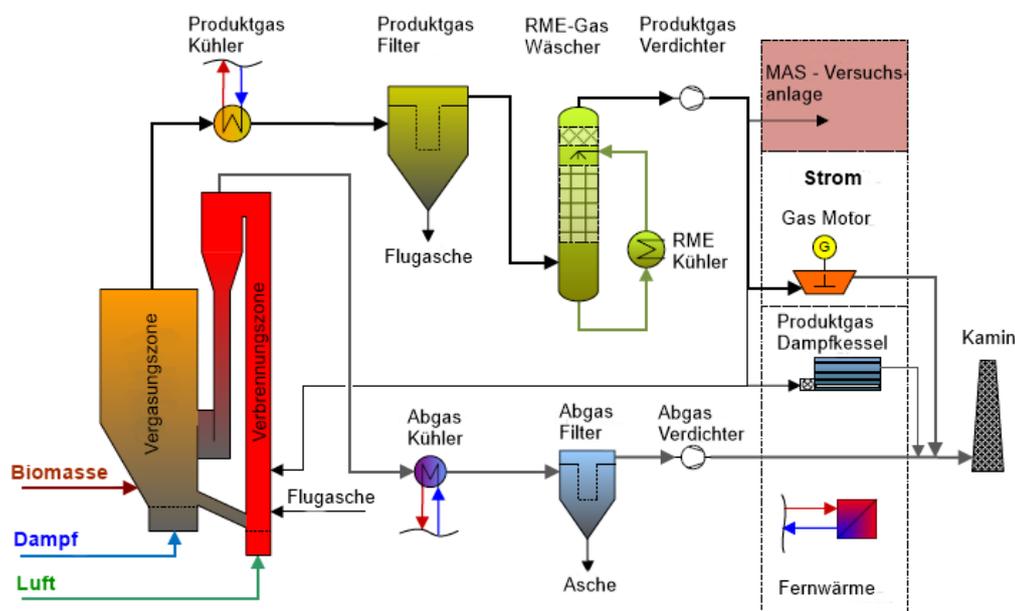
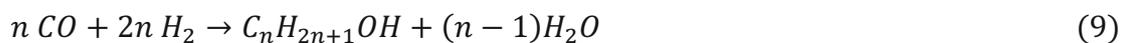


Abbildung 4: Vereinfachtes Fließbild der Biomasse-Dampf-Vergasungsanlage in Güssing basierend auf [10]

2.2 Mixed-Alkohol-Synthese (MAS)

Die MAS ist eine Möglichkeit, CO₂ neutrale gemischte Alkohole für den Verkehrssektor und die chemische Industrie herzustellen. [5] Das Verfahrensprinzip ist ähnlich zur Methanol-Synthese, Fischer-Tropsch-Synthese sowie Ammoniak-Synthese. Bei all diesen Verfahren wird über einen Katalysator ein flüssiges Produkt aus Synthesegas erzeugt. Die Verfahren unterscheiden sich in der Art, des verwendeten Katalysators sowie den Betriebsbedingungen.

Bei der MAS laufen exotherme Reaktionen am Katalysator ab, die abhängig vom stöchiometrischen Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff am Katalysator sind. Die exothermen Reaktionen am Katalysator führen dazu, dass die idealen Betriebsbedingungen bei hohen Drücken und niedrigen Temperaturen sind. [11] Neben der Alkohol-Reaktion (9) sind die Kohlenwasserstoff-Reaktion (10) sowie die Wassergas-Shift-Reaktion (6) die wichtigsten Reaktionen des Mixed-Alkohol-Prozesses. [12], [13]



Die Katalysatoren der MAS können in folgende Kategorien eingeteilt werden:

- **Edelmetall-Katalysatoren**

Sie werden für die Erzeugung von Ethanol und anderen C₂-Verbindungen verwendet und bestehen aus Rhodium, Ruthenium sowie Rhenium versetzt mit verschiedenen Oxiden wie SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, MgO uvm. Edelmetall Katalysatoren wie z.B. Ruthenium basierte Katalysatoren besitzen eine hohe Selektivität bei der Bildung von Ethanol aus Synthesegas. Diese Katalysatoren sind jedoch für kommerzielle Zwecke, aufgrund des hohen Preises und der geringen Verfügbarkeit, weniger geeignet. [14], [15]

- **Nicht-Edelmetall-Katalysatoren**

Die wichtigsten Nicht-Edelmetall-Katalysatoren für die Erzeugung von gemischten Alkoholen aus Synthesegas sind veränderte Fischer-Tropsch-Katalysatoren, Methanol-Katalysatoren und Molybdän-Katalysatoren dotiert mit verschiedenen Alkali-Metallen. [16]

Für die Anwendung haben sich folgende Katalysatorklassen entwickelt:

1. Mit Alkali Metallen dotierter Molybdänsulfid(MoS_2)-Katalysator (ADMS). [17]
2. Modifizierter Fischer-Tropsch-Katalysator dotiert mit Alkali Metallen wie $\text{CuO}/\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. [15]
3. Niederdruck Methanol-Katalysator dotiert mit Alkali Metallen wie Cu/ZnO oder $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. [18]
4. Hochdruck Methanol-Katalysator dotiert mit Alkali Metallen wie $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$. [19]

Abbildung 5 zeigt den Ablauf der Reaktionen an einem Molybdän-Katalysator. Durch einen CO-Bindungsbruch und einer Reaktion mit einer Metall-Alkyl-Bindung zu einem Acyl-Zwischenprodukt, entsteht mit anschließender Hydrierung ein Alkoholmolekül. [12]

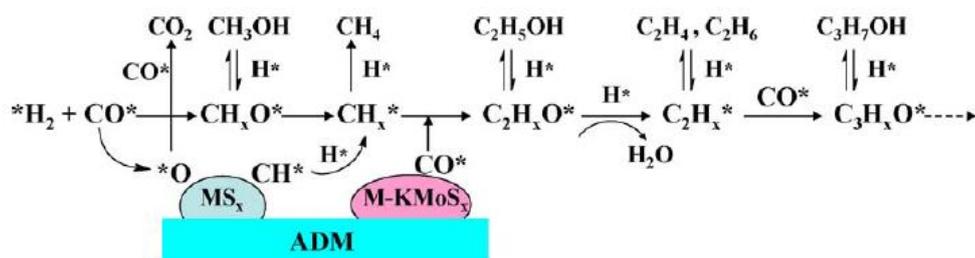


Abbildung 5: Ablauf der Reaktionen an einem Molybdän-Katalysator [12]

Wie in Abbildung 6 dargestellt wird das Produktgas aus der Biomasse-Dampfvergasung in die MAS-Versuchsanlage geleitet. In dieser kann das Produktgas über einen Steam-Reformer oder einen RME-Wäscher geleitet werden. Im Steam-Reformer werden Kohlenwasserstoffe wie z.B.: Teer und Ethylen reformiert während im RME-Wäscher der Gasstrom nur von Teer befreit wird.

Im nachfolgenden Glycol/Wasser-Wäscher wird das Produktgas auf 2 °C abgekühlt und das Wasser aus dem Produktgas entfernt. [4], [5]

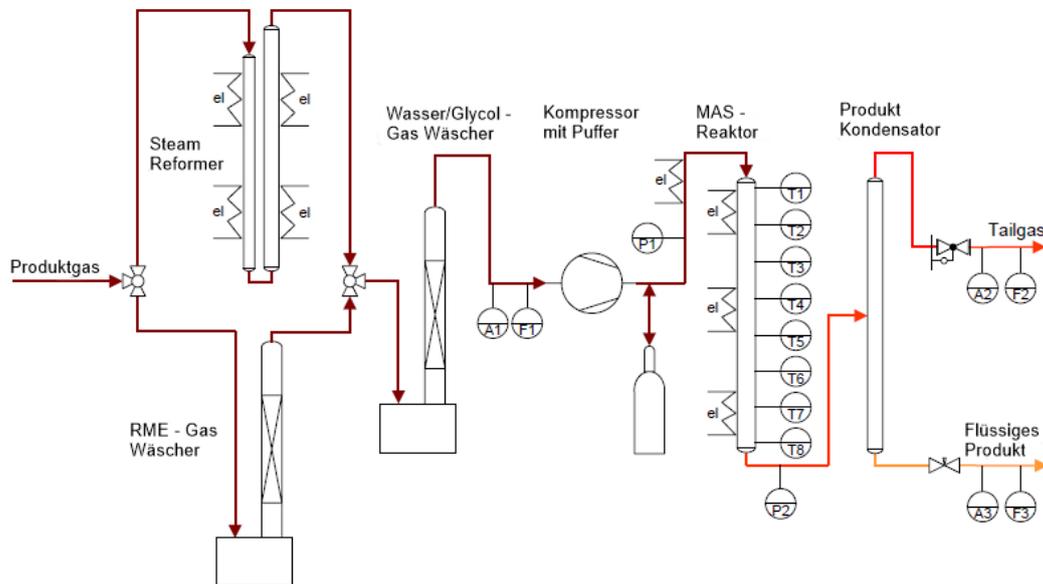


Abbildung 6: Fließbild der MAS-Versuchsanlage in Güssing [5]

Nach dem Glycol/Wasser Wäscher wird das Synthesegas auf 50 - 300 bar verdichtet. Eine nachgeschaltete Gasflasche dient als Pufferspeicher.

Beim MAS-Reaktor handelt es sich um einen Festbettreaktor, mit einem MoS₂-Katalysator, der bei einer Temperatur von 250 - 350 °C betrieben wird.

Ein großer Vorteil des MoS₂-Katalysators ist, dass er beständig gegen Schwefel ist. Eine Entschwefelung ist dadurch nicht notwendig, was zu einer Reduzierung der Betriebskosten führt.

Nach dem MAS-Reaktor erfolgen die Kondensation der gemischten Alkohole und die Entspannung mittels einer Drossel auf Umgebungsdruck.

Das bei der Produktkondensation anfallende Restgas (Tailgas), kann rückgeführt werden, da es reich an nicht-umgesetzten Kohlenmonoxid und Wasserstoff ist, siehe Abbildung 7. [4], [5]

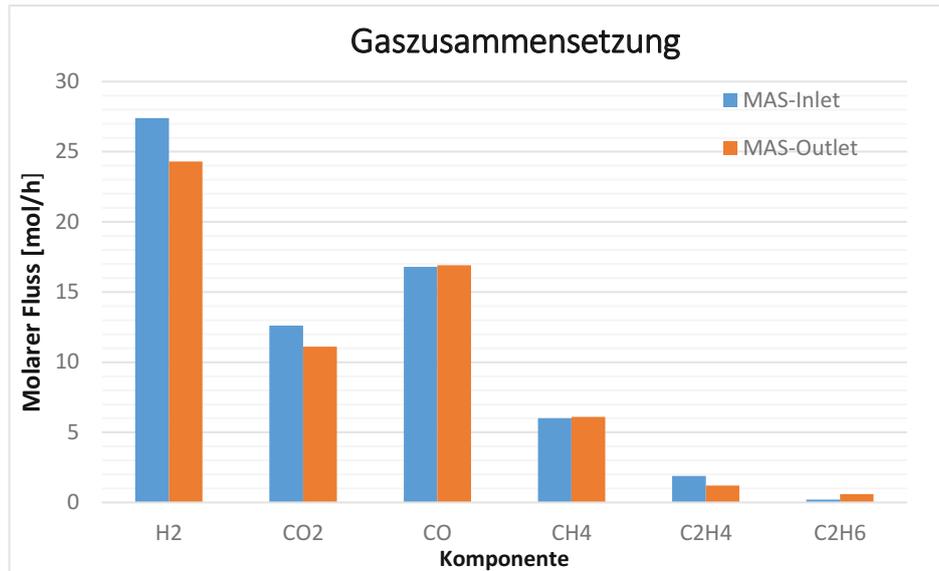


Abbildung 7: Molarer Fluss der reaktiven Gaskomponenten bei MAS-Reaktoreintritt und Austritt [5]

Anhand der Produktzusammensetzung in Abbildung 8 ist zu erkennen, dass bei einer Zunahme des Ethylen Gehalts im Synthesegas der Propanol Gehalt im Produkt wesentlich höher ist. Grund dafür ist, dass das Ethylen im Synthesegas durch Hydroformylierung zu Propanal reagiert und anschließend durch Hydrierung zu Propanol. Diese Reaktion ist in Abbildung 7 anhand der Abnahme an Ethylen (C₂H₄) am Reaktoraustritt erkennbar. [4], [5]

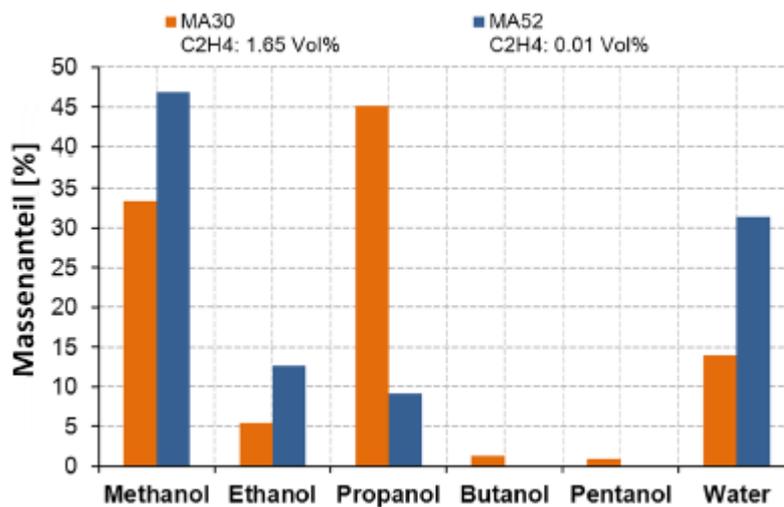


Abbildung 8: Produktzusammensetzung bei unterschiedlichem Ethylen Gehalt [4]

2.3 Alkohole

Bei der MAS fällt ein Produkt aus Methanol, Ethanol, Propanol, höheren Alkoholen und Wasser an.

In den folgenden Unterpunkten wird auf die industrielle Herstellung von Methanol, Ethanol und Propanol näher eingegangen.

Ebenso werden die Alkoholmischungen Ecalene™ und Envirolene™ näher betrachtet.

2.3.1 Industrielle Methanol Herstellung

Weltweit werden jährlich ca. 70 Mio. Tonnen Methanol produziert, Stand 2015. [20] Davon werden 90 % in der chemischen Industrie als Syntheserohstoff und 10 % als Energierohstoff verwendet. [21]

Die großtechnische Methanol Herstellung erfolgt auf der Basis von Synthesegas, welches zu 90 % aus Erdgas produziert wird. [22]

Die Methanol-Reaktion (11) kann bei hohen Drücken (250 - 350 bar) und Temperaturen zwischen 300 - 450 °C an einem Zinkoxid und Chromoxid basierten Katalysator stattfinden oder bei niedrigen Drücken (50 - 100 bar) und Temperaturen zwischen 200 - 300 °C an einem Kupferoxid/Zinkoxid Katalysator. Der zuletzt genannte Niederdruck Prozess (ICI-Prozess) ist der am häufigsten verwendete Prozess zur industriellen Methanol Erzeugung. [23]



Das Synthesegas, welches aus methanreichen Erdgasen hergestellt wird, besitzt ein H₂/CO Verhältnis von 3:1, wodurch die für die Reaktion (11) notwendige Stöchiometrie nicht erfüllt wird. In diesem Fall wird den Einsatzkomponenten Kohlendioxid beigemischt, damit der überschüssige Wasserstoff verbraucht wird, siehe Gleichungen (12) und (6). [21], [24]



Das rohe Methanol wird nach dem Reaktor kondensiert und vom Synthesegas durch einen Produktseparator getrennt. Es beinhaltet Verunreinigungen, wie Wasser, Dimethylether, Aceton und höhere Alkohole, die durch eine Destillation in zwei Stufen entfernt werden. In der ersten Stufe werden Leichtsieder wie Dimethylether und Aceton über den Kolonnenkopf abgetrennt.

In der zweiten Stufe werden die schweren Komponenten wie höhere Alkohole am Sumpf abgezogen und am Kolonnenkopf reines Methanol gewonnen. [24]

Verwendung, Reinheitsanforderungen und Marktpreis

Um einen weltweiten Produktstandard gewährleisten zu können, wurde von der Internationalen Methanol Producers & Consumers Association (IMPCA) ein international einheitlicher Methanol Standard festgelegt, siehe Tabelle 2. Dieser basiert auf dem bereits bestehenden Standard ASTM D1152. [25], [26]

Tabelle 2: IMPCA Methanol Reference Specifications [25]

Test	Einheit	Methode	Grenzwerte
Aussehen		IMPCA 003-98	klar und frei von suspendierten Material
Reinheit	%m/m	IMPCA 001-14	Min. 99,85
Aceton	mg/kg	IMPCA 001-14	Max. 30
Ethanol	mg/kg	IMPCA 001-14	Max. 50
Farbe	Pt-Co	ASTM D1209-11	Max. 50
Wasser	%m/m	ASTM E1064-12	Max. 0,1
Siedebereich (760 mm Hg)	°C	ASTM D1078-11	Max. 1,0 mit 64,6° +/- 0,1°
relative Dichte 20°/20°		ASTM D4052-11	0,7910 - 0,7930
Potassium Permanganat Zeit Test bei 15°C	Minuten	ASTM D1363-11	Min 60
Chloride (Cl ⁻)	mg/kg	IMPCA 002-98	Max. 0,5
Schwefel	mg/kg	ASTM D3961-98	Max. 0,5
Kohlenwasserstoffe		ASTM D1722-09	Test bestehen
Carbonisierbare Substanzen	Pt-Co	ASTM E346-08	Max. 30
Säure als Essigsäure	mg/kg	ASTM D1613-12	Max. 30
Eisen in Lösung	mg/kg	ASTM E394-09	Max. 0,1
Nicht flüchtige Masse	mg/1000 ml	ASTM D1353-13	Max. 8
TMA (TMA Test)		ASTM E346-08	optional
Aromaten (UV Test)		IMPCA 004-15	optional

Verwendet wird Methanol mit diesen Spezifikationen für die Herstellung von Formaldehyd (38 %), MTBE (20 %), Essigsäure (11 %) und Methylhalogeniden (7 %) sowie als Lösungsmittel, Treibstoffzusatz (M 85) oder für andere chemischen Synthesen (31 %). [21]

Gehandelt wird Methanol über internationale Rohstoffmärkte, weshalb der Preis für Methanol stark schwanken kann. Der Preis für eine metrische Tonne (MT) Methanol lag am 1. Oktober 2017 bei 330 € in Europa, bei 396 \$ in den USA und bei 400 \$ in Asien. [27]

2.3.2 Industrielle Ethanol Herstellung

Die drei wichtigsten Verfahren zur industriellen Herstellung von Ethanol sind die Fermentation von stärke,- oder zuckerhaltigen Pflanzen, sowie die direkte oder indirekte Hydrierung von Ethylen. [21] Mit diesen drei Verfahren werden jährlich ca. 28,6 Mio. Tonnen Ethanol produziert (Stand 2003). [28] Die größte Menge an Ethanol wird heutzutage über die Fermentation gewonnen. Für die Fermentation können alle stärke,- oder zuckerhaltigen Pflanzen verwendet werden. Ebenso gibt es Prozesse, die Cellulose Materialien wie Stroh zur Fermentation verwenden. Diese sind jedoch noch unwirtschaftlich und weniger effizient. [29], [30]

Stärkehaltige Pflanzen, wie Mais sind der wichtigste Rohstoff für die großtechnische Ethanol Herstellung in den USA. [31] Um aus Stärke Ethanol gewinnen zu können, muss die Stärkemaische in einem Kocher auf über 100 °C erhitzt werden. Durch Zugabe eines thermisch stabilen Enzyms, werden die Stärkemoleküle aufgebrochen und zu Dextrose umgewandelt (13). [29], [32]



Nach dem Kochen wird die Maische auf 32 °C abgekühlt und in den Fermenter geleitet. In diesem werden Hefe und Harnstoff hinzugefügt. Harnstoff dient dabei als Stickstoffquelle, um das Wachstum der Hefe zu beschleunigen.

Im Fermenter reagiert die Hefe mit der Dextrose zu Ethanol und Kohlendioxid (14). Nach 48 - 72 Stunden ist der Prozess beendet und es ergibt sich ein Produkt mit einem Ethanol Gehalt von 10 - 12 %. [29], [32]



Im nächsten Schritt wird die vergorene Maische in einer Kolonne destilliert. Als Kopfprodukt wird ein azeotropes Gemisch mit 95,5 Vol% Ethanol und Wasser abgezogen. Um den Ethanol als Treibstoffzusatz verwenden zu können, muss er entwässert werden. Dies geschieht mit einem Molekularsieb, welches das Wasser adsorbiert. [31]

Verwendung, Reinheitsanforderungen und Marktpreis

Reiner Ethanol ohne Vergällungsmittel wird für Lebensmittel, Medikamente und Kosmetika verwendet, sowie als Geschmacksstoff.

Vergällter Ethanol dient als Syntheserohstoff zur Herstellung von Acetaldehyd, Ethylen, Essigsäure, Glycoether, Ethylamin, Diethylether, sowie ETBE einem Treibstoffzusatz, der das zurzeit verwendete MTBE ersetzen soll.

Ebenfalls wird vergällter Ethanol als Lösemittel, Reinigungsmittel und Kraftstoff eingesetzt. In Südamerika wird Ethanol als Reinkraftstoff verwendet (E85, E100), in Amerika und Europa als Zusatzkomponente (5 %) für Benzin. [21], [33]

Damit Ethanol als Treibstoff bzw. als Treibstoffzusatz in Amerika verwendet werden darf, muss der Standard ASTM 4806-10a erfüllt werden, siehe Tabelle 3. [34]

Tabelle 3: Treibstoff Ethanol Standard ASTM 4806-10a [34]

Kenngroße	Einheit	Methode	ASTM D 4806-10a
Ethanol	Vol%	D 5501	Min. 92,1
Methanol	Vol%	D 5501	Max. 0,5
Lösungsmittel gewaschener Harz	mg/100 ml	D 381	Max. 5,0
Wasser	Vol%	E 203	Max. 1,0
Inorganisches Chlorid	Massen ppm	D 7319	Max. 10,0
Kupfer	mg/kg	D 1688	Max. 0,1
Säure als Essigsäure	%m/m	D 1613	Max. 0,007
pHe		D 6423	6,5 - 9,0
Schwefel	Massen ppm	D 5453	Max. 30,0
Sulfate Gesamt	Massen ppm	D 7318	Max. 4

Wie in Tabelle 4 abgebildet haben einige Bundesstaaten wie z.B.: Kalifornien zusätzlich Richtlinien bezüglich Schwefel, Benzol, und Aromaten Gehalt festgelegt. [34]

Tabelle 4: Zusätzliche Kalifornische Standards zu ASTM 4806-10a [34]

Kenngroße	Einheit	Methode	ASTM D 4806-10a
Schwefel	Massen ppm	D 5453-93	Max. 10,0
Benzol	Vol%	D 5580-95	Max. 0,06
Olefins	Vol%	D 6550-00	Max. 0,05
Aromaten	Vol%	D 5580-95	Max. 1,7

In Europa, muss im Falle einer Zugabe von Ethanol als Treibstoff Blendkomponente, die Norm DIN EN 15376 erfüllt werden, siehe Tabelle 5. [35]

Tabelle 5: Ethanol zur Verwendung als Blendkomponente DIN EN 15376 [35]

Kenngroße	Einheit	Methode	DIN EN 15376
Ethanol und höhere gesättigte Alkohole	%m/m	EN 15721	Min. 98,7
Höhere gesättigte Mono-Alkohole	%m/m	EN 15721	Max. 2,0
Methanol	%m/m	EN 15721	Max. 1,0
Wasser	%m/m	EN 15489	Max. 0,3
Gesamtsäure als Essigsäure	%m/m	EN 15491	Max. 0,007
Elektrische Leitfähigkeit	yS/cm	EN 15938	Max. 2,5
Aussehen		EN 15769	klar und farblos
Anorganisches Chlor	mg/kg	EN 15492	Max. 1,5
Sulfat	mg/kg	EN 15492	Max. 3,0
Kupfer	mg/kg	EN 15488	Max. 0,100
Phosphor	mg/1000 ml	EN 15487	Max. 0,15
Nichtflüchtige Anteile	mg/100 ml	EN 15691	Max. 10
Schwefel	mg/kg	EN 15485	Max. 10,0

Gehandelt wird Ethanol über die internationalen Rohstoffmärkte, weshalb der Preis starken Schwankungen ausgesetzt ist. Der Preis für eine metrische Tonne (MT) Ethanol lag am 1. November 2017 bei 479 \$ in Europa und Amerika. [36]

2.3.3 Industrielle Propanol Herstellung

Jährlich werden weltweit ca. 100 000 Tonnen Propanol produziert. [28]

Das konventionellste Verfahren zur industriellen Herstellung von Propanol ist die katalytische Reaktion von Ethylen mit Synthesegas. Im Kobalt-oxo-Prozess erfolgt in Anwesenheit eines Kobaltcarbonylwasserstoff-Katalysators die Umsetzung von Ethylen zu Propanal bei Drücken von 200 - 300 bar und Temperaturen von 110 - 180 °C in der flüssigen Phase (15). [21], [37]



Die Abtrennung des Kobalt-Katalysators aus dem Rohgemisch erfolgt durch das BASF-Verfahren. Hierzu wird das Gemisch mit Essigsäure und Sauerstoff behandelt.

Das Rohgemisch aus Propanal wird anschließend durch katalytische Hydrierung zu Propanol umgesetzt (16). [21] Die Hydrierung kann in der Gasphase, sowie in der Sumpffphase an verschiedenen Metallkatalysatoren stattfinden. Heterogene Gasphasenprozesse mit einem molaren Verhältnis Wasserstoff zu Propanal, von 20:1 sind bei 110 - 150 °C und 1,4 - 10 bar am Effektivsten.

Heterogene Sumpffphasenprozesse laufen bei 95 - 120 °C und höheren Drücken (35 bar) ab. Bei Sumpffphasenprozessen entsteht ein Produkt mit höherer Reinheit (>99,9 %). Die gängigsten kommerziell verwendeten Katalysatoren bestehen aus einer Kombination von Kupfer, Zink, Nickel und Chrom. [38], [39]



Die bei der Hydrierung entstehenden Nebenprodukte wie Dipropylether, Ethan und Propyl-Propionate werden mit Propanal durch Destillation von Propanol abgetrennt. [21], [38]

Verwendung, Reinheitsanforderungen und Marktpreis

Propanol wird als Desinfektionsmittel, Lösemittel, Schleppmittel und Tierfutterzusatz verwendet. Ebenfalls ist Propanol ein wichtiger Syntheserohstoff zur Herstellung von Propylestern, Propylaminen, EPTC und Trifluralin. [21]

Um Propanol für diese Anwendungen verwenden zu können, muss in Amerika der Standard ASTM D3622-11 eingehalten werden. Tabelle 6 zeigt einen Auszug aus diesem Standard. [40]

Tabelle 6: Auszug aus dem Standard ASTM D 3622-11 [40]

Kenngroße	Einheit	Methode	ASTM D 3622-90
Reinheit	%m/m		99,7 - 99,9
relative Dichte 20°/20°		D 268	0,804-0,807
Farbe	Pt-Co	D 1209	Max. 10
Destillationsbereich 101.3 kPa	°C	D1078	97,2°C mit +/- 2°C
Schwerflüchtige Bestandteile	mg/100 ml	D1353	Max. 5
Wasser	%m/m	D 1364	Max. 0,1
Säuregehalt	%m/m	D1613	Max. 0,003

Der Preis für eine metrische Tonne (MT) Propanol liegt bei 1100 € in Europa.[41]

2.3.4 Alkoholmischungen

Alkoholmischungen können, wie Ethanol, als Treibstoffzusatzkomponente verwendet werden. Einige Anbieter werben mit der hohen Oktanzahl der gemischten Alkohole von über 130. [42]

In den nächsten Kapiteln wird auf zwei Möglichkeiten eingegangen um gemischte Alkohole, als mögliche Treibstoffzusatzkomponente verwenden zu können.

Ecalene™

Ecalene™ ist die Bezeichnung für einen Mixed-Alkohol-Prozess und sein Produkt. Entwickelt wurde der Prozess vom Western Research Institut (WRI) und Power Energy Fuels. Inc. (PEFI). Der Prozess ist ein veränderter DOW Sygmal Prozess mit einem Polysulfidkatalysator und wird bei 290 - 360 °C und 10 - 110 bar betrieben. Das Produkt setzt sich aus Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol und anderen höheren Alkoholen zusammen, wobei Ethanol der Hauptanteil des Produktes ist. [42]–[44]

Tabelle 7 zeigt die aktuelle Zusammensetzung die technisch erreicht wurde und die Zielzusammensetzung von Ecalene™.

Tabelle 7: Zusammensetzung von Ecalene™ [43]

Komponenten	Einheit	Aktueller Bereich	Ziel Zusammensetzung
Methanol	%m/m	5-30	0
Ethanol	%m/m	45-75	75
Propanol	%m/m	15	9
Butanol	%m/m	5	7
Pentanol	%m/m	3	5
Hexanol & Höher	%m/m	2	4

In einer Produktstudie aus dem Jahr 2003 wurde Ecalene™ mit einem Preis von 1,15 \$/gal angegeben. [42]

Envirolene™

Envirolene™ ist eine Alkoholmischung produziert aus einem Mixed-Alkohol-Prozess der Firma „Standard Alcohol Company of America“. Für den Prozess wird ein modifizierter Hochdruck-Methanol-Synthesekatalysator verwendet.

Das Produkt setzt sich aus den Alkoholen Methanol bis Octanol zusammen. Eine genaue Zusammensetzung des Produktes ist aufgrund der Eigentumsrechte nicht erhältlich. Bekannt ist, dass 50 Vol% des Produktes Ethanol und Methanol sein müssen. [42], [45]

2.4 Alkoholaufbereitung

2.4.1 Trennung von Azeotropen

In vielen Fällen, können Alkohole durch Rektifikation nur bis zu ihrer azeotropen Zusammensetzung mit einer anderen Komponente gewonnen werden. Ausschlaggebend dafür ist, dass die Dampfzusammensetzung gleich der Flüssigkeitszusammensetzung ist und sich die Mischung wie ein Reinstoff verhält. Eine Trennung der Azeotrope ist nur mit Verfahren wie der heterogenen azeotropen Rektifikation, der Druckwechsel-Rektifikation, der Adsorption oder einer Kombination verschiedener Verfahren möglich. Hierzu werden mehrere Verfahren wie, die Extraktion oder die Trennung mit Membranen mit der Rektifikation kombiniert, um das Azeotrop zu trennen. [46]

Heterogene azeotrope Rektifikation

Die heterogene azeotrope Rektifikation ist das am häufigsten verwendete Verfahren zur Trennung binärer azeotroper Gemische. Bei diesem Verfahren wird dem zu trennenden Gemisch ein leichtflüchtiges Schleppmittel hinzugefügt, welches ein niedrig siedendes ternäres Azeotrop mit zwei Komponenten bildet. Das ternäre Azeotrop wird über den Kolonnenkopf abgezogen und zerfällt nach der Kondensation in einem Dekanter in zwei flüssige Phasen, welche getrennt weiter verarbeitet werden können. [46], [47]

Eine mögliche Anwendung der heterogenen azeotropen Rektifikation ist die Trennung eines Propanol/Wasser Gemisches, wie in Abbildung 9 dargestellt. Das Fließbild aus zwei Kolonnen besteht aus einer azeotropen Kolonne (C-1) mit einem Dekanter am Kolonnenkopf und einer Kolonne (C-2), in der das aus dem Feed stammende Produkt, bis zur azeotropen Zusammensetzung von Propanol/Wasser konzentriert wird. In der azeotropen Kolonne (C-1) wird durch Zugabe von z.B. Propylacetat als Schleppmittel, das gesamte Wasser am Kolonnenkopf als ternäres Azeotrop abgezogen und reines Propanol im Sumpf gewonnen.

Das ternäre Azeotrop zerfällt nach der Kondensation im Dekanter in eine organische Phase (OR) und eine wässrige Phase (AQ).

OR, angereichert an Schlepptomittel, wird in die azeotrope Kolonne (C-1) und AQ in die Kolonne (C-2) rückgeführt. [48], [49]

Als Schlepptomittel kann für die Trennung eines Propanol/Wasser Azeotropes Cyclohexan, Isooctan oder Propylacetat verwendet werden. [49], [50]

Die Trennung eines Ethanol/Wasser Azeotropes erfolgt analog mit Benzol, n-Pentan, Cyclohexan, Hexan, Isooctan, Aceton oder Diethylether als Schlepptomittel. [51]–[55]

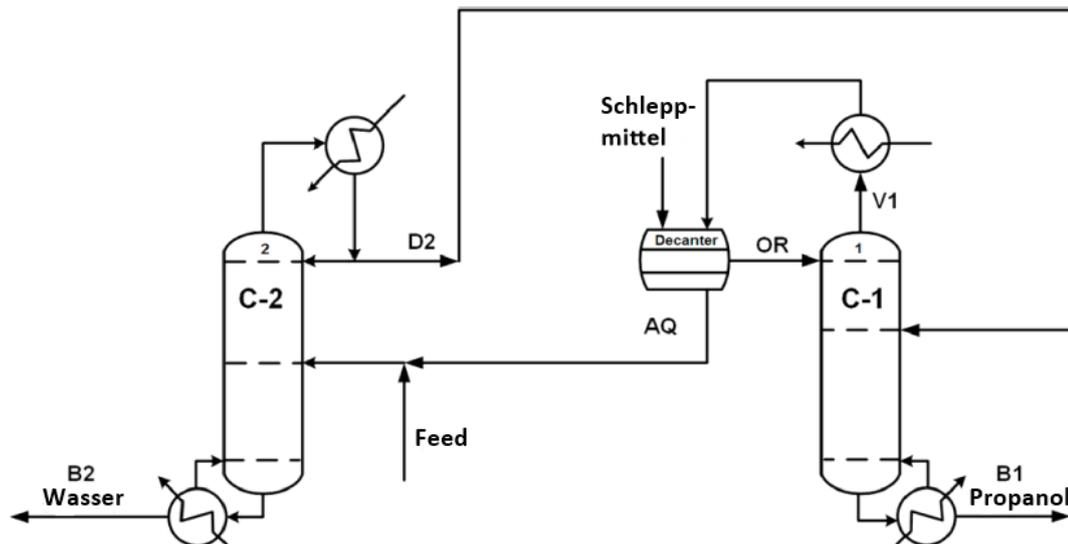


Abbildung 9: Schematische Darstellung der heterogenen azeotropen Rektifikation von Propanol/Wasser [48]

Extraktion-Rektifikation

Beim Extraktion-Rektifikationsverfahren wird ein schwerflüchtiges Lösungsmittel zur Trennung des azeotropen Gemisches verwendet. Das Lösungsmittel beeinflusst die Flüchtigkeit einer Komponente was zur Trennung des Gemisches in der Extraktionskolonne führt.

Je nach Art der zu trennenden Komponenten, wird bei den Schlepptomitteln zwischen flüssigen Lösungsmitteln, gelösten Salzen, ionischen Flüssigkeiten und verzweigten Polymeren unterschieden. [46], [48], [56]

Wie in Abbildung 10 dargestellt kann die Trennung eines Propanol/Wasser Gemisches über die Extraktion-Rektifikation erfolgen.

Hierzu wird in einer Flüssig/Flüssig Extraktionskolonne (EC-1) das Propanol/Wasser Gemisch mit einem Lösungsmittel wie z.B. Diisopropylether (DIPE) in Kontakt gebracht.

Das Lösungsmittel verändert im Phasenkontakt die Flüchtigkeit von Propanol, wodurch es zu einer Trennung in der Extraktionskolonne kommt. Das Extrakt, angereichert an Propanol, wird am Kolonnenkopf abgezogen und in eine Azeotropkolonne (C-1) geleitet. In dieser wird ein ternäres Azeotrop aus DIPE/Wasser/Propanol am Kolonnenkopf abgezogen und reines Propanol im Sumpf gewonnen.

Das ternäre Azeotrop wird kondensiert und zerfällt in einem Dekanter in OR und AQ. Da OR, reich an Lösungsmittel ist, wird sie zurück in die Extraktionskolonne geleitet. AQ mit geringen Mengen an DIPE und Propanol wird mit dem Raffinat aus der Extraktionskolonne, in eine weitere Kolonne (C-2) geleitet. In dieser wird am Kolonnenkopf ein Propanol/Wasser Azeotrop mit geringen Mengen an DIPE abgezogen und im Sumpf reines Wasser gewonnen. Das Kopfprodukt der Kolonne (C-2) wird mit dem Feedstrom vermischt und der Extraktionskolonne zugeführt.

Weiters können für die Trennung des Propanol/Wasser Azeotropes auch Chloroform, Trichloroethylen oder TAME als Lösungsmittel verwendet werden, diese sind jedoch toxischer als DIPE. [48], [57], [58]

Das Extraktion-Rektifikationsverfahren kann ebenso für die Trennung des Ethanol/Wasser Azeotropes verwendet werden. Gängige flüssige Lösungsmittel für dieses binäre System sind Ethylenglykol, Diethylether, Toluol oder Furfural. [51], [59], [60]

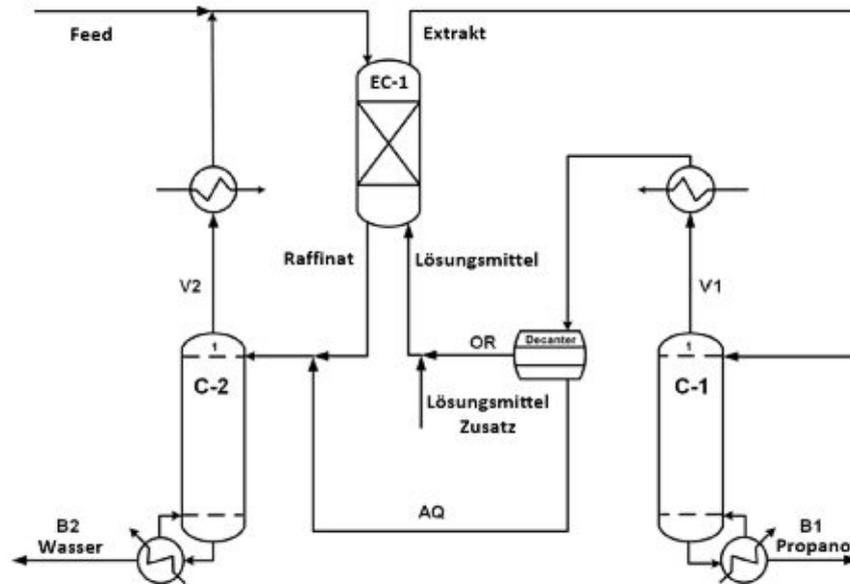


Abbildung 10: Schematische Darstellung einer Extraktion-Rektifikation von Propanol/Wasser [48]

Membran-Rektifikation

Eine weitere Möglichkeit Azeotrope zu trennen und Lösungsmittel zu entwässern ist die Membran-Rektifikation. Hierzu kann die Dampfpermeation sowie die Pervaporation angewendet werden.

Bei der Pervaporation erfolgt die Trennung einer zuvor erhitzten flüssigen Lösung in einer porösen hydrophilen Membran. Triebkraft für den Stoffdurchgang durch die Membran ist eine Partialdruckdifferenz zwischen der Permeat- und der Retentatseite. Beeinflusst wird die Partialdruckdifferenz durch Druck und Konzentration auf der Permeatseite, sowie Temperatur und Konzentration auf der Retentatseite. Damit die Partialdruckdifferenz möglichst groß ist, wird der Partialdruck auf der Permeatseite durch Kondensation der gasförmigen Komponente abgesenkt. [61], [62]

Eine Membran und eine Rektifikationskolonne können in verschiedenen Kombinationen miteinander kombiniert werden. Das Membranmodul kann sich in der Rektifikationskolonne befinden, um die Anzahl der Trennstufen durch einen Seitenstrom zu reduzieren. Ebenso kann sich die Membran vor der Rektifikationskolonne, am Kopf oder im Sumpf der Kolonne befinden, um das Azeotrop zu trennen.

Vorteile der Membran-Rektifikation sind die geringeren Investitionskosten, sowie der reduzierte thermische Input. Ein Nachteil ist, der geringe Permeatfluss im Vergleich zu anderen Trennprozessen. [63], [64]

Abbildung 11 zeigt einen Membran-Rektifikation Prozess um Ethanol/Wasser Gemische zu trennen. Dazu wird eine Rektifikationskolonne (C-1) mit einer Membran mit hohem Permeatfluss und geringer Selektivität (M-1) und einer Membran mit geringem Permeatfluss und hoher Selektivität (M-2) kombiniert. [65]

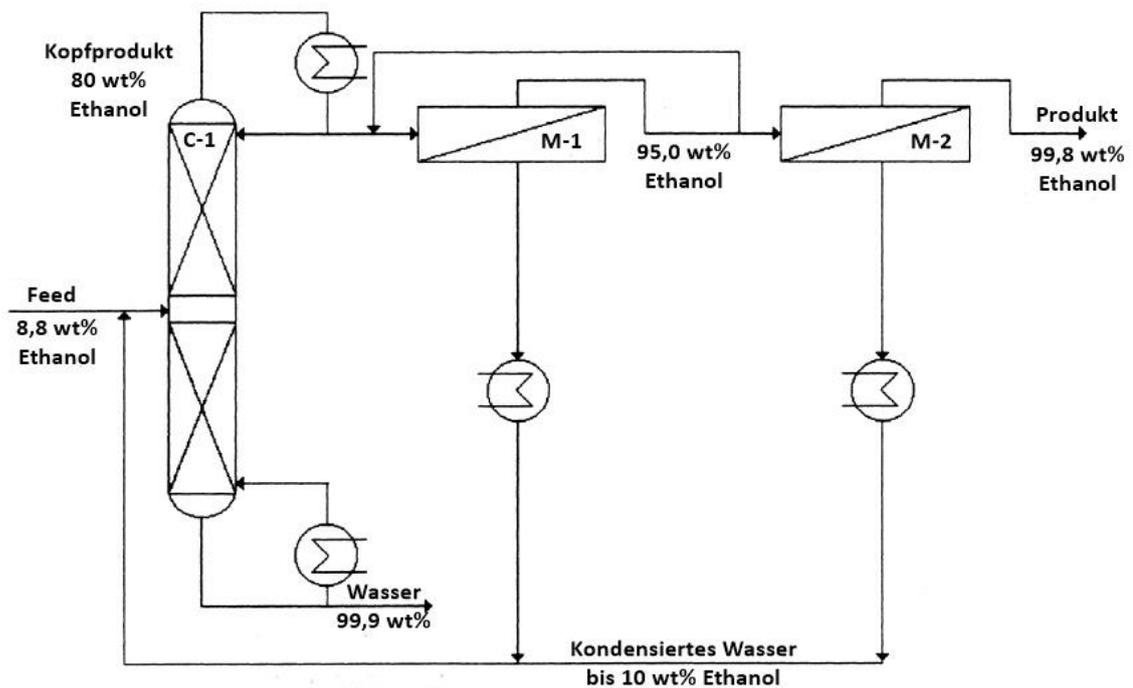


Abbildung 11: Schematische Darstellung einer Membran-Rektifikation von Ethanol/Wasser [65]

Adsorption

Die Adsorption hat die heterogene azeotrope Rektifikation, aufgrund geringerer Kosten, einfacherer Bauweise und geringerer Umweltbelastung bei der Dehydratation von Ethanol, ersetzt. [66], [67]

Verwendet wird bei der Adsorption ein Molekularsieb, welches selektiv Wasser durch die geringere Molekülgröße adsorbiert. Für die Dehydratation von Alkoholen wie Ethanol wird ein Molekularsieb mit der Porengröße 3 Å verwendet. In dieses kann Wasser mit einer Molekülgröße von 2,5 Å hinein diffundieren. Ethanol mit

einer Molekülgröße von 4 Å kann dies nicht und strömt am Molekularsieb vorbei. Bis zu 22 % des eigenen Gewichtes können vom Molekularsieb an Wasser adsorbiert werden. Die Regeneration des Molekularsiebs kann auf verschiedene Arten funktionieren. Etabliert haben sich die Regeneration im geschlossenen Kreislauf, die Regeneration mit Fremdgas oder Reinprodukt sowie die Regeneration mit dem Druckwechsel-Verfahren. [56], [68]

Beim Druckwechsel-Verfahren wird, im Gegensatz zu den anderen Regenerationsverfahren, nur ein geringer Anteil der maximal möglichen Beladung des Molekularsiebes ausgenutzt. Ebenfalls werden, durch die sehr kurzen Zykluszeiten von 1 - 20 Minuten, geringere Mengen an Molekularsieb benötigt als bei den anderen Verfahren. [68]

In Abbildung 12 wird die Dehydratation eines Ethanol/Wasser Gemisches anhand der Druckwechsel-Adsorption dargestellt. In Adsorber (A-1) wird das Wasser bei 3,8 bar und 167 °C adsorbiert, während in Adsorber (A-2) die Desorption bei Vakuum und einer geringen Menge an reinem Ethanol als Spülmittel stattfindet. Nach einem Adsorptionsintervall von ca. 6 Minuten wird der Adsorber (A-1) regeneriert und in Adsorber (A-2) findet die Adsorption statt. [69], [70]

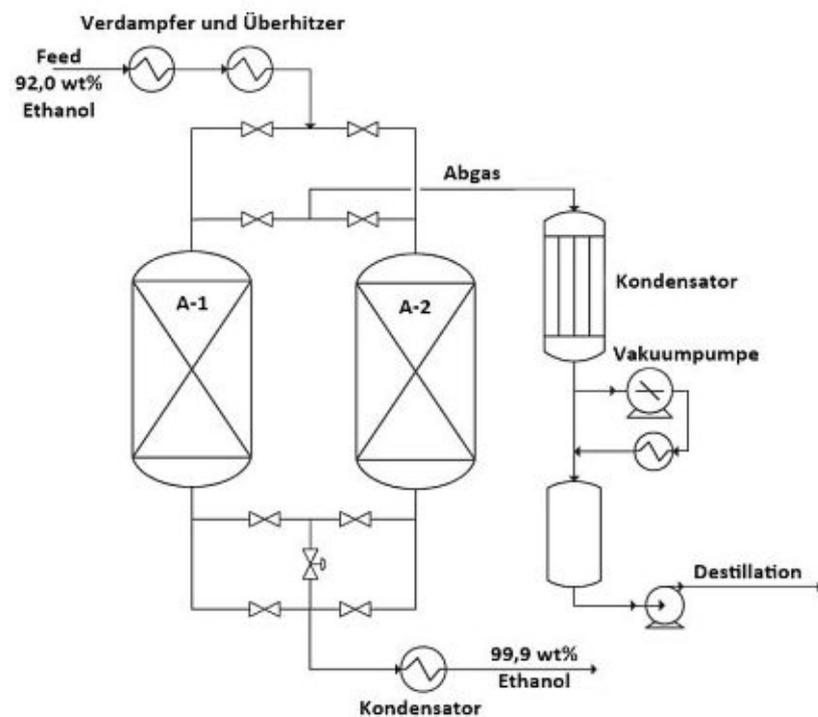


Abbildung 12: Dehydrierung von Ethanol mit einem Molekularsieb mittels Druckwechsel-Adsorption [70]

2.4.2 Schwefelreduktion

Bei der MAS entstehen aufgrund der nicht vorhandenen Entschwefelung, Schwefelverbindungen wie Thiole und Sulfide. Diese finden sich nach der Synthese im Produkt wieder und müssen entfernt bzw. abgetrennt werden. Der Grund für die Abtrennung der Schwefelverbindungen ist der in Normen festgelegte maximale Schwefelgehalt, der eingehalten werden muss.

Ist eine Abtrennung der Schwefelverbindungen durch Rektifikation nicht möglich können die Thiole und Sulfide durch folgende Verfahren aus dem flüssigen Produkt entfernt werden.

Neutralisation von Thiolen mit schwachen Basen

Thiole sind schwach sauer und reagieren mit verdünnten Laugen zu Thiolaten. Bei der Reaktion von Ethanthiol mit Natronlauge (NaOH) entsteht Natriumethanthiolat und Wasser (17). [71]



Fällung von Thiolen mit Schwermetallen

Thiole bilden mit Schwermetallen wie Quecksilber, Gold, Silber, Cadmium und Blei unlösliche, gut kristallisierbare Salze (18).

Die bekanntesten Salze der Thiole, sind die des Quecksilbers. Sie werden Mercaptide genannt. [71], [72]



Hydrodesulphurisation (HDS)

In einer Erdölraffinerie erfolgt die Entfernung von Thiolen, Sulfiden und Disulfiden durch Hydrierung mit Wasserstoff (19)-(21).

Der Reduktionsprozess, auch Hydrodesulphurisation (HDS) genannt, findet an einem Katalysator aus CoMo bzw NiMo statt.

Bei großen Mengen an Schwefel im Produkt, kann das bei der Reaktion entstehende H₂S in einer Claus-Anlage, zu elementaren Schwefel umgewandelt werden. [73], [74]



3 Laborversuche

3.1 Apparatur

Die Auftrennung der gemischten Alkohole im Labormaßstab erfolgte mit Hilfe einer Rektifikationskolonne, wie in Abbildung 13 dargestellt. Die Apparatur setzte sich zusammen aus einer 300 mm Vigroux-Kolonne mit Vakuummantel, Rücklaufteiler, Intensivkühler, Vorstoß, Kopfthermometer (0 - 150 °C), Sumpfthermometer (0 - 250 °C), Magnetrührer mit Platte und 250 ml / 1000 ml / 2000 ml Zweihals- bzw. Dreihalskolben mit jeweiliger Heizhaube.

Das Destillat wurde in 250 ml bzw. 500 ml Kolben aufgefangen und die Schiffe mit Teflon Rillenmanschetten und Schliffklemmen abgedichtet.

Dieselbe Apparatur wurde ebenso für die Entwässerung mit einem Schlepptomittel verwendet.



Abbildung 13: Rektifikationskolonne mit Vigroux-Kolonne und Rücklaufteiler

3.2 Versuch fraktionierte Rektifikation

Für die fraktionierte Rektifikation wurden 1318 g der gemischten Alkohole in einem 2000 ml Dreihalskolben zum Sieden gebracht. Damit kein Siedeverzug bei der Rektifikation auftritt, wurde ein Magnetrührer verwendet.

Die Wärmezufuhr konnte über einen dreistufigen Regler, an der Heizhaube eingestellt werden. Begonnen wurde die Rektifikation mit der Heizungsstufe 1 und unendlichem Rücklaufverhältnis (Rücklaufventil geschlossen). Zuvor musste jedoch noch sichergestellt werden, ob ein konstanter Kühlwasserstrom am Kühler vorhanden ist. Sobald der Dampfstrom den Kolonnenkopf erreicht hatte, war ein rascher Temperaturanstieg im Kopfthermometer messbar. Darauffolgend stellte sich ein Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigphase in der Kolonne ein. Nach ca. 15 Minuten ging man davon aus, dass das Gleichgewicht in der Kolonne erreicht wurde. Nun konnte Destillat am Kolonnenkopf abgezogen werden, indem ein Rücklaufverhältnis von drei am Rücklaufteiler eingestellt wurde. Drei Tropfen an Destillat werden zurück in die Kolonne geleitet, während ein Tropfen als Produkt gewonnen wird.

Das Destillat wurde am Kolonnenkopf in Kolben aufgefangen und hinsichtlich der Kopftemperatur in 17 Fraktionen unterteilt.

Falls während des Versuchs das Rücklaufverhältnis nicht mehr erreicht werden konnte, musste am Regler die Heizungsstufe erhöht und das Rücklaufverhältnis neu eingestellt werden. Beendet wurde der Versuch bei einer Restmenge von ca. 200 ml im Sumpf des Dreihalskolbens.

Nach dem Versuch erfolgte die Bestimmung des Gewichts und des Volumens aller Fraktionen, um die Dichten berechnen zu können.

Die Zusammensetzung der Fraktionen wurde mit einem Gaschromatographen (GC) mit Flamenionisationsdetektor (FID) und Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) bestimmt und ausgewertet.

3.3 Versuch mehrfache fraktionierte Rektifikation

Bei der mehrfachen fraktionierten Rektifikation werden mehrere Rektifikationen hintereinander durchgeführt, um die Trennstufenzahl gegenüber einer einfachen Rektifikation zu erhöhen. Ziel dieses Versuches war es, Fraktionen gewinnen zu können, die nahe an der azeotropen Zusammensetzung des Propanol/Wasser Gemisches sind. Bei der azeotropen Zusammensetzung lässt sich die Mischung durch Rektifikation nicht weiter trennen, da die Flüssigkeitszusammensetzung der Dampfzusammensetzung entspricht und sich die Mischung wie ein Reinstoff verhält.

Für den Versuch wurden in einer ersten fraktionierten Rektifikation (V7), 1318 g der gemischten Alkohole (MIXALC) in einem 2000 ml Kolben bei einem Rücklaufverhältnis von drei (Rücklauf zu Destillat) in drei Fraktionen getrennt.

Bei der ersten Fraktion (V7P1) handelte es sich um eine, mit leichtflüchtigen Verunreinigungen angereicherte Fraktion, welche bis zu einer Kopftemperatur von 81 °C am Kolonnenkopf abgezogen wurde. Die zweite Fraktion (V7P2) wurde bis zu einer Kopftemperatur von 86 °C vom Sumpf abgetrennt und wurde als Propanol reiche Fraktion bezeichnet. Sobald die Kopftemperatur von 86 °C erreicht war, wurde der Versuch beendet und zurück blieb ein wässriger Sumpf angereichert mit höheren Alkoholen (V7P3).

In Abbildung 14 ist der Versuchsablauf der mehrfachen fraktionierten Rektifikation dargestellt. Bei V7 - V19 handelt es sich um die Rektifikationen, während die Ströme V7P1 - V19P2 die Fraktionen darstellen.

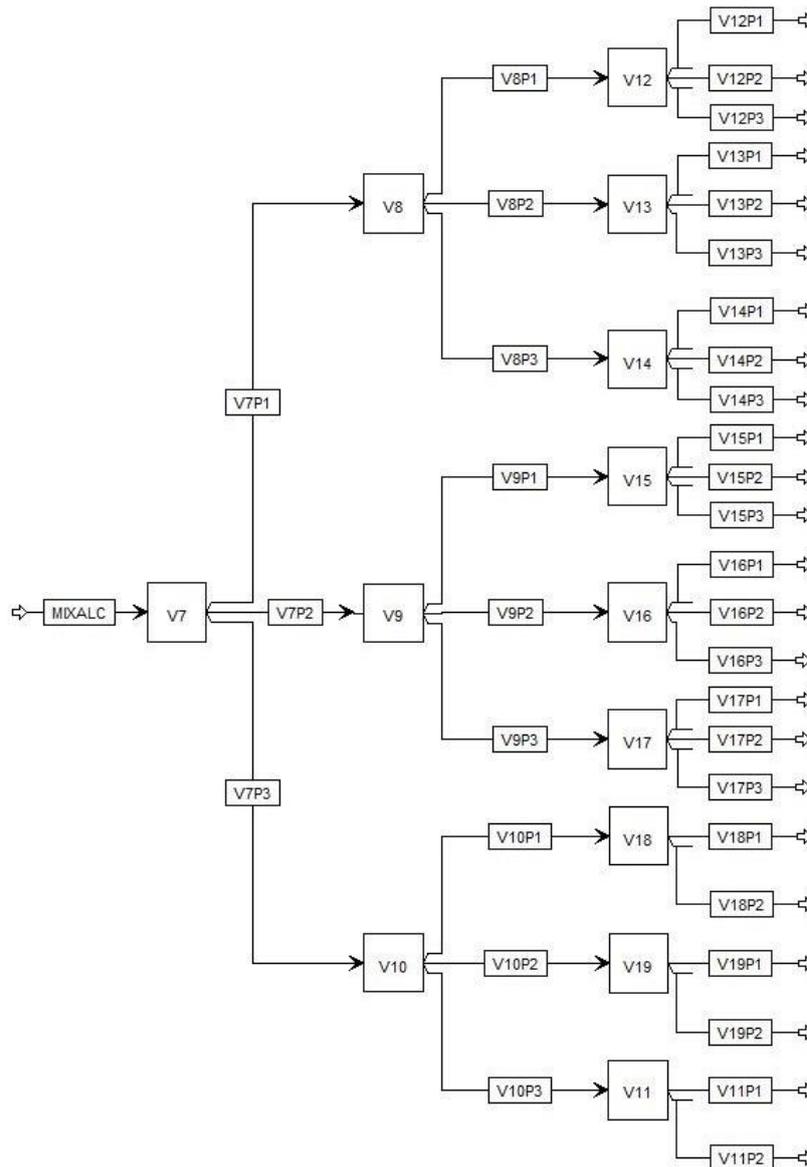


Abbildung 14: Schematischer Versuchsablauf der mehrfachen fraktionierten Rektifikation

In den drei fraktionierten Rektifikationen (V8 - V10) wurden, die Fraktionen der ersten Rektifikation (V7) weiter aufgetrennt.

Dazu wurde jede Fraktion in einem 1000 ml Zueihalskolben, bei einem Rücklaufverhältnis von drei, in drei Fraktionen mit ca. demselben Volumen getrennt.

Die neun erhaltenen Fraktionen (V8P1 - V10P3) wurden anschließend nochmals einer fraktionierten Rektifikation (V11 - V19) in einem 250 ml Dreihalskolben mit demselben Rücklaufverhältnis unterzogen.

Bei den Versuchen (V11, V18, V19) wurden die Alkohole, aufgrund der geringen Probenmenge, in zwei Fraktionen getrennt, während bei den anderen Versuchen (V12 - V17) jeweils in drei Fraktionen unterteilt wurde, siehe Abbildung 14. Somit ergaben sich 24 Fraktionen mit je einem Volumen von ca. 50 ml.

Von allen Fraktionen wurde während des Versuchs das Volumen und das Gewicht gemessen, um die Dichten berechnen zu können. Ebenso wurde von jeder Fraktion eine 10 ml Probe zur Bestimmung der Zusammensetzung genommen. Ermittelt wurde diese mit einem GC mit WLD- und FID- Detektor.

3.4 Versuch azeotrope Rektifikation

Für die azeotrope Rektifikation wurden aus dem Versuch der mehrfachen fraktionierten Rektifikation die Fraktionen verwendet, die nah an der azeotropen Zusammensetzung des Propanol/Wasser Gemisches liegen.

Aus den gemessenen Massenanteilen an Wasser in den Fraktion und der Masse der Fraktionen, wurde über eine Massenbilanz eine Wassermasse von 86,3 g in den Fraktionen berechnet. Für die Trennung des Propanol/Wasser Azeotropes wurde Propylacetat als Schleppmittel verwendet. Propylacetat bildet mit Propanol und Wasser ein ternäres Azeotrop.

Die Massenanteile des ternären Azeotrops, bestehend aus 16,57 % Wasser, 11,17 % Propanol und 72,26 % Propylacetat, wurden mit dem Prozesssimulationsprogramm ASPEN, unter Verwendung von Literaturdaten aus der DECHEMA Data Series, bestimmt. [75]

Mit den Massenanteilen an Wasser $[w_w]$ und Propylacetat $[w_{Propyl.}]$ des ternären Azeotropes, sowie der Masse an Wasser in den Fraktionen $[m_w]$, konnte mit der Dichte von Propylacetat $[\rho_{Propyl.}]$, die benötigte Menge an Schleppmittel berechnet werden (22).

$$V_{Propyl.} = \frac{m_w \cdot w_{Propyl.}}{w_w \cdot \rho_{Propyl.}} \quad (22)$$

Begonnen wurde der Versuch mit einem 1000 ml Zweihalskolben mit den propanolreichen Fraktionen (ca. 337 ml). Anschließend wurden 477 ml an Propylacetat hinzugegeben und der Versuch auf Heizungsstufe 3 begonnen.

Nach 15 Minuten mit unendlichem Rücklaufverhältnis, wurde ein Rücklaufverhältnis von 0,2 am Rücklaufteiler eingestellt. Der Grund für das niedrige Rücklaufverhältnis war eine Phasentrennung im Rücklaufteiler, die sich bei höheren Rücklaufverhältnissen verstärkt ausprägte. Dadurch kam es bevorzugt zu einem Austrag der wässrigen Phase als Destillat. Die organische Phase mit Schlepptomittel floss hingegen in die Kolonne zurück und reicherte sich im Sumpf an.

Die erste Fraktion, die am Kolonnenkopf abgezogen wurde, war das ternäre Azeotrop. Da das Destillat innerhalb der Mischungslücke des Azeotropes lag trennte es sich im Kolben in zwei Phasen. Sobald keine Phasentrennung der Tropfen mehr erkennbar war, erfolgte ein Wechsel der Kolben um die zweite Fraktion aufzufangen. Die zweite Fraktion wurde bis zu einer Kopftemperatur von 93,5 °C abgezogen und sollte das restliche noch vorhandene Wasser beinhalten. Bei dieser Fraktion war eine Phasentrennung nicht mehr erkennbar, da sich die Zusammensetzung der Komponenten außerhalb der Mischungslücke befand.

Im nächsten Schritt wurde die Rektifikation beendet und das Sumpfprodukt in einen 250 ml Dreihalskolben überführt. Die noch vorhandene Mischung, wurde bei einem Rücklaufverhältnis von drei, in drei Fraktionen unterteilt. Um heraus zu finden ob sich Propanol oder das Schlepptomittel im Sumpf anreichert.

Nach dem Versuch erfolgte die Bestimmung des Gewichts und des Volumens der fünf Fraktionen zur Berechnung der Dichte. Anschließend wurde die Zusammensetzung der Fraktionen mit einem GC mit FID- und WLD- Detektor bestimmt.

4 Prozesssimulation mit ASPEN Plus

Für die Modellierung und Simulation des Trennprozesses, der gemischten Alkohole, wurde das Simulationsprogramm ASPEN Plus verwendet. ASPEN Plus ist ein Prozesssimulationsprogramm zur Modellierung, Optimierung und Simulation von chemischen Verfahren und Anlagen.

Da das Rohprodukt der MAS nicht marktfähig ist muss eine Trennung des Gemisches durchgeführt werden. Das Ziel der Simulationen war die Gewinnung von Methanol, Ethanol und Propanol als Hauptprodukte, sowie Benzol, Toluol, Butanol und Pentanol als mögliche Nebenprodukte.

Abbildung 15 zeigt die schematische Darstellung des Trennprozesses mit Methanol, Ethanol und Propanol als Hauptprodukte sowie allen Nebenprodukten.

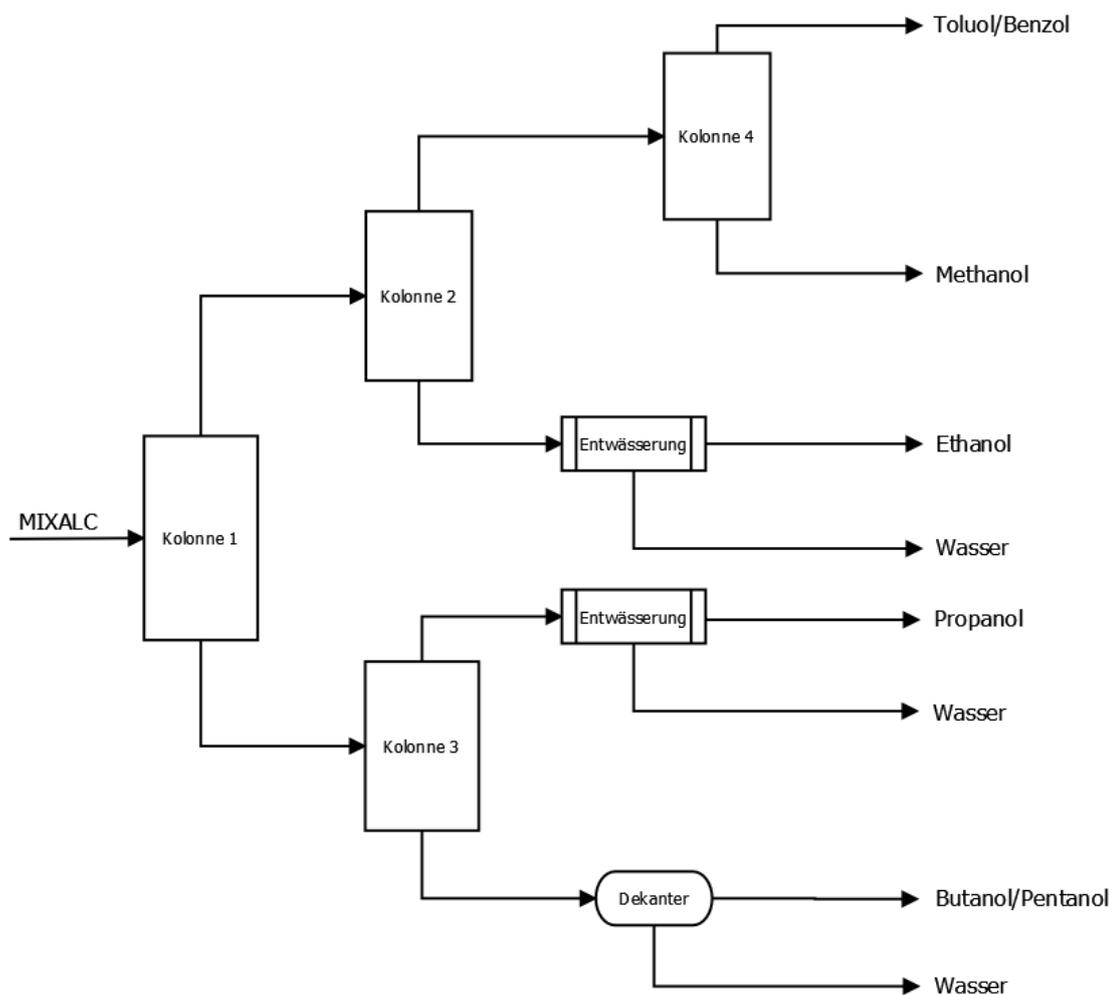


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Trennprozesses

Die Trennung des Propanol/Wasser Azeotropes wurde auf zwei unterschiedliche Weisen simuliert, als azeotrope Rektifikation mit einem Schlepplmittel und als Membran-Rektifikation. Beim Ethanol/Wasser Azeotrop erfolgte die Trennung mit einem Adsorber, der als Splitter simuliert wurde. Nach der Simulation wurden eine Wärmeintegration des Trennprozesses sowie eine Erweiterung des Feed Stroms durch Schwefelverbindungen durchgeführt. Dadurch sollen der minimale Heizbedarf sowie die Verteilung der Schwefelkomponenten im Trennprozess ermittelt werden. Ebenso wurde eine fraktionierte Kondensation des Produktgasstroms des MAS-Reaktors simuliert. Mit dem Ziel, schon vorzeitig eine Komponente abtrennen zu können wodurch sich der Trennaufwand reduzieren könnte.

Für die Simulationen, fiel die Wahl auf das Non-Random-Two-Liquid (NRTL) Modell, als thermodynamisches Modell. Damit die Simulationen das reale Verhalten so gut wie möglich annähern, mussten die Flüssig/Dampf Gleichgewichte, die mit dem NRTL Modell berechnet wurden, mit Literaturdaten aus der DECHEMA Data Series verglichen werden. Dazu wurden Flüssig/Dampf-Gleichgewichte von 29 binären Mischungen mit dem NRTL Modell berechnet und mit der Literatur verglichen. Die Flüssig/Dampf Gleichgewichte sowie die verwendeten Daten aus der Literatur befinden sich im Anhang dieser Arbeit. [75]

4.1 Trennprozess mit azeotroper Rektifikation

Bevor mit der Erstellung eines Fließbildes in ASPEN Plus begonnen werden konnte, musste zu Beginn die Zusammensetzung der gemischten Alkohole im Labor bestimmt werden. Dazu wurde die Zusammensetzung von zwei Proben der gemischten Alkohole mit einem GC mit WLD- und FID- Detektor bestimmt. Der Mittelwert dieser beiden Proben bildete die Feed-Zusammensetzung für die Simulation, siehe Tabelle 8.

Der Feed wurde mit einem Massenstrom von 1 kg/h und einer Temperatur von 20 °C festgelegt.

Tabelle 8: Feed Zusammensetzung für die Simulation

Massenanteil [%]	Feed
Strom	MIXALC
Wasser	35,0
Methanol	15,7
Ethanol	5,3
Propanol	37,0
Benzol	2,6
Toluol	0,4
Pentanol	1,3
Butanol	2,8

Zur Simulation des Trennprozesses wurde das Kolonnenmodell RADFRAC in ASPEN Plus verwendet, mit den Einstellungen einer zweiphasigen flüssigen Phase in der Kolonne (VLL). Das RADFRAC Kolonnenmodell ist das Haupttrennmodell in ASPEN Plus und erlaubt die Verwendung von Sensitivitätsanalysen und Design Spezifikationen. Mit diesen beiden Analysemethoden erfolgte die Berechnung des Rücklaufverhältnisses, der Stufenanzahl und der Feed Stufe der Kolonnen.

Ziel des Trennprozesses war es, die gemischten Alkohole so weit aufzubereiten, das Propanol die Norm ASTM D 3622-11 erfüllt und Ethanol als Treibstoff-Blendkomponente verwendet werden kann. Dazu muss Ethanol die Norm DIN EN 15376 erfüllen. [35], [40]

Ethanol und Propanol lassen sich durch Rektifikation bis zu ihrer azeotropen Zusammensetzung mit Wasser trennen. Deshalb wurde für die Absolutierung von Ethanol in ASPEN Plus eine Druckwechsel-Adsorption vereinfacht als Splitter simuliert. Laut Literatur werden 5 - 20 % des entwässerten Produktstroms zur Regeneration des Adsorbers benötigt. [68] In dieser Simulation wurde angenommen, dass 15 % des Produktstroms für die Regeneration des Adsorbers verwendet werden.

Abbildung 16 zeigt die schematische Darstellung des Trennprozesses mit azeotroper Rektifikation in Kolonne 5.

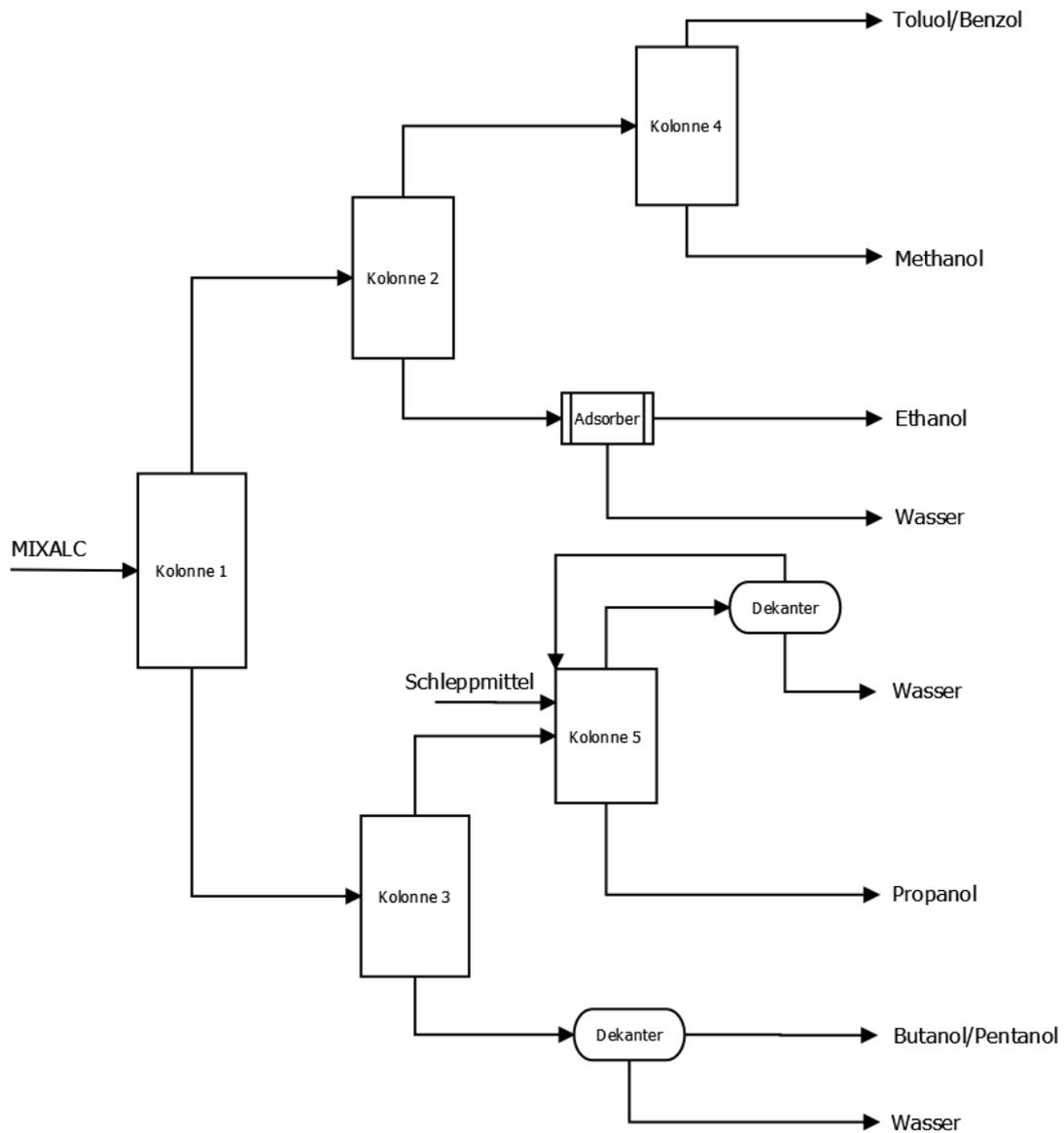


Abbildung 16: Schematische Darstellung des Trennprozesses mit azeotroper Rektifikation

Die Trennung des Propanol/Wasser Azeotrops wurde durch eine azeotrope Rektifikation simuliert. Dies erfolgte durch die Zugabe des Schleppmittels Propylacetat und einem RADFRAC Kolonnen Model mit einem Dekanter als Kolonnenkopf.

Um das im Rohprodukt vorhandene Methanol für ein zukünftiges Methanol Recycling verwenden zu können, musste es von Benzol und Toluol abgetrennt werden. Bei einem Methanol Recycling wird Methanol zurück in den MAS-Reaktor geleitet, wo es mit dem Synthesegas zu höheren Alkoholen reagiert.

4.2 Trennprozess mit Membran-Rektifikation

Die Simulation des Trennprozesses mit Membran-Rektifikation unterscheidet sich vom Trennprozess mit azeotroper Rektifikation nur im Trennverfahren des Propanol/Wasser Azeotropes. Hier wurde anstatt eines Schlepptittels, eine Membran verwendet, die selektiv Wasser dem Produktstrom entzieht, siehe Abbildung 17.

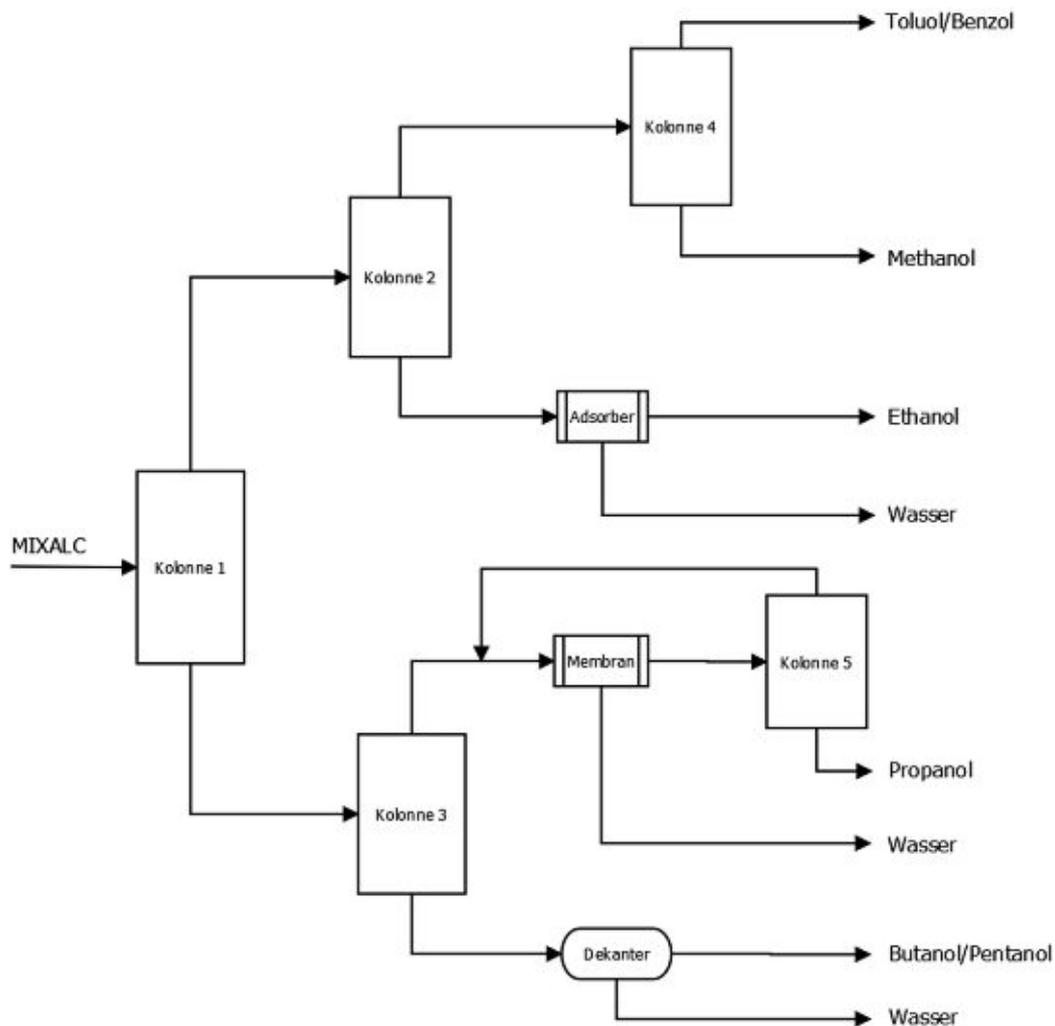


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Trennprozesses mit Membran-Rektifikation

In ASPEN Plus wurde die Membran vereinfacht als Splitter simuliert. Dazu wurde festgelegt, dass 80 % der gesamten Wassermenge, des Propanol/Wasser Azeotropes, über die Membran abgetrennt werden. Das restliche noch verbleibende Wasser wurde in einer nachgeschalteten Kolonne am Kolonnenkopf

als Azeotrop abgezogen und zur Membran rückgeführt. Im Sumpf der Kolonne wurde Propanol mit den Anforderungen der Norm ASTM D 3622-11 gewonnen. Durch die Membran diffundieren auch geringe Mengen des Produktes. Daten dazu wurden aus Abbildung 18 entnommen, mit einem Massenanteil von 0,01 % Ethanol und 0,125 % Propanol im Permeat. Für Methanol wurde zusätzlich ein Massenanteil von 0,01 % im Permeat angenommen. Bei der Membran handelt es sich um eine sechzig schichtige Polyvinylamin/Polyvinylsulfat (PVA/PVS) Membran, aufgetragen auf einer porösen Polyacrylnitril/Polyethyleneterphthalat (PAN/PET) Membran als Trägermaterial. Die Betriebsbedingungen der Membran sind bei einem Feed Druck von 1 atm und 58,5 °C und einem permeatseitigen Druck von 0,2 mbar. [76]

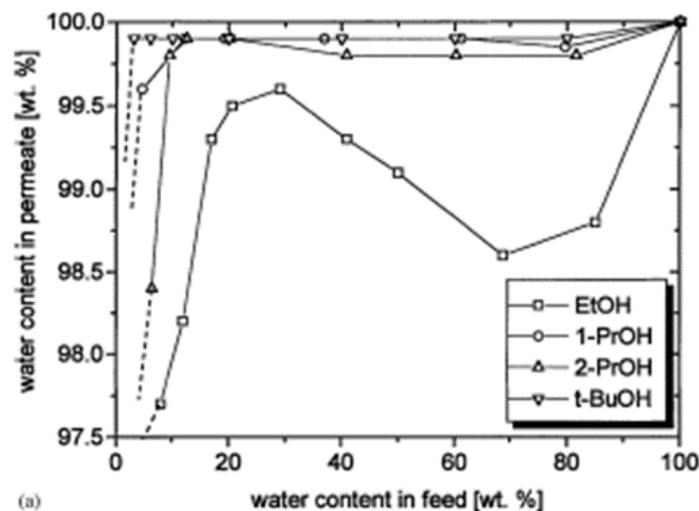


Abbildung 18: Abhängigkeit des Wassergehalts im Permeat vom Wassergehalt im Feed für verschiedene Alkohol/Wasser Mischungen bei Verwendung einer 60 schichtigen PVA/PVS Membran. [76]

Die Massenanteile für die Komponenten Methanol, Ethanol und Propanol im Permeat mussten durch Gleichung 23 umgerechnet werden, damit sie ins Splitter Modell in ASPEN Plus eingesetzt werden konnten.

$$w_{Sp,K} = \frac{\dot{m}_{Feed,W} \cdot w_{Sp,W} \cdot w_{P,K}}{\dot{m}_{Feed,K}} \quad (23)$$

Dabei steht $\dot{m}_{Feed,W}$ [kg/h] für den Massenstrom an Wasser im Feed, $\dot{m}_{Feed,K}$ [kg/h] für den Massenstrom einer Komponente im Feed, $w_{P,K}$ [kg/kg] für den Massenanteil

einer Komponente im Permeat, $w_{Sp,W}$ [kg/kg] für den festgelegten Massenteil an Wasser der über die Membran abgetrennt werden sollte und $w_{Sp,K}$ [kg/kg] für den Massenanteil einer Komponente, die mit dem Wasser über die Membran abgetrennt wird.

In der Literatur beträgt der Druck auf der Permeatseite 0,2 mbar, wodurch das Permeat gasförmig anfällt und kondensiert werden muss, bevor der Druck wieder erhöht werden kann. Bei dieser Simulation war das Ziel die Produktzusammensetzung von Propanol zu erreichen und den minimalen Heizbedarf der Kolonnen heraus zu finden. Deshalb wurde auf der Permeatseite vereinfacht ein Druck von 1 atm festgelegt.

4.3 Wärmeintegration der Kolonnen

Mit dem Programm ASPEN Energy Analyzer wurde eine Pinch-Analyse durchgeführt um den Energieverbrauch des Trennprozesses zu minimieren. Dabei wurde die optimale Verschaltung der Kondensationswärmeströme mit den Heizwärmeströmen gesucht. Ziel war es, den minimalen und maximalen Heizbedarf des Trennprozesses, sowie den benötigten Kühlwasserbedarf und die Anzahl der Wärmetauscher, heraus zu finden.

Für die Pinch-Analyse mussten Werte, wie die Wärmetauscheraustrittstemperatur am Kolonnenkopf und die Wärmetauschereintrittstemperaturen im Sumpf, angenommen werden. Festgelegt wurden diese mit einer Temperaturdifferenz von 1 °C zur jeweiligen Sumpf bzw. Kopf temperatur.

Zusätzlich mussten für jede Kolonne die Massenströme durch den Kondensator (24) und den Reboiler (25) berechnet werden. Dazu war es notwendig das Rücklaufverhältnis [v_{RL}], den Destillatstrom [\dot{m}_{Dest}] und Sumpfstrom [\dot{m}_{Sumpf}] jeder Kolonne zu kennen.

Massenstrom durch Kondensator:

$$\dot{m}_{Kond} = (v_{RL} + 1) \cdot \dot{m}_{Dest} \quad (24)$$

Massenstrom durch Reboiler:

$$\dot{m}_{Reboil} = (v_{RL} + 1) \cdot \dot{m}_{Dest} + \dot{m}_{Sumpf} \quad (25)$$

Damit ein Kondensationswärmestrom zum Heizen eines Heizwärmestroms verwendet werden konnte, musste mindestens eine Temperaturdifferenz von 10 °C zwischen den beiden Wärmeströmen vorhanden sein.

Die Wärmeleistungen, die zum Heizen der Kolonnen notwendig sind und bei der Kondensation des Kopfprodukts anfallen, wurden aus der Simulation des Trennprozesses mit azeotroper Rektifikation und Membran-Rektifikation entnommen.

4.4 Schwefelverteilung im Trennprozess

Für die Simulation der Schwefelverteilung wurde die Feed-Zusammensetzung um die Konzentration der Schwefelverbindungen erweitert, siehe Tabelle 9. Bei den Schwefelverbindungen handelte es sich um Mercaptane, Sulfide und Thiophene, die von einem Projektpartner gemessen wurden.

Tabelle 9: Konzentrationen der Schwefelverbindungen im Feed

Massenanteile (ppm)	Feed
Strom	MIXALC
Methylmercaptan	20,0
Ethylmercaptan	1,0
Propylmercaptan	0,2
n-Butylmercaptan	0,8
Ethylmethylsulfid	2,5
Diethylsulfid	13,5
Dimethylsulfid	1,0
Diethyldisulfid	0,3
2-n-propylthiophen	40,0
Gesamtschwefel	79,3

In der Simulation wurden die Schwefelverbindungen um Methylmercaptan mit einer Konzentration von 20 ppm im Feed erweitert, da es nahe liegt, dass sich bei der MAS auch diese Komponente bildet.

Die Komponente 1-methyl-1-propanethiolthiophen machte bei den gemessenen Daten mit einem Massenanteil von 40 ppm, den größten Anteil der Schwefelverbindungen aus. In der ASPEN Datenbank war diese Komponente nicht vorhanden, weshalb die Schwefelkomponente 2-n-propylthiophen mit ähnlicher Molekülmasse für die Simulation verwendet wurde.

Für die Simulation wurden, alle Kolonnen und Apparaturen für die Trennung des Propanol/Wasser Azeotropes deaktiviert. Hierzu wurde angenommen, dass alle Schwefelverbindungen, die im Kopfprodukt von Kolonne 3 anfallen, auch mit dem entwässerten Produkt ausgetragen werden. Der Grund für die Deaktivierung waren Konvergenzprobleme die durch Rückführungen im Trennprozess auftraten.

4.5 Fraktionierte Kondensation

Für die Simulation einer fraktionierten Kondensation der gemischten Alkohole, mussten die Bedingungen und die Zusammensetzung des Produktgasstroms am MAS-Reaktor Austritt bekannt sein. Die Bedingungen mit 50 bar und 300 °C sowie die in Tabelle 10 abgebildete Zusammensetzung des Produktgasstroms wurden aus der Literatur entnommen. [5]

Tabelle 10: Eingabewerte der fraktionierten Kondensation [5]

	Einheit	MAS-Out
Wasser	kmol/h	0,00024
Methanol	kmol/h	0,00013
Ethanol	kmol/h	2,50E-05
Propanol	kmol/h	0,00021
Benzol	kmol/h	5,00E-06
Toluol	kmol/h	2,00E-06
Butanol	kmol/h	3,00E-06
CO	kmol/h	0,0111
H ₂	kmol/h	0,0243
CO ₂	kmol/h	0,0169
CH ₄	kmol/h	0,0061
C ₂ H ₄	kmol/h	0,0012
C ₂ H ₆	kmol/h	0,0006

Simuliert wurde die Kondensation in ASPEN Plus in drei Stufen. In jeder Stufe wurde der Produktgasstrom in einem Kondensator abgekühlt und in einer nachgeschalteten Drossel auf Umgebungsdruck entspannt. Abbildung 19 zeigt ein schematisches Fließbild der fraktionierten Kondensation in drei Stufen mit anschließender Entspannung über drei Drosseln.

Wie in Tabelle 11 ersichtlich ist würden bei einer Abkühlung unter 0 °C nur mehr geringe Mengen an Produkt kondensieren. Deshalb wurde in der dritten Kondensationsstufe die Endtemperatur mit 0 °C festgelegt.

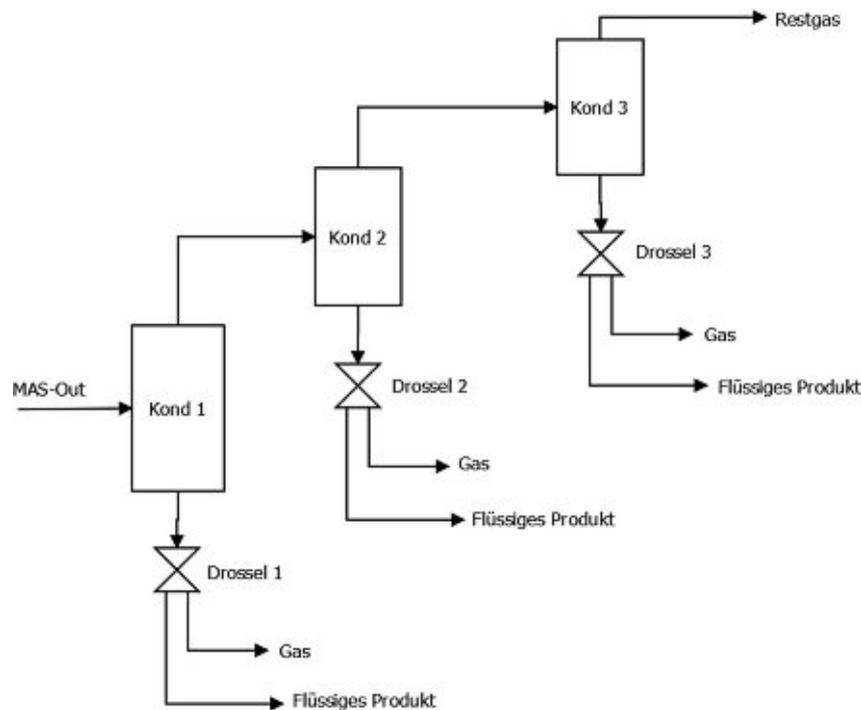


Abbildung 19: Schematisches Fließbild der fraktionierten Kondensation

Tabelle 11: Vergleich der Massenströme der kondensierten Alkohole mit denen im MAS-Reaktor Ausgangsstrom

Komponente	Einheit	Kond 300 - 0°C	MAS-Out
Wasser	g/h	4,289	4,324
Methanol	g/h	4,010	4,165
Ethanol	g/h	1,140	1,152
Propanol	g/h	12,551	12,620
Benzol	g/h	0,356	0,391
Toluol	g/h	0,180	0,184
Pentanol	g/h	0,176	0,176
Butanol	g/h	0,222	0,222

Angeschlossen an die Simulation wurden die Ergebnisse der dreistufigen Kondensation ausgewertet und mit den Ergebnissen einer einstufigen Kondensation von 300 - 0 °C verglichen.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Fraktionierte Rektifikation

Bei der fraktionierten Rektifikation wurden 1318 g der gemischten Alkohole, bei einem Rücklaufverhältnis von drei, in 17 Fraktionen unterteilt. Tabelle 12 zeigt die Masse der Fraktionen sowie die Einteilung dieser nach ihrer Kopftemperatur. Bei der Fraktion V5P16 war nach der Rektifikation eine Phasentrennung erkennbar, weshalb bei der Auswertung die Zusammensetzung beider Phasen bestimmt wurde. Diese sind in den Ergebnissen mit o (obere Phase) und u (untere Phase) gekennzeichnet.

Tabelle 12: Massen der Fraktionen der fraktionierten Rektifikation

Fraktion	Probenmenge [g]	Kopftemperatur [°C]
V5P1	24,0	62-71
V5P2	26,3	70-72
V5P3	30,9	73-74
V5P4	36,5	73-76
V5P5	37,2	76-77
V5P6	63,2	77-78
V5P7	59,0	78-79
V5P8	70,8	80-81
V5P9	151,7	81-82
V5P10	147,3	82,5-84
V5P11	165,1	84-85,5
V5P12	175,8	86-87
V5P13	56,3	87-88
V5P14	28,6	88-89
V5P15	34,9	89-91
V5P16	25,7	92-96
V5P17	158,9	Sumpf
Gesamt	1292,2	

Wird der Rektifikationsverlauf in Abbildung 20 betrachtet, so ist erkennbar, dass nach ca. 50 min die erste Komponente den Kolonnenkopf erreichte. Die 15 min Betrieb bei unendlichem Rücklaufverhältnis sieht man anhand der annähernd konstanten Kopftemperatur bei 61 °C.

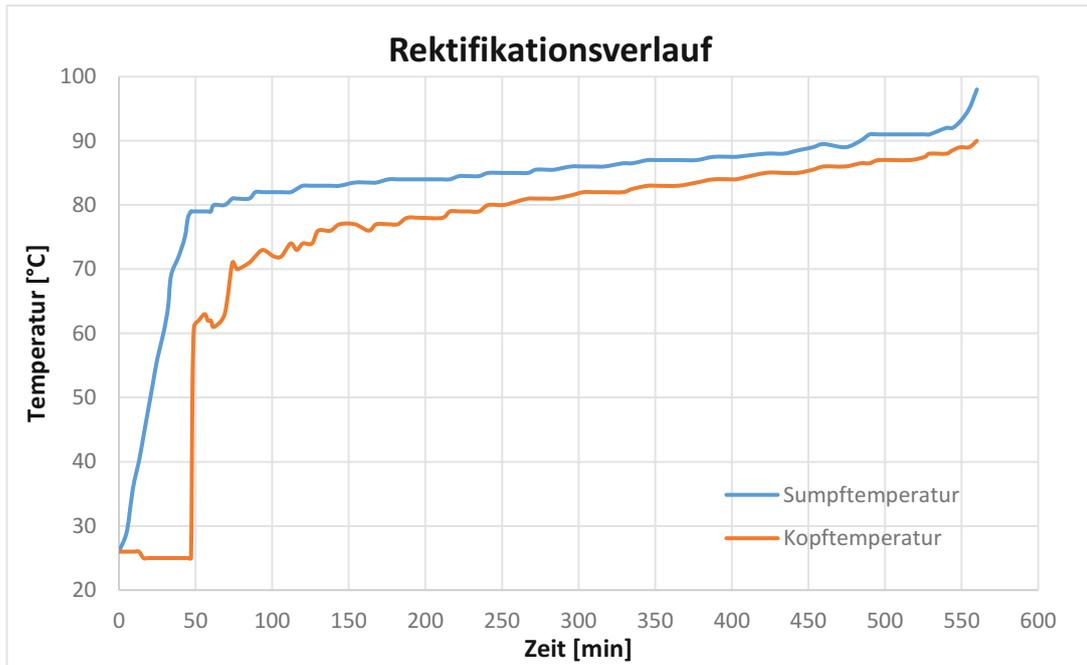


Abbildung 20: Temperaturverläufe der fraktionierten Rektifikation

Ebenfalls erkennt man einen Anstieg der Kopftemperatur von 61 auf 70 °C bei Minute 60 sowie ein leichtes Schwanken dieser bis zu Minute 160. Die Ursache dafür, können der hohe Massenanteil an Benzol und Toluol in den ersten Fraktionen sein, da ab Minute 160 bereits 94 % der eingesetzten Menge an Benzol und 85 % der eingesetzten Menge an Toluol ab destilliert sind. Wie in Abbildung 21 dargestellt befinden sich die größten Massenanteile an Benzol und Toluol in den Fraktionen (V5P1 – V5P5).

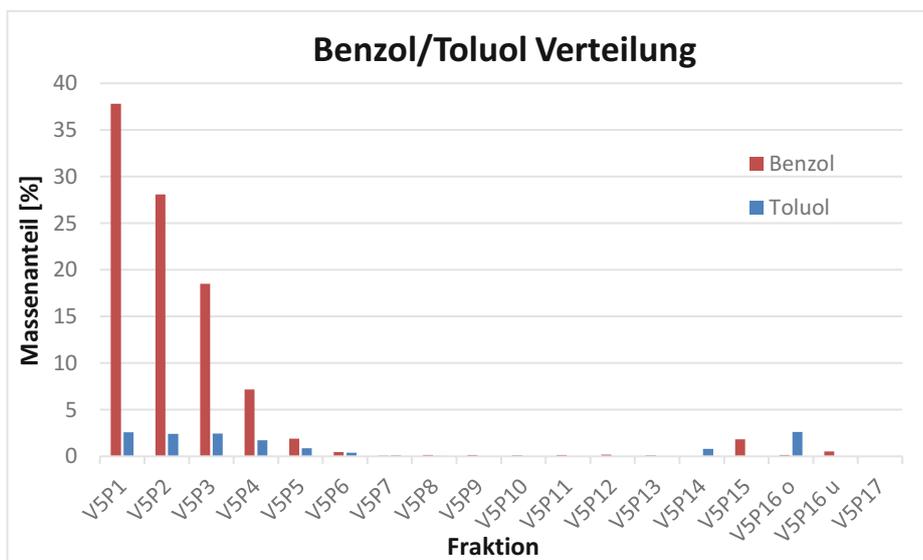


Abbildung 21: Verteilung von Benzol und Toluol nach einer fraktionierten Rektifikation

Wird auf die Massenanteile von Methanol, Ethanol und Propanol in den Fraktionen eingegangen, wie in Abbildung 22 dargestellt, so ist zu erkennen, dass sich Methanol in den Fraktionen V5P4 - V5P6 mit einem Massenanteil von ca. 36 % anreichert. Der größte Massenanteil an Ethanol befindet sich mit ca. 9,5 % in den Fraktionen V5P6 und V5P7 und der von Propanol mit ca. 54 % in Fraktion V5P12. Ebenso stellt man fest, dass ab der Fraktion V5P13 nur mehr ein geringer Massenanteil an Methanol und Ethanol vorhanden ist und auch Propanol, in der Sumpffraktion V5P17, nur mehr in Spuren vorkommt.

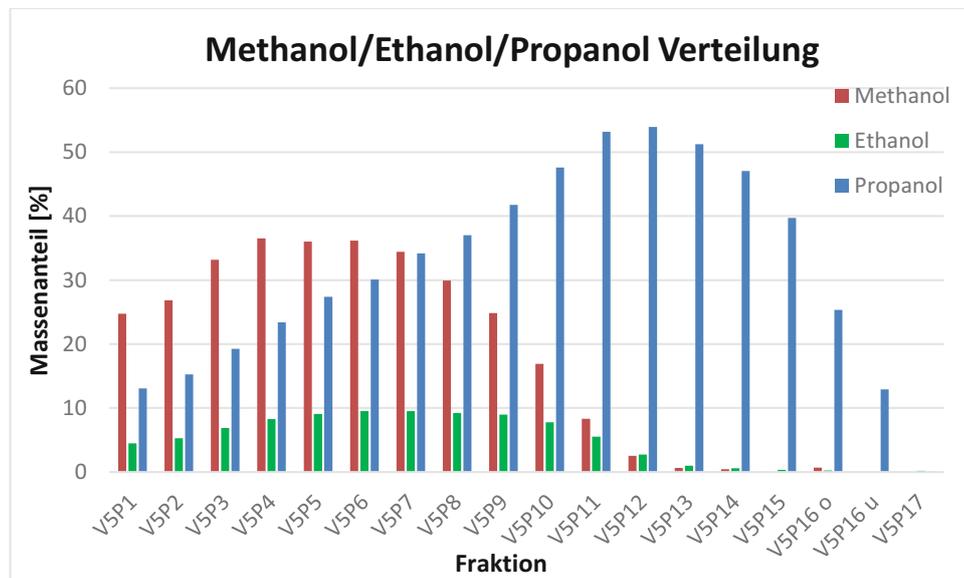


Abbildung 22: Verteilung von Methanol/Ethanol/Propanol nach einer fraktionierten Rektifikation

Betrachtet man die Messergebnisse in Abbildung 23 für die höheren Alkohole wie Butanol und Pentanol, so lässt sich feststellen, dass sich Butanol in den Fraktionen V5P12 - V5P16 anreichert und für die Phasentrennung in der Fraktion V5P16 verantwortlich ist. In der oberen Phase dieser Fraktion befindet sich mit einem Massenanteil von ca. 18 % das meiste Butanol, während in der unteren Phase nur ein geringer Massenanteil an Butanol vorhanden ist.

Die größten Massenanteile an Pentanol befinden sich in den Fraktionen V5P14 - V5P16 mit bis zu 4 % in Fraktion V5P15. Ebenfalls ist erkennbar, dass sich Pentanol in den Fraktionen V5P3 - V5P9 anreichert mit einem maximalen Massenanteil von 2,5 % in Fraktion V5P6.

Bei diesen Messergebnissen kann es sich um eine unbekannte Komponente mit ähnlicher Retentionszeit wie Pentanol handeln. Um sicher zu gehen sollte dies in zukünftigen Versuchen überprüft werden.

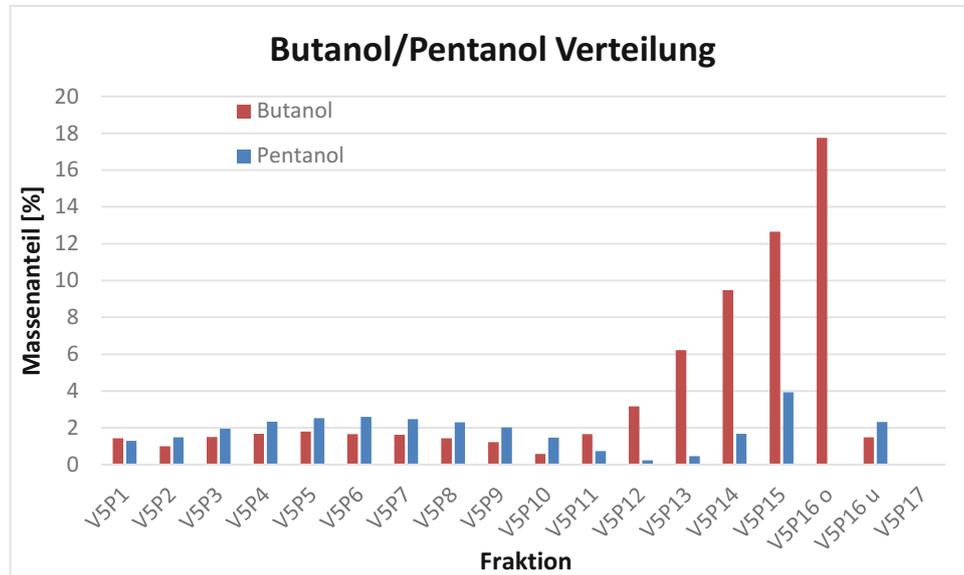


Abbildung 23: Verteilung von Butanol und Pentanol nach einer fraktionierten Rektifikation

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Fraktionen der fraktionierten Rektifikation, wie in Tabelle 12 dargestellt, in drei Gruppen unterteilt werden können. Gruppe 1 (V5P1 - V5P8) beinhaltet Verunreinigungen wie Benzol und Toluol und einen großen Massenanteil an Methanol für ein zukünftiges Methanol Recycling. Die zweite Gruppe (V5P9 - V5P11) ist reich an Propanol und Ethanol als Hauptprodukte und die dritte Gruppe (V5P12 - V5P17) beinhaltet alle höheren Alkohole wie Butanol und Pentanol.

5.2 Mehrfache fraktionierte Rektifikation

Bei der mehrfachen fraktionierten Rektifikation wurden 1318 g der gemischten Alkohole, durch mehrfache Rektifikation bei einem Rücklaufverhältnis von drei, in 24 Fraktionen getrennt.

Wie in Tabelle 13 aufgelistet, haben alle Fraktionen ein Volumen von ca. 50 ml. Ziel der mehrfachen fraktionierten Rektifikation ist es, Fraktionen zu bekommen die Nahe an der azeotropen Zusammensetzung des Propanol/Wasser Gemisches sind.

Tabelle 13: Masse und Volumen der Fraktionen der mehrfachen fraktionierten Rektifikation

Fraktion	Masse [g]	Volumen [ml]
V12P1	36,5	44
V12P2	38,1	47
V12P3	34,6	44
V13P1	41,2	52
V13P2	37,2	46
V13P3	41,2	50
V14P1	39,7	47
V14P2	44,3	52
V14P3	31,1	36
V15P1	55,9	69
V15P2	44,6	54
V15P3	57,8	68
V16P1	49,7	59
V16P2	58,9	69
V16P3	47,9	57
V17P1	44,5	52
V17P2	50,5	59
V17P3	43	50
V18P1	42,7	50
V18P2	41,7	49
V19P1	55	64
V19P2	71,9	78
V11P1	55,2	56
V11P2	56,4	57
Gesamt	1119,6	1309

An den Messergebnissen in Abbildung 24 ist ersichtlich, dass sich Propanol bevorzugt in den mittleren Fraktionen anreichert. In den Fraktionen V14P2, V15P3, V16P2, V16P3, V17P1, V17P2 und V18P1 erreicht Propanol einen Massenanteil von ca. 60 %. Ebenso wird in diesen Fraktionen Wasser mit einem Massenanteil von ca. 30 % gemessen.

Diese Zusammensetzung liegt nahe an der azeotropen Zusammensetzung, mit einem Massenanteil von 69 % Propanol und 31 % Wasser. [75] Weshalb diese Fraktionen für die Trennung des Propanol/Wasser Azeotropes durch azeotrope Rektifikation verwendet wurden.

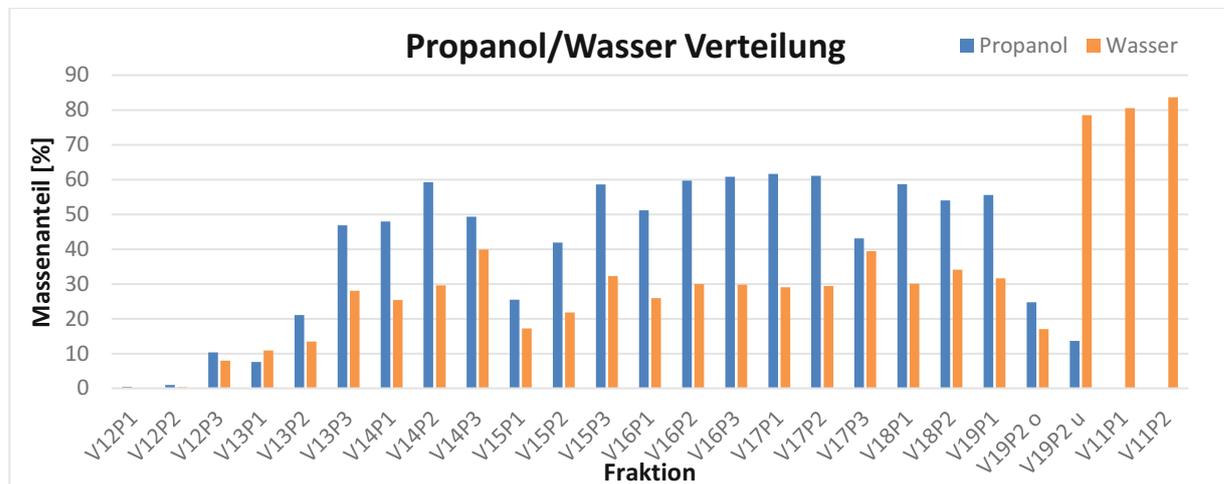


Abbildung 24: Propanol und Wasser Verteilung nach der mehrfachen fraktionierten Rektifikation

5.3 Azeotrope Rektifikation

Die azeotrope Rektifikation wurde mit Fraktionen der mehrfachen fraktionierten Rektifikation durchgeführt. Dabei handelte es sich um die Fraktionen V14P2, V15P3, V16P2, V17P1, V17P2 und V18P1. Diese Fraktionen wurden verwendet, da sie nahe an der azeotropen Zusammensetzung des Propanol/Wasser Gemisches liegen. Die Fraktionen wurden gemischt und als Ausgangsmischung für den Versuch verwendet. Die Zusammensetzung der Mischung ist in Abbildung 25 dargestellt.

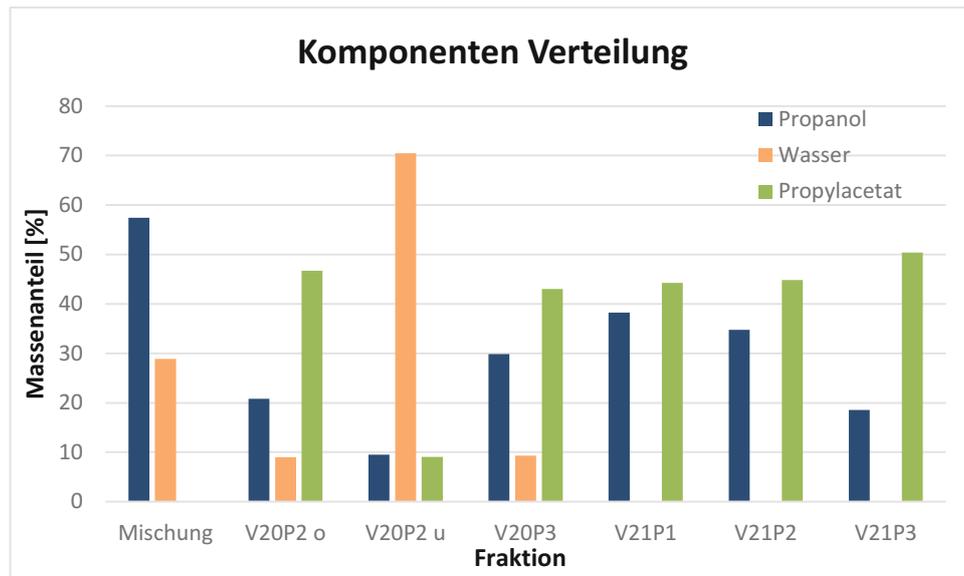


Abbildung 25: Zusammensetzung der Fraktionen nach der azeotropen Rektifikation

Die azeotrope Rektifikation dieser Mischung, mit Propylacetat als Schlepptmittel, führt dazu, dass in der ersten Fraktion V20P2 ein Großteil des Wassers als ternäres Azeotrop von Propanol abgetrennt wird, siehe Abbildung 25. Das ternäre Azeotrop trennt sich, nach der Kondensation, in eine leichte Phase (V20P2 o) und eine schwere Phase (V20P2 u). Die leichte Phase besteht aus Propylacetat und Propanol, während die schwerere Phase hauptsächlich aus Wasser besteht. Durch die azeotrope Rektifikation konnte somit, das gesamte Wasser vom Propanol abgetrennt werden.

An den Ergebnissen ist ebenso eine Anreicherung an Propylacetat bis zur Sumpffraktion V21P3 erkennbar, während der Massenanteil an Propanol in diesen abnimmt. Ausschlaggebend für diese Anreicherung ist, dass die Apparatur mit Rücklaufteiler ungeeignet für eine azeotrope Rektifikation ist. Im Rücklaufteiler kam es zu einer Phasentrennung, wodurch die schwere wässrige Phase in den Kolben geleitet wurde und die leichte Phase, mit Schlepptmittel, zurück in die Kolonne floss

5.4 Simulation Trennprozess azeotrope Rektifikation

Die Simulation des Trennprozesses zielt darauf ab, den Prozess so auszulegen, dass Methanol in den MAS-Reaktor recycelt werden kann und Ethanol und Propanol als Hauptprodukte gewonnen werden können.

Dazu wird der Feed Strom (MIXALC), in der ersten Kolonne, in ein Kopfprodukt (Strom 1) bestehend aus niedersiedenden Alkoholen und Verunreinigungen und ein Sumpfprodukt (Strom 2) bestehend aus höheren Alkoholen und Wasser getrennt, siehe Abbildung 26. Die Stufenanzahl, das Rücklaufverhältnis sowie die Zusammensetzung der Massenströme finden sich in Tabelle 14

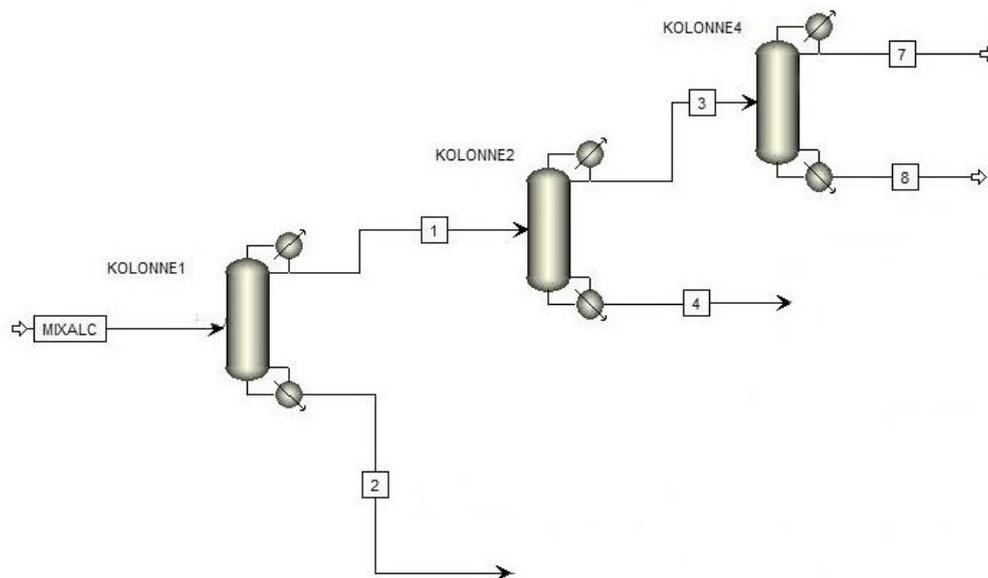


Abbildung 26: Fließbild der Kolonnen 1,2 und 4

In Kolonne 2 erfolgt die Trennung des Kopfprodukts aus Kolonne 1. Als Sumpfprodukt (Strom 4) fällt in dieser Kolonne, Ethanol mit Wasser und geringen Mengen an Methanol, sowie Propanol an. Im Kolonnenkopf von Kolonne 2 (Strom 3) werden ein Großteil des Methanols, sowie die gesamten Verunreinigungen an Benzol und Toluol abgetrennt. In Kolonne 4 erfolgt die Abtrennung der Verunreinigungen an Benzol und Toluol über den Kolonnenkopf, um im Sumpf (Strom 8) Methanol gewinnen zu können. Im Sumpfprodukt befinden

sich neben Methanol noch geringe Mengen an Benzol und Toluol. Da die größten Mengen der Verunreinigungen über den Kolonnenkopf abgetrennt werden, ist ein Methanol Recycling des Sumpfprodukts möglich, ohne, dass sich Benzol und Toluol im Prozess anreichern. Im Kopfprodukt von Kolonne 4 (Strom 7) befinden sich neben Benzol und Toluol, ein großer Massenanteil an Methanol, ca. 46 %. Grund dafür sind die Azeotrope von Methanol mit Benzol und Toluol. Diese können durch Rektifikation nicht weiter aufgetrennt werden, sondern erfordern andere Verfahren wie die azeotrope Rektifikation. In diesem Fall fällt die Mischung als Nebenprodukt an und kann z.B. als Zusatzbrennstoff in der Verbrennungswirbelschicht verwendet werden.

Tabelle 14: Ergebnisse der Kolonnen 1,2 und 4

Massenanteil [%]	Kolonne 1		Kolonne 2		Kolonne 4	
Strom	1	2	3	4	7	8
Wasser	2,29	46,09	0,00	8,60	0,00	0,00
Methanol	61,50	0,01	83,54	0,87	45,86	98,45
Ethanol	24,05	0,07	0,41	89,05	0,00	0,58
Propanol	0,40	48,51	0,00	1,48	0,00	0,00
Benzol	10,31	0,00	14,06	0,00	49,62	0,00
Toluol	1,45	0,00	1,98	0,00	4,52	0,97
Pentanol	0,00	1,66	0,00	0,00	0,00	0,00
Butanol	0,00	3,66	0,00	0,00	0,00	0,00
Trennstufen [-]	85	85	40	40	35	35
Rücklaufverhältnis [-]	4	4	3	3	4	4
Massenstrom [kg/h]	0,255	0,760	0,187	0,068	0,053	0,134
Temperatur [°C]	64,5	88,1	61,4	78,2	58,5	64,5

Um das Ethanol aus dem Sumpfprodukt von Kolonne 2 (Strom 4) als Treibstoff Blendkomponente verwenden zu können muss es in einem Adsorber entwässert werden. Der in Abbildung 27 dargestellte Adsorber stellt eine Druckwechsel-Adsorption dar und wurde vereinfacht als Splitter simuliert. Für die Regeneration des Adsorbers werden 15 % des Produktstromes verwendet, weshalb Strom 9 mit einem Massenanteil von ca. 60 % reich an Ethanol ist. Dieser Massenstrom wird zurück in Kolonne 1 geleitet, in der das Wasser von Ethanol bis zur azeotropen Zusammensetzung abgetrennt wird. Das Hauptprodukt (Strom 10) nach dem Adsorbers ist Ethanol mit den Anforderungen der Norm DIN EN 15376, siehe Tabelle 15.

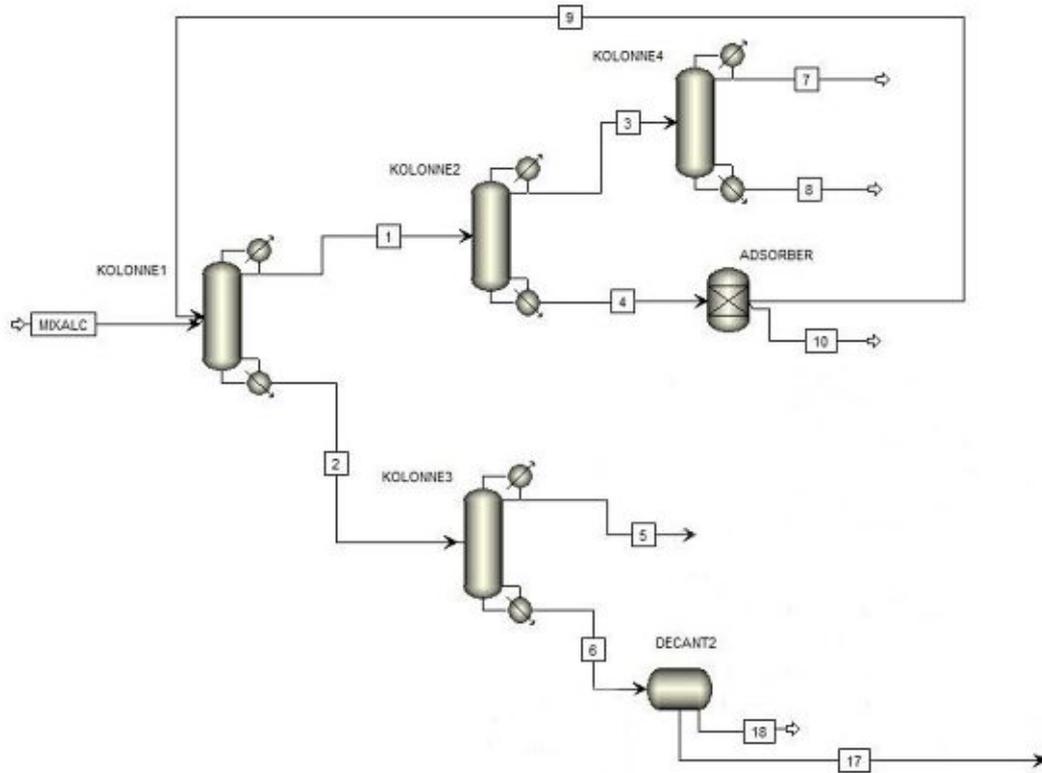


Abbildung 27: Fließbild der Kolonnen 1-4 mit Adsorber und Dekanter 2

Aus dem Sumpfprodukt von Kolonne 1 (Strom 2) wird in Kolonne 3 ein Propanol/Wasser Azeotrop über den Kolonnenkopf (Strom 5) abgetrennt. Neben Propanol und Wasser als Hauptkomponenten, befinden sich geringe Mengen an Ethanol und Butanol in diesem Strom, siehe Tabelle 15.

Im wässrigen Sumpfprodukt von Kolonne 3 (Strom 6) kommt es durch Butanol und Pentanol zu einer Phasentrennung. Die beiden Phasen werden in Dekanter 2 getrennt.

Tabelle 15: Ergebnisse von Kolonnen 3, Adsorber und Dekanter 2

Massenanteil [%]	Kolonne 3		Adsorber (Splitter)		Dekanter 2	
	Strom 5	Strom 6	Strom 10	Strom 9	Strom 17	Strom 18
Wasser	30,77	81,38	0,17	38,20	94,00	15,57
Methanol	0,01	0,00	0,95	0,59	0,00	0,00
Ethanol	0,11	0,00	97,27	60,21	0,00	0,00
Propanol	69,06	1,17	1,62	1,00	0,73	3,47
Pentanol	0,00	5,48	0,00	0,00	0,88	29,47
Butanol	0,05	11,97	0,00	0,00	4,39	51,49
Trennstufen [-]	35	35				
Rücklaufverhältnis [-]	3	3				
Massenstrom [kg/h]	0,530	0,230	0,053	0,0151	0,193	0,037
Temperatur [°C]	87,7	90,8	78,2	78,2	90,8	90,8

In der leichten organischen Phase (Strom 18) befindet sich ein hoher Massenanteil an Butanol und Pentanol, während die schwere Phase (Strom 17) hauptsächlich aus Wasser besteht. Die leichte organische Phase fällt als Nebenprodukt an und kann, durch Rektifikation, weiter aufgetrennt werden, um Butanol und Pentanol gewinnen zu können.

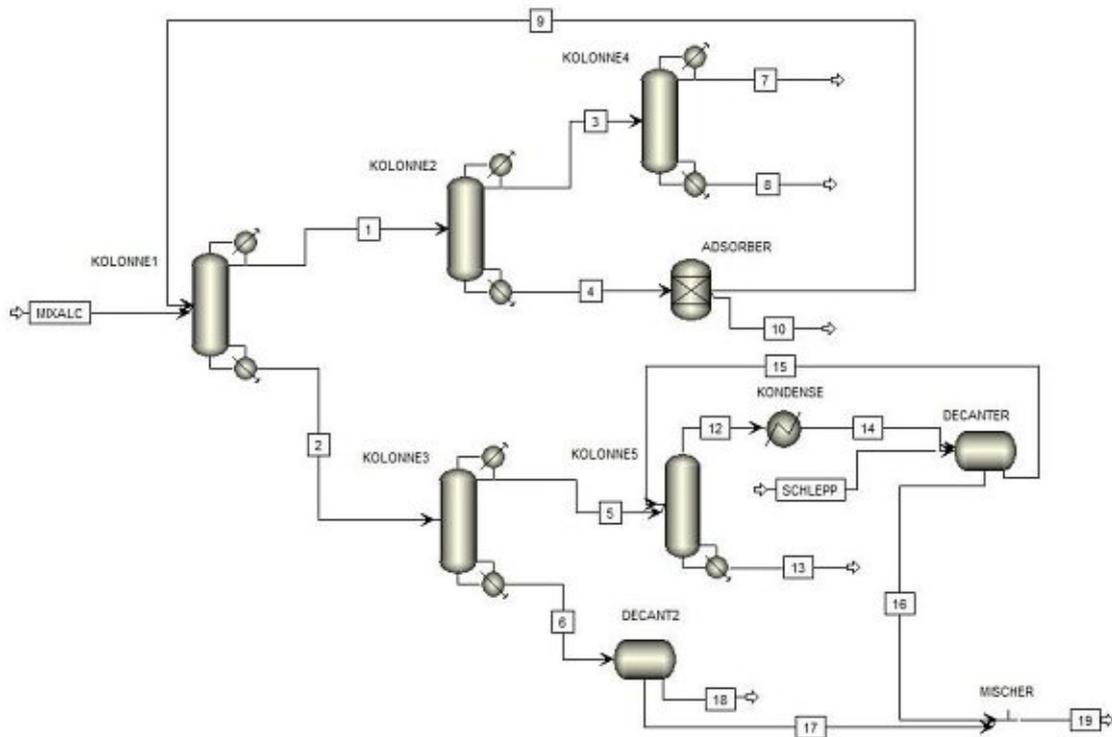


Abbildung 28: Fließbild des Trennprozesses mit azeotroper Rektifikation

Zur Trennung des Propanol/Wasser Azeotropes (Strom 5) wird das Gemisch in Kolonne 5 geleitet, siehe Abbildung 28. In dieser wird als Schlepplmittel (SCHLEPP) Propylacetat hinzu gegeben, um über den Kolonnenkopf (Strom 12) ein ternäres Azeotrop aus Wasser, Propanol und Propylacetat abziehen zu können, siehe Tabelle 16.

Das ternäre Azeotrop wird anschließend in einem Wärmetauscher (KONDENSE) vollständig kondensiert und in einen Dekanter geleitet. Im Dekanter trennt sich das Gemisch, in eine organische Phase (Strom 15) aus Propylacetat und Propanol und eine wässrige Phase (Strom 16) aus Wasser und geringen Mengen an Propanol sowie Propylacetat. Die organische Phase wird zurück in Kolonne 5 geleitet, wo sie auf der ersten Trennstufe zugeführt wird. Die wässrige Phase wird nicht weiter

aufgetrennt, sondern in einem Mischer mit Strom 17 vermischt. Das dabei entstehende wässrige Nebenprodukt (Strom 19) kann z.B. als Vergasungsmedium in der Vergasungswirbelschicht verwendet werden.

Als Sumpfprodukt (Strom 13) wird in Kolonne 5, Propanol mit der in der Norm festgelegten Reinheit gewonnen. Als Verunreinigungen enthält das Produkt noch geringe Mengen an Wasser und Butanol, siehe Tabelle 16.

Tabelle 16: Ergebnisse Kolonne 5, Dekanter und Mischer

Massenanteil [%]	Kolonne 5		Dekanter		Schleppmittel	Mischer
	12	13	15	16		
Strom					SCHLEPP	19
Wasser	16,63	0,14	5,52	93,33	0,00	93,68
Methanol	0,03	0,00	0,03	0,04	0,00	0,02
Ethanol	0,26	0,00	0,25	0,32	0,00	0,15
Propanol	12,20	99,79	13,27	4,54	0,00	2,54
Pentanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,46
Butanol	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	2,31
Propylacetat	70,88	0,00	80,93	1,76	100,00	0,83
Trennstufen [-]	30	30				
Rücklaufverhältnis [-]	0	0				
Massenstrom [kg/h]	1,569	0,357	1,396	0,176	0,003	0,367
Temperatur [°C]	82,3	97,0	81,3	81,3	20,0	86,4

Da über die wässrige Phase des Dekanters geringe Mengen an Propylacetat verloren gehen, muss Kolonne 5 ein Massenstrom von 3 g/h an Schleppmittel hinzugefügt werden, um kontinuierlichen Betrieb gewährleisten zu können.

5.4.1 Wärmeintegration des azeotropen Trennprozesses

Die Wärmeintegration wurde durchgeführt um den minimalen und maximalen Heizbedarf des Trennprozesses heraus zu finden, wenn alle Kolonnen bei einem Druck von 1 atm betrieben werden.

Für die Berechnung des Heizbedarfs mussten, wie in Tabelle 17 dargestellt, die Eingangs- und Ausgangstemperaturen, die Enthalpie und die Massenströme der Kondensations (Kond.)- bzw. Heizströme (Reboil), in den ASPEN Energy Analyzer, eingegeben werden.

Tabelle 17: Eingabewerte für die Wärmeintegration des Trennprozesses mit azeotroper Rektifikation

	Kolonne 1		Kolonne 2		Kolonne 3		Kolonne 4		Kolonne 5	
Wärme-/Kühlstrom	Kond.	Reboil								
Eingangstemperatur [°C]	64,5	87,1	61,4	77,2	87,7	89,8	58,5	63,5	82,3	96
Ausgangstemperatur [°C]	63,5	88,1	60,4	78,2	86,7	90,8	57,5	64,5	81,3	97
Enthalpie [kJ/h]	1272	1522	741,3	744	2486	2485	196,2	195,9	1953	1948
Massenfluss [kg/h]	1,275	2,035	0,748	0,816	2,12	2,35	0,265	0,399	1,569	1,926

Anhand der Berechnungen mit dem ASPEN Energy Analyzer ergibt sich als Ergebnis, dass der minimale Wärmebedarf um ca. 8 % niedriger ist als der maximale Wärmebedarf, siehe Tabelle 18. Dadurch reduziert sich der benötigte Dampf- bzw. Kühlwasserstrom für den Trennprozess. Außerdem wird für die Verschaltung der Wärmeströme ein Wärmetauscher mehr benötigt als beim maximalen Wärmebedarf.

In beiden Fällen kann der Trennprozess durch die bei der MAS freiwerdende Wärmeleistung geheizt werden. Diese beträgt für 1 kg gemischte Alkohole 1,93 kW. [13]

Will man den Wärmebedarf des Trennprozesses weiter reduzieren, muss der Druck in den Kolonnen erhöht werden. Dadurch steigt die Temperatur in den Kolonnen und es lassen sich mehr Wärmeströme miteinander verschalten.

Tabelle 18: Ergebnisse der Wärmeintegration des Trennprozesses mit azeotroper Rektifikation

	Maximal	Minimal
Wärmebedarf [kW/kg]	1,917	1,769
Kühlbedarf [kW/kg]	1,846	1,701
Anzahl Wärmetauscher [-]	10	11
Heizdampftherperatur [°C]	125	125
Kühlwassertemperatur [°C]	20	20
Dampfstrom [kg/h]	3,14	2,9
Kühlwasserstrom [kg/h]	317,9	292,7

5.5 Simulation Trennprozess Membran-Rektifikation

Wie im Fließbild von Abbildung 29 sichtbar ist, unterscheidet sich der Trennprozess mit Membran-Rektifikation, nur in der Art der Trennung des Propanol/Wasser Azeotropes, vom Trennprozess mit azeotroper Rektifikation. Dabei wurde die Trennung des Azeotropes mit einem Splitter simuliert, welcher eine PVA/PVS Membran darstellen soll.

Da die Ergebnisse von Kolonne 1 - 4 ident zu denen der azeotropen Rektifikation sind, wird auf diese nicht weiter eingegangen, sondern nur auf die Ergebnisse von Kolonne 5, der Membran und des Mischers.

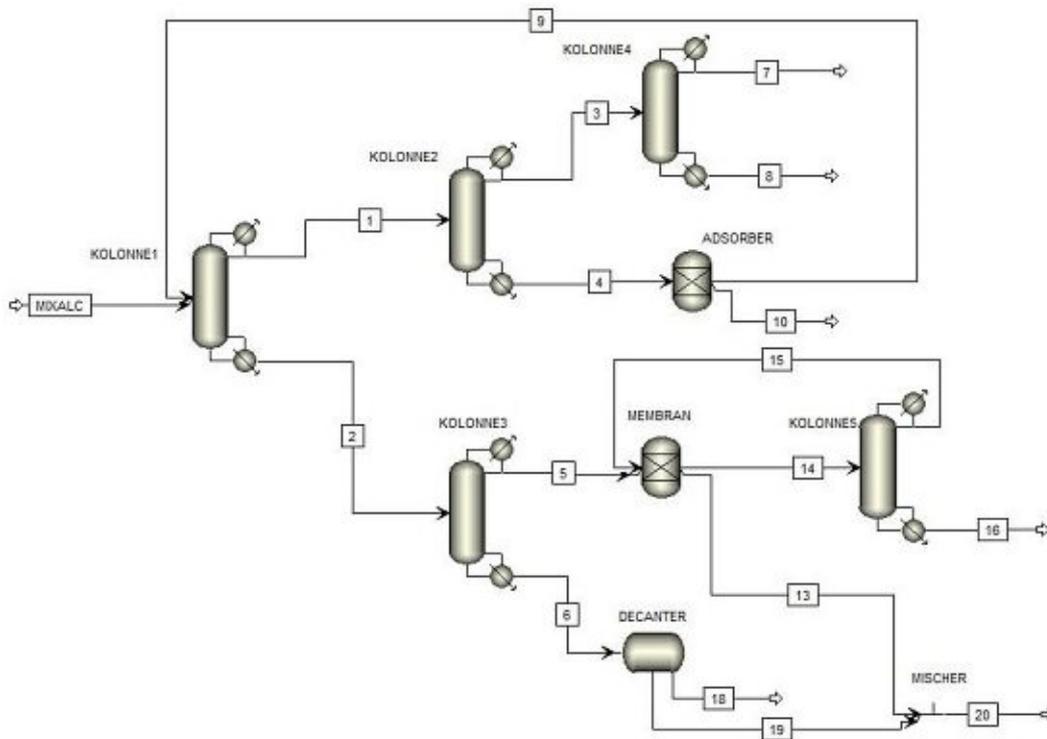


Abbildung 29: Fließbild des Trennprozesses mit Membran-Rektifikation

An den Ergebnissen in Tabelle 19 ist zu erkennen, dass in der Membran das Azeotrope Propanol/Wasser Kopfprodukt von Kolonne 3 (Strom 5) und Kolonne 5 (Strom 15) auf einen Massenanteil von ca. 92 % Propanol im Retentat (Strom 14) konzentriert wird.

Im Permeat (Strom 13) der Membran befinden sich hauptsächlich Wasser und eine geringe Menge an Propanol. Dieser Strom wird mit der wässrigen schweren Phase des Dekanterns (Strom 19) in einem Mischer vermischt und bildet den wasserreichen Strom 20. Dieser kann z.B. als Vergasungsmedium in der Vergasungswirbelschicht verwendet werden. Der konzentrierte Retentatstrom, der die Membran verlässt, wird in Kolonne 5 geleitet. In dieser wird das restliche noch vorhandene Wasser als Azeotrop mit Propanol abgetrennt und in die Membran rückgeführt. Dabei reichern sich Methanol und Ethanol im Kopfprodukt von Kolonne 5 (Strom 15) an, was nicht zu vernachlässigen ist. Als Sumpfprodukt wird in Kolonne 5 (Strom 16) das entwässerte Propanol mit einem Massenanteil von 99,7 % gewonnen. Als Verunreinigungen sind noch geringe Mengen an Wasser, Ethanol und Butanol im Produkt enthalten.

Tabelle 19: Ergebnisse Membran, Kolonne 5 und Mischer

Massenanteil [%]	Kolonne 3	Kolonne 5		Membran		Mischer
Strom	5	15	16	13	14	20
Wasser	30,77	18,17	0,13	99,85	6,91	96,71
Methanol	0,01	0,33	0,00	0,01	0,12	0,01
Ethanol	0,11	1,57	0,08	0,01	0,64	0,00
Propanol	69,06	79,93	99,71	0,13	92,28	0,42
Pentanol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,48
Butanol	0,05	0,01	0,07	0,00	0,05	2,39
Trennstufen [-]	35	30	30			
Rücklaufverhältnis [-]	3	0,48	0,48			
Massenstrom [kg/h]	0,53	0,221	0,367	0,163	0,588	0,356
Temperatur [°C]	87,7	87,7	97	87,7	87,7	89,4

Um die beiden Verfahren, für die Trennung des Propanol/Wasser Azeotropes, vergleichen zu können, wird auf die Vor- und Nachteile des Membran-Trennprozesses gegenüber des Trennprozesses mit azeotroper Rektifikation eingegangen:

Vorteile:

- Kein Schleppmittel nötig
- Weniger Produktverlust über das Permeat als über die wässrige Phase des Dekanterns bei der azeotropen Rektifikation
- Geringerer Heizbedarf und kleinere Bauweise von Kolonne 5

Nachteile:

- Höherer Bedarf an elektrischer Leistung durch Unterdruck auf der Permeatseite (0,2 mbar)
- Anreicherung von Methanol und Ethanol in der Rückführung des Destillats von Kolonne 5
- Kosten und Verfügbarkeit der Membran

5.5.1 Wärmeintegration des Membran-Trennprozesses

Die Wärmeintegration, des Membran-Trennprozesses, wurde durchgeführt um den minimalen und maximalen Wärmebedarf, des Trennprozesses, heraus zu finden, wenn alle Kolonnen bei einem Druck von 1 atm betrieben werden.

Damit mit dem Programm ASPEN Energy Analyzer der Wärmebedarf berechnet werden konnte, mussten die in Tabelle 20 aufgelisteten Werte in das Programm eingegeben werden. Diese wurden zuvor berechnet oder aus der Simulation mit ASPEN Plus entnommen.

Tabelle 20: Eingabewerte für die Wärmeintegration des Membran-Trennprozesses

Wärme-/Kühlstrom	Kolonne 1		Kolonne 2		Kolonne 3		Kolonne 4		Kolonne 5	
	Kond.	Reboil								
Eingangstemperatur [°C]	64,5	87,1	61,3	77,3	87,7	89,8	58,5	63,5	87,8	96
Ausgangstemperatur [°C]	63,5	88,1	60,3	78,3	86,7	90,8	57,5	64,5	86,8	97
Enthalpie [kJ/h]	1272	1522	741,6	744,4	2486	2486	196,2	195,9	318,4	327
Massenfluss [kg/h]	1,275	2,035	0,748	0,816	2,120	2,350	0,265	0,399	0,326	0,546

Die Berechnungen mit dem ASPEN Energy Analyzer lieferten als Ergebnis, dass der minimale Wärmebedarf um ca. 9 % geringer ist als der Maximale, siehe Tabelle 21. Folglich reduziert sich der benötigte Dampf- bzw. Kühlwasserstrom, der zum Heizen bzw. Kühlen der Kolonnen notwendig ist. Was bei den Ergebnissen heraus sticht ist die große Anzahl an Wärmetauschern die, für die Verschaltung des Trennprozesses, benötigt wird, um den minimalen Wärmebedarf zu erreichen. Im Vergleich zum maximalen Wärmebedarf werden beim Minimalen um sieben Wärmetauscher mehr benötigt.

Sowohl der maximale als auch der minimale Wärmebedarf des Trennprozesses liegen unter der freiwerdenden Wärmeleistung der MAS. Weshalb die freiwerdende

Wärmeleistung zum Heizen des Trennprozesses verwendet werden kann. Diese beträgt 1,93 kW/kg gemischte Alkohole. [13]

Will man den Wärmebedarf des Trennprozesses weiter reduzieren, muss der Druck in den Kolonnen erhöht werden. Dadurch steigen die Temperaturen in den Kolonnen und die Wärmeströme lassen sich miteinander verschalten.

Tabelle 21: Ergebnisse der Wärmeintegration des Membran-Trennprozesses

	Maximal	Minimal
Wärmebedarf [kW/kg]	1,467	1,337
Kühlbedarf [kW/kg]	1,395	1,265
Anzahl Wärmetauscher [-]	10	17
Heizdampf Temperatur [°C]	125	125
Kühlwassertemperatur [°C]	20	20
Dampfstrom [kg/h]	2,404	2,191
Kühlwasserstrom [kg/h]	239,9	217,7

5.6 Simulation Schwefelverteilung im Trennprozess

Für die Simulation der Schwefelverteilung im Trennprozess wurde die Feed-Zusammensetzung, um die Konzentration der Schwefelverbindungen, erweitert. Um heraus zu finden in welchen Produktströmen von Abbildung 30 sich die Schwefelverbindungen anreichern.

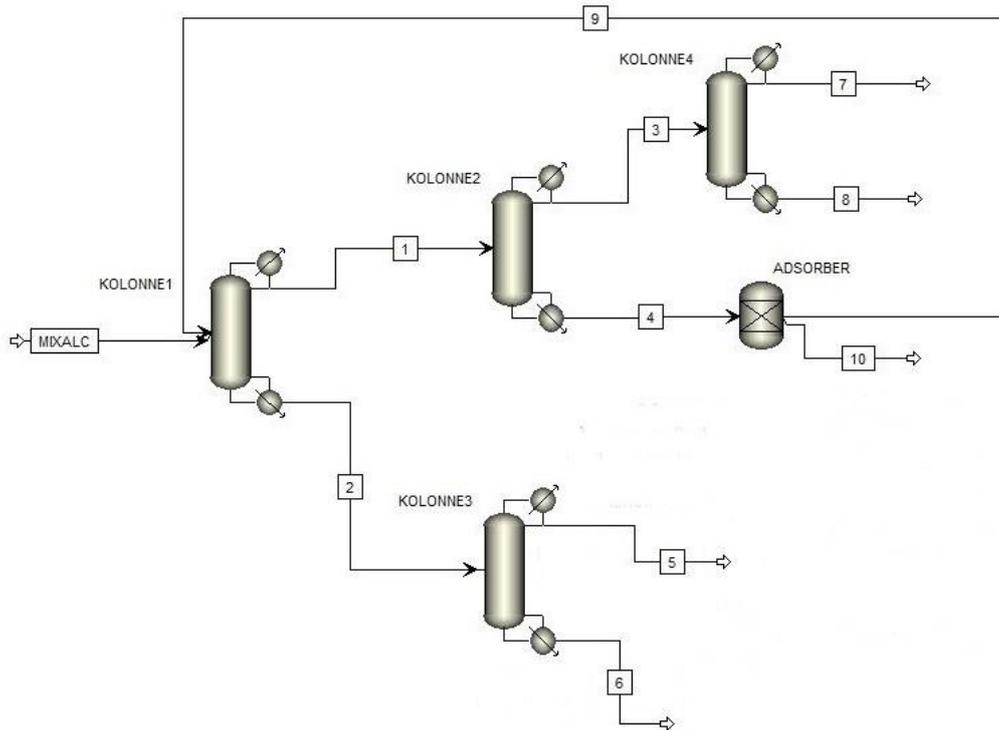


Abbildung 30: Fließbild des Trennprozesses für die Ermittlung der Schwefelverteilung

Die Simulation lieferte als Ergebnis, dass sich im Kopfprodukt von Kolonne 4 die Schwefelverbindungen, Methylmercaptan, Ethylmercaptan und Dimethylsulfid mit einem Massenanteil von ca. 415 ppm anreichern, siehe Tabelle 22.

Ein weiterer großer Massenanteil der Schwefelverbindungen ist im Sumpfprodukt von Kolonne 3 mit ca. 249 ppm zu finden. Vor allem 2-n-propylthiophen, Diethyldisulfid, Diethylsulfid und n-Butylmercaptan reichern sich im Sumpfprodukt von Kolonne 3 an.

Tabelle 22: Konzentration der Schwefelverbindungen in den Produktströmen

Massenanteil [ppm]	Kolonne 3		Kolonne 4		Adsorber	Feed
Strom	5	6	7	8	10	MIXALC
Methylmercaptan	0,00	0,00	377,37	0,00	0,00	20,0
Ethylmercaptan	0,00	0,00	18,87	0,00	0,00	1,0
Propylmercaptan	0,10	0,50	0,01	0,12	0,34	0,2
n-Butylmercaptan	0,00	3,56	0,00	0,00	0,00	0,8
Ethylmethylsulfid	1,45	5,47	0,18	2,27	3,68	2,5
Diethylsulfid	0,00	60,00	0,00	0,00	0,01	13,5
Dimethylsulfid	0,00	0,00	18,87	0,00	0,00	1,0
Diethyldisulfid	0,00	1,33	0,00	0,00	0,00	0,3
2-n-propylthiophen	0,00	177,79	0,00	0,00	0,00	40,0
Gesamtschwefel	1,56	248,64	415,30	2,39	4,03	79,3

Der Gesamtschwefelgehalt im Ethanol nach dem Adsorber (Strom 10) beträgt 4 ppm und liegt unter dem maximalen Grenzwert der Norm mit 10 ppm. Verursacht wird der Schwefelgehalt im Ethanol durch Ethylmethylsulfid und Propylmercaptan. Im Propanol/Wasser Azeotrop, das als Kopfprodukt von Kolonne 3 (Strom 5) anfällt, beträgt der Massenanteil an Schwefelverbindungen 1,6 ppm. Verantwortlich dafür ist hauptsächlich Ethylmethylsulfid.

Ebenfalls ist an den Ergebnissen zu erkennen, dass im Sumpfprodukt (Strom 8) von Kolonne 4 der Schwefelgehalt deutlich niedriger ist, als im Kopfprodukt (Strom 7). Dadurch wird bei einem Methanol Recycling nur ein geringer Massenanteil der gesamten Schwefelverbindungen in den MAS-Reaktor rückgeführt.

In Abbildung 31 wird der Schwefelgehalt im Feed verglichen mit den Schwefelgehalten in den Produktströmen. Hier zeigt sich nochmals, dass sich die Schwefelverbindungen im Kopfprodukt von Kolonne 4 und im Sumpfprodukt von Kolonne 3 anreichern.

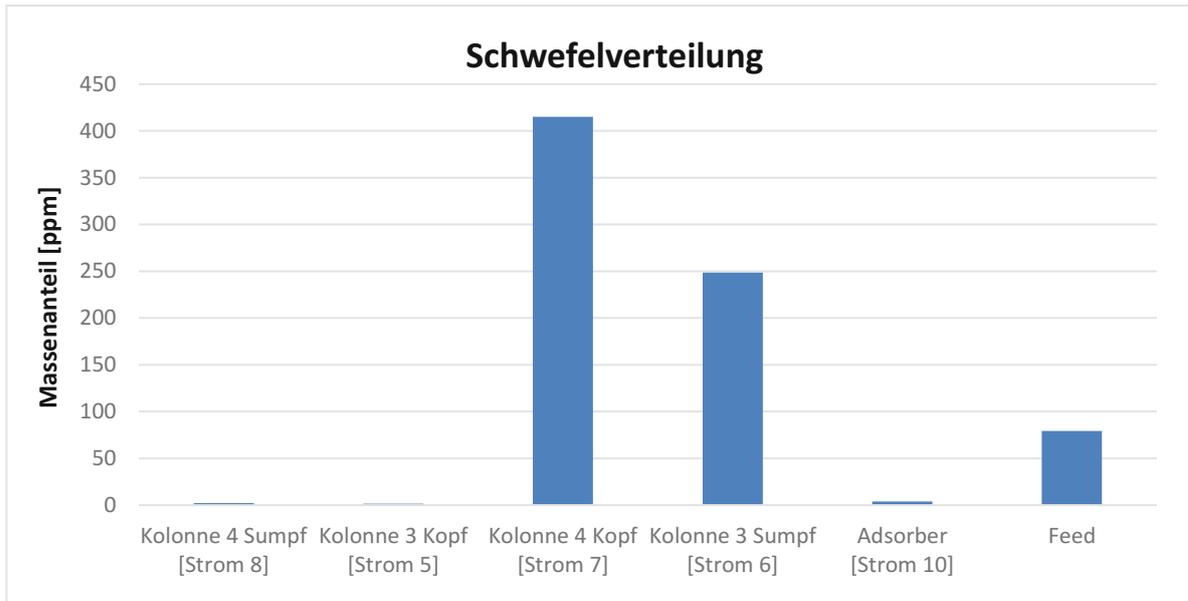


Abbildung 31: Schwefelverteilung in den Produktströmen

5.7 Simulation einer fraktionierten Kondensation

Die fraktionierte Kondensation wurde simuliert, um zu erfahren, ob es möglich ist eine Komponente schon vorzeitig aus dem Produktgasstrom des MAS-Reaktors, abzutrennen.

Durch die Verwendung einer Sensitivitätsanalyse in ASPEN Plus stellte man fest, dass die ersten Produkte bei einer Temperatur von ca. 70 °C kondensieren. Anhand diesem Ergebnis erfolgte wie in Abbildung 32 dargestellt eine Einteilung in drei Kondensationsstufen. In der ersten Kondensationsstufe (KOND1) wurde der Produktgasstrom von 300 °C auf 50 °C abgekühlt, während in der zweiten Stufe (KOND2) eine Kühlung von 50 °C auf 25 °C erfolgte. In der dritten Stufe (KOND3) wurde schließlich von 25 °C auf die festgelegte Endtemperatur von 0 °C abgekühlt.

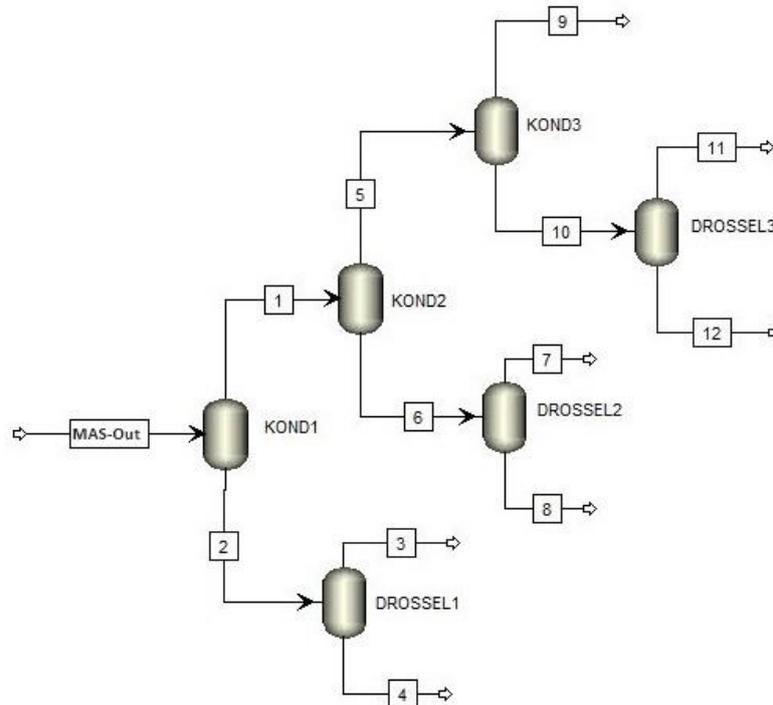


Abbildung 32: Fließbild der dreistufigen Kondensation

Werden die Ergebnisse in Abbildung 33 betrachtet, lässt sich feststellen, dass nur das Produkt der dritten Kondensationsstufe eine ausschlaggebende Änderung der Zusammensetzung aufweist. In dieser ist, im Vergleich zu einer einstufigen Kondensation, eine Anreicherung an Methanol, Benzol und Toluol sichtbar

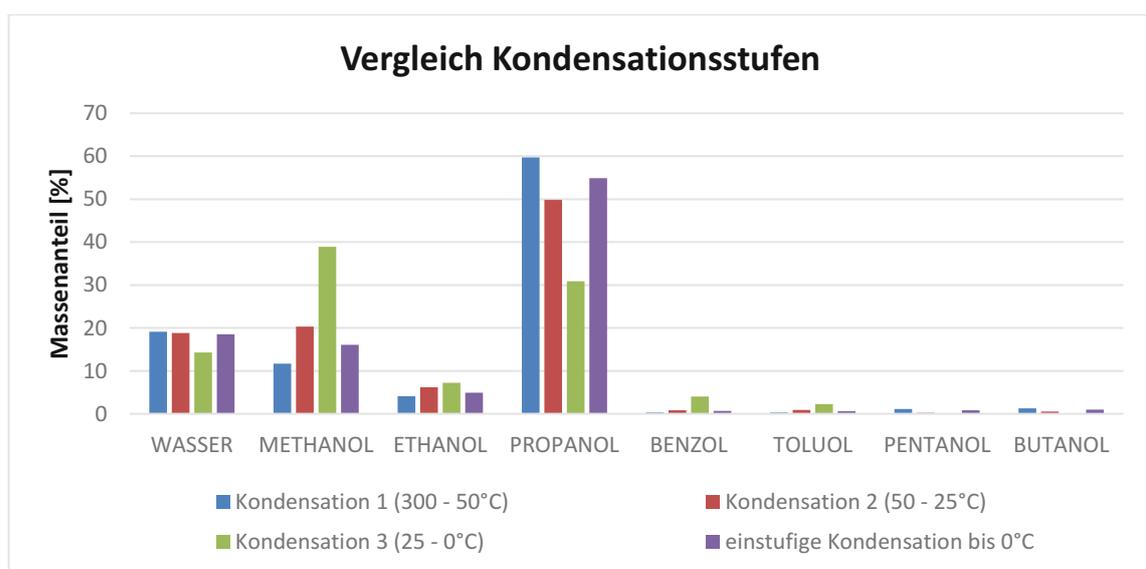


Abbildung 33: Vergleich der Produktzusammensetzung der Kondensationsstufen

Anhand der Massenströme der einzelnen Kondensationsstufen in Tabelle 23, erkennt man, dass der Massenstrom der dritten Kondensationsstufen wesentlich kleiner ist, als die Massenströme der anderen Kondensationsstufen. Dieser beträgt z.B. ca. ein Achtel des Produktes der ersten Kondensationsstufe.

Außerdem befindet sich, wie in Abbildung 34, dargestellt nur ca. ein Fünftel der gesamten Masse an Methanol (MAS-Out) im Produkt der dritten Kondensationsstufe (KOND3).

Tabelle 23: Massenströme der Kondensationsstufen

	Einheit	Wert
Kondensation 1 (300 - 50°C)	g/h	15
Kondensation 2 (50 - 25°C)	g/h	6
Kondensation 3 (25 - 0°C)	g/h	2
einstufige Kondensation (300 - 0°C)	g/h	22

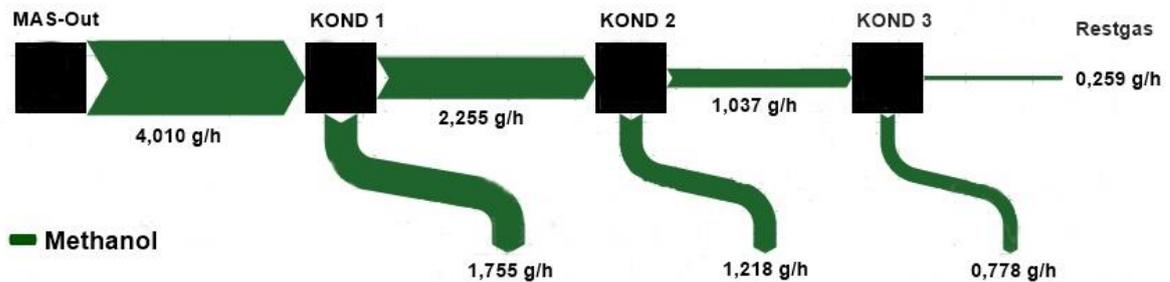


Abbildung 34: Massenflussdiagramm von Methanol bei einer dreistufigen Kondensation

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Massenanteil an Methanol, im Produkt der dritten Kondensationsstufe, zu gering ist um ihn für ein Methanol Recycling verwenden zu können. Außerdem hat das Produkt den kleinsten Massenstrom und beinhaltet nur ca. ein Fünftel der gesamten Methanol Masse.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit zeigt, dass bei der Trennung der gemischten Alkohole, die Verunreinigungen Benzol und Toluol, als niedersiedende Fraktion, abgetrennt werden können. In der wasserreichen Sumpffraktion kommt es zu einer Anreicherung von Butanol und Pentanol, die zu einer Phasentrennung führen. Die organische leichtere Phase besteht zu einem großen Massenanteil aus Butanol und Pentanol und kann, getrennt von der wässrigen schwereren Phase, weiter aufgetrennt werden. Durch mehrfache fraktionierte Rektifikation wird Propanol bis zu einem Massenanteil von 60 % konzentriert und durch azeotrope Rektifikation mit Propylacetat als Schlepptmittel, die vorhandenen 30 % an Wasser abgetrennt. Die Simulationen mit ASPEN Plus zeigten, dass für die Trennung des Propanol/Wasser Azeotropes, die azeotrope Rektifikation mit Propylacetat, sowie die Membran-Rektifikation geeignet sind. Für den gesamten Trennprozess sind fünf Kolonnen notwendig, um als Hauptprodukte, Propanol und Ethanol gewinnen zu können, welche die jeweiligen Normen erfüllen. Mit einer Pinch-Analyse im ASPEN Energy Analyzer, wurde der minimale Heizbedarf der Trennprozesse bestimmt. Daraus ergibt sich ein minimaler Heizbedarf von 1,769 kW/kg für den Trennprozess mit azeotroper Rektifikation und 1,337 kW/kg für den Membran-Trennprozess. Die Simulation der Schwefelverteilung im Trennprozess ergibt eine Anreicherung der Komponenten im wässrigen Sumpfprodukt von Kolonne 3 und im Benzol und Toluol reichen Kopfprodukt von Kolonne 4. Im Ethanol wird der von der Norm festgelegte maximale Gesamtschwefelgehalt von 10 ppm, mit 4 ppm, nicht überschritten. Die Ergebnisse der fraktionierten Kondensation liefern eine Anreicherung an Methanol in einer der drei Fraktionen. Eine vollständige Abtrennung einer Komponente ist durch fraktionierte Kondensation nicht möglich.

Durch den hohen Marktpreis und die hohe Konzentration an Propanol im Rohprodukt sollen sich zukünftige Arbeiten auf die Gewinnung von Propanol als Hauptprodukt konzentrieren. Dabei soll auf die Optimierung der Simulation, der Entwicklung einer Versuchsanlage mit Methanol/Ethanol Recycling und der Suche nach weiteren Schlepptmitteln bzw. Membran Materialien eingegangen werden.

7 Literaturverzeichnis

- [1] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, und H. Hofbauer, Hrsg., *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*, 2., Neu bearbeitete und erw. Aufl. Heidelberg ; New York: Springer, 2009.
- [2] K. Liu, C. Song, und V. Subramani, Hrsg., *Hydrogen and syngas production and purification technologies*. Hoboken, N.J. : [New York]: Wiley ; AIChE, 2010.
- [3] K. Göransson, U. Söderlind, J. He, und W. Zhang, „Review of syngas production via biomass DFBGs“, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Bd. 15, Nr. 1, S. 482–492, Jan. 2011.
- [4] G. Weber, R. Rauch, und H. Hofbauer, „Influence of ethylene on the formation of mixed alcohols over a MoS₂ catalyst using biomass-derived synthesis gas“, *Biomass Convers. Biorefinery*, Bd. 5, Nr. 1, S. 85–94, 2015.
- [5] M. Binder, R. Rauch, und H. Hofbauer, „Improving the propanol yield of mixed alcohol synthesis based on wood gas derived from biomass steam gasification“, gehalten auf der The 5th International Symposium on Gasification and its Applications, Busan, Korea, 2017.
- [6] H. Boerrigter, H. P. Calis, D. J. Slort, und H. Bodenstaff, „Gas cleaning for integrated Biomass Gasification (BG) and Fischer-Tropsch (FT) systems; experimental demonstration of two BG-FT systems“, gehalten auf der 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rome, Italy, 2004.
- [7] R. Rauch, K. Bosch, H. Hofbauer, D. Swierczynski, C. Courson, und A. Kienneman, „Comparison of different olivines for biomass steam gasification“, gehalten auf der Proceedings of the Conference for Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion, 2004.
- [8] M. Bolhar-Nordenkampf, R. Rauch, und H. Hofbauer, „Biomass CHP plant Güssing — using gasification for power generation“, in *Biomass CHP plant Güssing — using gasification for power generation*, Phuket, Thailand, 2003, S. 567–572.
- [9] T. Pröll, A. Christian, R. Rauch, und H. Hofbauer, „Fluidized bed steam gasification of solid biomass-analysis and optimization of plant operation using process simulation“, 2005.
- [10] M. Binder, R. Rauch, M. Koch, M. Summers, C. Aichinger, und H. Hofbauer, „Influence of sulfur components on the catalytic mixed alcohol syntheses based on wood gas derived from biomass steam gasification“, gehalten auf der 25th Biomass Conference and Exhibition, Stockholm, Schweden, 2017.
- [11] D. M. Minahan, W. S. Epling, und G. B. Hoflund, „Higher-alcohol synthesis reaction study V. Effect of excess ZnO on catalyst performance“, Bd. Volume 166 Issue 2, S. 375–385, Jan. 1998.
- [12] K. Fang, D. Li, M. Lin, M. Xiang, W. Wei, und Y. Sun, „A short review of heterogeneous catalytic process for mixed alcohols synthesis via syngas“, *Catal. Today*, Bd. 147, Nr. 2, S. 133–138, 2009.
- [13] G. Weber und R. Rauch, „Project Report on Mixed Alcohols from Biomass Steam Gasification Upscaling of the MA synthesis to demonstration scale“. Apr-2015.
- [14] S. Marengo, S. Martinengo, und L. Zanderighi, „Studies under transient conditions of CO hydrogenation over Rh catalysts using an automatized microreactor“, *Chem. Eng. Sci.*, Bd. 47, Nr. 9–11, S. 2793–2798, Juni 1992.

- [15]V. Subramani und S. K. Gangwal, „A Review of Recent Literature to Search for an Efficient Catalytic Process for the Conversion of Syngas to Ethanol“, *Energy Fuels*, Bd. 22, Nr. 2, S. 814–839, März 2008.
- [16]I. Wender, „Reactions of synthesis gas“, *Fuel Process. Technol.*, Bd. 48, Nr. 3, S. 189–297, Sep. 1996.
- [17]T. Toyoda, T. Minami, und E. W. Qian, „Mixed Alcohol Synthesis over Sulfided Molybdenum-Based Catalysts“, *Energy Fuels*, Bd. 27, Nr. 7, S. 3769–3777, Juli 2013.
- [18]M. Gupta und J. J. Spivey, „Electrodeposited Cu–ZnO and Mn–Cu–ZnO nanowire/tube catalysts for higher alcohols from syngas“, *Catal. Today*, Bd. 147, Nr. 2, S. 126–132, Sep. 2009.
- [19]M. C. J. Bradford, M. V. Konduru, und D. X. Fuentes, „Preparation, characterization and application of Cr₂O₃/ZnO catalysts for methanol synthesis.“, gehalten auf der *Fuel Process Technol* 83, 2003, S. 11–25.
- [20]„The Methanol Industry“, Methanol Institute. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.methanol.org/the-methanol-industry/>. [Zugegriffen: 31-Jan-2018].
- [21]H.-J. Arpe, *Industrielle organische Chemie: bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, 6., Vollst. überarb. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
- [22]R. P. Peter und S. Lee, *Encyclopedia of Chemical Processing*, New York: Taylor & Francis, 2007.
- [23]B. A. V. Santos, J. M. Loureiro, A. M. Ribeiro, A. E. Rodrigues, und A. F. Cunha, „Methanol production by bi-reforming“, *Can. J. Chem. Eng.*, Bd. 93, Nr. 3, S. 510–526, März 2015.
- [24]J. Ott u. a., „Methanol“, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Hrsg. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- [25]„International Methanol Producer & Consumer Association“. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.imPCA.eu/IMPCA/Technical/IMPCA-Documents>. [Zugegriffen: 31-Okt-2017].
- [26]„ASTM D1152-06(2012), Standard Specification for Methanol (Methyl Alcohol)“. ASTM International, 2012.
- [27]„Methanex posts regional contract methanol prices for North America, Europe and Asia“. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.methanex.com/our-business/pricing>. [Zugegriffen: 31-Okt-2017].
- [28]K. Winnacker, L. Küchler, und R. Dittmeyer, *Chemische Technik: Prozesse und Produkte. 5. Organische Zwischenverbindungen, Polymere*, 5. Aufl. Weinheim [u.a.]: Wiley-VCH-Verl, 2005.
- [29]R. E. Kirk und A. Seidel, *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology: 10. Em - Fe*. Hoboken, NJ: Wiley & Sons, 2005.
- [30]H. Schobert, *Chemistry of fossil fuels and biofuels*. Cambridge: Cambridge University Press, 2013.
- [31]E. Alan, L. C. Basso, Denise M. G. Alves, und H. V. Amorim, „Fuel ethanol after 25 years“, gehalten auf der TIBTECH, 1999.
- [32]R. J. Bothast und M. A. Schlicher, „Biotechnological processes for conversion of corn into ethanol“, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, Bd. 67, Nr. 1, S. 19–25, Apr. 2005.
- [33]O. Henniges, *Die Bioethanolproduktion: Wettbewerbsfähigkeit in Deutschland unter Berücksichtigung der internationalen Konkurrenz*, 1. Aufl. Lohmar [u.a.]: Eul, 2007.

- [34] „ASTM D4806-17, Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel“. ASTM International, West Conshohocken, 2017.
- [35] „DIN EN 15376 Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Ethanol zur Verwendung als Blendkomponente in Ottokraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 15376:2014“. Dez-2014.
- [36] „Ethanolpreis - Aktueller Ethanolkurs - Ethanol - Börse Frankfurt“. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.boerse-frankfurt.de/rohstoffe/ethanolpreis>. [Zugegriffen: 03-Nov-2017].
- [37] J. Falbe und E. G. Hancock, *Propylene and its Derivatives*. New York: J. Wiley & Sons.
- [38] J. E. Logsdan, R. A. Loke, und J. S. Merriam, „Catalyst selectivity“, US 4762817, 1988.
- [39] J. E. Logsdan, R. A. Loke, und J. S. Merriam, „Improved aldehyde hydrogenation process“, US 4876402, 1989.
- [40] „ASTM D3622-11, Standard Specification for 1-Propanol (n-Propyl Alcohol)“. ASTM International, West Conshohocken, 2011.
- [41] „Marktpreis n-Propanol von Donauchem GmbH E-mail: bernadette.resch@donauchem.com“, 14-März-2017.
- [42] K. Ibsen, „Equipment Design and Cost Estimation for Small Modular Biomass Systems, Synthesis Gas Cleanup, and Oxygen Separation Equipment Task 9: Mixed Alcohols From Syngas — State of Technology“, Mai 2006.
- [43] P. L. Spath und D. C. Dayton, „Preliminary Screening — Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas“, gehalten auf der National Renewable Energy Laboratory, 2003.
- [44] D. Schuetzle, G. Tamblyn, und F. Tornatore, „Assessment of Conversion Technologies for Bioalcohol Fuel Production“, TSS Consultants and California Energy Commission, 2007.
- [45] R. M. Jameson, M. C. Radosevich, R. R. Stevens, und G. G. Radosevich, „Mixed alcohol fuels for internal combustion engines, furnance, boilers, kilns and gasifiers“, US 8277522, 07-Juli-2009.
- [46] T. Mahdi, A. Ahmad, M. M. Nasef, und A. Ripin, „State-of-the-Art Technologies for Separation of Azeotropic Mixtures“, *Sep. Purif. Rev.*, Bd. 44, Nr. 4, S. 308–330, Okt. 2015.
- [47] A. Behr, D. W. Agar, und J. Jörissen, „Thermische Trennverfahren I (Destillation und Rektifikation)“, in *Einführung in die Technische Chemie*, Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, 2010, S. 75–92.
- [48] W.-L. Chang und I.-L. Chien, „Potential for Significant Energy-Saving via Hybrid Extraction–Distillation System: Design and Control of Separation Process for n-Propanol Dehydration“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 55, Nr. 43, S. 11291–11304, Nov. 2016.
- [49] V. K. P. Janakey Devi, P. S. T. Sai, und A. R. Balakrishnan, „Heterogeneous azeotropic distillation for the separation of n-propanol + water mixture using n-propyl acetate as entrainer“, *Fluid Phase Equilibria*, Bd. 447, S. 1–11, Sep. 2017.
- [50] A. Wyczesany, „Simulation of N-Propanol Dehydration Process Via Heterogeneous Azeotropic Distillation Using the NRTL Equation“, *Chem. Process Eng.*, Bd. 38, Nr. 1, Jan. 2017.
- [51] R. Treybal, *Mass-transfer operations*, 3rd. ed. Singapore: McGraw-Hill Book, 1980.

- [52]V. Gomis, A. Font, R. Pedraza, und M. D. Saquete, „Isobaric vapor–liquid and vapor–liquid–liquid equilibrium data for the system water+ethanol+cyclohexane“, *Fluid Phase Equilibria*, Bd. 235, Nr. 1, S. 7–10, Aug. 2005.
- [53]V. Gomis, A. Font, R. Pedraza, und M. D. Saquete, „Isobaric vapor–liquid and vapor– liquid–liquid equilibrium data for the water–ethanol–hexane system.“, *Fluid Phase Equilibria*, Bd. 259, Nr. 1, S. 66–70, 2007.
- [54]V. Gomis, R. Pedraza, O. Francés, A. Font, und J. C. Asensi, „Dehydration of Ethanol Using Azeotropic Distillation with Isooctane“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 46, Nr. 13, S. 4572–4576, Juni 2007.
- [55]C. Black, „Distillation modeling of ethanol recovery and dehydration processes for ethanol and gasohol.“, *Chem Eng Prog*, S. 76:78-85, 1980.
- [56]S. Kumar, N. Singh, und R. Prasad, „Anhydrous ethanol: A renewable source of energy“, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, Bd. 14, Nr. 7, S. 1830–1844, Sep. 2010.
- [57]S. KüRüM, Z. Fonyo, und ö. M. Kut, „Design strategy for acetic acid recovery“, *Chem. Eng. Commun.*, Bd. 136, Nr. 1, S. 161–176, Juni 1995.
- [58]J. Gmehling und C. Möllmann, „Synthesis of Distillation Processes Using Thermodynamic Models and the Dortmund Data Bank“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Bd. 37, Nr. 8, S. 3112–3123, Aug. 1998.
- [59]F. M. Lee und R. H. Pahl, „Solvent screening study and conceptual extractive distillation process to produce anhydrous ethanol from fermentation broth“, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Bd. 24, Nr. 1, S. 168–172, Jan. 1985.
- [60]R. Rousseau, *Handbook of separation process technology*. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 1987.
- [61]Y. Morigami, „The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane“, *Sep. Purif. Technol.*, Bd. 25, Nr. 1–3, S. 251–260, 2001.
- [62]M. Weyd, H. Richter, J.-T. Kühnert, I. Voigt, E. Tusel, und H. Brüscke, „Effiziente Entwässerung von Ethanol durch Zeolithmembranen in Vierkanalgeometrie“, *Chem. Ing. Tech.*, Bd. 82, Nr. 8, S. 1257–1260, Juli 2010.
- [63]W. Stephan, R. D. Noble, und C. A. Koval, „Design methodology for a membrane/distillation column hybrid process“, *J. Membr. Sci.*, Bd. 99, Nr. 3, S. 259–272, März 1995.
- [64]M. Ishida und N. Nakagawa, „Exergy analysis of a pervaporation system and its combination with a distillation column based on an energy utilization diagram“, *J. Membr. Sci.*, Bd. 24, Nr. 3, S. 271–283, Aug. 1985.
- [65]F. Lipnizki, R. W. Field, und P.-K. Ten, „Pervaporation-based hybrid process: a review of process design, applications and economics“, *J. Membr. Sci.*, Bd. 153, Nr. 2, S. 183–210, Feb. 1999.
- [66]R. Katzen, G. Moon, und J. Kumana, „Distillation method and apparatus for making motor fuel grade anhydrous ethanol“. European Patent 11147, 1980.
- [67]A. Wheals, L. C. Basso, D. Alves, und H. V. Amorim, „Fuel ethanol after 25 years. Trends in Biotechnology.“, Nr. 17, S. 482–7, 1999.
- [68]G. Reiss, „Die Verwendung von Molekularsieb-Zeolithe in der Adsorptionstechnik“, Farbenfabriken Bayer A. G, Leverkusen, Juni 1973.
- [69]M. Simo, C. J. Brown, und V. Hlavacek, „Simulation of pressure swing adsorption in fuel ethanol production process“, *Comput. Chem. Eng.*, Bd. 32, S. 1635–49, 2008.
- [70]M. Simo, „Dehydration of Ethanol using Pressure Swing Adsorption“, in *Separation and Purification Technologies in Biorefineries*, S. Ramaswamy, H.-J. Huang, und B. V. Ramarao, Hrsg. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2013, S. 503–512.

- [71]H. Hart, *Organische Chemie*, 3., Vollst. überarb. u. aktualisierte Aufl. Weinheim: Wiley-VCH Verl, 2007.
- [72]S. Federle, S. Hergesell, und S. Schubert, *Die Stoffklassen der organischen Chemie: praktisch und kompakt von Studenten erklärt*. Berlin: Springer Spektrum, 2017.
- [73]H. P. Latscha, *Organische Chemie*, 7. Auflage. Berlin Heidelberg: Springer Spektrum, 2016.
- [74]B. Schreiner, „Der Claus-Prozess. Reich an Jahren und bedeutender denn je: Herrn Dr.-Ing. Michael Heisel zum 60. Geburtstag gewidmet“, *Chem. Unserer Zeit*, Bd. 42, Nr. 6, S. 378–392, Dez. 2008.
- [75]„Chemistry data series / publ. by DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie“. Dechema, 1977.
- [76]A. Toutianoush, L. Krasemann, und B. Tieke, „Polyelectrolyte multilayer membranes for pervaporation separation of alcohol/water mixtures“, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, Bd. 198–200, S. 881–889, Feb. 2002.

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Phasen der thermo-chemischen Umwandlung [1]	3
Abbildung 2: Stufen der Biomassevergasung [1]	4
Abbildung 3: Schematische Darstellung verschiedener Vergasungssysteme [1]	5
Abbildung 4: Vereinfachtes Fließbild der Biomasse-Dampf-Vergasungsanlage in Güssing basierend auf [10]	9
Abbildung 5: Ablauf der Reaktionen an einem Molybdän-Katalysator [12]	11
Abbildung 6: Fließbild der MAS-Versuchsanlage in Güssing [5]	12
Abbildung 7: Molarer Fluss der reaktiven Gaskomponenten bei Reaktoreintritt und Austritt [5]	13
Abbildung 8: Produktzusammensetzung bei unterschiedlichem Ethylen Gehalt [4]	13
Abbildung 9: Schematische Darstellung der heterogenen azeotropen Rektifikation von Propanol/Wasser [48]	23
Abbildung 10: Schematische Darstellung einer Extraktion-Rektifikation von Propanol/Wasser [48]	25
Abbildung 11: Schematische Darstellung einer Membran-Rektifikation von Ethanol/Wasser [65]	26
Abbildung 12: Dehydrierung von Ethanol mit einem Molekularsieb mittels Druckwechsel-Adsorption [70]	27
Abbildung 13: Rektifikationskolonne mit Vigroux-Kolonne und Rücklaufteiler	30
Abbildung 14: Schematischer Versuchsablauf der mehrfachen fraktionierten Rektifikation	33
Abbildung 15: Schematische Darstellung des Trennprozesses	36
Abbildung 16: Schematische Darstellung des Trennprozesses mit azeotroper Rektifikation	39
Abbildung 17: Schematische Darstellung des Trennprozesses mit Membran- Rektifikation	40
Abbildung 18: Abhängigkeit des Wassergehalts im Permeat vom Wassergehalt im Feed für verschiedene Alkohol/Wasser Mischungen bei Verwendung einer 60 schichtigen PVA/PVS Membran. [76]	41
Abbildung 19: Schematisches Fließbild der fraktionierten Kondensation	45

Abbildung 20: Temperaturverläufe der fraktionierten Rektifikation	48
Abbildung 21: Verteilung von Benzol und Toluol nach einer fraktionierten Rektifikation	48
Abbildung 22: Verteilung von Methanol/Ethanol/Propanol nach einer fraktionierten Rektifikation	49
Abbildung 23: Verteilung von Butanol und Pentanol nach einer fraktionierten Rektifikation	50
Abbildung 24: Propanol und Wasser Verteilung nach der mehrfachen fraktionierten Rektifikation	52
Abbildung 25: Zusammensetzung der Fraktionen nach der azeotropen Rektifikation	53
Abbildung 26: Fließbild der Kolonnen 1,2 und 4	54
Abbildung 27: Fließbild der Kolonnen 1-4 mit Adsorber und Dekanter 2	56
Abbildung 28: Fließbild des Trennprozesses mit azeotroper Rektifikation	57
Abbildung 29: Fließbild des Trennprozesses mit Membran-Rektifikation	60
Abbildung 30: Fließbild des Trennprozesses für die Ermittlung der Schwefelverteilung	64
Abbildung 31: Schwefelverteilung in den Produktströmen	66
Abbildung 32: Fließbild der dreistufigen Kondensation	67
Abbildung 33: Vergleich der Produktzusammensetzung der Kondensationsstufen	67
Abbildung 34: Massenflussdiagramm von Methanol bei einer dreistufigen Kondensation	68
Abbildung 35: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Benzol/1-Butanol	83
Abbildung 36: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Toluol/1-Butanol	83
Abbildung 37: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Wasser/1-Butanol	84
Abbildung 38: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht 1-Butanol/1-Pentanol	85
Abbildung 39: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht 1-Propanol/1-Pentanol	85
Abbildung 40: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Benzol/1-Pentanol	86
Abbildung 41: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Ethanol/1-Pentanol	86
Abbildung 42: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Methanol/1-Pentanol	87
Abbildung 43: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Toluol/1-Pentanol	87
Abbildung 44: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Wasser/1-Pentanol	88

Abbildung 45: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Benzol/1-Propanol	89
Abbildung 46: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht 1-Propanol/Toluol	89
Abbildung 47: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht 1-Propanol/Wasser	90
Abbildung 48: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Benzol/Toluol	90
Abbildung 49: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Benzol/Wasser	91
Abbildung 50: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Ethanol/1-Butanol	91
Abbildung 51: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Ethanol/Benzol	92
Abbildung 52: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Ethanol/Toluol.....	92
Abbildung 53: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Methanol/1-Propanol	93
Abbildung 54: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Ethanol/Wasser	93
Abbildung 55: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Methanol/1-Butanol	94
Abbildung 56: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Methanol/Toluol	94
Abbildung 57: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Methanol/Wasser.....	95
Abbildung 58: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Wasser/Propylacetat	95
Abbildung 59: Flüssig/Dampf Gleichgewicht Methanol/Benzol	96
Abbildung 60: Flüssig/Dampf Gleichgewicht Methanol/Ethanol	96
Abbildung 61: Flüssig/Dampf Gleichgewicht Ethanol/1-Propanol	97
Abbildung 62: Flüssig/Dampf Gleichgewicht 1-Propanol/1-Butanol.....	97
Abbildung 63: Flüssig/Dampf Gleichgewicht 1-Propanol/Propylacetat	98

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Maximale Konzentration an Verunreinigungen im Synthesegas für die Fischer-Tropsch-Synthese[6].....	8
Tabelle 2: IMPCA Methanol Reference Specifications [25]	15
Tabelle 3: Treibstoff Ethanol Standard ASTM 4806-10a [34]	17
Tabelle 4: Zusätzliche Kalifornische Standards zu ASTM 4806-10a [34]	18
Tabelle 5: Ethanol zur Verwendung als Blendkomponente DIN EN 15376 [35]	18
Tabelle 6: Auszug aus dem Standard ASTM D 3622-11 [40]	20
Tabelle 7: Zusammensetzung von Ecalene™ [43].....	21
Tabelle 8: Feed Zusammensetzung für die Simulation.....	38
Tabelle 9: Konzentrationen der Schwefelverbindungen im Feed.....	43
Tabelle 10: Eingabewerte der fraktionierten Kondensation [5]	44
Tabelle 11:Vergleich der Massenströme der kondensierten Alkohole mit denen im MAS-Reaktor Ausgangsstrom.....	45
Tabelle 12: Masse der Fraktionen der fraktionierten Rektifikation	47
Tabelle 13: Masse und Volumen der Fraktionen der mehrfachen fraktionierten Rektifikation	51
Tabelle 14: Ergebnisse der Kolonnen 1,2 und 4	55
Tabelle 15: Ergebnisse von Kolonnen 3, Adsorber und Dekanter 2	56
Tabelle 16: Ergebnisse Kolonne 5, Dekanter und Mischer	58
Tabelle 17: Eingabewerte für die Wärmeintegration des Trennprozesses mit azeotroper Rektifikation	59
Tabelle 18: Ergebnisse der Wärmeintegration des Trennprozesses mit azeotroper Rektifikation	59
Tabelle 19: Ergebnisse Membran, Kolonne 5 und Mischer	61
Tabelle 20: Eingabewerte für die Wärmeintegration des Membran-Trennprozesses.....	62
Tabelle 21: Ergebnisse der Wärmeintegration des Membran-Trennprozesses	63
Tabelle 22: Konzentration der Schwefelverbindungen in den Produktströmen.....	65
Tabelle 23: Massenströme der Kondensationsstufen	68
Tabelle 24: Experimentelle Daten Benzol/1-Butanol [75]	83
Tabelle 25: Experimentelle Daten Toluol/1-Butanol [75].....	83

Tabelle 26: Experimentelle Daten Wasser/1-Butanol [75]	84
Tabelle 27: Experimentelle Daten 1-Butanol/1-Pentano [75].....	85
Tabelle 28: Experimentelle Daten 1-Propanol/1-Pentanol [75].....	85
Tabelle 29: Experimentelle Daten Benzol/1-Pentanol [75]	86
Tabelle 30: Experimentelle Daten Ethanol/1-Pentanol [75]	86
Tabelle 31: Experimentelle Daten Methanol/1-Pentanol [75].....	87
Tabelle 32: Experimentelle Daten Toluol/1-Pentanol [75].....	87
Tabelle 33: Experimentelle Daten Wasser/1-Pentanol [75]	88
Tabelle 34: Experimentelle Daten Benzol/1-Propanol [75]	89
Tabelle 35: Experimentelle Daten 1-Propanol/Toluol [75]	89
Tabelle 36: Experimentelle Daten 1-Propanol/Wasser [75]	90
Tabelle 37: Experimentelle Daten Benzol/Toluol [75].....	90
Tabelle 38: Experimentelle Daten Benzol/Wasser [75].....	91
Tabelle 39: Experimentelle Daten Ethanol/1-Butanol [75]	91
Tabelle 40: Experimentelle Daten Ethanol/Benzol [75].....	92
Tabelle 41: Experimentelle Daten Ethanol/Toluol [75].....	92
Tabelle 42: Experimentelle Daten Methanol/1-Propanol [75].....	93
Tabelle 43: Experimentelle Daten Ethanol/Wasser [75]	93
Tabelle 44: Experimentelle Daten Methanol/1-Butanol [75].....	94
Tabelle 45: Experimentelle Daten Methanol/Toluol [75]	94
Tabelle 46: Experimentelle Daten Methanol/Wasser [75].....	95
Tabelle 47: Experimentelle Daten Wasser/Propylacetat [75].....	95
Tabelle 48: Experimentelle Daten Methanol/Benzol [75].....	96
Tabelle 49: Experimentelle Daten Methanol/Ethanol [75].....	96
Tabelle 50: Experimentelle Daten Ethanol/1-Propanol [75].....	97
Tabelle 51: Experimentelle Daten 1-Propanol/1-Butanol [75].....	97
Tabelle 52: Experimentelle Daten 1-Propanol/Propylacetat [75]	98

10 Abkürzungsverzeichnis

MAS	Mixed-Alkohol-Synthese
RME	Rapsölmethylester
ADMS	Alkali dotierter Molybdändisulfid Katalysator
IMPCA	Internationale Methanol Producers & Consumers Association
ASTM	American Society for Testing and Materials
TMA	Thermomechanische Analyse
UV	Ultraviolettstrahlung
MTBE	Methyl-tert.-butylether
DIN	Deutsches Institut für Normung
M	Methanol
MT	Metrische Tonne
ETBE	Ethyl-tert.-butylether
E	Ethanol
EN	Europäische Norm
EPTC	S-Ethyl-N,N-dipropylthiocarbamat
WRI	Western Research Institut
PEFI	Power Energy Fuels Inc.
C-1	Kolonne 1
AQ	Aqueous Phase
OR	Organic Phase
EC-1	Extraktionskolonne 1
DIPE	Diisopropylether
TAME	Tert.-Amyl-Methylether
M-1	Membran 1
A-1	Adsorber 1
HDS	Hydrodesulphurisation
GC	Gaschromatograph
FID	Flame Ionization Detector
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
NRTL	Non-Random-Two-Liquid Modell
DECHEMA	Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen

VLL	Vapour Liquid Liquid
PVA/PVS	Polyvinylamin/Polyvinylsulfat
PAN/PET	Polyacrylnitril/Polyethyleneterphthalat
ppm	Parts per million

Indizes

TM	Trade Mark
W	Wasser
Propyl.	Propylacetat
K	Komponente
P	Permeat
Feed	Feed
Sp	Split
Kond	Kondensator
RL	Rücklauf
Dest	Destillat
Reboil	Reboiler
Sumpf	Sumpf

Symbole

ΔH	Enthalpie Differenz	in [kJ/mol]
H ₂ /CO	Verhältnis Wasserstoff zu Kohlenmonoxid	in [-]
pHe	pH-Wert Bestimmung für Ethanol	in [-]
Å	Angström	in [10 ⁻¹⁰ m]
V	Volumen	in [cm ³]
m	Masse	in [g]
w	Massenanteil	in [-]
ρ	Dichte	in [g/cm ³]
X _i	Molenbruch Komponente i in der Flüssigkeit	in [-]
Y _i	Molenbruch Komponente i im Dampf	in [-]

\dot{m}	Massenstrom	in [kg/h]
VRL	Rücklaufverhältnis	in [-]

11 Anhang

11.1 Flüssig/Dampf-Gleichgewichte

Benzol/1-Butanol:

Tabelle 24: Experimentelle Daten
Benzol/1-Butanol [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	1,013 bar
Benzol (1)	1-Butanol (2)
X1	Y1
0	0
0,071	0,326
0,126	0,471
0,133	0,502
0,144	0,522
0,219	0,629
0,229	0,653
0,386	0,773
0,519	0,826
0,721	0,88
0,839	0,912
1	1

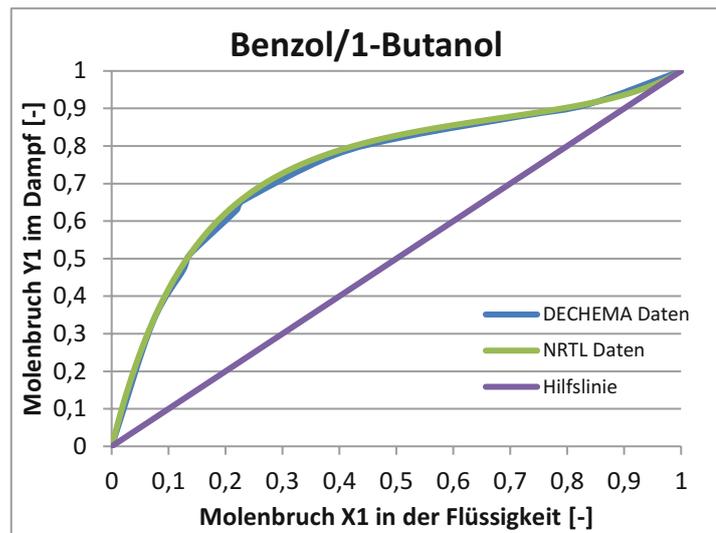


Abbildung 35: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Benzol/1-Butanol

Toluol/1-Butanol:

Tabelle 25: Experimentelle Daten
Toluol/1-Butanol [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	1,013 bar
Toluol (1)	1-Butanol (2)
X1	Y1
0	0
0,1	0,208
0,2	0,372
0,3	0,459
0,4	0,53
0,5	0,585
0,6	0,636
0,7	0,687
0,8	0,748
0,9	0,824
1	1

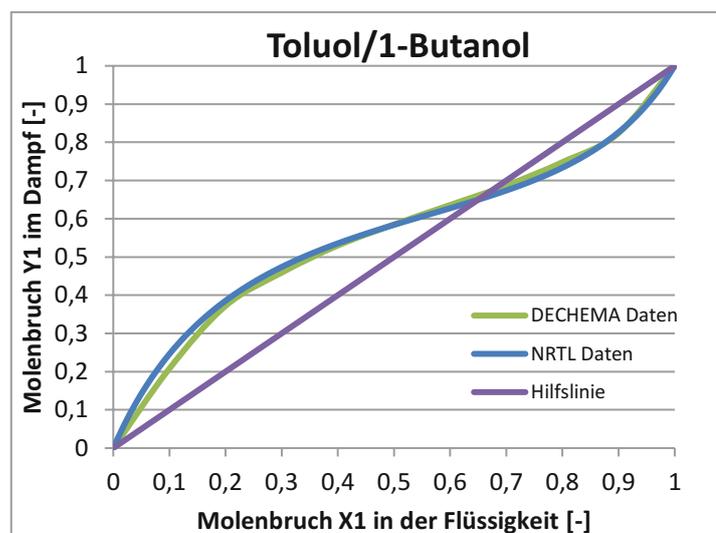


Abbildung 36: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Toluol/1-Butanol

Wasser/1-Butanol:

Tabelle 26: Experimentelle Daten
Wasser/1-Butanol [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	1,013 bar
Wasser (1)	1-Butanol (2)
X1	Y1
0	0
0,0168	0,1024
0,0218	0,1318
0,0297	0,1696
0,0486	0,2513
0,0575	0,2863
0,0683	0,3279
0,0811	0,3602
0,0916	0,3972
0,0955	0,4049
0,0996	0,4128
0,1045	0,4368
0,1125	0,4468
0,1284	0,5026
0,1678	0,567
0,2125	0,6124
0,2222	0,6272
0,2354	0,6428
0,2544	0,655
0,264	0,6607
0,2696	0,6648
0,3196	0,6965
0,3302	0,7009
0,3988	0,7341
0,4012	0,7297
0,4203	0,7388
0,4858	0,7542
0,4927	0,7501
0,5051	0,7518
0,5191	0,7577
0,5614	0,7561
0,5945	0,7564
0,6393	0,759
0,9781	0,759
0,9887	0,759
0,9929	0,8526
0,9952	0,8867
0,9964	0,9025
0,9969	0,9121
0,9992	0,9674
1	1

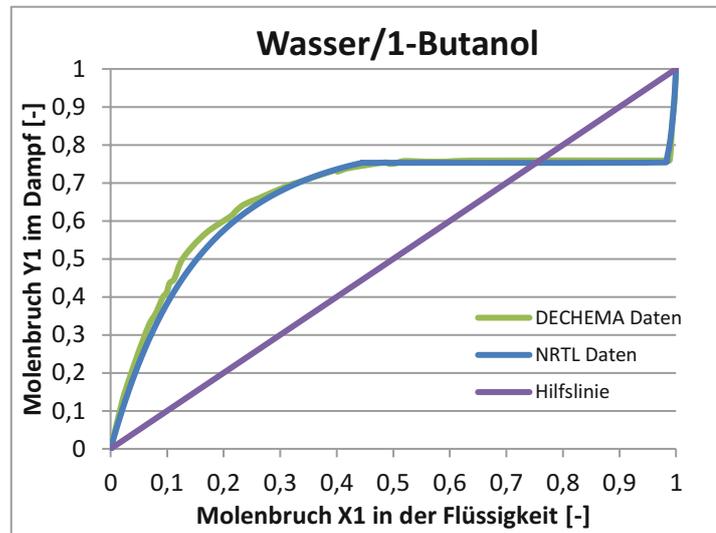


Abbildung 37: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Wasser/1-Butanol

1-Butanol/1-Pentanol:

Tabelle 27: Experimentelle Daten
1-Butanol/1-Pentano [75]

Experimentelle Daten	
Temperatur:	40°C
1-Butanol(1)	1-Pentanol (2)
X1	Y1
0	0
0,0367	0,0961
0,093	0,222
0,1764	0,3726
0,2803	0,518
0,3957	0,6426
0,4956	0,7287
0,6084	0,8087
0,707	0,8674
0,8241	0,9267
0,9093	0,9642
0,9676	0,9877
1	1

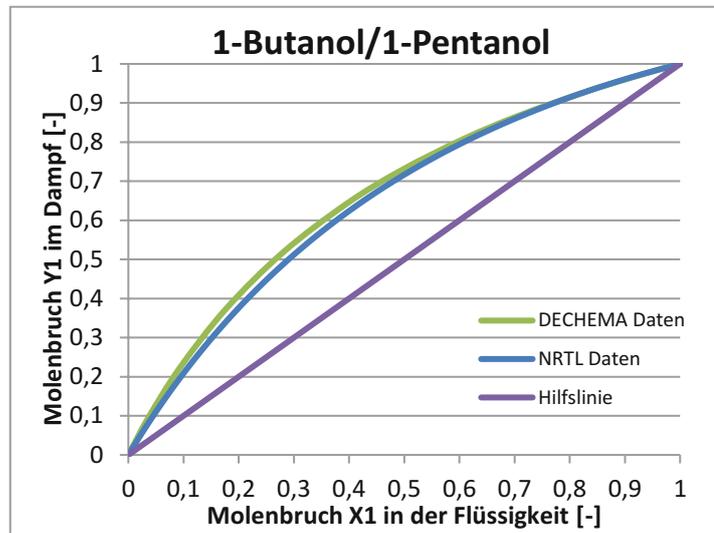


Abbildung 38: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht 1-Butanol/1-Pentanol

1-Propanol/1-Pentanol:

Tabelle 28: Experimentelle Daten
1-Propanol/1-Pentanol [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	1,007 bar
1-Propanol (1)	1-Pentanol (2)
X1	Y1
0	0
0,1401	0,3943
0,2684	0,6036
0,3853	0,7285
0,4943	0,811
0,5947	0,8679
0,6876	0,9092
0,7737	0,9402
0,8544	0,9544
0,9296	0,9839
1	1

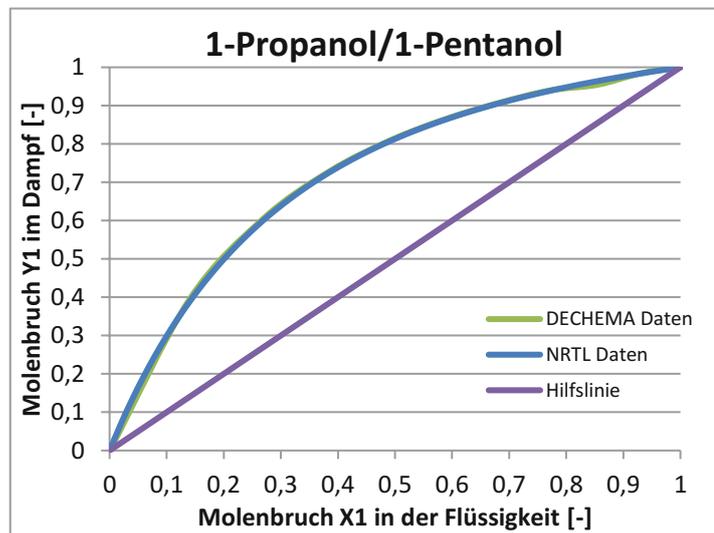


Abbildung 39: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht 1-Propanol/1-Pentanol

Benzol/1-Pentanol:

Tabelle 29: Experimentelle Daten
Benzol/1-Pentanol [75]

Experimentelle Daten	
Temperatur:	40°C
Benzol (1)	1-Pentanol (2)
X1	Y1
0	0
0,0266	0,6593
0,0576	0,8055
0,0975	0,8737
0,1482	0,9119
0,1977	0,9316
0,2479	0,944
0,2977	0,9525
0,348	0,9587
0,3981	0,9634
0,4486	0,9672
0,4988	0,9703
0,5488	0,9728
0,5493	0,9728
0,599	0,975
0,6492	0,9769
0,6984	0,9786
0,7492	0,9803
0,7993	0,982
0,8497	0,984
0,899	0,9867
0,9394	0,9901
0,9695	0,9939
1	1

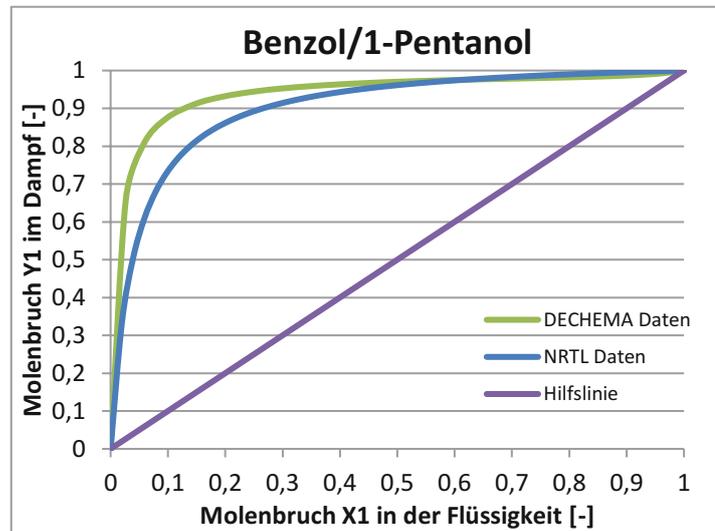


Abbildung 40: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Benzol/1-Pentanol

Ethanol/1-Pentanol:

Tabelle 30: Experimentelle Daten
Ethanol/1-Pentanol [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	1,013 bar
Ethanol (1)	1-Pentanol (2)
X1	Y1
0	0
0,0152	0,125
0,0283	0,224
0,112	0,499
0,183	0,644
0,324	0,798
0,325	0,797
0,41	0,852
0,568	0,916
0,826	0,978
0,917	0,988
1	1

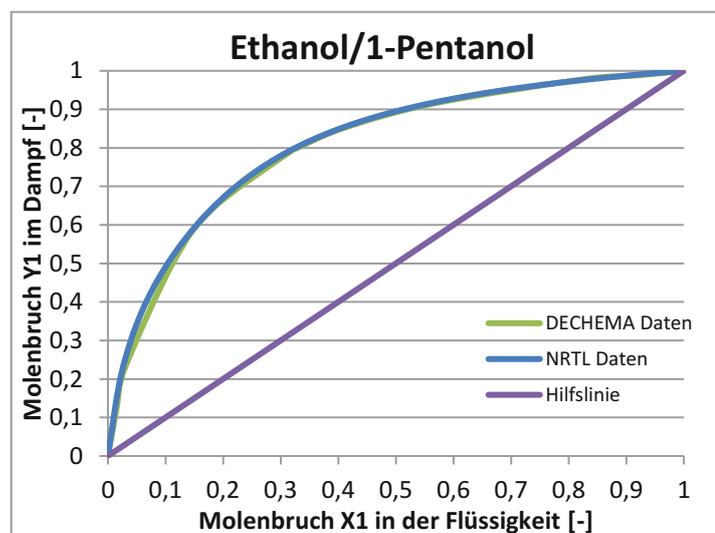


Abbildung 41: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Ethanol/1-Pentanol

Methanol/1-Pentanol:

Tabelle 31: Experimentelle Daten
Methanol/1-Pentanol [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	1,013 bar
Methanol (1)	1-Pentanol (2)
X1	Y1
0	0
0,022	0,369
0,11	0,698
0,214	0,839
0,33	0,909
0,513	0,957
0,529	0,96
0,622	0,975
0,8	0,988
0,888	0,993
1	1

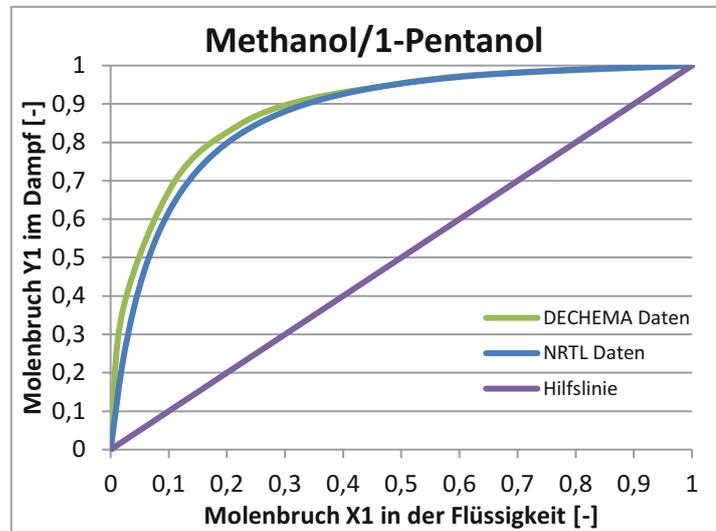


Abbildung 42: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Methanol/1-Pentanol

Toluol/1-Pentanol:

Tabelle 32: Experimentelle Daten
Toluol/1-Pentanol [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	1,013 bar
Toluol (1)	1-Pentanol (2)
X1	Y1
0	0
0,465	0,685
0,53	0,725
0,593	0,757
0,6	0,765
0,635	0,776
0,685	0,8
0,71	0,825
0,767	0,847
0,826	0,875
0,863	0,9
0,92	0,935
0,96	0,975
0,995	0,995
1	1

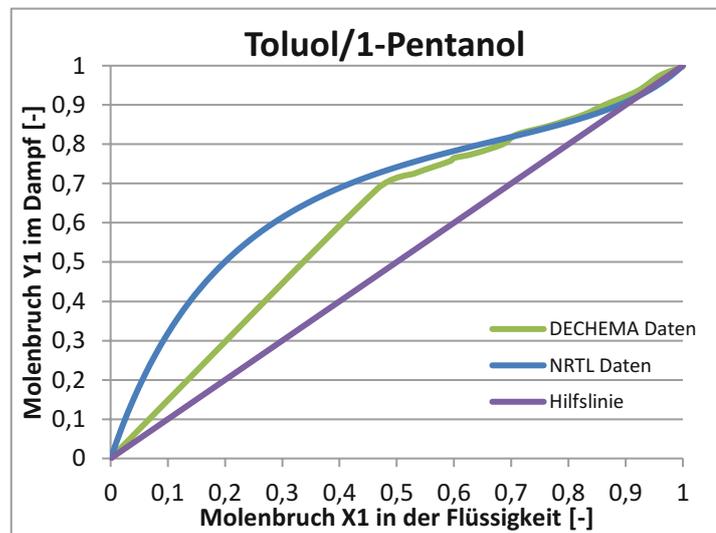


Abbildung 43: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Toluol/1-Pentanol

Wasser/1-Pentanol:

Tabelle 33: Experimentelle Daten
Wasser/1-Pentanol [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	1,013 bar
Wasser (1)	1-Pentanol (2)
X1	Y1
0	0
0,0012	0,017
0,005	0,0655
0,0109	0,1319
0,0131	0,1543
0,0185	0,2052
0,0247	0,2531
0,029	0,286
0,0367	0,3365
0,0425	0,3704
0,0499	0,4099
0,0583	0,4486
0,0674	0,4865
0,0707	0,4973
0,0895	0,5574
0,0981	0,5809
0,1194	0,63
0,1383	0,6646
0,1662	0,7072
0,1836	0,7271
0,2121	0,7568
0,241	0,7797
0,2543	0,7896
0,2868	0,8092
0,3007	0,8163
0,4117	0,846
0,4769	0,8541
0,9947	0,8633
0,995	0,8633
0,9952	0,8681
0,9958	0,8708
0,9972	0,8854
0,9985	0,9157
0,9991	0,9507
1	1

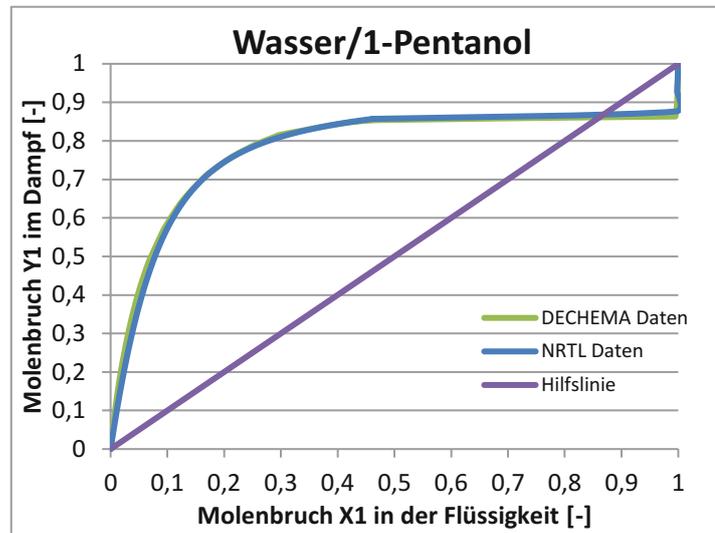


Abbildung 44: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Wasser/1-Pentanol

Benzol/1-Propanol:

Tabelle 34: Experimentelle Daten
Benzol/1-Propanol [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	1,013 bar
Benzol (1)	1-Propanol (2)
X1	Y1
0	0
0,042	0,186
0,097	0,323
0,15	0,439
0,198	0,506
0,298	0,606
0,416	0,67
0,518	0,707
0,638	0,741
0,717	0,766
0,81	0,8
0,86	0,826
0,917	0,87
0,95	0,901
1	1

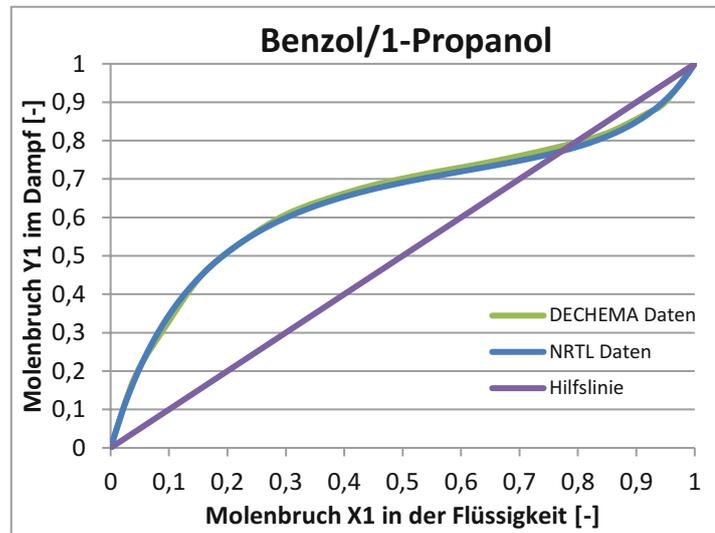


Abbildung 45: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Benzol/1-Propanol

1-Propanol/Toluol:

Tabelle 35: Experimentelle Daten
1-Propanol/Toluol [75]

Experimentelle Daten	
Temperatur:	35°C
1-Propanol (1)	Toluol (2)
X1	Y1
0	0
0,0551	0,2619
0,1421	0,34
0,2191	0,3515
0,2843	0,3539
0,3112	0,3548
0,4521	0,3685
0,5414	0,3891
0,6012	0,4101
0,6432	0,4292
0,7001	0,4622
0,7922	0,5401
0,8713	0,6464
0,9402	0,7924
1	1

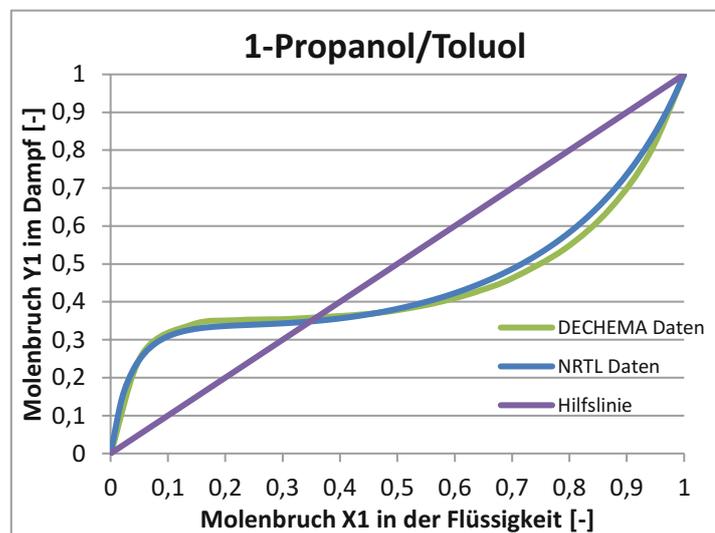


Abbildung 46: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht 1-Propanol/Toluol

1-Propanol/Wasser:

Tabelle 36: Experimentelle Daten
1-Propanol/Wasser [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	1,013 bar
1-Propanol (1)	Wasser (2)
X1	Y1
0	0
0,0065	0,1071
0,017	0,2078
0,0347	0,2983
0,065	0,3533
0,1012	0,3744
0,1756	0,3906
0,276	0,4068
0,4074	0,4135
0,605	0,4731
0,7221	0,556
0,787	0,6262
0,9071	0,8061
1	1

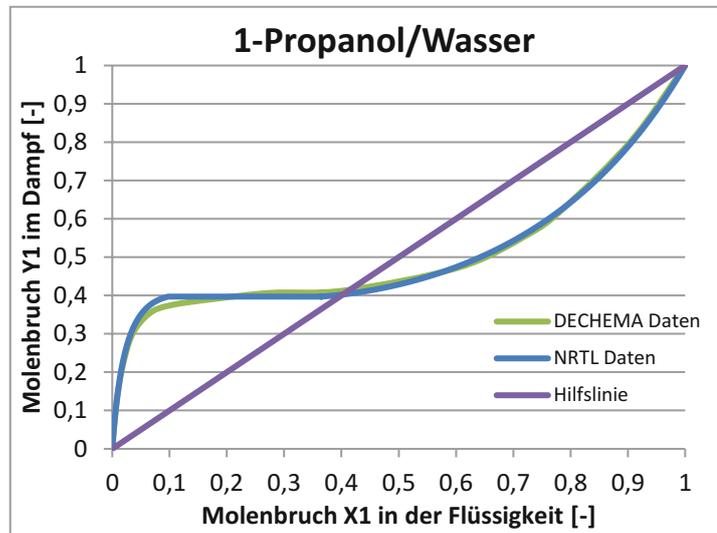


Abbildung 47: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht 1-Propanol/Wasser

Benzol/Toluol:

Tabelle 37: Experimentelle Daten
Benzol/Toluol [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	1,013 bar
Benzol (1)	Toluol (2)
X1	Y1
0	0
0,05	0,1084
0,1	0,2057
0,2	0,3723
0,3	0,5084
0,4	0,6206
0,5	0,7137
0,6	0,7916
0,7	0,8571
0,8	0,9125
0,9	0,9597
0,95	0,9806
1	1

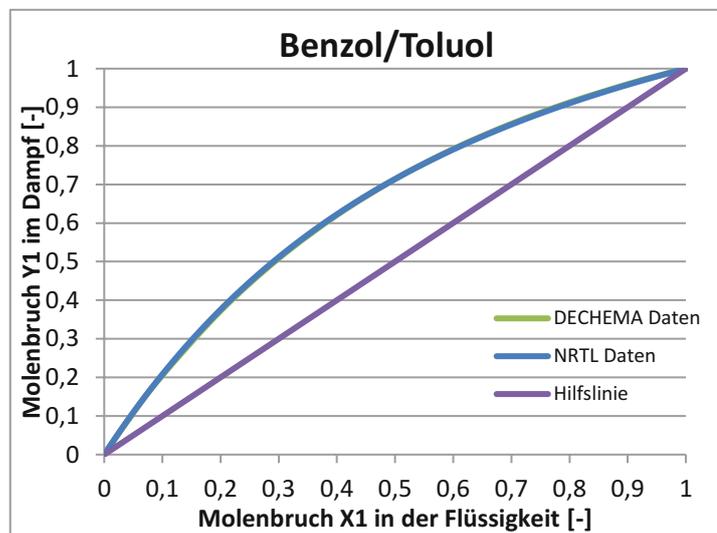


Abbildung 48: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Benzol/Toluol

Benzol/Wasser:

Tabelle 38: Experimentelle Daten
Benzol/Wasser [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	1,013 bar
Benzol (1)	Wasser (2)
X1	Y1
0	0
0,0004	0,232
0,002	0,1212
0,0067	0,1852
0,0069	0,4806
0,0083	0,4134
0,0087	0,6828
0,0107	0,2611
0,0107	0,6221
0,0123	0,3576
0,0123	0,497
0,0125	0,6098
0,0168	0,7002
0,0199	0,686
0,028	0,7038
0,9703	0,7665
0,9833	0,8173
0,9871	0,8885
0,9875	0,8564
0,9905	0,931
1	1

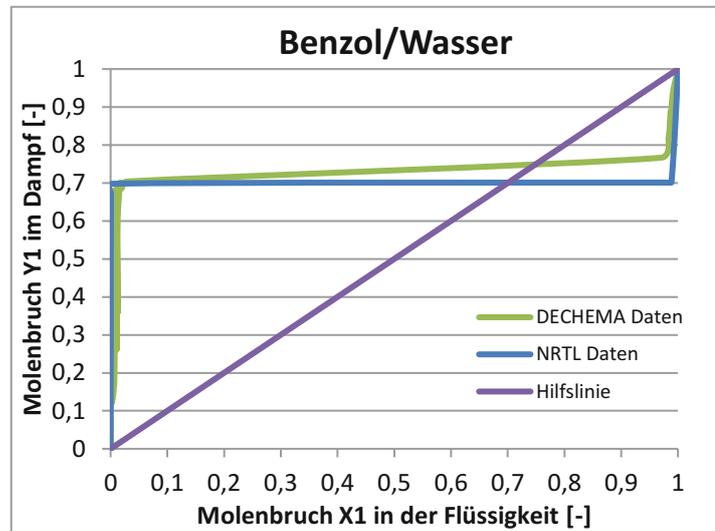


Abbildung 49: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Benzol/Wasser

Ethanol/1-Butanol:

Tabelle 39: Experimentelle Daten
Ethanol/1-Butanol [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	1,013 bar
Ethanol (1)	1-Butanol (2)
X1	Y1
0	0
0,0345	0,125
0,0685	0,2285
0,1055	0,327
0,145	0,416
0,188	0,496
0,284	0,6345
0,399	0,7495
0,5365	0,843
0,616	0,883
0,703	0,9169
0,7995	0,9508
0,908	0,9798
1	1

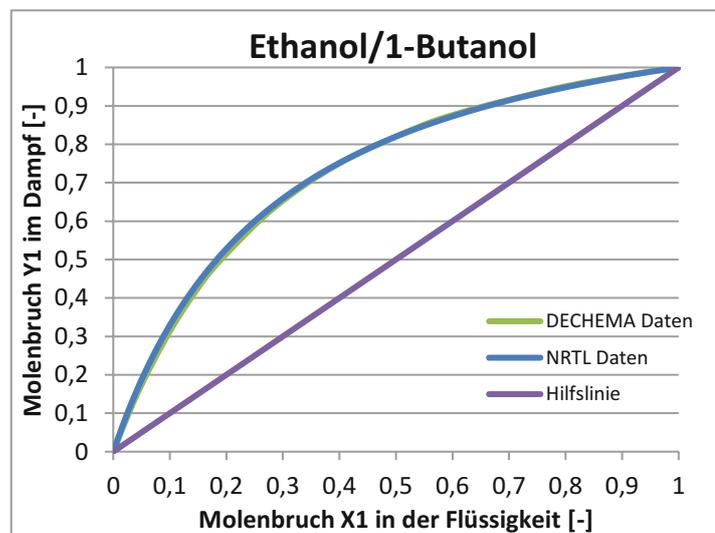


Abbildung 50: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Ethanol/1-Butanol

Ethanol/Benzol:

Tabelle 40: Experimentelle Daten
Ethanol/Benzol [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	1,013 bar
Ethanol (1)	Benzol (2)
X1	Y1
0	0
0,027	0,137
0,063	0,248
0,1	0,307
0,167	0,35
0,245	0,39
0,341	0,422
0,45	0,447
0,578	0,478
0,68	0,528
0,766	0,566
0,82	0,615
0,905	0,725
0,984	0,937
1	1

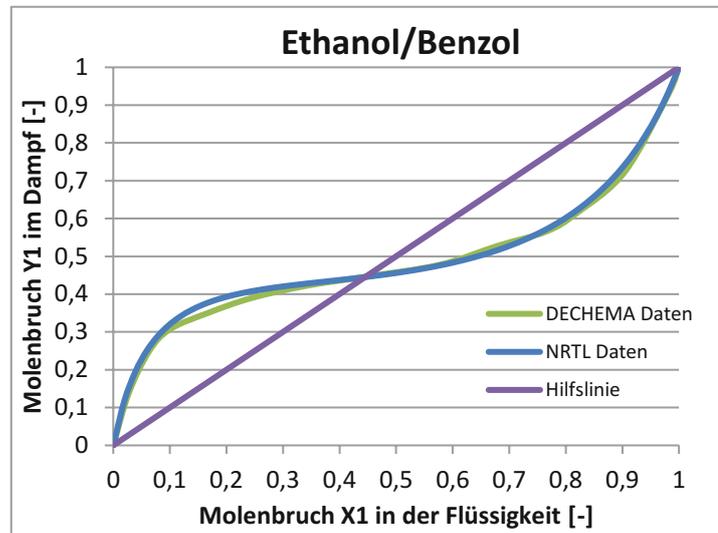


Abbildung 51: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Ethanol/Benzol

Ethanol/Toluol:

Tabelle 41: Experimentelle Daten
Ethanol/Toluol [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	1,008 bar
Ethanol (1)	Toluol (2)
X1	Y1
0	0
0,0666	0,4478
0,0908	0,5083
0,0985	0,5224
0,1191	0,557
0,1576	0,5991
0,2523	0,6536
0,3469	0,683
0,4283	0,7018
0,489	0,7141
0,633	0,7444
0,731	0,7751
0,8082	0,8094
0,8794	0,8554
0,9262	0,8975
0,9382	0,9099
0,9545	0,9304
1	1

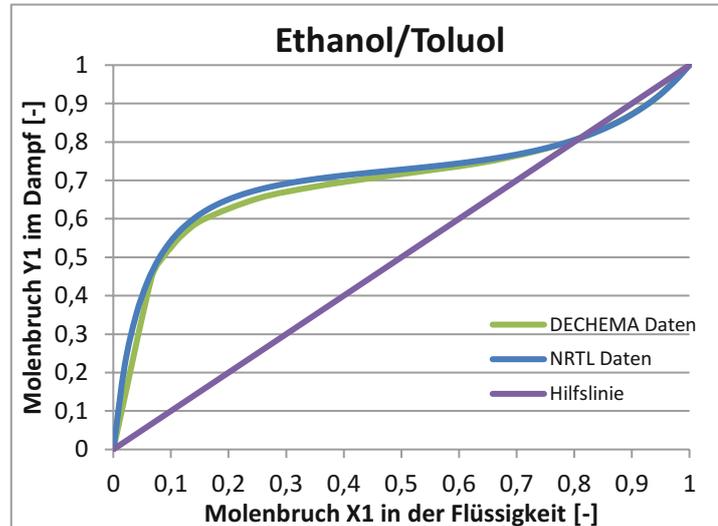


Abbildung 52: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Ethanol/Toluol

Methanol/1-Propanol:

Tabelle 42: Experimentelle Daten
Methanol/1-Propanol [75]

Experimentelle Daten	
Temperatur:	20°C
Methanol (1)	1-Propanol (2)
X1	Y1
0	0
0,1	0,4666
0,2	0,6447
0,3	0,7457
0,4	0,8144
0,5	0,8656
0,6	0,9056
0,7	0,9375
0,8	0,9631
0,9	0,9837
1	1

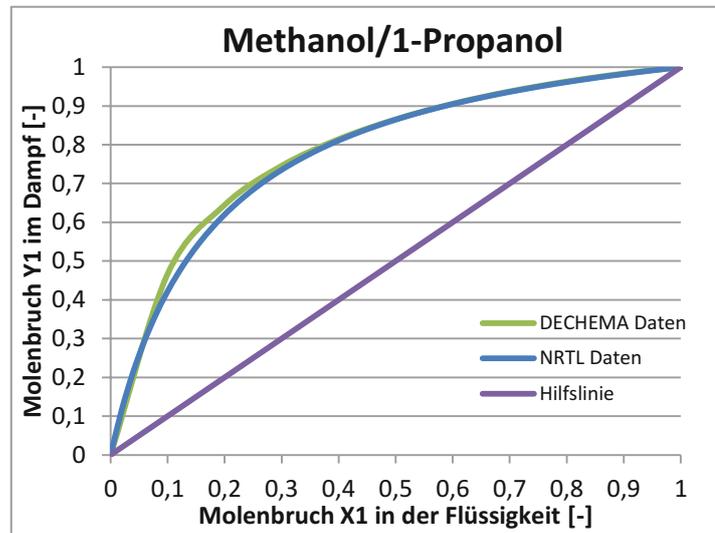


Abbildung 53: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Methanol/1-Propanol

Ethanol/Wasser:

Tabelle 43: Experimentelle Daten
Ethanol/Wasser [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	1,013 bar
Ethanol (1)	Wasser(2)
X1	Y1
0	0
0,0317	0,2573
0,0424	0,3192
0,0863	0,4289
0,13	0,483
0,1666	0,5221
0,2137	0,5511
0,293	0,5847
0,3525	0,6031
0,395	0,615
0,4531	0,6412
0,506	0,653
0,5629	0,6833
0,6142	0,7056
0,6395	0,7182
0,6794	0,741
0,724	0,7683
0,774	0,7973
0,8436	0,8505
0,8612	0,8649
0,902	0,9016
0,9464	0,9409
1	1

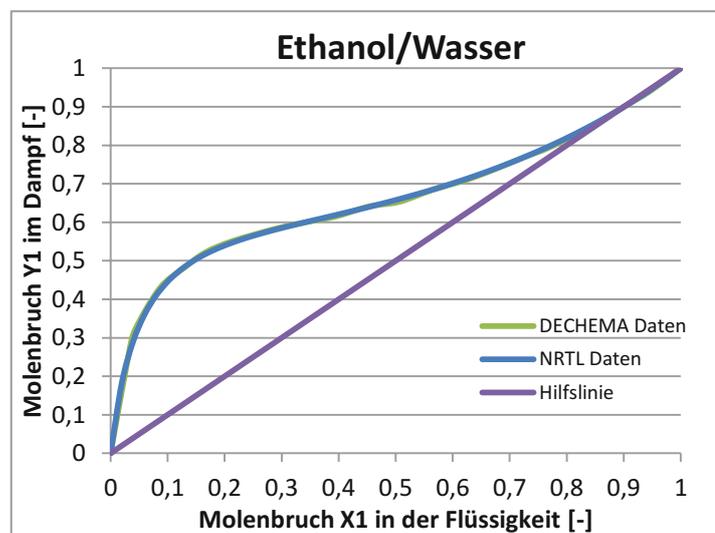


Abbildung 54: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Ethanol/Wasser

Methanol/1-Butanol:

Tabelle 44: Experimentelle Daten
Methanol/1-Butanol [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	1,013 bar
Methanol (1)	1-Butanol (2)
X1	Y1
0	0
0,0271	0,148
0,0419	0,2139
0,1002	0,3855
0,1741	0,5549
0,2298	0,6604
0,2785	0,7297
0,3227	0,7771
0,3729	0,8199
0,4282	0,8526
0,4912	0,8873
0,565	0,9173
0,6422	0,9397
0,7086	0,9553
0,7819	0,9705
0,8418	0,9795
0,8907	0,9854
0,9333	0,9913
0,9736	0,9971
1	1

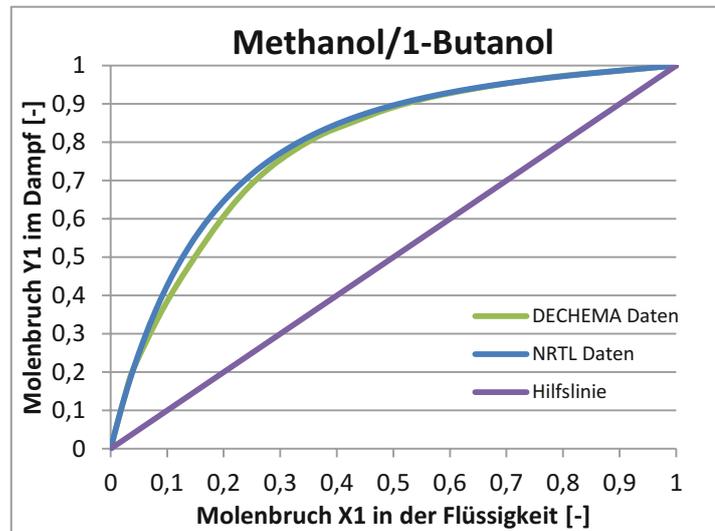


Abbildung 55: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Methanol/1-Butanol

Methanol/Toluol:

Tabelle 45: Experimentelle Daten
Methanol/Toluol [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	1,013 bar
Methanol (1)	Toluol (2)
X1	Y1
0	0
0,006	0,172
0,037	0,557
0,097	0,736
0,147	0,758
0,299	0,794
0,34	0,795
0,525	0,813
0,637	0,818
0,771	0,837
0,842	0,859
0,899	0,887
0,943	0,922
0,966	0,949
0,974	0,958
1	1

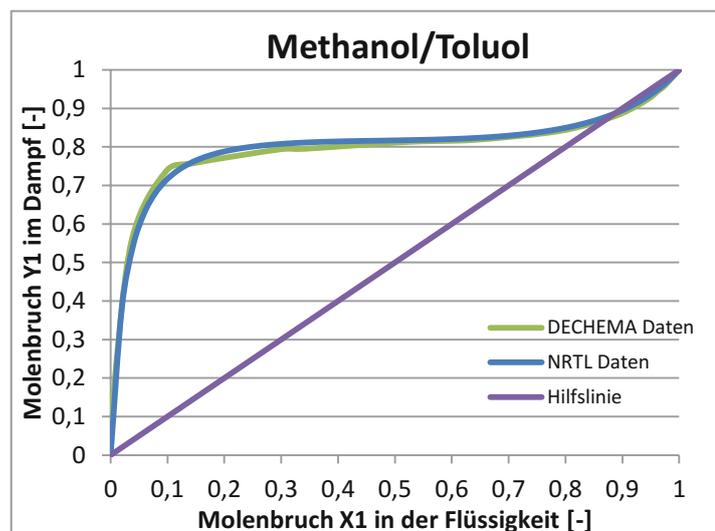


Abbildung 56: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Methanol/Toluol

Methanol/Wasser:

Tabelle 46: Experimentelle Daten
Methanol/Wasser [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	1,013 bar
Methanol (1)	Wasser(2)
X1	Y1
0	0
0,1	0,4253
0,2	0,5822
0,3	0,6698
0,4	0,7321
0,5	0,7836
0,6	0,8302
0,7	0,8743
0,8	0,9171
0,9	0,959
1	1

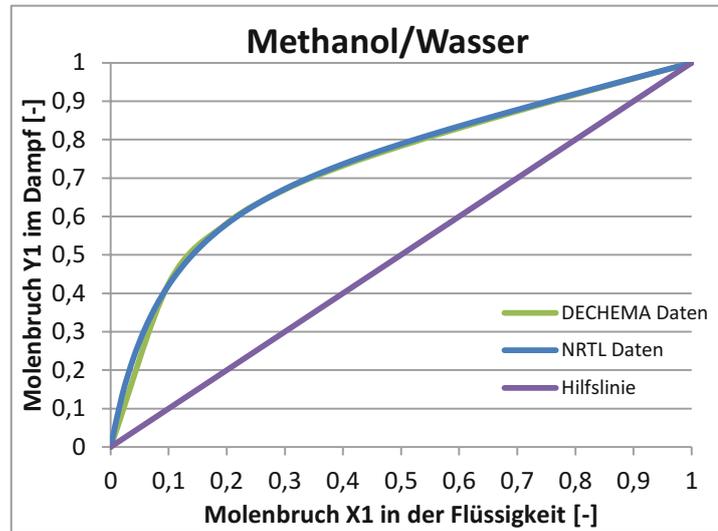


Abbildung 57: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Methanol/Wasser

Wasser/Propylacetat:

Tabelle 47: Experimentelle Daten
Wasser/Propylacetat [75]

Experimentelle Daten	
Temperatur:	65°C
Wasser (1)	Propylacetat (2)
X1	Y1
0	0
0,0343	0,23
0,073	0,374
0,14	0,48
0,9958	0,48
0,9984	0,677
0,9993	0,821
0,9997	0,897
1	1

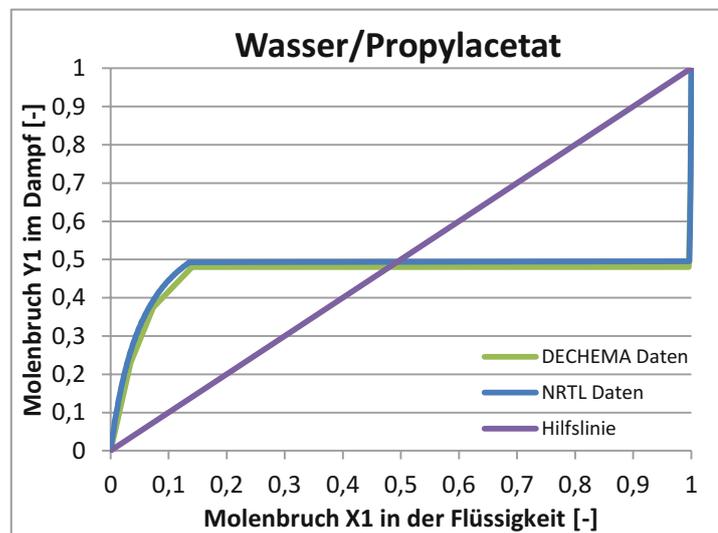


Abbildung 58: Flüssig/Dampf-Gleichgewicht Wasser/Propylacetat

Methanol/Benzol:

Tabelle 48: Experimentelle Daten
Methanol/Benzol [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	1,013 bar
Methanol (1)	Benzol (2)
X1	Y1
0	0
0,026	0,267
0,05	0,371
0,088	0,457
0,164	0,526
0,333	0,559
0,549	0,595
0,699	0,633
0,782	0,665
0,898	0,76
0,973	0,907
1	1

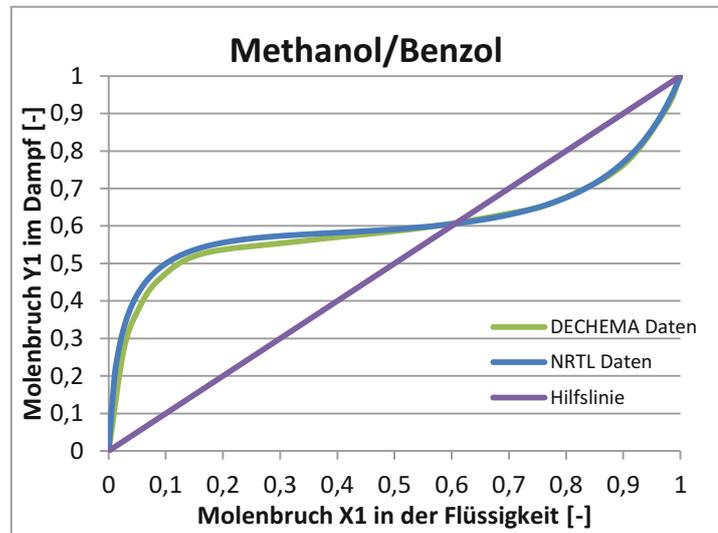


Abbildung 59: Flüssig/Dampf Gleichgewicht Methanol/Benzol

Methanol/Ethanol

Tabelle 49: Experimentelle Daten
Methanol/Ethanol [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	1,013 bar
Methanol (1)	Ethanol (2)
X1	Y1
0	0
0,073	0,12
0,142	0,222
0,248	0,362
0,375	0,505
0,47	0,6
0,6	0,725
0,725	0,82
0,888	0,932
1	1

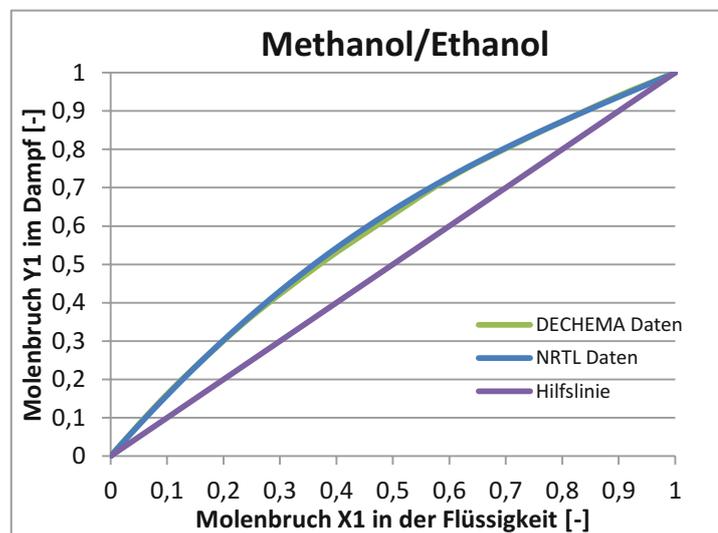


Abbildung 60: Flüssig/Dampf Gleichgewicht Methanol/Ethanol

Ethanol/1-Propanol

Tabelle 50: Experimentelle Daten
Ethanol/1-Propanol [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	1,013 bar
Ethanol (1)	1-Propanol (2)
X1	Y1
0	0
0,126	0,24
0,188	0,318
0,21	0,339
0,358	0,55
0,461	0,65
0,546	0,711
0,6	0,76
0,663	0,799
0,844	0,914
1	1

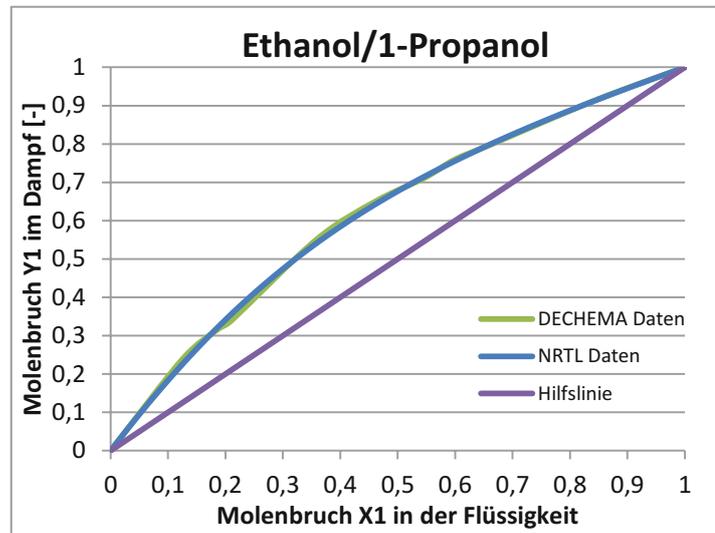


Abbildung 61: Flüssig/Dampf Gleichgewicht Ethanol/1-Propanol

1-Propanol/1-Butanol

Tabelle 51: Experimentelle Daten
1-Propanol/1-Butanol [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	0,5 bar
1-Propanol(1)	1-Butanol (2)
X1	Y1
0	0
0,0509	0,101
0,0997	0,1896
0,2013	0,3516
0,298	0,4816
0,5007	0,6944
0,7003	0,8456
0,8002	0,9052
0,9446	0,9765
1	1

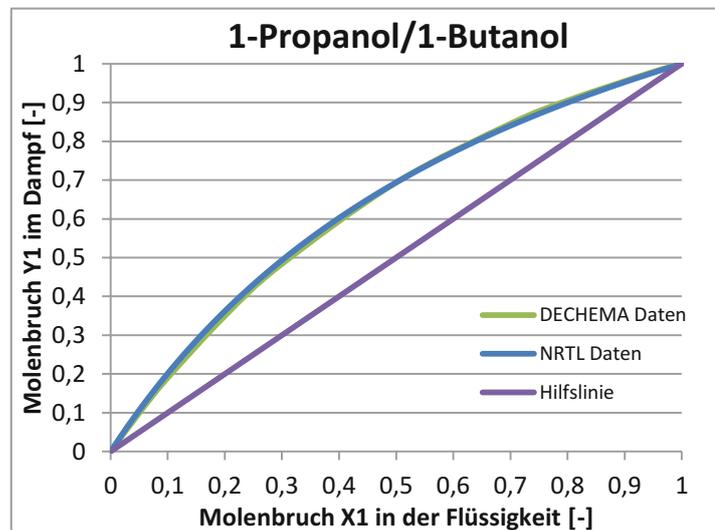


Abbildung 62: Flüssig/Dampf Gleichgewicht 1-Propanol/1-Butanol

1-Propanol/Propylacetat

Tabelle 52: Experimentelle Daten
1-Propanol/Propylacetat [75]

Experimentelle Daten	
Druck:	1,013 bar
1-Propanol (1)	Propylacetat (2)
X1	Y1
0	0
0,136	0,216
0,29	0,37
0,387	0,448
0,444	0,492
0,558	0,573
0,636	0,627
0,715	0,688
0,831	0,793
0,864	0,825
0,905	0,871
0,952	0,93
1	1

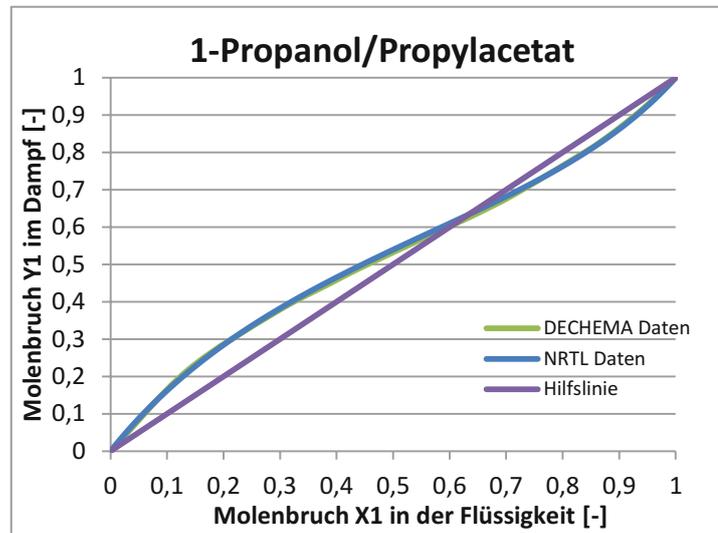


Abbildung 63: Flüssig/Dampf Gleichgewicht 1-Propanol/Propylacetat