

Pilotversuche für eine Vielzahl von Grundoperationen

Leistungsfähiger durch Versuche

Die modernen Versuchszentren des Geschäftsbereichs Prozesstechnologie von Sulzer Chemtech bieten Serviceleistungen zur Durchführung von Pilotversuchen für einzelne und kombinierte Grundoperationen. Dazu stehen eine umfangreiche Anzahl von trenn- und polymertechnischen Anlagen, hoch qualifizierte Versuchsingenieure und Analysetechnik für die Prüfung von Systemen im Miniplant- und Pilotmaßstab zur Verfügung. Die Versuche dienen unter anderem dazu, die im Prozessdesign getroffenen Annahmen zu validieren und Kunden bei ihren Entwicklungsprojekten zu unterstützen.

Der Bereich der Prozesssimulation hat sich gewaltig weiterentwickelt. So stehen heute umfangreiche elektronische Datenbanken mit den physikalischen Eigenschaften von Reinstoffen und Gemischen zur Verfügung, auf die problemlos mit dem PC zugegriffen werden kann. Dank dieser

Werkzeuge sowie benutzerfreundlicher grafischer Oberflächen, effizienter Programme und umfangreicher Korrelationsbibliotheken ist es Chemie- und Prozessingenieuren gelungen, ihre Effizienz und Produktivität erheblich zu steigern. So können heute binnen kurzer Zeit alternative Designs und hybride Prozess-

lösungen entwickelt werden, bei denen Prozessschritte mit parametrischen Sensitivitätsanalysen kombiniert werden. Dies wiederum ermöglicht es den Ingenieuren, immer komplexere Optimierungslösungen anzubieten.

Schon 1966 stellte Sherwood fest, dass jeder technische Designprozess mit Annahmen verbunden ist¹ und schlug folgende Möglichkeiten vor, die fehlenden Daten zu ermitteln: Nutzung des unternehmenseigenen Labors, Bau einer Pilotanlage oder Einkauf des Wissens. Mehrere Jahrzehnte später haben sich zwar die Werkzeuge weiterentwickelt, doch die Beschreibung bleibt noch immer sehr zutreffend.

Vielfältiger Bedarf für Pilotversuche

Aus wirtschaftlicher Sicht werden Pilotversuche notwendig, sobald es teurer ist, die Unsicherheit der Annahmen durch entsprechende Reserven abzudecken, als einen Pilotversuch durchzuführen. Natürlich gibt es auch Fälle, bei denen sich der Umfang der Unsicherheit nicht quantifizieren lässt.

Die **Rektifikation** ist ein Trennverfahren, das intensiv untersucht wurde. Heute können viele chemische Trennprozesse zuverlässig simuliert werden, ohne dass dafür Versuche erforderlich sind. Wenn der «Unsicherheitsrahmen» identifiziert ist, können die Ingenieure entsprechende konstruktive Reserven ein-

¹ Dünnschichtverdampfer.



bauen. Dies geschieht typischerweise durch Erhöhung des Rücklaufverhältnisses, Hinzufügen weiterer Trennböden oder Verlängerung der Packungsbetten. Ein gutes Beispiel für ein System, das sich sehr gut vorhersagen lässt, ist die Konzentration von wässrigem Wasserstoffperoxid durch Verdampfung und Rektifikation. Die Simulation von Reinigungsprozessen hingegen kann sich schwierig gestalten, wenn der Zulauf viele verschiedene Chemikalien enthält.

Bei der Dimensionierung von Rektifikationskolonnen zur Herstellung von Produkten aus Steinkohlenteer weist das Chromatogramm des Einsatzstoffes nicht selten über 100 Peaks auf. Einige der exotischen Chemikalien sind nicht einmal in gängigen Datenbanken zu finden. In solchen Fällen könnte die Durchführung eines Validierungsversuchs zur Simulation der Rektifikation helfen. Dies gilt insbesondere dann, wenn durch die Rektifikation die Konzentration bestimmter Komponenten aufgrund ihrer Toxizität unter einen bestimmten Grenzwert gesenkt werden soll und das Vertrauen in die Simulationsergebnisse begrenzt ist.

Der Prozess der Verdampfung als verfahrenstechnische Grundoperation ist recht gut bekannt. Die Herausforderungen bei der Modellierung der Dampf-

Flüssigkeits-Gleichgewichte ähneln denen bei der Rektifikation. Für Vakuumprozesse und Einsatzstoffe mit höherer Viskosität wird häufig das Verfahren der **Filmverdampfung** eingesetzt. Hier können Pilotversuche dabei helfen, die Anzahl von niedrigsiedenden Restverunreinigungen in einem hochsiedenden Produkt bzw. die Verluste an einem niedrigsiedenden Produkt bei der Verdampfung aus einem höhersiedenden Ausgangsgemisch zu optimieren bzw. zu verifizieren ¹. Darüber hinaus können Pilotversuche zur Überprüfung des errechneten Wärmeübergangskoeffizienten eingesetzt werden.

Ein weiterer Prozess, bei dem Pilotversuche erforderlich sind, ist die Trennung durch **fraktionierte Kristallisation**. Dieses mehrstufige Trennverfahren basiert auf dem Übergang von der flüssigen in die feste Phase und einer Selektivität im Fest-Flüssig-Gleichgewicht. Mithilfe dieses Verfahrens können Stoffmischungen mit mehreren Komponenten in kleine Fraktionen mit hoher Reinheit der ausgewählten Komponenten aufgespalten werden. Auch wenn die Fest-Flüssig-Gleichgewichte für viele binäre und ternäre Systeme bekannt sind, lässt sich die Trennung ohne Durchführung von Pilotversuchen nicht genau



³ Gerührte Kolonne für die Flüssig-Flüssig-Extraktion im Pilotmaßstab.

vorhersagen. Eine der Schwierigkeiten liegt in der Auswirkung des Kristallhabitus (Form) auf die Fähigkeit der kristallisierten Masse, Teile der Mutterlauge mit den Verunreinigungen zurückzuhalten². Mithilfe der Ergebnisse aus den Pilotversuchen lässt sich ein zuverlässiges Design für eine industrielle Anlage realisieren. Ein typisches Beispiel ist die Reinigung von Acrylsäure durch Kristallisation ².

Ähnlich verhält es sich beim Scale-up von Kolonnen zur **Flüssig-Flüssig-Extraktion**. Diese Technologie zeichnet sich durch einen niedrigen Energieverbrauch aus und ermöglicht die Konzentration und Reinigung von in großen Flüssigkeitsmengen gelösten Chemikalien. Für viele Anwendungen werden bevorzugt Kolonnen mit bewegten Einbauten eingesetzt, da diese eine kontrollierte Energiezufuhr in den bewegten Abschnitten ermöglichen. In den meisten Fällen sollten jedoch Pilotversuche durchgeführt werden, um sicherzustellen, dass sich das System so verhält, wie es die Daten zu den Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten vermuten lassen.

Manche Stoffmischungen enthalten Salze oder Verunreinigungen, die sich auf die Grenzflächenspannung und somit auf die Tropfenbildung und die

²^a und ²^b Anlage zur Kristallisation von Acrylsäure und Kristallisations-Pilotanlage.



Phasentrennung auswirken können. Mithilfe von Pilotversuchen konnten Kolonnen mit bewegten Einbauten [3] erfolgreich auf Durchmesser von bis zu 3,1 m skaliert werden. Für größere Volumenströme werden aufgrund ihres höheren spezifischen Durchsatzes häufig Packungskolonnen bevorzugt. Der Durchmesser einer Kolonne zur Flüssig-Flüssig-Extraktion lässt sich mit hoher Zuverlässigkeit skalieren, solange die axiale Rückvermischung entsprechend berücksichtigt wird. Zur Überprüfung dieses Phänomens sind häufig Versuche in einer Pilotkolonne erforderlich³.

Membrantrennverfahren wie die **Per-vaporation** und **Membranfiltrationsprozesse** (Umkehrosmose, Nanofiltration in wässrigen und Lösungsmittelgemischen) stoßen in der Industrie aufgrund ihrer Fähigkeit, Azeotrope zu trennen, und ihrer Energieeffizienz auf zunehmendes Interesse⁴.

Der komplexe Aufbau von Membranen und ihre vielseitige Einsatzfähigkeit erfordern in diesem vielversprechenden Gebiet rasche Innovationszyklen.

Die Grundlagen des Membrandesigns sind zwar bekannt⁴, doch der spezifische Durchsatz und die Selektivität einer Membran für ein bestimmtes Gemisch lassen sich selten genau vorhersagen. Da

auch die Größe der benötigten Membranfläche einen Einfluss auf die Investitionskosten einer Anlage hat, ist die Durchführung entsprechender Pilotversuche generell empfehlenswert. Hierbei können neben Selektivität auch die Auswirkungen von Verunreinigungen auf die Leistungsfähigkeit der Membran durch Langzeit-Stabilitätstests überprüft werden.

Die Herausforderungen im Bereich der Verarbeitungsverfahren gehen häufig über die Konzentrations- und Reinigungsprozesse hinaus, zum Beispiel bei der Verarbeitung von färbungsanfälligen Produkten wie Triethanolamin oder ungesättigten Fettsäuren. Bei diesen Produkten sind je nach verantwortlichem Mechanismus Maßnahmen erforderlich, die die Farbbildung minimieren oder verhindern.

Beispiele für solche Mechanismen sind Oxidation durch Luft (Undichtigkeit) oder andere im Einsatzstoff vorhandene Oxidationsmittel, thermisches Cracken an den heißen Wänden eines Wärmetauschers oder thermisches Cracken innerhalb der Produktmasse bei längerer Verweildauer. Zur Überprüfung der Farbe der Endprodukte kann ein entsprechender Pilotversuch in einem Fallfilmverdampfer, einem Dünnschichtverdampfer

oder einer Rektifikationskolonne durchgeführt werden. Einige Anwendungen dienen der Entfernung von Geruchsstoffen wie zum Beispiel für Oleochemikalien in der Kosmetikindustrie. Andere Anwendungen dienen der Konzentration von Geruchsstoffen, wie beispielsweise Mischungen in der Lebensmittelindustrie. Die für den Geruch verantwortlichen Moleküle können nicht als Chemikalien simuliert werden. Wenn noch keine Erfahrungen für die betreffende Anwendung vorliegen, müssen Pilotversuche durchgeführt werden, um eine zuverlässige Vorhersage des Ergebnisses zu ermöglichen.

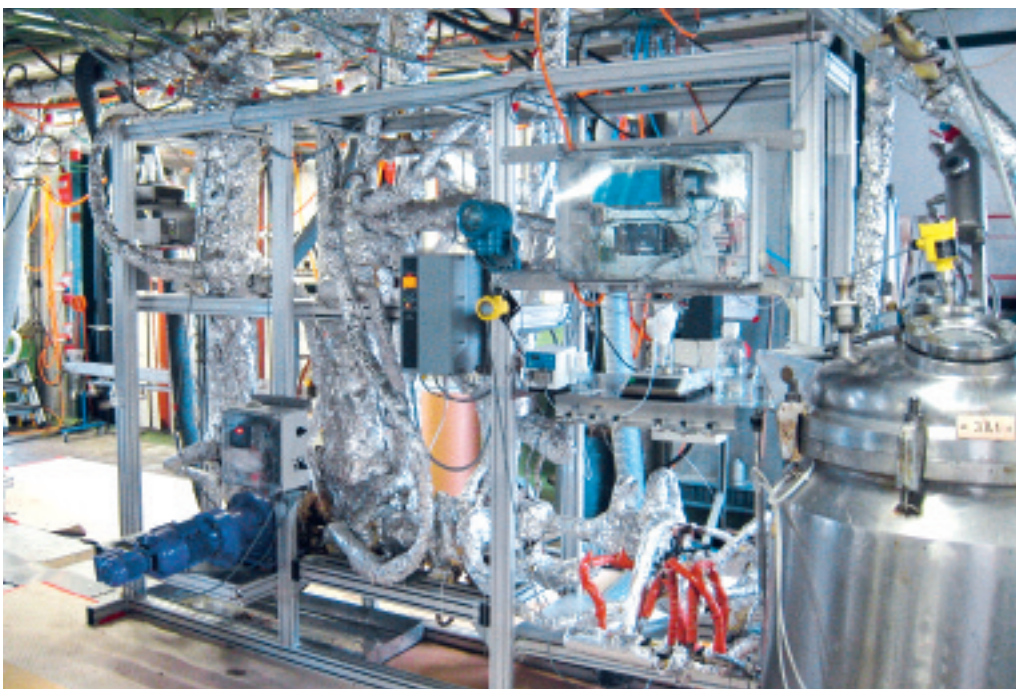
In der Polymertechnik werden Pilotversuche häufig für die Auslegung spezieller Produktionsprozesse und die Skalierung von Prozessausrüstungen benötigt^[4]. Bei Polymerisationsprozessen verändert sich die Viskosität um mehrere Größenordnungen – in manchen Fällen sogar um den Faktor 10^6 und mehr. Dies macht eine Vorhersage des Fließverhaltens und der Phasengleichgewichte sehr schwierig. Hier sind vor der Auslegung einer industriellen Anlage besonders bei neuen Polymeren und Elastomeren Versuche im Pilotmaßstab erforderlich.

Anforderungen an Pilotversuchsanlagen

Große Unternehmen verfügen für gewöhnlich über eigene Versuchseinrichtungen. Zu den Standardausrüstungen gehören normalerweise Rührkesselreaktoren, Rektifikationskolonnen, Verdampfer und Flüssig-Flüssig-Extraktionskolonnen. Je nach Marktsegment werden auch spezielle Technologien wie Membrantrennanlagen implementiert. Die Herausforderungen beim Betrieb von Inhouse-Einrichtungen liegen hauptsächlich in der Kontrolle der Kosten und der Erhaltung des Know-hows.

Alle möglichen Versuchsanlagen bereitzuhalten ist mit hohen Kosten verbunden. In manchen Fällen stellen Mietanlagen eine gute Alternative dar, doch neben den Finanzierungskosten für die Versuchsanlagen müssen in jedem Fall auch bestimmte Anforderungen in puncto Sicherheit, Personenschutz und Umweltschutz erfüllt werden. Außerdem sind

[4] Polymerisations-Pilotanlage.



neben den eigentlichen Pilotanlagen noch Analysegeräte, ein Chemikalienlager und eine Lüftungsanlage erforderlich. Häufig müssen die Installationen explosionsicher ausgeführt sein, was weitere teurere Ausrüstung erfordert.

Besonders wichtig ist eine korrekte Installation im Hinblick auf die Dichtheit und Isolierung. Da Pilot- und Miniplantanlagen einen geringeren Betriebsinhalt und relativ große Oberflächen aufweisen, wirken sich Leckagen und Wärmeverluste wesentlich stärker auf die Versuchsergebnisse aus als bei Anlagen im industriellen Maßstab. Um diese Auswirkungen zu minimieren, sind umfangreiche Begleitheizungs- und teure Dichtungssysteme erforderlich.

Unternehmen, die Polymerisationsprozesse betreiben, sehen sich mit ähnlichen Herausforderungen konfrontiert. Häufig beschränken sich die eigenen Einrichtungen auf einen Rührkessel. Die Implementierung und der Betrieb eines Schlaufenreaktors und eines Finishing-Abschnitts sind kostspielige Investitionen für gelegentliche Prozessentwicklungen.

Ein weiterer nahezu unerschwinglicher Aspekt von Inhouse-Versuchen ist die erforderliche Kompetenz des Betriebspersonals. Pilotversuche sollten die getroffenen Annahmen bestätigen und das Vertrauen in das Prozessdesign festigen. Letztlich liefert der Pilotversuch die Grundlage für die Konstruktion einer Anlage im großtechnischen Maßstab. Da ein unerkannter Fehler beim Versuch zu verheerenden Konstruktionsfehlern und finanziellen Verlusten führen kann, muss das Versuchspersonal gut geschult sein. Langjährige Erfahrung und Praxis sind dabei äußerst wertvoll.

Die korrekte Bedienung der Regelkreise verdeutlicht dies. In einer großen Anlage dauert es für gewöhnlich eine Woche oder länger, bis die Regelkreise richtig eingestellt sind. Bei einem Pilotversuch sind die verfügbare Zeit und die Menge an Einsatzstoffen begrenzt, d.h., die Einstellung muss innerhalb weniger Stunden erfolgen.

Innovation ist der Schlüssel zu neuen Lösungen, hybriden Prozessen und zur allgemeinen Prozessintensivierung. Die Kombination von Technologien wie

Destillation und Pervaporation, Flüssig-Flüssig-Extraktion und Stripping oder Verdampfung und Kristallisation stellt viele chemische Pilotversuchsanlagen vor große Herausforderungen. Diese kombinierten Technologien sind nicht nur im Hinblick auf die Pilotierung, sondern auch im Hinblick auf die Reserven bei der Dimensionierung der Ausrüstung und die Prozesssteuerung äußerst anspruchsvoll. Die damit verbundene Komplexität begrenzt den Zugang zu neuen und wettbewerbsfähigen Lösungen.

Kundenversuchseinrichtungen bei Sulzer Chemtech

Im Jahr 2009 übernahm Sulzer Chemtech das Unternehmen Kühni. Die vorhandenen Kompetenzen auf dem Gebiet der Prozesslösungen wurden im Geschäftsbereich Prozesstechnologie vereint. Dieser bietet Prozessdesign- und Engineeringleistungen, Prozessausrüstungen, modulare Anlagen und Einheiten für eine Vielzahl von Prozesslösungen. Zum Leistungsangebot gehören auch Pilotversuche für alle verfügbaren Grundoperationen mit der Möglichkeit, diese zu kombinieren.

Folgende Pilotanlagen und Analysegeräte stehen an verschiedenen Standorten zur Verfügung ⁵:

- Destillation
 - 7 Kolonnen (ø 30 bis 500 mm)
 - Kontinuierlich oder diskontinuierlich
 - Glockenböden, Schlitzböden, strukturierte Packungen
- Verdampfer
 - 3 Fallfilmverdampfer
 - 3 Dünnschichtverdampfer ¹
 - 2 Kurzwegverdampfer
- Flüssig-Flüssig-Extraktion
 - 4 Kolonnen (ø 32 bis 150 mm) ³
 - 3 Mischer-Abscheider ø 40 mm,
 - 3 Mischer-Abscheider ø 100 mm
- Membrantechnik
 - Labortestanlagen
 - Pilotanlagen
 - Druckgetriebene Membraneinheit im Pilotmaßstab
- Kristallisation
 - 3 Fallfilmkristallisatoren ²
 - 2 Statische Kristallisatoren
 - 1 Suspensionskristallisator



⁵ Versuchszentrum in Allschwil, Schweiz.

- Polymertechnik
 - Statische Mischreaktoren für die Polymerisation verschiedener Monomere, z.B. Styrol und Lactide (ringförmige Diester der Milchsäure) ⁴
 - Anlage zur Entgasung von verschiedenen Polymeren
 - Pilotlinie für expandierbares Polystyrol (EPS)
 - Verschiedene Extruder und statische Mischer für additive Mischversuche
- Analysetechnik
 - GC-FID, GC-HWD, Headspace-GC
 - HPLC
 - UV/VIS-Spektrometrie
 - Titration (Säure-Base, Karl-Fischer, volumetrisch und coulometrisch)
 - Feststoff- bzw. Feuchtigkeitsgehalt per Thermowaage
- Messung von physikalischen Eigenschaften
 - Dichte
 - Viskosität
 - Oberflächen- oder Grenzflächen-spannung
 - Rheologie

Laurent Zuber
 Sulzer Chemtech AG
 Gewerbestraße 28
 Postfach
 4123 Allschwil
 Schweiz
 Telefon +41 61 486 3708
 laurent.zuber@sulzer.com

Literaturhinweise

- ¹ Sherwood, T.K.: *A Course in Process Design*. Cambridge, MA: MIT Press, 1963.
- ² Chianese, A., Parisi, M.: *Kinetics: Fundamentals of Nucleation and Crystal Growth*. Erscheinungsort: Verlag, Ulrich, J. und Glade, H.: *Melt Crystallization*. Erscheinungsort: Shake Verlag, 2003, S. 41–69.
- ³ Mögli, A., Bühlmann, U.: *The Kühni Extraction Column. Handbook of Solvent Extraction*. Hg.: T.C. Baird, M. H. I. Lo, und Hanson, C. New York: Wiley Interscience, 1983.
- ⁴ Jonquière, A., et al. *Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries*. Journal of Membrane Science 206, 2002, S. 87–117.