

Diss. ETH Nr. 14350

# A SIMULATED MOVING BED REACTOR (SMBR) FOR ESTERIFICATIONS

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH (ETHZ)  
for the degree of  
Doctor of Technical Sciences

Presented by

Florian Lode

Master of Science in Chemical Engineering,  
University of Wisconsin at Madison, USA  
born March 21, 1972  
Citizen of Germany

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. M. Morbidelli, examiner  
Prof. Dr. M. Mazzotti, co-examiner  
Zurich, 03. Sep. 2001

## Abstract

Reactive "Simulated Moving Bed" chromatography (SMBR) is a continuous and counter-current operation combining chemical reaction and adsorptive separation within one single apparatus. Its application promises substantial improvements in process performance, especially for equilibrium limited reactions involving heat-sensitive products, as for example fine chemicals or pharmaceuticals.

In this work, a general strategy towards the optimum design of a SMBR process is developed and applied to the synthesis of methyl acetate, catalyzed by a sulfonated poly(styrene-divinylbenzene) resin, as a model system. Starting from a suitable mathematical representation of the experimentally determined adsorption thermodynamics and the reaction kinetics, a model for a reactive chromatographic column is developed and validated by comparison with experimental data. This model is extended towards the description of a SMBR process in order to be able to investigate the influence of various process parameters on the behavior of such a unit through extensive numerical simulations.

In order to devise a more efficient design tool, the behavior of a true counter-current process (TCC) is investigated as an approximation to the SMBR. From a mathematical analysis of the corresponding mass balance equations based on equilibrium theory, the dimensionless ratios between the volumetric fluid and solid flow rates in each of the unit's sections, as well as the Damkohler numbers in the two central ones, are identified as the parameters of prime importance for the process design. In the case of linear systems, an analytical solution to describe the internal concentration profiles at steady-state is derived and explicit design criteria with respect to the optimum performance of the TCC process in terms of productivity and solvent consumption are presented. For the SMBR process, these criteria can be used as qualitative guidelines in the early stages of process design. For a more accurate quantitative prediction of the SMBR behavior, an additional design method is highlighted here taking properly into account the residence time distribution in the SMBR.

Considering the synthesis of methyl acetate, a SMBR process is analyzed in detail through numerical simulations utilizing the parametrical framework and the design rules described above. In particular, the influence of changes in the feed concentration and in the switch time on the performance of the unit in terms of reactant conversion and product separation is investigated and rationalized. The

practical feasibility of the process under consideration is proven using a unit of mini-plant scale, and major trends in unit behavior as identified by the model simulations are validated experimentally.

For the model system, the consumption of methanol during the solid phase regeneration step, that is the desorption of water from the resin, is identified as the major economical limitation. As the high solvent requirement is determined by the competitive sorption behavior of water and the alcohol on the strongly acidic resin, and is therefore encountered not only for the model system but for water forming condensation reactions in general, the use of partially sulfonated ion-exchange resins as improved stationary phases is investigated. In detail, the competitive sorption behavior of water / methanol mixtures, as well as the remaining binary pairs involved in the model system, is experimentally determined for resins of different acid loading. Decreasing degrees of sulfonation are shown to lead to a decrease in the affinity of the resin towards water as compared to the alcohol, thus facilitating the desorption of water and potentially improving process performance. The experimental results are modeled based on an extension of Flory's theory of polymer elasticity, and trends in the model parameters are identified in order to obtain a predictive tool to describe the competitive sorption behavior on the resins as a function of the acid loading. Finally, the catalytic activity of the partially sulfonated resins is investigated and conclusions towards their performance as stationary phases in reactive SMB applications are drawn.

# Zusammenfassung

Reaktive "Simulated-Moving-Bed"-Verfahren (SMBR) vereinen chemische Reaktion und chromatographische Trennung in einem einzelnen Gegenstromapparat. Die Möglichkeit durch kontinuierliche Trennung der Produkte eine durch unvorteilhafte Lage des chemischen Gleichgewichtes bedingte Umsatzlimitierung zu überwinden, führt hierbei zu einem äusserst effizienten Hybridprozess. Dieser bietet sich als Alternative zu etablierteren Verfahren wie zum Beispiel der Reaktivdestillation an, besonders im Hinblick auf die Herstellung thermisch empfindlicher Produkte aus dem Bereich der Feinchemie und der Pharmazie.

In der vorliegenden Arbeit wird eine generell gültige Strategie zur Auslegung eines SMBR-Verfahrens entwickelt und auf das Fallbeispiel der Methylacetatsynthese angewandt. Ein sulfonsaures Poly(Styrol-Divinylbenzol)-Harz übernimmt hierbei gleichzeitig die Funktion eines selektiven Adsorbens als auch jene eines katalytisch aktiven Feststoffes. Auf der Basis einer geeigneten mathematischen Beschreibung der experimentell ermittelten Adsorptionsthermodynamik und der Kinetik der chemischen Reaktion wird ein Modell zur Beschreibung des dynamischen Verhaltens eines chromatographischen Einzelsäulenreaktors ausgearbeitet und seine Gültigkeit durch Vergleich mit experimentellen Daten bestätigt. Eine Weiterentwicklung dieses Modells ermöglicht nun die Untersuchung des Verhaltens eines SMB-Reaktors in Abhängigkeit der Betriebsparameter mittels aufwendiger, numerischer Simulationen.

Da eine Verfahrensoptimierung basierend allein auf der numerischen Simulation des Prozessverhaltens bei der Vielzahl der Einflussgrössen als nicht effizient erscheint, werden hier am vereinfachten Beispiel des echten Gegenstromprozesses Richtlinien zur Auslegung eines SMBR-Verfahrens ausgearbeitet. Dazu werden durch eine auf der Gleichgewichtstheorie basierende Analyse der differentiellen Massenbilanzgleichungen die dimensionslosen Flussratenverhältnisse der fluiden und festen Phase in den vier Sektionen des SMB-Reaktors, sowie die Damköhlerzahlen im reaktiven Teil, als Haupteinflussgrössen auf das Reaktorverhalten identifiziert. Im Fall eines linearen Reaktionssystems können ferner analytische Lösungen zur Beschreibung der Konzentrationsprofile im Inneren des Reaktors und somit explizite Auslegungskriterien zur Optimierung des Verfahrens im Hinblick auf die Produktivität sowie den Lösungsmittelverbrauch hergeleitet werden. Ein Vergleich des vereinfachten Prozessmodells mit detaillierten Simulationen zum Verhalten des reaktiven

SMB-Verfahrens ergeben eine annähernde Übereinstimmung zwischen beiden Verfahren, so dass die erhaltenen Kriterien als Richtlinien für die SMBR-Auslegung im frühen Stadium der Prozessentwicklung verwendet werden kann. Zusätzlich zu den auf dem echten Gegenstromverfahren basierenden Modellen wird ausserdem ein Ansatz auf der Basis einer Analyse der Verweilzeitverteilung im SMB-Reaktor als Möglichkeit zur verbesserten Vorhersage des Verfahrensverhaltens präsentiert.

Im Hinblick auf das Modellsystem der Methylacetatsynthese wird nun ein SMBR-Prozess unter Zuhilfenahme der oben identifizierten dimensionslosen Prozessgrößen mittels numerischer Simulationen untersucht. Insbesondere der Einfluss der Zulaufzusammensetzung und der Taktzeit auf den Umsatz der chemischen Reaktion sowie die Trennung der entstehenden Produkte stehen hierbei im Vordergrund. Die technische Realisierbarkeit des Verfahrens wird ferner im Miniplantmassstab gezeigt, und die im Rahmen der Simulationen gefundenen Zusammenhänge zwischen den Betriebsgrößen und dem Reaktorverhalten werden experimentell bestätigt.

Im Rahmen der Prozessoptimierung wird für das vorliegende Fallbeispiel der Methanolverbrauch zur Regenerierung des Adsorbens, d.h. zur Desorption des gebundenen Wassers, als Schwachpunkt in Bezug auf die wirtschaftliche Rentabilität des Verfahrens identifiziert. Dieser hohe Lösungsmittelverbrauch steht in direktem Zusammenhang mit der im Vergleich zum Methanol sehr hohen adsorptiven Affinität des Wasser zum Adsorberharz. Da dieses Verhalten generell bei vielen mittels solcher Harze katalysierten Kondensationsreaktionen angetroffen wird, wird hier die partielle Desulfonierung des Polymergerüsts als möglicher Schritt zur Verbesserung der adsorptiven Harzeigenschaften untersucht. Sinkende Sulfonsäurekonzentrationen führen hierbei zu einer Verringerung der adsorptiven Selektivität des Harzes im Hinblick auf Wasser, so dass dessen Desorption vereinfacht und damit die Rentabilität des Prozesses möglicherweise verbessert wird. Eine Modellierung der experimentellen Daten im Rahmen von Florys Theorie der Gelelastizität erlaubt dabei die Ausarbeitung von empirischen Korrelationen zwischen den Modellparametern und der jeweiligen Sulfonsäurekonzentration im Harz und eröffnet so die Möglichkeit einer Vorhersage der adsorptiven Eigenschaften. Den Abschluss der Arbeit bilden eine Untersuchung der katalytischen Aktivität der partiell sulfonierten Harze sowie ein Ausblick auf ihre Verwendbarkeit als Stationärphasen in chromatographischen Reaktionsprozessen.