



BSc Stephan Daniel

**Prozessintensivierung durch Reaktivverfahren
am Beispiel der Auftrennung wässriger
Ameisensäure-Essigsäure-Gemische**

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

Masterstudium Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuerin

Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Susanne LUX

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

AFFIDAVIT

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.

14.11.2014

Datum / Date

Stephan David

Unterschrift / Signature

Danksagung

Ein besonderer Dank geht an dieser Stelle an Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer für die Ermöglichung dieser Arbeit und für das entgegengebrachte Vertrauen.

Für die fachliche Betreuung und tatkräftige Unterstützung möchte ich mich bei meinen beiden Betreuerinnen Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Susanne Lux und Dipl.-Ing. Daniela Painer bedanken. Darüber hinaus gilt mein Dank dem gesamten Team des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik für die hervorragende Zusammenarbeit. Mein Dank gilt auch allen anderen Kolleginnen und Kollegen, die mir hilfreich zur Seite gestanden sind.

Ebenso ein herzliches Dankeschön geht an meine Familie, die mich während meines gesamten Studiums stets unterstützt hat.

Kurzfassung

Wässrige Fermentationsbrühen und Prozessabwässer aus der chemischen Industrie, der Petrochemie sowie der Zellstoff- und Papierindustrie enthalten vielfach geringe Mengen an Carbonsäuren. Aufgrund der hohen Marktpreise der Säuren sowie der geltenden Umweltgesetzeauflagen wird eine Rückgewinnung der Carbonsäuren aus diesen Lösungen immer interessanter. In der Literatur existieren verschiedene Verfahren, durch die eine Abtrennung und Aufkonzentrierung der Carbonsäuren ermöglicht wird, jedoch stehen diesen meist relativ hohe Prozess- und Energiekosten gegenüber. In dieser Arbeit soll ein neuartiges Verfahren untersucht werden, welches eine Kombination aus Reaktivextraktion mit anschließender Reaktivdestillation in einer Batch-Rektifikationskolonne bei Umgebungsdruck darstellt. Ausgehend von fünf unterschiedlichen Säurekonzentrationen der wässrigen Ausgangslösung, bestehend aus Wasser, Essigsäure und Ameisensäure, erfolgt in einem ersten Schritt die Extraktion der beiden Säuren mittels der in Undecan gelösten, reaktiven Extraktionskomponente Cyanex® 923. Die erhaltene organische Extraktphase dient bei der anschließenden Reaktivdestillation als Feedlösung. Durch Zusatz von Methanol werden die beiden extrahierten Säuren zu ihren jeweiligen Estern umgesetzt, und diese anschließend über den Kopf der Kolonne abgezogen. Durch die permanente Entfernung der produzierten Ester aus der Kolonne kann somit das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben werden. Neben dem Einfluss von vier unterschiedlichen Verhältnissen von Methanol zur Säurekonzentration im Sumpf werden in dieser Arbeit zudem noch der Einfluss einer erhöhten Heiztemperatur und einer unterschiedlich langen Konditionierungszeit auf die jeweilige Produktion an Estern untersucht. Es kann gezeigt werden, dass die zu wählenden Prozessparameter des Versuchs entscheidend von der Säurekonzentration im Sumpf abhängen, und dass die produzierte Menge an Methylformiat, aufgrund der schnelleren Veresterungsreaktion der Ameisensäure, deutlich höher ausfällt als jene des Methylacetats.

Abstract

Aqueous fermentation broths and process wastewaters from the chemical, petrochemical, pulp and paper industry often contain small amounts of carboxylic acids. Due to the high market prices of the acids and the prevailing environmental laws, the recovery of the carboxylic acids from these solutions becomes increasingly important. Different authors have proposed various ways for the separation, purification and concentration of the acids. However, most of these methods are associated with high process and energy costs. The purpose of this work is to examine the feasibility of the extraction and recovery of formic acid and acetic acid from an aqueous solution by combination of a reactive extraction, followed by a reactive distillation in a batch rectification column at ambient pressure. Based on five different acid concentrations of the starting aqueous solution the first step includes the extraction of the two acids by means of the reactive extraction component Cyanex® 923 dissolved in undecane. The obtained organic extraction phase is then used in the subsequent reactive distillation as feed solution. By the addition of methanol, the two acids are converted into their respective esters and subsequently removed via the top of the column. Due to the permanent removal of the esters, the reaction equilibrium is shifted to the product side. In this work the influence of four different ratios of methanol to acid and the influence of an increased heating temperature on the respective production of esters are investigated. Furthermore, the effect of different conditioning times is studied. It can be shown that the selected process parameters strongly depend on the initial acid concentration in the feed and that the produced amount of methyl formate is significantly higher compared to that of methyl acetate due to the faster formic acid esterification.

Inhaltsverzeichnis

<u>Danksagung</u>	<u>i</u>
<u>Kurzfassung</u>	<u>ii</u>
<u>Abstract</u>	<u>iii</u>
<u>Inhaltsverzeichnis</u>	<u>iv</u>
<u>Abkürzungsverzeichnis</u>	<u>vi</u>
<u>1 Einleitung</u>	<u>1</u>
<u>2 Stand der Technik</u>	<u>3</u>
2.1 Fällung	3
2.2 Adsorption	3
2.3 Azeotropdestillation	4
2.4 Reaktivdestillation	4
2.5 Membrantrennverfahren	5
2.6 Flüssig-Flüssig Extraktion	6
2.7 Reaktivextraktion	6
2.8 Hochdruckextraktion	7
2.9 Flüssigmembran-Permeation	8
2.10 Dreiphasenextraktion	9
<u>3 Theoretische Grundlagen</u>	<u>10</u>
3.1 Carbonsäuren und ihre Eigenschaften	10
3.2 Veresterung von Carbonsäuren	12
3.3 Lewis-Säure-Base-Konzept	13
3.4 Reaktivextraktion	13
3.4.1 Extraktionsmittel	15
3.4.2 Lösungsmittel/Verdünnungsmittel	18
3.4.3 Lösungsvermittler/Modifier	19
3.4.4 Regeneration	20
3.5 Reaktivdestillation	21
<u>4 Experimentelle Untersuchung</u>	<u>25</u>
4.1 Eingesetzte Analytik	25
4.1.1 Laborgeräte und Titration	25

4.1.2	Gaschromatographie	25
4.2	Reaktivextraktion	26
4.2.1	Versuchsaufbau	27
4.2.2	Versuchsdurchführung	27
4.2.3	Ergebnisse	28
4.2.3.1	Säureextraktion	28
4.2.3.2	Endzusammensetzung der organischen Extraktphase	32
4.3	Reaktivdestillation	33
4.3.1	Versuchsaufbau	34
4.3.2	Versuchsdurchführung	35
4.3.3	Ergebnisse	39
4.3.3.1	Ergebnisse bei geringer Säurekonzentration	39
4.3.3.2	Ergebnisse bei mittlerer Säurekonzentration	60
4.3.3.3	Ergebnisse bei hoher Säurekonzentration	74
4.3.3.4	Vergleich der Ergebnisse aller drei Säurekonzentrationen	88
5	<u>Zusammenfassung und Ausblick</u>	<u>97</u>
I.	<u>Abbildungsverzeichnis</u>	<u>I</u>
II.	<u>Tabellenverzeichnis</u>	<u>V</u>
III.	<u>Literaturverzeichnis</u>	<u>VIII</u>
IV.	<u>Anhang</u>	<u>XII</u>
i.	Verwendete Chemikalien	XII
ii.	Gemessener Wassergehalt der Reinchemikalien	XII
iii.	Reaktivextraktion	XIII
a.	Extrahierte Säure	XIII
iv.	Reaktivdestillation	XIV
a.	Destillatprobenmatrix	XIV
b.	Versuchsdaten	XV

Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
AA	Essigsäure	-
c	Konzentration	[mmol/g]
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	-
ETBE	Ethyl-tert-butylether	-
FA	Ameisensäure	-
FID	Flammenionisationsdetektor	-
GC	Gaschromatograph	-
GH	Geringe Heizleistung	-
H ₂ O	Wasser	-
HH	Hohe Heizleistung	-
K	Nernstsche Verteilungskoeffizient	[]
Kc	Gleichgewichtskonstante	[]
KGS	Kohlenstoffgebundene, sauerstoffhaltige Extraktionsmittel	-
KK	Kurze Konditionierungszeit	-
Ks	Dissoziationskonstante	[]
LIX	Liquid Ion Exchanger	-
LK	Lange Konditionierungszeit	-
MA	Methylacetat	-
MeOH	Methanol	-
MF	Methylformiat	-
MK	Mittlere Konditionierungszeit	-
MTBE	Methyl-tert-butylether	-
PGS	Phosphorgebundene, sauerstoffhaltige Extraktionsmittel	-
TAME	Tert-amyl-methylether	-
TBP	Tributylphosphat	-
TOPO	Trioctylphosphinoxid	-
TRPO	Trialkylphosphinoxid	-
US	Unterstöchiometrisches Methanolverhältnis	-
w	Gewichtsprozent	[g/g]
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor	-

Indizes tiefgestellt

AA	Essigsäure
Aqu	Wässrige Phase
E	Extraktphase
FA	Ameisensäure
Ges	Gesamt
i	Komponente
Org	Organische Phase
R	Raffinatphase

1 Einleitung

Carbonsäuren werden als wichtige Rohstoffe und Additive in einem breiten Spektrum der Industrie als Lebensmittelzusatzstoffe, Weichmacher, Pestizide, Tenside, Hilfsstoffe, Farbstoffe, Arzneimittel und dergleichen eingesetzt. Sie fallen erwünscht, aber vielfach auch unerwünscht als verunreinigende Bestandteile in einer Vielzahl von wässrigen Prozessströmen an. Zu nennen seien hierbei vor allem Abwasserströme aus der Petrochemie, der chemischen Industrie sowie der Zellstoff- und Papierindustrie^{1,2}. Beispielsweise entstehen bei der industriellen Produktion organischer Chemikalien durch partielle Oxidation von Kohlenwasserstoffen außer dem gewünschten Hauptprodukt der Oxidationsreaktion auch zahlreiche Carbonsäuren als unerwünschte Nebenprodukte. Neben Vertretern der höhersiedenden Carbonsäuren sind es vor allem Ameisensäure und Essigsäure, die hier als Begleitsubstanzen gebildet werden und nach der Abtrennung des Hauptprodukts mit einem Gehalt von bis zu 10 Gew.% im restlichen Abwasser vorliegen^{3,4}. Abwasserströme mit geringem Säuregehalt, hierbei im Speziellen an Essig- und Ameisensäure, entstehen zudem auch bei der Produktion von Furfural und beim Zellstoffaufschluss⁵. Neben der Erzeugung von Industriechemikalien aus fossilen Rohstoffen erlangen, aufgrund der rasant ansteigenden Rohölpreise in den vergangenen Jahren, auch andere Verfahren zunehmend an Bedeutung. Im Speziellen sei hier die Fermentation von Biomasse zu nennen, bei der die Wertschubstanzen in verdünnter Form in einer wässrigen Multikomponentenmischung, der Fermentationsbrühe, anfallen. Die Säurekonzentration in solchen Mischungen liegt typischerweise bei maximal 10 Gew.%, fällt jedoch vielfach auch bedeutend geringer aus^{1,3,4,6,7}. Eine direkte Entsorgung dieser anfallenden, leicht sauren Prozessströme ins Abwasser ist jedoch angesichts ihres hohen chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) und der herrschenden Umweltgesetzeauflagen vielfach nicht zulässig oder mit hohen Entsorgungskosten verbunden. Eine Nachbehandlung des Prozessabwassers ist somit vielfach unumgänglich. Da jedoch die enthaltenen Mengen an organischen Verbindungen meist nur sehr gering sind, ist eine konventionelle thermische Behandlung des Abwassers durch eine Verbrennung oder Oxidation sehr teuer. Teilweise kommen auch andere Verfahren der chemischen Zersetzung zum Einsatz, beispielsweise eine Nassoxidation. Die im Abwasser noch vorhandenen Carbonsäuren werden jedoch bei all diesen Verfahren zerstört und gehen

somit verloren. Eine entsprechende Rückgewinnung der Säuren – d.h. eine entsprechende Abtrennung, Reinigung und Aufkonzentrierung der Säuren aus den industriellen Abwässern und Fermentationsbrühen – erscheint somit nicht nur aus dem Blickwinkel des Umweltschutzes, sondern auch aus ökonomischer Sicht vielfach sinnvoller. In den meisten Fällen gestaltet sich dies jedoch als schwierig und ist mit zahlreichen Problemen verbunden: Eine reine Aufkonzentrierung der verdünnten Carbonsäuren durch Verdampfen des Wassers wird beispielsweise, aufgrund der geringen Säurekonzentrationen und den damit verbundenen hohen Energiekosten sowie der hohen Affinität der Säuren zum Wasser, im Normalfall nicht betrieben. Zudem kann mittels Destillation keine Fraktionierung von nichtflüchtigen Säuren erzielt werden. Bei hohen Produktkonzentrationen tritt darüber hinaus das Problem der Azeotrope auf und macht den Einsatz zusätzlicher Verfahren, wie beispielsweise einer Azeotropdestillation, notwendig. Ein weiteres Problem liegt in der Vielfältigkeit der anfallenden Komponenten in den Abwasserströmen, in denen neben den Carbonsäuren meist noch eine Reihe anderer organischer Verbindungen, wie Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester, Amine und dergleichen, auftreten. In Fermentationsbrühen kommen vielfach zudem noch Puffer- und Nährlösungen, Salze, Farbstoffe, Proteine und Zellen bzw. Zellfragmente hinzu^{1,3-10}.

In der Literatur und Technik existieren aus diesem Grund eine Reihe verschiedener Lösungsstrategien und Verfahren, mit denen man versucht, diese Probleme zu umgehen und einen möglichst großen Abtrennungsgrad der Säuren aus dem Abwasser zu erzielen. Einige der wichtigsten Verfahren werden hierzu im folgenden Kapitel vorgestellt.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Rückgewinnung von zwei Carbonsäuren (Essigsäure und Ameisensäure) aus einer wässrigen Lösung mittels reaktiver Verfahren zu untersuchen. Hierbei werden die Carbonsäuren in einem ersten Schritt mithilfe eines reaktiven Extraktionsmittels aus der wässrigen Phase extrahiert und anschließend mit Methanol zu ihren jeweiligen Estern umgesetzt. Die Wahl fiel hierbei auf diese beiden Säuren, da sie einerseits sehr häufig bei den genannten Prozessen im Abwasser zu finden sind, und andererseits auch fundamentale Chemierohstoffe darstellen.

2 Stand der Technik

In der Literatur und Technik existieren verschiedene Ansätze und Verfahren, um eine Abtrennung von Carbonsäuren aus Fermentationsbrühen bzw. aus verdünnten wässrigen Lösungen möglichst effizient und kostengünstig zu realisieren. Das Ziel dieses Kapitel ist es, einen Überblick über einige der wichtigsten Methoden der Säurerückgewinnung zu liefern.

2.1 Fällung

Lange Zeit stellte die Fällung das klassische Verfahren der Säurerückgewinnung dar. Durch Zusatz von Calciumhydroxid oder Calciumcarbonat zur Fermentationsbrühe entsteht das Calciumsalz der Säure, welches als Präzipitat ausfällt. Das feste Calciumsalz wird durch Filtration abgetrennt und anschließend mit Schwefelsäure behandelt, wodurch die Carbonsäure wieder freigesetzt wird. Daneben entsteht jedoch auch Calciumsulfat (Gips) als Nebenprodukt. Die freie Säure wird je nach Qualitätsanforderungen noch durch weitere Reinigungsschritte, wie Filtration, Aktivkohlebehandlung oder Ionentauscher, aufgereinigt. Die klassische Fällung zählt somit zu einem der einfachsten und zuverlässigsten Verfahren der Säurerückgewinnung, verursacht jedoch, aufgrund der großen Menge an benötigten Chemikalien, relativ hohe Prozesskosten. Da das beim Prozess anfallende Calciumsulfat meist nicht anderweitig verwendet werden kann, fallen zusätzlich noch Kosten für dessen Entsorgung an. Zudem gestaltet sich eine anschließende Kristallisation der erhaltenen Säuren als sehr schwierig und führt meist nur zu geringen Ausbeuten¹¹⁻¹⁵.

2.2 Adsorption

Carbonsäuren können unter Umständen auch mittels Adsorption an einem bestimmten Medium rückgewonnen werden. Diese Methode wird vielfach bei Fermentationsbrühen verwendet, da beim Einsatz von flüssigen Extraktionsmitteln teilweise das Problem der Kontamination der wässrigen Phase, aufgrund von Emulsionsbildung oder Lösung des Extraktionsmittels im Wasser, besteht. Durch den Einsatz von adsorptiven Medien

besteht diese Gefahr nicht⁴. Kawabata u. a. (1982)² stellten hierzu ein Verfahren zur Abtrennung von Carbonsäuren mittels eines gelförmigen oder porösen Adsorptionsmediums, bestehend aus vernetzten Polymerverbindungen mit einer Pyridin-Grundstruktur, vor. Die Desorption der aufgenommenen Carbonsäuren erfolgte unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels, wie beispielsweise aliphatischen Alkoholen, aliphatischen Ketonen und Carbonsäureestern.

2.3 Azeotropdestillation

Als bekanntes Verfahren existiert auch die Flüssig-Flüssig-Extraktion mit anschließender Azeotropdestillation. Hierbei wird der mit Säure und teilweise auch Wasser beladene organische Extraktstrom nach Kontakt mit dem zu behandelnden Abwasser in eine Destillationskolonne geleitet und mit einem Schleppmittel versetzt. Das Schleppmittel wird zusammen mit dem Großteil des Wassers über den Kopf der Kolonne abgezogen. Nach der Kondensation und Phasentrennung des Destillats wird das Schleppmittel erneut der Kolonne zugeführt. Dieses Verfahren benötigt im Vergleich zu einer reinen Rektifikation deutlich weniger Energie, ist jedoch nur für hohe Säurekonzentrationen interessant¹⁶⁻¹⁸.

2.4 Reaktivdestillation

Eine weitere Möglichkeit der Rückgewinnung von Carbonsäuren aus wässrigen Lösungen kann mittels der Reaktivdestillation erfolgen. Hierbei werden die Carbonsäuren beispielsweise durch Zusatz von Methanol verestert, wobei die produzierten Ester anschließend als Destillat abgezogen werden²⁹.

Neumann und Sasson (1984)³⁰ führten hierzu Laborversuche zur Rückgewinnung von Essigsäure durch Veresterung mit Methanol in einer Reaktivdestillationskolonne durch und konnten 84% der eingesetzten Essigsäure als Methylacetat abtrennen.

Xu u. a. (1999)^{31,32} führten experimentelle Untersuchungen und Simulationen zur Rückgewinnung von Essigsäure aus wässriger Lösung mittels Veresterung durch Methanol durch. Die verwendete Säurekonzentration reichte hierbei von 2,5 bis 9,9 Gew.% Essigsäure. Durch Verwendung des Katalysators Amberlyst-15 konnten sie eine

Rückgewinnung von über 50 Gew.% der Essigsäure in Form von Methylacetat in einer 1,5 Meter hohen Testkolonne erzielen.

2.5 Membrantrennverfahren

Eine effektive Möglichkeit der Abtrennung und Wiedergewinnung von organischen Stoffen stellen Membranverfahren dar. Hierbei wurden neben der Umkehrosmose, der Nano-, Ultra- und Mikrofiltration auch die Pervaporation und die Elektrodialyse zur Behandlung von Abwasserströmen untersucht⁹. Für die Aufkonzentrierung einer wässrigen Säurelösung mit einem geringeren Gehalt als 5 Gew.% an Essigsäure verwendeten Li u. a. (2001)¹⁹ die Pervaporation mit einer germaniumsubstituierten Zeolithmembran (Ge-ZSM-5). Dieser Typ Membran besitzt bessere mechanische, thermische und chemische Eigenschaften als polymerbasierte Membranen.

Ho (1999)⁹ stellte in seiner Arbeit die Möglichkeit der Abtrennung und Aufkonzentrierung von niedermolekularen Carbonsäuren mit zwei bis sechs Kohlenstoffatomen aus Abwasserströmen mittels „Supported Polymeric Liquid Membranes“ (SPLMs) vor. SPLMs werden erzeugt, indem die Poren von Mikro- oder Ultrafiltrationsmembranen mit einem Flüssigpolymer gefüllt werden, welches eine bestimmte Affinität zur abzutrennenden organischen Komponente besitzt.

Auch Al-Samadi⁵ verwendete zur Wiedergewinnung von Carbonsäuren aus Abwasserströmen, im spezifischen Essigsäure und Ameisensäure, mehrere Membranverfahren. Der erste Schritt umfasste die Vorbehandlung des Abwassers durch eine Klärung und Filtration, um Feststoffteilchen aus dem Abwasser zu entfernen. Der gefilterte Strom wurde anschließend einer Membranfiltration unterzogen, um organische Stoffe mit einem Molekulargewicht von mehr als 150 g/mol abzutrennen, während Carbonsäuren die Membran ungehindert durchschreiten konnten. Der gefilterte Strom wurde in weiterer Folge der Hochdruckseite eines Umkehrosmose-Moduls zugeführt. Die Carbonsäuren wurden in der Hochdruckseite des Moduls aufkonzentriert, während die gereinigte Flüssigkeit durch die Umkehrosmose-Membran durchtrat und abgezogen wurde.

2.6 Flüssig-Flüssig Extraktion

Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion wird die gewünschte Werts substanz aus einer Lösung mit Hilfe eines flüssigen Lösungsmittels abgetrennt. Dies setzt jedoch voraus, dass das flüssige Lösungsmittel (Extraktionsmittel) nicht oder nur teilweise mit dem Trägerstoff mischbar ist, damit sich zwei Phasen bilden, zwischen denen der Stoffübergang stattfinden kann. Bei dieser klassischen Art der Flüssig-Flüssig-Extraktion wird somit lediglich die natürliche Verteilung einer Substanz zwischen zwei unterschiedlichen Phasen ausgenutzt. Um hierbei möglichst optimale Ergebnisse zu erlangen, stellt die Auswahl eines geeigneten Extraktionsmittels einen der wichtigsten Schritte bei diesem Verfahren dar^{15,20}. Gängige industriell eingesetzte Extraktionsmittel, darunter verschiedene Stoffe aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe, Ether, Alkohole und Ketone, besitzen hierbei jedoch meist nicht die Fähigkeit, Säuren in entsprechend hoher Menge aus einer wässrigen Phase zu extrahieren. Die meisten Monocarbonsäuren, darunter auch Essig- und Ameisensäure, sind sehr polare organische Säuren und ihre Löslichkeit in einem dieser Extraktionsmittel ist vielfach nur sehr gering. Für die meisten der genannten Extraktionsmittel wurden Verteilungskoeffizienten (siehe Formel 4.2, Kapitel 4) kleiner als eins gemessen^{3,11,15,21-23}. Wisniewski u. Pierzchalska (2005)²⁴ kamen beispielsweise bei der Extraktion von Essig- und Ameisensäure mit den Lösungsmitteln Toluol, Octan und Exxsol®D 220/230 zum Ergebnis, dass weniger als ein Prozent der Ameisen- und Essigsäure in die organische Phase extrahiert wurden.

2.7 Reaktivextraktion

Die Reaktivextraktion von Carbonsäuren aus wässrigen Lösungen bzw. Fermentationsbrühen bietet eine vielversprechende, energie- und kosteneffiziente Alternative zu herkömmlichen Rückgewinnungsverfahren. Sie wurde in der Literatur vielfach diskutiert:

Cai u. a. (2001)²⁵ extrahierten Essigsäure und Ameisensäure aus einer wässrigen Lösung mittels Trialkylphosphinoxid (TRPO) und Tributylphosphat (TBP) in Petroleum. Sie konnten zeigen, dass TRPO bei geringer Säurekonzentration der wässrigen Phase für beide Säuren höhere Verteilungskoeffizienten als TBP liefert, während bei hohen

Säurekonzentrationen der Unterschied nur mehr gering ist. Weiters erhielten sie die höchsten Verteilungskoeffizienten bei den niedrigsten Säurekonzentrationen.

Sahin u. a. (2010)¹⁰ untersuchten den Einfluss von TBP auf die Extraktion von Ameisensäure aus einer wässrigen Lösung. Als Lösungsmittel für die Reaktivkomponente verwendeten sie drei verschiedene Ester, einen langkettigen Alkohol und Heptan als Vertreter der Alkane.

Morales u. a. (2003)²⁶ sowie Bhupesh u. a (2006)²⁷ führten Versuche zur Extraktion von Monocarbonsäuren durch Benutzung von TBP in Dodecan durch. Beide kamen zum Ergebnis, dass in Abhängigkeit von dem gewählten Lösungsmittel und der Reaktivkomponente auch die Extraktion von bestimmten Säuren besser oder schlechter funktioniert.

Hano u. a. (1990)²⁸ untersuchten zudem das Extraktionsgleichgewicht einer Vielzahl organischer Säuren mit Trioctylphosphinoxid (TOPO) als Reaktivkomponente, gelöst in Hexan.

Wang u. a. (2001)²² benutzten TRPO in Petroleum zur Extraktion von neun Monocarbonsäuren, darunter auch Essig- und Ameisensäure, aus einer wässrigen Phase. Sie konnten nachweisen, dass mit ansteigender Trialkylphosphinoxid-Konzentration auch die erhaltenen Verteilungskoeffizienten ansteigen, während diese mit steigender Säurekonzentration in der wässrigen Phase abfallen.

Wisniewski u. Pierzchalska (2005)²⁴ nahmen als Reaktivkomponente die beiden Organophosphinoxide Cyanex[®] 921 und Cyanex[®] 923 zur Extraktion von Essig-, Ameisen- und Propansäure aus wässriger Lösung. Sie kamen zum Ergebnis, dass Cyanex[®] 921 die Carbonsäuren etwas besser als Cyanex[®] 923 extrahierte, und dass die Extraktionsausbeute mit sinkender Säurekonzentration des Feeds ansteigt. Zudem konnten sie nachweisen, dass die Extraktionsausbeute in der Reihenfolge Essigsäure < Ameisensäure < Propansäure zunimmt, und dass das verwendete organische Lösungsmittel auch einen gewissen Einfluss auf die Extraktionsausbeute besitzt.

2.8 Hochdruckextraktion

Die Extraktion mit überkritischen Fluiden eignet sich zur Abtrennung von unpolaren, schwerflüchtigen Substanzen mit geringer thermischer Stabilität. Durch Zugabe eines Modifiers ist es jedoch möglich, polare Substanzen, welche selbst eine geringe

Löslichkeit im Extraktionsfluid haben, zu extrahieren. Jedoch wird dadurch der Vorteil der rückstandsfreien bzw. lösungsmittelfreien Abscheidung aufgegeben, da der eingesetzte Modifier nach der Extraktion an der Säure gebunden zurückbleibt^{12,33}.

Hauer u. Marr (1991)³³ sowie Hartl u. Marr (1993)¹² setzten dem Extraktionsgas (CO₂) als reaktive Lösungsvermittler sekundäre und tertiäre Amine zu und untersuchten die Abtrennung von Milch- und Essigsäure aus wässriger Lösung. Da die Löslichkeit der Amine in der überkritischen Kohlendioxid-Phase jedoch sehr gering ist, ist der Einsatz dieses Verfahrens auf kleine Säurekonzentrationen der Eingangslösungen beschränkt. Der Nachteil dieses Verfahren liegt jedoch in den sehr hohen Betriebskosten.

2.9 Flüssigmembran-Permeation

Die Flüssigmembran-Permeation ist eine Sonderform der Reaktivextraktion und eignet sich somit auch für die gleichen Anwendungsgebiete. Bei der Flüssigmembran-Permeation wird der Wertstoff aus einer wässrigen Phase (zum Beispiel einer Fermentationsbrühe) abgetrennt, durch eine organische Extraktionsmittelphase (die Membranphase) permeiert und in einer wässrigen Aufnehmerphase aufkonzentriert. Die beiden wässrigen Phasen werden hierbei durch die Membranphase voneinander getrennt. Letztere enthält neben dem eigentlichen Extraktionsmittel (dem Carrier) zudem ein Verdünnungsmittel und einen Emulsionsstabilisator^{12,33-35}. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Stripphase in der organischen Extraktionsmittelphase zu emulgieren (Tropfengröße < 10 µm), und diese Emulsion während des Permeationsprozesses mit der an Wertstoff reichen, wässrigen Phase in Kontakt zu bringen. Der Wertstoff wird über das Extraktionsmittel von der Raffinatphase extrahiert und an die Stripphase weitergeleitet^{12,33-35}.

Die Vorteile der Flüssigmembran-Permeation gegenüber der Reaktivextraktion liegen in einem geringeren Extraktionsmittelverbrauch und in einer hohen Extraktionsleistung der abzutrennenden Komponenten aus den Abwässern. Zudem ist es möglich, in einem einzigen Prozessschritt neben einer Abtrennung auch gleichzeitig eine Aufkonzentrierung zu erreichen^{12,33-35}.

Reisinger und Marr (1993)⁸ konnten in ihrer Arbeit nachweisen, dass neben dem vielfach untersuchten Verfahren der Milchsäureabtrennung aus Fermentationsbrühen auch eine Abtrennung, Konzentrierung und Reinigung von anderen Monocarbonsäuren

durch Einsatz der Flüssigmembran-Permeation möglich ist. Sie fanden heraus, dass das Verfahren umso besser funktioniert, je niedriger der pKs-Wert der abzutrennenden Säure liegt, und je weniger funktionelle Gruppen diese besitzt.

2.10 Dreiphasenextraktion

Die Dreiphasenextraktion ist eine Modifikation der Reaktivextraktion organischer Säuren. Gleich wie bei dieser kommt es auch hier zu einer Bindung der Säure an die Extraktionskomponente. Die dabei geformten Komplexe aggregieren und bilden, falls der Unterschied von Polarität und Dichte ausreicht, eine dritte Phase. Diese organische Zwischen- oder Drittphase zeichnet sich durch hohe Viskosität und mittlere Polarität und Dichte aus und enthält die Wertsubstanz in konzentrierter Form^{12,33}.

Die Abtrennungsraten bei dieser Technik sind allerdings limitiert. Zudem zeigt sich, dass der Einsatzbereich dieses Verfahrens im Allgemeinen bei hohen Säureeingangskonzentrationen liegt³⁶.

Hartl u. Marr (1993)¹² verwiesen zudem auf die Möglichkeit einer selektiven Trennung einer Mischung verschiedener Carbonsäuren unter Ausnutzung der Drittphasenbildung durch die Wahl von geeigneten Extraktionsmitteln, welche bevorzugt eine bestimmte Säure extrahieren. Diese könnte anschließend in konzentrierter Form in der dritten Phase abgetrennt werden.

Hauer u. Marr (1991)³³ testeten in ihrer Arbeit verschiedene Amin-Extraktionsmittel und Säuren, darunter auch Essig- und Ameisensäure, auf die Bildung einer dritten Phase. Die Konzentration der Reaktivkomponente im Verdünnungsmittel ShellsoIT wurde hierbei mit 50 Vol.% gewählt.

3 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die wichtigsten theoretischen Grundlagen dieser Arbeit dargelegt und kurz beschrieben.

3.1 Carbonsäuren und ihre Eigenschaften

Carbonsäuren sind organische Verbindungen, die eine Carboxygruppe (-COOH) als funktionelle Gruppe besitzen. Je nach Anzahl der Carboxygruppen spricht man von Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren (siehe Abbildung 3.1)³⁷.

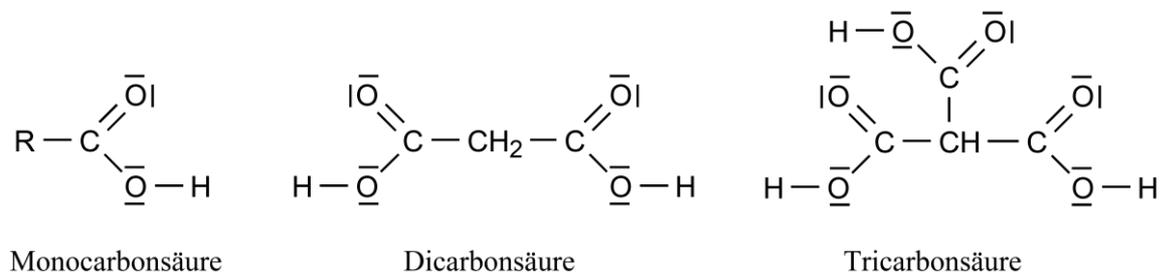


Abbildung 3.1 – Prinzipielle Struktur von Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren (Abbildung aus Wollrab (2014)³⁷)

Das R in der Struktur der Monocarbonsäure definiert hierbei einen Alkylrest oder ein Proton.

Carbonsäuren gehören, bedingt durch die polare Carboxygruppe, zu den polaren, organischen Verbindungen. In aliphatischen Monocarbonsäuren mit der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+1}COOH$ nimmt die Polarität des Moleküls mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrestes ab, da der Anteil des unpolaren Alkylrestes C_nH_{2n+1} der Carboxygruppe gegenüber größer wird. Carbonsäuren können nicht nur mit Wasser oder Alkoholen, sondern auch untereinander Wasserstoffbrücken bilden. Die relativ hohen Siedetemperaturen der Carbonsäuren sind nicht nur auf ihre Polarität, sondern auch darauf zurückzuführen, dass die Carbonsäuremoleküle über Wasserstoffbrücken zu Dimeren, das heißt aus zwei Bauteilen bestehenden Aggregaten, assoziiert sind^{37,38}. Dies ist in Abbildung 3.2 graphisch dargestellt. Auch hier steht R für einen Alkylrest oder ein Proton.

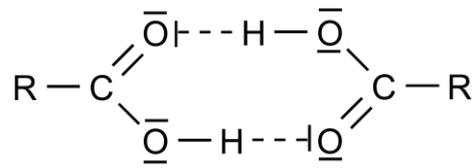


Abbildung 3.2 – Carbonsäure-Dimer (Abbildung aus Wollrab (2014)³⁷)

Die Reaktionen der Carbonsäuren sind mit der Reaktivität und den Eigenschaften der Carboxygruppe zu erklären. In dieser funktionellen Gruppe ist an das C-Atom der Carbonylgruppe eine Hydroxygruppe gebunden. In wässrigen Lösungen dissoziieren Carbonsäuren und haben somit saure Eigenschaften³⁷:

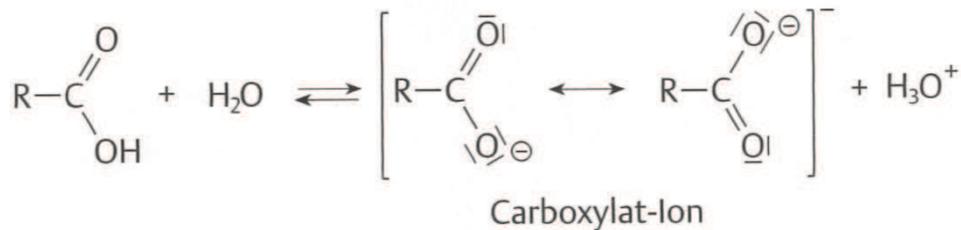


Abbildung 3.3 – Dissoziation einer Carbonsäure in Wasser (Abbildung aus Mortimer und Müller (2007)³⁸)

Bei der Deprotonierung einer Carbonsäure entsteht ein Carboxylat-Anion, in dem die negative Ladung delokalisiert ist. Diese Delokalisierung stabilisiert das Carboxylat-Ion relativ zur Carbonsäure. Damit hängt die Acidität der Carbonsäure zusammen. Wie stark eine Säure dissoziiert, wird mit der Dissoziationskonstante ausgedrückt, welche für eine Carbonsäure in allgemeiner Form in Gleichung 3.1 angegeben ist³⁸.

$$K_S = \frac{[H^+] * [RCOO^-]}{[RCOOH]} \quad (3.1)$$

Die meisten Carbonsäuren sind schwache Säuren mit pK_S -Werten im Bereich 2 bis 4. Mit elektronegativen Substituenten nimmt die Säurestärke zu³⁸.

3.2 Veresterung von Carbonsäuren

Die Veresterung von Carbonsäuren mit Alkoholen erfolgt durch mehrstündiges Erhitzen der Reaktanden und Katalyse mit einer starken Säure (z.B. Schwefelsäure). Hierbei entsteht unter Abspaltung von Wasser ein Ester^{37,38}:

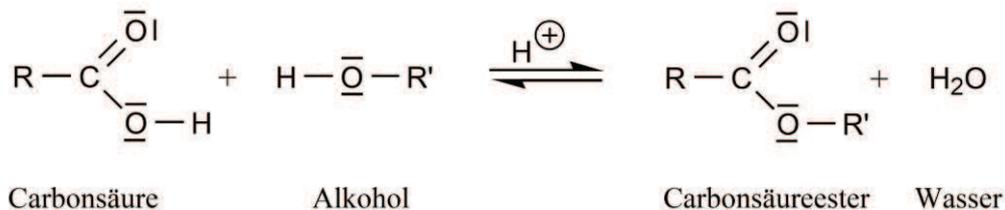


Abbildung 3.4 - Prinzipielle Reaktionsgleichung einer Veresterungsreaktion (Abbildung aus Wollrab (2014)³⁷)

Abbildung 3.4 zeigt eine prinzipielle Reaktionsgleichung einer Veresterungsreaktion. Hierbei definiert R erneut einen Alkylrest oder ein Proton und R' einen Alkylrest.

Die Veresterung ist eine umkehrbare Reaktion, wobei die Rückreaktion als Hydrolyse bezeichnet wird. Es stellt sich ein Reaktionsgleichgewicht ein, bei dem die Hinreaktion genauso schnell wie die Rückreaktion verläuft, und die Konzentrationen aller beteiligten Substanzen konstant bleiben. Die Konzentrationen stehen zueinander in einem Verhältnis, welches durch das Massenwirkungsgesetz erfasst wird. Für die Veresterungsreaktion lautet das Massenwirkungsgesetz^{37,38}:

$$K_c = \frac{[\text{Carbonsäureester}] * [\text{Wasser}]}{[\text{Carbonsäure}] * [\text{Alkohol}]} \quad (3.2)$$

In Gleichung 3.2 beschreibt K_c die Gleichgewichtskonstante. Sie erlaubt es, eine Aussage über die Konzentrationsverhältnisse im Gleichgewichtszustand zu machen.

Bei der Veresterung strebt man eine möglichst hohe Ausbeute des Esters an. Dies kann entweder durch möglichst hohe Konzentration eines der Edukte oder durch Entzug eines Produktes (beispielsweise des Wassers) aus dem Reaktionsraum erreicht werden. Aus ökonomischen Gründen wird das billigere von beiden Edukten im Überschuss zugegeben. Der Wasserentzug kann beispielsweise durch die hygroskopische Schwefelsäure erfolgen, die das entstehende Wasser bindet, oder durch Abdestillieren des Wassers in Form eines azeotropen Gemisches^{37,38}.

3.3 Lewis-Säure-Base-Konzept

Gilbert Newton Lewis führte 1923 ein neues Säure-Basen-Konzept ein, welches als Erweiterung der bereits bestehenden Säure-Base-Definitionen gedacht war. Das Konzept wurde allerdings erst ab 1938 weiter ausgearbeitet. Nach Lewis verfügt ein Molekül oder Ion einer Base über ein freies Elektronenpaar, das zur Ausbildung einer kovalenten Bindung zu einem anderen Atom, Molekül oder Ion zur Verfügung gestellt werden kann. Ein Teilchen einer Säure kann sich an das Elektronenpaar eines Basenteilchens unter Bildung einer kovalenten Bindung anlagern. Im Lewis-Konzept kommt es somit auf die Bildung einer kovalenten Bindung zwischen Basen- und Säureteilchen an. Hierbei fungiert die Base als Elektronenpaar-Donator, ist also eine nucleophile Substanz, welche das Elektronenpaar zur Bildung der kovalenten Bindung zur Verfügung stellt. Die Säure ist hingegen eine elektrophile Substanz und wirkt als Elektronenpaar-Akzeptor. Sie muss ein unvollständig besetztes Orbital, eine „Elektronenlücke“, haben, das mit dem Elektronenpaar der Base besetzt werden kann³⁸. Mit der Lewis-Theorie werden nucleophile und elektrophile Verdrängungsreaktionen beschrieben: Bei einer nucleophilen Verdrängungsreaktion wird eine schwache Lewis-Base durch eine stärkere verdrängt. Bei einer elektrophilen Verdrängungsreaktion wird eine schwache Lewis-Säure durch eine stärkere verdrängt. Diese Art Reaktion kommt seltener als die nucleophile Verdrängungsreaktion vor³⁸.

Eine Beschreibung der Stärke der Lewis-Säuren und -Basen lässt sich qualitativ durch eine Einteilung in harte und weiche Lewis-Säuren und -Basen erreichen. Die Atome harter Säuren und Basen sind wenig, die von weichen sind leicht polarisierbar. Zudem gilt die Regel: Harte Lewis-Säuren (z.B. H^+ , kleine Metallionen) verbinden sich bevorzugt mit harten Lewis-Basen (z.B. H_2O , OH^- , SO_4^{2-}), weiche Säuren (z.B. Ag^+ , Hg^{2+}) mit weichen Basen (z.B. I^-)³⁸.

3.4 Reaktivextraktion

Die Reaktivextraktion bildet nur einen Teil der reaktiven Trennmethode. Zu diesen zählen weiters jegliche Kombinationen von chemischer Reaktion mit einem Trennprozess, wie Destillation, Extraktion, Stripping, Adsorption, Absorption, Kristallisation und Membranverfahren.

Die Reaktivextraktion beschreibt ein Verfahren, bei dem der physikalischen Extraktion eine chemische Reaktion überlagert ist. Hierbei wird der organischen Extraktionsphase eine Reaktivkomponente zugesetzt, die während des Extraktionsprozesses mit der zu extrahierenden Wertschubstanz in der wässrigen Phase einen nur in der organischen Phase löslichen Komplex bildet. Auf diese Weise lässt sich meist eine höhere Anreicherung der Wertschubstanz in der organischen Phase erreichen, als es durch eine reine Flüssig-Flüssig-Extraktion der Fall wäre. Die gebildeten Komplexe müssen anschließend wieder in ihre Reinsubstanzen getrennt werden^{13,39,40}.

Die historischen Wurzeln der Reaktivextraktion liegen in der Uranaufarbeitung. Der entscheidende Durchbruch gelang jedoch erst in den 1960er Jahren mit der selektiven Extraktion von Kupfer aus eisenhaltigen Erzlaugen (primäre Kupfergewinnung) durch die Verwendung von organischen Komplexbildnern, den sogenannten LIX-Chemikalien (Liquid Ion Exchanger). Durch sie war es möglich, Kupfer aus wenig reichen Erzlaugen unter Umgehung des sonst üblichen Zementationsprozesses für die anschließende Elektrolyse aufzuarbeiten, indem die in der wässrigen Phase gelösten Metallionen in der organischen Phase in Form von Komplexen gebunden wurden^{34,41-44}.

Neben dem Einsatz der Reaktivextraktion bei hydrometallurgischen Anwendungen und in der Schwermetallindustrie zählen heute vor allem auch die chemische und pharmazeutische Industrie (Zwischenprodukte, organische Säuren, Vitamine, Penicillin und dergleichen) zu wichtigen Anwendungsbereichen. Großes Potential versprechen auch Anwendungen in der Umwelttechnik, wie etwa die selektive Abtrennung ionischer bzw. auch neutraler Substanzen. Dazu zählt beispielsweise die Abtrennung von Schwermetallen oder Säuren aus Abwässern^{42,43}. Die Reaktivextraktion kann somit unter Umständen eine vielversprechende, kosten- und energieeffiziente Alternative zu anderen Stoffabtrennungsverfahren bieten. In manchen Fällen wird sogar erst durch den Einsatz einer reaktiven Komponente eine Extraktion möglich, die bisher, zum Beispiel wegen der Unlöslichkeit der abzutrennenden Komponente in der organischen Phase, nicht durchführbar war. Durch die während der Extraktion ablaufenden Reaktion kann es weiters zu einer Beschleunigung des Extraktionsprozesses, einer Erhöhung der Kapazität der organischen Aufnahmephase und zu einer Verbesserung der Selektivität bezüglich des zu extrahierenden Stoffes kommen^{12,34,35,45}.

Die eingesetzte organische Extraktionsphase besteht bei der Reaktivextraktion aus drei Komponenten⁴¹:

1. dem Extraktionsmittel
2. dem Lösung- bzw. Verdünnungsmittel
3. dem Lösungsvermittler bzw. Modifier

3.4.1 Extraktionsmittel

Als Extraktionsmittel kommen unter anderem verschiedene Kohlenwasserstoffe, Phosphate und aliphatische Amine zum Einsatz. Das verwendete Extraktionsmittel bestimmt hierbei die Art der Extraktion und somit den Typ der Reaktion. Bei der Extraktion von Carbonsäuren unterscheidet man prinzipiell drei Kategorien an Extraktionsmitteln^{12,13,16,17,22,41,43}:

- Säureextraktion durch Solvation mit an Kohlenstoff gebundenen, sauerstoffhaltigen (KGS) Extraktionsmitteln
- Säureextraktion durch Solvation mit an Phosphor gebundenen, sauerstoffhaltigen (PGS) Extraktionsmitteln
- Säureextraktion durch Protonenübergang oder Ionenpaarbildung, wobei die Extraktionsmittel hochmolekulare, aliphatische Amine sind.

Die Extraktion der Säure erfolgt bei den ersten beiden Kategorien mittels Solvation der Säuren durch Donor-Bindungen. Die Selektivität wird hierbei durch die unterschiedliche Stärke von Donor-Bindung und Solvation bestimmt. An der Ionenpaarextraktion sind chemische Reaktionen beteiligt, welche ionische Wechselwirkungen beinhalten^{12,13,16,17,22,41,43}.

KGS-Extraktionsmittel

Die Extraktion organischer Säuren mit KGS-Extraktionsmitteln ist als schwache, nicht spezifische Solvation anzusehen. Die Extraktion basiert auf der Lewis-Säure/Lewis-Base-Wechselwirkung. Je basischer das Extraktionsmittel, umso größer ist die Extraktionswirkung. Typische Vertreter dieser Kategorie sind beispielsweise Alkohole, Ether und Ketone, wobei sich bezüglich der Extraktionskraft folgende absteigende Reihenfolge ergibt: Ketone > Ether > Alkohole.

Bei der Extraktion von Carbonsäuren erzielen KGS-Extraktionsmittel meist nur eine geringe Extraktionsrate und weisen teilweise auch eine hohe Löslichkeit in der wässrigen Phase auf. Aus diesem Grund eignen sie sich nicht besonders gut, um Carbonsäuren aus wässrigen Lösungen zurückzugewinnen^{12,13,16,17,22,41}.

PGS-Extraktionsmittel

PGS-Extraktionsmittel besitzen eine Phosphor-Sauerstoff-Verbindung (P=O) und stellen somit eine stärkere Lewis-Base mit höherer Polarität im Vergleich zu den KGS-Extraktionsmitteln dar. Extraktionsmittel, die zu dieser Gruppe gehören, zeichnen sich unter vergleichweisen Bedingungen generell durch eine höhere Extraktionskraft und Selektivität als KGS-Extraktionsmitteln aus. Sie zeigen meist eine geringere Löslichkeit in Wasser und besitzen zudem eine exzellente chemische Stabilität und geringe Toxizität, was ihren Einsatz bei der Extraktion von Wertsstoffen aus Fermentationsbrühen im Vergleich zu aliphatischen Aminen bevorzugt. Zudem ist die Koextraktion von Wasser meist auch nur gering^{12,13,16,17,22}.

Die Extraktionsleistung dieser Substanzen wird durch die Lewis-Basenstärke bzw. durch die Polarität des Phosphoryl-Bundes (P=O) bestimmt. Je basischer das Extraktionsmittel, umso größer ist die Extraktionswirkung. Hierzu konnte gezeigt werden, dass bei einer Substitution der Alkoxygruppen der Organophosphor-Verbindung durch Alkylgruppen auch die Lewis-Basenstärke erhöht wird. Die Extraktionsleistung, und damit auch der Verteilungskoeffizient, nehmen somit mit steigender Anzahl an direkten Kohlenstoff-Phosphor-Bindungen im Molekül in folgender Reihenfolge zu: Phosphate $(RO)_3P=O <$ Phosphonate $(RO)_2RP=O <$ Phosphinate $(RO)R_2P=O <$ Phosphinoxid $R_3P=O$. Diese Reihenfolge beschreibt auch die Wasserlöslichkeit der Substanzen, wobei Phosphinoxide die am schlechtesten löslichen Komponenten sind^{13,16,17,22,41,46}.

Dieses Ergebnis kann durch zwei Beispiele aus der Literatur belegt werden: Beispielsweise zeigten Cai u. a (2001)²⁵ in ihrer Arbeit, dass durch die Verwendung von TRPO als Extraktionskomponente höhere Verteilungskoeffizienten als bei TBP erzielt werden konnten. Sieht man sich die Struktur der beiden Chemikalien an, so besitzt TBP drei an das Phosphoratom gebundene Butoxygruppen, während TRPO aus einer Mischung verschiedener Trialkylphosphinoxide besteht, dessen an das Phosphoratom gebundene Alkylgruppen zwischen sechs und acht Kohlenstoffatome besitzen. Aufgrund

des fehlenden Sauerstoffs in den Alkylgruppen ist TRPO somit auch die stärkere Lewis-Base.

Wisniewski u. Pierzchalska (2005)²⁴ kamen beim Vergleich von verschiedenen Extraktionsmitteln zum Ergebnis, dass die Extraktionsleistung in folgender Reihenfolge absinkt: TOPO > Cyanex[®] 921 > Cyanex[®] 923 > TBP > Trioctylamin. Das stark basische Extraktionsmittel TOPO zeigt hierbei die höchste Extraktionsleistung, da es im Gegensatz zu den beiden Industriechemikalien Cyanex[®] 923 und Cyanex[®] 921 der Firma Cytec eine Reinchemikalie ist. Cyanex[®] 921 besteht ebenso wie TOPO nur aus Trioctylphosphinoxiden, jedoch mit einer Reinheit von 93 %. Demgegenüber ist Cyanex[®] 923 eine Mischung aus vier Trialkylphosphinoxiden, bei der jede Alkylgruppe entweder eine Hexylgruppe oder eine Octylgruppe darstellt. Seine Reinheit beträgt ebenso 93 %.

Neben der Art und Menge des eingesetzten PGS-Extraktionsmittels wird die Extraktionsleistung zudem auch durch das eingesetzte Lösungsmittel, die Säurekonzentration in der wässrigen Phase und die Temperatur beeinflusst. Hierzu kann prinzipiell gesagt werden, dass mit steigender Säurekonzentration im Feed und steigender Betriebstemperatur die Extraktionseffizienz absinkt^{11,16}.

Amin-Extraktionsmittel

Beim Einsatz von langkettigen, aliphatischen Aminen als Extraktionsmittel reagieren diese mit organischen oder mineralischen Säuren zu Ammoniumsalzen oder Ionenpaaren. Sie weisen eine geringe Löslichkeit in Wasser auf und sind meist thermisch stabil. Die Stöchiometrie der gebildeten Säure-Amin-Komplexe hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie beispielsweise der Art und Konzentration der Amine, der Art und Konzentration der Säure und vom verwendeten Lösungsmittel. Primäre Amine sind hierbei, aufgrund ihrer hohen Löslichkeit in Wasser, für die Extraktion von Carbonsäuren nicht geeignet. Demgegenüber zeigen sekundäre Amine zwar gute Extraktionseigenschaften, bilden aber bei thermischer Belastung mit Carbonsäuren Amide, beispielweise bei der Regeneration durch Destillation. Quaternäre Amine zeigen allgemein einen schlechteren Verteilungskoeffizienten als primäre, sekundäre oder tertiäre Amine. Aus diesem Grund werden für die Extraktion von Carbonsäuren vorwiegend tertiäre Amine eingesetzt. Ihre Extraktionseigenschaften verbessern sich mit ansteigender Anzahl an Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, wobei ein

Maximum von acht bis zehn Kohlenstoffatomen pro Aklylkette nicht überschritten werden sollte^{13,16,17,24,41,47,48}.

3.4.2 Lösungsmittel/Verdünnungsmittel

Ein Lösungsmittel wird gebraucht, um die vielfach schlechten hydrodynamischen Eigenschaften der Extraktionsmittel zu verbessern. Neben einer Korrektur von ungünstigen Viskositäts- und Dichteigenschaften des Extraktionsmittels lässt sich durch sie auch die Konzentration an Extraktionsmittel in der organischen Phase auf den gewünschten Wert einstellen. Weiters kann durch ihren Einsatz der Tendenz des Extraktionsmittels, mit der wässrigen Phase eine Emulsion zu bilden, entgegengewirkt werden. Wichtige Anforderungen an das Lösungsmittel sind hierbei^{3,10,12,41,46,47}:

- geringe Wasserlöslichkeit
- geringe Flüchtigkeit und Verdunstungsverluste
- Flammpunkt 25 °C über dem Arbeitsbereich
- keine Neigung zur Emulsionsbildung
- geringes Mitreißen in die wässrige Phase
- gutes hydrodynamisches Verhalten
- Beständigkeit gegen Zersetzung
- geringe Toxizität und gute (biologische) Abbaubarkeit
- geringe Oberflächenspannung
- geringe Viskosität
- thermische Stabilität
- geringer Schmelzpunkt
- geringer Preis und hohe Verfügbarkeit

Man unterscheidet prinzipiell zwischen aktiven und passiven Lösungsmitteln. Aktive Lösungsmittel sind meist polare Substanzen und besitzen funktionelle Gruppen. Sie treten in starke Wechselwirkung mit dem Extraktionsmittel und dem gebildeten Komplex und beeinflussen somit die Extraktion aktiv. Vertreter sind beispielsweise chlorierte Kohlenwasserstoffe, Ketone, Alkohole und halogenierte aromatische Lösungsmittel. Der Wirkungsgrad der Lösungsmittel nimmt meist mit ihrer Polarität zu.

Hierbei führt der Einsatz von Alkoholen zu den besten Ergebnissen, jedoch können diese mit Säure Ester bilden. Inaktive Verdünnungsmittel sind hingegen meist unpolare Komponenten. Zu ihnen gehören beispielsweise Aliphaten, Naphthene und Aromaten. Aromatische Lösungsmittel zeigen eine höhere Löslichkeit und verhindern die Bildung einer dritten Phase, werden aber, aufgrund ihrer toxischen Eigenschaften, selten verwendet. Aufgrund der geringen Kosten werden aliphatische Lösungsmittel am häufigsten verwendet^{11-13,16,17,41}.

Bei Verwendung von tertiären Aminen als Extraktionskomponente benötigt es, aufgrund ihrer hohen Viskosität und korrosiven Eigenschaften, nahezu immer ein Lösungsmittel. Die Art des Lösungsmittels beeinflusst hierbei die Stöchiometrie der gebildeten Säure-Amin-Komplexe, die Beladung des Amins sowie die Bildung einer dritten Phase.

Bei den PGS-Extraktionsmitteln kann teilweise auf den Zusatz eines Lösungsmittels verzichtet werden. Dieses beeinflusst bei ihnen eigentlich mehr die physikalischen als die chemischen Aspekte der Solvent-Extraktion⁴¹.

3.4.3 Lösungsvermittler/Modifier

Der zusätzliche Einsatz eines Lösungsvermittlers in der organischen Phase soll der Emulsionsbildung sowie der Bildung einer zweiten organischen Phase entgegenwirken. Bei diesem Phänomen, das besonders gerne bei Benutzung von aliphatischen Lösungsmitteln und bei der Extraktion polarer Verbindungen, wie beispielsweise organischen Säuren, vorkommt, kommt es zu einer Spaltung der organischen Phase in eine hochpolar und wertstoffhaltige Phase und in eine lösungsmittelreiche Phase mit geringer Wertstoffkonzentration. Klassische Lösungsvermittler sind meistens langkettige Alkohole, Ketone oder Ester^{12,17,41}.

Für die erforderliche Menge an Lösungsvermittler existieren prinzipiell folgende Regeln^{12,17,41}:

- je höher die Beladen der organischen Phase, umso mehr
- je höher die Temperatur, umso weniger
- je höher der Aliphatengehalt, umso mehr
- je polarer die extrahierte Verbindung, umso mehr

3.4.4 Regeneration

Meist erfolgt die Regeneration der gebildeten Komplexe über die so genannten Swing-Prozesse, bei denen bestimmte Bedingungen des Prozesses geändert werden, um eine Rückextraktion der Carbonsäure in eine wässrige Produktphase zu ermöglichen. Die erhaltene wässrige Produktphase weist meist eine deutlich höhere Konzentration an Wertsubstanz auf als die eingesetzte Feedlösung^{3,6,7,13,25,41,49}.

Temperatur-Swing Prozess

Beim Temperatur-Swing Prozess wird die Extraktion bei einer relativ niedrigen Temperatur durchgeführt. Die dabei entstehende, mit Säure beladene, organische Extraktphase wird während der Regeneration bei einer höheren Temperatur mit einer frischen, wässrigen Phase in Kontakt gebracht. Durch die erhöhte Temperatur kommt es zu einer Störung des erlangten Gleichgewichtszustandes und dadurch zu einer Rückextraktion der Säure in die wässrige Produktphase. Die dabei erhaltene Säurekonzentration der wässrigen Phase ist hierbei deutlich vom Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen abhängig und muss somit für den jeweiligen Einzelfall untersucht werden^{3,6,7,13,25,41,49}.

Lösungsmittel-Swing Prozess

Bei diesem Prozess findet der Rückextraktionsschritt durch eine Veränderung der Zusammensetzung der säurebeladenen, organischen Extraktphase statt. Dies kann entweder durch Entfernung des Lösungsmittels aus der organischen Phase (zum Beispiel durch Destillation) oder durch Zufuhr eines anderen Lösungsmittels geschehen. Somit kommt es auch hier zu einer Störung des erlangten Gleichgewichtszustandes in der organischen Phase, wodurch der Übergang der Säure in eine frische, wässrige Produktphase angeregt wird^{3,6,7,13,25,41,49}.

3.5 Reaktivdestillation

Eine chemische Reaktion mit einer anschließenden Destillation zur Abtrennung der erzeugten Produkte wird in der Industrie vielfach in zwei getrennten Prozessschritten realisiert. Bei der Reaktivdestillation findet eine Kopplung der beiden Verfahren in einer einzelnen Prozesseinheit statt, wodurch sich einige Vorteile im Vergleich zu einem klassischen, seriellen Reaktions-Destillations-Ablauf ergeben. Hierzu zählen unter anderem^{29,50-54}:

- die Überwindung des Reaktionsgleichgewichts bei gleichgewichtslimitierten Reaktionen
- eine Unterdrückung von möglichen unerwünschten Folge- und/oder Parallelreaktionen durch selektive Entfernung der entstehenden Produkte aus der Reaktionszone. Dadurch bedingt ergibt sich auch eine mögliche Erhöhung der Ausbeute bestimmter Produkte
- die Ausnutzung der bei exothermen Reaktionen entstehenden Reaktionswärme für die Destillation (und damit verbunden ein geringerer Energiebedarf)
- Verringerung der eingesetzten Chemikalienmenge, da die Edukte nicht mehr im Überschuss zugesetzt werden müssen, um das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verschieben
- leichtere Auftrennung von Mischungen mit nahe beieinander liegenden Siedepunkten sowie Brechung von auftretenden Azeotropen durch destillative Entfernung oder Abreaktion von azeotropbildenden Komponenten. Dadurch ist auch die Überwindung von Destillationsgrenzen möglich

Mit dem Begriff der „gleichgewichtslimitierten Reaktionen“ sind Reaktionen gemeint, bei denen wegen des chemischen Gleichgewichts die Ausgangsstoffe nicht vollständig in die gewünschten Produkte umgesetzt werden können. Durch das ständige destillative Entfernen eines oder mehrerer Reaktionsprodukte aus dem Reaktorraum wird jedoch bei der Reaktivdestillation das Gleichgewicht immer wieder neu eingestellt und in die gewünschte Richtung verschoben. Auf diese Weise kann sich das chemische Gleichgewicht nicht einstellen und eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit wird aufrechterhalten, wodurch sich auch der Umsatz verbessert^{29,50-54}.

Der Einsatz der Reaktivdestillation kann somit in manchen Fällen nicht nur zu einer Steigerung der Prozesseffizienz, sondern auch zu einer effizienteren Nutzung der Ressourcen, einer Reduktion der Investitions- und Betriebskosten (durch einen geringeren apparativen Aufwand), einer Reduktion der eingesetzten Rohstoffe (und damit auch in gleicher Weise einer Einschränkung der Produktion von unerwünschten Nebenprodukten) und einem höheren Umsatz und somit auch Ausbeute an Produkten führen, als es bei zwei getrennten Apparaturen der Fall wäre. Einige dieser Vorteile ergeben sich hierbei durch die Ausnutzung der Reaktion zur Verbesserung der Destillation (z.B. Brechung von Azeotropen), andere durch die Verwendung der Destillation zur Verbesserung der Reaktion (z.B. gleichgewichtslimitierte Reaktionen, Selektivitätsverbesserung).

Die Reaktivdestillation als eigenes Verfahren ist zwar schon seit langer Zeit bekannt, der entscheidende Durchbruch gelang jedoch erst ab den 1980er Jahren mit dem Einsatz des Verfahrens bei der Produktion von MTBE (Methyl-tert-butylether), TAME (Tert-amylmethylether) und ETBE (Ethyl-tert-butylether). Diese Ether wurden damals wegen ihrer hervorragenden Eigenschaften als Antiklopfmittel sowie zur Erhöhung der Oktanzahl im großen Umfang als Treibstoffzusätze verwendet. Kurz danach folgte mit der Erfindung des Eastman-Kodak-Verfahrens zur Produktion von hochreinem Methylacetat in nur einer Reaktivdestillationskolonne eine weitere Erfolgsgeschichte. Beim konventionellen Herstellungsprozess von Methylacetat wurden meist ein bis zwei Reaktoren mit einem hohen Überschuss an Methanol verwendet. Die anschließende Abtrennung des erzeugten Methylacetats gestaltete sich, aufgrund der sich bildenden Azeotrope zwischen Methylacetat-Wasser und Methylacetat-Methanol sowie dem Problem, Essigsäure und Wasser voneinander zu trennen, als schwierig und erfolgte meist in einer Serie von acht Destillationskolonnen. Dadurch stiegen nicht nur die Investitions- und Energiekosten in die Höhe, sondern auch die Komplexität des Prozesses^{29,50-54}.

Bei dem von der Eastman Chemical Company entwickelten Verfahren zur Methylacetatproduktion findet der gesamte Prozess in einer einzigen Reaktivdestillationskolonne statt. Hierbei wird als Destillat Methylacetat von hoher Reinheit erhalten, wodurch weitere Aufreinigungsschritte überflüssig werden. Zudem müssen keine Recycleströme verwertet werden, da alle Reaktanden aufgebraucht werden. Bei dem Prozess wird mit einem nahezu stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu Essigsäure gearbeitet. Aufgrund der langsamen Essigsäureveresterung

kommt Schwefelsäure (H_2SO_4) als Katalysator zum Einsatz. Abbildung 3.5 zeigt eine Gegenüberstellung beide Prozesse^{29,50-54}.

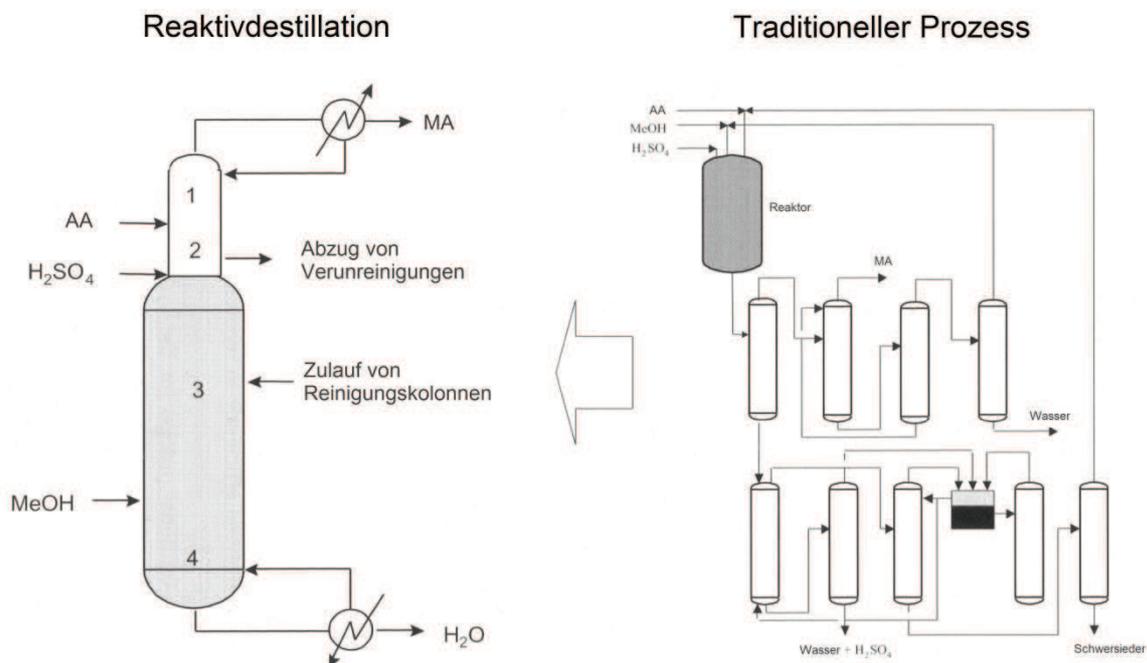


Abbildung 3.5 – Traditioneller Prozess und Verfahren mittels Reaktivdestillation zur Herstellung von Methylacetat (Abbildung aus Sundmacher u. Kienle (2003)²⁹, modifiziert)

Die Reaktion findet hauptsächlich zwischen der Zugabe des Methanols am unteren Ende der Kolonne und der Essigsäure am oberen Ende statt. Die Bodenzone dient zur Trennung des Methanols vom Wasser und dessen Rückführung in die Reaktionszone. Der die Reaktionszone verlassende Dampf besteht aus dem Leichtsiederazeotrop zwischen Methylacetat und Methanol, welches durch die in der darüber liegenden Zone zugegebene Essigsäure gebrochen wird. Die Essigsäure wirkt hierbei als Schlepptittel und wird zusammen mit dem nicht umgesetzten Methanol in die Reaktionszone zurücktransportiert. Um Verunreinigungen zu entfernen, wird ein Seitenstrom aus der Kolonne abgezogen und in separaten Kolonnen aufgereinigt. Durch den Einsatz dieses Verfahrens konnten die Investitions- und Energiekosten im Vergleich zur traditionellen Produktion um den Faktor 5 reduziert werden²⁹.

Neben diesen beiden gerade gezeigten Paradebeispielen des erfolgreichen Einsatzes der Reaktivdestillation ist diese jedoch nicht immer nur mit Vorteilen verbunden. Einerseits führt die intensive gegenseitige Beeinflussung von chemischer Reaktion und destillativer Stofftrennung zu einer deutlichen Steigerung der Systemkomplexität, wodurch auch die Modellierung solcher Prozesse aufwändiger wird. Andererseits ist ein solcher Prozess nur durchführbar, wenn die Bedingungen beider Operationen miteinander kombiniert werden können. Das bedeutet, dass die Reaktion in dem Druck- und Temperaturbereich ablaufen muss, in dem auch die Destillation abläuft. Dies führt somit vielfach zu einer starren Kopplung der Prozessparameter. Liegen aber beispielsweise die optimalen Betriebsbedingungen der Destillation weit von den optimalen Bedingungen der Reaktion entfernt, wird eine Realisierung schwierig. Weiters müssen Edukte und Produkte geeignete Flüchtigkeiten aufweisen, damit es zu den gewünschten Effekten kommt. Weitere Einschränkungen des Verfahrens beinhalten kürzere, realisierbare Verweilzeiten und die Beschränkung auf einen gleichen Betriebsdruck für Reaktion und Destillation. Bezüglich der konstruktiven Aspekte sind neben einer komplexeren Prozessregelung auch Probleme beim Scale-up vom Labor- zum Produktionsmaßstab zu nennen^{29,50-54}.

4 Experimentelle Untersuchung

Ziel dieses Kapitels ist es, die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche zu erläutern und die erhaltenen Ergebnisse zu präsentieren. Im ersten Teil werden die eingesetzten Analytikmethoden angeführt. Anschließend folgen eine detaillierte Beschreibung der Reaktivextraktionsversuche und der Reaktivdestillationsversuche. Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind im Anhang angeführt.

4.1 Eingesetzte Analytik

4.1.1 Laborgeräte und Titration

In folgender Tabelle 4.1 sind die in dieser Arbeit verwendeten Laborgeräte angeführt. Die Bestimmung des Säuregehalts der Proben erfolgt durch eine Säure-Base-Titration mit einer 0,1 oder 1 molaren Kaliumhydroxid-Lösung und die Bestimmung des Wassergehalts über eine Karl-Fischer-Titration.

Tabelle 4.1 – Verwendete Laborgeräte in dieser Arbeit

Firma	Typ	Verwendung	Beschreibung
Sartorius	Universal U6100S	Laborwaage	Anzahl Nachkommastellen: 2
Sartorius	2001 MP2	Laborwaage	Anzahl Nachkommastellen: 4
Radiometer Copenhagen	ABU 93 Triburette	Säure-Base-Titration	-
SI Analytics	TitroLine® 7500 KF	Karl-Fischer-Titration	-

4.1.2 Gaschromatographie

Die Analyse der Proben erfolgt im Gaschromatographen (GC) Shimazu 2010 Plus, in dem ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und ein Flammenionisationsdetektor (FID) in Serie geschaltet sind. Der WLD vergleicht die Wärmeleitfähigkeit der Gasphase mit einem Referenzgas, ohne die Substanzen dabei zu zerstören. Aus diesem Grund wird er auch vor den FID geschaltet. Der FID misst hingegen die elektrische Leitfähigkeit der thermisch ionisierten Substanzen. Die Bestimmung der jeweiligen Massen an Methanol, Essigsäure, Methylformiat und Methylacetat in den Proben erfolgt, aufgrund der höheren Empfindlichkeit des FID gegenüber dem WLD, über diesen Detektor. Die

Bestimmung der Massen an Wasser und Ameisensäure erfolgt hingegen über den WLD, da der FID keine bzw. nur eine geringe Empfindlichkeit gegenüber diesen beiden Substanzen besitzt. In Tabelle 4.2 ist die Analysenmethode des Gaschromatographen im Detail dargestellt.

Tabelle 4.2 – Analysenmethode Gaschromatograph

Gaschromatograph GC Shimazu 2010 Plus			
Säule	Supel-Q-Plot Länge 30 m, innerer Durchmesser 0,53 mm Schichtdicke 30 µm		
Trägergas	Helium		
Detektoren	FID bei 250 °C WLD bei 250 °C, 70 mA		
Probentemperatur	5°C		
Injektionstemperatur	240 °C		
Temperaturprogramm im Ofen	Aufheizrate [°C / min]	Temperatur [°C]	Haltezeit [min]
	-	40	2
	15	150	5,7
	30	200	1

4.2 Reaktivextraktion

Um eine erste Aussage über die Möglichkeit der reaktiven Extraktion der beiden Carbonsäuren aus einer wässrigen Lösung anstellen zu können, werden im Zuge dieser Arbeit insgesamt fünf Reaktivextraktionsversuche bei unterschiedlicher Säurekonzentration der wässrigen Phase durchgeführt. Als organische Extraktionsphase dient hierbei jeweils eine Mischung aus 70 Gew.% Cyanex® 923 als reaktiver Extraktionskomponente und 30 Gew.% n-Undecan als Lösungsmittel. Die aus den Versuchen erhaltenen Messergebnisse werden bei der anschließenden Reaktivdestillation benötigt.

4.2.1 Versuchsaufbau

Zur Durchführung der Reaktivextraktionsversuche kommt eine Labor-Schüttelmaschine der Firma IKA®-Werke GmbH & Co KG vom Typ HS 500 (siehe Abbildung 4.1) zum Einsatz, in der sechs Schütteltrichter zu je 150 ml eingespannt sind. Die Außenwände der Schütteltrichter werden während des gesamten Versuchs mittels eines Lauda ecoline RE206 Thermostaten konstant mit 25°C temperiertem Wasser umspült.

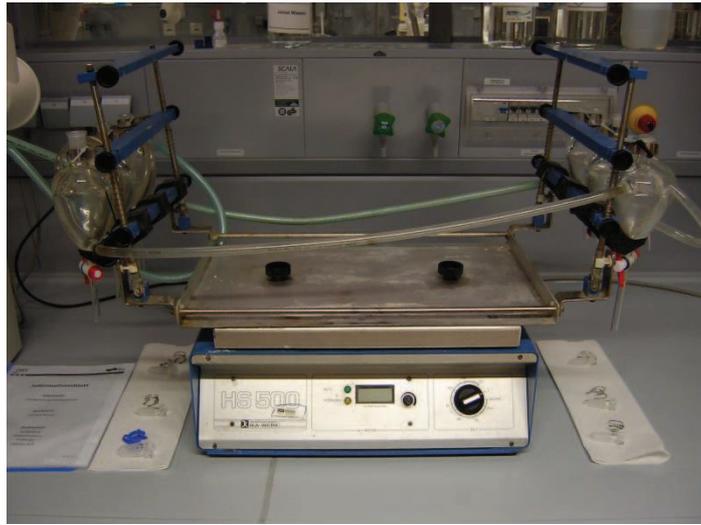


Abbildung 4.1 – Labor-Schüttelmaschine HS 500 der Firma IKA®-Werke GmbH & Co KG

4.2.2 Versuchsdurchführung

In einem ersten Schritt werden die Schütteltrichter mit jeweils 30 ml an organischer Extraktionsphase (Cyanex® 923 und n-Undecan) und 30 ml an wässriger Phase (Carbonsäuren und Wasser) befüllt und verschlossen. Anschließend werden diese bei 175 Umdrehungen pro Minute für eine Stunde in der Schüttelmaschine belassen. Nach dieser Zeitspanne kann mit einem Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen gerechnet werden. Die Schüttelmaschine wird ausgeschaltet, und die Schütteltrichter werden zur Trennung der beiden Phasen für mindestens zwei Stunden in vertikaler Stellung in Ruhe stehen gelassen. Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase einer Säure-Base-Titration und einer Vermessung im GC unterzogen. Die organische Phase wird mittels einer Säure-Base-Titration und einer Karl-Fischer-Titration analysiert. Weiters wird auch die wässrige Phase des Feed-Einsatzgemisches einer Säure-Base-Titration und einer GC-Vermessung unterzogen.

Tabelle 4.3 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung der jeweiligen Phasen der fünf durchgeführten Extraktionsversuche. Es sei noch zu erwähnen, dass zu Kontrollzwecken jeder der fünf Versuche insgesamt drei Mal (in drei unterschiedlichen Schütteltrichtern) durchgeführt wurde. Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse stellen hierbei stets die gebildeten Mittelwerte aus diesen drei Versuchen dar.

Tabelle 4.3 – Jeweilige Zusammensetzung der einzelnen Phasen bei den Reaktivextraktionsversuchen

Versuch	Wässrige Phase			Organische Phase	
	Wasser [Gew.%]	FA [Gew.%]	AA [Gew.%]	Cyanex® 923 [Gew.%]	n-Undecan [Gew.%]
RE1	10	30	60	70	30
RE2	91	3	6	70	30
RE3	82	6	12	70	30
RE4	91	6	3	70	30
RE5	82	12	6	70	30

4.2.3 Ergebnisse

4.2.3.1 Säureextraktion

Mithilfe der Einwaagen und Auswaagen der beiden Phasen aus den Schütteltrichtern sowie der Analysedaten der jeweiligen Phasen wird in einem ersten Schritt die während des Versuchs extrahierte Säuremenge in die organische Phase ermittelt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4.4 angegeben, wobei die Werte die jeweils extrahierte Säuremenge in Bezug auf die insgesamt eingesetzte Säuremenge in Gew.% gemäß der Formel 4.1 darstellen und für beide Säuren einzeln sowie für die gesamte Säure angeführt sind. In Formel 4.1 steht i stellvertretend für eine der beiden Säuren oder für die gesamte Säure.

$$\text{Extrahierte Säuremenge}_i = \frac{\text{Säuremenge}_{i,org}}{\text{Säuremenge}_{i,Feed}} * 100 [\%] \quad (4.1)$$

Tabelle 4.4 - Extrahierte Säuremenge in Bezug auf die insgesamt eingesetzte Säuremenge bei den einzelnen Reaktivextraktionsversuchen in Gew.%. Berechnung für beide Säuren einzeln sowie für die gesamte Säuremenge

Versuch	FA [Gew.%]	AA [Gew.%]	Gesamt [Gew.%]
RE1	53,2	47,3	49,3
RE2	68,8	69,6	69,3
RE3	57,5	53,9	55,0
RE4	73,1	66,2	70,7
RE5	57,4	41,1	52,4

Die besten Ergebnisse, und damit die höchsten Extraktionsausbeuten von rund 70 Gew.%, werden bei den beiden Versuchen RE2 und RE4 mit der geringsten eingesetzten Säuremenge erhalten, während die schlechtesten Ergebnisse mit einer Extraktionsausbeute von knapp der Hälfte der Säure beim Versuch RE1 erhalten werden. Dieser Versuch ist auch jener mit der höchsten eingesetzten Säuremenge der Serie. Man kommt somit auch in dieser Arbeit zum Ergebnis, dass je höher die Säurekonzentration der wässrigen Feedphase ist, umso geringer ist der prozentuale Übergang der Säure in die organische Extraktionsphase. Um an dieser Stelle eine höhere Extraktion der Säuren zu erlangen, müsste die Menge an reaktiver Extraktionskomponente erhöht werden. Weiters ist zu erkennen, dass die Werte bei der Ameisensäure bis auf den Versuch RE2 stets größer sind als jene der Essigsäure. Für die Versuche RE1 bis RE3 wäre das auch dadurch erklärbar, dass bei ihnen die eingesetzte Menge an Ameisensäure stets kleiner war als jene der Essigsäure, und daher auch ein größerer Anteil extrahiert wurde. Jedoch widersprechen die beiden letzten Versuche RE4 und RE5 dieser Vermutung, da bei ihnen die eingesetzte Ameisensäuremenge stets doppelt so hoch war wie jene der Essigsäure. Es liegt somit die Vermutung nahe, dass das in dieser Arbeit eingesetzte Reaktivextraktionsmittel Cyanex® 923 eine höhere Selektivität gegenüber Ameisensäure besitzt als gegenüber Essigsäure. Zu gleichem Ergebnis kamen auch Wisniewski u. Pierzchalska (2005)²⁴.

Trägt man in einem nächsten Schritt die Gleichgewichtskonzentrationen der Einzelsäuren sowie der gesamten Säure in der Extraktphase über jene der Raffinatphase in einem Diagramm auf, so ergibt sich Abbildung 4.2. Ein vergrößerter Ausschnitt der

linken unteren Ecke der Abbildung, in dem die Datenpunkte der Versuche RE2 bis RE5 nochmals dargestellt sind, ist im Anhang angeführt.

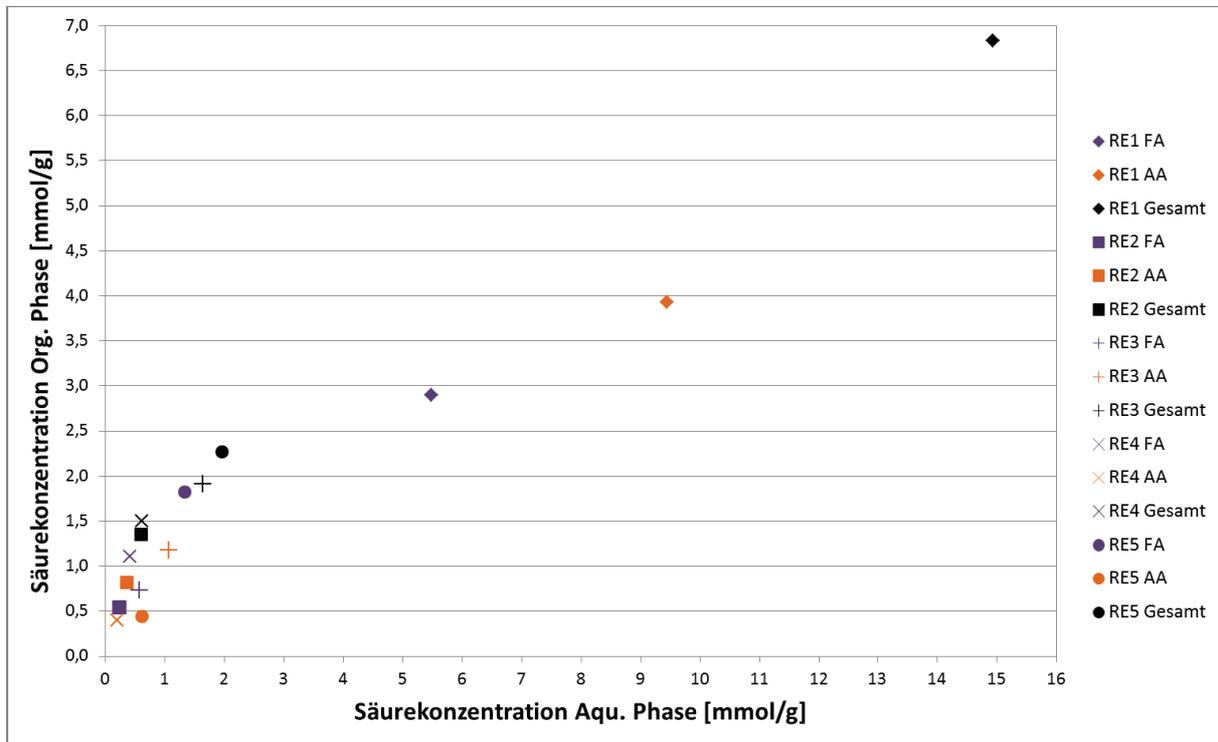


Abbildung 4.2 – Gemessene Einzelsäure- sowie Gesamtsäurekonzentrationen in der organischen Phase über jenen in der wässrigen Raffinatphase im Gleichgewicht

Einen guten Überblick über die Verteilung der Säure zwischen den beiden Phasen nach dem Erreichen des Gleichgewichts liefert der Nernstsche Verteilungskoeffizient K . Dieser ist ein Maß für die Extrahierbarkeit einer Komponente i und ist definiert als der Quotient zwischen der Gesamtkonzentration von i in der organischen Phase (Extraktphase E) und der Gesamtkonzentration von i in der wässrigen Phase (Raffinatphase R). Ein höherer Wert des Verteilungskoeffizienten bedeutet gleichzeitig auch eine höhere Löslichkeit der Komponente i in der Extraktphase. Formel 4.2 beschreibt die Berechnung des Verteilungskoeffizienten.

$$K [-] = \frac{c_{i,E}}{c_{i,R}} = \frac{c_{i,Org.}}{c_{i,Aqu.}} \quad (4.2)$$

Über eine einfache Beziehung kommt man mithilfe des Verteilungskoeffizienten K auf die Verhältniswerte zwischen der Konzentration des Wertstoffes i in einer der beiden Phasen zur Konzentration des Stoffes i in beiden Phasen:

$$\frac{K}{K+1} [-] = \frac{c_{i,E}}{c_{i,R} + c_{i,E}} = \frac{c_{i,Org.}}{c_{i,Ges.}} \quad (4.3)$$

$$\frac{1}{K+1} [-] = \frac{c_{i,R}}{c_{i,R} + c_{i,E}} = \frac{c_{i,Aqu.}}{c_{i,Ges.}} \quad (4.4)$$

Wird der Nernstsche Verteilungskoeffizient für beide Carbonsäuren extra sowie für die gesamte Säure von allen fünf Versuchen berechnet, ergeben sich folgende in Tabelle 4.5 angeführte Werte:

Tabelle 4.5 - Verteilungskoeffizient K der Einzelsäuren sowie der gesamten Säure der Reaktivextraktionsversuche

Versuch	K_{FA} [-]	K_{AA} [-]	K_{GESAMT} [-]	$K/(K+1)$ [-]	$1/(K+1)$ [-]
RE1	0,53	0,42	0,46	0,31	0,69
RE2	2,19	2,26	2,23	0,69	0,31
RE3	1,28	1,10	1,17	0,54	0,46
RE4	2,67	1,94	2,42	0,71	0,29
RE5	1,37	0,71	1,16	0,54	0,46

In Tabelle 4.5 sind zudem noch die beiden Verhältniswerte aus Formeln 4.3 und aus Formel 4.4 angegeben. Für beide wurde hierbei der Verteilungskoeffizient der gesamten Säure verwendet.

Auch die erhaltenen Ergebnisse aus Tabelle 4.5 beweisen, dass mit steigender Säurekonzentration der eingesetzten Feedphase geringere Verteilungskoeffizienten erhalten werden, und das sowohl für beide Einzelsäuren als auch bei der gesamten Säure.

In Abbildung 4.3 ist der Verteilungskoeffizient der gesamten Säure der einzelnen Versuche über die eingesetzte Säurekonzentration der wässrigen Feedphase dargestellt. Auch hier kann man erkennen, dass die höchsten Verteilungskoeffizienten bei der geringsten Säurekonzentration der Eingangslösung erhalten werden.

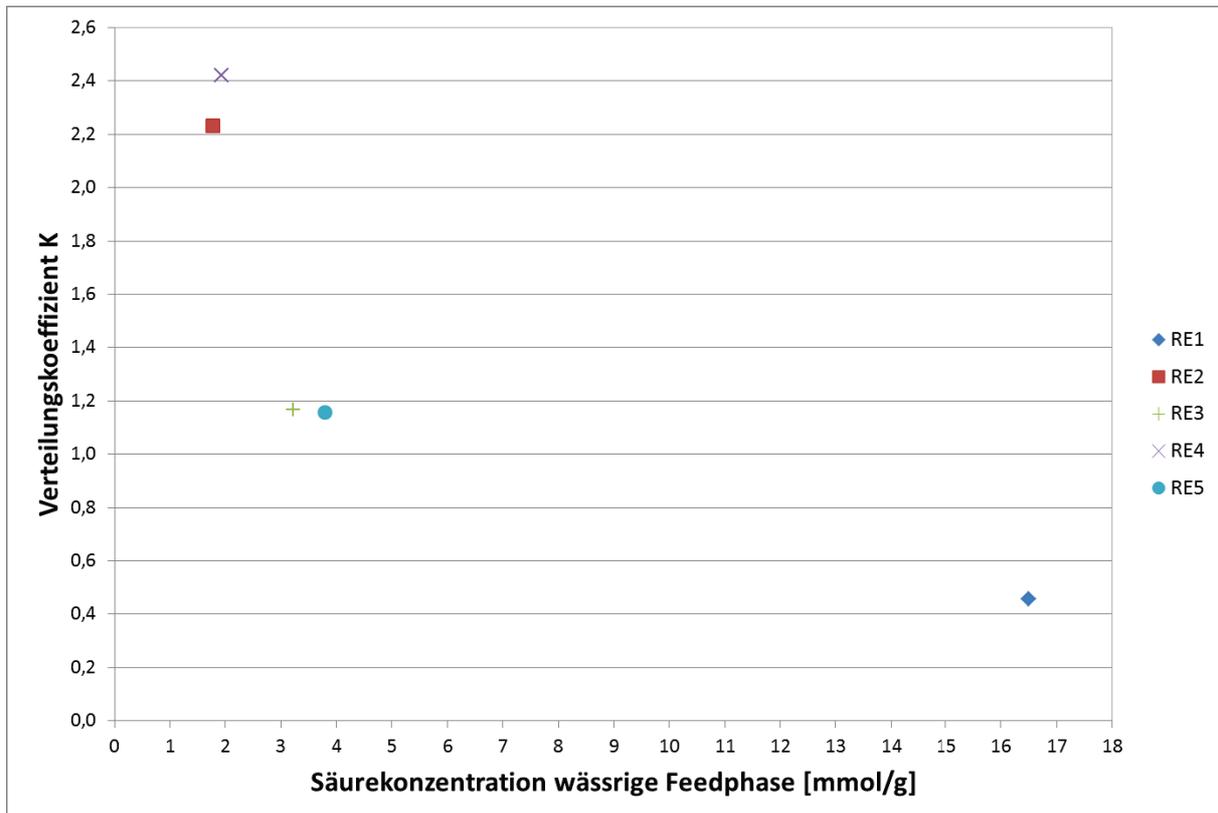


Abbildung 4.3 - Verteilungskoeffizient K der gesamten Säure über die jeweilige Säurekonzentration der eingesetzten wässrigen Feedphase

4.2.3.2 Endzusammensetzung der organischen Extraktphase

Mithilfe der bekannten Zusammensetzungen und Mengen der beiden Feedphasen und der wässrigen Raffinatphase wurde die jeweilige Zusammensetzung der organischen Extraktphasen berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.6 angegeben.

Tabelle 4.6 - Berechnete Zusammensetzung der organischen Extraktphase nach dem Erreichen des Gleichgewichtszustandes bei den fünf Reaktivextraktionsversuchen

Versuch	Organische Phase				
	Wasser [g/g]	FA [g/g]	AA [g/g]	Cyanex® 923 [g/g]	n-Undecan [g/g]
RE1	0,0002	0,1346	0,2382	0,4389	0,1881
RE2	0,0345	0,0194	0,0558	0,6234	0,2669
RE3	0,0216	0,0366	0,0713	0,6096	0,2610
RE4	0,0416	0,0423	0,0276	0,6221	0,2664
RE5	0,0308	0,0398	0,0346	0,6265	0,2683

4.3 Reaktivdestillation

Im vorhergehenden Kapitel wurde die Reaktivextraktion auf das Dreikomponentensystem Essigsäure-Ameisensäure-Wasser angewandt. Die dabei erhaltene organische Extraktphase bildet die Grundlage für die anschließende Reaktivdestillation, bei der diese als Feedlösung zum Einsatz kommt. Ziel der Reaktivdestillationsversuche ist es, durch Zusatz von Methanol die beiden extrahierten Säuren im organischen Extraktionssystem zu ihren jeweiligen Estern umzusetzen und diese anschließend über den Kopf der Destillationskolonne abzuziehen. Der Ansporn liegt somit in einem größtmöglichen Abbau der Säuremenge in der Sumpflösung und damit auch einer höchstmöglichen Esterausbeute.

In dieser Arbeit werden hierzu drei unterschiedliche Säurekonzentrationen der Feedlösung untersucht, welche im Folgenden als „geringe Säurekonzentration“, „mittlere Säurekonzentration“ und „hohe Säurekonzentration“ bezeichnet werden. Die Zusammensetzung der Feedlösung bei geringer und hoher Säurekonzentration entspricht hierbei jener der organischen Extraktphase der beiden Reaktivextraktionsversuche RE2 und RE1. Die Zusammensetzung bei mittlerer Säurekonzentration ergibt sich durch Halbierung der beiden extrahierten Säuremengen von RE1. Neben der Untersuchung des Einflusses der unterschiedlich hohen Säurekonzentrationen in der Sumpflösung soll in dieser Arbeit auch der Einfluss unterschiedlich hoher Methanolstartmengen sowie einer erhöhten Heiztemperatur auf die Versuchsergebnisse und Esterausbeute untersucht werden.

4.3.1 Versuchsaufbau

Die Versuche zur Reaktivdestillation werden in einer Batch-Rektifikationskolonne im Labormaßstab durchgeführt. Als Kolonnensumpf dient ein Dreihalskolben mit einem Volumen von 500 ml, an dessen zentrale Öffnung eine 30 cm lange, isolierte Vigreux-Kolonne mit anschließendem Kopfkondensator und Rücklaufteiler angeschlossen ist. Der Sumpfinhalt wird während des Versuchs mithilfe einer Heizplatte von Heidolph (Typ: MR 3003 control G) und Heat-on Aufsatz beheizt und mittels eines Rührfisches bei 1300 Umdrehungen pro Minute gerührt. Die Temperatur im Kopfkondensator wird mittels eines Lauda mgw RM6 Thermostaten konstant auf 5 °C gehalten, um die aufsteigende Dampfphase zu kondensieren. Das gebildete Kondensat läuft gesammelt über den Rücklaufteiler, der über die Steuereinheit Lab.-Kybernet der Firma Brand GmbH u. Co. KG geregelt wird. Je nach seiner Stellung wird das Kondensat in einem (ebenfalls durch den gleichen Thermostaten auf 5 °C gekühlten) doppelwandigen Tropftrichter aufgefangen oder wird an die obere Mündung der Vigreux-Kolonne geleitet, von wo aus es im Gegenstrom zum aufsteigenden Dampf zurück in den Sumpf fließt. Im Sumpf, am oberen Ende der Vigreux-Kolonne und unter dem Kondensator befindet sich je ein Temperaturfühler, deren Daten über ein Steuergerät (Hi-Speed USB Carrier NI USB-9162 von National Instruments) geschickt und im Sekundentakt mit einem Labview-Programm aufgezeichnet werden. Um während des Versuchs einen Druckausgleich zwischen der Kolonne und der Umgebung zu gewährleisten, ist die obere Öffnung des Kondensators durch einen in ein Becherglas mit Isopropanol eingeleiteten Schlauch verschlossen. Durch das Isopropanol ist es zudem möglich, die Destillationskolonne wirksam gegen die Umgebungsluft abzudichten und leichtflüchtige Substanzen, die das System über diese Öffnung verlassen, zum größten Teil dort aufzufangen, um ihre Menge am Versuchsende mithilfe einer GC-Analyse zu quantifizieren. Eine schematische Skizze des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 4.4 angegeben. Abbildung 4.5 zeigt ein Foto der Versuchsanordnung.

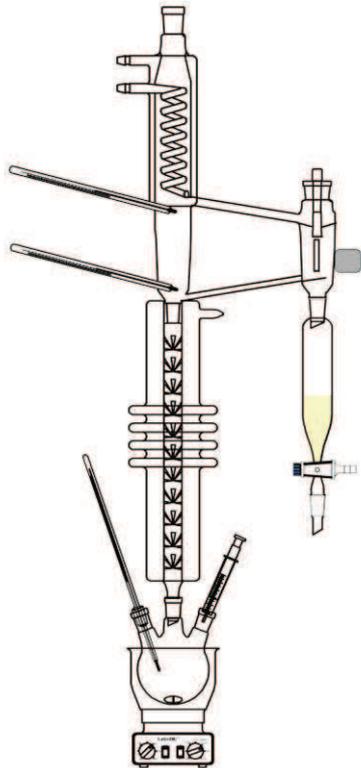


Abbildung 4.4 - Schematische Skizze des Versuchsaufbaus für die Reaktivdestillationsversuche



Abbildung 4.5 - Foto der Reaktivdestillationsapparatur

4.3.2 Versuchsdurchführung

Die jeweils benötigte Mischung aus Cyanex® 923, n-Undecan, Ameisensäure und Essigsäure wird hergestellt, und 250 Gramm davon in den Dreihalskolben eingewogen. Auf die Zugabe der geforderten Wassermenge zur Mischung wird an dieser Stelle verzichtet, da bereits reines Cyanex® 923 einen Wassergehalt von 3,4 Gew.% aufweist (siehe hierzu Stoffdaten von Cyanex® 923 im Anhang). Es kann somit davon ausgegangen werden, dass bereits über die Zugabe von Cyanex® 923 genügend Wasser mit in die Lösung eingeschleppt wird, um damit die geforderte Menge abzudecken. Anschließend wird das Methanol so schnell wie möglich zugegeben, die Heizplattentemperatur auf 300 °C eingeschaltet, und die erste Sumpfprobe mithilfe einer Spritze über ein Septum aus dem Dreihalskolben gezogen. Sobald der Sumpf den Siedepunkt erreicht, wird die Heizplattentemperatur reduziert. Im Anschluss daran wird die Anlage für eine bestimmte Zeit (Konditionierungszeit) mit totalem Rücklauf betrieben. Nach dem Verstreichen der Konditionierungszeit wird von totalem Rücklauf auf ein Rücklaufverhältnis von 10 geschaltet. Ab diesem Zeitpunkt wird auch mit der

Entnahme von Destillatproben zu jeder halben Stunde begonnen, sofern sich bis dahin genügend Destillat im Tropftrichter gesammelt hat. Auch Sumpfprouben im Ausmaß von jeweils circa 5 ml werden ab diesem Zeitpunkt im Abstand von zwei Stunden gezogen. Die Destillatproben werden bei 5 °C gekühlt und so schnell wie möglich im GC vermessen. Die Sumpfprouben werden mittels Säure-Base-Titration und Karl-Fischer-Titration analysiert. Die restliche Flüssigkeit aus dem Siphon der Anlage, welche als letzte Destillatprobe des Versuchs mit in die Dokumentation eingeht, und eine Probe des Isopropanols werden nach Beendigung des Versuchs ebenso mittels GC vermessen. Die restliche Flüssigkeit im Sumpf der Anlage wird in einen Scheidetrichter geleert und über Nacht dort belassen. Am nächsten Tag wird die wässrige Phase von der organischen getrennt und anschließend im GC vermessen. Die organische Phase wird mittels Säure-Base-Titration und Karl-Fischer-Titration analysiert. Um eine Massenbilanz aufstellen zu können, werden zudem alle Massen der Eingangsstoffe, Proben und Endmengen notiert.

In Tabelle 4.7 sind die Zusammensetzungen der Sumpfausgangslösung der drei untersuchten Säurekonzentrationen angegeben. Wie bereits erwähnt, entsprechen die Massenanteile der beiden Säuren in der Feedlösung bei geringer und hoher Säurekonzentration jenen, die bei den beiden Reaktivextraktionsversuchen RE2 und RE1 bestimmt wurden (siehe Tabelle 4.6). Die Massenanteile der beiden Säuren bei mittlerer Säurekonzentration ergeben sich jeweils durch Halbierung der Massenanteile bei hoher Säurekonzentration. Da, wie bereits gesagt, auf die Zugabe von Wasser zur Lösung verzichtet wird, weichen auch die Massenanteile der beiden Stoffe Cyanex® 923 und n-Undecan von jenen in Tabelle 4.6 ab. Sie werden hierbei stets nach folgenden Formeln berechnet:

$$w_{Cyanex} \left[\frac{g}{g} \right] = (1 - (w_{FA} + w_{AA})) * 0,7 \quad (4.5)$$

$$w_{Undecan} \left[\frac{g}{g} \right] = (1 - (w_{FA} + w_{AA})) * 0,3 \quad (4.6)$$

Tabelle 4.7 – Eingesetzte Zusammensetzung der organischen Feedlösung der Reaktivdestillationsversuche

Säurekonzentration	Extraktionsversuch	Organische Phase			
		FA [g/g]	AA [g/g]	Cyanex® 923 ¹ [g/g]	n-Undecan [g/g]
Hoch	RE1	0,1346	0,2382	0,4391	0,1882
Mittel	-	0,0673	0,1191	0,5695	0,2441
Gering	RE2	0,0194	0,0558	0,6473	0,2774

In Tabelle 4.8 sind die in dieser Arbeit durchgeführten Reaktivdestillationsversuche mithilfe einer Versuchsmatrix zusammengefasst:

Tabelle 4.8 – Versuchsmatrix der Reaktivdestillationsversuche

Versuch	Konditionierungszeit	Versuchszeit ab Destillatentnahme	Säurekonzentration Feed	Erhöhte Heizleistung	Molares Verhältnis MeOH : FA	Molares Verhältnis MeOH : FA+AA
RD1	1:32	5:00	gering	nein	-	1
RD2	1:32	5:00	gering	nein	-	1,5
RD3	1:30	5:00	gering	nein	-	2
RD4	1:32	4:00	gering	ja	-	1
RD5	2:47	5:00	gering	nein	-	1
RD6	3:30	5:00	gering	nein	-	1
RD7	1:32	5:30	mittel	nein	1	-
RD8	1:33	5:30	mittel	nein	-	1
RD9	1:29	5:30	mittel	nein	-	1,5
RD10	1:30	5:30	mittel	nein	-	2
RD11	1:31	4:30	mittel	ja	-	1
RD12	1:33	7:30	hoch	nein	1	-
RD13	1:30	7:30	hoch	nein	-	1
RD14	1:33	7:30	hoch	nein	-	1,5
RD15	1:29	7:30	hoch	nein	-	2
RD16	1:30	5:00	hoch	ja	-	1

Wie aus Tabelle 4.8 zu erkennen ist, wird in dieser Arbeit neben dem Einfluss einer unterschiedlich hohen Säurekonzentration der Feedlösung zudem auch der Einfluss einer unterschiedlich hohen Methanolstartmenge als wesentlicher Parameter auf die Reaktivdestillation untersucht. Hierzu werden zu jeder der drei Säurekonzentrationen

¹ davon 3,4 Gew.% Wasser

jeweils vier Versuche bei einem anderen stöchiometrischen Verhältnis des Methanols zur Säuremenge durchgeführt. Die vier Verhältnisse sind:

- Stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu Ameisensäure
- Stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren
- 1,5-faches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren
- 2-faches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren

Zusätzlich wird der Einfluss einer erhöhten Heiztemperatur auf die Versuchsergebnisse untersucht, weshalb der Versuch mit stöchiometrischem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren nochmals bei höheren Heiztemperaturen wiederholt wird. Um eine prinzipielle Aussage über den Einfluss einer unterschiedlich langen Konditionierungszeit als Prozessparameter tätigen zu können, wird dies bei geringer Säurekonzentration einmal erörtert.

Um die erhaltenen Ergebnisse der einzelnen Versuche aussagekräftig miteinander vergleichen zu können, sind standardisierte Prozessparameter gefordert. In Abhängigkeit des gerade durchgeführten Versuchs gehören hierzu eine gleiche Konditionierungs- und/oder Versuchszeit, sowie meist auch gleiche Heiztemperaturen während des Versuchs. Aufgrund der drei unterschiedlichen Säurekonzentrationen, welche sich neben der Siedetemperatur des Sumpfes auch auf die Menge der erhaltenen Ester im Destillat (und damit auf die Versuchszeit) auswirken, war dies, abgesehen von der Konditionierungszeit, nur für alle Versuche der gleichen Säurekonzentration möglich, nicht jedoch zwischen den Versuchen unterschiedlicher Säurekonzentration. Es ergaben sich somit, aufgrund der geringeren Siedepunkte der beiden Säuren gegenüber dem organischen Extraktionsmittel sowie der zur Aufrechterhaltung des stöchiometrischen Verhältnisses immer höheren benötigten Menge an Methanol, mit steigender Säurekonzentration auch immer geringere Siedetemperaturen des Sumpfes, aber längere Versuchszeiten. Aufgrund dieser tieferen Siedepunkte des Sumpfes waren auch geringere Heiztemperaturen während des Versuchs von Nöten. Hierbei wurden die einzustellenden Heiztemperaturen für jede der drei Säurekonzentrationen in Vorversuchen ermittelt, wobei diese jeweils so gewählt wurden, dass der Kondensatfluss am Rücklaufteiler zu einer ausreichenden Menge an Destillatprobe führte. Sobald bei einer Heiztemperatur die anfallende Destillatmenge nicht mehr für eine Probenahme reichte, wurde die Temperatur erhöht. Dennoch war es nicht bei allen

Versuchen möglich, zu jeder halben Stunde eine Destillatprobe zu entnehmen, da die sich angesammelte Menge nicht immer für eine Vermessung ausreichte. Im Anhang sind die jeweils durchgeführten und nicht möglichen Probenahmen bei den einzelnen Versuchen in Form einer Destillatprobenmatrix zusammengefasst.

Es soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass die in dieser Arbeit gewählten Heiztemperaturen keinesfalls die Bestmöglichen für die jeweiligen Versuche darstellen müssen. Das Ziel dieser Arbeit liegt vielmehr darin, eine prinzipielle Aussage über die Machbarkeit eines derartigen Abtrennungsprozesses der beiden Carbonsäuren aus wässriger Lösung zu liefern. Aus diesem Grund wurden die Ergebnisse der einzelnen Versuche nicht durch mehrmalige Durchführung auf ihre Reproduzierbarkeit überprüft, sondern lediglich in einzelnen Fällen wiederholt. Eine Verfeinerung der Prozessführung sowie eine Überprüfung der erhaltenen Ergebnisse sind somit für spätere Untersuchungen anzuraten.

4.3.3 Ergebnisse

4.3.3.1 Ergebnisse bei geringer Säurekonzentration

4.3.3.1.1 Einfluss des Methanolgehalts

Der Einfluss der Methanolvmenge auf den Versuchsablauf und die Produktion an Estern wird als Erstes bei der Sumpflösung mit geringer Säurekonzentration untersucht. Es sei hier vorwegzunehmen, dass ein äquimolares Verhältnis von Methanol zu Ameisensäure zu einer derart geringen Methanoleinsatzmenge führt, dass es dadurch zu keinem Destillatfluss am Rücklaufteiler der Anlage kam. Auch eine Erhöhung der Heiztemperatur auf 200 °C brachte keine Besserung, und somit wurde der Versuch frühzeitig abgebrochen. Aus diesem Grund beziehen sich die weiteren Untersuchungen lediglich auf die restlichen drei Methanolverhältnisse.

In Abbildung 4.6 sind die drei Temperaturverläufe von Kopf, Mitte und Sumpf der Anlage vom Versuch bei äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren angegeben. In der Abbildung sind zudem alle wichtigen Ereignisse während des

Versuchs, wie Temperaturänderungen und Probenahmen, sowie die jeweiligen Prozessparameter (die eingestellten Heiztemperaturen, die Konditionierungs- und Versuchszeit ab Destillatentnahme) zusammengefasst und graphisch über den Verlauf des Versuchs dargestellt. Die Temperaturverläufe der beiden anderen Versuche sind im Anhang zu finden. Die in Abbildung 4.6 angegebenen Prozessparameter gelten bei ihnen jedoch gleichermaßen.

Im Folgenden soll zunächst anhand von Abbildung 4.6 der prinzipielle Verlauf der drei Temperaturprofile in der Kolonne sowie verschiedene Einflussgrößen auf diese erläutert werden. In einem nächsten Schritt werden die Temperaturverläufe der drei Versuche miteinander verglichen und die Ergebnisse diskutiert.

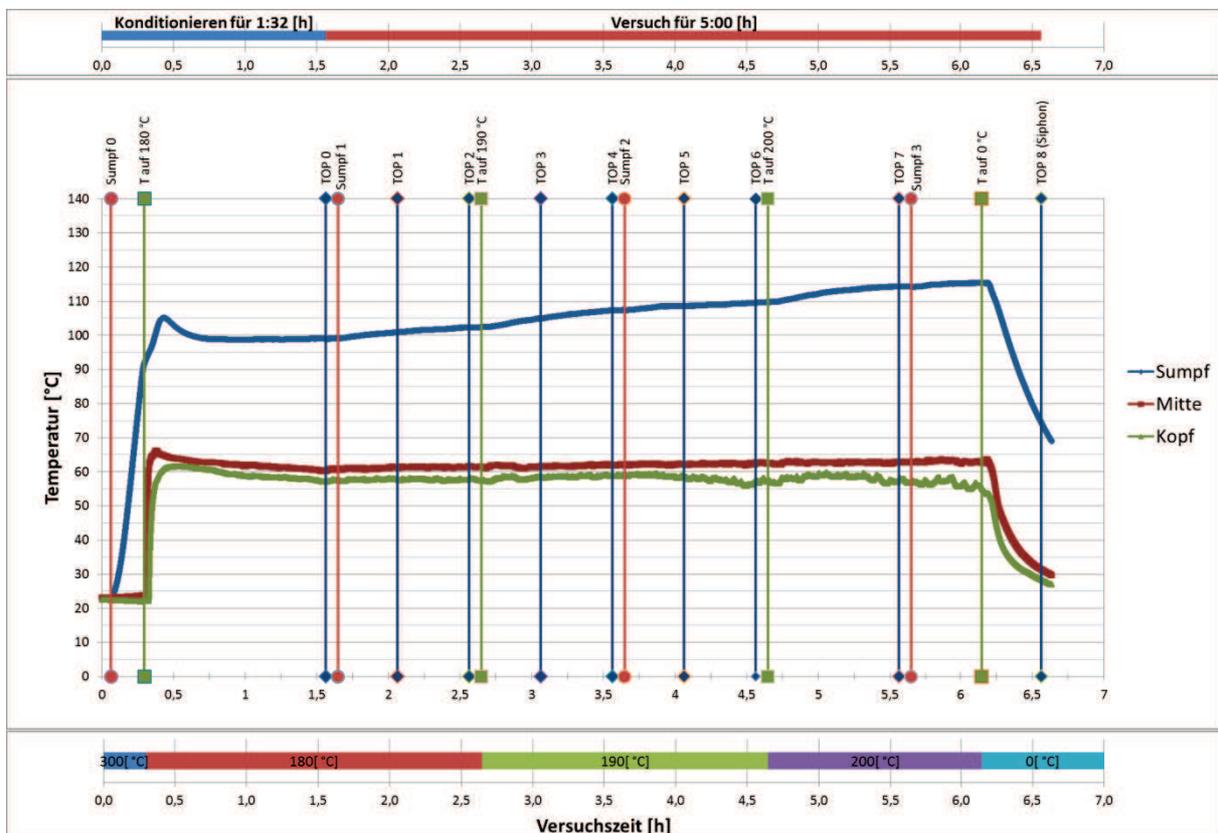


Abbildung 4.6 – Konditionierungs- und Versuchszeit, Temperaturverlauf im Kopf, Mitte und Sumpf der Anlage sowie eingestellte Heiztemperaturen über die Versuchszeit bei der Reaktivdestillation; Versuch bei äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration

Zu Beginn findet die Aufheizphase bei einer Heiztemperatur von 300 °C statt. Nach 16 Minuten wird der Siedepunkt der Sumpflösung erreicht, und die Heiztemperatur wird auf 180 °C reduziert. Durch die aufsteigenden Dämpfe beginnen ab diesem Zeitpunkt auch die beiden Temperaturen in der Mitte und im Kopf der Anlage anzusteigen.

Aufgrund des totalen Rücklaufs, mit dem während der Konditionierungszeit die Anlage betrieben wird, kommt es im weiteren Verlauf zu einer laufenden Anreicherung der produzierten Ester in der Kolonne. Diese besitzen im Vergleich zu den anderen Komponenten im System deutlich geringere Siedepunkte und führen somit zu einem laufenden Abfall aller drei Temperaturverläufe. Sobald die Temperaturen in der Anlage über einen Zeitraum von 15 Minuten annähernd konstant bleiben, kann davon ausgegangen werden, dass in der Kolonne der Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Ab dem Zeitpunkt der Destillatentnahme beginnen die Sumpftemperaturen wieder anzusteigen. Diese Zunahme des Siedepunkts im Sumpf liegt neben der laufenden Entfernung der leichter siedenden Komponenten (Methanol und Ester) aus der Anlage auch in einem fortschreitenden Abbau der restlichen Säuremenge im Sumpf begründet. Somit kommt es mit fortschreitender Versuchszeit auch zu einem stätigen Anwachsen von schwerer siedenden Komponenten im Sumpf. Aufgrund dieser Zunahme des Siedepunkts im Sumpf wird auch die Heiztemperatur der Anlage im Laufe des Versuchs mehrmals erhöht. Die Temperaturerhöhungen und der Zeitpunkt, an dem von totalem Rücklauf auf ein Rücklaufverhältnis von 10 geschaltet wird, sind im Verlauf der Sumpftemperatur meist durch einen leichten Knick der Temperaturlinie erkennbar.

Vergleicht man den in Abbildung 4.6 dargestellten Temperaturverlauf mit denen der beiden anderen Versuche im Anhang, so wird der Einfluss der Methanolstartkonzentration deutlich sichtbar. Je höher die Einsatzmenge an Methanol ist, umso mehr wird der Verlauf der Sumpftemperatur zu tieferen Temperaturen gedrückt, was mit einer Senkung der Siedetemperatur im Sumpf gleichzusetzen ist. Da für alle drei Versuche die gleiche Feedlösung eingesetzt wurde, liegt die Erklärung im Methanol selbst. Aufgrund des vergleichsweise tieferen Siedepunktes von Methanol bei 65 °C bewirkt eine Steigerung seiner Menge im Sumpf auch einen Abfall des Siedepunktes der Sumpflösung. Auffällig beim weiteren Temperaturverlauf ist zudem der recht unterschiedlich starke Anstieg der Temperaturen mit der Zeit zwischen den Versuchen. Wächst beispielsweise die Sumpftemperatur beim Versuch mit äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren, im Folgenden als 1-faches Methanolverhältnis bezeichnet, nach der anfänglichen Aufheizphase von ca. 100 °C auf einen Wert von 116°C am Ende des Versuchs und durchläuft somit eine Temperaturdifferenz von 16°C, so wird bei 1,5-fachem Methanolverhältnis eine

Temperaturdifferenz von ca. 22°C (von 91°C auf 113°C) und bei 2-fachem Methanolverhältnis eine Temperaturdifferenz von 29°C (von 86°C auf 115°C) durchlaufen. Demnach steigt die durchlaufene Temperaturdifferenz mit zunehmender Methanolstartmenge, was durch ein stärkeres Ausdampfen des Methanols aus dem Sumpf im Laufe des Versuchs erklärbar ist. Dies sollte sich auch bei den erhaltenen Destillatproben äußern. Interessanterweise unterscheiden sich die Endtemperaturen im Sumpf bei Abschaltung der Heizung zwischen den drei Versuchen kaum, was auf eine sehr ähnliche Zusammensetzung im Sumpf zwischen den Versuchen zu diesem Zeitpunkt schließen lässt.

Die Temperaturverläufe von der Mitte und dem Kopf der Kolonne unterscheiden sich zwischen den drei Versuchen kaum. Es ist lediglich ein kleiner Trend zu höheren Temperaturen bei steigendem Methanolverhältnis zu erkennen, was hauptsächlich bei der Kopftemperatur zu beobachten ist. Diese liegt bei allen drei Versuchen meist im Bereich um 60 °C und lässt somit auf einen hohen Gehalt an Methanol im Destillat schließen.

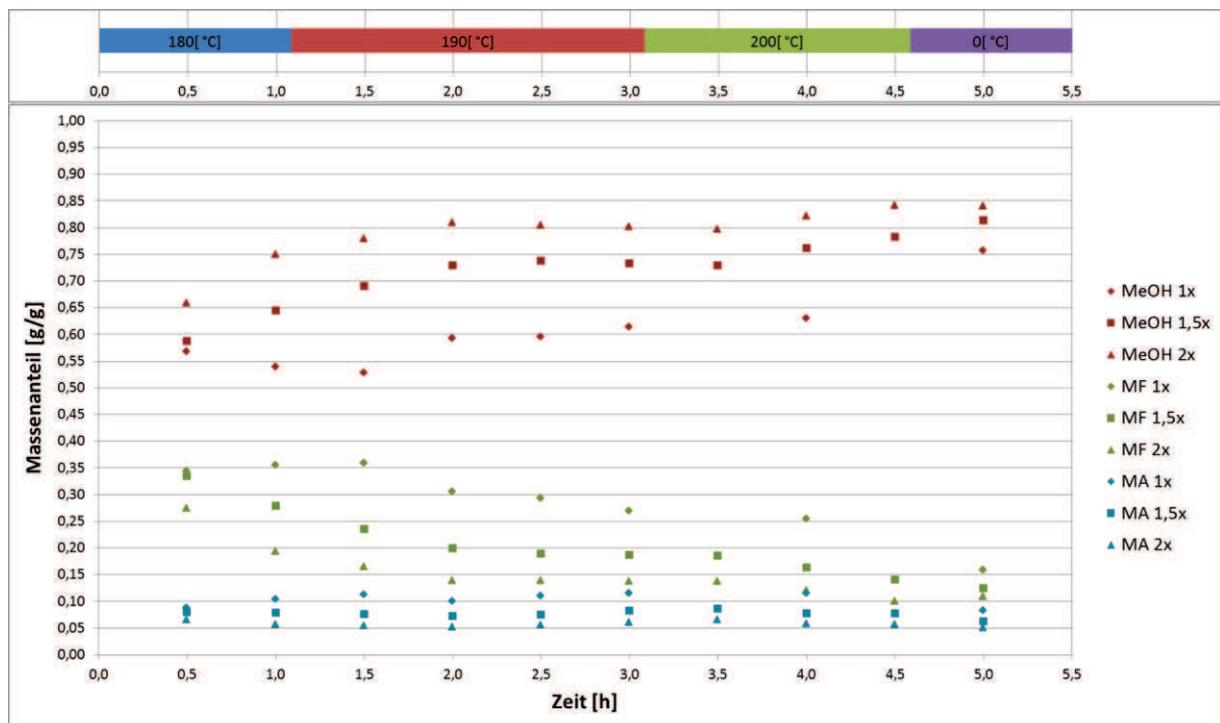


Abbildung 4.7 – Verlauf der Destillatzusammensetzung bei einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren sowie eingestellte Heiztemperatur über die Zeit; Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration

In Abbildung 4.7 sind die erhaltenen Destillatzusammensetzungen der drei Versuche sowie die eingestellte Heiztemperatur über die Versuchszeit (ab Beginn der Destillatentnahme) aufgetragen. Im Diagramm werden die Messpunkte des Versuchs bei 1-fachem Methanolverhältnis mit Rauten, bei 1,5-fachem Verhältnis durch Vierecke und bei 2-fachem Verhältnis durch Dreiecke dargestellt. Es ist erkennbar, dass bei keinem der drei Versuche die Entnahme der ersten Destillatprobe möglich war. Gleiches gilt bei 1-fachem Methanolverhältnis für die Destillatproben bei 3,5 und 4,5 Stunden (siehe hierzu Tabelle IV.2 im Anhang). Bei keiner der vermessenen Destillatproben wurden Begleitstoffe, wie Wasser, Ameisensäure oder Essigsäure, detektiert.

Der Einfluss einer steigenden Methanolstartmenge ist auch bei den Destillatproben deutlich zu erkennen. Je höher die Methanoleinsatzmenge ist, umso höher ist der erhaltene Methanolanteil, und desto geringer der Anteil an Estern im Destillat. Dies erklärt die etwas höheren Temperaturen in der Mitte und im Kopf der Anlage bei diesen Versuchen. Bei allen drei Versuchen nimmt im Laufe der Zeit der Methanolanteil im Destillat langsam zu, während jener des Methylformiats langsam abnimmt. Der Massenanteil an Methylacetat bleibt während des gesamten Versuchs relativ konstant. Auffällig ist weiters, dass der Massenanteil an Methanol im Destillat bei allen drei Versuchen zu jedem Zeitpunkt höher war als jener der beiden Ester gemeinsam. In Abbildung 4.8 sind die Massen der einzelnen Stoffe im Destillat in Form eines Säulendiagramms über die Zeit aufgetragen. Man kann erkennen, dass mit steigender Methanolstartkonzentration neben einer deutlich größeren Menge an Methanol in den Destillatproben auch eine höhere Ausbeute an beiden Estern auftritt. Dies kann man durch ein häufigeres Aufeinandertreffen von einem Säure- und einem Methanolmolekül im Sumpf erklären. Jedoch nehmen die Mengenunterschiede aller drei Substanzen mit fortschreitender Zeit immer mehr ab, bis sich die erhaltenen Estermengen zwischen den Versuchen kaum mehr unterscheiden. Als Ursache hierfür wird, wie bereits weiter oben erwähnt und in Abbildung 4.8 erkennbar, das verstärkte Abdampfen von Methanol aus dem Sumpf bei steigender Methanoleinsatzmenge verantwortlich gemacht. Dadurch nimmt auch die restliche Menge dieser Komponente im Sumpf immer weiter ab, was sich auch auf die Esterproduktion auswirkt. Interessant ist zudem noch, dass sich Heiztemperaturänderungen in den erhaltenen Destillatproben kaum bemerkbar machen.

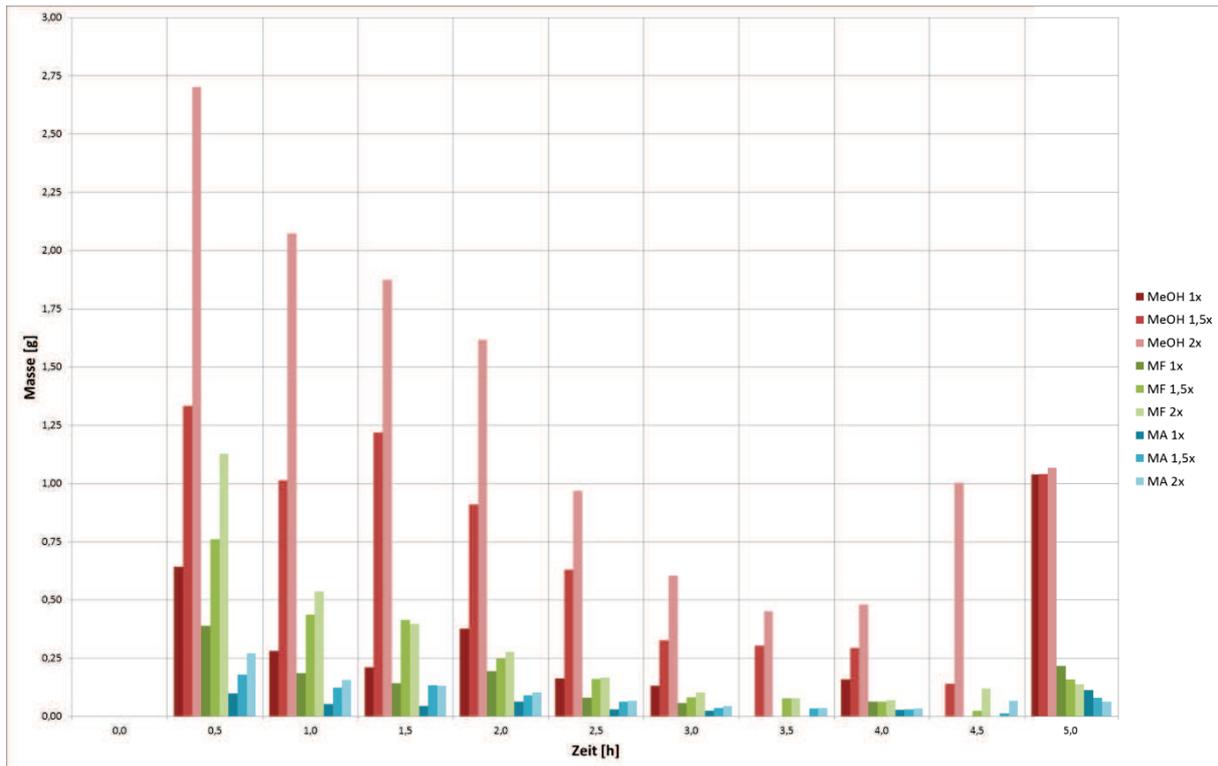


Abbildung 4.8 – Destillatmassen der einzelnen Stoffe bei einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren über die Zeit; Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration

Eine weitere interessante Darstellung der erhaltenen Ergebnisse ist in Abbildung 4.9 angegeben, in der die aufsummierten Massen der einzelnen Substanzen, die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt in den Destillatproben anfallen, angegeben sind. Dieses Diagramm ergibt sich durch schrittweises Aufsummieren der Komponentenmassen der einzelnen Destillatproben aus Abbildung 4.8 und zeigt an, welche Gesamtmasse einer Komponente bis zu einem bestimmten Zeitpunkt erhalten wird.

In Abbildung 4.9 ist ebenso der Einfluss der Methanolstartmenge deutlich zu erkennen. Zu jedem Zeitpunkt des Versuchs liegen die Gesamtmassen aller drei Stoffe mit steigendem Methanolverhältnis auch bei höheren Werten. Weiters ist zu erkennen, dass der größte Zuwachs bei allen drei Stoffen zu Beginn des Versuchs ausfällt, und dieser mit der Zeit immer geringer wird. Verglichen mit Abbildung 4.8 ist das verständlich. Es ergibt sich mit steigender Methanolstartmenge eine immer größere Esterausbeute. Ein Vergleich der bei allen drei Versuchen erhaltenen Gesamtmassen der einzelnen Substanzen ergibt bei einer Erhöhung der Methanolstartmenge von 1-fachem Verhältnis auf 1,5-faches Verhältnis eine Steigerung der Ausbeute an beiden Estern von nahezu dem Doppelten. Bei einer Erhöhung auf das 2-fache Verhältnis kann die Masse an beiden

Estern sogar mehr als verdoppelt werden. Jedoch führt eine Erhöhung der Methanolstartmenge im Vergleich zu den erhaltenen Estern zwangsläufig auch zu einem überproportional starken Zuwachs an Methanol im Destillat. Beispielsweise wird bei einer Erhöhung vom 1-fachen auf das 1,5-fache Verhältnis die Methanoldmenge im Destillat mehr als verdoppelt, bei 2-fachem Verhältnis sogar mehr als vervierfacht.

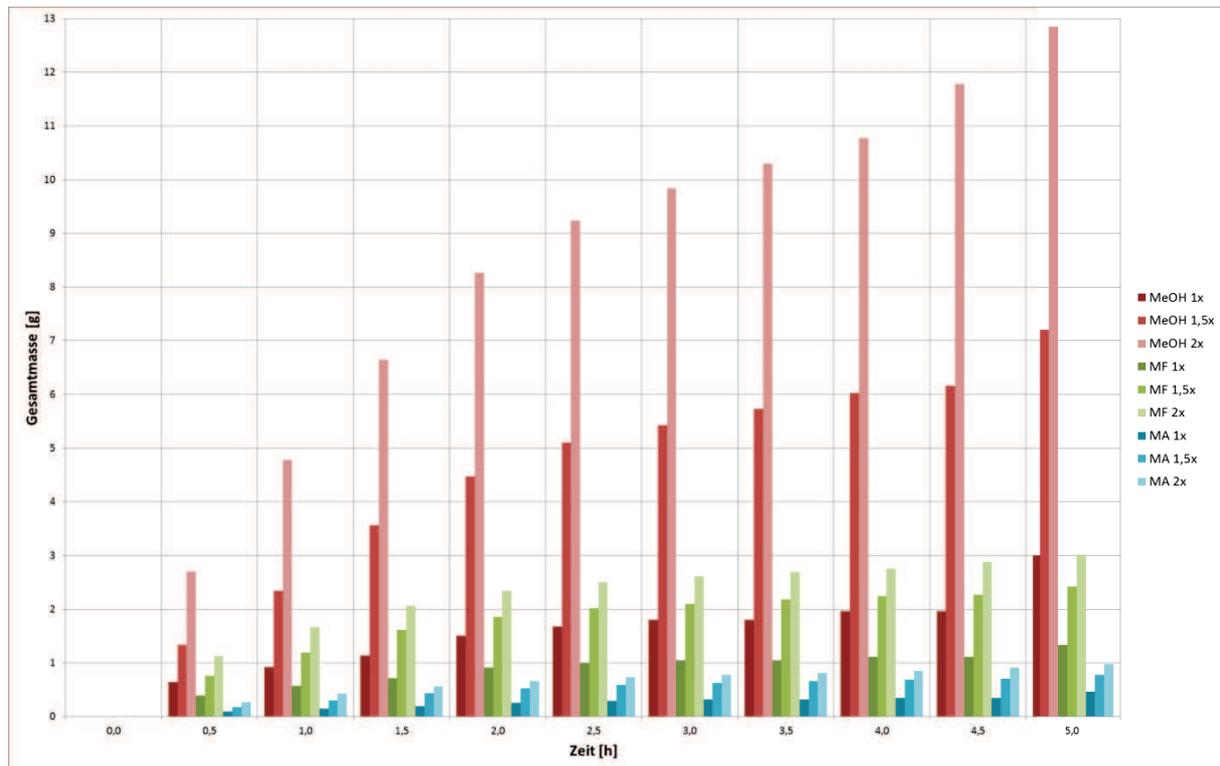


Abbildung 4.9 – Aufsummierte Massen der einzelnen Substanzen, die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt in den Destillatproben anfallen, bei den Versuchen mit einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration

Dieser Einfluss des Methanols im Destillat kann durch Bildung des Verhältnisses zwischen Methanol und Gesamtester, einmal für jede Probe einzeln und einmal für die jeweilige Summe bis zu einem bestimmten Versuchszeitpunkt, veranschaulicht werden (siehe hierzu Tabelle 4.9). Wie nicht anders zu erwarten, äußert sich eine steigende Methanolstartmenge neben höheren Verhältniswerten zudem in einem stärkeren und schnelleren Anstieg der Werte, was sowohl für die Einzelproben als auch für die Probensummen gilt. Lediglich bei den Versuchen mit 1-fachem Methanolverhältnis bleiben die Werte bis auf eine Ausnahme relativ konstant.

Tabelle 4.9 – Methanol : Ester-Verhältnisse der erhaltenen Destillatproben bei einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Berechnung für jede Destillatprobe einzeln (Einzelprobe) und für die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt aufsummierten Destillatproben (Probensumme); Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration

Zeit [h]	1-faches Verhältnis		1,5-faches Verhältnis		2-faches Verhältnis	
	Verhältnis Einzelprobe	Verhältnis Probensumme	Verhältnis Einzelprobe	Verhältnis Probensumme	Verhältnis Einzelprobe	Verhältnis Probensumme
0,0						
0,5	1,32	1,32	1,42	1,42	1,93	1,93
1,0	1,17	1,27	1,81	1,56	2,99	2,28
1,5	1,12	1,24	2,22	1,74	3,54	2,54
2,0	1,46	1,29	2,68	1,88	4,24	2,75
2,5	1,47	1,30	2,80	1,95	4,12	2,85
3,0	1,59	1,32	2,73	1,99	4,05	2,90
3,5		1,32	2,69	2,02	3,92	2,94
4,0	1,70	1,35	3,19	2,05	4,63	2,99
4,5		1,35	3,59	2,07	5,35	3,10
5,0	3,13	1,68	4,37	2,24	5,26	3,21

Vergleicht man die am Ende der Versuche in den jeweiligen Sumpfen noch vorhandenen Restsäuremengen miteinander (siehe Bilanzen der Versuche im Anhang), kann man erkennen, wie in Abhängigkeit von den produzierten Esteremengen auch der Säuregehalt in der Sumpflösung unterschiedlich stark abnimmt. Dies führt bei einfachem Methanolverhältnis zu der höchsten, und bei zweifachem Verhältnis zu der geringsten Restsäuremenge im Sumpf.

In einem nächsten Schritt wird der jeweilige Umsatz an Säure bei den einzelnen Versuchen nach Formel 4.7 berechnet und die Ergebnisse in Tabelle 4.10 angeführt. Die erhaltenen Werte entsprechen hierbei stets dem Gesamtsäureumsatz während eines Versuchs.

$Umsatz_{Säure} [\%] =$

$$\frac{Säure_{Feed} [mol] - Säure_{Sumpffrest (Aqu+Org)} [mol] - Säure_{Sumpffproben} [mol] - Säure_{Destillat} [mol]}{Säure_{Feed} [mol]} * 100 \quad (4.7)$$

In Formel 4.7 sind die im Isopropanol anfallenden Säuremengen vernachlässigt. Diese sind jedoch bei allen Versuchen so gering, dass sie den Umsatz nicht merklich beeinflussen.

Betrachtet man die Ergebnisse in Tabelle 4.10, so kann man erkennen, dass eine höhere Methanolstartmenge in einem höheren Säureumsatz resultiert.

Tabelle 4.10 – Gesamtsäureumsatz bei den Versuchen mit einfachem, 1,5-fachem und 2-fachem stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration

	1-faches Verhältnis	1,5-faches Verhältnis	2-faches Verhältnis
Umsatz Säure [%]	8,09	11,72	15,82

4.3.3.1.2 Einfluss der Heizleistung

Als weiterer Punkt wird der Einfluss der eingesetzten Heizleistung auf das System untersucht. Hierzu wurde der Versuch mit stöchiometrischem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren und geringer Säurekonzentration aus dem vorhergehenden Kapitel nochmals bei höheren Heiztemperaturen wiederholt, und die beiden Ergebnisse miteinander verglichen. Eine Zusammenfassung der drei Temperaturverläufe von Kopf, Mitte und Sumpf der Anlage sowie der gewählten Heiztemperaturen und übrigen Prozessparameter des Versuchs mit erhöhter Heizleistung ist in Abbildung 4.10 angegeben.

Vergleicht man den Verlauf der Temperaturen aus Abbildung 4.6 und Abbildung 4.10, so fällt auf, dass der Verlauf der Sumpftemperatur bei beiden Versuchen während der Konditionierung ähnlich ist. Nachdem im Sumpf ein anfängliches Maximum von ca. 105 °C bei der Aufheizphase durchlaufen wurde, sinken die Temperaturen beider Versuche auf annähernd 100 °C und verbleiben dort relativ konstant bis zum Beginn der Destillatentnahme. Aufgrund der identen Feedzusammensetzung und der gleichen Aufheiztemperatur von 300 °C bei beiden Versuchen ist dies auch nicht weiter verwunderlich. Der Einfluss der anschließend höheren Heiztemperatur von 200 °C beim Versuch mit starker Heizleistung bewirkt jedoch eine um ca. 2 bis 3 °C höhere Sumpftemperatur im Vergleich zum anderen Versuch. Dieser nur geringe Unterschied in den Sumpftemperaturen wird hauptsächlich durch den totalen Rücklauf bewirkt, mit dem in dieser Zeit gefahren wird. Erst ab dem Beginn der Destillatentnahme macht sich der Einfluss der erhöhten Heizleistung durch einen schnelleren und steileren Anstieg der Sumpftemperatur mit der Zeit im Vergleich zum anderen Versuch deutlich bemerkbar. Demnach steigt auch bei diesem Versuch die Siedetemperatur im Sumpf im

Laufe des Versuchs viel stärker an, was auf ein verstärktes Abdampfen der leichter siedenden Komponenten aus dem Sumpf schließen lässt.

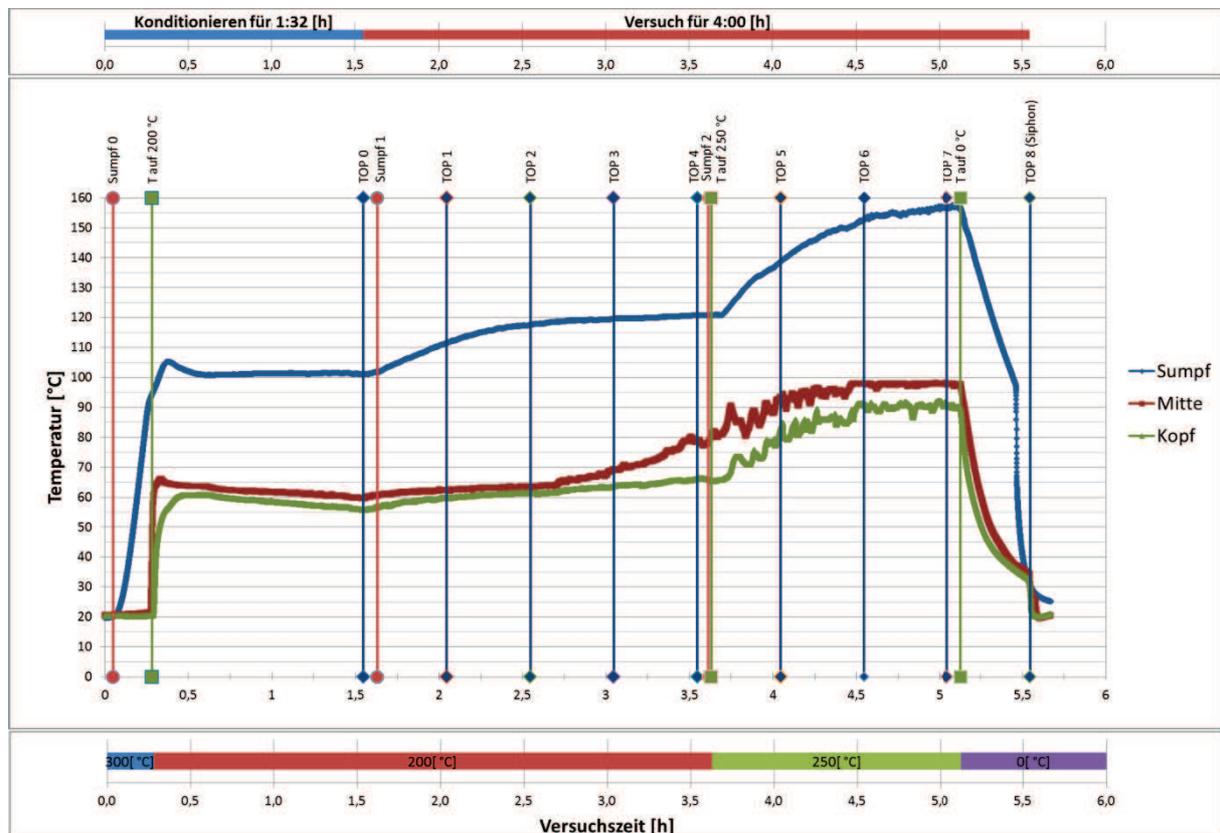


Abbildung 4.10 – Konditionierungs- und Versuchszeit, Temperaturverlauf im Kopf, Mitte und Sumpf der Anlage sowie eingestellte Heiztemperaturen über die Versuchszeit bei der Reaktivdestillation; Versuch bei äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren und erhöhter Heizleistung; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration

Ähnlich wie beim Verlauf der Sumpftemperaturen unterscheiden sich auch die Temperaturverläufe von der Mitte und dem Kopf der Kolonne während der Konditionierung nur gering. Erst ab Beginn der Destillatentnahme tritt beim Versuch mit starker Heizung ein verstärktes Wachstum der beiden Temperaturen auf, welches ab der Temperaturerhöhung auf 250 °C nochmals gesteigert wird. Ab diesem Zeitpunkt beginnen auch beide Temperaturprofile zu fluktuieren, wobei diese starken Temperaturschwankungen im Kopf und Mitte der Kolonne durch eine zunehmende Zweiphasigkeit des aufsteigenden Dampfes zu erklären sind. Ab Beginn des Auftretens dieses Sägezahnprofils wurden auch die erhaltenen Destillatproben im verstärkten Maße zweiphasig, wobei der Anteil an organischer Phase im weiteren Verlauf des Versuchs stetig anwuchs. Aus diesem Grund wurde der Versuch nach der dritten

zweiphasigen Destillatprobe abgebrochen, wodurch sich, zuzüglich der letzten Probe aus dem Siphon, insgesamt vier zweiphasige Destillatproben ergaben.

Aufgrund des viel stärkeren Anstiegs der Temperaturen im Kopf und in der Mitte der Kolonne beim Versuch mit starker Heizleistung muss demzufolge auch die erhaltene Destillatzusammensetzung einen deutlich höheren Anteil an schwerer siedenden Komponenten im Vergleich zum anderen Versuch besitzen. Um darüber eine Aussage treffen zu können, sind in Abbildung 4.11 die erhaltenen Destillatzusammensetzungen beider Versuche zusammen mit den jeweiligen Heiztemperaturen über der Versuchszeit (ab Destillatentnahme) dargestellt. Im Diagramm werden die Messpunkte des Versuchs bei einfachem stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren und geringer Heizleistung wie in Abbildung 4.7 mit Rauten, und jene bei hoher Heizleistung durch horizontale Striche dargestellt. Es ist erkennbar, dass bei keinem der beiden Versuche die Entnahme der ersten Destillatprobe möglich war, und dass der Versuch bei starker Heizleistung, aufgrund der zweiphasigen Destillatproben, bereits nach vier Stunden beendet wurde. Zudem war, wie bereits auch im vorhergehenden Abschnitt erwähnt, bei geringer Heizung die Probenahme bei 3,5 und 4,5 Stunden nicht möglich (siehe hierzu Tabelle IV.2 im Anhang). Es sei an dieser Stelle noch anzumerken, dass ab Beginn des Auftretens der zweiphasigen Destillatproben lediglich die wässrige Phase der Probe im GC vermessen wurde. Dementsprechend beziehen sind auch die in Abbildung 4.11 dargestellten Punkte nur auf diese Phase.

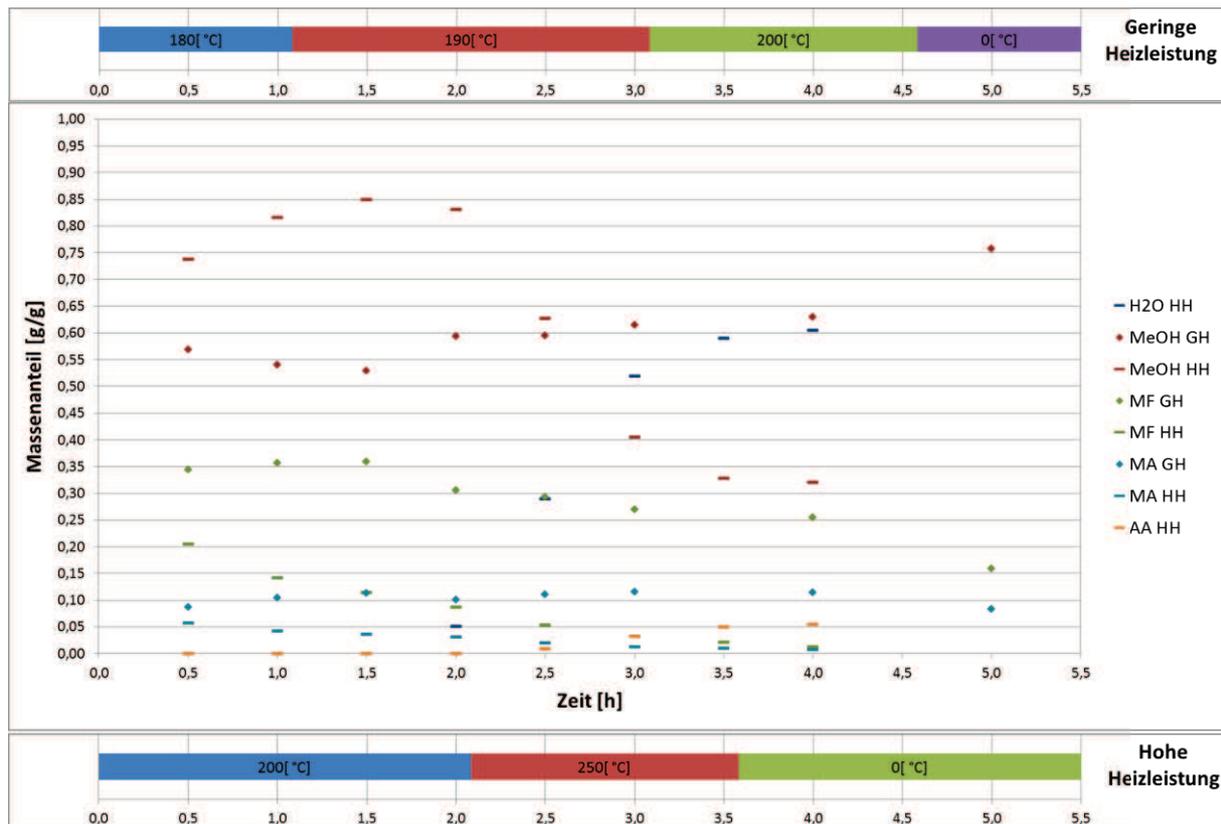


Abbildung 4.11 – Verlauf der Destillatzusammensetzung sowie eingestellte Heiztemperaturen bei geringer Heizleistung (GH) und bei hoher Heizleistung (HH) über die Zeit; äquimolares Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration

Wasser und Essigsäure konnten beim Versuch mit geringer Heizleistung zu keinem Zeitpunkt in den Destillatproben nachgewiesen werden. Gleiches gilt für Ameisensäure bei beiden Versuchen. Aus diesem Grund fehlen diese Datenpunkte im Diagramm.

Vergleicht man die Verläufe der Destillatzusammensetzung der beiden Versuche, so fallen auf den ersten Blick die deutlich höheren Methanolanteile während der ersten Hälfte des Versuchs bei starker Heizung auf. Diese fallen zwar ab der Temperaturerhöhung auf 250 °C unter jene des anderen Versuchs ab, jedoch nimmt in diesem Zeitraum nahezu gleich stark der Wasseranteil im Destillat zu. Auch werden ab der Temperaturerhöhung auf 250 °C geringe Anteile an Essigsäure im Destillat nachgewiesen. Aufgrund dieses laufenden Anstiegs von schwerer siedenden Komponenten im Destillat sind auch die höheren Temperaturen in der Mitte und im Kopf der Kolonne bei diesem Versuch zu erklären. Sieht man sich noch die erhaltenen Esteranteile der beiden Versuche an, so erkennt man auch hier den starken Einfluss einer erhöhten Heiztemperatur. Beide Esteranteile weisen im Vergleich zum anderen Versuch deutlich geringere Werte auf und fallen von Beginn an relativ schnell ab.

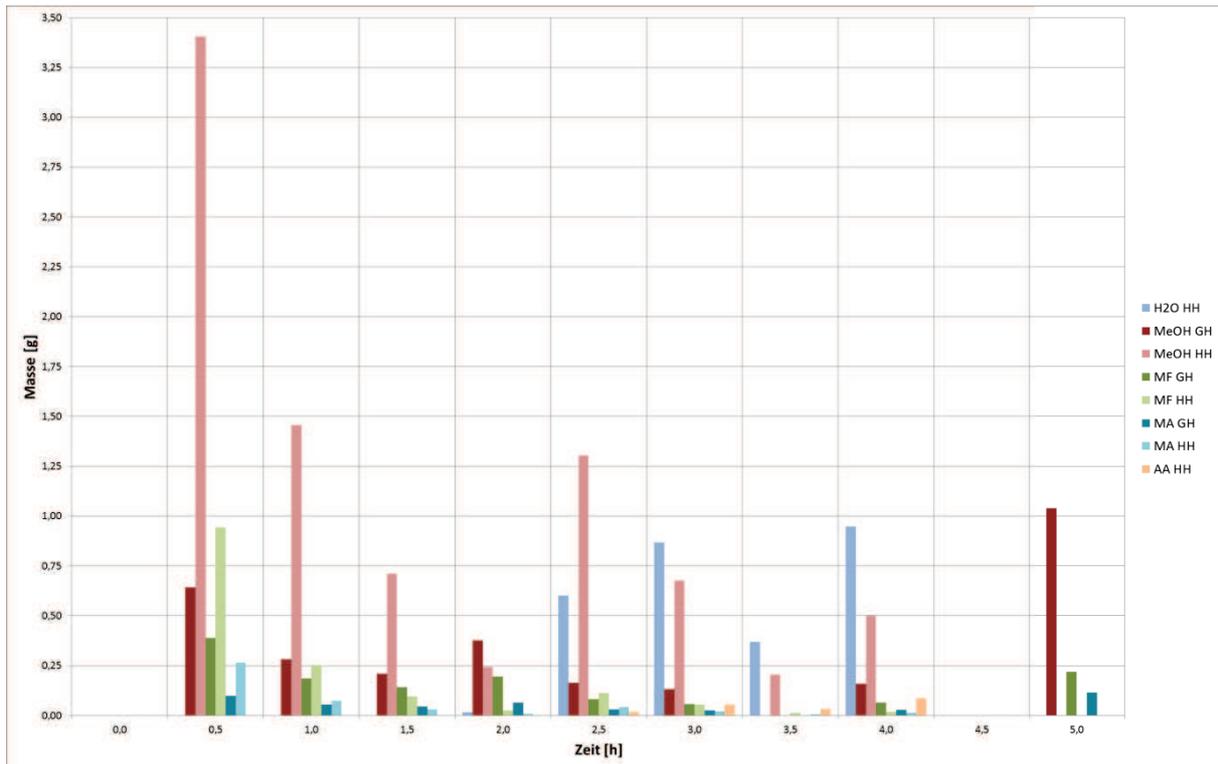


Abbildung 4.12 – Destillatmassen der einzelnen Stoffe bei geringer Heizleistung (GH) und bei hoher Heizleistung (HH) über die Zeit; einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration

Werden die jeweils erhaltenen Massen der einzelnen Stoffe in den Destillatproben der beiden Versuche in Form eines Säulendiagramms dargestellt, ergibt sich Abbildung 4.12. Bereits bei der ersten Destillatprobe wird beim Versuch mit hoher Heizleistung die 5,3-fache Masse an Methanol und mehr als das Doppelte an beiden Estern im Vergleich zum anderen Versuch erhalten. Die erhöhte Heiztemperatur begünstigt hierbei die Veresterungsreaktion beider Säuren, wodurch sich die Ester im Laufe der Konditionierungszeit verstärkt in der Kolonne anreichern und somit die deutlich höheren Estermengen zu Beginn der Destillatentnahme bewirken. Jedoch führt die erhöhte Heiztemperatur auch zu einem verstärkten Abdampfen des Methanols aus dem Sumpf. Dadurch wird der positive Effekt der höheren Esterproduktion beeinflusst, da neben einer schneller sinkenden Menge an Säuren im Sumpf auch die enthaltene Restmenge an Methanol deutlich rascher abnimmt. Die Konsequenz ist bei den folgenden Destillatproben zu sehen, bei denen sowohl die Ester- als auch die Methanolmengen deutlich abfallen. Die anschließende Temperaturerhöhung auf 250 °C führt zwar zu einem erneuten starken Anstieg des Methanols im Destillat, nicht jedoch

der Ester. Diese bleiben bis zum Versuchsende sehr klein, was vor allem auf die immer geringere Menge an Methanol im Sumpf zurückzuführen ist.

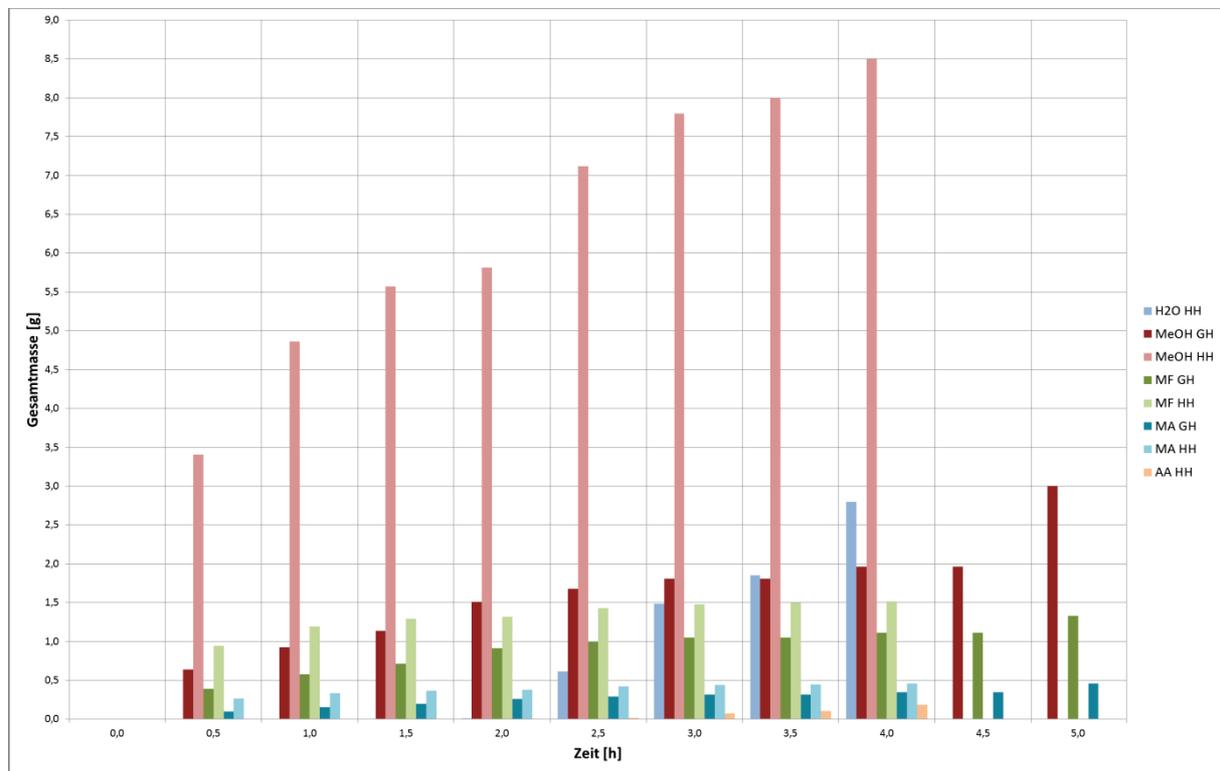


Abbildung 4.13 – Aufsummierte Massen der einzelnen Substanzen, die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt in den Destillatproben anfallen, bei geringer Heizleistung (GH) und hoher Heizleistung (HH); einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration

Aufgrund der unterschiedlich langen Versuchszeiten der beiden Versuche ist ein Vergleich der jeweils erhaltenen Gesamtmassen der einzelnen Stoffe zu den diversen Versuchszeitpunkten (siehe Abbildung 4.13) nur bis zum Ende des Versuchs bei hoher Heizleistung bei vier Stunden sinnvoll. Sieht man sich die dort erhaltenen Gesamtmassen genauer an, so werden beim Versuch mit starker Heizung neben etwas höheren Ester Mengen und einer geringen Menge an Essigsäure auch eine überragende Menge an Methanol und Wasser erhalten.

In einem letzten Schritt werden die Verhältnisse zwischen Methanol und Gesamttester, einmal für jede Destillatprobe einzeln und einmal für die aufsummierten Gesamt mengen bis zu einem bestimmten Versuchszeitpunkt, berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.11 angeführt.

Tabelle 4.11 – Methanol : Ester-Verhältnisse der erhaltenen Destillatproben bei geringer Heizleistung (GH) und hoher Heizleistung (HH); Berechnung für jede Destillatprobe einzeln (Einzelprobe) und für die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt aufsummierten Destillatproben (Probensumme); einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration

Zeit [h]	Geringe Heizleistung		Hohe Heizleistung	
	Verhältnis Einzelprobe	Verhältnis Probensumme	Verhältnis Einzelprobe	Verhältnis Probensumme
0,0				
0,5	1,32	1,32	2,82	2,82
1,0	1,17	1,27	4,45	3,17
1,5	1,12	1,24	5,65	3,36
2,0	1,46	1,29	7,06	3,43
2,5	1,47	1,30	8,43	3,85
3,0	1,59	1,32	9,02	4,05
3,5		1,32	10,54	4,12
4,0	1,70	1,35	15,89	4,30
4,5		1,35		
5,0	3,13	1,68		

Während die Verhältniswerte beim Versuch mit geringer Heizleistung mit der Zeit nur langsam ansteigen und zu Beginn sogar leicht absinken, weisen jene des Versuchs mit hoher Heizleistung bereits von Beginn an einen starken und permanenten Zuwachs mit der Zeit auf. Dementsprechend steigt die abdestillierte Menge an Methanol im Laufe des Versuchs viel stärker an als jene des Esters. Dieser Effekt ist besonders gut an den Verhältniswerten der Einzelproben zu erkennen, welche bis zur letzten Destillatprobe auf ein Maximum von 15,89 anwachsen. Es ist erkennbar, dass je länger der Versuch dauert, umso höher wird das Methanol zu Ester Verhältnis.

Wie die Versuche zeigen, treten die beiden im Destillat unerwünschten Komponenten Wasser und Essigsäure erst ab der Temperaturerhöhung auf 250 °C mit zunehmender Menge im Destillat auf, und sind somit auch eine Begleiterscheinung der zweiphasigen Destillatproben. Weiters ist bereits bekannt, dass der größte Zuwachs an Estern beim Versuch mit starker Heizung vor allem zu Beginn des Versuchs, und damit vor der Temperaturerhöhung auf 250 °C, stattfindet und im weiteren Verlauf deutlich abnimmt. Man gelang somit zum Schluss, dass sich eine Erhöhung der Prozesstemperatur nur bei einer möglichst kurzen Versuchszeit durch eine deutliche Steigerung der Esterausbeute bezahlt macht. Jedoch müssen als Nebeneffekt viel höhere Methanolmengen im Destillat in Kauf genommen werden. Eine Erhöhung der Heiztemperatur auf 250 °C ist, aufgrund

der geringen Esterausbeute und dem zunehmenden Anfall von unerwünschten Komponenten (Wasser und Essigsäure) im Destillat, nicht empfehlenswert.

Vergleicht man die am Ende der Versuche in den jeweiligen Sumpfen noch vorhandenen Restsäuremengen miteinander (siehe Bilanzen der Versuche im Anhang), so wird bei starker Heizleistung, aufgrund der etwas höheren Esterproduktion bei diesem Versuch, eine geringere Restsäuremenge als beim Versuch mit geringer Heizleistung gemessen.

In Tabelle 4.12 sind die nach Formel 4.7 berechneten Gesamtsäureumsätze der Versuche angeführt. Eine höhere Heizleistung resultiert in einem höheren Säureumsatz.

Tabelle 4.12 - Gesamtsäureumsatz bei den Versuchen mit geringer Heizleistung und hoher Heizleistung; einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration

	Geringe Heizleistung	Hohe Heizleistung
Umsatz Säure [%]	8,09	9,66

4.3.3.1.3 Einfluss der Konditionierungszeit

Als dritter Punkt wird der Einfluss einer unterschiedlich langen Konditionierungszeit auf den Versuchsablauf und auf den Umsatz an Carbonsäuren untersucht. Zu diesem Zweck wurde der Versuch mit stöchiometrischem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren und geringer Säurekonzentration aus den beiden vorhergehenden Kapiteln nochmals bei zwei längeren Konditionierungszeiten (2:45 und 3:30 Stunden) wiederholt. Die restlichen Prozessparameter, wie Versuchszeit ab Destillatentnahme und Heiztemperaturen während des Versuchs, wurden nicht verändert. Es wird an dieser Stelle darauf verzichtet, eine graphische Darstellung der drei Temperaturverläufe in der Kolonne anzugeben und stattdessen auf Abbildung 4.6 (Versuch mit kürzester Konditionierungszeit) und auf den Anhang (Versuche bei mittlerer und langer Konditionierungszeit) verwiesen.

Vergleicht man die in Abbildung 4.6 dargestellten Temperaturverläufe mit jenen der beiden anderen Versuche im Anhang, so kann man feststellen, dass sich die Verläufe aller drei Sumpftemperaturen trotz unterschiedlich langer Konditionierungszeit

während dieses Zeitraums kaum voneinander unterscheiden. Nach dem Durchlaufen des anfänglichen Aufheizmaximums von ca. 105 °C fallen alle drei Sumpftemperaturen auf einen Wert von ca. 100 °C ab, auf dem sie bis zum Ende der Konditionierungszeit verbleiben. Aufgrund der identen Ausgangslösung und des totalen Rücklaufes während dieser Zeit ist dies auch erklärbar. Aber auch die beiden Temperaturverläufe von der Mitte und dem Kopf der Kolonne gestalten sich während der Konditionierung zwischen den Versuchen ähnlich, wobei jedoch beide Temperaturen mit länger werdender Konditionierungszeit zu tieferen Temperaturen sinken. Beispielsweise beträgt die Temperatur in der Mitte der Anlage am Ende der Konditionierungszeit beim Versuch mit kurzer Konditionierung ca. 60,5°C und jene im Kopf der Anlage 57,5 °C, während bei langer Konditionierung am Ende der Konditionierungszeit in der Mitte 56 °C und im Kopf 55,5 °C gemessen werden. Die Erklärung hierfür liegt in der mit steigender Konditionierungszeit länger werdenden Reaktionszeit, durch die in weiterer Folge mehr Ester gebildet werden können, welche sich, aufgrund ihrer geringeren Siedepunkte, vornehmlich im Destillat der Kolonne anreichern und dort die Temperatur nach unten treiben. Aufgrund der geringen Säurekonzentration der Feedlösung und der dadurch geringen Produktion an Estern ist der beschriebene Effekt jedoch gering, wodurch sich die Temperaturen von Mitte und Kopf am Ende der Konditionierungszeit zwischen den Versuchen nur um wenige Grad Celsius unterscheiden. Der weitere Verlauf der drei Temperaturen ab Beginn der Destillatentnahme gestaltet sich zwischen den Versuchen relativ ähnlich.

In Abbildung 4.14 sind die erhaltenen Destillatzusammensetzungen sowie die eingestellte Heiztemperatur aller drei Versuche in einem Diagramm abgebildet. Hierbei werden die Messdaten der kurzen Konditionierungszeit (KK) mit Rauten, die bei mittlerer (MK) durch Vierecke und jene bei langer Konditionierungszeit (LK) durch Dreiecke dargestellt. Bei keiner der vermessenen Proben wurden Begleitstoffe, wie Wasser, Ameisensäure oder Essigsäure, detektiert. Unter Zuhilfenahme von Tabelle IV.2 im Anhang kann man erkennen, dass im Laufe der drei Versuche nicht zu jedem Zeitpunkt die Entnahme einer Destillatprobe möglich war, und deshalb diese Messpunkte in den folgenden Abbildungen fehlen.

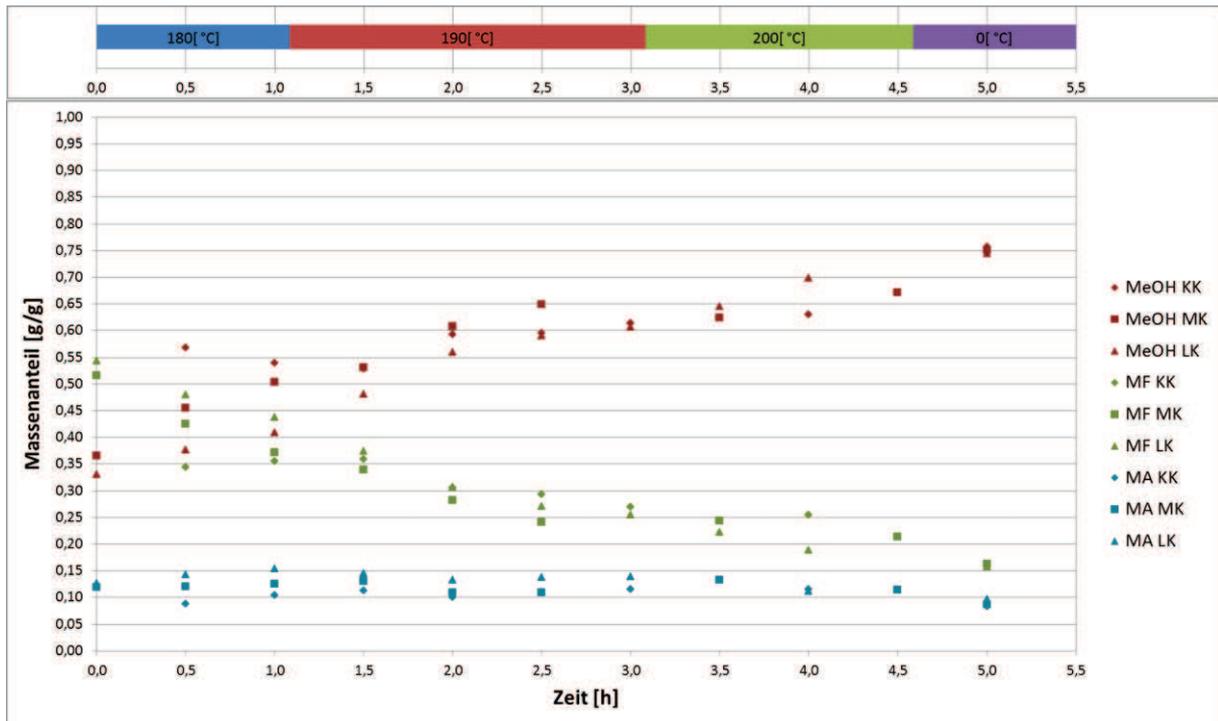


Abbildung 4.14 – Verlauf der Destillatzusammensetzung sowie eingestellte Heiztemperaturen bei kurzer (KK), mittlerer (MK) und langer Konditionierungszeit (LK) und äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren über die Zeit; Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration

Auf den ersten Blick fallen in Abbildung 4.14 die ähnlichen Verläufe der einzelnen Stoffe zwischen den Versuchen auf. Bei allen drei Versuchen nimmt im Laufe der Zeit der Methanolanteil im Destillat kontinuierlich zu, während jener des Methylformiats laufend geringer wird. Lediglich die Werte des Methylacetats bleiben mit einem Anteil von ungefähr 10 Gew.% bei allen drei Versuchen relativ konstant. Der Einfluss einer unterschiedlich langen Konditionierungszeit ist hierbei vor allem zu Beginn des Versuchs erkennbar. Je länger die Konditionierungszeit dauert, umso höher sind auch die anfänglichen Esteranteile, und desto geringer die Anteile an Methanol im Destillat. Dieser Einfluss nimmt jedoch im weiteren Verlauf des Versuchs ab, und die Massenanteile der Substanzen im Destillat nähern sich deutlich an. Lediglich beim Methylacetat behält der Versuch mit der längsten Konditionierungszeit die höchsten Anteilswerte. Zudem sei noch auf die nahezu idente Zusammensetzung der letzten Destillatprobe hingewiesen.

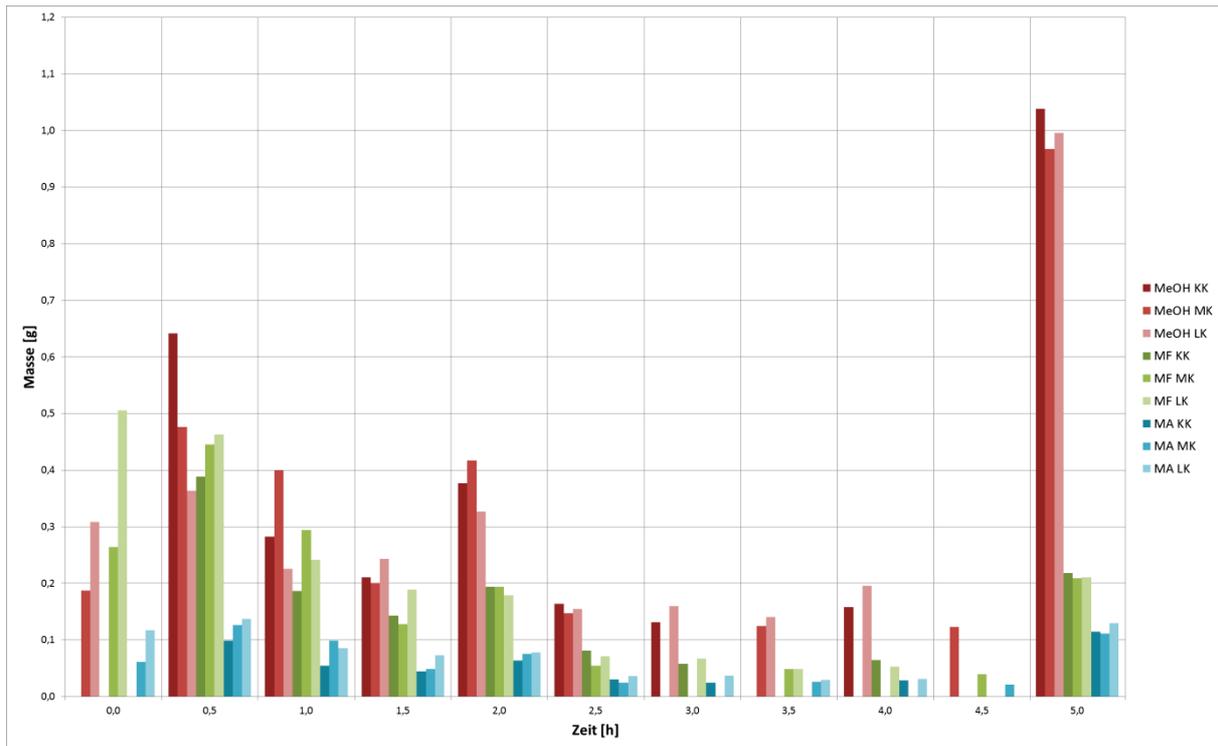


Abbildung 4.15 – Destillatmassen der einzelnen Stoffe bei kurzer (KK), mittlerer (MK) und langer Konditionierungszeit (LK) und äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren über die Zeit; Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration

In Abbildung 4.15 sind die jeweils erhaltenen Massen der einzelnen Komponenten in den Destillatproben angeführt. Wie bereits bei den Destillatzusammensetzungen äußert sich auch hier der Einfluss einer unterschiedlich langen Konditionierungszeit vor allem bei den ersten Destillatproben. Bereits bei der ersten Probe wird beim Versuch mit der längsten Konditionierungszeit nahezu die doppelte Masse an beiden Estern, aber auch mehr Methanol im Vergleich zum Versuch bei mittlerer Konditionierungszeit erhalten, während bei kurzer Konditionierungszeit gar keine Probenahme möglich war. Bei der nächsten Destillatprobe unterscheiden sich zwar die Methanolmassen zwischen den Versuchen deutlich, jedoch liegen die erhaltenen Estermassen sehr nahe beieinander. Insgesamt klingen die Mengenunterschiede der einzelnen Substanzen zwischen den Versuchen im weiteren Verlauf immer stärker ab. In Abbildung 4.15 ist zudem zu erkennen, dass die Hauptmenge an Destillat in der ersten Hälfte des Versuchs anfällt, während es in der zweiten Hälfte, aufgrund zu geringer Destillatmengen, zu einem immer häufigeren Ausfall an Proben kommt. Die letzte Probe ist, aufgrund der hohen Destillatmenge im Siphon, hiervon ausgenommen.

Bildet man die jeweils bis zu einem bestimmten Versuchszeitpunkt aufsummierten Destillatmassen der einzelnen Substanzen (siehe Abbildung 4.16) und vergleicht die erhaltenen Gesamtmassen zum Endzeitpunkt der Versuche, so kann man erkennen, wie mit steigender Konditionierungszeit auch höhere Endmengen an beiden Estern im Destillat erhalten werden. Zudem ist erkennbar, dass sich die erhaltenen Endmengen an Methanol zwischen den Versuchen kaum unterscheiden, und somit eine Verlängerung der Konditionierungszeit nicht zu einer Erhöhung der Masse an Methanol im Destillat führt.

Aufgrund der geringen Säurestartkonzentration im Sumpf ist der erhaltene Massenunterschied der Ester zwischen den Versuchen relativ gering. Trotzdem kann anhand der erhaltenen Ergebnisse der prinzipielle Einfluss einer unterschiedlich langen Konditionierungszeit erkannt werden, welcher sich vor allem bei den ersten Destillatproben in einer höheren Estermenge bemerkbar macht. Dass dies nicht mit einer Steigerung der Methanolmasse im Destillat verbunden ist, kommt hierbei als positiver Effekt hinzu.

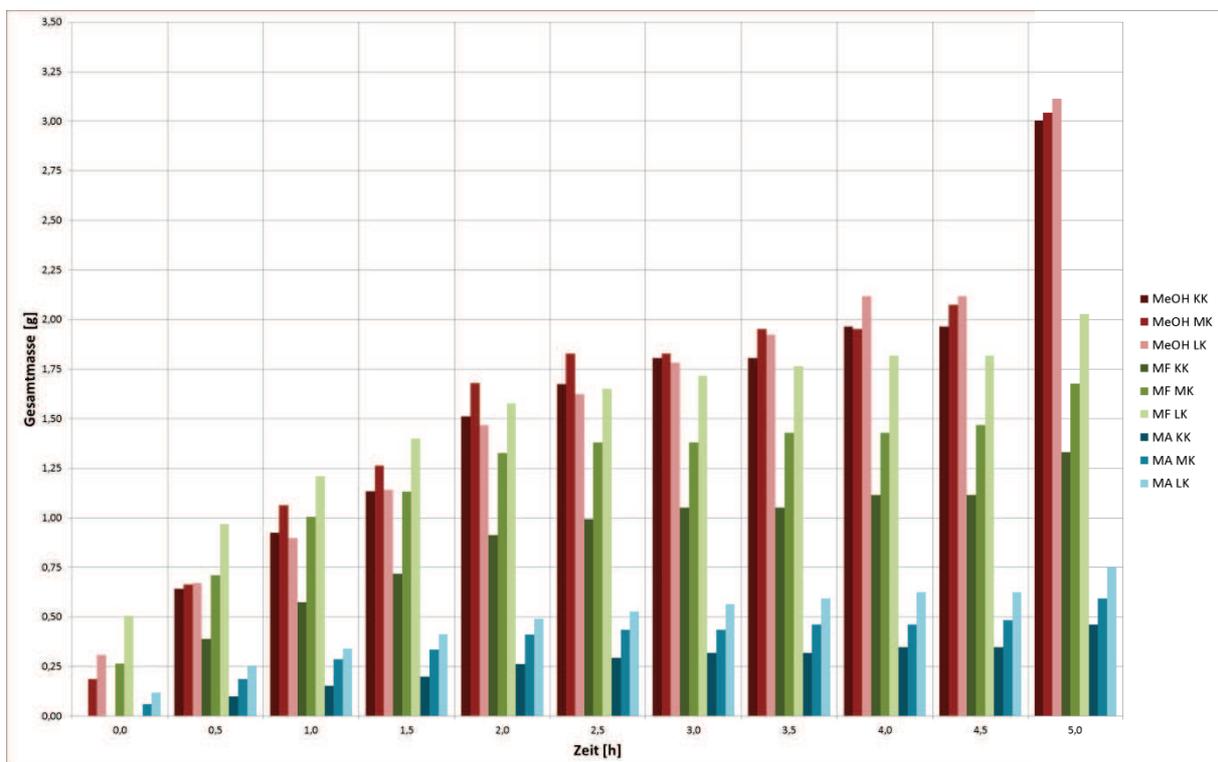


Abbildung 4.16 – Aufsummierte Massen der einzelnen Substanzen, die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt in den Destillatproben anfallen, bei kurzer (KK), mittlerer (MK) und langer Konditionierungszeit (LK) und äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration

Tabelle 4.13 – Methanol : Ester-Verhältnisse der erhaltenen Destillatproben bei kurzer (KK), mittlerer (MK) und langer Konditionierungszeit (LK) und äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Berechnung für jede Destillatprobe einzeln (Einzelprobe) und für die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt aufsummierten Destillatproben (Probensumme); Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration

Zeit [h]	Kurze Konditionierungszeit		Mittlere Konditionierungszeit		Lange Konditionierungszeit	
	Verhältnis Einzelprobe	Verhältnis Probensumme	Verhältnis Einzelprobe	Verhältnis Probensumme	Verhältnis Einzelprobe	Verhältnis Probensumme
0,0			0,57	0,57	0,50	0,50
0,5	1,32	1,32	0,83	0,74	0,61	0,55
1,0	1,17	1,27	1,01	0,82	0,69	0,58
1,5	1,12	1,24	1,13	0,86	0,93	0,63
2,0	1,46	1,29	1,55	0,97	1,27	0,71
2,5	1,47	1,30	1,85	1,01	1,44	0,75
3,0	1,59	1,32		1,01	1,54	0,78
3,5		1,32	1,66	1,03	1,82	0,82
4,0	1,70	1,35		1,03	2,33	0,87
4,5		1,35	2,05	1,06		0,87
5,0	3,13	1,68	3,02	1,34	2,93	1,12

In Tabelle 4.13 sind die jeweiligen Verhältnisse zwischen Methanol und Gesamttester der einzelnen Versuche angegeben. Den Einfluss einer längeren Konditionierungszeit kann man hier nicht nur an den mit steigender Konditionierungszeit kleiner werdenden Verhältniswerten erkennen, sondern auch daran, dass die Werte erstmals kleiner als eins sind. Vergleicht man weiters die jeweiligen Werte der Probensummen zum Endzeitpunkt der Versuche bei fünf Stunden, so wird beispielsweise bei langer Konditionierungszeit ein Endwert erreicht, der stets kleiner ist als alle erhaltenen Verhältniswerte beim Versuch mit kurzer Konditionierungszeit.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine längere Konditionierungszeit gleichbedeutend mit einer längeren Zeit für die Veresterungsreaktion ist. Je länger die Konditionierungszeit dauert, umso mehr reichern sich die produzierten Ester (aufgrund des totalen Rücklaufs während dieser Zeit) in der Anlage an. Dies macht sich vor allem bei der ersten und maximal noch zweiten Destillatprobe bemerkbar, bei der eine längere Konditionierungszeit auch zu höheren Esteremengen im Destillat führt. Aufgrund der schnelleren Reaktion der Ameisensäureveresterung gegenüber der Essigsäureveresterung ist dieser Effekt vor allem bei Methylformiat ausgeprägter. Als positiver Aspekt kommt bei dieser Art der Prozessführung hinzu, dass sich bei einer

Verlängerung der Konditionierungszeit trotz einer Erhöhung der Esterausbeute nicht wie sonst eine höhere Methanolmenge im Destillat ergibt. Demnach würde alles dafür sprechen, die Konditionierungszeit auf ein größtmögliches Maß zu verlängern, wäre da nicht der Kostenaspekt: Eine längere Konditionierungszeit bedeutet nämlich in gleicher Weise auch eine längere Versuchszeit, was neben höheren Energiekosten auch insgesamt höhere Produktionskosten bedeutet.

Eine Betrachtung der restlichen Säuremengen in den jeweiligen Sumpfen am Ende der Versuche (siehe Bilanzen der Versuche im Anhang) ergibt, aufgrund der höheren Produktion an Estern bei steigender Konditionierungszeit, einen stärkeren Säureabbau (und damit verbunden auch geringere Restsäuremengen im Sumpf) bei steigender Konditionierungszeit.

In Tabelle 4.14 sind die nach Formel 4.7 berechneten Gesamtsäureumsätze der Versuche angeführt. Eine längere Konditionierungszeit äußert sich in einem höheren Säureumsatz.

Tabelle 4.14 – Gesamtsäureumsatz bei den Versuchen mit kurzer, mittlerer und langer Konditionierungszeit und stöchiometrischem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration

	Kurze Konditionierungszeit	Mittlere Konditionierungszeit	Lange Konditionierungszeit
Umsatz Säure [%]	8,09	13,71	14,95

4.3.3.2 Ergebnisse bei mittlerer Säurekonzentration

4.3.3.2.1 Einfluss des Methanolgehalts

Abbildung 4.17 zeigt erneut den Verlauf der drei Temperaturen in der Kolonne sowie die jeweiligen Prozessparameter vom Versuch bei äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren. Die Temperaturverläufe der drei Versuche bei den übrigen Methanolverhältnissen sind im Anhang zu finden. Obwohl bei dieser Versuchsserie versucht wurde, die Heiztemperatur bei allen vier Versuchen gleich zu lassen, war dies nicht immer möglich. Im Detail betrifft dies einerseits den Versuch mit stöchiometrischem Verhältnis von Methanol zu Ameisensäure, im Folgenden als

unterstöchiometrisches Verhältnis bezeichnet (bezogen auf das Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren, welches bei diesem Versuch zahlenmäßig mit 0,42 angegeben werden kann), bei dem im Vergleich zum Versuch aus Abbildung 4.17 die Heizplattentemperatur eine halbe Stunde früher auf 200 °C geschaltet wurde, da der Destillatfluss zu diesem Zeitpunkt bereits zu gering für eine weitere Probenahme war. Weiters wurde beim Versuch mit 1,5-fachem Methanolverhältnis eine halbe Stunde später als beim Versuch aus Abbildung 4.17 auf 200 °C geschaltet.

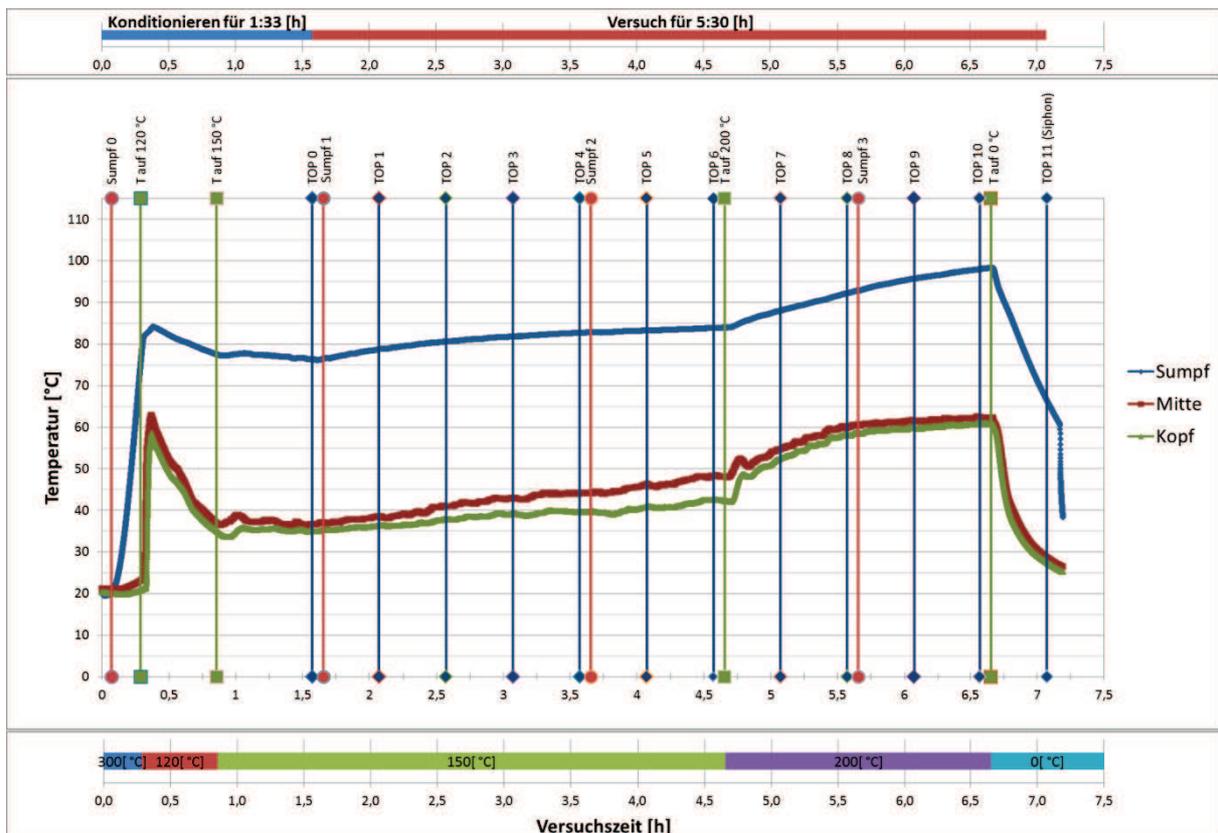


Abbildung 4.17 - Konditionierungs- und Versuchszeit, Temperaturverlauf im Kopf, Mitte und Sumpf der Anlage sowie eingestellte Heiztemperaturen über die Versuchszeit bei der Reaktivdestillation; Versuch bei äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration

Vergleicht man die vier Temperaturverläufe im Sumpf miteinander, so führt wie bei den Versuchen mit geringer Säurekonzentration auch hier eine Erhöhung der Methanoleinsatzmenge zu tieferen Sumpftemperaturen und zu einer Zunahme der durchlaufenen Temperaturdifferenz während des Versuchs. Ebenso liegt die Endtemperatur im Sumpf bei Abschaltung der Heizung zwischen den Versuchen sehr nahe beieinander. Wächst beispielsweise die Sumpftemperatur beim Versuch mit stöchiometrischem Verhältnis von Methanol zu Ameisensäure ab Beginn der

Destillatentnahme von 88 °C auf einen Wert von ca. 106 °C am Ende des Versuchs und durchläuft somit eine Temperaturdifferenz von 18 °C, so wird bei stöchiometrischem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren eine Temperaturdifferenz von 22 °C (von 76 °C auf 98 °C), bei 1,5-fachem Methanolverhältnis eine Temperaturdifferenz von 24 °C (von 73 °C auf 97 °C) und bei 2-fachem Methanolverhältnis eine Temperaturdifferenz von 26 °C (von 71 °C auf 97 °C) durchlaufen. Man kann erkennen, dass lediglich beim Versuch mit unterstöchiometrischem Verhältnis eine um ein paar Grad höhere Endtemperatur erhalten wird. Es ist auch dieser Versuch, bei dem sich der prinzipielle Verlauf der Sumpftemperatur als Einziger deutlich von den anderen unterscheidet.

Auch bei den Temperaturprofilen von der Mitte und dem Kopf der Kolonne zeichnet sich (wie bei den Versuchen mit geringer Säurekonzentration) bei steigender Methanolstartmenge ein leichter Trend hin zu höheren Temperaturen ab. Insgesamt steigen oder fallen jedoch beide Verläufe während des Versuchs deutlich stärker, als es bei den Versuchen mit geringer Säurekonzentration der Fall war. Im Detail kommt es beispielsweise während der Konditionierungszeit, aufgrund der höheren Produktion an tiefer siedenden Estern, zu einem stärkeren Temperaturabfall in der Kolonne und nach dem Einschalten des Rücklaufteilers zu einem schnelleren Anstieg beider Temperaturen mit der Zeit. Dies lässt in weiterer Folge auf einen ständig ansteigenden Gehalt an schwerer siedenden Komponenten in den Destillatproben im Laufe des Versuchs schließen. Beim Versuch mit unterstöchiometrischem Verhältnis tritt ab einer Erhöhung der Heiztemperatur auf 200 °C zudem noch ein deutlich beschleunigtes Wachstum beider Temperaturverläufe im Vergleich zu den anderen Versuchen auf, welches vor allem die Temperatur der Mitte bis nahe an jene der Sumpftemperatur treibt. Zudem beginnen beide Profile ab einem bestimmten Zeitpunkt in ein Zickzack-Muster auszubrechen, welches an jenes der Versuche mit starker Heizung erinnert.

Die Darstellung der Destillatzusammensetzung wie in den vorhergehenden Abschnitten ist aus Gründen der Übersichtlichkeit bei vier Versuchen nicht zielführend. Deshalb wird hier an dieser Stelle auf ein Säulendiagramm zurückgegriffen. Bei allen vier Versuchen konnte zu jeder halben Stunde eine Destillatprobenahme erfolgen (siehe hierzu Tabelle IV.3 im Anhang). Lediglich bei unterstöchiometrischem Verhältnis war dies einmal bei 2,5 Stunden nicht möglich, weshalb daraufhin auch die Heiztemperatur früher als bei

den anderen Versuchen auf 200 °C erhöht wurde. Bei keinem der vier Versuche wurden Begleitstoffe, wie Wasser, Ameisensäure oder Essigsäure, detektiert.

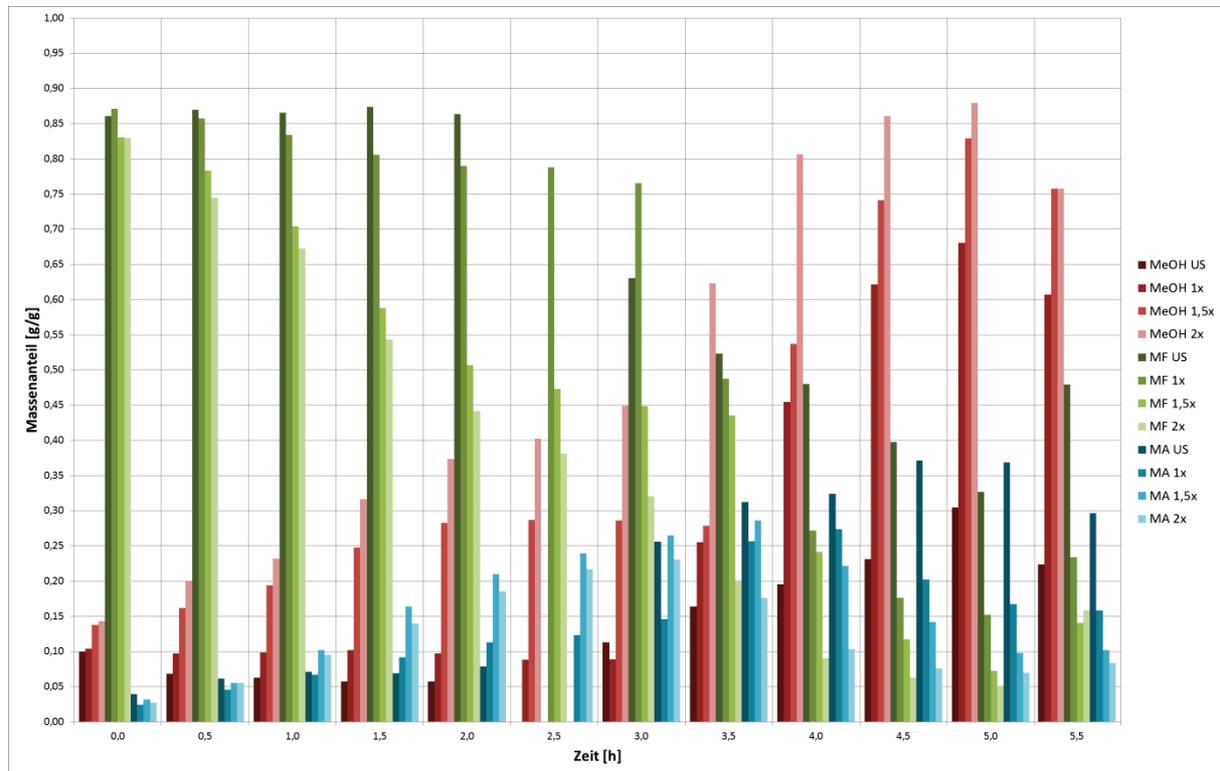


Abbildung 4.18 – Verlauf der Destillatzusammensetzung bei unterstöchiometrischem (US), einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren über die Zeit; Umgebungsdruck; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration

Sieht man sich die Destillatzusammensetzungen in Abbildung 4.18 genauer an, so fällt auf, dass sich diese zwar bei der ersten Probe zwischen den Versuchen kaum unterschieden, der Einfluss der unterschiedlichen Methanoleinsatzmenge sich jedoch schon bald danach bemerkbar macht. Gleich wie bei den Versuchen mit geringer Säurekonzentration führt eine Erhöhung der Methanolstartmenge nahezu während des gesamten Versuchs zu einem geringeren Anteil an Methylformiat im Destillat, dafür aber zu einem höheren Methanolanteil. Zudem nimmt bei allen vier Versuchen der Anteil an Methylformiat im Destillat mit der Zeit laufend ab, während jener des Methanols laufend zunimmt. Beide Ereignisse werden mit steigender Methanolstartmenge beschleunigt. Weiters sei darauf hingewiesen, dass bei diesen Versuchen erstmals der Gehalt an Methylformiat im Destillat über eine längere Zeit über jenem des Methanols liegt.

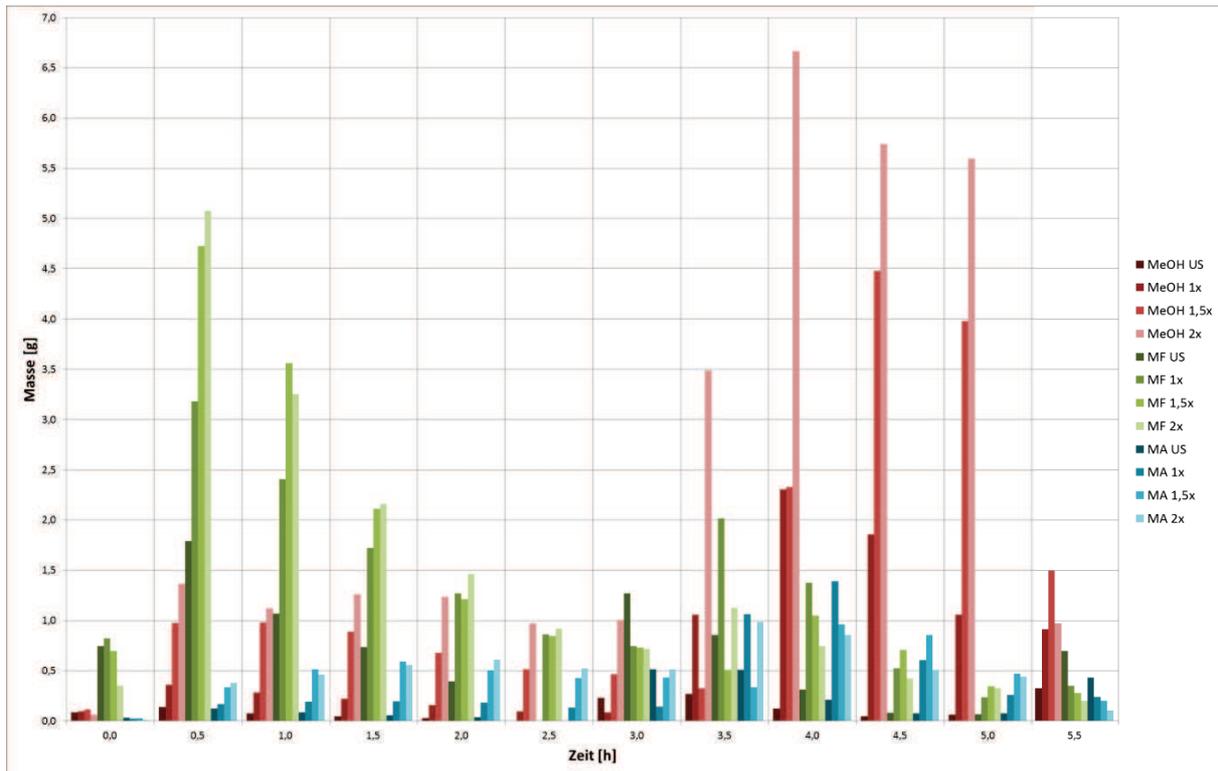


Abbildung 4.19 – Destillatmassen der einzelnen Stoffe bei unterstöchiometrischem (US), einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren über die Zeit; Umgebungsdruck; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration

Ein Vergleich der anfallenden Massen der einzelnen Komponenten in den Destillatproben in Abbildung 4.19 ergibt (ähnlich wie bei den Versuchen mit geringer Säurekonzentration) eine mit steigender Methanolstartkonzentration höhere Ausbeute an Estern und höhere Massen an Methanol im Destillat. Während die erhaltenen Massen an Methanol und Methylacetat bis zu der Temperaturerhöhung auf 200 °C bei den einzelnen Versuchen annähernd konstant bleiben, sinken jene des Methylformiats jedoch immer weiter ab. Dies lässt auf eine geringe Restmenge an Ameisensäure im Sumpf schließen. Auch die anschließende Temperaturerhöhung bewirkt neben einer deutlichen Steigerung der Methanolmasse und einem leichten Anstieg der Methylacetatmasse im Destillat nur einen kurzzeitigen, leichten Anstieg der Methylformiatwerte. In Abbildung 4.19 ist auch der frühere Zeitpunkt der Temperaturerhöhung auf 200 °C beim unterstöchiometrischen Versuch an den vergleichsweise hohen Massen der einzelnen Komponenten im Destillat bei drei Stunden, und jener der späteren Temperaturerhöhung auf 200 °C beim Versuch mit 1,5-fachem Verhältnis an den verhältnismäßig geringen Destillatmassen bei 3,5 Stunden erkennbar. Zudem fallen die geringen Destillatmassen beim unterstöchiometrischen

Versuch im Zeitraum zwischen vier und fünf Stunden auf. Verglichen mit dem Temperaturprofil dieses Versuchs ist dies auch der Zeitraum, in dem beide Temperaturverläufe von Mitte und Kopf das bereits erwähnte Zickzack-Profil besitzen, und in dem die beiden Temperaturen von Mitte und Sumpf sehr nahe beieinander liegen (Sumpftemperatur in diesem Zeitraum bei 105 °C, Temperatur der Mitte bei ca. 95 °C).

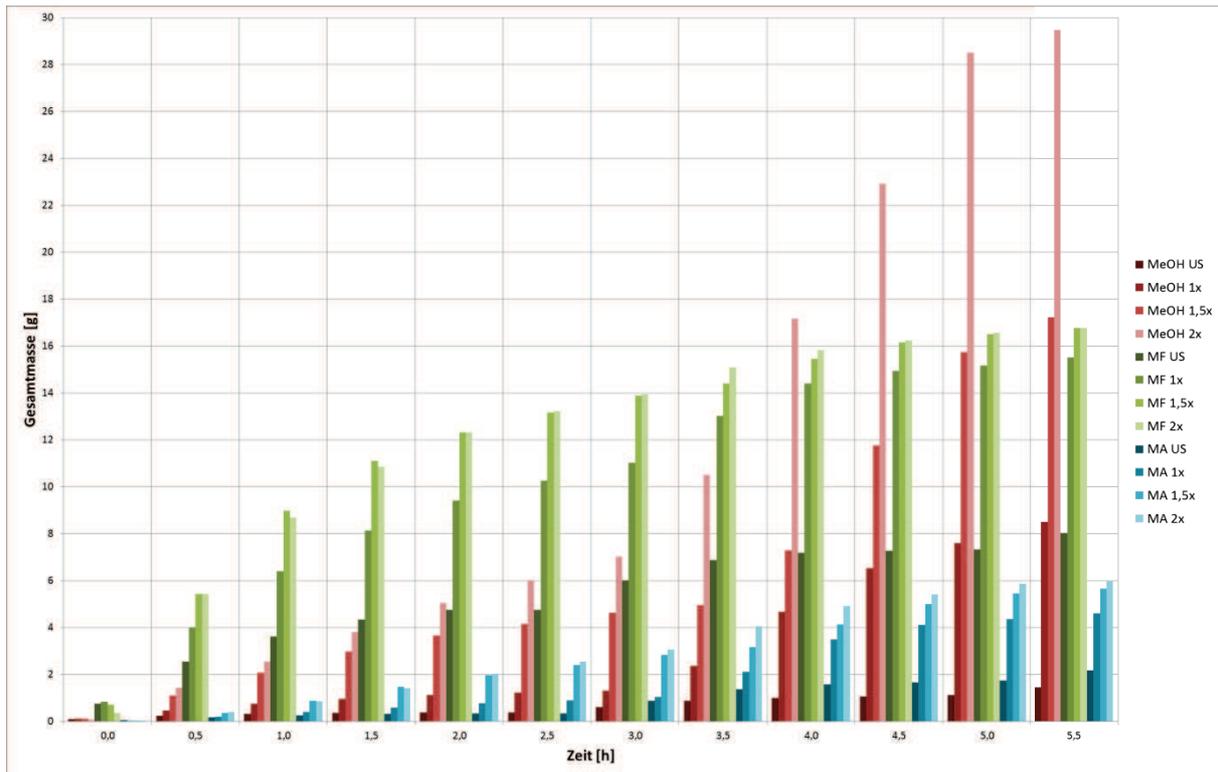


Abbildung 4.20 – Aufsummierte Massen der einzelnen Substanzen, die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt in den Destillatproben anfallen, bei den Versuchen mit unterstöchiometrischem (US), einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration

Eine Gegenüberstellung der Gesamtmassen der einzelnen Substanzen zu den diversen Versuchszeitpunkten in Abbildung 4.20 lässt erkennen, dass sich die jeweiligen Gesamtmassen an Methylformiat zwischen den beiden Versuchen mit 1,5-fachem und 2-fachem Methanolverhältnis während des gesamten Versuchs kaum unterscheiden, und somit auch die Endmassen nahezu ident sind. Auch die beiden Gesamtmassen des Methylacetats unterscheiden sich am Ende der beiden Versuche nur wenig. Vergleicht man die Endmassen beider Ester dieser Versuche mit jenen der beiden übrigen Versuche, so fallen bei unterstöchiometrischem Verhältnis jeweils weniger als die Hälfte an beiden Estern an, während bei einfachem Verhältnis beide Massen nur um gut 1 g

geringer ausfallen. In Bezug auf die jeweilige Gesamtmasse an Methanol fallen die Unterschiede jedoch deutlich gravierender aus. Vor allem ab dem Zeitpunkt der Heiztemperaturerhöhung auf 200 °C beginnt ein rasanter Zuwachs an Methanol im Destillat, der sich lediglich beim unterstöchiometrischen Verhältnis in Grenzen hält. Es ist auf diesen starken Zuwachs zurückzuführen, dass die Gesamtmasse an Methanol im Destillat bei den beiden Versuchen mit 1,5-fachen und 2-fachen Verhältnis bis zuletzt jene des Methylformiats übersteigt. Bei den anderen beiden Versuchen wird diese jedoch zu keinem Zeitpunkt überstiegen. Wie nicht anders zu erwarten, äußert sich eine steigende Methanolstartmenge somit auch hier neben höheren Verhältniswerten zwischen Methanol und Gesamtester zudem in einem stärkeren und schnelleren Anstieg der Werte, was sowohl für die Einzelproben als auch für die Probensummen gilt (siehe Tabelle 4.15). Hierbei fallen besonders die geringen Verhältniswerte beim Versuch mit unterstöchiometrischem Verhältnis positiv ins Auge.

Tabelle 4.15 - Methanol : Ester-Verhältnisse der erhaltenen Destillatproben bei unterstöchiometrischem (US), einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Berechnung für jede Destillatprobe einzeln (Einzelprobe) und für die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt aufsummierten Destillatproben (Probensumme); Umgebungsdruck; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration

Zeit [h]	unterstöch. Verhältnis		1-faches Verhältnis		1,5-faches Verhältnis		2-faches Verhältnis	
	Verhät. Einzelpr.	Verhät. ProbenΣ	Verhät. Einzelpr.	Verhät. ProbenΣ	Verhät. Einzelpr.	Verhät. ProbenΣ	Verhät. Einzelpr.	Verhät. ProbenΣ
0,0	0,11	0,11	0,12	0,12	0,16	0,16	0,17	0,17
0,5	0,07	0,08	0,11	0,11	0,19	0,19	0,25	0,24
1,0	0,07	0,08	0,11	0,11	0,24	0,21	0,30	0,27
1,5	0,06	0,08	0,11	0,11	0,33	0,24	0,46	0,31
2,0	0,06	0,07	0,11	0,11	0,39	0,26	0,60	0,35
2,5		0,07	0,10	0,11	0,40	0,27	0,67	0,38
3,0	0,13	0,09	0,10	0,11	0,40	0,28	0,81	0,41
3,5	0,20	0,11	0,34	0,16	0,39	0,28	1,65	0,55
4,0	0,24	0,11	0,83	0,26	1,16	0,37	4,16	0,83
4,5	0,30	0,12	1,64	0,34	2,86	0,56	6,18	1,06
5,0	0,44	0,12	2,13	0,39	4,86	0,72	7,28	1,27
5,5	0,29	0,14	1,55	0,42	3,13	0,77	3,13	1,30

Es lässt sich somit zusammenfassend sagen, dass eine Erhöhung der eingesetzten Methanolstartmenge über das stöchiometrische Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren keinen entscheidenden Vorteil bringt, da es außer einer deutlichen Steigerung

der Methanolmenge zu keiner Mehrausbeute an Estern kommt. Besonderes Augenmerk verdient zudem der Versuch mit unterstöchiometrischem Verhältnis, bei dem die erhaltenen Ester Mengen zwar jeweils nur knapp die Hälfte betragen, dafür aber die Methanolmasse im Destillat extrem gering ist. Dies führt in weiterer Folge zu einem relativ reinen Estergehalt im Destillat und somit auch zu einem besonders geringen Verhältnis von Methanol zu beiden Estern. Bezogen auf die insgesamt erhaltenen Massen der einzelnen Komponenten ergibt sich bei diesem Versuch ein Destillat mit einem Anteilswert von 12,4 Gew.% Methanol, 69 Gew.% Methylformiat und 18,6 Gew.% Methylacetat. Dies entspricht einem Verhältnis von Methanol zu Gesamtester von 0,14.

Eine Betrachtung der restlichen Säuremengen in den jeweiligen Sumpfen am Ende der Versuche (siehe Bilanzen der Versuche im Anhang) ergibt, aufgrund der höheren Produktion an Estern mit steigender Methanolstartkonzentration, einen stärkeren Säureabbau (und damit verbunden auch geringere Restsäuremengen im Sumpf) bei steigender Methanolstartkonzentration. Aufgrund der sehr ähnlichen Esterproduktion bei 1,5- und 2-fachem Methanolverhältnis unterscheiden sich auch die Restsäuremengen im Sumpf zwischen diesen beiden Versuchen kaum.

In Tabelle 4.16 sind die nach Formel 4.7 berechneten Gesamtsäureumsätze der Versuche angeführt. Eine höhere Methanolstartmenge resultiert in einem höheren Säureumsatz. Aufgrund der sehr ähnlichen Esterproduktion bei den Versuchen mit 1,5-fachem und 2-fachem Verhältnis fällt auch der Umsatz bei diesen beiden Versuche sehr ähnlich aus.

Tabelle 4.16 - Gesamtsäureumsatz bei den Versuchen mit unterstöchiometrischem, einfachem, 1,5-fachem und 2-fachem stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration

	unterstöch. Verhältnis	1-faches Verhältnis	1,5-faches Verhältnis	2-faches Verhältnis
Umsatz Säure [%]	30,45	41,61	46,54	46,40

4.3.3.2.2 Einfluss der Heizleistung

Der Versuch mit stöchiometrischem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren und mittlerer Säurekonzentration aus dem vorhergehenden Kapitel wurde erneut bei höherer Heizleistung durchgeführt. Das erhaltene Temperaturprofil sowie die Prozessparameter des Versuchs sind in Abbildung 4.21 über die Versuchszeit dargestellt.

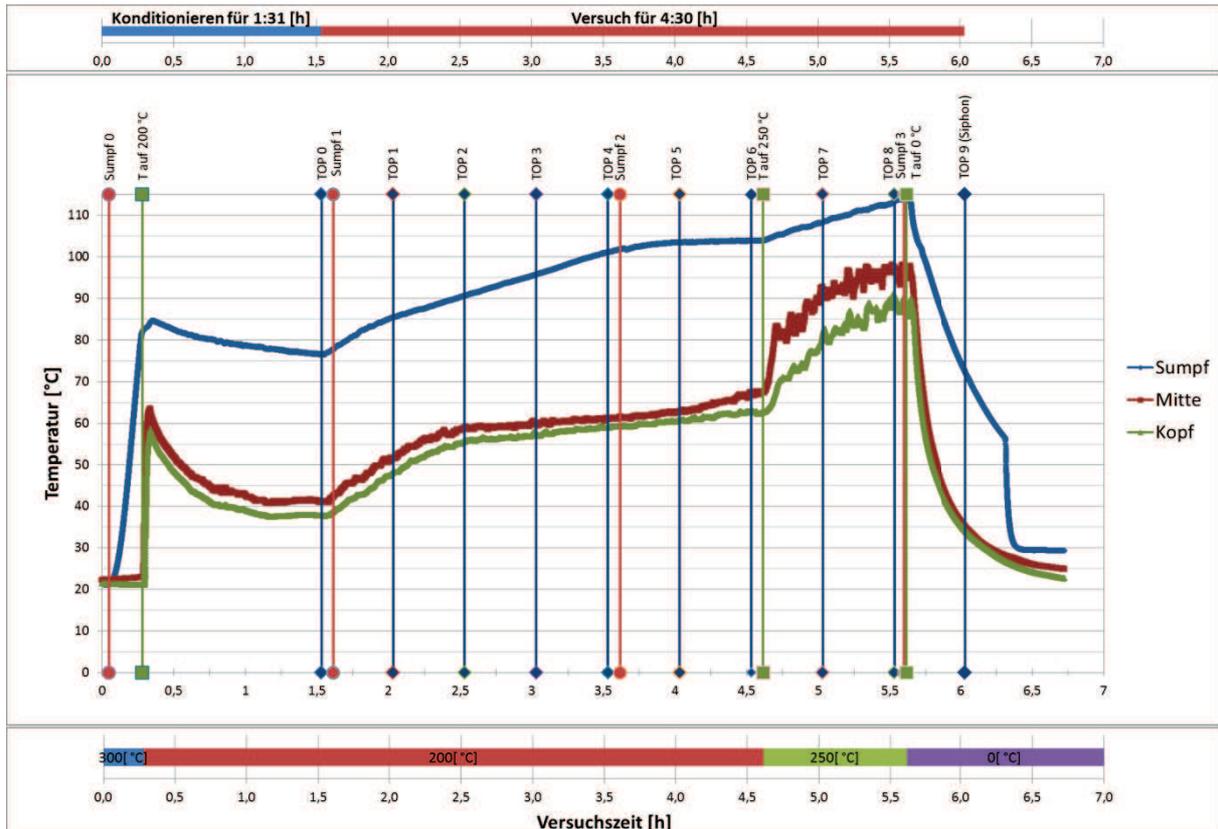


Abbildung 4.21 – Konditionierungs- und Versuchszeit, Temperaturverlauf im Kopf, Mitte und Sumpf der Anlage sowie eingestellte Heiztemperaturen über die Versuchszeit bei der Reaktivdestillation; Versuch bei äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren und erhöhter Heizleistung; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration

Verglichen mit dem Temperaturverlauf bei geringerer Heizleistung (siehe Abbildung 4.17) zeigen beide Sumpftemperaturen während der Konditionierungszeit einen ähnlichen Verlauf und enden nach dieser Zeitspanne nahezu bei der gleichen Temperatur von ca. 76 °C. Gleiches gilt für die Temperaturverläufe von Kopf und Mitte der Kolonne, wobei sich hier jedoch die stärkere Heizleistung durch leicht höhere Temperaturen in Mitte und Kopf gegen Ende der Konditionierungszeit bemerkbar macht. Auch nach Ende der Konditionierungszeit und Beginn der Destillatentnahme

macht sich der Einfluss der erhöhten Heiztemperatur durch ein deutlich stärkeres Ansteigen aller drei Temperaturprofile mit der Zeit im Vergleich zum anderen Versuch bemerkbar. Ab der Temperaturerhöhung auf 250 °C kann auch hier wieder eine stärker werdende Zweiphasigkeit des Destillats beobachtet werden, was sich bei den Temperaturprofilen von Mitte und Kopf durch das bekannte Sägezahnprofil äußert. Aufgrund dieser Tatsache wurde der Versuch mit starker Heizleistung bereits nach der zweiten zweiphasigen Destillatprobe abgebrochen.

In Abbildung 4.22 sind die erhaltenen Destillatzusammensetzungen beider Versuche zusammen mit den eingestellten Heiztemperaturen über der Versuchszeit dargestellt. Die Messpunkte bei geringer Heizleistung werden wie bei der geringen Säurekonzentration mithilfe von Rauten, jene bei hoher Heizleistung mithilfe von horizontalen Strichen angegeben. Aufgrund der kürzeren Versuchszeit und der nicht vorhandenen ersten Destillatprobe (siehe Tabelle IV.3 im Anhang) fehlen in den folgenden Abbildungen beim Versuch mit starker Heizung die Messwerte der ersten und beiden letzten Destillatproben.

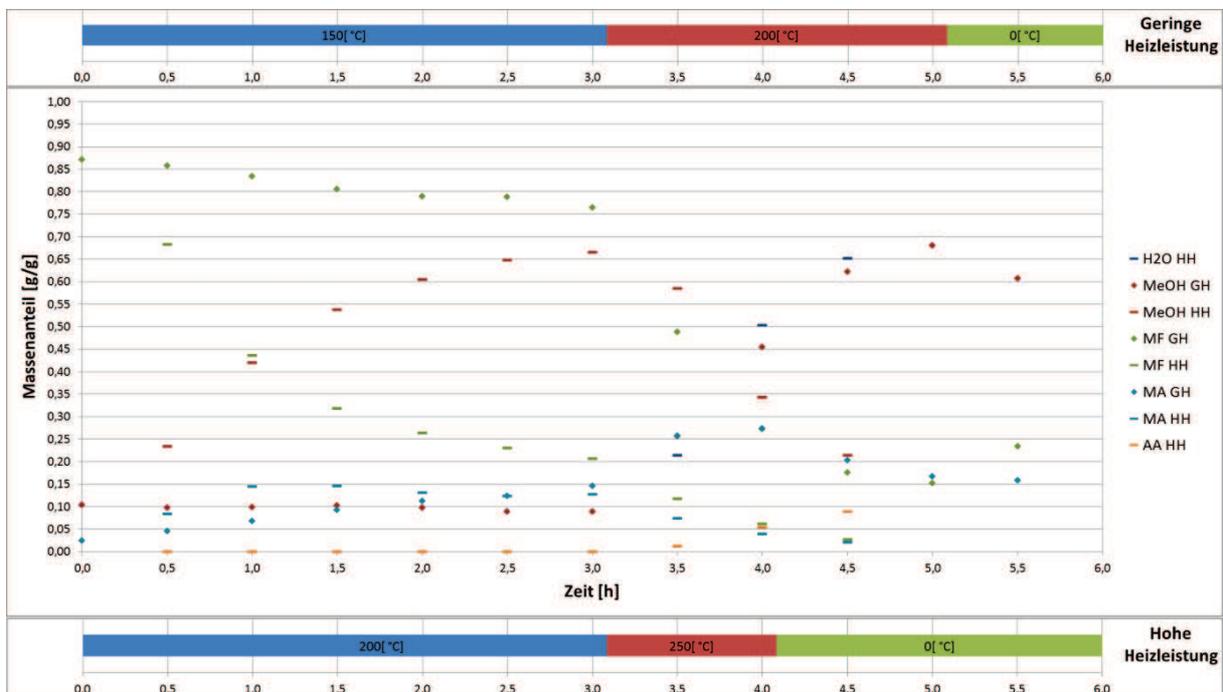


Abbildung 4.22 - Verlauf der Destillatzusammensetzung sowie eingestellte Heiztemperaturen bei geringer Heizleistung (GH) und bei hoher Heizleistung (HH) über die Zeit; äquimolares Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration

Während beim Versuch mit geringer Heizleistung der Anteil an Methylformiat im Destillat über eine lange Versuchszeit mit Abstand am dominantesten ist und im Verlauf des Versuchs nur langsam abnimmt, fällt jener beim Versuch mit starker Heizleistung deutlich schneller ab und unterschreitet bereits ab der dritten Destillatprobe den Wert des Methanols. Letzterer zeigt bei starker Heizung bereits von Beginn an ein ausgeprägtes Wachstum, fällt aber ab der Temperaturerhöhung auf 250 °C rapide ab. Ab diesem Zeitpunkt werden jedoch laufend höhere Mengen an Wasser und Essigsäure im Destillat detektiert. Aufgrund dieses laufenden Anstiegs von schwerer siedenden Komponenten im Destillat sind auch die höheren Temperaturen von der Mitte und dem Kopf der Kolonne beim Versuch mit starker Heizung zu erklären.

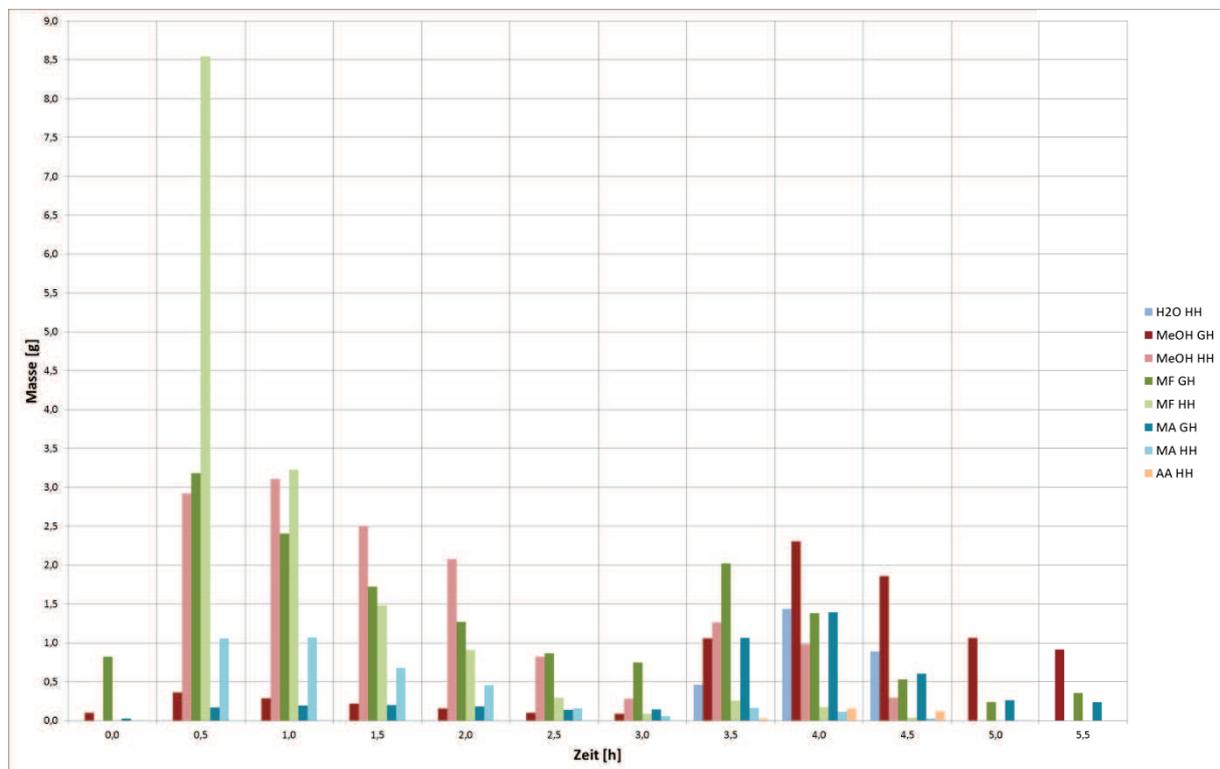


Abbildung 4.23 – Destillatmassen der einzelnen Stoffe bei geringer Heizleistung (GH) und bei hoher Heizleistung (HH) über die Zeit; einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration

Vergleicht man nun in Abbildung 4.23 die erhaltenen Massen von Methylformiat, Methylacetat und Methanol zwischen den Versuchen, sticht als Erstes die extrem hohe Methylformiatmasse bei hoher Heizleistung zu Beginn des Versuches ins Auge. Zu keinem anderen Zeitpunkt wird so viel Methylformiat im Destillat erhalten wie hier. Zudem fallen bei dieser Probe auch die Mengen an Methanol und Methylacetat deutlich

höher aus als beim Versuch mit geringer Heizleistung. Die erhöhte Heiztemperatur begünstigt somit auch hier die Veresterungsreaktion beider Säuren, führt jedoch zu einem verstärkten Abdampfen des Methanols aus dem Sumpf und zu einem schnelleren Abbau der Säuremenge im Sumpf. Wie beim Versuch mit geringer Säurekonzentration äußert sich dies bei den folgenden Destillatproben in einem deutlichen Abfall der Ester- und Methanolmengen im Destillat. Die anschließende Temperaturerhöhung auf 250 °C beim Versuch mit starker Heizung führt auch hier zunächst zu einem erneuten, kurzzeitigen Anstieg der Methanolmenge und in geringem Maße auch der Estermengen im Destillat, jedoch bleiben Letztere bis zum Versuchsende vernachlässigbar gering.

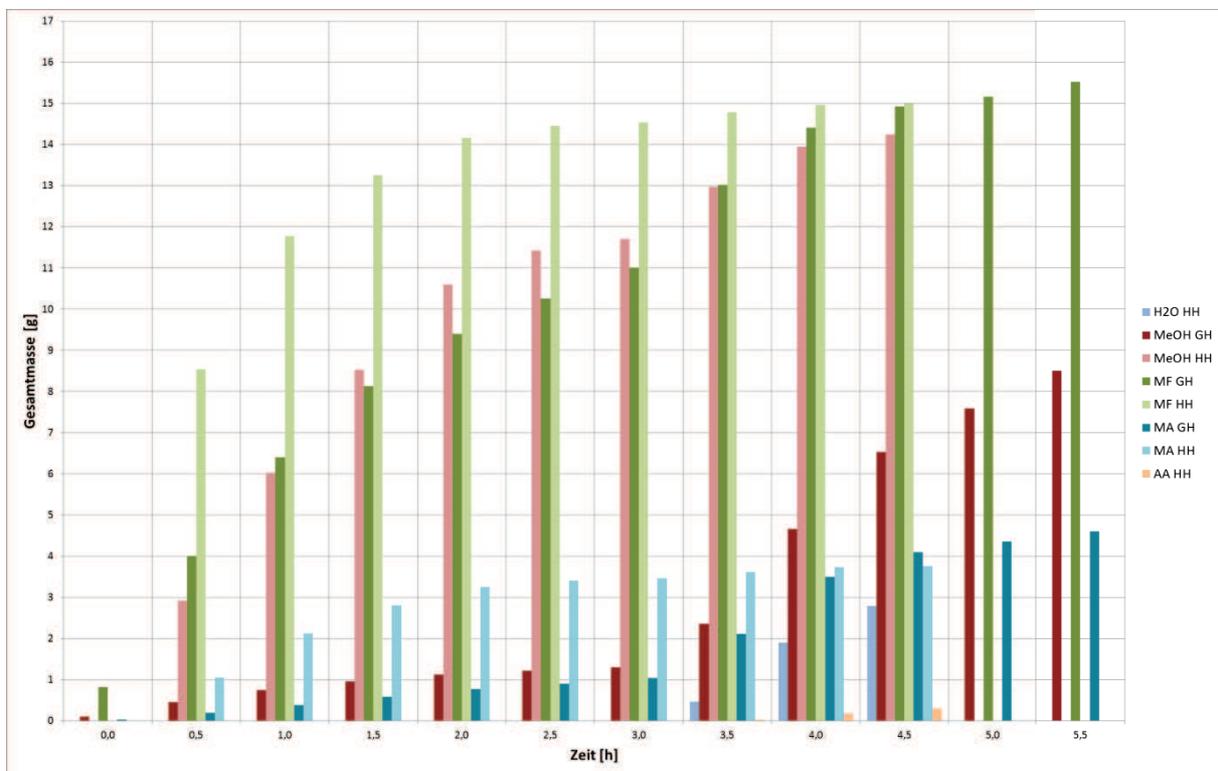


Abbildung 4.24 – Aufsummierte Massen der einzelnen Substanzen, die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt in den Destillatproben anfallen, bei geringer Heizleistung (GH) und hoher Heizleistung (HH); einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration

Anhand der aufsummierten Massen der einzelnen Komponenten zu den verschiedenen Versuchszeitpunkten (Abbildung 4.24) ist zu erkennen, dass bei hoher Heizleistung der stärkste Zuwachs an beiden Estern im Zeitraum zwischen 0,5 und 2 Stunden stattfindet, wobei die Zunahme jedoch von Probe zu Probe schwächer wird. So wird beispielsweise bereits bei der ersten Destillatprobe mehr als die Hälfte des insgesamt produzierten

Methylformiat bei diesem Versuch gewonnen. Im Vergleich hierzu starten die erhaltenen Estermassen im Destillat beim Versuch mit geringer Heizung bei deutlich kleineren Werten, wachsen jedoch während des gesamten Versuchs. Ein Vergleich der einzelnen Gesamtmassen ergibt somit nach 4,5 Stunden relativ ähnliche Estermassen zwischen beiden Versuchen, aber eine deutlich höhere Methanolmasse beim Versuch mit starker Heizung. Hinzu kommt noch eine nicht vernachlässigbare Menge an Wasser und Essigsäure.

Tabelle 4.17 - Methanol : Ester-Verhältnisse der erhaltenen Destillatproben bei geringer Heizleistung (GH) und hoher Heizleistung (HH); Berechnung für jede Destillatprobe einzeln (Einzelprobe) und für die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt aufsummierten Destillatproben (Probensumme); einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration

	Geringe Heizleistung		Hohe Heizleistung	
Zeit [h]	Verhältnis Einzelprobe	Verhältnis Probensumme	Verhältnis Einzelprobe	Verhältnis Probensumme
0,0	0,12	0,12		
0,5	0,11	0,11	0,30	0,30
1,0	0,11	0,11	0,72	0,43
1,5	0,11	0,11	1,16	0,53
2,0	0,11	0,11	1,53	0,61
2,5	0,10	0,11	1,84	0,64
3,0	0,10	0,11	1,99	0,65
3,5	0,34	0,16	3,07	0,70
4,0	0,83	0,26	3,41	0,75
4,5	1,64	0,34	4,61	0,76
5,0	2,13	0,39		
5,5	1,55	0,42		

Die Tatsache, dass die jeweilige Gesamtmasse an Methylformiat bei beiden Versuchen zu jedem Zeitpunkt jene des Methanols übersteigt, wirkt sich in weiterer Folge positiv auf die gebildeten Verhältnisse zwischen Methanol und Gesamttester aus, welche in Tabelle 4.17 für die Einzelproben und Probensummen der beiden Versuche angegeben sind. Während die Verhältniswerte der Einzelproben und die der Probensummen bei hoher Heizleistung im Verlauf des Versuchs stetig anwachsen, zeigen jene des Versuchs bei geringer Heizleistung diesen Trend erst ab der Temperaturerhöhung auf 200 °C nach 3,5 Stunden. Obwohl die Probensummenverhältnisse bei beiden Versuchen zu jedem Zeitpunkt unterhalb von eins liegen, ist der Einfluss der höheren Heizleistung deutlich zu erkennen. Nimmt man beispielsweise den ersten Verhältniswert bei hoher

Heizleistung, ist dieser nahezu gleich groß wie der Probensummenwert bei geringer Heizleistung zum Zeitpunkt von 4,5 Stunden.

Gleich wie beim Versuch mit geringer Säurekonzentration kann man auch hier zusammenfassend sagen, dass sich eine Erhöhung der Heizleistung lediglich in der ersten Zeit des Versuchs in einer deutlichen Steigerung der Esterausbeute bemerkbar macht, dieser positive Effekt jedoch im weiteren Verlauf des Versuchs immer stärker abnimmt. Zudem werden mit laufender Versuchszeit immer größere Mengen an Methanol erhalten. Man gelang somit zum Schluss, dass sich eine Versuchsdurchführung unter diesen Prozessbedingungen lediglich für eine kurze Versuchszeit rentiert. Im Vergleich zur geringen Säurekonzentration konnte diese optimale Versuchszeit jedoch um mindestens eine Stunde verlängert werden. Eine Temperaturerhöhung auf 250 °C ist, aufgrund der geringen Esterausbeute und der vergleichsweise hohen Methanol-, Wasser- und Essigsäurekonzentration im erhaltenen Destillat, nicht zielführend.

Vergleicht man die am Ende der Versuche in den jeweiligen Sumpfen noch vorhandenen Restsäuremengen miteinander (siehe Bilanzen der Versuche im Anhang), kann man erkennen, dass bei starker Heizung eine höhere Restsäuremenge im Sumpf zurückbleibt als bei geringer Heizung. Der Grund hierfür liegt in der längeren Versuchszeit beim Versuch mit geringer Heizleistung, wodurch bei diesem Versuch bis zuletzt auch mehr Ester gebildet werden (vergleiche Abbildung 4.24).

In Tabelle 4.18 sind die nach Formel 4.7 berechneten Gesamtsäureumsätze der beiden Versuche angeführt. Aufgrund der längeren Versuchszeit und der dadurch höheren Produktion an Estern beim Versuch mit geringer Heizleistung ist auch der Säureumsatz bei diesem Versuch höher als beim Versuch mit hoher Heizleistung.

Tabelle 4.18 - Gesamtsäureumsatz bei den Versuchen mit geringer Heizleistung und hoher Heizleistung; einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration

	Geringe Heizleistung	Hohe Heizleistung
Umsatz Säure [%]	41,61	35,67

4.3.3.3 Ergebnisse bei hoher Säurekonzentration

4.3.3.3.1 Einfluss des Methanolgehalts

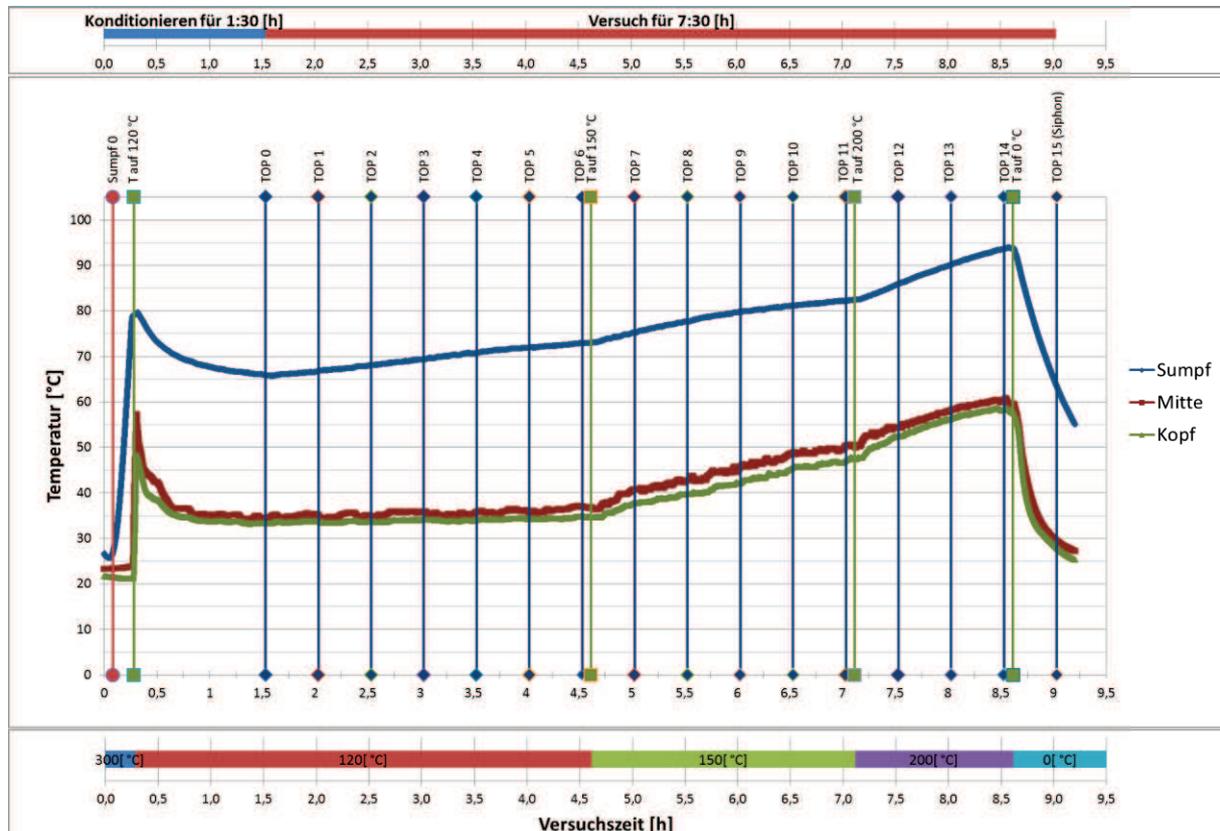


Abbildung 4.25 – Konditionierungs- und Versuchszeit, Temperaturverlauf im Kopf, Mitte und Sumpf der Anlage sowie eingestellte Heiztemperaturen über die Versuchszeit bei der Reaktivdestillation; Versuch bei äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration

Abbildung 4.25 zeigt den Verlauf der drei Temperaturen in der Kolonne beim Versuch mit hoher Säurekonzentration und äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren. Die angegebenen Prozessparameter während des Versuchs in Abbildung 4.25 gelten hierbei für alle vier Versuche in gleicher Weise. Die Temperaturverläufe der übrigen drei Versuche sind erneut im Anhang angeführt.

Vergleicht man die vier Temperaturprofile miteinander, so gelangt man wie bei den anderen Säurekonzentrationen zum Resultat, dass sich eine Erhöhung der anfänglichen Methanolstartmenge in tieferen Sumpftemperaturen, jedoch höheren Temperaturen in der Mitte und im Kopf der Kolonne äußert, wobei die Unterschiede bei den Sumpftemperaturen deutlich ausgeprägter sind. Abweichend von den bisherigen Ergebnissen verhält sich jedoch der Verlauf der Sumpftemperaturen während des

Versuchs. Hier tritt erstmals ein mit steigender Methanolstartmenge immer flacher werdender Verlauf der Sumpftemperaturprofile auf, was in weiterer Folge auch zu immer geringeren Temperaturdifferenzen im Sumpf zwischen Anfang und Ende des Versuchs führt. Zudem liegen hier erstmals die Endtemperaturen im Sumpf zwischen den Versuchen deutlich auseinander. Beim Versuch mit unterstöchiometrischem Verhältnis (das Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren beträgt hierbei 0,42) tritt ab einer Erhöhung der Heiztemperatur auf 200 °C bei den beiden Temperaturen von Kopf und Mitte ein beschleunigtes Wachstum auf, bei dem sich die Temperatur der Mitte stark jener des Sumpfes annähert. Die starken Temperaturfluktuationen der beiden Profile, wie sie beim Versuch mit mittlerer Säurekonzentration in diesem Zeitraum auftreten, sind hier nicht zu beobachten.

Bei der Darstellung der Destillatzusammensetzung der einzelnen Versuche (siehe Abbildung 4.26) wird aus Übersichtlichkeitsgründen auf ein Säulendiagramm zurückgegriffen. Bei allen vier Versuchen konnte zu jeder halben Stunde eine Destillatprobenahme erfolgen (siehe hierzu Tabelle IV.4 im Anhang).

Wie man aus Abbildung 4.26 erkennen kann, macht sich bei diesen Versuchen die eingesetzte hohe Säurekonzentration durch einen überragenden Massenanteil an Methylformiat im Destillat in der ersten Versuchshälfte bemerkbar. Während der ersten drei Stunden bleiben hier die Massenanteile aller drei Substanzen in den Destillatproben annähernd konstant. Lediglich beim unterstöchiometrischen Versuch steigen die Methylformiatanteile in dieser Zeit sogar leicht an. Erst nach der Temperaturerhöhung auf 150 °C beginnen bei allen vier Versuchen die Werte des Methylformiats abzusinken, während jene von Methylacetat und Methanol größer werden. Neben höheren Methanolanteilen und geringeren Methylformiatanteilen im Destillat macht sich eine steigende Methanolstartmenge wie bei den anderen Säurekonzentrationen durch ein schnelleres Abfallen der Methylformiatanteile und durch ein schnelleres Ansteigen der Methanolanteile ab der Temperaturerhöhung bemerkbar. Interessanterweise unterscheiden sich hierbei die Methylformiatanteile zwischen den beiden Versuchen bei einfachem und 1,5-fachem Verhältnis während des gesamten Versuchs kaum voneinander. Der Versuch mit unterstöchiometrischem Verhältnis nimmt hierbei erneut eine Sonderstellung ein, wodurch das bereits Gesagte nur teilweise zutrifft. Aufgrund der geringen Methanoleinsatzmenge bleibt der Methanolanteil im Destillat während des

gesamten Versuchs gering und annähernd konstant. Aufgrund dieses konstanten Methanolverlaufs im Destillat zeigt Methylacetat den nahezu gespiegelten Verlauf von Methylformiat. Der Anteil an Methylformiat ist bei diesem Versuch zu jedem Zeitpunkt höher als bei den anderen Versuchen und steigt zu Beginn sogar mit der Zeit an. Ab der Temperaturerhöhung auf 150 °C beginnen auch hier die Werte zu sinken, jedoch steigen sie kurz darauf wieder an. Die nächste Temperaturerhöhung auf 200 °C verursacht einen ziemlichen Sprung des Methylformiatanteils nach unten, und die Werte fallen anschließend bis zum Ende des Versuchs weiter ab. Ab der sechsten Stunde werden zudem geringe Anteile an Wasser im Destillat nachgewiesen.

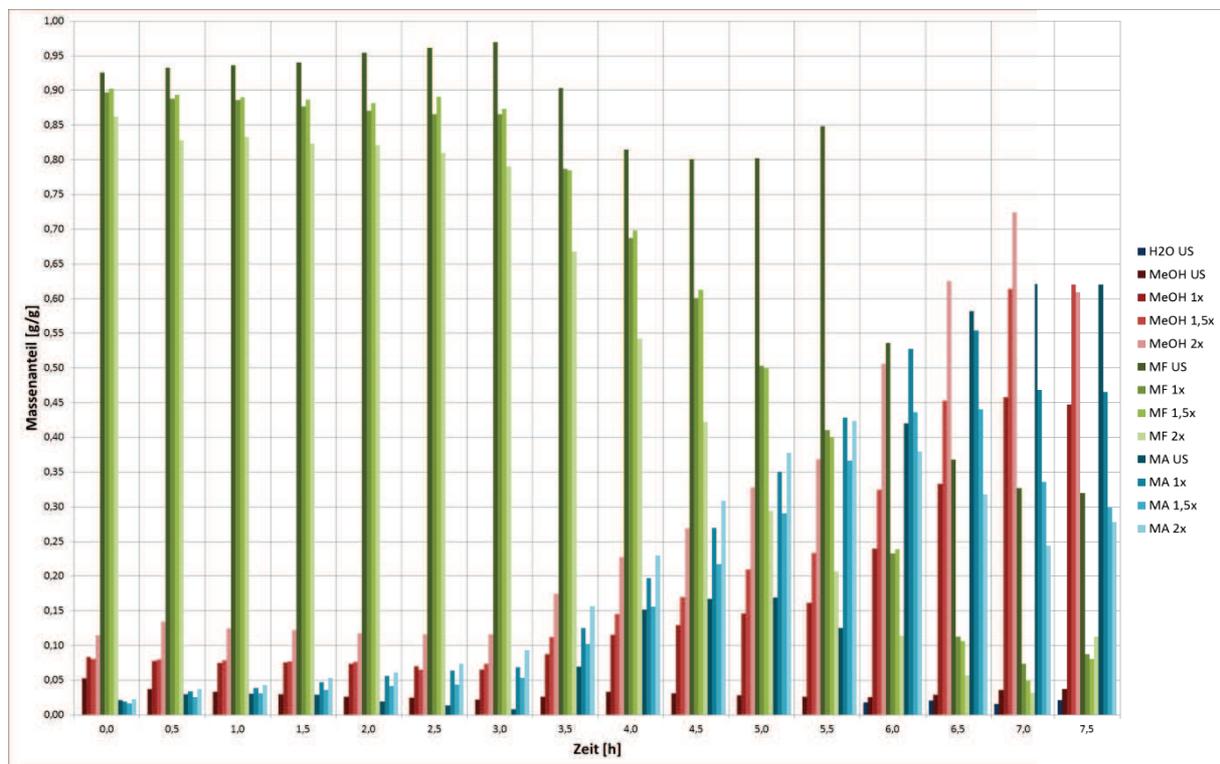


Abbildung 4.26 – Verlauf der Destillatzusammensetzung bei unterstöchiometrischem (US), einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren über die Zeit; Umgebungsdruck; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration

Ein Vergleich der anfallenden Massen der einzelnen Komponenten in den Destillatproben in Abbildung 4.27 ergibt (ähnlich wie bei den anderen Säurekonzentrationen) eine mit steigender Methanolstartkonzentration höhere Ausbeute an Estern und höhere Methanolkonzentrationen im Destillat, wobei dies mit zwei Ausnahmen verbunden ist: Die erste Ausnahme bilden die beiden Versuche bei einfachem und 1,5-fachem Methanolverhältnis, bei denen über eine längere Zeit die

Ester- und Methanolmassen im Destillat beim Versuch mit 1,5-fachem Verhältnis unter jenen des anderen Versuchs liegen. Bezogen auf die ähnlichen Methylformiatanteile im Destillat bei diesen beiden Versuchen (siehe Zusammensetzungsdiagramm in Abbildung 4.26) muss demnach die Erklärung in den Gesamtdestillatprobemassen liegen: Ist die Gesamtmasse an Destillatprobe zu einem Zeitpunkt bei einem der beiden Versuche größer als beim anderen, so ist es auch die Masse an Methylformiat. Auch die erhaltenen Massen an Methanol orientieren sich, gleich wie Methylformiat, während der ersten Zeit des Versuchs recht stark an den jeweiligen Gesamtprobenmassen beider Versuche. Erst ab der Temperaturerhöhung auf 150 °C macht sich der Einfluss der Methanolstartmenge bemerkbar, und die Methanolmasse bei 1,5-fachem Verhältnis steigt nach jener vom Versuch mit 2-fachem Verhältnis am zweitstärksten an. Die zweite Ausnahme bilden die erhaltenen Methylformiatmassen im Destillat beim Versuch mit 2-fachem Verhältnis, die ab dem Zeitpunkt von 3 Stunden im weiteren Verlauf immer stärker abfallen. Die Erklärung hierfür wird in der hohen Methanolstartmenge vermutet. Wie bei den anderen Säurekonzentrationen führt diese zu Beginn des Versuchs, aufgrund des häufigeren Aufeinandertreffens zwischen einem Ameisensäure- und einem Methanolmolekül, zu einer höheren Ausbeute an Ester. Dadurch kommt es jedoch auch zu einem schnelleren Abbau des restlichen Bestandes an Ameisensäure im Sumpf, wodurch die Produktion an Ester zunehmend verlangsamt wird. Als Resultat sinkt die produzierte Methylformiatmenge schon bald nach der ersten Temperaturerhöhung unter jene der anderen Versuche und fällt auch im weiteren Verlauf des Versuchs immer schneller ab.

Insgesamt ist bei allen vier Versuchen der Einfluss der Heiztemperatur deutlich erkennbar. Jede Temperaturerhöhung bewirkt ein sprunghaftes Ansteigen aller drei Mengen im Destillat. Während die Mengen an Methylformiat jedoch, aufgrund der immer geringer werdenden Restmenge an Ameisensäure im Sumpf, nach jedem Anstieg wieder zu sinken beginnt, fallen die erhaltenen Massen an Methanol und Methylacetat im Destillat bei jeder Temperaturerhöhung höher aus.

Beim unterstöchiometrischen Versuch ist die erhaltene Masse an Methanol im Destillat im Vergleich zu den produzierten Estern immer vernachlässigbar gering. Gleiches gilt für die Masse an Wasser bei den letzten Proben. Der Verlauf der Destillatzusammensetzung wird bei diesem Versuch somit nahezu nur durch die

erhaltenen Massen beider Ester bestimmt, wodurch sich kleine Massenunterschiede sofort bemerkbar machen. Dies erklärt auch den abweichenden Verlauf der Destillatzusammensetzung bei diesem Versuch.

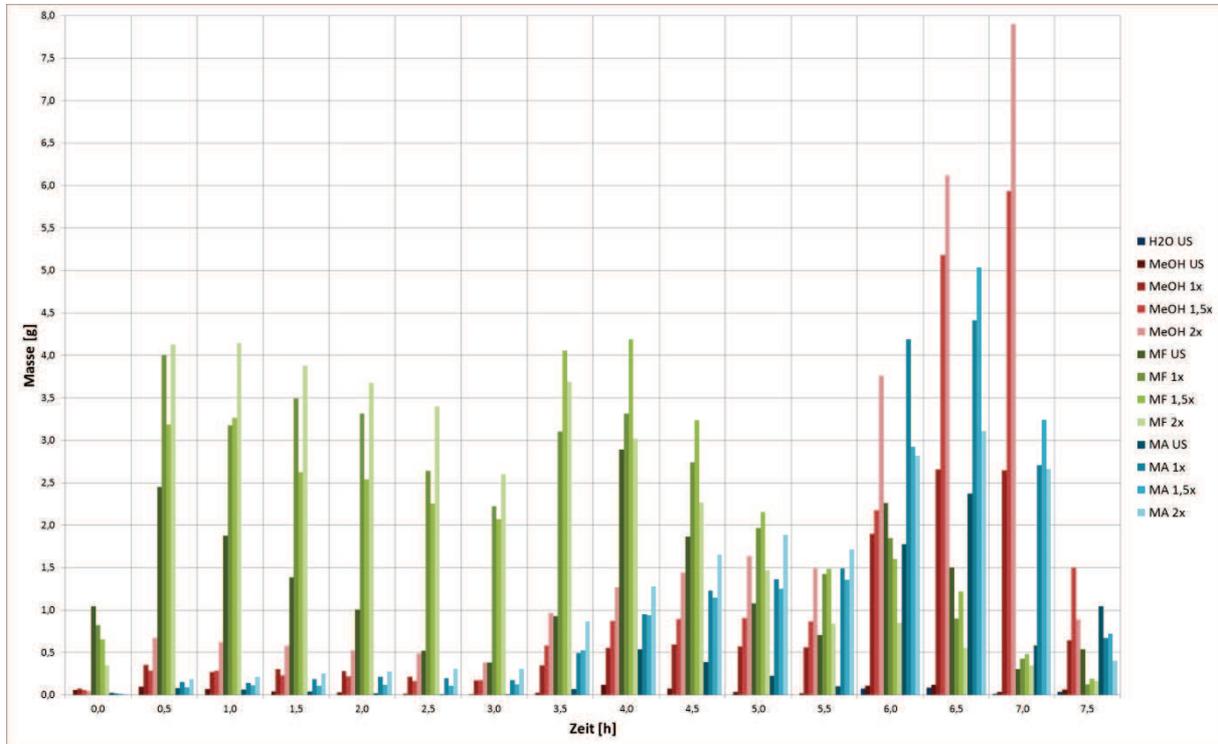


Abbildung 4.27 – Destillatmassen der einzelnen Stoffe bei unterstöchiometrischem (US), einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren über die Zeit; Umgebungsdruck; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration

Eine Gegenüberstellung der Gesamtmassen der einzelnen Substanzen zu den Versuchszeitpunkten in Abbildung 4.28 lässt erkennen, dass sich die endgültig erhaltenen Gesamtmassen an Estern zwischen den Versuchen bis zuletzt kaum unterscheiden. Lediglich bei unterstöchiometrischem Verhältnis werden deutlich geringere Endmengen an beiden Estern erhalten. Jedoch fallen bei allen vier Versuchen mit steigender Methanoleinsatzmenge auch immer größere Gesamt mengen dieser Substanz im Destillat an.

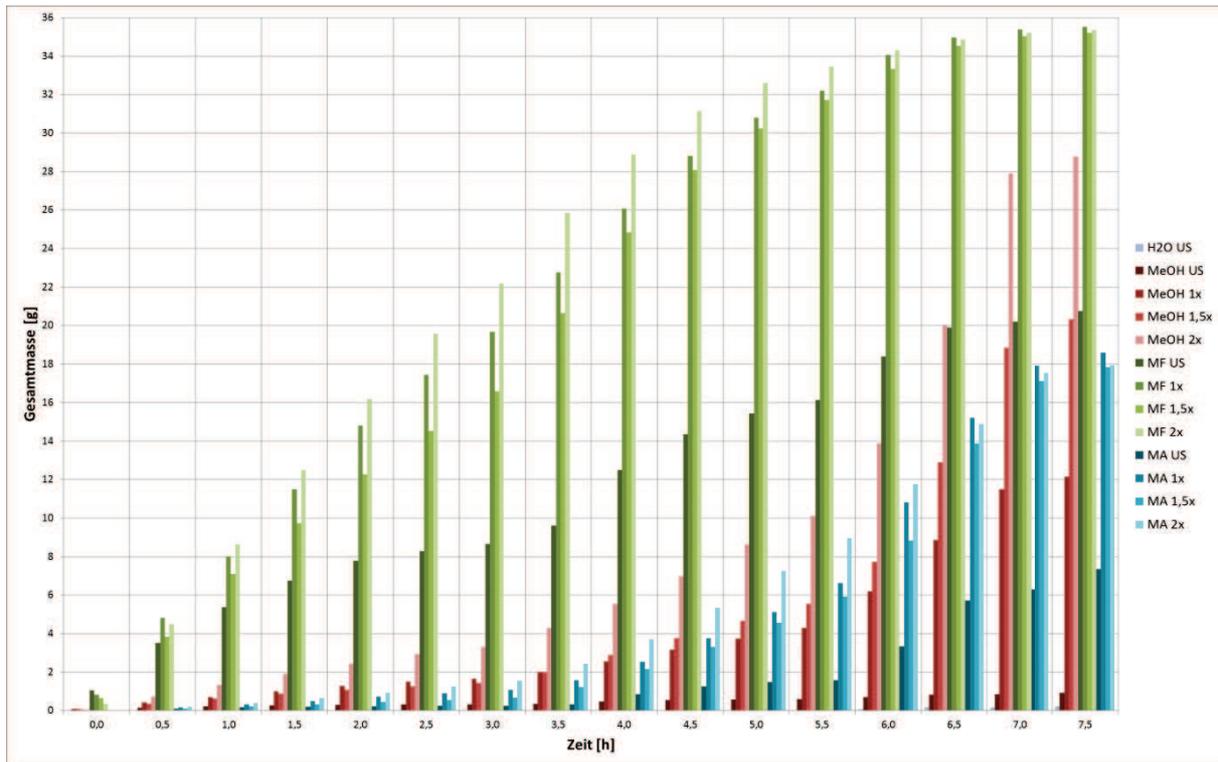


Abbildung 4.28 – Aufsummierte Massen der einzelnen Substanzen, die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt in den Destillatproben anfallen, bei den Versuchen mit unterstöchiometrischem (US), einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration

Ein Vergleich der jeweiligen Verhältnisse zwischen Methanol und Gesamtester bestätigt das (siehe Tabelle 4.19). Man kann erkennen, wie mit steigender Methanolstartkonzentration bis zuletzt auch immer größere Verhältniswerte erhalten werden. Interessant zu beobachten ist hierbei jedoch noch, dass die Verhältniswerte bei allen Versuchen von Beginn an bis zum Zeitpunkt von 3 Stunden (erste Temperaturerhöhung) zuerst abfallen und erst im Anschluss daran beginnen, langsam anzusteigen. Nur beim Versuch mit unterstöchiometrischem Verhältnis fallen die Werte auch nach der ersten Temperaturerhöhung nochmals ab. Trotz der geringeren Produktion an Estern werden bei diesem Versuch erstaunlich niedrige Verhältniswerte erreicht.

Es lässt sich zusammenfassend sagen, dass eine Erhöhung der Methanoleinsatzmenge über das einfache stöchiometrische Verhältnis bei hoher Säurekonzentration nicht sinnvoll ist, da es neben deutlich höheren Methanoldmengen im Destillat zu keiner Mehrausbeute an Estern kommt (siehe Abbildung 4.28). Beim unterstöchiometrischen

Verhältnis wird deutlich weniger von beiden Estern gebildet. Demgegenüber sind jedoch auch die erhaltenen Mengen an Methanol und Wasser im Destillat extrem gering, wodurch ein nahezu reiner Produktstrom an Estern erhalten wird. Bezogen auf die insgesamt erhaltenen Massen der einzelnen Komponenten ergibt sich bei diesem Versuch ein Destillat mit einem Massenanteil von 3,2 Gew.% Methanol, 71 Gew.% Methylformiat, 25,1 Gew.% Methylacetat und 0,7 Gew.% Wasser im Destillat. Dies entspricht einem Verhältnis von Methanol zu Gesamtester von 0,03.

Tabelle 4.19 - Methanol : Ester-Verhältnisse der erhaltenen Destillatproben bei unterstöchiometrischem (US), einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Berechnung für jede Destillatprobe einzeln (Einzelprobe) und für die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt aufsummierten Destillatproben (Probensumme); Umgebungsdruck; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration

Zeit [h]	unterstöch. Verhältnis		1-faches Verhältnis		1,5-faches Verhältnis		2-faches Verhältnis	
	Verhält. Einzelpr.	Verhält. ProbenΣ	Verhält. Einzelpr.	Verhält. ProbenΣ	Verhält. Einzelpr.	Verhält. ProbenΣ	Verhält. Einzelpr.	Verhält. ProbenΣ
0,0	0,06	0,06	0,09	0,09	0,09	0,09	0,13	0,13
0,5	0,04	0,04	0,08	0,09	0,09	0,09	0,16	0,15
1,0	0,03	0,04	0,08	0,08	0,09	0,09	0,14	0,15
1,5	0,03	0,04	0,08	0,08	0,08	0,09	0,14	0,15
2,0	0,03	0,04	0,08	0,08	0,08	0,09	0,13	0,14
2,5	0,03	0,04	0,08	0,08	0,07	0,08	0,13	0,14
3,0	0,02	0,04	0,07	0,08	0,08	0,08	0,13	0,14
3,5	0,03	0,04	0,10	0,08	0,13	0,09	0,21	0,15
4,0	0,03	0,03	0,13	0,09	0,17	0,11	0,29	0,17
4,5	0,03	0,03	0,15	0,10	0,20	0,12	0,37	0,19
5,0	0,03	0,03	0,17	0,10	0,26	0,13	0,49	0,22
5,5	0,03	0,03	0,19	0,11	0,30	0,15	0,58	0,24
6,0	0,03	0,03	0,31	0,14	0,48	0,18	1,03	0,30
6,5	0,03	0,03	0,50	0,18	0,83	0,27	1,67	0,40
7,0	0,04	0,03	0,85	0,22	1,59	0,36	2,63	0,53
7,5	0,04	0,03	0,81	0,22	1,63	0,38	1,56	0,54

Ein Vergleich der restlichen Säuremengen in den jeweiligen Sumpfen am Ende der Versuche (siehe Bilanzen der Versuche im Anhang) ergibt, aufgrund der annähernd gleich großen Esterproduktion bei den Versuchen mit 1-fachem, 1,5-fachem und 2-fachem Verhältnis, ähnliche Restsäuremengen im Sumpf. Nur beim Versuch mit unterstöchiometrischem Verhältnis liegt die Restsäuremenge am Versuchsende deutlich über jenen der anderen Versuche. Dies ist auf die geringere Esterproduktion bei diesem Versuch zurückzuführen.

In Tabelle 4.20 sind die nach Formel 4.7 berechneten Gesamtsäureumsätze der Versuche angeführt. Man kann erkennen, dass die umgesetzte Säuremenge beim Versuch mit unterstöchiometrischem Verhältnis deutlich geringer ausfällt als bei den anderen Versuchen, und dass sich der Umsatz zwischen den Versuchen mit 1-fachem, 1,5-fachem und 2-fachem Verhältnis kaum unterscheidet.

Tabelle 4.20 - Gesamtsäureumsatz bei den Versuchen mit unterstöchiometrischem, einfachem, 1,5-fachem und 2-fachem stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration

	unterstöch. Verhältnis	1-faches Verhältnis	1,5-faches Verhältnis	2-faches Verhältnis
Umsatz Säure [%]	39,86	59,28	59,45	59,05

4.3.3.2 Einfluss der Heizleistung

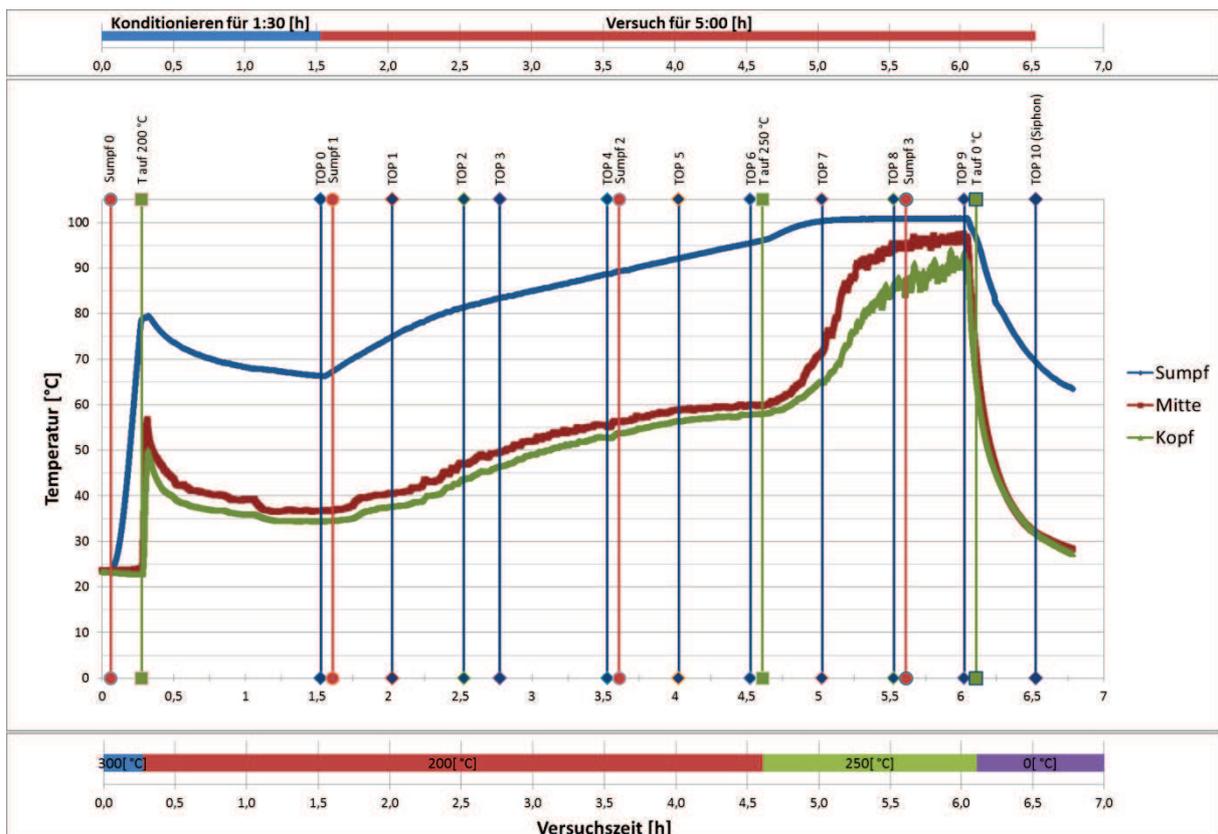


Abbildung 4.29 - Konditionierungs- und Versuchszeit, Temperaturverlauf im Kopf, Mitte und Sumpf der Anlage sowie eingestellte Heiztemperaturen über die Versuchszeit bei der Reaktivdestillation; Versuch bei äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren und erhöhter Heizleistung; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration

Eine erneute Durchführung des Versuchs mit stöchiometrischem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren und hoher Säurekonzentration bei erhöhter Heizleistung ergab das in Abbildung 4.29 angeführte Temperaturprofil während des Versuchs. Verglichen mit dem Temperaturverlauf bei geringerer Heizleistung aus Abbildung 4.25 gestalten sich die Verläufe der Sumpftemperaturen zwischen beiden Versuchen während der Konditionierungszeit ähnlich. Die Temperaturen von Kopf und Mitte zeigen zwar am Start einen ähnlichen Verlauf, anschließend macht sich jedoch die stärkere Heizleistung durch leicht höhere Temperaturen in Mitte und Kopf bemerkbar, was erneut auf einen höheren Gehalt an schwerer siedenden Komponenten im Destillat schließen lässt. Ab der Entnahme von Destillat ist der Einfluss der erhöhten Heiztemperatur durch ein deutlich schnelleres Anwachsen aller drei Temperaturen im Vergleich zum anderen Versuch spürbar. Das Auftreten eines zweiphasigen Destillats und das damit einhergehende Sägezahnprofil der beiden Temperaturverläufe von der Mitte und dem Kopf der Anlage tritt jedoch bei diesem Versuch erst eine halbe Stunde nach der Temperaturerhöhung auf 250 °C auf. Ab ungefähr dem gleichen Zeitpunkt kommt es zu keinem weiteren Temperaturanstieg mehr im Sumpf, wodurch sich die beiden Profile von Kopf und Mitte jener des Sumpfes bis gegen Ende des Versuches stark annähern. So unterscheiden sich beispielsweise die beiden Temperaturen von Sumpf und Mitte zum Zeitpunkt der Heizungsabschaltung um kaum mehr als 5 °C. Der Versuch mit starker Heizleistung wurde auch hier nach der zweiten zweiphasigen Destillatprobe abgebrochen.

Für die Darstellung der erhaltenen Destillatzusammensetzungen beider Versuche wird auch an dieser Stelle aus Übersichtlichkeitsgründen auf ein Säulendiagramm zurückgegriffen (siehe Abbildung 4.30). Aufgrund der um 2,5 Stunden kürzeren Versuchszeit und der nicht vorhandenen ersten Destillatprobe bei starker Heizung (siehe Tabelle IV.4 im Anhang) fehlen in der Abbildung die Messwerte der ersten und der fünf letzten Destillatproben.

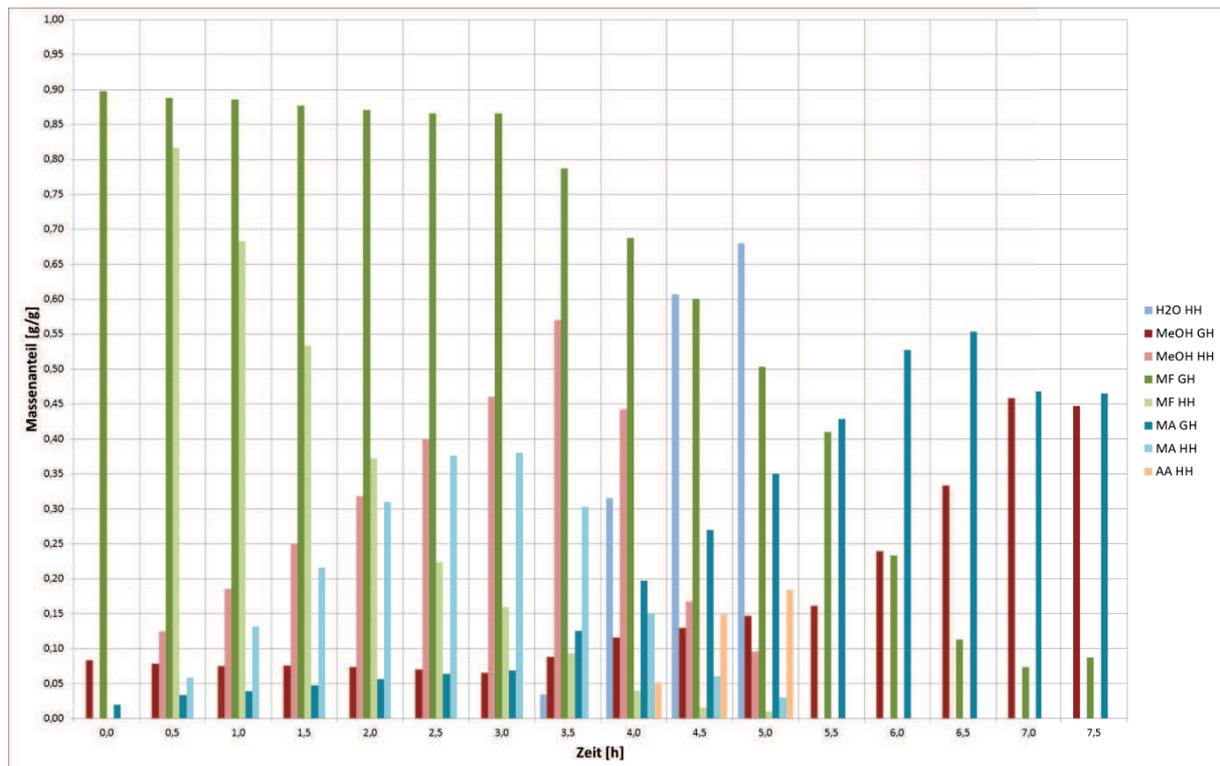


Abbildung 4.30 – Verlauf der Destillatzusammensetzung sowie eingestellte Heiztemperaturen bei geringer Heizleistung (GH) und bei hoher Heizleistung (HH) über die Zeit; äquimolares Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration

Man kann erkennen, dass im Gegensatz zum Versuch mit geringer Heizleistung der Anteil an Methylformiat bei starker Heizung von Beginn an schnell abfällt und sich gegen Ende des Versuchs immer mehr dem Wert null annähert. Demgegenüber steigen die Methanol- und Methylacetatanteile bereits von Beginn an nahezu gleich stark an. Erst die Temperaturerhöhung auf 250 °C bremst dieses Wachstum, und beide Anteile fallen im weiteren Versuchsablauf wieder ab. Ab der Temperaturerhöhung auf 250 °C kommt es zudem zu einem stetig ansteigenden Wasseranteil im Destillat. Eine halbe Stunde später, ab dem Auftreten der zweiphasigen Destillatproben, kommt auch noch Essigsäure hinzu.

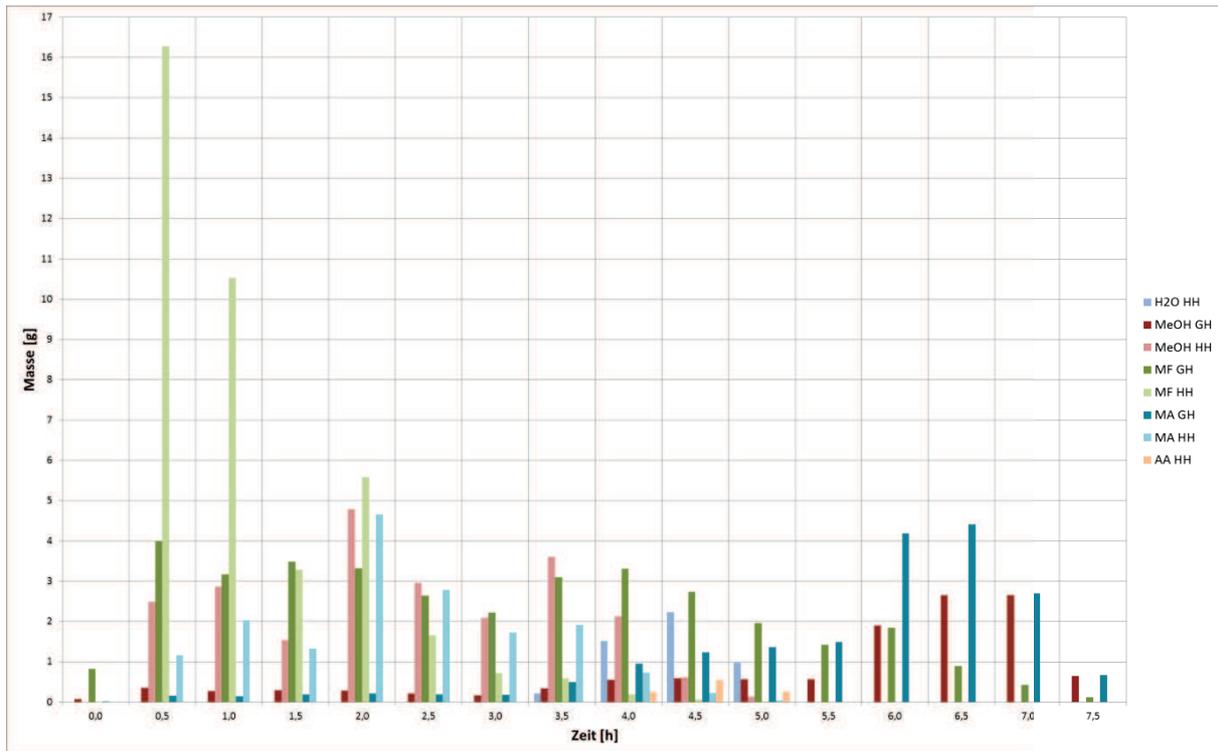


Abbildung 4.31 – Destillatmassen der einzelnen Stoffe bei geringer Heizleistung (GH) und bei hoher Heizleistung (HH) über die Zeit; einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration

In Abbildung 4.31 sind die erhaltenen Massen der einzelnen Komponenten beider Versuche dargestellt. Die auffällig geringeren Massen der Destillatprobe bei 1,5 Stunden bei starker Heizung im Vergleich zur folgenden Probe resultieren hierbei aus dem zu frühen Zeitpunkt der Probenahme dieser Destillatprobe um 15 Minuten (siehe auch Abbildung 4.29). Aus Übersichtlichkeitsgründen wird jedoch diese Probe in Abbildung 4.30 und bei den folgenden Abbildungen zum Zeitpunkt von 1,5 Stunden, und nicht bei 1,3 Stunden angeführt. Wie bereits bei den Versuchen der anderen Säurekonzentrationen werden bei diesem Versuch mit starker Heizung die höchsten Methylformiatmassen zu Beginn des Versuchs erhalten, und auch hier fallen die Massen aller drei Substanzen im Laufe des Versuchs wieder kontinuierlich ab, wobei dies für die beiden Komponenten Methanol und Methylacetat erst nach dem Zeitpunkt der zu frühen Probenahme bei 1,5 Stunden zu beobachten ist. Die Temperaturerhöhung auf 250 °C beim Versuch mit starker Heizung führt zu einem erneuten, kurzzeitigen Anstieg der Methanolmasse und in geringem Maße auch der Methylacetatmasse im Destillat, nicht jedoch der Methylformiatmasse. Die höhere Heizleistung führt somit auch hier zu

schneller sinkenden Säure- und Methanolmengen im Sumpf, wodurch die Esterproduktion gegen Ende des Versuchs nahezu zum Erliegen kommt.

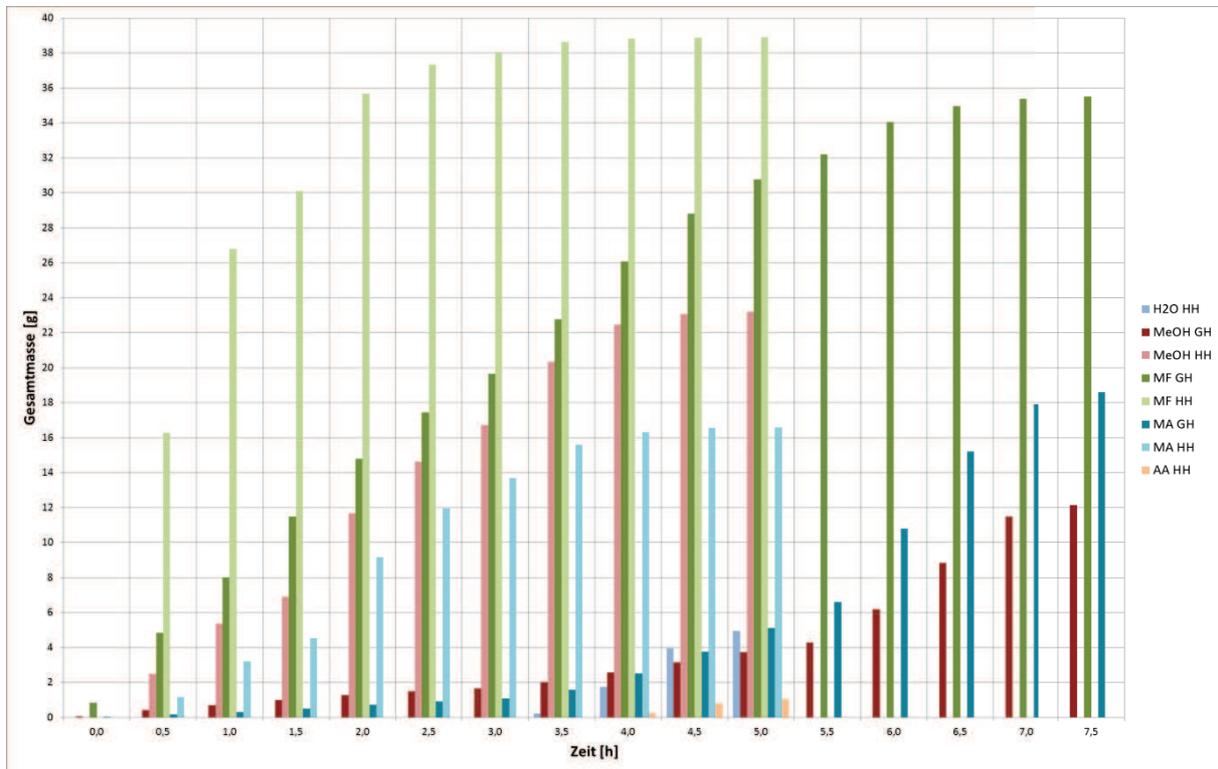


Abbildung 4.32 – Aufsummierte Massen der einzelnen Substanzen, die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt in den Destillatproben anfallen, bei geringer Heizleistung (GH) und hoher Heizleistung (HH); einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration

Bildet man die aufsummierten Massen der einzelnen Komponenten zu den einzelnen Versuchszeitpunkten (siehe Abbildung 4.32), kann man erkennen, dass beim Versuch mit hoher Heizung der stärkste Zuwachs an Methylformiat gleich wie bei mittlerer Säurekonzentration im Zeitraum zwischen 0,5 und 2 Stunden stattfindet, jedoch jener des Methylacetats im Zeitraum zwischen 0,5 und 3,5 Stunden. Im Vergleich hierzu wachsen die Methylformiatmassen beim Versuch mit geringer Heizung während des gesamten Versuchs nahezu konstant an, während es bei Methylacetat erst ab der Temperaturerhöhung auf 150 °C und besonders ab der Erhöhung auf 200 °C zu einem merklichen Wachstum der Masse kommt. Vergleicht man die jeweiligen Gesamtmassen der beiden Versuche zum Endzeitpunkt des Versuchs mit starker Heizung bei fünf Stunden, so ergibt sich beim Versuch mit starker Heizung die sechsfache Masse an Methanol und gut acht Gramm mehr an Methylformiat im Vergleich zur geringen

Heizung. Zudem wird die dreifache Masse an Methylacetat im Destillat erhalten. Vergleicht man jedoch die Gesamtmassen, die beim jeweiligen Versuch insgesamt bis zu seinem Ende anfallen, werden bei starker Heizung neben nur mehr knapp der doppelten Masse an Methanol und rund 3,4 Gramm mehr an Methylformiat sogar ca. zwei Gramm weniger an Methylacetat im Vergleich zum anderen Versuch erhalten. Es ist somit erkennbar, dass durch eine Erhöhung der Heizleistung innerhalb einer kürzeren Zeit eine höhere Menge an Estern (aber auch an Methanol) abgetrennt werden kann, dieser Einfluss jedoch mit laufender Zeit, aufgrund einer sinkenden Methanol- und Säuremenge im Sumpf, abnimmt.

Tabelle 4.21 - Methanol : Ester-Verhältnisse der erhaltenen Destillatproben bei geringer Heizleistung (GH) und hoher Heizleistung (HH); Berechnung für jede Destillatprobe einzeln (Einzelprobe) und für die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt aufsummierten Destillatproben (Probensumme); einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration

Zeit [h]	Geringe Heizleistung		Hohe Heizleistung	
	Verhältnis Einzelprobe	Verhältnis Probensumme	Verhältnis Einzelprobe	Verhältnis Probensumme
0,0	0,09	0,09		
0,5	0,08	0,09	0,14	0,14
1,0	0,08	0,08	0,23	0,18
1,5	0,08	0,08	0,33	0,20
2,0	0,08	0,08	0,47	0,26
2,5	0,08	0,08	0,67	0,30
3,0	0,07	0,08	0,85	0,32
3,5	0,10	0,08	1,44	0,37
4,0	0,13	0,09	2,32	0,41
4,5	0,15	0,10	2,20	0,42
5,0	0,17	0,10	2,40	0,42
5,5	0,19	0,11		
6,0	0,31	0,14		
6,5	0,50	0,18		
7,0	0,85	0,22		
7,5	0,81	0,22		

Während die Verhältniswerte zwischen Methanol und Gesamttester, welche in Tabelle 4.21 angegeben sind, sowohl bei den Einzelproben als auch bei den Probensummen bei hoher Heizleistung einen deutlichen Trend nach oben aufweisen, zeigen jene des Versuchs bei geringer Heizleistung diesen Trend erst ab der Temperaturerhöhung auf 150 °C bei 3,5 Stunden. Auch ist bereits der erste Verhältniswert bei hoher Heizleistung

größer als der Probensummenwert bei geringer Heizleistung zum Endzeitpunkt des Versuchs bei hoher Heizleistung bei fünf Stunden.

Zusammenfassend kommt man auch bei diesem Versuch zur Erkenntnis, dass sich eine Erhöhung der Heizleistung lediglich in der ersten Zeit des Versuchs durch eine deutliche Steigerung der Esterausbeute lohnt, die produzierte Estermenge jedoch mit fortschreitender Versuchszeit immer stärker abnimmt. Es bietet sich somit eine Verkürzung der Versuchszeit an. Vor allem sollte auf eine Temperaturerhöhung auf 250 °C aus den gleichen Gründen wie bei den anderen Säurekonzentrationen verzichtet werden. Es sei jedoch noch zu erwähnen, dass bei diesem Versuch erstmals ein deutlicher Unterschied in den erhaltenen Endmassen beider Ester zwischen den Versuchen erkennbar ist, was auf die hohe Säurekonzentration im Sumpf zurückzuführen ist.

Eine Betrachtung der restlichen Säuremengen in den jeweiligen Sumpfen am Ende der Versuche (siehe Bilanzen der Versuche im Anhang) ergibt beim Versuch mit starker Heizleistung eine geringfügig höhere Restsäuremenge als beim anderen Versuch. Ein Vergleich der nach Formel 4.7 berechneten Gesamtsäureumsätze der beiden Versuche (siehe Tabelle 4.22) ergibt jedoch einen deutlich höheren Säureumsatz beim Versuch mit geringer Heizleistung.

Tabelle 4.22 - Gesamtsäureumsatz bei den Versuchen mit geringer Heizleistung und hoher Heizleistung; einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration

	Geringe Heizleistung	Hohe Heizleistung
Umsatz Säure [%]	59,28	54,04

4.3.3.4 Vergleich der Ergebnisse aller drei Säurekonzentrationen

4.3.3.4.1 Einfluss des Methanolgehalts

Je geringer die Säurekonzentration in der Sumpflösung ist, umso geringer ist auch die darin enthaltene H^+ -Ionenkonzentration, was in weiterer Folge zu einer immer schwächeren intramolekularen Katalyse führt. Zudem kommt es bei sinkender Säurekonzentration im Sumpf auch zu einem immer selteneren Aufeinandertreffen von einem Säure- und einem Methanolkemol. Dies beides führt zwangsläufig zu einer geringeren Produktion an Estern. Wird nun die Methanolmenge im Sumpf erhöht, kommt es dadurch zu einem häufigeren Zusammentreffen beider Molekülarten, wodurch auch die Esterproduktion erhöht wird. Mit steigender Säurekonzentration in der Sumpflösung nimmt jedoch dieser Einfluss der Methanolstartmenge laufend ab. Es kann somit zusammenfassend gesagt werden, dass sich eine Erhöhung der Methanolstartmenge lediglich bei geringen Säurekonzentrationen durch eine Steigerung der Esterausbeute bezahlt macht. Mit steigender Säurekonzentration verliert der Einfluss einer höheren Methanolstartmenge an Bedeutung, äußert sich hingegen, aufgrund der damit auch steigenden Methanolmenge im Destillat, vielfach negativ. Weiters ist erkennbar, dass nicht nur mit steigender Methanoleinsatzmenge bei allen drei Säurekonzentrationen deutlich höhere Methanolmassen im Destillat erhalten werden, sondern auch mit sinkender Säurekonzentration im Sumpf. Letztgenannter Punkt kann hierbei auf die mit sinkender Säurekonzentration auch ansteigenden Heiztemperaturen zurückgeführt werden. Einen Beweis hierfür liefern die beiden Versuche bei mittlerer und hoher Säurekonzentration, bei denen zwar zu Beginn die erhaltenen Methanolmassen im Destillat gering sind, jedoch nach jeder Temperaturerhöhung ansteigen und ab der Temperaturerhöhung auf 200 °C ihre größten Werte aufweisen.

Das bereits Gesagte lässt sich auch bei den jeweils berechneten Verhältnissen von Methanol zu Gesamt ester erkennen, wobei sich eine Erhöhung der Methanolstartmenge und eine Senkung der Säurekonzentration in höheren Verhältniswerten äußern. Lediglich der Versuch mit starker Heizleistung führt bei allen drei Säurekonzentrationen zu höheren Werten, als sie beim Versuch mit zweifachem Methanolverhältnis erhalten werden. Demnach ergeben sich bei geringer Säurekonzentration und starker Heizung

die höchsten, und bei hoher Säurekonzentration und unterstöchiometrischem Verhältnis die niedrigsten Verhältniswerte in dieser Arbeit.

4.3.3.4.2 Einfluss der Heizleistung

Bei allen drei untersuchten Säurekonzentrationen führt eine Erhöhung der Heiztemperatur lediglich in der ersten Zeit des Versuchs zu einer deutlichen Steigerung der Esterausbeute. Beginnend bei der ersten Destillatprobe, bei der jeweils die höchsten Massen an Methylformiat erhalten werden, nimmt dieser positive Effekt jedoch bei allen Versuchen mit laufender Versuchszeit immer stärker ab. Man gelang somit zum Schluss, dass sich eine Erhöhung der Prozesstemperatur lediglich für eine verkürzte Versuchszeit durch eine deutliche Steigerung der Esterausbeute bezahlt macht, der Prozess jedoch mit laufender Zeit immer unwirtschaftlicher wird. Als Nebeneffekt müssen deutlich höhere Methanolmengen im Vergleich zum Versuch bei einer geringeren Prozesstemperatur in Kauf genommen werden.

Eine Erhöhung der Heiztemperatur auf 250 °C ist, aufgrund der geringen Esterausbeute und dem zunehmenden Anfall von unerwünschten Komponenten, wie Wasser und Essigsäure, im Destillat, bei keiner Säurekonzentration zu empfehlen. Zudem kommt noch das Problem der zweiphasigen Destillatproben hinzu.

Betrachtet man an dieser Stelle die erhaltenen Ergebnisse unter der Annahme, dass die Versuche bei starker Heizung jeweils nur bis zum Zeitpunkt vor dem Auftreten der ersten zweiphasigen Destillatprobe der jeweiligen Säurekonzentration durchgeführt werden und vergleicht die bis dahin erhaltenen Gesamtmassen der beiden Ester mit jenen von allen anderen Versuchen gleicher Säurekonzentration bis zum oben angegebenen Zeitpunkt, so wird ein weiterer Einfluss der Säurekonzentration erkannt: Bei geringer Säurekonzentration und starker Heizung wurde bis zum Zeitpunkt von zwei Stunden ab Destillatentnahme lediglich eine geringfügig höhere Menge an Estern als im Vergleich zum Versuch mit schwacher Heizung und einfachem Methanolverhältnis erreicht. Eine Verlängerung der Konditionierungszeit, aber vor allem eine Erhöhung des Methanolverhältnisses, erwirtschaften bis zu diesem Zeitpunkt deutlich höhere Ester Mengen. Bei mittlerer Säurekonzentration liegen die erhaltenen Gesamtmassen an beiden Estern beim Versuch mit starker Heizleistung bis zum Zeitpunkt von 3,5 Stunden bereits in der Größenordnung, wie sie bei 1,5-fachem und 2-

fachem Methanolverhältnis erreicht werden, und bei hoher Säurekonzentration wird bis zum Zeitpunkt von 4 Stunden beim Versuch mit starker Heizleistung bereits eine so hohe Masse an Ester erhalten, wie sie bei den anderen Versuchen zu keinem Zeitpunkt (bzw. erst gegen Ende der originalen Versuchszeit) erreicht wird. Eine Erhöhung der Heizleistung gewinnt somit erst bei steigenden Säurekonzentrationen als alternative Prozessführung an Bedeutung. Zudem verlängert sich mit steigender Säurekonzentration die Versuchszeit, in der sich der Einsatz einer erhöhten Heizleistung rentiert.

4.3.3.4.3 Sumpfstoff und Säureabbau

Ein Vergleich der restlichen Sumpfmenge nach Beendigung des Versuchs lässt erkennen, dass mit steigender Säurekonzentration neben der Menge an wässriger Sumpfstoffphase auch die darin enthaltene Säuremenge zwischen den einzelnen Versuchen deutlich ansteigt. Bis auf die unterstöchiometrischen Versuche bei mittlerer und hoher Säurekonzentration wurde jedoch in keinem wässrigen Sumpfstoff Ameisensäure gemessen. Auch die Säuremenge in der organischen Sumpfstoffphase wächst mit steigender Säurekonzentration, jedoch nimmt die Menge an organischer Phase in umgekehrter Reihenfolge ab.

Bei den Versuchen mit starker Heizleistung wird ein hoher Anteil des Methanols, und ab der Temperaturerhöhung auf 250 °C auch eine bestimmte Menge des Wassers und der Essigsäure, aus dem Sumpf ins Destillat verfrachtet. Aus diesem Grund werden bei diesen Versuchen neben einer geringeren Menge an wässriger Sumpfstoffphase auch immer geringere Restmengen von Wasser und Methanol in dieser Phase im Vergleich zu den anderen Versuchen gemessen.

Der jeweilige Säureabbau bei den einzelnen Versuchen, und somit in weiterer Folge auch die Restsäuremenge im Sumpf nach Beendigung des Versuchs, hängen, wie nicht anders zu erwarten, stark von der jeweils produzierten Menge an Estern ab (und damit auch von der jeweiligen Prozessführung). Um an dieser Stelle einen Vergleich des Säureabbaus zwischen den drei untersuchten Säurekonzentration dieser Arbeit anstellen zu können, sind in nachfolgender Tabelle jeweils die zu Beginn des Versuchs eintretenden, und die am Ende des Versuchs im restlichen Sumpf gemessenen Säuremengen bei stöchiometrischem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren

angeführt. Zudem sind in der Tabelle der jeweilige Säureabbau während des Versuchs (Differenz dieser beiden Werte) sowie der prozentuale Säureabbau angegeben. Die nachfolgenden Betrachtungen gelten für alle anderen Versuche der jeweiligen Säurekonzentration in gleicher Weise.

Tabelle 4.23 – Start- und Endsäurewert im Sumpf der Anlage sowie Säureabbau bei allen drei untersuchten Säurekonzentrationen vom Versuch mit einfachem stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren

		Geringe Säurekonzentration	Mittlere Säurekonzentration	Hohe Säurekonzentration
Säurestartwert	[mmol]	338	859	1718
Differenz (Säureabbau)	[mmol]	-50	-400	-1044
Differenz (Säureabbau)	[%]	14,8	46,6	60,8
Säureendwert	[mmol]	288	459	674

Man kann erkennen, dass mit steigender Säurekonzentration auch der Säureabbau während des Versuchs deutlich ansteigt, was auf eine höhere Produktion an Estern bei diesen Versuchen zurückzuführen ist. Dies bestätigen die erhaltenen Destillatproben, die bei steigender Säurekonzentration im Feed neben höheren Methylformiatmengen auch eine Steigerung der produzierten Methylacetatmenge erkennen lassen. Die Veresterungsreaktion der Essigsäure verläuft hierbei jedoch äußerst langsam. Es kann gezeigt werden, dass neben einer Erhöhung der Essigsäurestartkonzentration im Sumpf und teilweise auch einer Erhöhung der Methanoleinsatzmenge vor allem die eingesetzte Heiztemperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Produktion von Methylacetat besitzt. So werden beispielsweise bei den Versuchen mit mittlerer und hoher Säurekonzentration die höchsten Ausbeuten an Methylacetat jeweils erst gegen Ende des Versuches ab der Temperaturerhöhung auf 200 °C erzielt. Hingegen dazu weist die Masse an produziertem Methylformiat, aufgrund der schnelleren Veresterungsreaktion der Ameisensäure, vor allem zu Beginn bzw. in der ersten Hälfte des Versuches ihre höchsten Werte auf und nimmt im weiteren Versuchsverlauf bei allen Versuchen stetig ab. Aufgrund der schnelleren Reaktion kommt es zu einem schnelleren Abbau der restlichen Ameisensäure im Sumpf. Die Zusammentreffen zwischen einem Ameisensäure- und einem Methanolmolekül im Sumpf werden somit im Laufe des Versuches immer seltener, und auch der Abbau der restlichen Ameisensäure gestaltet sich zunehmend schwieriger. Die ab diesem Zeitpunkt noch anfallenden

Methylformiatmengen im Destillat sind nur mehr gering. Verglichen mit den geringen Methylformiatmassen der letzten Destillatproben bei allen Versuchen dieser Arbeit, die stets unter einem Gramm liegen, kann von einer nur mehr geringen Restmenge an Ameisensäure im Sumpf ausgegangen werden. Somit liegt die Vermutung nahe, dass der größte Teil der restlichen Säure im Sumpf aus Essigsäure besteht. Um hierzu eine Aussage treffen zu können, werden die jeweils erhaltenen Gesamtstermassen aller Versuche mit den maximal möglichen Massen verglichen, die, aufgrund der eingesetzten Säuremenge, erhalten werden könnten. Die jeweiligen Werte sind in nachfolgender Tabelle 4.24 angegeben. Es sei noch zu erwähnen, dass die angegebenen Werte hierbei der Summe der gemessenen Estermassen aus dem Destillat, Isopropanol und dem wässrigen Sumpffrest entsprechen (siehe Versuchsdaten im Anhang).

Tabelle 4.24 – Gesamtmasse des jeweiligen Esters aus Destillat, Isopropanol und wässrigem Sumpffrest sowie maximal mögliche Estermasse von allen in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen;

	Geringe Säurekonzentration				Mittlere Säurekonzentration				Hohe Säurekonzentration			
	MF		MA		MF		MA		MF		MA	
	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]	[g]	[%]
US	-	-	-	-	8,22	37,51	2,17	5,93	20,86	47,64	7,45	10,17
1x	1,40	22,12	0,47	2,71	15,59	71,17	4,64	12,66	35,62	81,36	19,09	26,05
1,5x	2,45	38,67	0,79	4,57	16,83	76,87	5,69	15,53	35,91	82,02	19,11	26,08
2x	3,04	47,88	0,98	5,70	16,82	76,80	6,00	16,39	35,50	81,08	19,28	26,31
HH	1,60	25,28	0,47	2,74	15,05	68,72	3,76	10,27	39,16	89,45	16,63	22,70
MK	1,71	26,91	0,60	3,47	-	-	-	-	-	-	-	-
LK	2,06	32,44	0,75	4,39	-	-	-	-	-	-	-	-
Maximal möglich	6,34		17,19		21,90		36,63		43,78		73,26	

Aufgrund der langsamen Veresterungsreaktion der Essigsäure erreicht man bei keinem der Versuche auch nur annähernd die maximal mögliche Masse an Methylacetat. Demgegenüber nähern sich die erhaltenen Methylformiatmassen dem jeweils möglichen Maximum schon viel stärker an, wobei man auch hier den Einfluss der unterschiedlichen Prozessführung deutlich erkennen kann. Bei den Versuchen mit geringer Säurekonzentration werden die höchsten Esterausbeuten bei zweifachem Methanolverhältnis erlangt, wodurch gerade mal gut drei Gramm weniger als möglich erhalten werden. Bei mittlerer Säurekonzentration fallen die höchsten Werte bei 1,5-

fachem und zweifachem Verhältnis an. Es ergibt sich hierbei jeweils eine Differenz von rund fünf Gramm zum Maximum. Bei hoher Säurekonzentration werden bei starker Heizung gut vier Gramm, und ansonsten ca. acht Gramm weniger erhalten. Die größten Differenzen fallen, wie nicht anders zu erwarten, bei allen Säurekonzentrationen bei den unterstöchiometrischen Verhältnissen an. Es ist erkennbar, dass die Differenz zur maximal möglichen Menge mit steigender Säurekonzentration ebenso anwächst. Der Grund hierfür wird neben eventuell noch etwas höheren Restmengen an Ameisensäure im Sumpf vor allem in stärkeren Verlusten vermutet. Eine höhere Säurekonzentration bedeutet neben einer längeren Versuchszeit auch eine höhere Anzahl an Destillatproben. Die Verluste bei Letzteren sind wegen der hohen Flüchtigkeit des Methylformiats und wegen dem stets zurückbleibenden Flüssigkeitsfilm in der Entnahmestelle des Tropftrichters relativ hoch.

Werden in einem nächsten Schritt noch anhand der erhaltenen Ergebnisse die Restwerte an Ameisensäure im Sumpf berechnet, ergeben sich bei den einzelnen Säurekonzentrationen und bester Prozessführung unter Vernachlässigung der Verluste stets Werte um ca. drei Gramm. Man kann somit erkennen, dass egal von welcher Ameisensäurekonzentration man startet, bis zuletzt immer ungefähr die gleiche Restmenge im Sumpf zurückbleibt. Verglichen mit der Einsatzmenge von 4,86 Gramm beim Versuch mit geringer Säurekonzentration erscheint dieser Säureabbau gering. Es stellt sich somit prinzipiell die Frage nach der Durchführbarkeit einer Aufreinigung bei geringen Säurekonzentrationen. Neben der geringen Esterproduktion und der hohen Methanolmenge im Destillat kommt es somit zu keinem wirklichen Säureabbau in der Sumpflösung. Neben einem höheren Aufwand der Destillatreinigung und höheren Prozesskosten (aufgrund der benötigten höheren Heiztemperaturen) bleibt somit bis zuletzt eine Extraktionslösung mit nahezu dem gleichen Säuregehalt wie vor dem Versuch übrig.

In Tabelle 4.25 sind die nach Formel 4.7 berechneten Gesamtsäureumsätze von allen in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen in Form einer Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 4.25 – Gesamtsäureumsatz von allen in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen;

	Geringe Säurekonzentration	Mittlere Säurekonzentration	Hohe Säurekonzentration
	Umsatz Säure [%]	Umsatz Säure [%]	Umsatz Säure [%]
US	-	30,45	39,86
1x	8,09	41,61	59,28
1,5x	11,72	46,54	59,45
2x	15,82	46,40	59,05
HH	9,66	35,67	54,04
MK	13,71	-	-
LK	14,95	-	-

Als Grund für den geringeren Säureumsatz beim Versuch mit hoher Säurekonzentration und hoher Heizleistung im Vergleich zum Versuch bei hoher Säurekonzentration und einfachem stöchiometrischen Verhältnis (geringe Heizleistung) werden auch hier höhere Verluste beim Versuch mit geringer Heizleistung vermutet. Neben einer längeren Versuchszeit wurden bei diesem Versuch auch insgesamt fünf Destillatproben mehr als beim Versuch mit starker Heizleistung genommen. Beides resultiert, wie bereits erwähnt, in einem höheren Verlust an Destillat. Diese Vermutung deckt sich auch mit der Tatsache, dass bei allen Versuchen mit hoher Säurekonzentration (mit Ausnahme des Versuchs mit unterstöchiometrischem Verhältnis) um ca. acht Gramm weniger an Methylformiat erhalten wurde, als insgesamt möglich gewesen wäre, während es beim Versuch mit hoher Säurekonzentration und starker Heizleistung um nur vier Gramm weniger waren. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass auch bei diesen Versuchen die Ameisensäure im Sumpf auf die erwähnte Restmenge von ca. drei Gramm abgebaut wird.

Zusammenfassend kann daher gesagt werden:

- Der Säureabbau, und dadurch die produzierte Estermenge, sind neben der Prozessführung auch von der Höhe der eingesetzten Säurekonzentration der Feedlösung abhängig.
- Die Ameisensäure kann bei genügender Einsatzmenge an Methanol bis auf wenige Gramm verestert werden. Je geringer die Ameisensäure im Sumpf jedoch wird, umso langsamer, schwieriger und ineffizienter wird die Veresterung. In diesem Fall bietet sich zur Reaktionsverbesserung nur eine Erhöhung der Methanolmenge im Sumpf an, wodurch die wenigen Säuremoleküle in der Sumpflösung häufiger auf ein Methanolmolekül treffen. Nachteilig wirken sich hierbei jedoch die hohen Methanolenge im Destillat aus. Je höher dagegen die Einsatzmenge an Ameisensäure wird, umso höher werden auch der Umsatz und die Ausbeute. Dies äußert sich natürlich auch in einem deutlich stärkeren Säureabbau. Aufgrund der immer geringeren benötigten Heiztemperaturen ist zudem auch das Destillat weniger mit Methanol belastet.
- Der Abbau der Essigsäure bleibt hingegen, aufgrund der langsamen Veresterungsreaktion, bei allen Versuchen relativ gering, wodurch bis zuletzt noch immer eine hohe Restmenge im Sumpf unverestert zurückbleibt. Das Hauptaugenmerk sollte somit auf die Veresterung der Ameisensäure gelegt werden.

4.3.3.4.4 Vergleich der Prozessführungen

Es zeigt sich, dass die Prozessführung in Abhängigkeit von der Säurekonzentration im Sumpf zu wählen ist:

- Bei geringen Säurekonzentrationen führt weder eine Erhöhung der Heizleistung noch eine Verlängerung der Konditionierungszeit zu einer wesentlichen Steigerung der Estermengen im Destillat. Die besten Resultate werden durch eine Erhöhung der Methanolstartmenge erhalten, wobei diese umso besser ausfallen, je höher die Startmenge ist. Nachteilig wirkt sich jedoch die in gleicher Weise ansteigende Methanolmenge im Destillat aus.
- Bei mittlerer Säurekonzentration liefert eine Steigerung der Methanolstartmenge über das stöchiometrische Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren keine entscheidende Mehrausbeute an Estern, nur eine deutlich höhere Methanolmenge im Destillat. Somit ist hier das einfache Verhältnis vorzuziehen. Beim unterstöchiometrischen Verhältnis wird zwar stets nur ca. die Hälfte der Ester erhalten, jedoch bei einem sehr tiefen Methanolwert im Destillat. Auch gewinnt bei dieser Säurekonzentration erstmals eine erhöhte Heizleistung an Interesse. Hier konnten innerhalb einer kürzeren Versuchszeit ähnliche Estermengen wie beim stöchiometrischen Verhältnis erlangt werden, jedoch mit einem höheren Methanolanteil.
- Bei hohen Säurekonzentrationen resultiert eine Erhöhung der Methanolstartmenge über das stöchiometrische Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren neben einer deutlichen Steigerung der Methanolmenge im Destillat in keiner Mehrausbeute der beiden Ester. Ein unterstöchiometrisches Verhältnis führt hingegen wie bereits bei mittlerer Konzentration neben deutlich geringeren Esterwerten auch zu den geringsten gemessenen Methanoldmengen im Destillat. Die besten Resultate werden bei der Erhöhung der Heizleistung erzielt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Möglichkeit der Rückgewinnung und Auftrennung von zwei Carbonsäuren (Essigsäure und Ameisensäure) aus einer wässrigen Lösung mittels einer Kombination zweier Reaktivverfahren zu untersuchen. Hierzu wurden die Carbonsäuren in einem ersten Schritt mittels einer Reaktivextraktion aus der wässrigen Phase extrahiert und anschließend in einer Batch-Rektifikationskolonne bei Umgebungsdruck zu ihren jeweiligen Estern umgesetzt. Das Ziel dieser anschließenden Reaktivrektifikation war es, die beiden extrahierten Säuren im organischen Extraktionssystem durch Zusatz von Methanol zu leichter siedenden Estern umzusetzen und diese anschließend über den Kopf der Destillationskolonne abzuführen. Durch die permanente Entfernung der produzierten Ester aus dem System kann das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben werden, wodurch ein vollständiger Umsatz (und damit auch Abbau der enthaltenen Säuren in der Lösung) möglich sein sollte.

Ausgehend von fünf unterschiedlichen Säurekonzentrationen der wässrigen Ausgangslösung wurde im ersten Teil der Arbeit die reaktive Extraktion der beiden Carbonsäuren mithilfe eines organischen Extraktionssystems, bestehend aus 30 Gew.% des Lösungsmittels n-Undecan und 70 Gew.% der Reaktivextraktionskomponente Cyanex® 923, untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die höchsten Extraktionsausbeuten bei den geringsten eingesetzten Säurekonzentrationen der wässrigen Feedphase erhalten werden. Zudem ergaben sich bei der Ameisensäure meist höhere Extraktionsausbeuten als bei der Essigsäure.

Den zweiten Teil der Arbeit bildete die reaktive Umwandlung der extrahierten Säuren zu ihren jeweiligen Estern in einer Batch-Rektifikationskolonne. Die Zusammensetzung der dabei eingesetzten Feedlösung entsprach hierbei jener der organischen Extraktphase aus den Reaktivextraktionsversuchen. Ausgehend von drei unterschiedlich hohen Säurestartkonzentrationen wurde die Reaktivrektifikation bei Umgebungsdruck und einem Rücklaufverhältnis von 10 bei einfachem, 1,5-fachem und zweifachem stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren sowie bei einfachem stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu Ameisensäure untersucht. Als weiterer Punkt wurde zusätzlich der Einfluss einer erhöhten Heiztemperatur auf den Versuch mit stöchiometrischem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren erforscht. Um letztendlich

noch eine prinzipielle Aussage über den Einfluss einer unterschiedlich langen Konditionierungszeit auf die Esterausbeute tätigen zu können, wurde der Versuch bei geringer Säurekonzentration und einfachem stöchiometrischen Methanolverhältnis bei drei unterschiedlich langen Konditionierungszeiten analysiert.

Es konnte gezeigt werden, dass mit steigender Säurekonzentration der Einfluss der Methanolstartmenge auf die Esterproduktion abnimmt, jedoch der positive Effekt einer verstärkten Heizleistung auf die Esterproduktion zunimmt. Der Reiz einer erhöhten Prozesstemperatur liegt hierbei in einer Beschleunigung der Reaktion. Dadurch kann innerhalb einer kürzeren Zeit eine höhere Menge an Estern produziert werden. Als Nebeneffekt müssen im Vergleich zu einer geringeren Prozesstemperatur jedoch zu jedem Zeitpunkt deutlich höhere Methanolenge im Destillat in Kauf genommen werden.

Eine Verlängerung der Konditionierungszeit ist gleichbedeutend mit einer längeren Reaktionszeit und führte somit zu einer höheren Esterproduktion in dieser Zeit. In Folge dessen waren auch die Esterausbeuten bei den ersten Destillatproben höher als bei kürzeren Konditionierungszeiten.

Bei den Versuchen mit stöchiometrischem Verhältnis von Methanol zu Ameisensäure wurden stets die geringsten Methanolmassen im Destillat erhalten. Gleichzeitig war jedoch auch die geringste Säureveresterung bei diesen Versuchen zu beobachten.

Bei genügender Einsatzmenge an Methanol konnte die Ameisensäure bis auf wenige Gramm vollständig verestert werden und wurde auch deutlich schneller abgebaut als die Essigsäure. Je geringer die restliche Ameisensäurekonzentration im Sumpf jedoch wurde, umso langsamer und ineffizienter wurde die Veresterung. Im Vergleich hierzu gestaltete sich der Abbau der Essigsäure, aufgrund der langsamen Veresterungsreaktion, bei allen Versuchen als relativ schwierig, wodurch bis zuletzt noch immer eine hohe Restmenge unverestert im Sumpf zurückblieb. Das Hauptaugenmerk sollte somit auf die Veresterung der Ameisensäure gelegt werden.

Es wird somit bis zuletzt eine Mischung aus den beiden Estern und Methanol im Destillat erhalten, wobei sich eine reine destillative Trennung der Mischung, aufgrund des sich ausbildenden Azeotropes zwischen Methanol und Methylacetat, als schwierig gestaltet. Eine mögliche Auftrennung kann jedoch mittels einer Pervaporation erfolgen, wobei das Methanol so weit wie möglich abgetrennt wird. Die anschließende Trennung der beiden

Ester sollte, aufgrund der unterschiedlichen Siedepunkte und des Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsverhaltens, kein Problem darstellen.

I. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1 – Prinzipielle Struktur von Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren (Abbildung aus Wollrab (2014) ³⁷).....	10
Abbildung 3.2 – Carbonsäure-Dimer (Abbildung aus Wollrab (2014) ³⁷).....	11
Abbildung 3.3 – Dissoziation einer Carbonsäure in Wasser (Abbildung aus Mortimer und Müller (2007) ³⁸)	11
Abbildung 3.4 – Prinzipielle Reaktionsgleichung einer Veresterungsreaktion (Abbildung aus Wollrab (2014) ³⁷).....	12
Abbildung 3.5 – Traditioneller Prozess und Verfahren mittels Reaktivdestillation zur Herstellung von Methylacetat (Abbildung aus Sundmacher u. Kienle (2003) ²⁹ , modifiziert)	23
Abbildung 4.1 – Labor-Schüttelmaschine HS 500 der Firma IKA®-Werke GmbH & Co KG	27
Abbildung 4.2 – Gemessene Einzelsäure- sowie Gesamtsäurekonzentrationen in der organischen Phase über jenen in der wässrigen Raffinatphase im Gleichgewicht	30
Abbildung 4.3 – Verteilungskoeffizient K der gesamten Säure über die jeweilige Säurekonzentration der eingesetzten wässrigen Feedphase.....	32
Abbildung 4.4 –Schematische Skizze des Versuchsaufbaus für die Reaktivdestillationsversuche	35
Abbildung 4.5 – Foto der Reaktivdestillationsapparatur	35
Abbildung 4.6 – Konditionierungs- und Versuchszeit, Temperaturverlauf im Kopf, Mitte und Sumpf der Anlage sowie eingestellte Heiztemperaturen über die Versuchszeit bei der Reaktivdestillation; Versuch bei äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration.....	40
Abbildung 4.7 – Verlauf der Destillatzusammensetzung bei einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren sowie eingestellte Heiztemperatur über die Zeit; Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration.....	42
Abbildung 4.8 – Destillatmassen der einzelnen Stoffe bei einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren über die Zeit; Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration.....	44
Abbildung 4.9 – Aufsummierte Massen der einzelnen Substanzen, die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt in den Destillatproben anfallen, bei den Versuchen mit einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration	45

Abbildung 4.10 – Konditionierungs- und Versuchszeit, Temperaturverlauf im Kopf, Mitte und Sumpf der Anlage sowie eingestellte Heiztemperaturen über die Versuchszeit bei der Reaktivdestillation; Versuch bei äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren und erhöhter Heizleistung; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration	48
Abbildung 4.11 – Verlauf der Destillatzusammensetzung sowie eingestellte Heiztemperaturen bei geringer Heizleistung (GH) und bei hoher Heizleistung (HH) über die Zeit; äquimolares Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration.....	50
Abbildung 4.12 – Destillatmassen der einzelnen Stoffe bei geringer Heizleistung (GH) und bei hoher Heizleistung (HH) über die Zeit; einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration.....	51
Abbildung 4.13 – Aufsummierte Massen der einzelnen Substanzen, die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt in den Destillatproben anfallen, bei geringer Heizleistung (GH) und hoher Heizleistung (HH); einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration.....	52
Abbildung 4.14 – Verlauf der Destillatzusammensetzung sowie eingestellte Heiztemperaturen bei kurzer (KK), mittlerer (MK) und langer Konditionierungszeit (LK) und äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren über die Zeit; Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration	56
Abbildung 4.15 – Destillatmassen der einzelnen Stoffe bei kurzer (KK), mittlerer (MK) und langer Konditionierungszeit (LK) und äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren über die Zeit; Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration.....	57
Abbildung 4.16 – Aufsummierte Massen der einzelnen Substanzen, die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt in den Destillatproben anfallen, bei kurzer (KK), mittlerer (MK) und langer Konditionierungszeit (LK) und äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration.....	58
Abbildung 4.17 – Konditionierungs- und Versuchszeit, Temperaturverlauf im Kopf, Mitte und Sumpf der Anlage sowie eingestellte Heiztemperaturen über die Versuchszeit bei der Reaktivdestillation; Versuch bei äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration	61
Abbildung 4.18 – Verlauf der Destillatzusammensetzung bei unterstöchiometrischem (US), einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren über die Zeit; Umgebungsdruck; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration.....	63

Abbildung 4.19 – Destillatmassen der einzelnen Stoffe bei unterstöchiometrischem (US), einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren über die Zeit; Umgebungsdruck; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration.....	64
Abbildung 4.20 – Aufsummierte Massen der einzelnen Substanzen, die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt in den Destillatproben anfallen, bei den Versuchen mit unterstöchiometrischem (US), einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration.....	65
Abbildung 4.21 – Konditionierungs- und Versuchszeit, Temperaturverlauf im Kopf, Mitte und Sumpf der Anlage sowie eingestellte Heiztemperaturen über die Versuchszeit bei der Reaktivdestillation; Versuch bei äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren und erhöhter Heizleistung; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration	68
Abbildung 4.22 – Verlauf der Destillatzusammensetzung sowie eingestellte Heiztemperaturen bei geringer Heizleistung (GH) und bei hoher Heizleistung (HH) über die Zeit; äquimolares Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration.....	69
Abbildung 4.23 – Destillatmassen der einzelnen Stoffe bei geringer Heizleistung (GH) und bei hoher Heizleistung (HH) über die Zeit; einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration.....	70
Abbildung 4.24 – Aufsummierte Massen der einzelnen Substanzen, die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt in den Destillatproben anfallen, bei geringer Heizleistung (GH) und hoher Heizleistung (HH); einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration.....	71
Abbildung 4.25 – Konditionierungs- und Versuchszeit, Temperaturverlauf im Kopf, Mitte und Sumpf der Anlage sowie eingestellte Heiztemperaturen über die Versuchszeit bei der Reaktivdestillation; Versuch bei äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration	74
Abbildung 4.26 – Verlauf der Destillatzusammensetzung bei unterstöchiometrischem (US), einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren über die Zeit; Umgebungsdruck; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration.....	76
Abbildung 4.27 – Destillatmassen der einzelnen Stoffe bei unterstöchiometrischem (US), einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von	

Methanol zu beiden Säuren über die Zeit; Umgebungsdruck; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration.....	78
Abbildung 4.28 – Aufsummierte Massen der einzelnen Substanzen, die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt in den Destillatproben anfallen, bei den Versuchen mit unterstöchiometrischem (US), einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration.....	79
Abbildung 4.29 – Konditionierungs- und Versuchszeit, Temperaturverlauf im Kopf, Mitte und Sumpf der Anlage sowie eingestellte Heiztemperaturen über die Versuchszeit bei der Reaktivdestillation; Versuch bei äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren und erhöhter Heizleistung; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration.....	81
Abbildung 4.30 – Verlauf der Destillatzusammensetzung sowie eingestellte Heiztemperaturen bei geringer Heizleistung (GH) und bei hoher Heizleistung (HH) über die Zeit; äquimolares Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration.....	83
Abbildung 4.31 – Destillatmassen der einzelnen Stoffe bei geringer Heizleistung (GH) und bei hoher Heizleistung (HH) über die Zeit; einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration	84
Abbildung 4.32 – Aufsummierte Massen der einzelnen Substanzen, die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt in den Destillatproben anfallen, bei geringer Heizleistung (GH) und hoher Heizleistung (HH); einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration	85
Abbildung IV.1 – Gemessene Einzelsäure- sowie Gesamtsäurekonzentrationen in der organischen Phase über jenen in der wässrigen Phase der Reaktivextraktionsversuche RE2 bis RE5 nach dem Erreichen des Gleichgewichts; Vergrößerter Ausschnitt der linken unteren Ecke von Abbildung 4.2	XIII

II. Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1 – Verwendete Laborgeräte in dieser Arbeit.....	25
Tabelle 4.2 – Analysenmethode Gaschromatograph.....	26
Tabelle 4.3 – Jeweilige Zusammensetzung der einzelnen Phasen bei den Reaktivextraktionsversuchen	28
Tabelle 4.4 – Extrahierte Säuremenge in Bezug auf die insgesamt eingesetzte Säuremenge bei den einzelnen Reaktivextraktionsversuchen in Gew.%. Berechnung für beide Säuren einzeln sowie für die gesamte Säuremenge	29
Tabelle 4.5 – Verteilungskoeffizient K der Einzelsäuren sowie der gesamten Säure der Reaktivextraktionsversuche	31
Tabelle 4.6 – Berechnete Zusammensetzung der organischen Extraktphase nach dem Erreichen des Gleichgewichtszustandes bei den fünf Reaktivextraktionsversuchen	33
Tabelle 4.7 – Eingesetzte Zusammensetzung der organischen Feedlösung der Reaktivdestillationsversuche	37
Tabelle 4.8 – Versuchsmatrix der Reaktivdestillationsversuche	37
Tabelle 4.9 – Methanol : Ester-Verhältnisse der erhaltenen Destillatproben bei einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Berechnung für jede Destillatprobe einzeln (Einzelprobe) und für die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt aufsummierten Destillatproben (Probensumme); Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration.....	46
Tabelle 4.10 – Gesamtsäureumsatz bei den Versuchen mit einfachem, 1,5-fachem und 2-fachem stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration.....	47
Tabelle 4.11 – Methanol : Ester-Verhältnisse der erhaltenen Destillatproben bei geringer Heizleistung (GH) und hoher Heizleistung (HH); Berechnung für jede Destillatprobe einzeln (Einzelprobe) und für die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt aufsummierten Destillatproben (Probensumme); einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration	53
Tabelle 4.12 – Gesamtsäureumsatz bei den Versuchen mit geringer Heizleistung und hoher Heizleistung; einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration.....	54
Tabelle 4.13 – Methanol : Ester-Verhältnisse der erhaltenen Destillatproben bei kurzer (KK), mittlerer (MK) und langer Konditionierungszeit (LK) und äquimolarem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Berechnung für jede Destillatprobe einzeln (Einzelprobe) und	

für die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt aufsummierten Destillatproben (Probensumme); Umgebungsdruck; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration.....	59
Tabelle 4.14 – Gesamtsäureumsatz bei den Versuchen mit kurzer, mittlerer und langer Konditionierungszeit und stöchiometrischem Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Feedlösung mit geringer Säurekonzentration.....	60
Tabelle 4.15 – Methanol : Ester-Verhältnisse der erhaltenen Destillatproben bei unterstöchiometrischem (US), einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Berechnung für jede Destillatprobe einzeln (Einzelprobe) und für die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt aufsummierten Destillatproben (Probensumme); Umgebungsdruck; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration	66
Tabelle 4.16 – Gesamtsäureumsatz bei den Versuchen mit unterstöchiometrischem, einfachem, 1,5-fachem und 2-fachem stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration	67
Tabelle 4.17 – Methanol : Ester-Verhältnisse der erhaltenen Destillatproben bei geringer Heizleistung (GH) und hoher Heizleistung (HH); Berechnung für jede Destillatprobe einzeln (Einzelprobe) und für die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt aufsummierten Destillatproben (Probensumme); einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration.....	72
Tabelle 4.18 – Gesamtsäureumsatz bei den Versuchen mit geringer Heizleistung und hoher Heizleistung; einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Feedlösung mit mittlerer Säurekonzentration	73
Tabelle 4.19 – Methanol : Ester-Verhältnisse der erhaltenen Destillatproben bei unterstöchiometrischem (US), einfachem (1x), 1,5-fachem (1,5x) und 2-fachem (2x) stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Berechnung für jede Destillatprobe einzeln (Einzelprobe) und für die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt aufsummierten Destillatproben (Probensumme); Umgebungsdruck; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration.....	80
Tabelle 4.20 – Gesamtsäureumsatz bei den Versuchen mit unterstöchiometrischem, einfachem, 1,5-fachem und 2-fachem stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration.....	81
Tabelle 4.21 – Methanol : Ester-Verhältnisse der erhaltenen Destillatproben bei geringer Heizleistung (GH) und hoher Heizleistung (HH); Berechnung für jede Destillatprobe einzeln (Einzelprobe) und für die bis zu einem bestimmten Zeitpunkt aufsummierten Destillatproben (Probensumme); einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Umgebungsdruck; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration	86

Tabelle 4.22 – Gesamtsäureumsatz bei den Versuchen mit geringer Heizleistung und hoher Heizleistung; einfaches stöchiometrisches Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren; Feedlösung mit hoher Säurekonzentration..... 87

Tabelle 4.23 – Start- und Endsäurewert im Sumpf der Anlage sowie Säureabbau bei allen drei untersuchten Säurekonzentrationen vom Versuch mit einfachem stöchiometrischen Verhältnis von Methanol zu beiden Säuren..... 91

Tabelle 4.24 – Gesamtmasse des jeweiligen Esters aus Destillat, Isopropanol und wässrigem Sumpffrest sowie maximal mögliche Estermasse von allen in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen;..... 92

Tabelle 4.25 – Gesamtsäureumsatz von allen in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen;..... 94

Tabelle IV.1 – Gemessener Wassergehalt von Cyanex® 923 und Standardabweichung der Messung; Bestimmung mittels Karl-Fischer-Titration XII

Tabelle IV.2 – Destillatprobenmatrix bei den Versuchen mit geringer Säurekonzentration. Gezogene Destillatproben sind mit einem Haken, nicht mögliche Destillatproben (aufgrund zu geringer Probenmenge) sind durch ein Kreuz gekennzeichnet..... XIV

Tabelle IV.3 – Destillatprobenmatrix bei den Versuchen mit mittlerer Säurekonzentration. Gezogene Destillatproben sind mit einem Haken, nicht mögliche Destillatproben (aufgrund zu geringer Probenmenge) sind durch ein Kreuz gekennzeichnet..... XIV

Tabelle IV.4 – Destillatprobenmatrix bei den Versuchen mit hoher Säurekonzentration. Gezogene Destillatproben sind mit einem Haken, nicht mögliche Destillatproben (aufgrund zu geringer Probenmenge) sind durch ein Kreuz gekennzeichnet..... XIV

III. Literaturverzeichnis

1. King, C. J. & Husson, S. M. Regeneration of carboxylic acid-laden basic sorbents by leaching with a volatile base in an organic solvent. U.S. Patent No. 5,965,771 A (1999).
2. Kawabata, N., Yasuda, S. & Yamazaki, T. Process for recovering a carboxylic acid. U.S. Patent No. 4,323,702 (1982).
3. Jung, M., Schierbaum, B. & Vogel, H. Extraction of Carboxylic Acids from Aqueous Solutions with the Extractant System Alcohol/Tri-n-Alkylamines. *Chem. Eng. Technol.* **23**, 70–74 (2000).
4. King, C. J. & Sanchez, P. A. Process for Sorption Solute Recovery. U.S. Patent No. 4,670,155 (1987).
5. Al-Samadi, R. A. Nanofiltration to remove higher molecular weight organic compounds, then reverse osmosis yields streams of concentrated carboxylic acids and purified water. U.S. Patent No. 5,635,071 A (1997).
6. Tamada, J. A. & King, C. J. Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants. 3. Effect of Temperature, Water Coextraction, and Process Considerations. *Ind. Eng. Chem. Res.* **29**, 1333–1338 (1990).
7. King, C. J. & Poole, L. J. CARBOXYLIC ACID SORPTION REGENERATION PROCESS. U.S. Patent No. 5,412,126 (1995).
8. Reisinger, H. & Rolf, M. Multikomponenten-Flüssigmembran-Permeation am Beispiel organischer Säuren. *Chem.-Ing.-Tech.* **65**, 198–199 (1993).
9. Ho, S. V. A Supported Polymeric Liquid Membrane Process for Removal of Carboxylic Acids from a Waste Stream. *Environ. Prog.* **18**, 273–279 (1999).
10. Sahin, S., Bayazit, S. S., Bilgin, M. & Inci, I. Investigation of Formic Acid Separation from Aqueous Solution by Reactive Extraction : Effects of Extractant and Diluent. *J. Chem. Eng. Data* **55**, 1519–1522 (2010).
11. Kertes, A. S. & King, C. J. Extraction Chemistry of Fermentation Product Carboxylic Acids. *Biotechnol. Bioeng.* **28**, 269–282 (1986).
12. Hartl, J. & Marr, R. Dreiphasenextraktion zur Anreicherung bei der Flüssig/Flüssig-Extraktion von Carbonsäuren. *Chem.-Ing.-Tech.* **65**, 810–818 (1993).
13. Hong, Y. K., Hong, W. H. & Han, D. H. Application of Reactive Extraction to Recovery of Carboxylic Acids. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* **6**, 386–394 (2001).
14. Wasewar, K. L. Separation of Lactic Acid: Recent Advances. *Chem. Biochem. Eng. Q.* **19**, 159–172 (2005).
15. Kurzrock, T. M. Dissertation: Integrierte Reaktivextraktion zur Gewinnung von biotechnologisch hergestellter Bernsteinsäure; Fakultät für Maschinenwesen; Technische Universität München. (2010).

16. Wardell, J. M. & King, C. J. Solvent Equilibria for Extraction of Carboxylic Acids from Water. *J. Chem. Eng. Data* **23**, 144–148 (1978).
17. Schügerl, K. & Degener, W. Gewinnung niedermolekularer organischer Verbindungen aus komplexen wäßrigen Gemischen durch Extraktion. *Chem.-Ing.-Tech.* **61**, 796–804 (1989).
18. Kumar, S. & Babu, B. V. *Separation of Carboxylic Acids from Waste Water via Reactive Extraction*. (2008). at <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?rep=rep1&type=pdf&doi=10.1.1.207.1142>
19. Li, S., Tuan, V. A., Noble, R. D. & Falconer, J. L. A Ge-Substituted ZSM-5 Zeolite Membrane for the Separation of Acetic Acid from Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 6165–6171 (2001).
20. Mersmann, A., Kind, M. & Stichlmair, J. *Thermische Verfahrenstechnik*. ISBN: 978-3-540-23648-1, 2.Auflage (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005).
21. Ziegenfuß, H. & Maurer, G. Distribution of acetic acid between water and organic solutions of tri-n-octylamine. *Fluid Phase Equilib.* **102**, 211–255 (1994).
22. Wang, Y. *et al.* Extraction Equilibria of Monocarboxylic Acids with Trialkylphosphine Oxide. *J. Chem. Eng. Data* **46**, 831–837 (2001).
23. Senol, A. Effect of Diluent on Amine Extraction of Acetic Acid: Modeling Considerations. *Ind. Eng. Chem. Res.* **43**, 6496–6506 (2004).
24. Wisniewski, M. & Pierzchalska, M. Recovery of carboxylic acids C1 – C3 with organophosphine oxide solvating extractants. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **80**, 1425–1430 (2005).
25. Cai, W., Zhu, S. & Piao, X. Extraction Equilibria of Formic and Acetic Acids from Aqueous Solution by Phosphate-Containing Extractants. *J. Chem. Eng. Data* **46**, 1472–1475 (2001).
26. Morales, A. F., Albet, J., Kyuchoukov, G., Malmay, G. & Molinier, J. Influence of Extractant (TBP and TOA), Diluent, and Modifier on Extraction Equilibrium of Monocarboxylic Acids. *J. Chem. Eng. Data* **48**, 874–886 (2003).
27. Roy, B. C., Alam, M. J. & Goto, M. Extraction Equilibrium of Monocarboxylic Acids in Aqueous Solution by Using Tributyl Phosphate in Dodecane. *J. Appl. Sci.* **6**, 138–143 (2006).
28. Hano, T. *et al.* Extraction Equilibria of Organic Acids with Tri-n-Octylphosphineoxide. *J. Chem. Eng. Japan* **23**, 734–738 (1990).
29. Sundmacher, K. & Kienle, A. *Reactive Distillation*. ISBN: 3-527-30579-3 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003).
30. Neumann, R. & Sasson, Y. Recovery of Dilute Acetic Acid by Esterification in a Packed Chemorectification Column. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **23**, 654–659 (1984).
31. Xu, Z., Afacan, A. & Chuang, K. T. Removal of Acetic Acid from Water by Catalytic Distillation. Part 2: Modeling and Simulation Studies. *Can. J. Chem. Eng.* **77**, 682–687 (1999).

-
32. Xu, Z., Afacan, A. & Chuang, K. T. Removal of Acetic Acid from Water by Catalytic Distillation. Part 1: Experimental Studies. *Can. J. Chem. Eng.* **77**, 676–681 (1999).
 33. Hauer, E. & Marr, R. Extraktive Stofftrennverfahren in der Biotechnologie. *Chem.-Ing.-Tech.* **63**, 809–816 (1991).
 34. Halwachs, W. Reaktivextraktion. (1981). at <http://haltech.de/reactive_extraction_100_introduction_ger.pdf>
 35. Bart, H.-J., Bauer, A., Lorbach, D. & Marr, R. Auslegungskriterien für die Extraktion mit chemischer Reaktion und Flüssigmembran-Permeation. *Chem.-Ing.-Tech.* **60**, 169–179 (1988).
 36. Hartl, J. & Marr, R. Dreiphasenextraktion - Erhöhung der Anreicherung bei der Flüssig/Flüssig-Extraktion von Carbonsäuren. *Chem.-Ing.-Tech.* **64**, 797–798 (1992).
 37. Wollrab, A. *Organische Chemie*. ISBN: 978-3-642-45144-7, 4.Auflage (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014).
 38. Mortimer, C. E. & Müller, U. *Chemie*. ISBN: 978-3-13-484309-5, 9.Auflage (Georg Thieme Verlag, 2007).
 39. Kirsch, T. & Maurer, G. Phasengleichgewichte bei der Reaktivextraktion von Carbonsäuregemischen. *Chem.-Ing.-Tech.* **69**, 1104–1108 (1997).
 40. Reschke, M. & Schügerl, K. Einsatz der Reaktivextraktion zur Produktgewinnung aus biologischen Medien. *Chem.-Ing.-Tech.* **56**, 141 (1984).
 41. Marr, R. & Bart, H.-J. Metallsalz-Extraktion. *Chem.-Ing.-Tech.* **54**, 119–129 (1982).
 42. Blaß, E., Goldmann, G., Hirschmann, K., Mihailowitsch, P. & Pietzsch, W. Fortschritte auf dem Gebiet der Flüssig/Flüssig-Extraktion. *Chem.-Ing.-Tech.* **57**, 565–581 (1985).
 43. Bart, H.-J. Reaktivextraktion - Ein Statusbericht zur Simulation gerührter Kolonnen. *Chem.-Ing.-Tech.* **74**, 229–241 (2002).
 44. Bart, H.-J. Prozessintensivierung durch reaktive Carrier bei Reaktivextraktion und -sorption. *Chem.-Ing.-Tech.* **77**, 1773–1783 (2005).
 45. Schügerl, K., Hänsel, R., Schlichting, E. & Halwachs, W. Reaktivextraktion. *Chem.-Ing.-Tech.* **58**, 308–317 (1986).
 46. Thornton, J. D. *Science and Practice of Liquid-Liquid Extraction*. ISBN: 0-19-856237-3, Volume 2 (Oxford University Press, 1992).
 47. Wennersten, R. The extraction of citric acid from fermentation broth using a solution of a tertiary amine. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **33B**, 85–94 (1983).
 48. Tamada, J. A., Kertes, A. S. & King, C. J. Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants. 1. Equilibria and Law of Mass Action Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* **29**, 1319–1326 (1990).

49. Schierbaum, B., Rosskopp, D., Bröll, D. & Vogel, H. Integriertes Verfahren zur Reinigung von carbonsäurehaltigen Prozeßabwässern. *Chem.-Ing.-Tech.* **69**, 519–523 (1997).
50. Taylor, R. & Krishna, R. Modelling reactive distillation. *Chem. Eng. Sci.* **55**, 5183–5229 (2000).
51. Parada, S. Dissertation: Nebenreaktionen bei der heterogen katalysierten Reaktivdestillation am Beispiel der Herstellung von Butylacetat; Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik; Universität Stuttgart. (2009).
52. Malone, M. F. & Doherty, M. F. Reactive Distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 3953–3957 (2000).
53. Krishna, R. Reactive separations: more ways to skin a cat. *Chem. Eng. Sci.* **57**, 1491–1504 (2002).
54. Kaibel, G., Miller, C., Holtmann, T. & Schoenmakers, H. Reaktivdestillation. *Chem.-Ing.-Tech.* **77**, 1749–1758 (2005).
55. Material Property Data - MatWeb. at <<http://www.matweb.com/>>

IV. Anhang

i. Verwendete Chemikalien

Ameisensäure

MatWeb⁵⁵ & Mortimer u. Müller (2007)³⁸

Roth	98 [Gew.%]
Molare Masse	46,03 [g/mol]
Dichte	1,226 [g/cm ³] bei 20 [°C]
Siedetemperatur	100,56 [°C]
pKs	3,7

Essigsäure

MatWeb⁵⁵ & Mortimer u. Müller (2007)³⁸

Roth	99,8 [Gew.%]
Molare Masse	60,05 [g/mol]
Dichte	1,0492 [g/cm ³] bei 20 [°C]
Siedetemperatur	117,9 [°C]
pKs	4,7

n-Undecan

MatWeb⁵⁵

Sigma-Aldrich	99 [Gew.%]
Molare Masse	156,31 [g/mol]
Dichte	0,744 [g/cm ³] bei 20 [°C]
Siedetemperatur	196 [°C]

Cyanex® 923

Cytec Industries Inc.

Cytec	93 [Gew.%]
Molare Masse	ca. 348 [g/mol]
Dichte	0,88 [g/cm ³] bei 20 [°C]
Siedetemperatur	310 [°C] bei 50 [mm Hg]

Methanol

MatWeb⁵⁵

Sigma-Aldrich	99,8 [Gew.%]
Molare Masse	32,04 [g/mol]
Dichte	0,7914 [g/cm ³] bei 20 [°C]
Siedetemperatur	64,6 [°C]

ii. Gemessener Wassergehalt der Reinchemikalien

Tabelle IV.1 – Gemessener Wassergehalt von Cyanex® 923 und Standardabweichung der Messung; Bestimmung mittels Karl-Fischer-Titration

Cyanex® 923	
Wassergehalt [Gew.%]	3,432
Standardabweichung [%]	0,280

iii. Reaktivextraktion

a. Extrahierte Säure

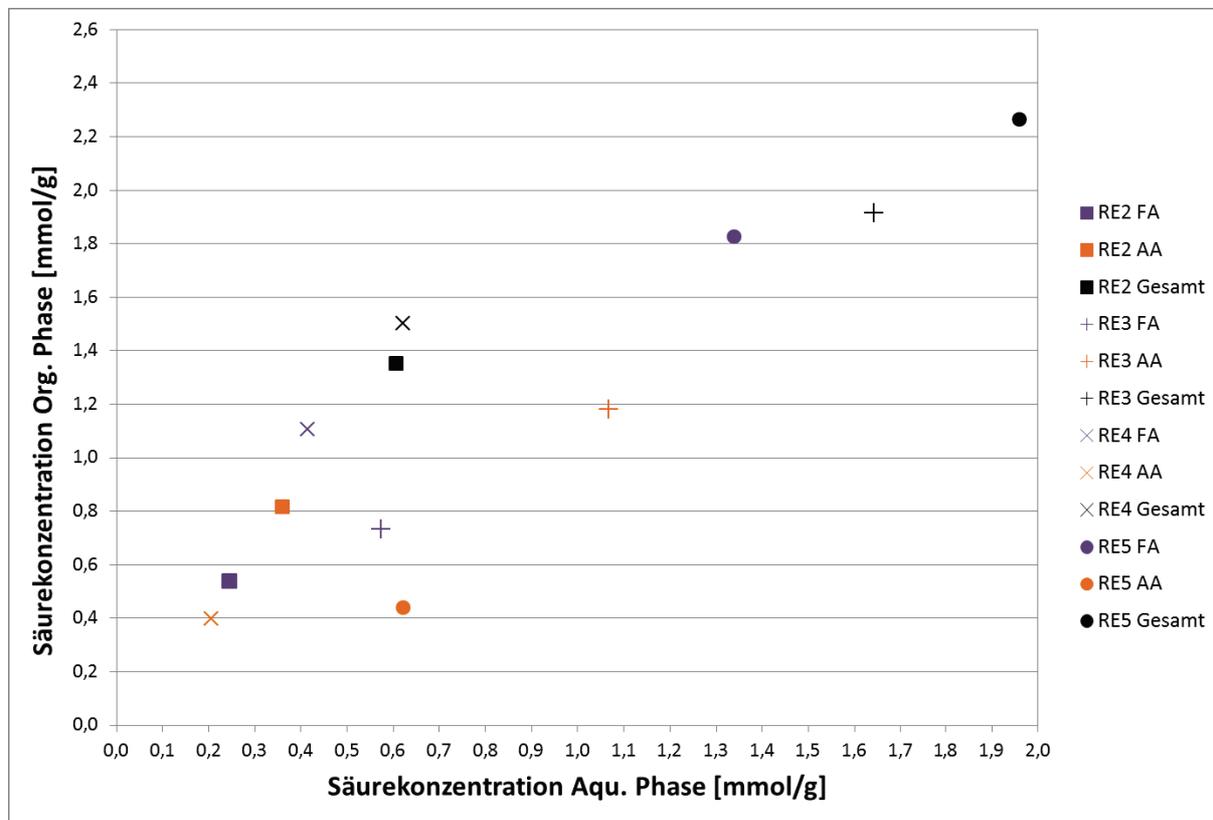


Abbildung IV.1 – Gemessene Einzelsäure- sowie Gesamtsäurekonzentrationen in der organischen Phase über jenen in der wässrigen Phase der Reaktivextraktionsversuche RE2 bis RE5 nach dem Erreichen des Gleichgewichts; Vergrößerter Ausschnitt der linken unteren Ecke von Abbildung 4.2

iv. Reaktivdestillation

a. Destillatprobenmatrix

Tabelle IV.2 – Destillatprobenmatrix bei den Versuchen mit geringer Säurekonzentration. Gezogene Destillatproben sind mit einem Haken, nicht mögliche Destillatproben (aufgrund zu geringer Probenmenge) sind durch ein Kreuz gekennzeichnet

Versuch	MeOH-Verhältnis/ Heizleistung/ Kond.zeit	Versuchszeit ab Destillatentnahme [h]										
		0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
-	US	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
RD1	1x	x	✓	✓	✓	✓	✓	✓	x	✓	x	✓
RD2	1,5x	x	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
RD3	2x	x	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
RD4	HH	x	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-
RD5	MK	✓	✓	✓	✓	✓	✓	x	✓	x	✓	✓
RD6	LK	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	x	✓

Tabelle IV.3 – Destillatprobenmatrix bei den Versuchen mit mittlerer Säurekonzentration. Gezogene Destillatproben sind mit einem Haken, nicht mögliche Destillatproben (aufgrund zu geringer Probenmenge) sind durch ein Kreuz gekennzeichnet

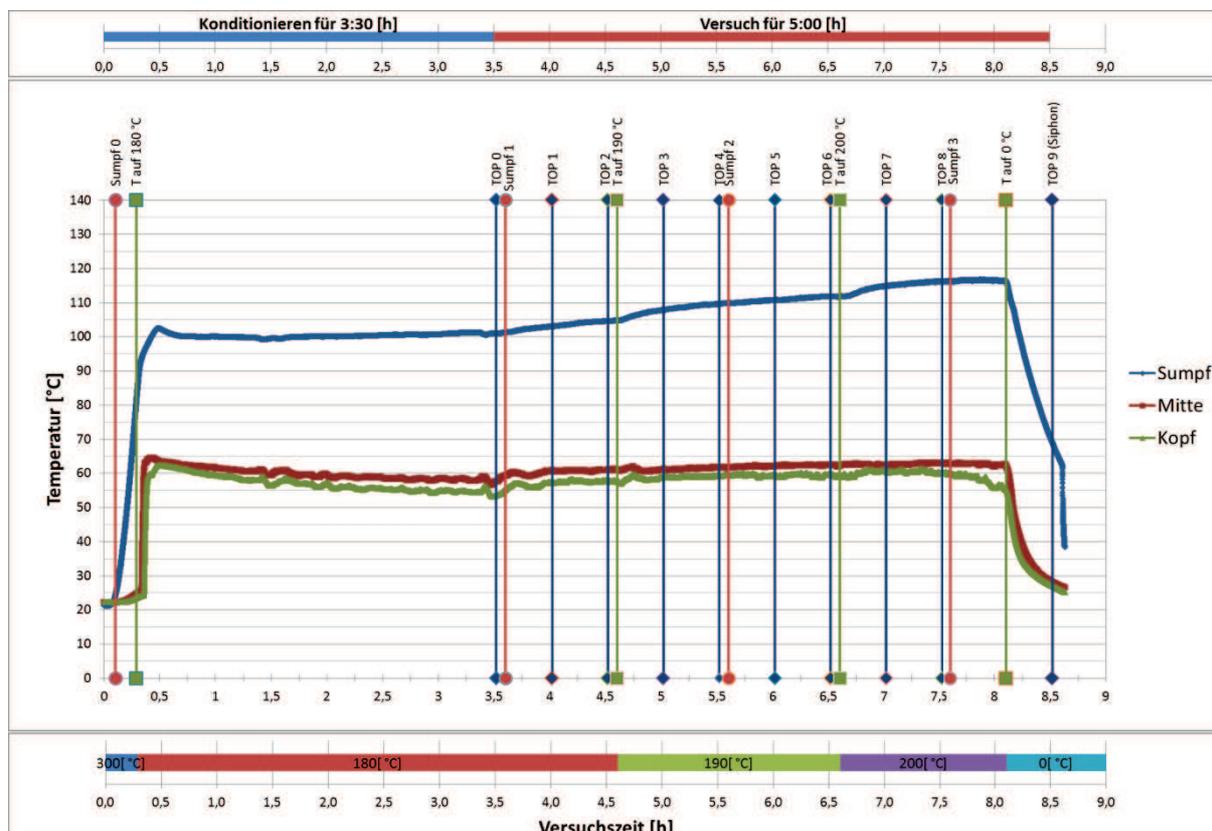
Versuch	MeOH-Verhältnis/ Heizleistung/ Kond.zeit	Versuchszeit ab Destillatentnahme [h]											
		0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5
RD7	US	✓	✓	✓	✓	✓	x	✓	✓	✓	✓	✓	✓
RD8	1x	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
RD9	1,5x	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
RD10	2x	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
RD11	HH	x	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-

Tabelle IV.4 – Destillatprobenmatrix bei den Versuchen mit hoher Säurekonzentration. Gezogene Destillatproben sind mit einem Haken, nicht mögliche Destillatproben (aufgrund zu geringer Probenmenge) sind durch ein Kreuz gekennzeichnet

Versuch	MeOH-Verhältnis/ Heizleistung/ Kond.zeit	Versuchszeit ab Destillatentnahme [h]															
		0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	5,5	6	6,5	7	7,5
RD12	US	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
RD13	1x	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
RD14	1,5x	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
RD15	2x	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
RD16	HH	x	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	-	-	-

RD6

Geringe Säurekonzentration Geringe Heizleistung Einfaches Methanolverhältnis



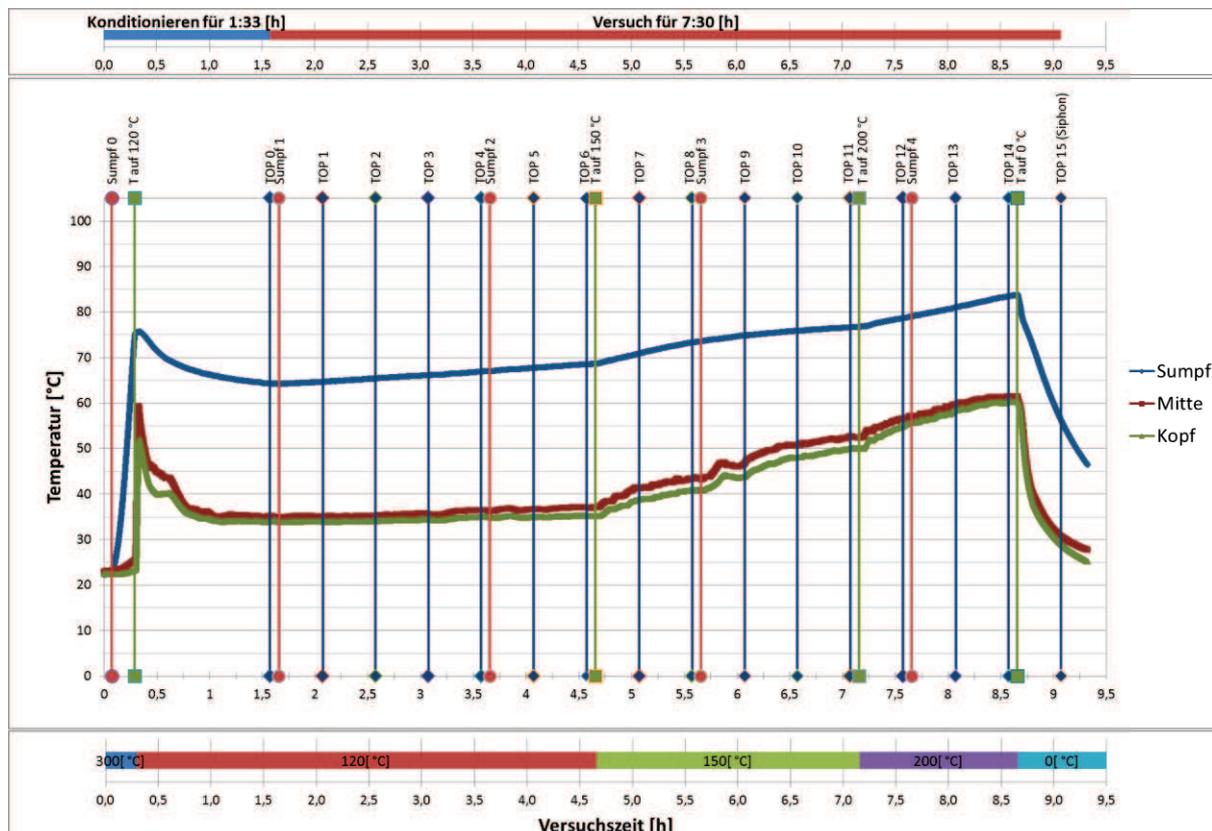
Bilanz	In		Out									
	Feed		Destillat		Sumpfproben		Sumpf Rest org.		Sumpf Rest aqu.		Isopropanol	
	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]
Wasser	5,0992	0,2830	0,0000	0,0000	0,2517	0,0140	3,3292	0,1848	2,2314	0,1239	0,00000	0,000000
MeOH	10,8200	0,3377	3,1137	0,0972					0,0760	0,0024	0,00874	0,000273
MF	0,0000	0,0000	2,0286	0,0338					0,0009	0,0000	0,02707	0,000451
FA	4,8604	0,1056	0,0000	0,0000					0,0000	0,0000	0,00000	0,000000
MA	0,0000	0,0000	0,7533	0,0102					0,0008	0,0000	0,00000	0,000000
AA	13,9466	0,2322	0,0000	0,0000					0,0609	0,0010	0,00300	0,000050
Cyanex	161,7746	0,4649	0,0000	0,0000					0,0000	0,0000	0,00000	0,000000
Undecan	69,3292	0,4435	0,0000	0,0000					0,0000	0,0000	0,00000	0,000000
Säure (FA + AA)	18,8070	0,3378	0,0000	0,0000		0,0206		0,2657	0,0609	0,0010	0,00300	0,000050
Ester (MF + MA)	0,0000	0,0000	2,7819	0,0440					0,0017	0,0000	0,02707	0,000451
SUMME	260,8300		5,8956	0,1411	16,2722		227,8700		2,3700	0,1273	0,03880	0,000773

	SBT		KFT	Stabw. [%]
	[mmol/g]	[mmol/g*h]		
Sumpf 0	1,4547		1,955	1,462
7:45	↓ -0,2261	↓ -0,0646	↓ -0,469	
Sumpf 1	1,2286		1,486	1,5
11:15	↓ -0,0324	↓ -0,0162	↓ -0,065	
Sumpf 2	1,1962		1,421	1,18
13:15	↓ -0,02	↓ -0,01	↓ -0,13	
Sumpf 3	1,1761		1,291	1,051
15:15				
Sumpf Rest	1,1660	/	1,461	0,486

Bilanz			
Differenz In-Out			
	[g]	[mol]	
Wasser	0,7130	0,0396	Wasser gebildet
MeOH	7,6216	0,2379	MeOH verbraucht (ohne org. Sumpf)
MF	2,0566	0,0342	MF gebildet (ohne org. Sumpf)
FA	4,8604	0,1056	FA verbraucht (ohne org. Sumpf)
MA	0,7541	0,0102	MA gebildet (ohne org. Sumpf)
AA	13,8827	0,2312	AA verbraucht (ohne org. Sumpf)
Säure (FA + AA)		0,0505	Säure (FA + AA) verbraucht
Ester (MF + MA)	2,8107	0,0444	Ester (MF + MA) gebildet (ohne org. Sumpf)
SUMME	8,3834		Massenverlust bezogen auf Gesamtmasse

Massenbilanz	[g]
Massenverlust Sumpfrest (durch 3-Hals-Kolben u. Scheidetrichter):	1,9700
Massenbilanz (Feed + MeOH - Sumpf- u. TOP-Proben - Sumpfrest - Isoprop.):	6,4134
Massendifferenz zw. Gewichtszunahme Isoprop. gewogen u. berechnet (GC):	0,1888
Masse Sumpf Org.:	244,1422
Masse Cyanex® 923 und Undecan:	231,1038

RD14		
Hohe Säurekonzentration	Geringe Heizleistung	1,5-faches Methanolverhältnis



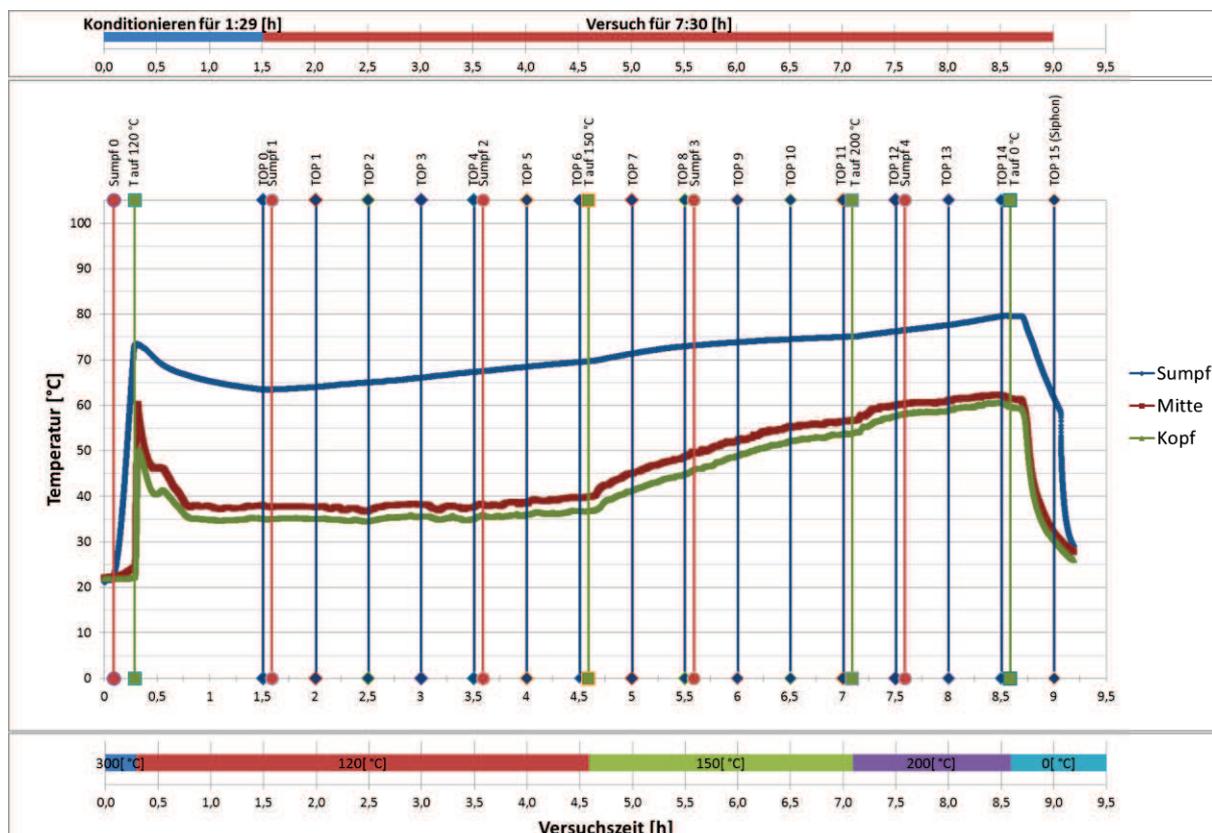
Bilanz	In		Out									
	Feed		Destillat		Sumpfproben		Sumpf Rest org.		Sumpf Rest aqu.		Isopropanol	
	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]
Wasser	4,9020	0,2721	0,0000	0,0000	0,6073	0,0337	5,0349	0,2795	16,1852	0,8984	0,00000	0,000000
MeOH	82,7900	2,5838	20,3308	0,6345					10,1957	0,3182	0,05144	0,001605
MF	0,0000	0,0000	35,2153	0,5864					0,0787	0,0013	0,61430	0,010230
FA	33,5526	0,7290	0,0000	0,0000					0,0000	0,0000	0,00000	0,000000
MA	0,0000	0,0000	17,8380	0,2408					1,2473	0,0168	0,02034	0,000275
AA	59,4023	0,9892	0,0000	0,0000					9,0831	0,1513	0,00331	0,000055
Cyanex	109,4445	0,3145	0,0000	0,0000					0,0000	0,0000	0,00000	0,000000
Undecan	46,9158	0,3001	0,0000	0,0000					0,0000	0,0000	0,00000	0,000000
Säure (FA + AA)	92,9550	1,7182	0,0000	0,0000		0,0730		0,4725	9,0831	0,1513	0,00331	0,000055
Ester (MF + MA)	0,0000	0,0000	53,0533	0,8272					1,3260	0,0181	0,63464	0,010504
SUMME	332,7900		73,3841	1,4617	21,1951		187,5900		36,7900	1,3860	0,68939	0,012164

	SBT		KFT	Stabw. [%]
	[mmol/g]	[mmol/g*h]	[g/w%]	
Sumpf 0	5,0853		1,473	2,362
7:20	↕ -1,4312	↕ -0,9039	↕ 2,243	
Sumpf 1	3,6541		3,716	0,296
8:55	↕ -0,635	↕ -0,3175	↕ -0,348	
Sumpf 2	3,0191		3,368	0,548
10:55	↕ -0,2375	↕ -0,1187	↕ -0,391	
Sumpf 3	2,7816		2,977	0,807
12:55	↕ -0,1575	↕ -0,0788	↕ -0,239	
Sumpf 4	2,6241		2,738	0,837
14:55				
	↕ -0,1053	/	↕ -0,054	
Sumpf Rest	2,5188		2,684	1,969

Bilanz			
Differenz In-Out			
	[g]	[mol]	
Wasser	16,9254	0,9395	Wasser gebildet
MeOH	52,2121	1,6295	MeOH verbraucht (ohne org. Sumpf)
MF	35,9083	0,5980	MF gebildet (ohne org. Sumpf)
FA	33,5526	0,7290	FA verbraucht (ohne org. Sumpf)
MA	19,1056	0,2579	MA gebildet (ohne org. Sumpf)
AA	50,3160	0,8379	AA verbraucht (ohne org. Sumpf)
Säure (FA + AA)		1,0214	Säure (FA + AA) verbraucht
Ester (MF + MA)	55,0140	0,8559	Ester (MF + MA) gebildet (ohne org. Sumpf)
SUMME	13,1414		Massenverlust bezogen auf Gesamtmasse

Massenbilanz	[g]
Massenverlust Sumpffrest (durch 3-Hals-Kolben u. Scheidetrichter):	1,8300
Massenbilanz (Feed + MeOH - Sumpf- u. TOP-Proben - Sumpffrest - Isoprop.):	11,3114
Massendifferenz zw. Gewichtszunahme Isoprop. gewogen u. berechnet (GC):	0,2594
Masse Sumpf Org.:	208,7851
Masse Cyanex® 923 und Undecan:	156,3603

RD15		
Hohe Säurekonzentration	Geringe Heizleistung	2-faches Methanolverhältnis



	In		Out									
	Feed		Destillat		Sumpfprouben		Sumpf Rest org.		Sumpf Rest aqu.		Isopropanol	
	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]	[g]	[mol]
Wasser	4,5300	0,2515	0,0000	0,0000	0,6449	0,0358	5,7948	0,3217	15,8129	0,8777	0,00000	0,000000
MeOH	110,3800	3,4449	28,7822	0,8983					17,9408	0,5599	0,00663	0,000207
MF	0,0000	0,0000	35,3635	0,5889					0,0763	0,0013	0,05665	0,000943
FA	33,5552	0,7291	0,0000	0,0000					0,0000	0,0000	0,00000	0,000000
MA	0,0000	0,0000	17,9481	0,2423					1,3285	0,0179	0,00000	0,000000
AA	59,3877	0,9889	0,0000	0,0000					9,9315	0,1654	0,00588	0,000098
Cyanex	109,4529	0,3145	0,0000	0,0000					0,0000	0,0000	0,00000	0,000000
Undecan	46,9194	0,3002	0,0000	0,0000					0,0000	0,0000	0,00000	0,000000
Säure (FA + AA)	92,9429	1,7180	0,0000	0,0000		0,0710		0,4671	9,9315	0,1654	0,00588	0,000098
Ester (MF + MA)	0,0000	0,0000	53,3117	0,8312					1,4048	0,0192	0,05665	0,000943
SUMME	360,3800		82,0939	1,7294	21,3145		196,1000		45,0900	1,6222	0,06917	0,001248

	SBT		KFT	Stabw. [%]
	[mmol/g]	[mmol/g*h]	[gew%]	
Sumpf 0	4,9555		1,257	2,036
7:50	↓ -1,3843	↓ -0,9229	↓ 2,529	
Sumpf 1	3,5713		3,786	0,565
9:20	↓ -0,6753	↓ -0,3376	↓ 0,116	
Sumpf 2	2,8960		3,902	2,182
11:20	↓ -0,3022	↓ -0,1511	↓ -0,631	
Sumpf 3	2,5938		3,271	1,042
13:20	↓ -0,1075	↓ -0,0537	↓ -0,322	
Sumpf 4	2,4863		2,949	0,449
15:20				
	↓ -0,1045	/	↓ 0,006	
Sumpf Rest	2,3818		2,955	0,435

Bilanz			
Differenz In-Out			
	[g]	[mol]	
Wasser	17,7226	0,9838	Wasser gebildet
MeOH	63,6503	1,9865	MeOH verbraucht (ohne org. Sumpf)
MF	35,4965	0,5911	MF gebildet (ohne org. Sumpf)
FA	33,5552	0,7291	FA verbraucht (ohne org. Sumpf)
MA	19,2767	0,2602	MA gebildet (ohne org. Sumpf)
AA	49,4503	0,8235	AA verbraucht (ohne org. Sumpf)
Säure (FA + AA)		1,0144	Säure (FA + AA) verbraucht
Ester (MF + MA)	54,7731	0,8513	Ester (MF + MA) gebildet (ohne org. Sumpf)
SUMME	15,7124		Massenverlust bezogen auf Gesamtmasse

Massenbilanz	[g]
Massenverlust Sumpfstrest (durch 3-Hals-Kolben u. Scheidetrichter):	1,2000
Massenbilanz (Feed + MeOH - Sumpf- u. TOP-Proben - Sumpfstrest - Isoprop.):	14,5124
Massendifferenz zw. Gewichtszunahme Isoprop. gewogen u. berechnet (GC):	0,1892
Masse Sumpf Org.:	217,4145
Masse Cyanex® 923 und Undecan:	156,3723

