



Hybride und serielle Kombination von chemischer Reaktion mit Flüssig/Flüssig- Extraktion

Hybride and Serial Combination of Chemical Reaction and I,I -Extraction

In der chemischen, der petrochemischen und der pharmazeutischen Industrie wird zunehmendes Interesse an Verfahren, die chemische Reaktion und Stofftrennung in einem integrierten Prozess verbinden, beobachtet. Diese als Hybridprozesse bezeichneten reaktiven Verfahren finden heute ihre häufigste Anwendung in der Reaktivrektifikation. Durch die Kombination von Reaktion und (thermischen) Trennverfahren in einem Schritt, liegen die Vorteile sowohl im energetisch wirtschaftlicheren Design der Prozesse als auch in der höheren Produktqualität durch gesteigerte Selektivität bei schwierig zu trennenden Stoffgemischen.

Das Hybridverfahren der Reaktivrektifikation eignet sich beispielsweise für Gleichgewichtsreaktionen, deren Komponenten verschiedene Siedepunkte aufweisen. Durch das Verdampfen eines Produktes kann die Produktverteilung im Gleichgewicht verschoben werden und dadurch der Umsatz gesteigert werden. Dieser umsatzsteigernde Effekt ist aber auch durch andere thermische Trennverfahren erreichbar wie durch Kombination von Reaktion und Extraktion. Unter der Voraussetzung, dass ein Lösungsmittel gefunden werden kann, das ein Produkt „selektiv“ löst, hat der Extraktionsvorgang einen vergleichbaren Trenneffekt wie das Verdampfen einer Komponente bei niedrigerem Energieaufwand und geringerem Aufwand in der Prozesskontrolle. Die Vorteile eines Extraktionsprozesses gegenüber anderen Trennoperationen kommen jedoch erst zum Tragen, wenn sich der im Extrakt enthaltene Wertstoff ohne großen Aufwand vom Lösungsmittel abtrennen lässt. In diesem Projekt wird die Herstellung von Methylacetat durch Reaktivextraktion bearbeitet. Methylacetat wird durch die Veresterung von Essigsäure mit Methanol hergestellt. Als Nebenprodukt entsteht Wasser. Dieses Multikomponentengemisch aus Methylacetat-Methanol-Essigsäure-Wasser ist ein schwieriges Trennproblem, da Methylacetat mit Methanol und mit Wasser Tiefsiedeazeotrope bildet. Deshalb ist die destillative Trennung von Methylacetat nur mit erheblichem technischem Aufwand möglich. Die Veresterung selbst läuft autokatalytisch nur sehr langsam ab, daher ist ein Katalysator zur Beschleunigung der Reaktion notwendig. Basis für den technisch-wissenschaftlichen Vergleich der Produktion von Methylacetat in hybriden Prozessen ist nach dem Stand der Technik die Reaktivdestillation (Eastman Kodak Prozess).

In der Reaktivextraktion wird die Veresterungsreaktion heterogenkatalytisch mit stark sauren Kationenaustauschern beschleunigt. Die Extraktion des Produktes Methylacetat wird der Veresterungsreaktion direkt überlagert. Für den Extraktionsvorgang ist eine bevorzugte Löslichkeit von Methylacetat im Lösungsmittel erwünschenswert. Die Löslichkeit des Katalysators im Lösungsmittel sollte so niedrig wie möglich sein. Für die industrielle Anwendung ist die Recyclierbarkeit des Katalysators Voraussetzung.

Neben den die Reaktionskinetik beeinflussenden Parametern wie Temperatur, molares Verhältnis der Reaktionspartner, Katalysatorkonzentration, Wasser-Retention und Prozessstabilität des Katalysators wurden auch die für die Extraktion optimalen Bedingungen untersucht. Unter Berücksichtigung von Selektivität und Produktverteilung erwiesen sich Alkane als optimale Extraktionsmittel. Die Ergebnisse dieser Grundlagenuntersuchungen waren Voraussetzung für die Prozessmodellierung.

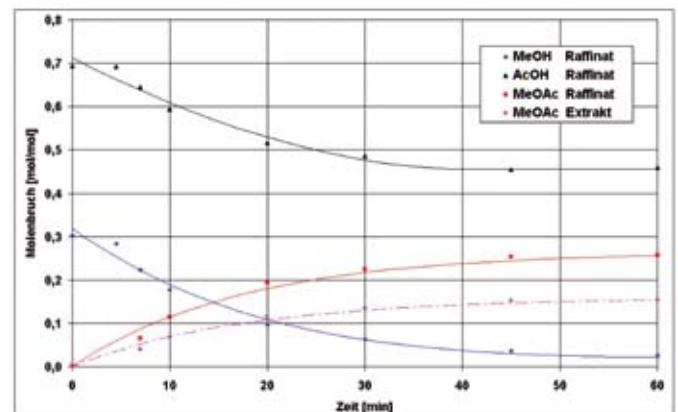


Abb. 1: Verlauf des Molenbruches der Reaktionspartner Methanol und Essigsäure, sowie des Produktes Methylacetat im Raffinat; zum Vergleich veranschaulicht die strichlierte Linie die Verteilung von Methylacetat in der Extraktphase; molares Verhältnis AcOH:MeOH = 7:3; T = 50°C; Katalysator: Ionenaustauscherharz auf Sulfonsäurebasis mit einem Vernetzungsgrad von 8%

In Abb. 1 ist der Verlauf des Molenbruches der Reaktionspartner Methanol (MeOH) und Essigsäure (AcOH) im Raffinat sowie von Methylacetat (MeOAc) gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Die strichlierte Linie veranschaulicht den Übergang von Methylacetat in die Extraktphase. Die Reaktanden AcOH und MeOH wurden bei diesem Versuch in einem molaren Verhältnis von 7:3 eingesetzt. Dadurch konnte nach 60 Minuten ein Umsatz von 95% bezogen auf Methanol erreicht werden. Im einstufigen Hybridprozess wird das Tiefsiedeazeotrop Methylacetat/Methanol nach einer Reaktionszeit von 20 Minuten überwunden. Das Methylacetat kann in weiterer Folge mit hoher Reinheit destillativ vom Lösungsmittel abgetrennt werden. Durch mehrstufige serielle Reaktivextraktion kann die Ausbeute an Methylacetat gesteigert werden.

Hybride and Serial Combination of Chemical Reaction and I,I -Extraction

Processes which combine reaction and product separation in one step are of rising interest in the chemical industry as well as petrochemical and pharmaceutical industry. These reactive systems are so called hybrid processes. Main application of hybrid processes is reactive distillation, a combination of reversible reactions and product separation by distillation.

Applicability of reactive distillation is limited to mixtures with different boiling point of substances. Yield of conversion can be increased by evaporating the product from the reaction broth.

Comparable advantages are expected from combination of chemical reaction with several unit operations such as combination of chemical reaction and liquid/liquid-extraction. Provided that a solvent can be found which dissolves the product selectively the result of extractive separation of products from reaction mixtures is comparable with distillative product separation except that hybrid processes of chemical reaction with extraction can even be operated at ambient temperature. As a consequence lower cost of energy and less complexity of control systems are expected. In this project the synthesis of methyl acetate by reactive extraction has been investigated.