

# **Abtrennung von Essigsäure aus Lösungen starker Elektrolyte**

DIPLOMARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs  
der Studienrichtung Verfahrenstechnik

erreicht an der  
**Technischen Universität Graz**

in Zusammenarbeit mit Kanzler Verfahrenstechnik GmbH

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Matthäus Siebenhofer  
Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik  
Technische Universität Graz

2011

## EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

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 entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am .....

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

## STATUTORY DECLARATION

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 marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....

date

.....

(signature)

## Danksagung

Da sich mit der Erstellung dieser Arbeit ein Lebensabschnitt dem Ende zu neigt, ist es nun an der Zeit, Danke zu sagen.

Allen voran bedanke ich mich bei Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Siebenhofer, der als Betreuer dieser Arbeit mich stets unterstützt, mich von Irrwegen abgebracht und mich zu guter Letzt auf den richtigen Pfad meiner Diplomarbeit geleitet hat.

Dankend erwähnt muss im Bezug auf die Betreuung dieser Arbeit auch DI Gertraud Kanzler werden, die als Betreuerin seitens der Firma Kanzler Verfahrenstechnik GmbH viele Stunden ihrer Zeit opferte, um mir tatkräftig Unterstützung zukommen zu lassen.

Großen Dank bin ich auch meiner Familie, allen voran meinen Eltern und Großeltern, meiner Freundin und engsten Freunden verpflichtet, die stets die Ruhe bewahrten, ein offenes Ohr für meine Anliegen hatten und mir immer hilfreich zur Seite standen.

Besonderen Dank gilt es auch an DI Walter Kanzler zu richten, der mich mit seiner Begeisterung für die Verfahrenstechnik zu diesem Studium gebracht hat und mir stets großes Vertrauen entgegenbrachte, wodurch ich meine im Studium erlernten Fähigkeiten in der Praxis umsetzen und erweitern konnte. In diesem Zuge gilt der Dank natürlich auch der Belegschaft der KVT, die mir während all der vielen gemeinsamen Projekte immer sehr zuvorkommend zur Seite stand.

## Kurzfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Prozess zur Abtrennung von Essigsäure aus Soleabwässern zu finden. Die gereinigte Sole sollte dabei einen TOC kleiner 7 ppm aufweisen, um sie einer Chloralkali-Elektrolyse zuführen zu können. Es wurden die verfahrenstechnischen Grundoperationen Extraktion, Destillation und Adsorption untersucht. Bei den Versuchen zur Extraktion kamen Extraktionsmittel auf Basis von Phosphinoxiden, speziell Cyanex 921 und Cyanex 923, zum Einsatz. Untersucht wurden vor allem der Einfluss der Konzentration an Phosphinoxiden, sowie das Verhältnis von wässriger zu organischer Phase. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Laborversuchen wurden Pilotversuche mit einer Kühni Extraktionskolonne im Gegenstrom durchgeführt. Die Regeneration des Extraktionsmittels erfolgte mittels Vakuumdestillation in einer Packungskolonne. Diese Pilotversuche wurden erst ohne, und danach mit Undecan als Lösemittel durchgeführt. Die Extraktion der Essigsäure aus der Salzlösung und das Abstreifen der Essigsäure konnten mittels Cyanex 923 und Undecan als Lösemittel bewiesen werden. Aufgrund der Löslichkeit des Cyanex 923 in der wässrigen Phase wurde dieses Verfahren als nicht geeignet eingeschätzt.

In den weiteren Laborversuchen wurden das Destillationsverhalten der Essigsäure-Solelösung und eventuelle Destillationshilfsmittel untersucht. Ziel war, die Essigsäure als Kopfprodukt der Destillation abziehen zu können. Zum Einsatz kamen Trichlorethylen, Diethylether und Toluol. Es konnte jedoch kein Schleppmittel, welches genügend Essigsäure kostengünstig aus der Salzlösung abtrennen konnte, gefunden werden.

Zuletzt wurde ein Konzept für eine Anlage zur Abtrennung von Essigsäure aus Lösungen starker Elektrolyte auf Basis der Adsorption erstellt. Dazu wurden ein Fließbild, eine dazugehörige Stoffbilanz und eine Kostenabschätzung für den Chemikalienaufwand erstellt.

## Abstract

The aim of this work was to find a process which can separate acetic acid from brine. The purified brine should not exceed a TOC more than 7 ppm to be usable in a chlorine-alkaline electrolysis. The unit operations extraction, distillation and adsorption were therefore investigated. The first experiments were about reactive extraction. Two different Trialkylphosphineoxides, Cyanex 921 and Cyanex 923 were studied in laboratory experiments. (Cyanex 921 and 923 both produced by the Cytec Inc.) The influence of salt on extraction efficiency and the ratio of the aqueous to the organic phase were evaluated. The results were used to operate a Kühni pilot plant. The loaded extractant was stripped by vacuumdistillation to enable regeneration of the extractant. Pure Cyanex 923 was found to be the best extractant but it wasn't possible to strip the extracted acid. By using Undecan as diluent acetic acid was successfully stripped out of the extractant. Nevertheless, the extraction can't be used for the separation of acetic acid from brine because of the solubility of Cyanex 923 in water.

The next idea was to purify the brine by distillation. To evaluate this process, batch distillation experiments were conducted with toluene, trichloroethylene and diethylether as entrainers. Distillation was successful with toluene but to separate all of the acetic acid much toluene was required. So this process is too expensive for a large plant.

In the last part of the work a concept study for an adsorption plant was made. A process flow diagram, a mass balance and cost analyses were worked out.

# Nomenklatur

Symbol	Bezeichnung	Einheit
BV	Bettvolumen	[m <sup>3</sup> ]
c	Konzentration	[mol/l]
cp	Spez. Wärmekapazität	[kJ/(kg*K)]
$\Delta G_f$	freie Enthalpie	[J/mol]
$\Delta G_R$	freie Reaktionsenthalpie	[kJ]
$\Delta H_f$	Bildungsenthalpie	[J/mol]
$\Delta H_R$	Reaktionsenthalpie	[J/mol]
F <sub>p</sub>	Poyntingfaktor	[-]
h	Höhe	[m]
h <sub>v</sub>	Verdampfungsenthalpie	[kJ/mol]
k	Umrechnungskonstante TOC->Hac	[-]
m	Massenstrom	[kg/h]
MG	Molekulargewicht	[kg/kmol]
n	Stoffmenge	[mol]
p	Druck	[Pa]
Q	Energie	[W]
R	Gaskonstante	[J/(mol*K)]
SB	spezifische Belastung	[BV/h]
T	Temperatur	[K]
V	Volumenstrom	[m <sup>3</sup> /h]
V	Volumen	[m <sup>3</sup> ]
X	Holdup	[-]
x	Molenbruch	[kmol/kmol]
X	Beladung	[kmol/kmol]
Y	Beladung	[kmol/kmol]

## Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient	[-]
$\varphi$	Fugazitätskoeffizient	[-]
$\mu$	Chemisches Potential	[J/mol]
$\bar{\mu}$	Chemisches Potential einer Mischung	[-]
$\rho$	Dichte	[kg/m <sup>3</sup> ]

## Indizes Hochgestellt

Symbol	Bezeichnung
s	Dampfdruck
0	Standardzustand

Indizes Tiefgestellt

<b>Symbol</b>	<b>Bezeichnung</b>
C	Kohlenstoff
HAC	Essigsäure
HCl	Salzsäure
i	Komponente i
I	Phase I
II	Phase II
Kolonne	Bezogen auf die Kolonne
Kond	Kondensat
Org	Organische Phase
Säule	Wassersäule
Wässrig	Wässrige Phase

# Inhalt

<b>1</b>	<b>STAND DER TECHNIK</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>AUFGABENSTELLUNG</b> .....	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>GRUNDLAGEN</b> .....	<b>5</b>
3.1	Extraktion [7] .....	5
3.1.1	Gleichstromextraktion [7] .....	6
3.1.2	Kreuzstromextraktion [7] .....	6
3.1.3	Gegenstromextraktion [7] .....	7
3.1.4	Holdup [8] .....	7
3.1.5	Grundlagen der Extraktion [7] .....	9
3.2	Reaktivextraktion .....	12
3.3	Extraktion von Essigsäure mittels MTBE und Cyanex 923 .....	13
3.3.1	Einfluss des Salzes auf das Phasengleichgewicht [15] .....	16
3.4	Destillation .....	17
3.4.1	Grundlagen der Destillation binärer Gemische .....	19
3.4.2	Einfluss des Salzes auf die Destillation .....	23
3.5	Adsorption .....	24
3.6	Chloralkali-Elektrolyse [24] .....	27
3.6.1	Betrachtung der chemischen Reaktion der Chloralkali-Elektrolyse .....	28
3.7	Chemikalien .....	30
3.7.1	Essigsäure .....	30
3.7.2	Cyanex 923 .....	31
3.7.3	Undecan .....	32
3.7.4	Salzsäure .....	33
3.7.5	Natriumchlorid .....	33
3.7.6	Lewatit AF5 .....	33
3.8	Analysen .....	34
3.8.1	Gaschromatographie .....	34
3.8.2	TOC .....	35
3.8.3	Dichtemessungen .....	36
<b>4</b>	<b>PRAKTISCHER TEIL</b> .....	<b>37</b>
4.1	Extraktion .....	37
4.1.1	Laborversuche .....	38
4.1.2	Pilotanlage (Teil 1) .....	41
4.1.3	Pilotanlage (Teil 2) .....	49

4.1.4	Ergebnis der Extraktionsversuche .....	52
4.2	Destillation .....	53
4.2.1	Versuchsanlage .....	53
4.2.2	Versuchsdurchführung.....	53
4.2.3	Versuchsergebnisse .....	54
4.3	Zusammenfassung des praktischen Teils.....	60
<b>5</b>	<b>ADSORPTION .....</b>	<b>61</b>
5.1.1	pH Wert.....	61
5.1.2	Reaktionen.....	62
5.2	Verfahrensbeschreibung.....	62
5.3	Fließbild der Adsorption .....	64
5.4	Stoffbilanz .....	65
5.4.1	Reaktionen.....	66
5.5	Kostenabschätzung des Chemikalienaufwands .....	67
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG.....</b>	<b>68</b>
6.1	Schlussfolgerung .....	69
<b>7</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>70</b>
<b>8</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>73</b>
<b>9</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS.....</b>	<b>75</b>
<b>10</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>76</b>
10.1	Messergebnisse.....	76
10.1.1	Destillationsversuche.....	76
10.2	Energiebedarf der Toluoldestillation .....	78
10.3	Methode zur gaschromatographischen Analyse von Essigsäure .....	79
10.4	Apparatespezifikationen.....	79
10.4.1	Adsorber .....	79
10.4.2	Behälter .....	80
10.4.3	Pumpen .....	81
10.4.4	Rohrleitungen .....	82

# 1 Stand der Technik

Essigsäure ist eine der stabilsten Carbonsäuren und fällt oft als Produkt bei Oxidationsprozessen höherkettiger Kohlenwasserstoffe an. Des Weiteren wird sie in der chemischen Industrie als Lösemittel oder Reaktionspartner verwendet. So fallen große Mengen an wässrigen Essigsäurelösungen in den verschiedensten Formen an.

Bei Verseifungs- und Neutralisationsreaktionen werden diese Abwässer noch zusätzlich mit Salzen belastet, welche erheblichen Einfluss auf die weiteren Verfahrensschritte haben können. Aus umwelt- und kostentechnischen Gründen ist die Trennung der Essigsäure aus diesen Abwässern von Bedeutung.

Es werden die verschiedensten verfahrenstechnischen Grundoperationen verwendet um diesen Anforderungen gerecht zu werden. Im Bereich großer Konzentrationen bietet „QVF De Dietrich Process Systems GmbH“ [1] extraktive Verfahren (Abbildung 1) zur Rückgewinnung von Essigsäure an, um sie wieder für weitere Produktionsschritte verfügbar zu machen. Empfohlen wird die Verwendung verschiedener Extraktionsmittel wie Ethylacetat oder MTBE. Als Restkonzentration werden 0,1-0,5% Essigsäure angegeben. Die Essigsäure wird bei diesem Verfahren thermisch aus dem Extraktionsmittel gestrippt.

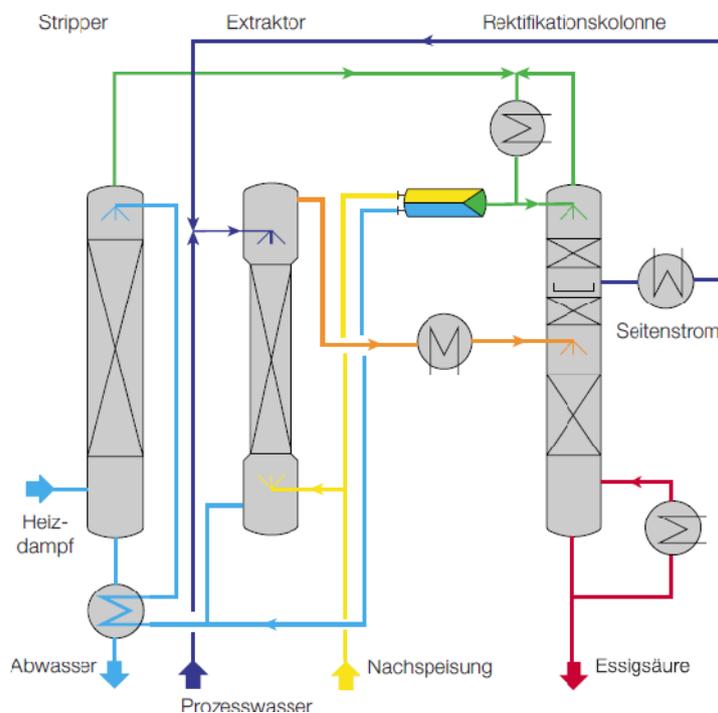


Abbildung 1: QVF Verfahren zur Essigsäurerückgewinnung [1]

Al-Mudhaf et al. [2] haben den Einfluss von verschiedenen Salzkonzentrationen auf die Extraktion von Essigsäure bei 30°C mit Phosphinoxiden (TOPO) untersucht und festgestellt, dass die Extraktionsfähigkeit mit steigender Salzkonzentration zunimmt und führen dies auf den Effekt des Aussalzens zurück. Dabei wird die Essigsäure durch das Salz in die organische Phase verdrängt. Die Löslichkeit der Essigsäure in der organischen Phase konnte so um das 5-fache erhöht werden. Weiters wurde festgestellt, dass die Löslichkeit von Wasser in der organischen Phase sowie die der organischen Phase in Wasser herabgesetzt werden. Als Lösungsmittel wurde Cyclohexan gewählt.

Wisniewsky et al. [3] untersuchten die Extraktion von Essigsäure, Ameisensäure und Propionsäure mit verschiedenen Phosphinoxiden, welche in unterschiedlichen Lösungsmittel (Toluol, Octan und Exxsol D220/230) gelöst wurden. Die Effizienz nahm mit abnehmender Konzentration der Säuren im Zulaufstrom zu. Auch wurde gezeigt, dass höhere Temperaturen sich negativ auf die Extraktion auswirken. Wie bei Al-Mudhaf et al. [2] konnte festgestellt werden, dass sich höhere Salzkonzentration positiv auf die Extraktion auswirkten. Die Carbonsäuren wurden aus dem Extraktionsmittel mittels Wasser reextrahiert. Der Einfluss des Extraktionsmittels (Cyanex 923, Cyanex 921, TOPO) auf die Extraktion wurde als geringfügig eingeschätzt.

Die Reinigung von Soleabwässern kann auch mittels Adsorptionsverfahren verwirklicht werden. Es ist jedoch wesentlich, dass die Regeneration des Adsorbens kostengünstig realisiert werden kann. Dieser Regenerationsschritt ist meist mit hohem Chemikalieneinsatz, und daher auch mit hohen Kosten verbunden. Die Adsorption wird daher eher im Bereich geringer Essigsäurekonzentrationen verwendet, um möglichst hohe Standzeiten erreichen zu können.

Eine weitere Möglichkeit Essigsäure aus wässrigen Lösungen abzuscheiden beschreiben Cloete et al. [4]. Hier wurden schwach basische Ionenaustauscherharze zur Bindung der Essigsäure verwendet. Die Regeneration des Harzes erfolgte durch eine einfache pH-Wertanhebung mit einer Kalklösung ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Es kommt es zu einem Ionentausch, bei welchem sich die Hydroxidionen an den Ionenaustauscher binden und das freie Kalziumion an das gelöste Acetat. Das entstehende Kalziumacetat ist gut in Wasser löslich und kann abgeschieden werden.

Bei Anwesenheit von Salzen ist die Verwendung von Ionenaustauschern jedoch nicht möglich, da die gelösten Salze eine größere Affinität zu den basischen Gruppen des Ionenaustauschers besitzen als die Essigsäure.

Eine weitere verfahrenstechnische Grundoperation, welche bei dieser Anwendung in Frage käme, ist die Destillation. Da in dieser Aufgabenstellung jedoch die Essigsäure in einer sehr geringen Konzentration vorliegt und die Essigsäure einen deutlich höheren Siedepunkt als Wasser hat, benötigt es ein Tiefsiedeazeotrop, um diese Trennung einigermaßen günstig bewerkstelligen zu können. Laut CRC Handbook of Chemistry and Physics [5] gibt es dieses Tiefsiedeazeotrop, welches jedoch in keiner anderen Stoffdatensammlung gefunden werden konnte.

Naraya et al. [6] konnten zeigen, dass verschiedene Salze (KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) einen Aussalzeffekt auf das System Wasser – Essigsäure bewirken. Kaliumchlorid und Kaliumsulfat bildeten im untersuchten System bei Wasserkonzentrationen von 80 und 91% sogar ein Tiefsiedeazeotrop zwischen Essigsäure und Wasser aus. Daraus lässt sich schließen, dass die Anwesenheit von Salzen sich positiv auf die Abtrennung der Essigsäure aus Solelösungen auswirkt.

## 2 Aufgabenstellung

Sole (Gemisch aus Wasser und Natriumchlorid) wird in vielen Industriezweigen als Kälte­trägermittel, als Streusalz oder als Edukt der Chloralkali-Elektrolyse genutzt.

Letzteres ist aus verfahrenstechnischer Sicht sicher die reizvollste Anwendung, da aus der Sole drei der wichtigsten Chemikalien, Natriumhydroxid, Chlor und Wasserstoff gewonnen werden, weshalb die Anforderungen an die Reinheit des untersuchten Abwassers, jenen für die Chloralkali-Elektrolyse entsprechen soll.

Ziel dieser Arbeit ist, eine 20 prozentige Salzlösung mit einer Essigsäurekonzentration von 2 g/l so aufzubereiten, dass die gereinigte Salzlösung einer Chloralkali-Elektrolyse als Edukt mit einem TOC Spezifikation von  $\text{TOC} < 7$  ppm dienen kann.

Es sollen verfahrenstechnischen Grundoperationen untersucht werden, ob sie dafür geeignet sind, die oben genannten Anforderungen kostengünstig im Bezug auf die Energie und Chemikalienkosten zu erreichen.

## 3 Grundlagen

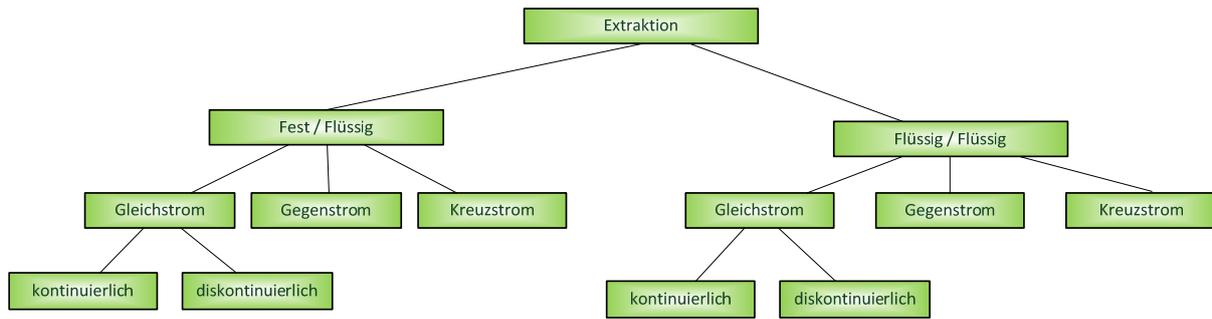
In diesem Kapitel werden die Funktionsweise und die verfahrenstechnische Ausführung von Extraktion, Destillation und Adsorption allgemein erklärt. Weiters werden die Analysemethoden sowie die verwendeten Chemikalien beschrieben.

### 3.1 Extraktion

Mit dieser verfahrenstechnischen Grundoperation werden ein oder mehrere Wertstoffe aus einem Feststoff- oder Flüssigkeitsgemisch mit einem flüssigen Lösemittel gewonnen. Die beiden Phasen müssen in intensiven Kontakt miteinander gebracht werden, um den Stoffübergang vom Zulaufstrom ins Lösemittel zu ermöglichen. Nach Anreicherung des Wertstoffes im Lösemittel werden die beiden Phasen wieder voneinander getrennt. Um dies zu gewährleisten, müssen die beiden Phasen unterschiedliche Dichten aufweisen und dürfen nicht ineinander mischbar sein. Ist der Dichteunterschied genügend groß, erfolgt die Abtrennung unter alleinigem Einfluss der Schwerkraft. Bei zu geringem Unterschied kann der Einsatz von Zentrifugen den erwünschten Effekt erbringen. Das mit Wertstoff angereicherte und vom Zulaufstrom getrennte Lösemittel tritt als Extrakt, das wertstoffarme Gemisch als Raffinat aus dem Extraktor aus. Zur Rückgewinnung des Lösemittels wird der Wertstoff vom Extrakt getrennt. Dies geschieht meist durch Rektifikation, Extraktion, Verdampfung oder Kristallisation. [7]

Um den gewünschten Erfolg der Extraktion zu gewährleisten, ist das richtige Lösemittel zu wählen. Neben der Dichtedifferenz und Unmischbarkeit der Phasen muss der Wertstoff eine höhere Affinität zum Lösemittel als zum Zulauf aufweisen. Des Weiteren ist noch auf eine Reihe von anderen Eigenschaften wie Korrosivität, Kapazität, Oberflächenspannung, Dampfdruck, etc. zu achten, die sich vor allem auf die Anlage- und Betriebskosten auswirken. [7]

Die Extraktion lässt sich, wie in Abbildung 2 gezeigt wird, nach dem Aggregatzustand des Zulaufstroms und nach der Art der Phasenführung unterteilen:



**Abbildung 2: Übersicht über die Extraktionsarten**

Nachfolgend werden die möglichen Betriebsweisen der Extraktion erklärt.

### 3.1.1 Gleichstromextraktion [7]

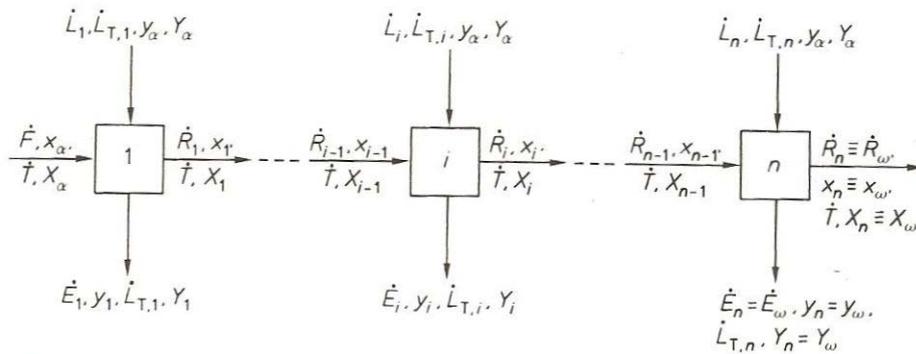
In der Gleichstromextraktion werden nach Abbildung 3 Zulauf und Lösemittel gemeinsam einem Mischer zugeführt und in einem nachfolgenden Schritt getrennt. Dies kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich erfolgen. Wobei es bei der kontinuierlichen Betriebsweise nach jeder Stufe einen Absetzvorgang gibt, in welchem sich die Raffinat- und Extraktphase aufgrund der unterschiedlichen Dichten voneinander trennen. Somit besteht eine Extraktionsstufe aus dem eigentlichen Stoffübergangsvorgang und einem Phasentrennvorgang.



**Abbildung 3: Gleichstromextraktion**

### 3.1.2 Kreuzstromextraktion [7]

Wie in Abbildung 4 gezeigt, wird bei dieser Variante der mehrstufigen Extraktion Raffinat mit unbeladenem Lösungsmittel in Kontakt gebracht, um das größtmögliche Konzentrationsgefälle in jeder Stufe zu erhalten.

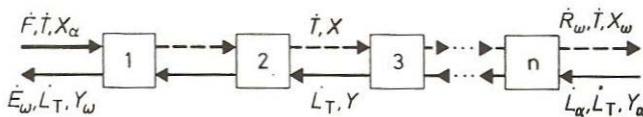


(F...Feed, L<sub>i</sub>...Lösungsmittel, E<sub>i</sub>...Extrakt, R<sub>i</sub>...Raffinat)

Abbildung 4: Kreuzstromextraktion [7]

### 3.1.3 Gegenstromextraktion [7]

Im Gegenstromverfahren werden Zulauf und Lösemittelstrom, wie in Abbildung 5 gezeigt, jeweils am gegenüberliegenden Ende des Apparates aufgegeben. Daraus folgt, dass der Zulauf der Stufe n mit dem Extrakt der Stufe n+1 extrahiert wird.

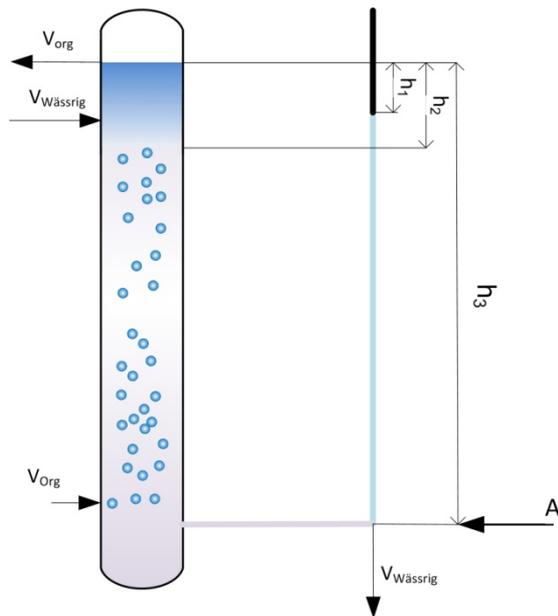


(F...Feed, L<sub>i</sub>...Lösungsmittel, E<sub>i</sub>...Extrakt, R<sub>i</sub>...Raffinat)

Abbildung 5: Gegenstrom Extraktion [7]

### 3.1.4 Holdup [8]

Der Holdup ist eine wesentliche, dimensionslose Kennzahl. Er gibt das Verhältnis des Volumens der dispersen Phase zum Gesamtvolumen der sich in der Kolonne befindlichen Flüssigkeiten an. Bei bekannten Dichten der beiden Flüssigkeiten kann dieser über die Bestimmung verschiedener Flüssigkeitsspiegel in der Kolonne erfolgen. Mit diesen Höhen und Dichten lässt sich ein Druckgleichgewicht an der Schnittebene A (Abbildung 6) ansetzen und über dieses wird der Holdup errechnet. Nachfolgend wird die Ermittlung des Holdup für den Fall einer dispergierten organischen Phase gezeigt.


**Abbildung 6: Holdup einer Extraktionskolonne**

Definition des Holdup:

$$X_{org} = \frac{V_{org}}{V_{Gesamt}} \quad (1)$$

Statischer Druck in der Wassersäule zur Bestimmung des Holdups an der Schnittstelle A

$$p_{Säule} = (h_3 - h_1) \rho_{Wässrig} \quad (2)$$

Statischer Druck in der Extraktionskolonne an der Schnittstelle A

$$p_{Kolonne} = h_2 \rho_{org} + (h_3 - h_2) \rho_{Mischung} \quad (3)$$

Druckgleichgewicht

$$p_{Kolonne} = p_{Säule} \quad (4)$$

$$h_2 \rho_{org} + (h_3 - h_2) \rho_{Mischung} = (h_3 - h_1) \rho_w \quad (5)$$

Definition der Mischungsdichte

$$\rho_{mix} = \frac{\rho_w V_w + \rho_{org} V_{org}}{V_w + V_{org}} \quad (6)$$

$$X_{org} + X_{Wässrig} = 1 \quad (7)$$

Substitution von Formel (7) in Formel (6)

$$\rho_{Mischung} = \frac{\rho_w V_w + \rho_{org} V_{org}}{V_w + V_{org}} = X_{org} \rho_{org} + (1 - X_{org}) \rho_w \quad (8)$$

Formel (8) ins Druckgleichgewicht (4) eingesetzt und auf den organischen Holdup umgeformt

$$X_{org} = \frac{h_2 \rho_{org} - (h_2 - h_1) \rho_w}{(h_3 - h_2) (\rho_w - \rho_{org})} \quad (9)$$

Somit lässt sich bei bekannter Dichte mittels einfacher Messung dreier Höhen der Holdup in der Extraktionskolonne bestimmen!

### 3.1.5 Grundlagen der Extraktion [7]

Generell gilt, dass sich zwei Phasen im Gleichgewicht befinden, wenn ihr chemisches Potential gleich ist

$$\mu_{i,I} = \mu_{i,II} \quad (10)$$

Für das chemische Potenzial einer Mischung gilt

$$\left( \frac{\partial \bar{g}}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} = \bar{\mu}_i \quad (11)$$

Das chemische Potenzial lässt sich aus dem Betrag aus Standardpotenzial  $\bar{\mu}_{i0}$  und dem Betrag der tatsächlichen Mischung  $\Delta\bar{\mu}_i$  darstellen.

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_{i0} + \Delta\bar{\mu}_i \quad (12)$$

Mit dem Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  lässt sich formulieren

$$\Delta\bar{\mu}_i = RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (13)$$

und somit gilt aus der Gleichgewichtsbeziehung

$$\bar{\mu}_{i0,I} + RT \ln(\gamma_{i,I} x_{i,I}) = \bar{\mu}_{i0,II} + RT \ln(\gamma_{i,II} x_{i,II}) \quad (14)$$

Mit

$$\Delta\bar{\mu}_{i0,I} = \bar{\mu}_{i0,I} - \bar{\mu}_{i0,II} \quad (15)$$

ergibt sich

$$\Delta\bar{\mu}_{i0,I} = RT \ln(\gamma_{i,II} x_{i,II}) - RT \ln(\gamma_{i,I} x_{i,I}) \quad (16)$$

$$\frac{\Delta\bar{\mu}_{i0,I}}{RT} = \ln \left( \frac{\gamma_{i,II} x_{i,II}}{\gamma_{i,I} x_{i,I}} \right) \quad (17)$$

Substituiert man

$$K^* = \frac{\gamma_{i,II}}{\gamma_{i,I}} * \exp\left(\frac{\Delta\bar{\mu}_{i0,I}}{RT}\right) \quad (18)$$

lässt sich der Zusammenhang zwischen den Molenbrüchen einer Komponente der beiden Phasen anschreiben

$$x_{i,II} = K^* x_{i,I} \quad (19)$$

Da bei der Extraktion der Standardzustand der beiden Phasen derselbe ist, gilt

$$\Delta\bar{\mu}_{i0,I} = \bar{\mu}_{i0,I} - \bar{\mu}_{i0,II} = 0 \quad (20)$$

Folglich gilt weiters

$$\gamma_{i,I} x_{i,I} = \gamma_{i,II} x_{i,II} \quad (21)$$

Im Bereich geringer Konzentrationen und zweier unmischbaren Phasen kann der Verteilungssatz nach Nernst herangezogen werden.

$$\frac{c_{i,II}}{c_{i,I}} = \frac{c_{i,E}}{c_{i,R}} = K \quad (22)$$

Die Gleichgewichte lassen sich mittels verschiedenen Diagrammen darstellen. Im Bezug auf diese Arbeit gilt es vor allem das Beladungs- und Dreiecksdiagramm zu erläutern.

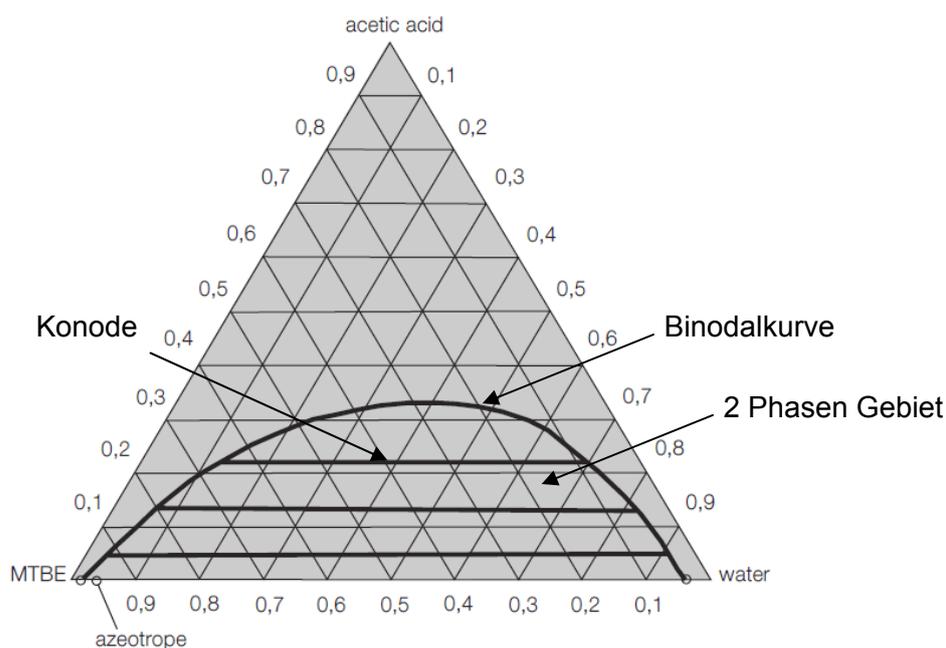
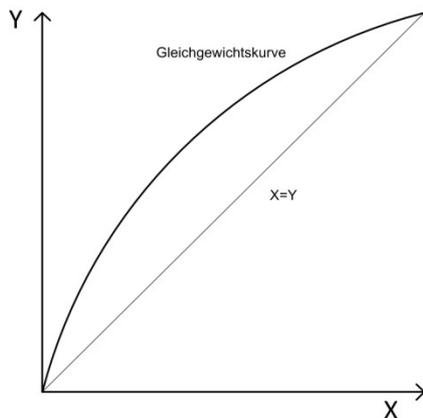


Abbildung 7: Dreiecksdiagramm [1]

An den Ecken des Dreiecksdiagramms (Abbildung 7) befinden sich jeweils die Reinstoffe. Die Kanten zwischen zwei Reinstoffen bilden binäre Gemische der beiden Komponenten ab. Punkte innerhalb des Dreiecks hingegen geben ternäre Mischungen an. Die Binodalkurve bildet die Grenze zwischen dem Zweiphasengebiet und dem Bereich völliger Mischbarkeit. Unterhalb der Binodalkurve zerfällt die Mischung in zwei koexistente Phasen. Die korrespondierenden Gleichgewichtspunkte der beiden Phasen werden durch die Konode miteinander verbunden. Die beiden Phasen werden, wie in 3.1 beschrieben, Extrakt und Raffinatphase genannt. [7]

Aus den Gleichgewichtsdaten lässt sich analytisch ein Beladungsdiagramm (Abbildung 8) erstellen, in welchem die Beladung des Wertstoffes in Extraktphase über jener in der Raffinatphase aufgetragen ist. [7]



**Abbildung 8: Beladungsdiagramm Extraktion**

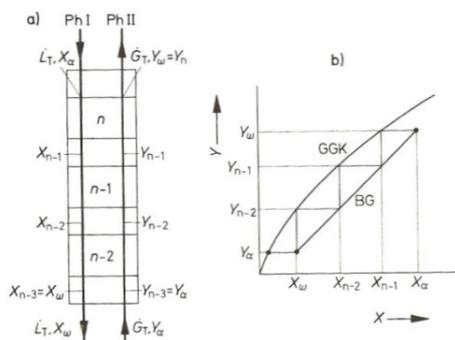
Für die Auslegung von Extraktionsapparaten ist es wichtig, die theoretische Anzahl an Trennstufen zu kennen. Eine Möglichkeit zur Bestimmung dieser Trennstufen besteht darin, ins Beladungsdiagramm die Bilanzgerade einzuzichnen. Die Bilanzgerade (Abbildung 9) ist die Verbindung zwischen den Punkten, welche durch Feedstrom und Extraktstrom bzw. durch Lösemittel und Raffinatstrom beschrieben werden. Zwischen der Bilanzgerade und Gleichgewichtskurve lässt sich ein Treppenzug zeichnen, der gleichbedeutend mit der Anzahl der theoretischen Trennstufen ist. [7]

Für die Extraktion ist es wichtig, dass die Gleichgewichtskurve möglichst steil verläuft, um eine möglichst geringe Stufenanzahl bei der Extraktion zu erreichen. Das Gleichgewicht kann einerseits durch Variation der Extraktionsparameter verändert werden, oder durch Wahl des Lösemittels. Eine weitere Möglichkeit, die Stufenanzahl in der Extraktion zu verkleinern, ist die Erhöhung der Lösemittelmenge. Dies ist jedoch mit einem Mehraufwand bei der

Regeneration verbunden. Die Erhöhung der Lösemittelmenge führt zu einer flacheren Bilanzgerade, welche durch

$$\tan\alpha = \frac{\dot{m}_{Feed}}{\dot{m}_{Lösemittel}} \quad (23)$$

beschrieben wird. Beide Optionen führen zu einem größeren Winkel zwischen Bilanzgeraden und Gleichgewichtskurve und somit zu einer verringerten Stufenzahl.



**Abbildung 9: Stufenkonstruktion im Beladungsdiagramm bei der Gegenstromextraktion [7]**

Die Mindestlösemittelmenge ist die geringste Menge an Lösemittel, die eingesetzt werden kann, um den Wertstoff aus dem Zulaufstrom zu extrahieren. Diese führt jedoch zu einer unendlichen Stufenzahl. [7]

Ermittelt werden kann sie durch die Variation der Lösemittelmittelmenge in Gleichung (29) und dem Betriebspunkt am Raffinataustritt der Kolonne. Dieser Betriebspunkt ist meist bekannt, da die geforderte Raffinatbeladung und die Anfangsbeladung des Extraktionsmittels gegeben sind.

### 3.2 Reaktivextraktion

Bei der Reaktivextraktion wird der physikalische Vorgang des Lösens des Wertstoffs im Lösemittel durch eine chemische Reaktion überlagert oder ersetzt. Dadurch kann eine höhere Selektivität gegenüber einem bestimmten Wertstoff erzielt werden. Je nach Funktionsprinzip der Reaktivextraktion kommt es zu einem Anionenausch, Kationenausch oder Solvatisierung. [9]

Die Reaktivextraktion findet in vielen Bereichen der Verfahrenstechnik Anwendung, wie zum Beispiel bei der Herstellung von Penizillin in der pharmazeutischen Industrie oder bei der Gewinnung von Metallen im Bergbau, um nur einige zu nennen. [9]

Reaktive Extraktionsmittel für die Säureextraktion unterteilen sich in Sauerstoff enthaltende Extraktionsmittel, wobei der Sauerstoff entweder an Kohlenstoff oder Phosphor gebunden

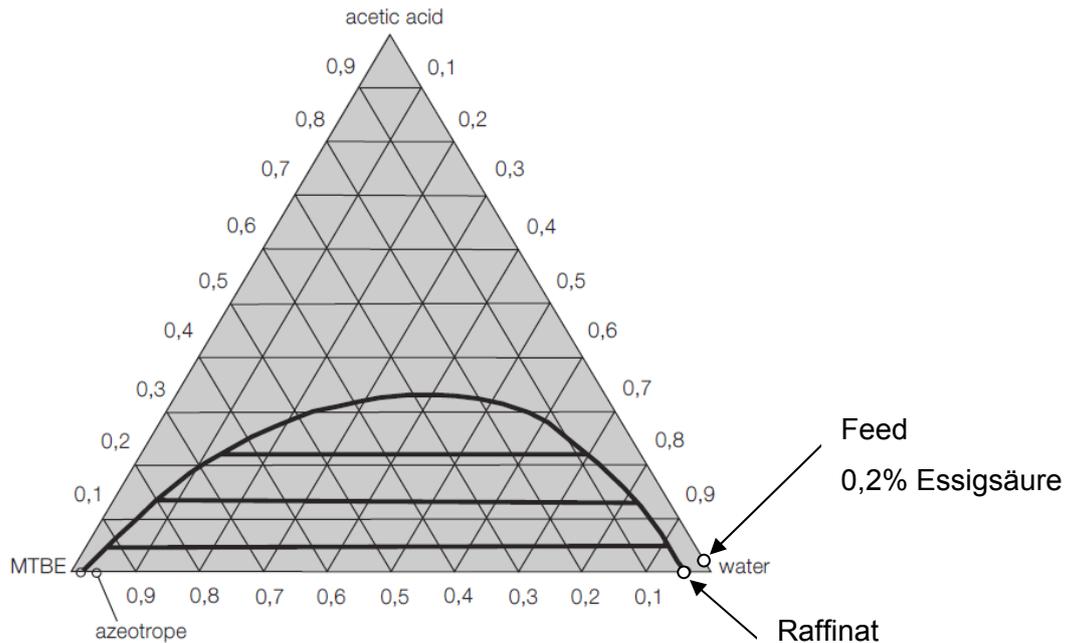
ist, und aliphatische Amine. Zur Extraktion von Carbonsäuren eignen sich Organophosphorverbindungen und langkettige tertiäre Amine. [10] Bei letzteren kann es, abhängig vom Lösungsmittel, zur unerwünschten Bildung einer dritten Phase kommen. In diesem Fall werden zusätzlich Lösungsmittel als Modifikator eingesetzt, die diese solvatisieren. [11]

Allgemein sollte die Reaktivextraktion anderen Trennverfahren vorgezogen werden, wenn [12]:

- der gelöste Stoff funktionelle Gruppen besitzt, welche die Fähigkeit besitzen, Komplexe zu bilden
- eine geringe Konzentration des gelösten Stoffs vorhanden ist
- der gelöste Stoff eine geringe Aktivität im Wasser aufweist
- der gelöste Stoff eine geringe Flüchtigkeit besitzt
- in der Lösung ein geringer pH Wert vorliegt
- die Regeneration der organischen Phase relativ einfach möglich ist

### **3.3 Extraktion von Essigsäure mittels MTBE und Cyanex 923**

Methyl-Tert-Butyl-Ether wird von QVF [1] und Xiangyang [13] als bestes Lösemittel für die Essigsäureextraktion im Bezug auf die Extraktions- und Regenerationseigenschaften sowie den Kostenaufwand beschrieben. QVF gibt für MTBE einen Verteilungskoeffizienten von  $K=0,75$  und folgendes Dreiecksdiagramm an.

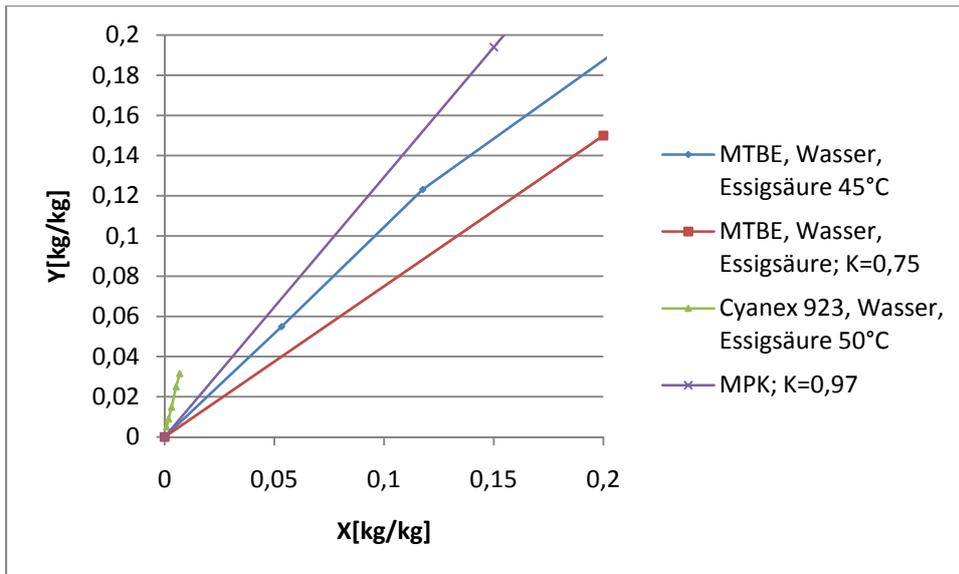


**Abbildung 10: Dreiecksdiagramm des Systems MTBE, Wasser, Essigsäure [1]**

Hieraus ist ersichtlich, dass sich bei dem untersuchten System von 2 g/l Essigsäure ( $\sim 0,2\%$  w/w) eine komplett von Essigsäure befreite Raffinatphase erreicht werden kann in welcher jedoch rund 5% MTBE gelöst ist. Dies entspricht aufgrund den Anforderungen der Chloralkali-Elektrolyse einem zu hohen TOC-Wert.

Cyanex 923 könnte laut Herstellerangaben diesen Anforderungen genügen, welche vom Hersteller mit  $<10$  mg/l angegeben wird.

Ein weiterer Vorteil des Cyanex 923 besteht darin, dass es bei niedrigen Konzentrationen einen großen Verteilungskoeffizienten besitzt. In Abbildung 11 werden in einem Beladungsdiagramm Angaben von verschiedenen Quellen miteinander verglichen. Von QVF [1] stammen die Angaben der Verteilungskoeffizienten für MPK und MTBE, die Gleichgewichtsdaten von MTBE wurden von [13] übernommen, während die Gleichgewichtsdaten des Cyanex aus dem Datenblatt des Herstellers [14] entnommen wurden.



**Abbildung 11: Beladungsdiagramm Wasser, Essigsäure, MTBE bzw Cyanex 923**

Im Mittel liegt der Verteilungskoeffizient von Cyanex 923 bei  $K=4,5$ . QVF [1] gibt verschiedene Lösemittel zur Essigsäureextraktion an, von denen das Methylpropyl ketone, 2-pentanone (MPK) den höchsten Verteilungskoeffizienten von 0,97 aufweist.

In Abbildung 12 wird der Einfluss der Lösemittelmenge auf die theoretische Trennstufenzahl anhand der Essigsäureextraktion mit Cyanex 923 gezeigt. Aufgrund des hohen geforderten Reinheitsgrads des Raffinats werden vor allem im Bereich geringer Essigsäurekonzentrationen in der wässrigen Phase viele Trennstufen benötigt. Um die Lösemittelmenge festzulegen, müssen die Betriebskosten der Regeneration des Lösemittels gegenüber den Apparatkosten abgewogen werden.

Die Mindestlösemittelmenge bei einem Zulaufstrom  $15 \text{ m}^3/\text{h}$  ergibt sich aus Gleichung (29) zu  $3,34 \text{ m}^3/\text{h}$ . Dies entspricht einem W:O Verhältnis von 1:0,22.

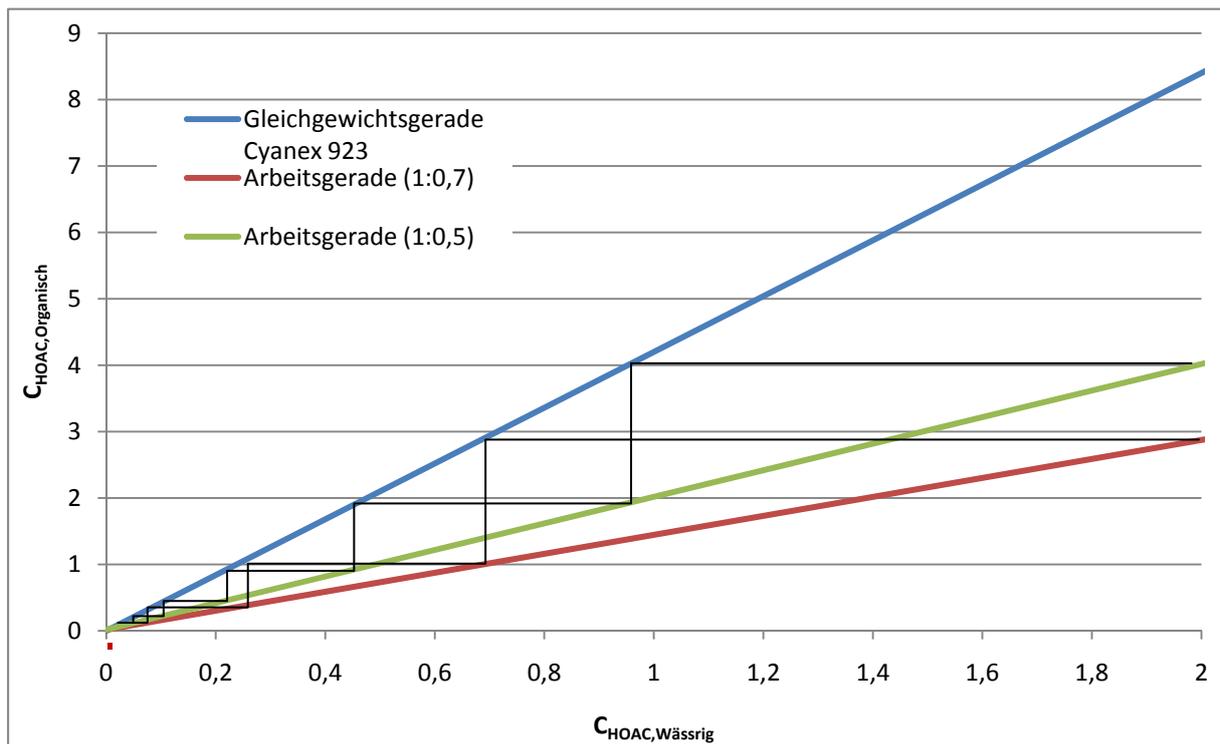


Abbildung 12: Theoretische Trennstufen bei der Essigsäureextraktion mit Cyanex 923

### 3.3.1 Einfluss des Salzes auf das Phasengleichgewicht [15]

Der Einfluss des Salzes auf ein binäres System mit beliebig vielen Komponenten wurde von Wagner [15], bezugnehmend auf den von Setschenow empirisch gefundenen Zusammenhang, beschrieben.

Im Gleichgewicht gilt für einen Nichtelektrolyten, dass sein chemisches Potenzial in beiden Phasen ident sein muss:

$$\mu'_N = \mu''_N \quad (24)$$

Für das chemische Potenzial kann angegeben werden

$$\mu'_N = \mu'^0_N + RT \ln(a'_N) \quad (25)$$

$$\mu''_N = \mu''^0_N + RT \ln(a''_N) \quad (26)$$

Über den Aktivitätskoeffizienten und dem Molenbruch  $x_N$  wird ersichtlich, dass die Zugabe von Salz einen Einfluss auf die Konzentration nehmen muss, da die Aktivität gleich bleibt.

$$a_N = \gamma_N x_N \quad (27)$$

Setschenow beschreibt den Einfluss des Salzes mit Hilfe folgender empirischen Gleichung:

$$\log \frac{\gamma_N}{\gamma_N^0} = k_S c_S \quad (28)$$

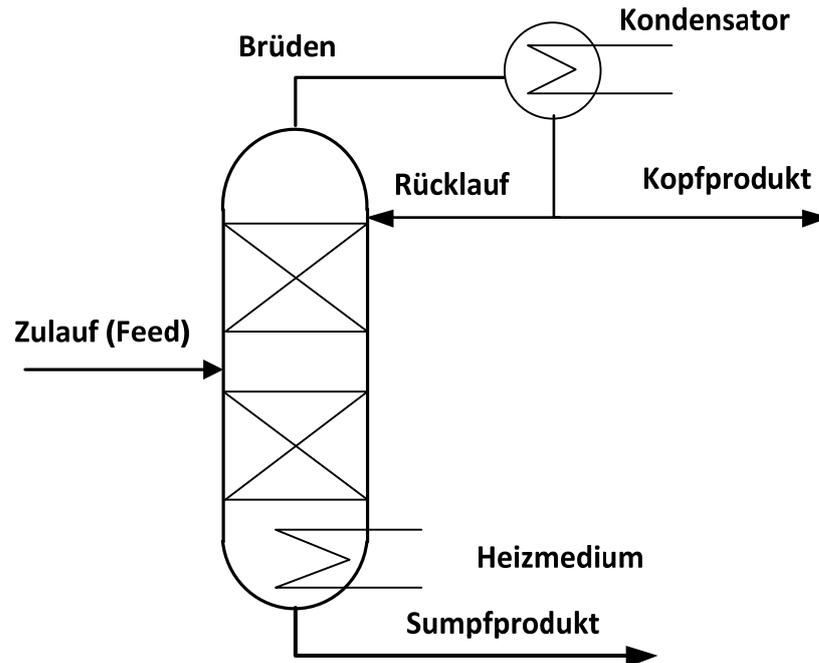
wobei  $\gamma_N^0$  der Bezugszustand der Elektrolytlösung in reinem Wasser ist.

Durch Erhöhung der Salzkonzentration verändert sich der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_N$  und somit ändert sich die Konzentration des Nichteлектроlyten. Steigt der Aktivitätskoeffizient mit steigender Salzkonzentration tritt der Effekt des Aussalzens auf. Dies ist gleichbedeutend mit positiver Setschenow Konstante  $k_S$ .

Für das hier beschriebene System wurde diese Konstante von Ni et al. [16] mit 0,064 angegeben. Somit kommt es beim betrachteten System zu einem Aussalzeffekt.

### 3.4 Destillation

Unter Destillation versteht man die Auftrennung eines Flüssigkeitsgemischs aufgrund unterschiedlicher Flüchtigkeiten der einzelnen Komponenten. Der Aufbau einer Destillation ist in Abbildung 13 gezeigt. Dazu wird im Sumpf der Kolonne das Gemisch erhitzt. Der entstehende Dampf wird am Kopf der Kolonne kondensiert und in ein separates Gefäß geleitet. Geschieht dies ohne ständigen Zulauf spricht man von diskontinuierlicher Destillation. Der Sumpf erhitzt sich immer weiter, wodurch immer schwerer siedende Komponenten im Kopf kondensiert werden. Wird das Kondensat in verschiedene Gefäße geleitet, spricht man von fraktionierter Destillation. Gibt es jedoch einen Zulaufstrom, der zeitlich konstant bleibt spricht man von kontinuierlicher Destillation. Durch konstante Energiezufuhr im Sumpf sowie ständiger Abfuhr des Sumpfproduktes und Destillats kann ein stationärer Zustand in der Kolonne erreicht werden. [7]



**Abbildung 13: Schema einer kontinuierlichen Destillationskolonne**

Um die Trennleistung einer Kolonne zu erhöhen, können mechanische Einbauten in der Kolonne montiert werden und ein Teil des Kondensats der Kolonne als Rücklauf geführt werden, um so mehrere Trennstufen zu erhalten. Auf den Böden tritt der flüssige leichtersiedende Rücklauf in Kontakt mit dampfförmigen schwerersiedenden Komponenten, wobei Stoffaustausch zwischen den Phasen stattfindet. Die schwerersiedenden Komponenten werden kondensiert und die leichtersiedenden verdampft. Diese beiden Phasen befinden sich am Eintritt eines Bodens jedoch nicht im Gleichgewicht, verlassen ihn aber im Idealfall im Gleichgewicht. [7]

Des Weiteren kann man die Destillation noch nach den Betriebsbedingungen unterteilen. Druck und Temperatur sind die bestimmenden Einflussgrößen. Vakuumdestillation kommt vor allem dann zum Einsatz, wenn der Siedepunkt der zu verdampfenden Komponente relativ hoch ist und durch Unterdruck bedeutend gesenkt werden kann. Dies bringt vor allem Einsparungen bei den Betriebskosten, jedoch gilt es zu erwähnen, dass aufgrund des Unterdrucks die Apparatkosten steigen. Unter höheren Drücken wird vor allem dann destilliert, wenn das Kopfprodukt unter Normalbedingungen nur mit relativ teuren Kühlmitteln kondensiert werden kann, oder das Gemisch bei Normalbedingungen dampfförmig vorliegt. [7]

Sollte die Destillation trotz der Variation der Betriebsweisen und Betriebsbedingungen noch immer nicht, oder nur schwer, durchführbar sein besteht die Möglichkeit, Zusatzstoffe in die Kolonne einzubringen. Diese Zusatzstoffe können die Destillation auf verschiedenen Wegen beeinflussen. Sie können das Phasengleichgewicht des Zulaufgemischs verändern, ein Azeotrop mit einer der abzutrennenden Komponenten bilden oder als Schleppmittel fungieren. [7]

Die Destillation zählt zu den wichtigsten thermischen Grundoperationen und findet Anwendung in nahezu allen chemischen Industriebereichen. [7]

### 3.4.1 Grundlagen der Destillation binärer Gemische

Eine Möglichkeit, den für die Destillation wichtigen Zusammenhang zwischen Dampf und Flüssigphase darzustellen, ist das pxy-Diagramm (Abbildung 14). In diesem Diagramm wird der Dampfdruck der Reinstoffe an den beiden senkrechten Achsen dargestellt, während auf der horizontalen Achse die Gewichts-, oder Molenbrüche der flüssigen und dampfförmigen Phase aufgetragen werden. [17]

Ausgehend von einem Gemisch mit der Zusammensetzung des Punktes 0 wird der Druck erhöht. Bei Erreichen des Punktes B auf der Taulinie tritt das erste Kondensat mit der Zusammensetzung des Punktes A auf. Dieser Punkt liegt auf der Siedelinie. Es existieren eine Dampf- und eine Flüssigphase. Wird der Druck über den Druck  $p^{(3)}$  erhöht, liegt nur noch eine flüssige Phase vor. [17]

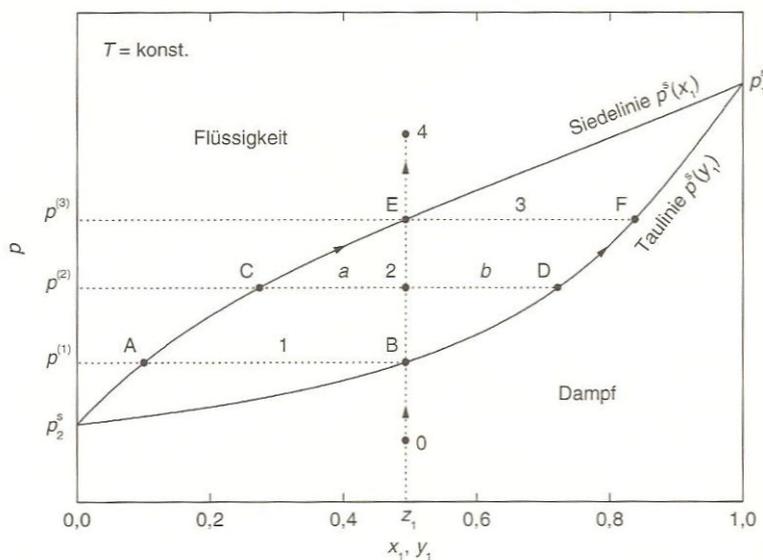
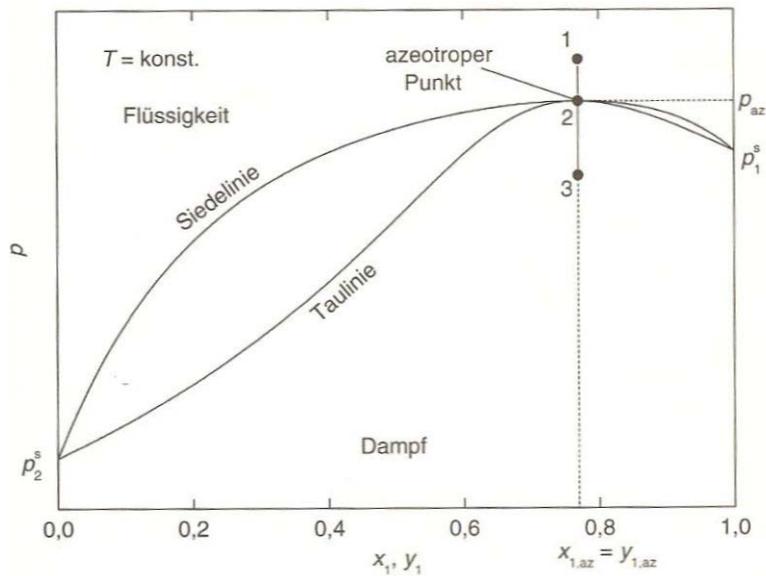


Abbildung 14: pxy-Diagramm [17]

Azeotrope weisen in ihrer isothermen Dampfdruckkurve ein Minimum oder Maximum auf (Abbildung 15). In diesem Punkt sind Dampf- und Flüssigkeitszusammensetzung ident. Führt man einem Gemisch, welches die azeotrope Zusammensetzung aufweist, Wärme zu so wird

die Flüssigkeit mit der Zusammensetzung des Azeotrops verdampft, der Druck bleibt jedoch konstant. [17]



**Abbildung 15: Binäres Azeotrop im pxy-Diagramm [17]**

Gemische, deren Dampfdrücke ähnlich sind, neigen dazu, Azeotrope auszubilden, da es nur geringe Abweichungen von der Idealität benötigt, um Extrema auszubilden. Liegen die Dampfdrücke jedoch weiter auseinander, benötigt es große Abweichungen vom idealen Verhalten. [17]

Weist eine Mischung von Flüssigkeiten mehrere koexistierende Phasen auf, spricht man von einem heterogenen Gemisch. Dieses Verhalten wird in Txy, oder pxy Diagrammen (Abbildung 16) dargestellt. Gleich wie im Dreiecksdiagramm wird das Zweiphasengebiet vom einphasigen durch die Binodalkurve getrennt. Ein Gemisch mit der Zusammensetzung des Punktes 3 zerfällt anhand der Konode in zwei Phasen mit den Zusammensetzungen von Punkt B und C. [17]

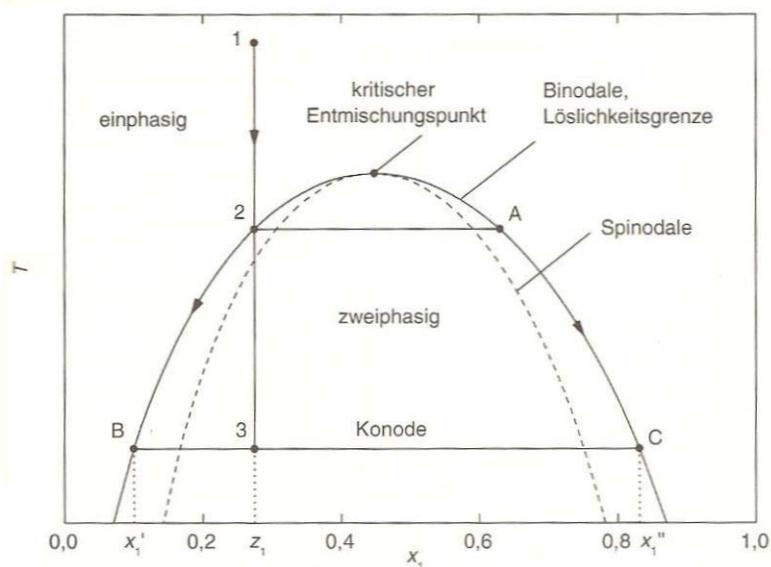


Abbildung 16: Heterogenes binäres Gemisch im Txy- Diagramm [17]

Werden nun Dampf-Flüssig Gleichgewichte betrachtet, welche eine Mischungslücke aufweisen, verhalten sie sich wie in Abbildung 17. Zur Veranschaulichung wird ein Gemisch betrachtet, welches eine Zusammensetzung aufweist, die zwischen E und G bei  $T_2$  liegt. Dieses Gemisch zerfällt in zwei flüssige Phasen mit Zusammensetzung E und G. Die beiden Flüssigphasen bilden eine gemeinsame Dampfphase mit der Zusammensetzung F aus. [17]

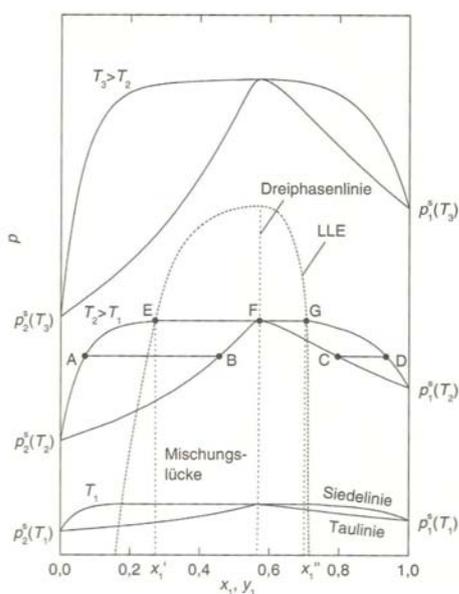


Abbildung 17: Heteroazeotropes Gemisch im pxy-Diagramm [17]

Bei Systemen, welche eine sehr ausgeprägte Mischungslücke besitzen, lässt sich der Dampfdruck im unmischbaren Bereich nach [17] abschätzen:

$$p^s = \frac{\gamma'_1 F_{P,1} \varphi_1^0 x'_1 p_1^s}{\varphi_1} + \frac{\gamma'_2 F_{P,2} \varphi_2^0 x'_2 p_2^s}{\varphi_2} \quad (29)$$

Bei ausreichend niedrigem Druck können Fugazitätskoeffizienten und Poyntingfaktoren vernachlässigt werden.

$$p^s \approx \gamma'_1 x'_1 p_1^s + \gamma'_2 x'_2 p_2^s \quad (30)$$

Mit der Bedingung für das Flüssig-Flüssig Gleichgewicht für Komponente 1

$$\gamma'_1 x'_1 = \gamma''_1 x''_1 \quad (31)$$

ergibt sich

$$p^s \approx \gamma''_1 x''_1 p_1^s + \gamma'_2 x'_2 p_2^s \quad (32)$$

Bei einer sehr ausgeprägten Mischungslücke gilt

$$\gamma''_1 x''_1 \approx 1 \quad (33)$$

$$\gamma'_2 x'_2 \approx 1 \quad (34)$$

und damit

$$p^s \approx p_1^s + p_2^s \quad (35)$$

Daraus ergibt sich, dass diese Systeme jeweils Tiefsiedeazeotrope besitzen. Beispielhaft wird das am System Toluol Wasser in Abbildung 18 dargestellt. Die Stoffdaten sind der Stoffdatensammlung von Daubert & Danner [18] entnommen. Für dieses Gemisch ergibt sich nach Formel (35) der Siedepunkt bei Umgebungsdruck zu 357,4 K. Das Handbook of Chemistry and Physics [5] gibt den Azeotropen Punkt bei 357,2 K an. Diese Näherung ist also durchaus zulässig.

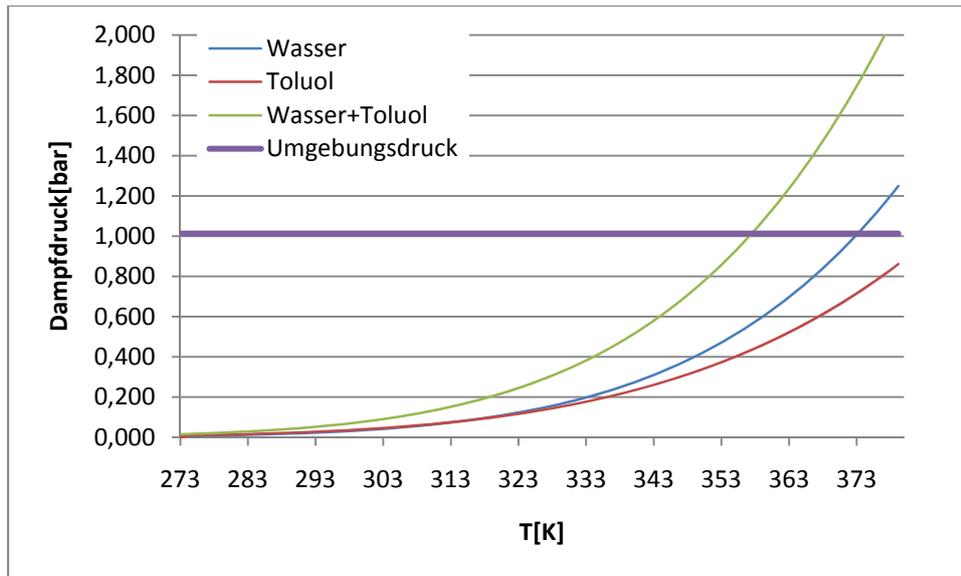


Abbildung 18: Dampfdruckkurven von Wasser und Toluol aufgetragen über die Temperatur in Kelvin

### 3.4.2 Einfluss des Salzes auf die Destillation

Atkins [19] gibt die Siedepunktserhöhung zwischen einem Lösemittel und geringen Mengen einer gelösten nicht-flüchtigen Substanz mit

$$\Delta T = \left( \frac{RT^{*2}}{\Delta H_{Verd,m}} \right) * x_B = K_{Eb} m_B \quad (36)$$

an. Wobei R die Gaskonstante, T\* der Siedepunkt des Lösemittels bei  $x_B=0$ ,  $\Delta H_{Verd,m}$  die molare Verdampfungsenthalpie des reinen Lösemittels und  $x_B$  der Molenbruch der nicht flüchtigen Komponente bezeichnet wird. Üblicherweise wird die Siedepunktserhöhung in Abhängigkeit der ebullioskopischen Konstante und der Molalität des gelösten Stoffs angegeben. Diese Gesetzmäßigkeit ist für stark verdünnte Lösungen und somit für Lösungen, die dem Raoult'schen Gesetz folgen, bestimmt. [19]

Um den Unterschied zwischen realen und idealen Lösungen zu verdeutlichen wird dieses Gesetz auf die untersuchte Salzlösung angewendet.

Hier muss jedoch berücksichtigt werden, dass 1 Mol NaCl in Lösung zu je einem Mol  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  dissoziiert und somit die doppelte Molanzahl vorhanden ist.

$$m_{\text{NaCl}} = \frac{200 \frac{\text{g}}{\text{kg}}}{58,44 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 3,42 \rightarrow m_{\text{Na}^+} = 3,42 \text{ und } m_{\text{Cl}^-} = 3,42 \quad (37)$$

Die Gesamtmolalität des Salzes ergibt sich somit zu 6,84 mol/kg

Mit der ebullioskopische Konstante für Wasser führt dies bei der untersuchten 20 % w/w Salzlösung zu folgendem Ergebnis:

$$\Delta T = 0,51 \frac{\text{kgK}}{\text{mol}} * 6,84 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} = 3,49 \text{ K} \quad (38)$$

Im Handbuch für Verfahrenstechnik und Anlagenbau [20] wurde die Siedepunktserhöhung (Abbildung 19) in wässrigen Salzlösungen angegeben:

t °C	NaCl-Gehalt in G-%										
	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0	22,5	25,0	27,5
0	0.21	0.43	0.67	0.93	1.21	1.54	1.93	2.39	2.94	3.63	
20	0.25	0.51	0.79	1.09	1.43	1.81	2.26	2.78	3.40	4.15	
40	0.29	0.59	0.92	1.27	1.66	2.11	2.61	3.20	3.89	4.71	
60	0.33	0.68	1.05	1.46	1.92	2.42	3.00	3.65	4.42	5.31	6.38
80	0.38	0.77	1.20	1.67	2.19	2.76	3.41	4.14	4.98	5.95	7.08
100	0.42	0.88	1.36	1.90	2.48	3.13	3.85	4.66	5.58	6.62	7.83
120	0.48	0.99	1.53	2.13	2.79	3.52	4.32	5.21	6.21	7.33	8.61
140	0.53	1.10	1.72	2.39	3.12	3.93	4.82	5.79	6.88	8.08	9.43
160	0.59	1.22	1.91	2.66	3.47	4.37	5.34	6.41	7.58	8.86	10.29
180	0.65	1.35	2.11	2.94	3.84	4.83	5.90	7.06	8.32	9.69	11.18
200	0.71	1.49	2.32	3.24	4.23	5.31	6.48	7.74	9.10	10.55	12.11
220	0.78	1.63	2.55	3.55	4.64	5.82	7.09	8.46	9.91	11.45	13.09
240	0.85	1.78	2.79	3.88	5.07	6.36	7.74	9.21	10.76	12.39	14.10
260	0.93	1.93	3.03	4.23	5.52	6.92	8.41	9.99	11.65	13.37	15.14

Abbildung 19: Siedepunktserhöhung in wässrigen Salzlösungen [20]

Die Abweichung zwischen der berechneten und tatsächlichen Temperaturerhöhung lässt sich auf die hohe Salzkonzentration und der Abweichung der Salzlösung von einer idealen Lösung zurückführen. Deshalb müssen bei der Betrachtung stark elektrolytischer Lösungen auf Tabellenwerke oder auf Erweiterungen der Formel (36) mit Aktivitätskoeffizienten zurückgegriffen werden.

### 3.5 Adsorption

Unter Adsorption versteht man die Anreicherung eines gasförmigen oder flüssigen Stoffes an einer festen Oberfläche. Wirken nur physikalische Kräfte spricht man von Physisorption. Kommt die Bindung mit Hilfe von chemischen Reaktionen zustande, handelt es sich um Chemisorption. [21]

Die feste Oberfläche wird als Adsorptionsmittel oder Adsorbens bezeichnet, während das Fluid als Adsorbtiv und die am Adsorbens abgeschiedene Komponente Adsorbat bezeichnet wird. [21]

Die Adsorption ist immer ein exothermer Prozess, da das Adsorbat sich an der Oberfläche des Adsorbens in einem energetisch niedrigeren Zustand befindet. Gegenteiliges gilt für den Umkehrvorgang, die Desorption. [21]

Adsorptionsmittel müssen eine möglichst große spezifische Oberfläche und eine geeignete Polarität aufweisen. Diese große Oberfläche wird durch poröse Partikel geringer Korngröße erreicht, welche Makroporen im Mikrometerbereich und Mikroporen im Nanometerbereich

aufweisen. Die Verteilung dieser Poren wird vor allem durch den Herstellungsprozess definiert. Die Polarität wird entweder durch die Stoffeigenschaft des Adsorbens vorgegeben, wie beispielsweise bei Aktivkohle, oder kann durch Funktionalisierung der Oberfläche verändert werden.  $\text{SiO}_2$  ist als Reinstoff völlig unpolar und inert, kann jedoch alkalisch funktionalisiert werden und erhält dadurch äußerst polare und hydrophile Eigenschaften. Als wichtigste Vertreter der Adsorptionsmittel gelten Aktivkohle, Silikagele und Metalloxide. [21]

Beladenes Adsorbens wird entweder durch Desorption regeneriert oder ausgetauscht. Letzteres wird dann angewendet, wenn das Adsorbens relativ günstig ist und das Adsorbat nicht in einen Wertstoff umgewandelt werden kann. Die Problemstellung der Verwertung des Adsorbates wird nur aus dem Prozess ausgelagert und nicht gelöst.

Aufgrund der begrenzten Einsatzzeit werden mindestens zwei Adsorber in technischen Anwendungen parallel geschaltet, um so einen stationären Betrieb zu gewährleisten. Im System mit zwei Adsorbern wird der eine beladen, während der andere regeneriert wird. Da die Regenerationszeit im allgemeinen kürzer ist als die Beladungszeit, kann im sogenannten 'Lead-Lag' Verfahren der zweite Adsorber als 'Polisher' (Nachreiniger, lag) dem Hauptreiniger (lead) nachgeschaltet werden (Abbildung 20, links). Wenn der Lead-Adsorber beladen ist, wird dieser gereinigt, während der aktuelle Lag zum neuen Lead-Adsorber wird. [22]

Besteht die Notwendigkeit, dass zu jeder Zeit ein Lead und ein Lag Adsorber vorhanden sein soll, muss ein dritter Adsorber vorgesehen werden. Dieses Verfahren wird als „Merry go round“ bezeichnet, bei dem in jedem Zyklus jeweils zwei der drei Adsorber im Lead-Lag System in Serie geschaltet sind, während der dritte parallel regeneriert wird (Abbildung 20, rechts). [23]

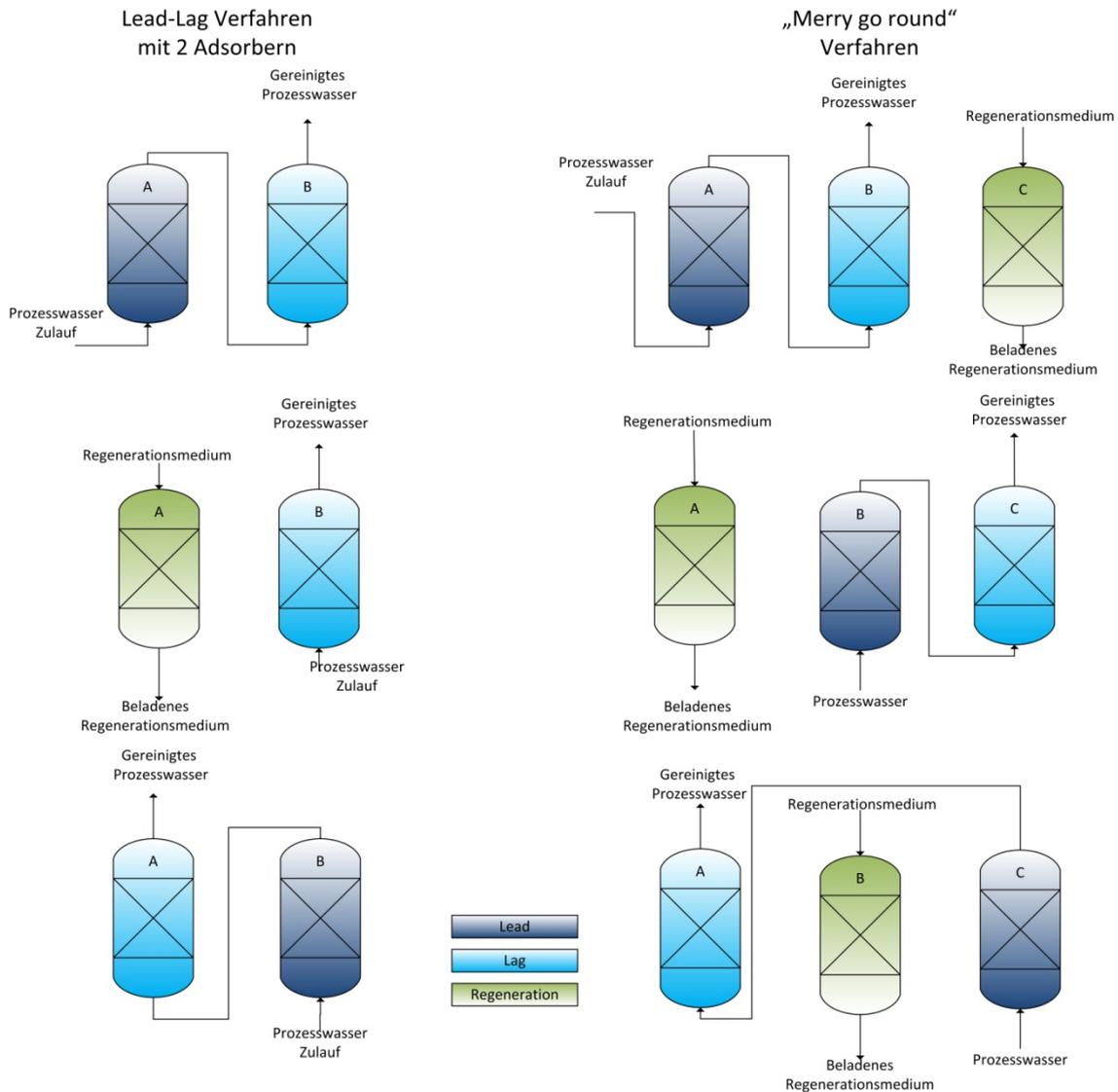


Abbildung 20: Adsorptionszyklen

Generell können Adsorber je nach Anwendungsgebiet sowohl im Aufwärts- als auch im Abwärtsstrom betrieben werden. Die Regeneration kann im Gegenstrom als auch im Gleichstrom geführt werden. Die Bezeichnungen 'Gleichstrom' und 'Gegenstrom' geben hier nur die Richtung des Regenerationsstroms relativ zum Prozessstrom an, sie sind jedoch zeitlich verschoben.

Bei der apparatebaulichen Ausführung muss darauf geachtet werden, dass es zu einer gleichmäßigen Durchströmung des gesamten Füllbetts kommt. Düsenböden oder ähnliche statische Vermischungseinbauten sind zweckdienlich. Weiters muss darauf geachtet werden, dass das Adsorbens nicht mit dem Prozessfluid oder dem Regenerationsmedium ausgetragen wird.

### 3.6 Chloralkali-Elektrolyse [24]

Die Chloralkali-Elektrolyse ist ein Verfahren bei dem mittels Gleichstrom aus Salzlösungen drei wesentliche Chemikalien hergestellt werden. Salz reagiert mit Wasser zu Natronlauge, Chlor und Wasserstoff.

Im letzten Jahrhundert sind drei unterschiedliche Verfahren entwickelt worden, um diese Reaktion durchzuführen. Dazu zählen das Diaphragma-, das Amalgam- und das Membranverfahren.

Beim Diaphragmaverfahren, wie in Abbildung 21 dargestellt, tritt die Sole in den Anodenraum ein, in welchem die Chlorionen als elementares Chlorgas abgeschieden werden. Das Wasserstoffion wandert durch das Diaphragma in den Kathodenraum. Die durch Dissoziation des Wassers entstandenen positiven Wasserstoffionen werden als elementares Wasserstoffgas abgezogen. Als Produkt der Elektrolyse treten Natronlauge und nicht reagierte Sole aus. Die Natronlauge wird zu 50%iger Natronlauge eingedampft und der Rest dem Solekreislauf zugeführt.

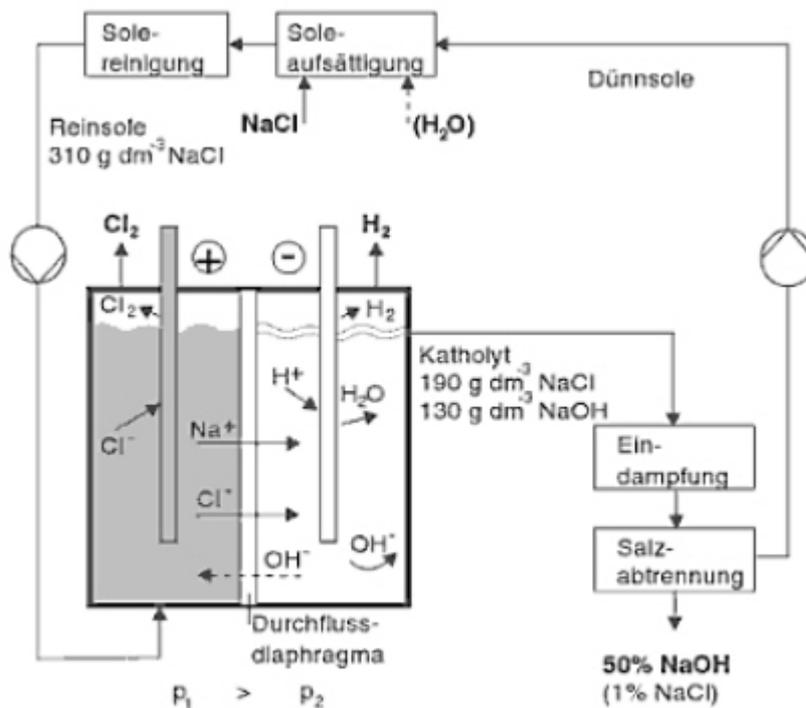


Abbildung 21: Diaphragmaverfahren [25]

Das Amalgamverfahren (Abbildung 22) nutzt Quecksilber als elektrischen Leiter, welches als Kathode dient. Die Sole, in welche Titanelektroden als Anoden ragen, fließt über den Quecksilberfilm am Boden des Reaktors. An Anoden scheidet sich elementares Chlorgas ab. Das Natrium reagiert mit dem Quecksilber zu Natriumamalgam. Dieses Amalgam muss im

Amalgamzersetzer mit Wasser zu Wasserstoff und Natronlauge zersetzt werden. Das Quecksilber wird in den Kathodenraum rückgeführt.

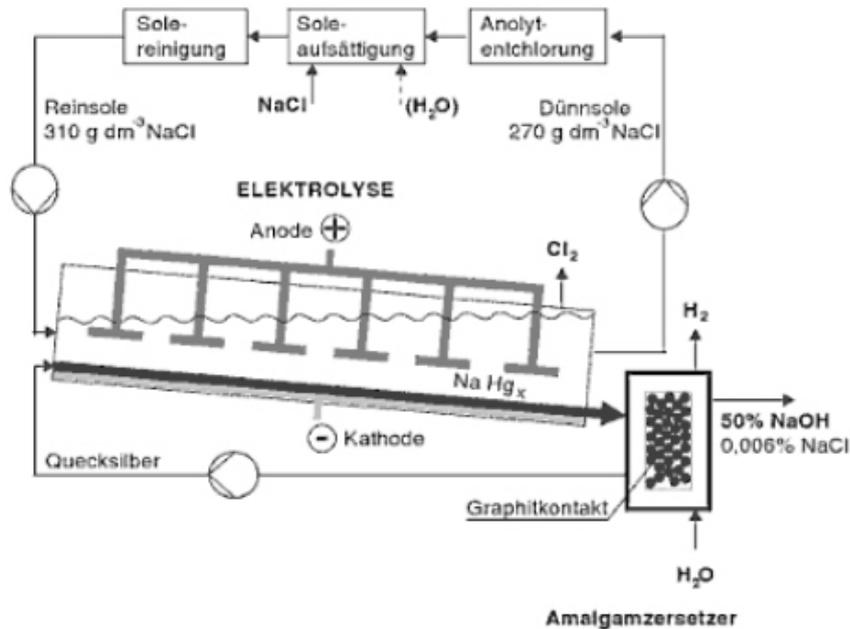


Abbildung 22: Quecksilberverfahren [25]

Beim Membranverfahren wird der Reaktionsraum durch eine Kationentauschermembran getrennt. Durch diese wandern nur Natriumkationen hindurch. An der Kathode entsteht wieder gasförmiger Wasserstoff. Die verbleibenden Hydroxidionen bilden mit den Natriumkationen Natriumhydroxid. An der Anode entsteht wie bei allen anderen Verfahren wiederum Chlorgas.

### 3.6.1 Betrachtung der chemischen Reaktion der Chloralkali-Elektrolyse

Wie oben beschrieben findet bei der Chloralkali-Elektrolyse folgende Reaktion statt:



In Tabelle 1 sind die Standardbildungsenthalpien und freie Enthalpien der an der Chloralkali-elektrolyse beteiligten Komponenten zusammengefasst.

Tabelle 1: Standardbildungsenthalpie und freie Enthalpie [26]

Chemikalie	Standard Bildungsenthalpie $\Delta H_f^0$ [kJ/mol]	freie Enthalpie $\Delta G_f^0$ [kJ/mol]
NaOH (aq)	-469,15	-418,09
NaCl (aq)	-407	-393,133
H <sub>2</sub> O (aq)	-285,83	-237,15
H <sub>2</sub>	0	0
Cl <sub>2</sub>	0	0

Aus der freien Enthalpie lässt sich auf das Ausmaß einer Reaktion über deren freien Reaktionsenthalpie schließen, während die Standardreaktionsenthalpie über die freiwerdende oder benötigte Wärme Aussage trifft.

$$\Delta G_R^0 = \Delta G_f^0 \text{ Produkte} - \Delta G_f^0 \text{ Einsatzstoffe} \quad (40)$$

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_f^0 \text{ Produkte} - \Delta H_f^0 \text{ Einsatzstoffe} \quad (41)$$

Die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G_R^0$  lässt sich mittels Formel (40) ermitteln, während die Standardreaktionsenthalpie  $\Delta H_R^0$  mittels Formel (41) berechnet wird. Die Beurteilung des Reaktionsverlaufs ist aus Tabelle 2 ersichtlich. Bei positiver Standardreaktionsenthalpie findet eine endotherme Reaktion, bei negativer eine exotherme statt. [27]

Tabelle 2: Beurteilung des Reaktionsverlaufs aufgrund der freien Reaktionsenthalpie

freie Reaktionsenthalpie $\Delta G_R^0$ [kJ]	Gleichgewichtskonstante $K_{298}$	Reaktionsverlauf
$\Delta G_R^0 < -60$	$> 10^{10}$	vollständig
$-60 < \Delta G_R^0 < 0$	$1 < K < 10^{10}$	Produkte überwiegen im Gleichgewicht
$0 < \Delta G_R^0 < 60$	$1 > K > 10^{-10}$	Ausgangsstoffe überwiegen im Gleichgewicht
$\Delta G_R^0 > 60$	$K < 10^{-10}$	keine Reaktion

Unter Verwendung von Formel (40) und (41) lässt sich für die Chloralkali-Elektrolyse folgendes anschreiben:

$$\begin{aligned}\Delta H_R^0 &= 2 \cdot \Delta H_f^0 \text{NaOH} + \Delta H_f^0 \text{Cl}_2 + \Delta H_f^0 \text{H}_2 - [2 \cdot \Delta H_f^0 \text{NaCl} + 2 \cdot \Delta H_f^0 \text{H}_2\text{O}] = \\ &= 2 \cdot (-469,15) - [2 \cdot (-407) + 2 \cdot (-285,83)] = \mathbf{+447 \text{ kJ}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_R^0 &= 2 \cdot \Delta G_f^0 \text{NaOH} + \Delta G_f^0 \text{Cl}_2 + \Delta G_f^0 \text{H}_2 - [2 \cdot \Delta G_f^0 \text{NaCl} + 2 \cdot \Delta G_f^0 \text{H}_2\text{O}] = \\ &= 2 \cdot (-418,09) - [2 \cdot (-393,13) + 2 \cdot (-237,15)] = \mathbf{+316,48 \text{ kJ}}\end{aligned}$$

Daraus folgt, dass bei dieser endothermen Reaktion 447 kJ/mol Reaktionswärme benötigt wird. Aus dem großen positiven Wert der freien Reaktionsenthalpie lässt sich schließen, dass die Reaktion der Chloralkali-Elektrolyse erzwungen werden muss. Dies wird bei der Elektrolyse durch Anlegen von Gleichspannung an den Elektroden bewirkt.

## 3.7 Chemikalien

### 3.7.1 Essigsäure

Roth, Rotipuran 100 %, p.a.

Summenformel  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

Siedepunkt 118 °C bei 1,013 bar

Molekulare Masse 60,05 g/mol

Löslichkeit vollständig mischbar in Wasser

Sicherheitshinweise



Dichte 1,05 kg/l

Essigsäure zählt zu den Fettsäuren und ist die älteste von den Menschen genutzte Carbonsäure. Wasserfreie Essigsäure (Eisessig) ist eine klare farblose stechend riechende hygroskopische Flüssigkeit. Sie hat einen pKs von 4,75 und ist somit eine schwache Säure.

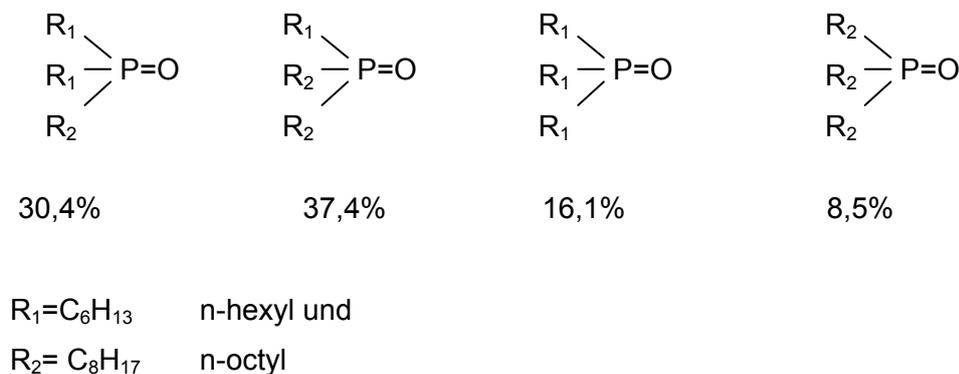
Als Stoffwechselprodukt aller Lebewesen kommt Essigsäure in der Natur je nach pH-Wert sowohl frei als Säure, als auch als Salze oder in Form ihres Anions und in Estern vor. Sie entsteht bei Fäulnisvorgängen, Oxidationsvorgängen und auch bei der Vergärung von Zuckern durch Mikroorganismen.

Synthetische Essigsäure wurde lange Jahre hindurch hauptsächlich aus Acetaldehyd hergestellt. Bereits zu Beginn des 1. Weltkrieges wurden Oxidationsverfahren von Hoechst, Wacker und Shawinigan im technischen Maßstab betrieben. [28]

### 3.7.2 Cyanex 923

Summenformel	-
Siedepunkt	310 °C bei 0,066 bar
Molekulare Masse	~348 g/mol
Löslichkeit	<10mg/l
Sicherheitshinweise	
Dichte	0,88 kg/l

Cyanex 923 ist ein Produkt der Firma Cytec Industry Inc. Es ist ein reaktives Extraktionsmittel bestehend aus vier verschiedenen Trialkylphosphinoxiden die mit Hexyl- und/oder Octylresten alkyliert sind. (Abbildung 23) [14]



**Abbildung 23: Strukturformeln Trialkylphosphinoxide [3]**

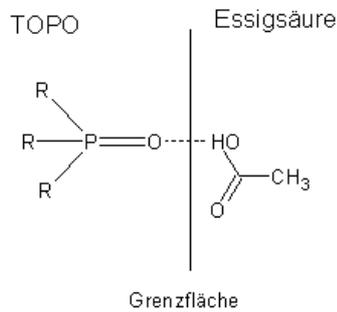
Cyanex 923 ist die Weiterentwicklung von Cyanex 921. Cyanex 921 besteht nur aus Trioctylphosphinoxide (TOPO) und ist bei Raumtemperatur fest. Durch die teilweise Substitution der Octylgruppen durch Hexylgruppen wurden die Stoffeigenschaften von Cyanex 923 dahingehend verändert, dass es bei Raumtemperatur bereits flüssig ist. [14][29]

Als weiterer Vorteil ist die Mischbarkeit mit allen herkömmlichen Kohlenwasserstoff - Lösemitteln zu nennen. Dadurch können auch konzentrierte Lösungen des Extraktionsmittels hergestellt werden.[14].

Cyanex 923 eignet sich zur Extraktion von anorganischen und organischen Stoffen aus wässrigen Lösungen. [14]

Die Wechselwirkung zwischen Essigsäure und Phosphinoxid ist in Abbildung 24 dargestellt. Das Phosphinoxid als Lewis-Base bildet mit den freien Elektronen des Sauerstoffs eine Wasserstoffbrückenbindung zum sauren Proton der Essigsäure. Abhängig von der

Essigsäurekonzentration in der wässrigen Phase kann ein TOPO-Molekül ein oder zwei Essigsäuremoleküle binden. Bei niedrigem  $[\text{TOPO}]/[\text{Essigsäure}]_{\text{aq}}$ -Verhältnis kommt es zur Bildung des TOPO-Komplexes mit 2 Essigsäuremolekülen. [30]



**Abbildung 24: TOPO-Essigsäurekomplex**

Aufgrund dieses Extraktionsmechanismus muss der pH-Wert der wässrigen Phase möglichst weit unter dem  $pK_s$  der Essigsäure liegen, um sie vollständig in ihrer assoziierten Form vorliegen zu haben.

Als Lösungsmittel für Cyanex eignen sich inerte Lösungsmittel, wie beispielsweise Kerosin. Trialkylphosphinoxide besitzen gute solvatisierende Eigenschaften für polare Verbindungen, weshalb die Essigsäure sehr gut in der organischen Phase gehalten wird. Ein inertes Lösungsmittel hat lediglich einen verdünnenden Effekt. Protische, polare Lösungsmittel wie 1-Oktanol würden wie die Essigsäure über H-Brückenbindungen mit den Phosphinoxiden wechselwirken, deren Anzahl an freien Molekülen reduzieren und somit die Extraktionswirkung verschlechtern. [30]

Der Einfluss der Salzkonzentration auf das Verteilungsgleichgewicht ist ebenso abhängig vom  $[\text{TOPO}]/[\text{Essigsäure}]_{\text{aq}}$ -Verhältnis. Mit zunehmendem Verhältnis nimmt der Effekt des Aussalzens zu da mehr freies TOPO zur Bindung zur Verfügung steht. [2]

### 3.7.3 Undecan

Summenformel	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$
Siedepunkt	195,9 °C, 1,013 bar
Molekulare Masse	156,31 g/mol
Löslichkeit	unlöslich in Wasser
Sicherheitshinweise	
Dichte	0,74 kg/l

### 3.7.4 Salzsäure

Roth, Rothipuran 37% rauchend

Summenformel	HCl
Schmelzpunkt	-30°C
Molekulare Masse	36,46 g/mol
Löslichkeit	bis zu 42% in Wasser
Sicherheitshinweise	
Dichte	1,19 kg/l

### 3.7.5 Natriumchlorid

Summenformel	NaCl
Schmelzpunkt	801 °C
Molekulare Masse	58,44 g/mol
Löslichkeit	bis zu 359 g/l in Wasser (20°C)
Sicherheitshinweise	-
Dichte	2,17 kg/l

### 3.7.6 Lewatit AF5

Korngröße	0,4-0,8 mm
Schüttdichte	550-650 g/l
BET Oberfläche	1200 m <sup>2</sup> /g
Porenvolumen	0,15 cm <sup>3</sup> /g
Porendurchmesser	8 nm

„Lewatit AF5 ist ein Produkt der Firma Lanxess AG. Es ist ein sphärisches, mikroporöses Adsorbens auf Kohlenstoffbasis mit einer großen Oberfläche und eindeutig bestimmter Porenverteilung.“[31]

Adsorberharze können als 'voll-synthetische' Aktivkohle betrachtet werden. Im Vergleich zu Ionentauschern besitzen sie keine funktionellen Gruppen und adsorbieren mit einem ähnlichen Mechanismus wie Aktivkohle (hydrophobe Wechselwirkungen). Der Vorteil gegenüber Aktivkohle liegt in der guten Regenerierbarkeit ohne thermischer Reaktivierung, in der mechanischen Stabilität und in der definierten Partikelgröße. Der Austrag von Mineralien und kleinsten Partikeln wird dadurch verhindert. [20]

## 3.8 Analysen

### 3.8.1 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie ist eine analytische Methode zur Auftrennung und quantitativen Bestimmung von gasförmigen oder flüssigen Gemischen. Voraussetzung für die Bestimmung von flüssigen Analyten ist, dass sich diese unzersetzt verdampfen lassen. [32]

Die Auftrennung erfolgt in chromatographischen Trennsäulen aufgrund unterschiedlicher Siedepunkte der einzelnen Komponenten und/oder Wechselwirkung der Analyten mit der stationären Phase aufgrund unterschiedlicher Polaritäten. Durch Wahl der richtigen stationären Phase können Stoffe mit ähnlichen Siedepunkten getrennt werden. Die Probe wird im Injektor verdampft und wandert im Trägergasstrom (mobile Phase, Inertgas) durch die Säule. Mit unterschiedlichen Retentionszeiten werden die Analyten im anschließenden Detektor erfasst. Das Signal des Detektors ist proportional der Analyt-Konzentration. Durch externe oder interne Kalibration wird über die Peakflächen-Verhältnisse die Analytmenge bestimmt. [32]

Als Trennsäulen kommen gepackte Säulen oder Kapillarsäulen zum Einsatz. Gepackte Säulen haben eine feste stationäre Phase und es kommt zur Wechselwirkung nach dem Prinzip der Adsorption. Bei Kapillarsäulen, die heute hauptsächlich eingesetzt werden, besteht die stationäre Phase aus einem Flüssigkeitsfilm, in dem die Analyten aufgrund unterschiedlicher Verteilungsgleichgewichte verschieden lang zurückgehalten werden. [32]

Je nach Empfindlichkeit und Auswertung gibt es universelle Detektoren (Flammenionisationsdetektor, FID; Wärmeleitfähigkeitsdetektor, WLD) oder selektive Detektoren (Flammenphotometrischer Detektor, FPD).

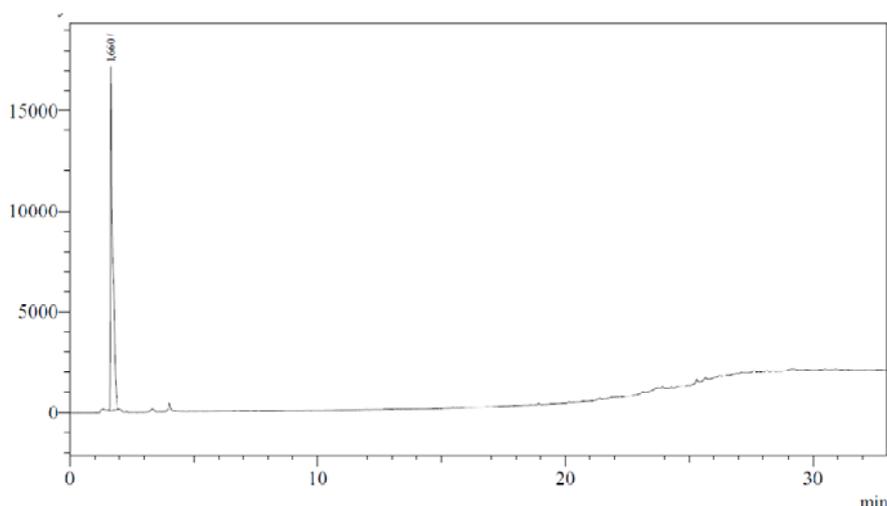


Abbildung 25: Chromatogramm einer GC Messung

Zur Bestimmung der Essigsäure wurde ein Gaschromatograph der Firma Shimadzu (GC-2010 Plus) in Verbindung mit einem FID Detektor verwendet (Methode siehe 10.3). Die Proben wurden für die Messungen mit HCl auf pH=0-1 angesäuert.

Um das Messgerät nicht mit dem auskristallisierenden Natriumchlorid zu verstopfen, wurde die Glaswolle im Liner (Abbildung 26) einmal täglich getauscht, um das auskristallisierte Salz entfernen zu können.

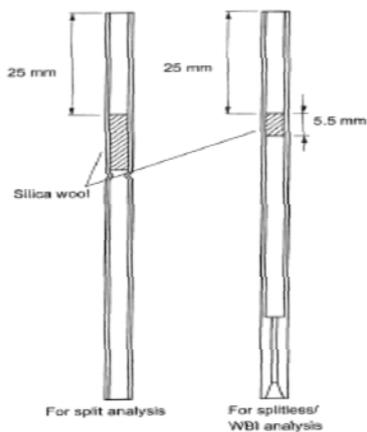


Abbildung 26: GC Glaswolle [33]

### 3.8.2 TOC

Der TOC-Wert (eng. Total Organic Carbon) ist ein Summenparameter und gibt die Konzentration des gesamten organischen Kohlenstoffs in einer Probe an. Bei dieser Messmethode werden alle organischen Verbindungen oxidiert und das dabei entstehende Kohlenstoffdioxid gemessen. Die Oxidation erfolgt meist thermisch oder mittels UV-Persulfataufschluss. Das Kohlenstoffdioxid wird mittels Infrarotdetektor gemessen. Das Messprinzip ist in Abbildung 27 dargestellt.

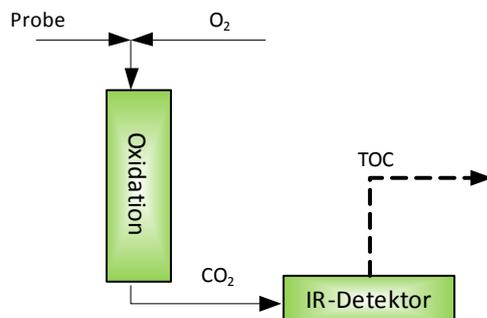


Abbildung 27: Messprinzip der TOC Messung

Bei dieser Arbeit wurde das Messgerät „TOC-5000a“ der Firma Shimadzu verwendet. Bei nur einem bekannten Stoff kann der TOC Summenparameter relativ einfach zur Ermittlung der Konzentration dieses Stoffes verwendet werden. Nachfolgend wird dies am Beispiel der Essigsäure verdeutlicht. Die Umrechnung vom TOC Wert auf Essigsäurekonzentration erfolgt über das Verhältnis des molaren Gewichts der im Molekül vorhandenen Kohlenstoffe zur Gesamtmolmasse.

Summenformel Essigsäure:  $C_2H_4O_2$

Molmasse Essigsäure:  $MG_{HAC}$  60,05 g/mol

Molmasse Kohlenstoff:  $MG_C=12,01$  g/mol

Anzahl der Kohlenstoffatome in der Essigsäure:  $n_c=2$

$$k_{HOAC} = \frac{n_c * MG_C}{MG_{HOAC}} = \frac{2 * 12,01}{60,05} = 0,4 \quad (42)$$

$$c_{HAC} = \frac{c_{TOC}}{k_{HOAC}} \quad (43)$$

### 3.8.3 Dichtemessungen

Die benötigten Dichten wurden mit einem Viskosimeter SVM 3000, Stabinger Viscosimeter, Firma Anton Paar, ermittelt.

## 4 Praktischer Teil

Aufgrund der Literaturrecherche wurden im praktischen Teil der Arbeit vor allem zwei verfahrenstechnische Grundoperationen untersucht. Im ersten Teil wurden die Extraktion der Essigsäure mit Hilfe von Trialkylphosphinen sowie die Regenerierung des Extraktionsmittels untersucht. Hierzu wurden Extraktionsschüttelversuche in Eprouvetten durchgeführt, um Gleichgewichtsdaten sowie die idealen Versuchsparameter für den nachfolgenden Pilotversuch zu erhalten. Die Pilotanlage setzte sich aus einer Kühni Extraktionskolonne sowie einer Vakuumdestillationskolonne zusammen. Die Versuche wurden mit Cyanex 923 und Undecan als Extraktionsmittel durchgeführt.

Im zweiten Teil wurde die Abtrennung der Essigsäure mittels Destillation und dem Einfluss verschiedener Schlepptmitteln untersucht. Diese Gemische wurden erst in einer diskontinuierlichen Laboranlage fraktioniert destilliert. Im Zuge dieser Versuche wurde auch ein in einer Literaturstelle angeführtes Tiefsiedeazeotrop zwischen der Essigsäure und Wasser untersucht.

Da in den meisten Anwendungsfällen der Abwasserbehandlung nicht nur die Konzentration der Essigsäure eine Rolle spielt, sondern oft auch die restlichen Kohlenwasserstoffe, wurde im Zusammenhang mit den Extraktionspilotversuchen die Konzentration der Essigsäure indirekt mittels TOC Summenparameter (Total Organic Carbon) gemessen. Dies hat vor allem den großen Vorteil, dass man die wasserlöslichen Komponenten des Cyanex auch messtechnisch erfassen kann.

### 4.1 Extraktion

Nachfolgend werden die Versuche zur Entfernung von Essigsäure aus Elektrolytlösungen mit Hilfe der Extraktion beschrieben. In Laborversuchen wurden die reaktiven Extraktionsmittel Cyanex 921 und Cyanex 923 verglichen. Es wurde einerseits die Abhängigkeit der Extraktionswirkung von der Konzentration der Phosphinoxide untersucht und andererseits wurden verschiedene W/O-Phasenverhältnisse untersucht. Abhängig von den Ergebnissen wurden Pilotversuche in einer Extraktionskolonne im Gegenstromverfahren durchgeführt. Im ersten Teil der Pilotversuche wurde Cyanex 923 ohne Lösungsmittel verwendet, um zu testen, ob durch Destillation das Extraktionsmittel regeneriert werden kann und somit eine Kreislaufführung möglich ist. Im zweiten Teil der Pilotversuche wurde Undecan als Lösungsmittel für das Extraktionsmittel verwendet.

### 4.1.1 Laborversuche

In den Laborversuchen wurden die Extraktionsmittel Cyanex 921 und Cyanex 923 untersucht. Das Extraktionsmittel wurde in Shellsol T gelöst. Um den Einfluss der Extraktionsmittelkonzentration zu untersuchen, wurde Cyanex 921 (TOPO) mit 20, 30 und 40% (v/v) und Cyanex 923 mit 20, 30, 40, und 80% (v/v) in Shellsol T eingesetzt. Da Cyanex 923 bei Raumtemperatur flüssig ist, wurden auch Extraktionsversuche ohne Lösungsmittel durchgeführt.

Die wässrige Phase war eine 20%ige (w/w) NaCl-Lösung mit 2 g/l Essigsäure. Es wurden Extraktionsversuche mit unterschiedlichen Verhältnissen von wässriger zu organischer Phase (W/O-Verhältnis) durchgeführt.

Eine Übersicht über die durchgeführten Versuche gibt Tabelle 3

**Tabelle 3: Versuchsmatrix Extraktionsmittelscreening**

Extraktionsmittel	Vol.% Extraktionsmittel im Lösemittel	Lösungsmittel	W/O
Cyanex 921	20	Shellsol	1:0,5 1:0,6 1:0,7
Cyanex 921	30	Shellsol	1:0,5 1:0,6 1:0,7
Cyanex 921	40	Shellsol	1:0,5 1:0,6 1:0,7
Cyanex 923	100	-	1:0,5 1:0,6 1:0,7
Cyanex 923	20 30 40 80	Shellsol	1:0,7

#### 4.1.1.1 Versuchsdurchführung

Im Reagenzglas wurden je 5 ml wässrige Phase (2 g/l Essigsäure, 20% (w/w) NaCl, pH=1 mit HCl) mit dem jeweiligen Volumen an Extraktionsmittel in Kontakt gebracht und auf 40°C im Wasserbad erwärmt. Es wurde 5 Minuten per Hand geschwenkt.

Nach dem Extraktionsvorgang wurde die Essigsäurekonzentration in der wässrigen Phase gaschromatographisch bestimmt und über die Massenbilanz auf die Konzentration in der organischen Phase zurückgeschlossen.

#### 4.1.1.2 Versuchsergebnisse

In Abbildung 28 ist der Einfluss der Konzentration des Extraktionsmittels auf die Extraktion von Essigsäure dargestellt. Der Prozentsatz der entfernten Essigsäure nach einer Trennstufe ist gegen die verschiedenen W/O Phasenverhältnisse aufgetragen.

$$[\% \text{ Entferntes HAC}] = \left(1 - \frac{c_{\text{HAC,Raffinat}}}{c_{\text{HAC,Zulauf}}}\right) * 100 \quad (44)$$

Daraus ist klar ersichtlich, dass sich die Verdünnung des Extraktionsmittels mit Lösemittel negativ auf die Extraktion auswirkt. Von allen untersuchten Extraktionspunkten war das mit 80% verdünnte Cyanex 921 am schlechtesten, während das reine Cyanex 923 am besten war (Abbildung 28). Die Versuchsergebnisse sind mit jenen von M. Wisniewski und M. Pierzchalska [3] vergleichbar.

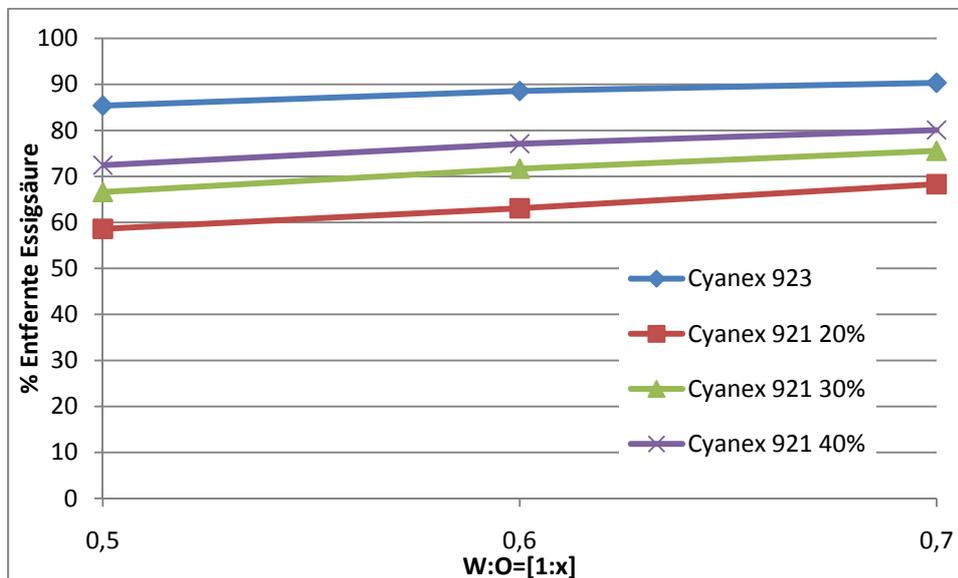
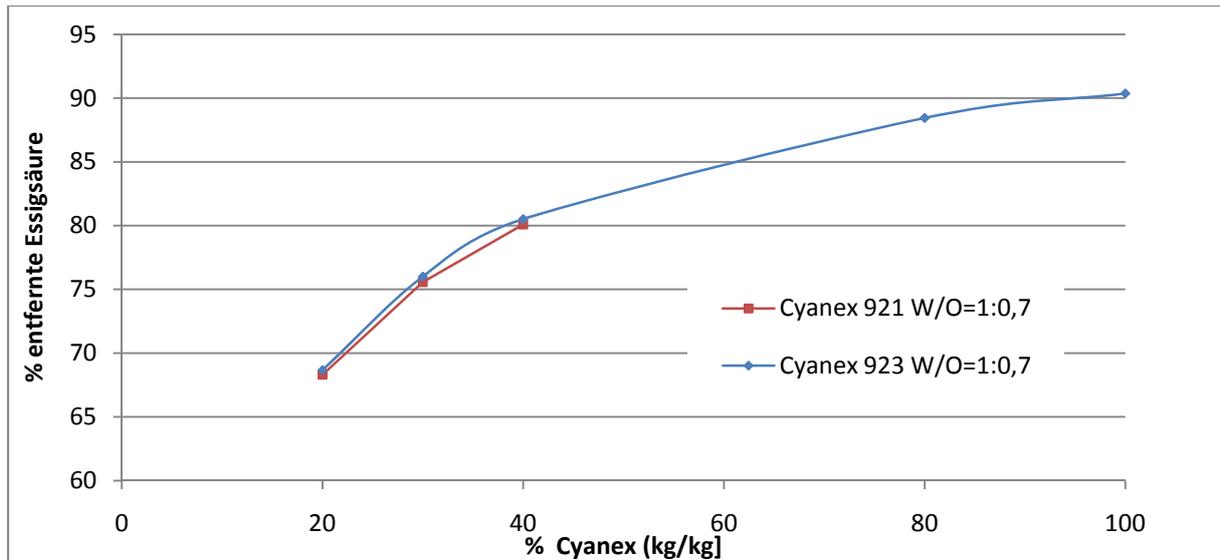


Abbildung 28: Einfluss des Lösungsmittels auf die Extraktion von Essigsäure.

Es konnte eine Zunahme der Extraktionswirkung mit zunehmender Konzentration des Extraktionsmittels in der organischen Phase festgestellt werden. Mit abnehmendem W/O-Verhältnis nimmt ebenfalls die Extraktionswirkung zu. Da sich unverdünntes Cyanex 923 bereits als das am besten geeignete Extraktionsmittel herausstellte, wurde die letzte Versuchsreihe mit Cyanex 923, bei der der Effekt der Verdünnung des Cyanex bei verschiedenen Phasenverhältnissen durchgeführt werden sollte, verkürzt. Es wurden lediglich die unterschiedlichen Konzentrationen des Extraktionsmittels bei einem Phasenverhältnis von W/O=1:0,7 durchgeführt. (Abbildung 29) Im Vergleich weisen die beiden Extraktionsmittel dasselbe Extraktionsvermögen bei gleicher Verdünnung auf, doch wurde aufgrund der einfacheren Handhabung die Wahl des Extraktionsmittels zu Gunsten des Cyanex 923 getroffen. Der Unterschied zwischen Cyanex 921 und Cyanex 923 auf die Extraktion von Essigsäure wird wie bei Al Muddaf et al. [2] als gering eingeschätzt.



**Abbildung 29: Einfluss des Lösemittels auf die Extraktion von Essigsäure mittels Cyanex 923**

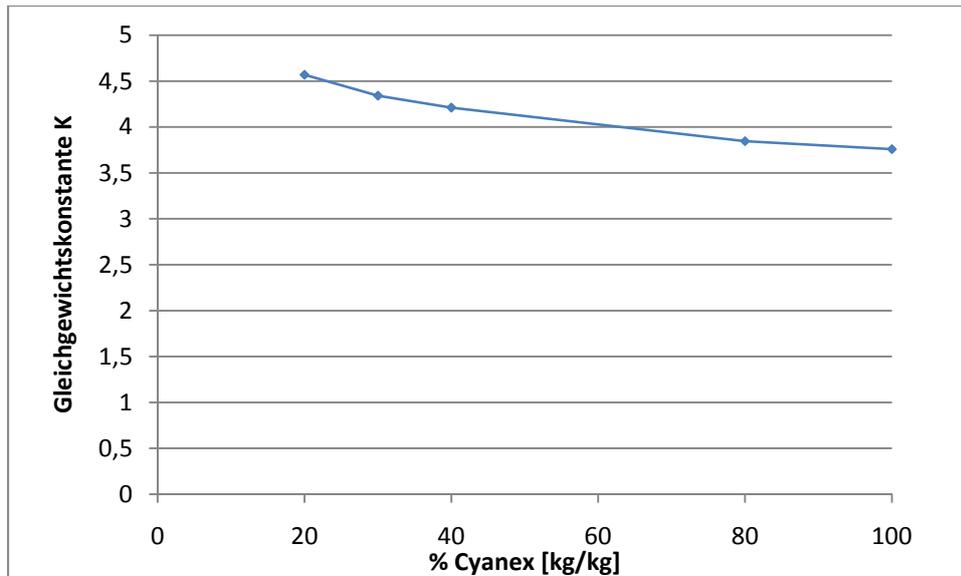
Unter der Annahme, dass ein Mol TOPO ein Mol Essigsäure (Gleichung (45)) bindet, kann für die Konzentration des TOPO\*HOAC Komplexes die Konzentration entfernter Essigsäure eingesetzt werden. Somit kann die Gleichgewichtskonstante für die Extraktion errechnet werden.



daraus ergibt sich nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{[\text{TOPO} * \text{HOAC}]_{\text{organisch}}}{[\text{HOAC}]_{\text{wässrig}} * [\text{TOPO}]_{\text{organisch}}} \quad (46)$$

In Abbildung 30 ist die Gleichgewichtskonstante von Cyanex 923 über verschiedenen Verdünnungen in Shellsol T aufgetragen. Hieraus ist ersichtlich, dass das Reaktionsgleichgewicht bei höheren Cyanex Konzentrationen abnimmt.



**Abbildung 30: Gleichgewichtskonstante der Cyanex-Essigsäureextraktion bei 40°C**

Aufgrund dieser Versuchsergebnisse wurde unverdünntes Cyanex 923 als Extraktionsmittel für die Pilotversuche gewählt.

#### 4.1.2 Pilotanlage (Teil 1)

Ziel der Pilotanlagenversuche war es, das im Labor gewählte Extraktionsmittel in der Praxis zu untersuchen. Ermittelt wurde, ob die Extraktionswirkung der einstufigen Extraktion der Laborversuche in einer mehrstufigen Kolonne soweit verbessert werden kann, dass eine Gesamtrestkonzentration von TOC < 7 mg/l im Raffinat erreicht werden kann. Des Weiteren wurde untersucht, ob für das Extraktionsmittel ein Lösungsmittel für den Gesamtprozess notwendig ist, insbesondere für die Destillation.

Auch galt es zu gewährleisten, dass ein geschlossener Extraktionsmittelkreislauf zu erreichen ist.

##### 4.1.2.1 Verfahrensbeschreibung

Abbildung 32 zeigt den Aufbau der Pilotanlage. Sole-Lösung und Extraktionsmittel wurden mittels Wärmetauscher auf 40°C erwärmt. Die wässrige Phase wurde am Kopf der Extraktionskolonne und die organische Phase am Sumpf in die Kolonne geführt. Die organische Phase steigt aufgrund des Dichteunterschieds als disperse Phase auf.

Durch die eingebrachte Energie des Rotors entsteht ein heterogenes Gemisch, bei dem die Tropfengröße des Extraktionsmittels bzw. der Holdup mittels Drehzahlregulierung festgelegt werden kann. Die gereinigte Salzlösung verließ am Sumpf die Extraktionskolonne, das Extraktionsmittel wurde vom Kopf der Kolonne über einen Wärmetauscher (80°C) der

Vakuumdestillation zugeführt. Die Destillation wurde bei 120°C und 0,7 bar (abs.) betrieben. Das viel schwerer siedende Cyanex wurde als Sumpfprodukt der Destillation abgezogen, während die leichter siedenden Komponenten Wasser und Essigsäure am Kopf als Destillat abgezogen wurden. Das Essigsäure-Wassergemisch wurde so aus dem System geschleust, während das Cyanex zur Extraktion rückgeführt wurde. Das Fließbild der gesamten Anlage ist in Abbildung 31 dargestellt.

#### **4.1.2.2 Mess- und Regeltechnik**

Die Regelung der Rührerdrehzahl und der Sumpftemperatur der Destillation erfolgten manuell während der Druck in der Destillationskolonne durch einen Druckregler über die Vakuumpumpe konstant am vorgegebenen Wert gehalten wurde.

Die Temperaturen in der Extraktionskolonne sowie im Sumpf und Kopf der Destillationskolonne wurden über eine Software aufgezeichnet. Die Essigsäurekonzentration und der TOC-Wert wurden im Zulauf und in regelmäßigen Abständen im Raffinat gemessen. Die wasserlöslichen Komponenten von Cyanex und Undecan wurden indirekt bestimmt.

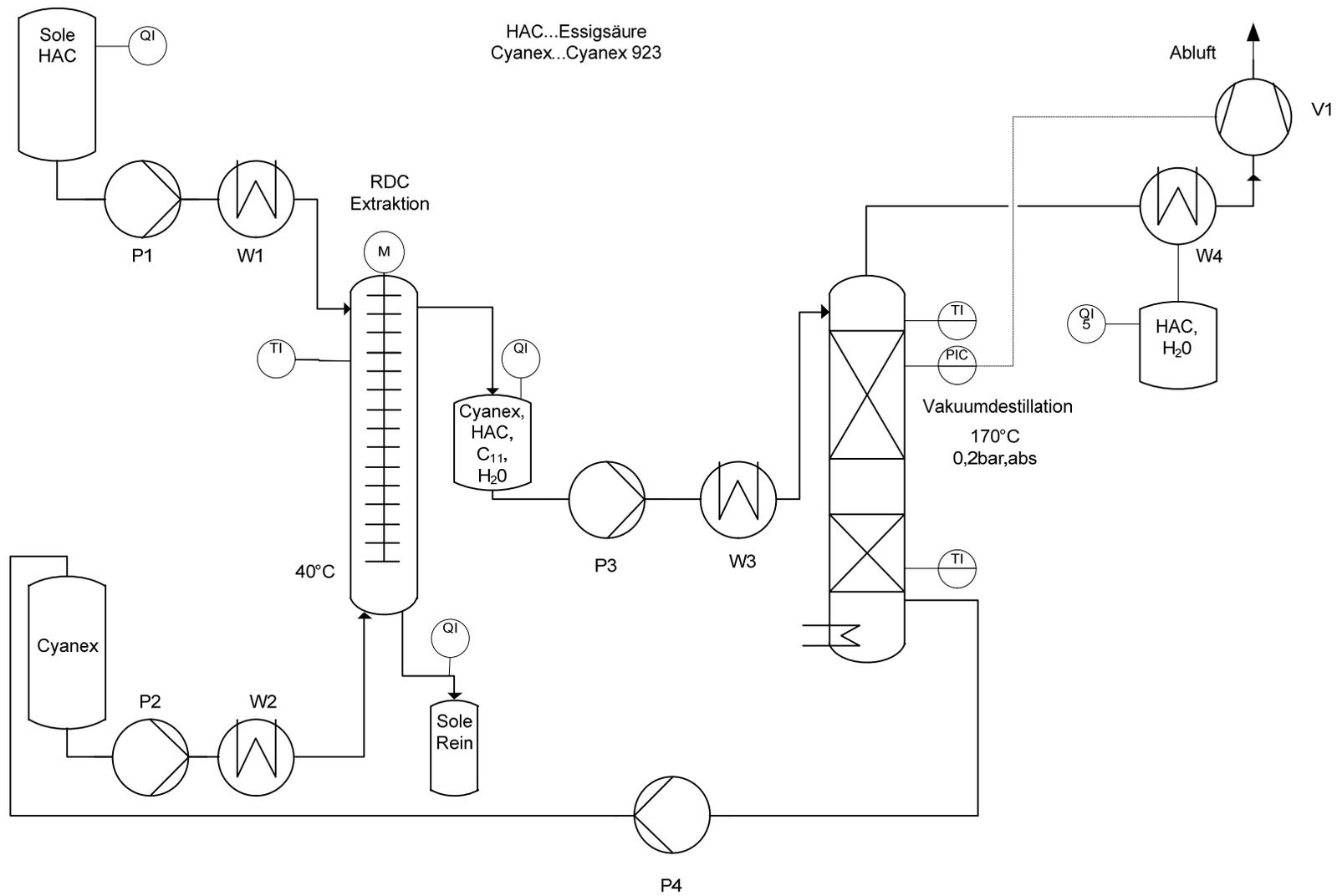


Abbildung 31: Fließbild der Pilotextraktionsanlage



**Abbildung 32: Aufbau der Extraktionspilotanlage**

#### **4.1.2.3 Anlagendetails**

##### **4.1.2.3.1 Extraktion**

Kolonntyp: Kühni Extraktionskolonne

Durchmesser: DN25

Höhe: 1,5 m

##### **4.1.2.3.2 Destillation**

Kolonntyp Vakuumdestillation mit 2 Packungssektionen zu je 1 m

Füllkörper 6 mm Raschigringe

##### **4.1.2.3.3 Pumpen**

###### **P1:**

Edmund Bühler MP-KL 01014 Schlauchquetschpumpe

###### **P2:**

Laborschlauchpumpe PLP3030 (Behr LaborTechnik Düsseldorf)

**P3:**

Ismatec IS 19ST Schlauchquetschpumpe

**V1:**

Vakuumpumpe      ILMAC Membranpumpe

**4.1.2.4 Versuchsdurchführung**

Folgende Lösungen wurden in den Pilotversuchen verwendet

**Tabelle 4: Ausgangslösungen Pilotversuche 1**

Phase	Zusammensetzung	TOC [mg/l]
organisch	4,5 l Cyanex 923	
wässrig	deionisiertes Wasser 600 mg/l Essigsäure 20 Gew. % Natriumchlorid pH=2,5 mit HCl eingestellt	237

Der pH-Wert der wässrigen Lösung wurde soweit gesenkt, dass sichergestellt werden konnte, dass der pKs Wert der Essigsäure unterschritten ist und somit die Essigsäure nicht dissoziiert vorliegt.

Zu Beginn der Pilotversuche wurden Kalibrationskurven für die Schlauchquetschpumpen für die wässrige und organische Phase sowie den Zulauf zur Destillationskolonne erstellt. Dazu wurden die verschiedenen Pumpenleistungen der Schlauchquetschpumpen eingestellt und das in einer vorgegebenen Zeit gepumpte Volumen bei Betriebsbedingungen (Temperatur, Medium, Gegendruck der hydrostatischen Säule) bestimmt. Somit ergibt sich ein direkter Zusammenhang zwischen Pumpenleistung und Volumenstrom. Es wurden mindestens vier Pumpenleistungen vermessen.

Zur Bestimmung der Löslichkeit von Cyanex in Wasser wurde am Beginn der Pilotversuche Salzwasser ohne Essigsäure in der Extraktionskolonne mit Cyanex in Kontakt gebracht. Anschließend wurde der TOC Wert gemessen. Daraus ließ sich auf die Löslichkeit von Cyanex im Wasser schließen. Dieser Wert wurde zur Bestimmung der Essigsäurekonzentration von allen weiteren TOC Messwerten des Raffinats als Nullwert abgezogen.

Nach dieser Eingangsphase wurde Essigsäure aus der wässrigen Phase mit Cyanex 923 im Phasenverhältnis W/O=1/0,7 bei einer Rührerdrehzahl von 540 U/min extrahiert. Das Raffinat wurde mittels TOC Summenparameteranalyse vermessen. Die organische

Phase wurde in der Destillationskolonne bei 700 mbar abs. und einer Sumpftemperatur von 120°C gestriipt und wieder der Extraktion zugeführt.

#### 4.1.2.5 Versuchsergebnisse

##### 4.1.2.5.1 Kalibrationsgeraden der Schlauchquetschpumpen:

Als Beispiel für die Pumpenkalibrationen wird in Abbildung 33 die Kalibrationsgerade der Pumpe P2 gezeigt.

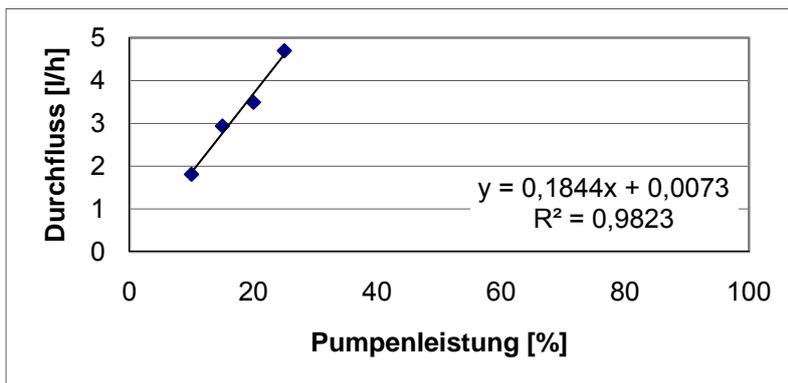


Abbildung 33: Kalibration Zulaufpumpe Destillation

Wie es bei zwangsfördernden Pumpen üblich ist, sind Pumpenleistung und Volumenstrom im direkten linearen Zusammenhang. Die Gerade sollte theoretisch durch den Nullpunkt führen, da es bei null Leistung auch zu keiner Förderung kommen kann. Da die Kalibrationspunkte im Bereich der späteren Versuchsparameter liegen, wurde jedoch auf den zusätzlichen theoretischen Punkt verzichtet. Über Umformung der jeweiligen Regressionsgeraden auf die Form  $x=(y-d)/k$  lässt sich der Zusammenhang zwischen erwünschtem Förderstrom und Pumpenleistung herstellen. Wobei  $x$  die Pumpenleistung in Prozent und  $y$  den Förderstrom in l/min bezeichnen. In Tabelle 5 sind die Pumpenkalibrationen der drei Pumpen zusammengefasst.

Tabelle 5: Pumpenkalibration der Extraktionspilotanlage

Pumpe	Kalibrationsgerade	Pumpenleistung
P1	$y=0,1875x-0,1358$	$x=(y+0,1358)/0,1875$
P2	$y=0,18844x-0,0073$	$x=(y+0,0073)/0,1844$
P3	$y=0,17502x+0,07715$	$x=(y-0,07715)/0,17502$

#### 4.1.2.5.2 Dichtemessungen

Tabelle 6: Dichten der beiden Extraktionsphasen

Phase	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]
wässrig	1233
organische (lt. Herstellerangaben)	873,5

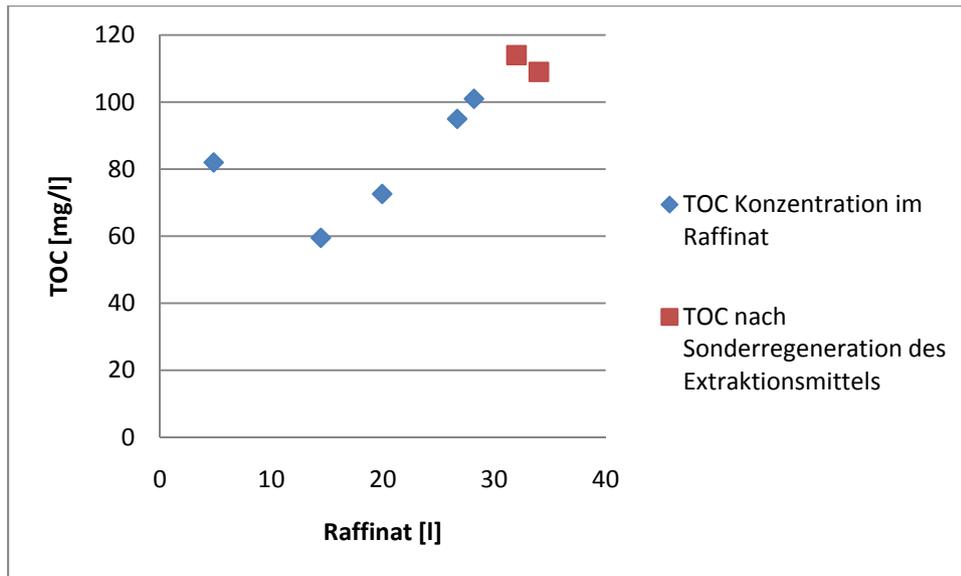
#### 4.1.2.5.3 Extraktion

Der TOC-Wert des Zulaufs zur Extraktionskolonne wurde zwei Mal mittels TOC Summenparametermethode vermessen. Es ergaben sich dabei (TOC) Werte von 237 bzw. 232 mg/l.

Die Extraktion von reiner Natriumchloridlösung mit Cyanex 923 ergab eine Löslichkeit von 33 mg/l TOC des Cyanex in der wässrigen Phase. Diese ist im Vergleich zur Löslichkeit laut Hersteller (10 mg/l) erhöht.

Die Ergebnisse der Extraktion von Essigsäure aus 20%iger NaCl-Lösung sind in Abbildung 34 dargestellt.

Der TOC Verlauf im Raffinat ist gegen das extrahierte Volumen aufgetragen. Die Kurve zeigt am Anfang der Extraktion noch einen recht hohen TOC Wert, der zunächst bis 57 mg/l abnimmt und durch Vermischung des Lösungsmittels mit dem unzureichend regenerierten Rücklauf aus der Destillation (vgl. Abbildung 31) wieder ansteigt. Es wurde angenommen, dass der hohe Anfangs-TOC und auch die erhöhte Löslichkeit von 33 mg/l Cyanex in reinem Salzwasser durch unbekannte lösliche Verbindungen des frischen Cyanex verursacht wurden. Diese könnten im Laufe mehrerer Extraktionszyklen komplett aus dem Extraktionsmittel gewaschen worden sein, weshalb sich die TOC Konzentration in späteren Messungen auf 57 mg/l verringerte. Danach ist ein stetiger Anstieg der Konzentration im Raffinat zu beobachten, was darauf schließen lässt, dass das Strippen der Essigsäure aus dem beladenen Extraktionsmittel nicht gelungen ist. Dies wurde auch durch die gaschromatographische Analyse des Destillats bestätigt.



**Abbildung 34: TOC Abbau im Raffinat**

Um zu überprüfen, ob die Abtrennung der Essigsäure in der Destillationskolonne aufgrund der relativ geringen Mengen an Wasser und Essigsäure und die somit recht geringe verdampfte Wärmemenge scheiterte, wurde das Gemisch in einer Vakuumdestillation mit Heizmantel destilliert. Über die Begleitheizung wurde in der Kolonne ein Temperaturprofil eingestellt, dessen Temperatur an jeder Stelle deutlich über dem Siedepunkt der Essigsäure lag. Auch bei diesem Versuch wurden viele zu geringen Mengen Essigsäure im Destillat wiedergefunden.

Das Extraktionsmittel wurde danach abermals zur ergänzenden Prüfung in der Extraktionskolonne zum Extrahieren verwendet. Es konnte jedoch keine weitere Verbesserung des TOC Abbaus festgestellt werden.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde eine weitere Literaturrecherche über den Einfluss von Lösungsmittel auf die Reaktivdestillation durchgeführt. Hong et al.[12] empfiehlt, inaktive Lösungsmittel zur Strippung von Karbonsäuren zu verwenden. Zu den inaktiven Lösungsmitteln zählen in diesem Fall Alkane, Benzen, und alkylsubstituierte Aromate. Diese gewährleiten eine geringe Verteilung der Säure im Lösungsmittel. Weiters verschieben höhere Konzentrationen von inerten Lösungsmitteln die Gleichgewichtskurve in Richtung der wässrigen Phase. Diese Mechanismen fördern das Strippen der Säure aus der organischen Phase.

### **4.1.3 Pilotanlage (Teil 2)**

#### **4.1.3.1 Versuchsbeschreibung**

Um nachzuweisen, dass es möglich ist, einen geschlossenen Kreislauf des Extraktionsmittels inklusiver Regeneration zu gewährleisten, wurde für die weiteren Versuche das Extraktionsmittel mit Lösungsmittel verdünnt.

Als Lösungsmittel wurde Undecan gewählt. Undecan zeichnet sich vor allem durch seine Unpolarität und die daraus folgende Unlöslichkeit in Wasser aus. So kommt es zu keiner merklichen Erhöhung des TOC Wertes im Raffinat durch das Lösungsmittel und bildet mit Wasser und Essigsäure ein heterogenes Tiefsiedeazeotrop.

Um eine Kreislaufführung zu ermöglichen, diente ein Phasentrenner der Trennung von organischer und wässriger Phase des Destillats.

#### **4.1.3.2 Verfahrensbeschreibung**

Der Extraktionsteil der Versuchsanlage blieb im Vergleich zur Versuchsreihe mit reinem Extraktionsmittel gleich.

Die Destillation wurde nun bei wesentlich geringerem Druck betrieben, um auch das Undecan als heterogenes Kopfprodukt abziehen zu können. So kann das Undecan nicht nur als inertes Lösungsmittel die Strippung der Essigsäure aus der organischen Phase unterstützen, sondern auch als Schleppmittel bei der Destillation dienen. Es entsteht ein heterogenes Destillat, welches mit Hilfe eines einfachen Phasentrenners getrennt werden kann. Das leichtere Undecan wird wieder dem Extraktionsmittel beigemischt.

Das Wasser-Essigsäuregemisch fällt als schwere Phase an und kann so aus dem Prozess geführt werden.

Abbildung 35 zeigt die Pilotanlage zur Extraktion von Essigsäure mit Cyanex/Undecan als organische Phase.

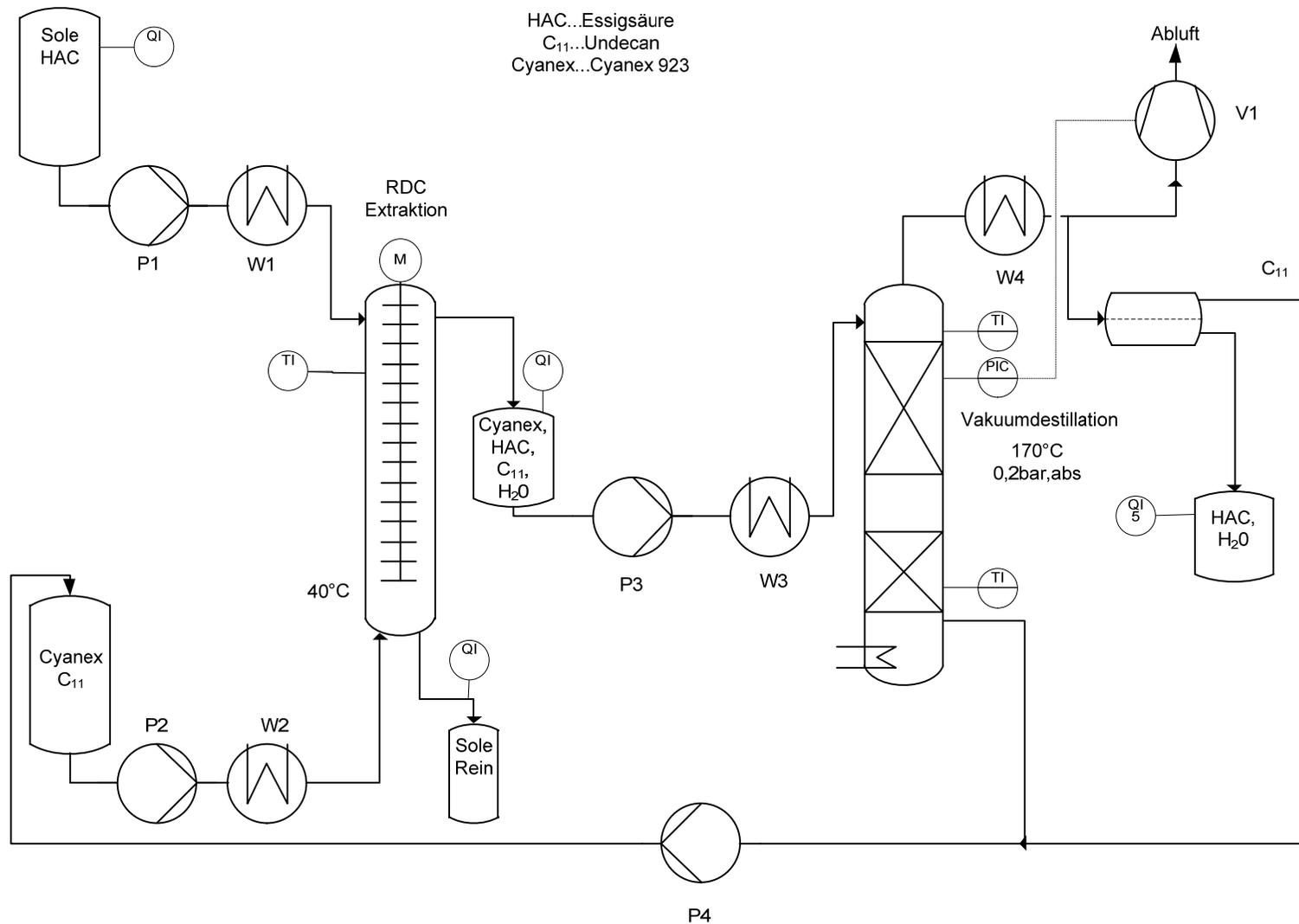


Abbildung 35: Fließbild Pilotextraktionsanlage mit Phasentrennung des Kopfproduktes

#### 4.1.3.3 Versuchsdurchführung

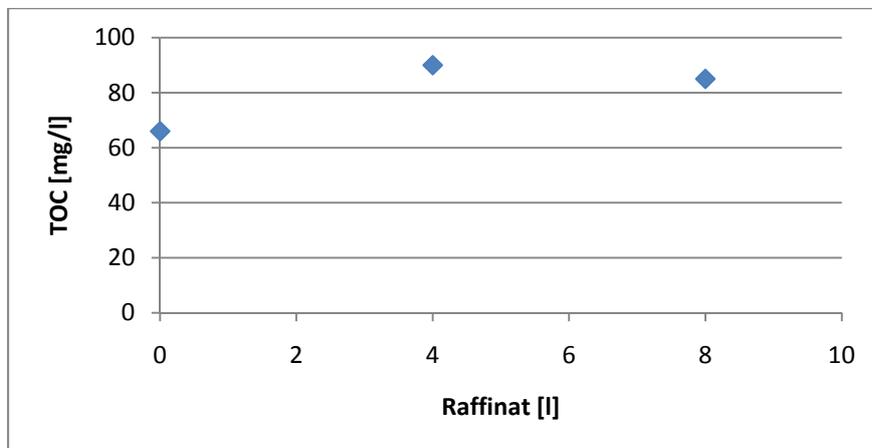
Bei den Versuchen wurden folgende Ausgangslösungen verwendet:

**Tabelle 7: Ausgangslösungen Pilotversuche 2**

Phase	Zusammensetzung	TOC [mg/l]
Organisch	80 Gew.% Cyanex 923 20 Gew. % Undecan	-
Wässrig	deionisiertes Wasser 600 mg/l Essigsäure 20 Gew. % Natriumchlorid pH=2,5 mit HCl eingestellt	237

Die Extraktionskolonne wurde mit einer Rührerdrehzahl von 720 U/min, einer Temperatur von 40°C betrieben und das Verhältnis von organischer zur wässrigen Phase mit 1:1 gewählt. Das Extrakt wurde bei -970 mbar und einer Sumpftemperatur von 120°C destilliert.

#### 4.1.3.4 Versuchsergebnis



**Abbildung 36: Verlauf des TOC Wertes aufgetragen über das Raffinatvolumen**

In Abbildung 36 ist der Verlauf des TOC Summenparameters gegen die extrahierte Zulauflösung abgebildet. Der Startwert mit 60 mg/l liegt im selben Bereich wie im vorigen Versuch. Daraus lässt sich schließen, dass das Undecan erwiesenermaßen keinen negativen Einfluss auf den TOC Wert im Raffinat hat. Danach pendelte sich der TOC im Bereich von 90 mg/l ein. Aus diesen Messwerten erkennt man, dass sich die Essigsäure aus dem Extraktionsmittel Undecan als Lösungsmittel stripfen ließ. Dies bestätigten auch die GC

Analysen des Destillats, in dem relativ große Mengen an Essigsäure (80 g/l) nachgewiesen werden konnten.

#### **4.1.4 Ergebnis der Extraktionsversuche**

Bei den Schüttelversuchen im Labor wurde festgestellt, dass reines Cyanex 923 dem Cyanex 921 aufgrund des deutlich besseren Extraktionsvermögens vorzuziehen ist. Auch die physikalischen Eigenschaften sprechen klar für den Einsatz des Cyanex 923 bei der Extraktion von Essigsäure aus salzhaltigen wässrigen Lösungen. Bei den verschiedenen Verdünnungsreihen mit Shellsol T stellte sich heraus, dass mit zunehmender Konzentration des Extraktionsmittels im Lösemittel der TOC Gehalt im Raffinat abnahm und somit reines Cyanex die beste Extraktionswirkung zeigte. Mit unverdünntem Cyanex 923 konnten bei einem Phasenverhältnis von  $W/O = 1/0,7$  90% der Essigsäure aus der wässrigen Phase extrahiert werden.

Die Pilotversuche wurden in einer 1,5 m hohen Kühni Extraktionskolonne mit reinem Cyanex 923 durchgeführt. Der TOC-Gehalt des Abwassers konnte im Raffinat auf 57 mg/l reduziert werden. Die Essigsäure im Extrakt konnte allerdings durch die nachfolgende Destillation nicht aus dem Extraktionsmittel entfernt werden, wodurch der TOC-Gehalt des Raffinats in den folgenden Extraktionszyklen stetig zunahm. Durch Extraktion von Salzwasser ohne Essigsäure wurde festgestellt, dass sich rund 30 mg/l TOC an organischen Verbindungen aus frischem Cyanex 923 in der wässrigen Phase anreichern.

Da in den Pilotversuchen 1 nachgewiesen wurde, dass man das mit Essigsäure beladene Extraktionsmittel nicht ohne Lösungsmittel destillativ regenerieren kann, wurde in den Pilotversuchen 2 Undecan als Lösungsmittel der organischen Phase beigemischt. Nach Vakuumdestillation bei 120°C und -950 bar konnte wieder ein TOC-Gehalt von 65 mg/l erreicht werden. Als Folge dessen pendelte sich der TOC Wert im Raffinat bei rund 90 mg/l ein.

Dieser Wert lässt sich durch eine größere Anzahl von Trennstufen reduzieren. Da sich jedoch eine erhebliche Menge an Kohlenstoff vom Extraktionsmittel löst, ist diese Methode für diese Aufgabenstellung nicht anwendbar.

## 4.2 Destillation

Ziel dieser Laborversuche war es, mit der diskontinuierlichen Destillationsapparatur etwaige Tiefsiedeazeotrope der Essigsäure mit Hilfsstoffen zu finden. So wurden Diethylether, Toluol und Trichlorethylen als Schleppmittel getestet. Weiters galt es zu überprüfen, ob die berechneten Tiefsiedeazeotrope im Laborversuch nachgewiesen werden können.

### 4.2.1 Versuchsanlage

Abbildung 37 zeigt den Versuchsaufbau für die diskontinuierlichen Destillationslaborversuche. Das Versuchsgemisch wurde in Kolben B1 gefüllt und mittels eines Ölbad und Heizplatte erhitzt. Um gleichmäßige Temperaturverteilung im Kolben zu erreichen wurde dieser mit einem Magnetrührer gerührt. Das aufsteigende Dampfgemisch wurde mittels Destillierbrücke kondensiert und im Spinnenkolben fraktioniert aufgefangen. Die Temperaturen des Sumpfes sowie des aufsteigenden Dampfes wurden mittels Quecksilberthermometer gemessen.

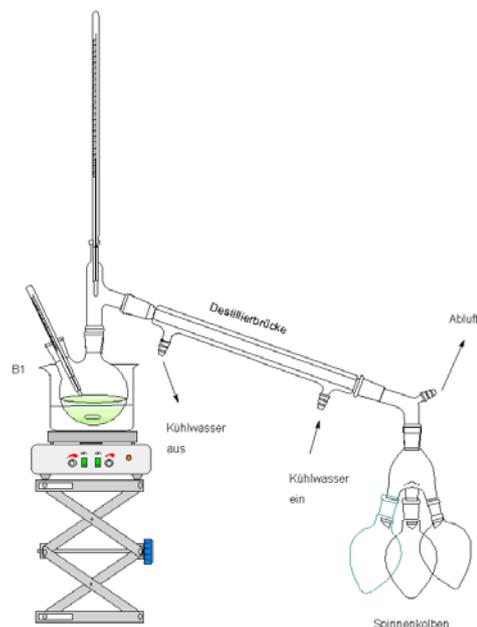


Abbildung 37: Diskontinuierliche Labor-Destillationsapparatur

### 4.2.2 Versuchsdurchführung

Das jeweilige Gemisch wurde in einen 200 ml Kolben B1 gefüllt und mit einem Magnetrührer gerührt. Die Leistung der Heizplatte wurde konstant gehalten, die Temperaturen im Kolben und in der Gasphase beobachtet und protokolliert. Die Einteilung der Fraktionen erfolgte durch Beobachtung der Dampftemperatur. Bei relativ starken Veränderungen dieser wurde

das Destillat als jeweils neue Fraktion gesammelt. Diese Fraktionen wurden gaschromatographisch auf ihren Essigsäuregehalt untersucht. Als Endtemperatur wurden 100°C festgelegt, da es aus Kostengründen als wenig sinnvoll zu erachten ist, das Wasser zu verdampfen und die Essigsäure als Sumpfprodukt abzuziehen. Der pH Wert der Lösungen wurde mittels Salzsäure auf pH=1 eingestellt.

Die Essigsäurekonzentration im Sumpf wurde rechnerisch aus der Differenz der in den Fraktionen enthaltenen Essigsäure und der Ausgangskonzentration ermittelt.

**Tabelle 8: Versuchsmatrix der Destillationsversuche**

	Hilfsstoff	Salzgehalt	Zusammensetzung
Wasser-Essigsäure	-	20 % (w/w)	
Wasser-Essigsäure	Diethylether	20 % (w/w)	50 g : 73,5 g
Wasser-Essigsäure	Trichlorethylen	20 % (w/w)	50 g : 73,5 g
Wasser-Essigsäure	Toluol	21,25 % (w/w)	50 g : 50 g

### 4.2.3 Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse der Destillationsversuche in der diskontinuierlichen Destillationsapparatur sind in diesem Kapitel angeführt, während die Ergebnisse der Analysen im Anhang zusammengefasst sind.

Wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben, besteht die Möglichkeit Tiefsiedeazeotrope von heterogenen Systemen mit ausgeprägter Mischungslücke anhand der Dampfdrücke der Reinstoffe abzuschätzen. Die Dampfdrücke wurden aus Daubert & Danner [18] entnommen und in Tabelle 9 dargestellt. Zur Ermittlung des Dampfdruckes wird Formel (47) verwendet, in welcher die Temperatur in Kelvin einzusetzen ist:

$$p^s = \exp \left( A + \frac{B}{T} + C * \ln(T) + D * T^E \right) \quad (47)$$

**Tabelle 9: Paramter zur Dampfdruckberechnung**

	A	B	C	D	E
<b>Wasser</b>	7,36E+01	-7,26E+03	-7,30E+00	4,17E-06	2,00E+00
<b>Toluol</b>	8,34E+01	-7,00E+03	-9,16E+00	6,23E-06	2,00E+00
<b>TCE</b>	5,94E+01	-5,47E+03	-5,83E+00	4,51E-03	1,00E+00
<b>Diethylether</b>	1,01E+02	-6,31E+03	-1,23E+01	1,38E-05	2,00E+00

Wie im Abschnitt 3.4.2 gezeigt, kommt es zu einer Siedepunktserhöhung in der wässrigen Phase durch den Einfluss des Salzes. Zur Berechnung des Dampfdrucks der wässrigen Phase wurde die Siedepunktserhöhung aus Abbildung 19 von der Berechnungstemperatur abgezogen.

$$p_{\text{wässrig}}^s = \exp \left[ A + \frac{B}{T - \Delta T} + C * \ln(T - \Delta T) + D * (T - \Delta T)^E \right] \quad (48)$$

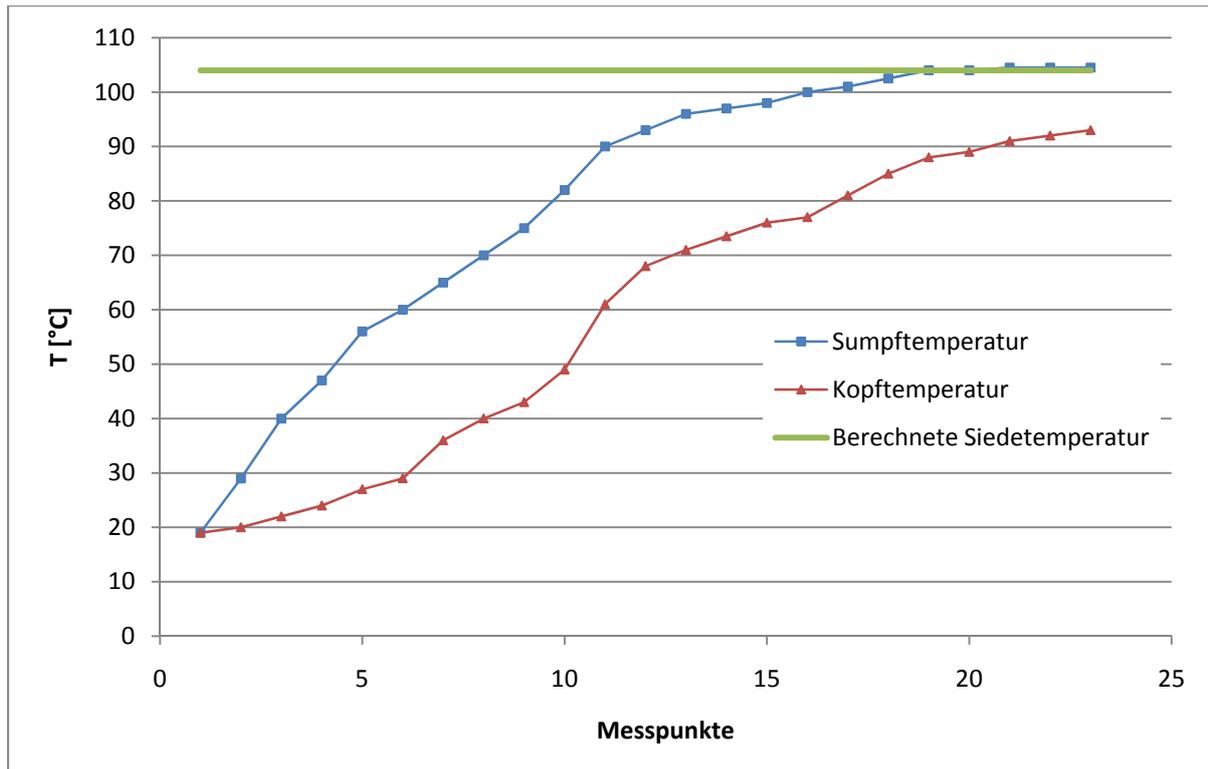
Die Reinstoffdampfdrücke sowie die berechneten Dampfdrücke der Mischungen sind in Tabelle 10 aufgelistet. Die Siedepunkte des Wasser-Schleppmittel-Gemischs wurden mit Formel (35) berechnet.

**Tabelle 10: Siedepunkte von Wasser, Toluol, Trichlorethylen, Diethylether bei Umgebungsdruck**

	Wasser	Toluol	TCE	Et2O
Reinstoff [°C]	100	111	87	34
Gemisch mit Wasser [°C]	-	84	73	33
Siedepunkt des Gemischs unter Einfluss des Salzes	104	87	77,5	33,1

#### 4.2.3.1 Wasser-Essigsäure- 20% (w/w) NaCl

Im CRC Handbook of Chemistry and Physics [5] wurde ein Tiefsiedeazeotrop von Wasser und Essigsäure bei einer Temperatur von 76,6° C angegeben. Um dies zu überprüfen wurde ein Wasser-Essigsäuregemisch untersucht.



**Abbildung 38: Kopf- und Sumpftemperatur des Wasser-Essigsäure-Salz Gemisches bei Umgebungsdruck beim Destillationsversuch aufgetragen über Zeit**

Wie in Abbildung 38 ersichtlich, kam es bei diesem Versuch zu keinen markanten Unstetigkeiten der Kopftemperatur und Sumpftemperatur. Daraus lässt sich schließen, dass auch keine tiefsiedendene Fraktion, welche einen verhältnismäßig großen Anteil an Essigsäure mitgeschleppt hätte, vorhanden ist.

So konnten lediglich 3% der Essigsäure der Ausgangslösung in den Fraktionen 1-4 nachgewiesen werden.

#### 4.2.3.2 Wasser-Essigsäure-Salz-Diethylether

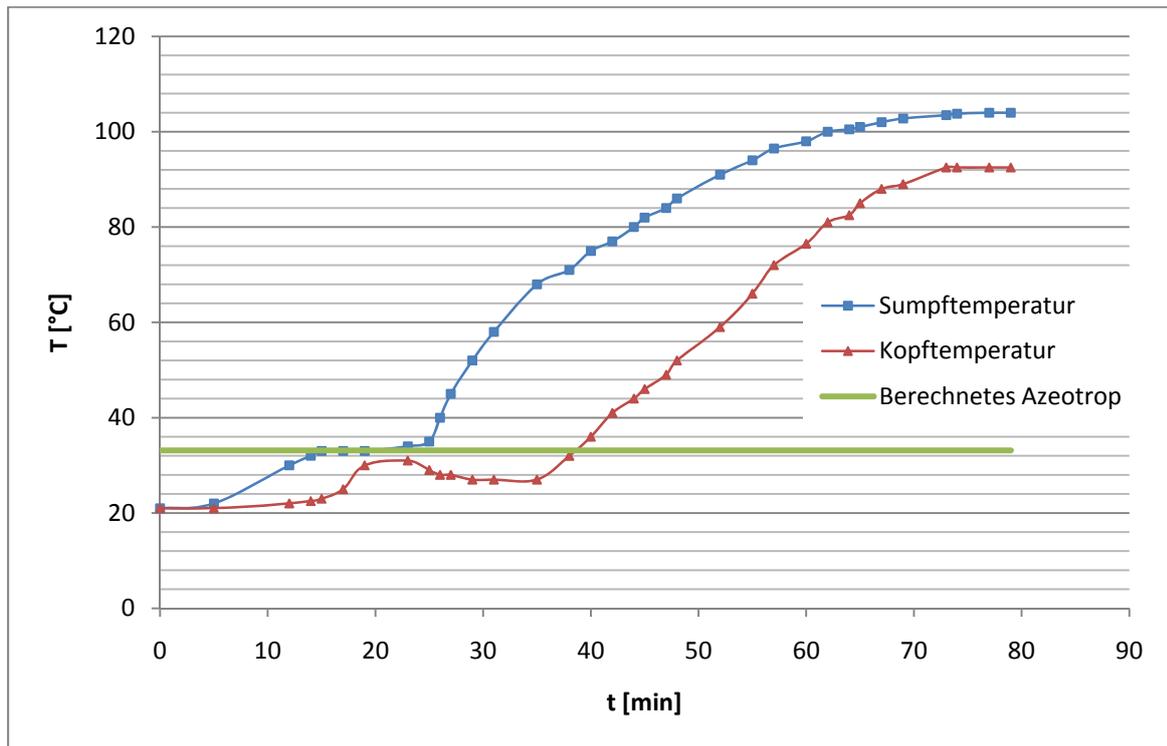
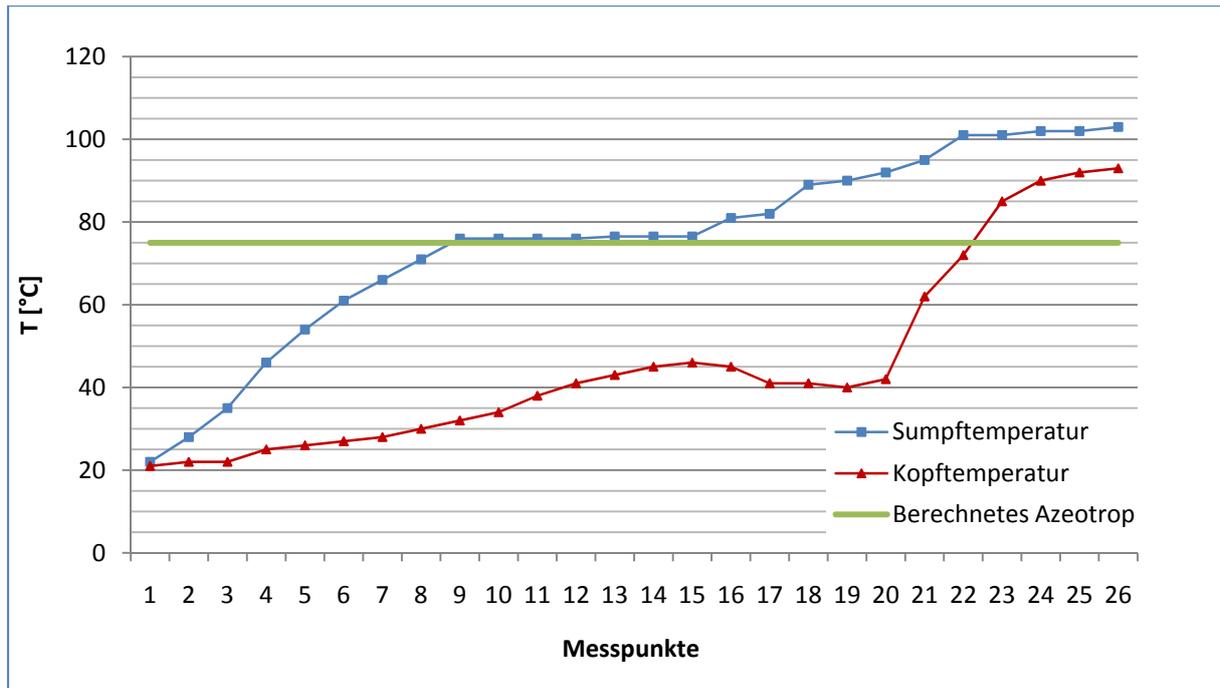


Abbildung 39: Kopf- und Sumpftemperatur bei Umgebungsdruck des Wasser-Essigsäure-Salz-Diethylether Gemisches beim Destillationsversuch aufgetragen über Zeit

Im Bereich von 32°C Sumpftemperatur kam es zur Abtrennung des Diethylethers. Dies entspricht dem Siedepunkt des Hilfsstoffes. Es konnte jedoch in keiner der beiden Phasen des heterogenen Destillats Essigsäure nachgewiesen werden. Im restlichen Verlauf des Versuchs kam es zu keiner weiteren Fraktionsbildung.

#### 4.2.3.3 Wasser-Essigsäure-Salz-Trichlorethylen

Der Siedepunkt des reinen Trichlorethylens (TCE) liegt bei 87°C. Laut Gmehling [34] ist ein binäres Tiefsiedeazeotrop von TCE und Essigsäure bei 86°C (3,8% HOAc, 96,2% TCE) vorhanden.

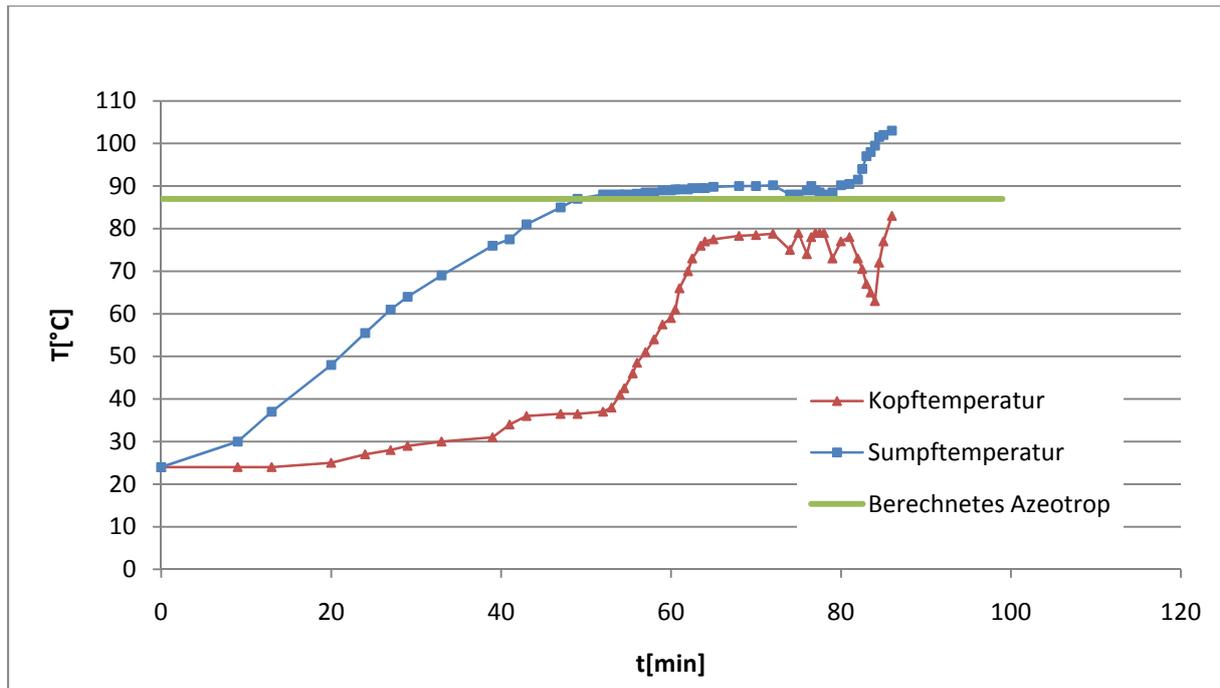


**Abbildung 40: Kopf- und Sumpftemperatur bei Umgebungsdruck des Wasser-Essigsäure-Salz-Trichlorethylen Gemisches beim Destillationsversuch aufgetragen über Zeit**

In diesem System kam es sehr deutlich zu einer Fraktionsbildung im Bereich von 75°C Sumpftemperatur, welche deutlich unter dem Siedepunkt des TCEs von 87°C liegt. Später konnte auch ein Tiefsiedeazeotrop beobachtet werden. Jedoch konnte in keiner Fraktion Essigsäure nachgewiesen werden.

#### 4.2.3.4 Wasser-Essigsäure-Salz-Toluol

Toluol bildet mit Wasser ein Tiefsiedeazeotrop. Das ist auch deutlich in Abbildung 41 durch den Anstieg der Kopftemperatur weit unter dem Siedepunkt der einzelnen Komponenten ersichtlich. Nach Anstieg der Kopftemperatur auf 80°C kommt es zu keinen weiteren Unstetigkeiten im Verlauf der Temperaturen.



**Abbildung 41: Kopf- und Sumpftemperaturen bei Umgebungsdruck der Wasser-Essigsäure Toluol Destillationsversuche aufgetragen über die Zeit**

Bei der Essigsäurebestimmung mittels GC Analyse wurde in etwa ein Drittel der Essigsäure im Kopfprodukt nachgewiesen. Allerdings wurde auch nahezu das gesamte Toluol mitverdampft. Zur ungefähren Kostenabschätzung wurde im Anhang eine Berechnung der theoretisch benötigten Verdampfungsenergie einer Großanlage durchgeführt.

Um das gesamte Toluol und das Essigsäure/Wassergemisch verdampfen zu können, wäre eine Leistung von 12,8 MW nötig. Dies ist bei der Menge von 15 m<sup>3</sup>/h Sole und 45 m<sup>3</sup>/h Toluol auch nicht überraschend. Bei einem durchschnittlichen Strompreis von rund 65 €/MWh [35] und 8500 Betriebsstunden im Jahr, ergäbe dies Kosten von rund 7 Mio €. Die Kosten für das Kühlwasser für den Kondensator sind hier nicht berücksichtigt.

#### 4.2.3.5 Resümee Destillationsversuche

Als bestes Schleppmittel für Essigsäure stellte sich Toluol heraus. So konnte ein Drittel der eingesetzten Essigsäure durch Beimengung von 50% Toluol als Kopfprodukt abgezogen werden. Doch konnte auch so nicht die geforderte Konzentration von 7 ppm TOC im Sumpfprodukt erreicht werden. Um dies realisieren zu können, müsste rund die dreifache Menge an Toluol eingesetzt werden.

Die berechneten Tiefsiedeazeotrope sowie der Einfluss des Salzes auf die Destillation konnten bestätigt werden.

### 4.3 Zusammenfassung des praktischen Teils

Zusammenfassend kann über die Extraktions- und Destillationsversuche gesagt werden, dass mit beiden Verfahren die Essigsäure aus der Sole entfernt werden konnte. Als Ergebnis der Extraktionsversuche kann angegeben werden, dass die Extraktion aufgrund der Löslichkeit des Extraktionsmittels in der wässrigen Phase nicht für die gegebene Aufgabenstellung verwendet werden kann.

Bei den Destillationsversuchen konnten Tiefsiedeazeotrope mit Essigsäure gefunden werden, wobei jedoch nur eine geringe Menge an Essigsäure mitgeschleppt wurde. Somit müsste eine zu große Menge an Schlepptomittel destilliert und wieder kondensiert werden, um den gewünschten Reinheitsgrad erreichen zu können. Aus Kostengründen ist dies jedoch für eine Großanlage äußerst unwirtschaftlich.

Als Alternative zu den hier untersuchten Verfahren bietet sich die Adsorption der Essigsäure an ein Adsorberharz an. Dies wurde von der Firma MionTec [36] im Labormaßstab mit Erfolg versucht und wird deshalb als vielversprechende Alternative für das Anlagendesign herangezogen.

## 5 Adsorption

Wie MionTec [36] berichtet, funktioniert die Abtrennung der Essigsäure aus der Salzlösung mittels Adsorberharz des Typs Lewatit AF 5, der im „Merry go round“ Verfahren mittels 3 Adsorbern geschaltet wird. Wobei jeweils zwei Adsorber im Lead-Lag Verfahren die Essigsäure adsorbieren und der Dritte einer Regeneration unterzogen wird. Die Essigsäure lag in assoziierter Form, also unter ihrem pKs Wert, vor. So konnten 20 g TOC/l Aktivkohle adsorbiert werden. Vorgeschlagen wurde eine Betriebsweise mit einer spezifischen Belastung von 5 Bettvolumen/h (BV/h). Mit dem angenommenen Volumenstrom von 15 m<sup>3</sup>/h entspricht dies einem Bettvolumen von 3 m<sup>3</sup>. Als Standzeit der Adsorber gab MionTec [36] eine Zeit von 5,7 h an.

Die nachfolgende Regeneration wurde mit 3 BV 4% Natronlauge durchgeführt.

Nach der Anhebung des pH Werts zur Neutralisation der Essigsäure musste der pH Wert des Festbetts wieder unter den pKs Wert der Essigsäure gesenkt werden. Dies wurde mittels 1%iger Salzsäure realisiert.

Da jedoch maximal die erste Hälfte der Natronlauge zum Neutralisieren der Essigsäure benötigt wird und die andere Hälfte nur als Sicherheitsmaßnahme dient, kann die zweite Hälfte der Natronlauge in einem separaten Tank für die nächste Regeneration zwischengelagert werden und kommt beim darauffolgenden Regenerationsschritt zu Beginn zum Einsatz. So kann der Natronlaugenbedarf um die Hälfte reduziert werden.

Um das Abwasser der Adsorberregeneration entsorgen zu können, muss es neutralisiert werden.

### 5.1.1 pH Wert

Laut Riedel [37] ergibt sich der pH Wert schwacher Säuren in wässriger Lösung aus folgender Gleichung:

$$pH = \frac{pKs - \lg(c_{HOAC})}{2} \quad (49)$$

$$c_{HOAC} = \frac{\dot{m}_{HOAC}}{\dot{V}_{Prozesswasser}} = \frac{30 \frac{kg}{h}}{15 \frac{m^3}{h}} = \frac{60,05 \frac{kg}{kmol}}{15 \frac{m^3}{h}} = 0,033 \frac{kmol}{m^3} \quad (50)$$

somit ergibt sich ein pH Wert von

$$pH = \frac{4,75 - \lg(0,033)}{2} = 3,11 \quad (51)$$

Da jedoch die Konzentration an Essigsäure mit fortlaufender Adsorption sinkt, steigt auch der pH-Wert. Daher muss das Prozesswasser mit einer anderen Säure, welche nicht adsorbiert wird, eingestellt werden. Salzsäure entspricht diesen Anforderungen. Diese wird nicht adsorbiert und reagiert bei Neutralisation mit Natronlauge zu Natriumchlorid, welches für die Elektrolyse als Edukt dient. Der pH Wert wird so auf 1 eingestellt, um sicher zu stellen, dass die Essigsäure assoziiert vorliegt.

$$c_{HCl} = 10^{-pH} = 10^{-1} = 0,1 \frac{kmol}{m^3} \quad (52)$$

$$m_{HCl} = c_{HCl} * MG_{HCl} * \dot{V}_{Sole} = 0,1 \frac{kmol}{m^3} * 36,64 \frac{kg}{kmol} * 15 \frac{m^3}{h} = 54 \frac{kg}{h} \quad (53)$$

Somit müssen 54 kg/h HCl dem Prozesswasser beigemischt werden, um den pH Wert sicher unter dem pKs Wert der Essigsäure zu halten.

### 5.1.2 Reaktionen

Bei der Regeneration der Adsorber reagiert die adsorbierte Essigsäure durch Anhebung des pH Werts zu ihrem Salz, dem Natriumacetat, gemäß der Reaktionsgleichung (54).



Natronlauge und Salzsäure können nach Gleichung (55) neutralisiert werden.



## 5.2 Verfahrensbeschreibung

Das Prozesswasser tritt im Stoffstrom 1 (Abbildung 42) in den Prozess ein und wird mittels Pumpe P1 durch die Anlage gefördert. 30%ige Salzsäure wird dem Prozesswasser mittels P3 beigemischt, um den pH Wert auf 1 zu senken. Das von der Essigsäure gereinigte Prozesswasser tritt als Strom 3 aus den Adsorbern aus und wird mit 50% Natronlauge von

Strom 9 neutralisiert und anschließend der pH sowie der TOC Wert gemessen. Sollten diese Spezifikationen nicht den Anforderungen entsprechen, wird das Prozesswasser wieder in Pufferbehälter rückgeführt.

Die Regeneration läuft in drei Verfahrensschritten ab:

1.) Neutralisation mit 4% Natronlauge aus dem Fraktionierbehälter B1.

Das Medium wird mit der Pumpe P2 durch den zu regenerierenden Adsorber gepumpt und anschließend im Abwasserbehälter B5 gelagert

2.) Neutralisation mit frischer 4% Natronlauge

50% NaOH wird aus dem Vorlagebehälter B2 mittels Pumpe P4 gepumpt und mit Wasser auf 4% verdünnt. Dieses wird durch den Adsorber und anschließend in den Fraktionierbehälter B1 gefördert

3.) Einstellen des pH Wertes mittels 1% Salzsäure

30%ige Salzsäure wird mittels Pumpe P3 aus dem Behälter B3 gepumpt und mit Wasser auf 1% verdünnt. Nach Durchgang durch den Adsorber wird es in den Abwasserbehälter B6 befördert.

Das Abwasser im Behälter B6 wird mit 30%iger Salzsäure neutralisiert und kann so einer Kläranlage zugeführt werden.

Im Anhang 10.4 befinden sich grundlegende Spezifikationen zum Anlagendesign.

### 5.3 Fließbild der Adsorption

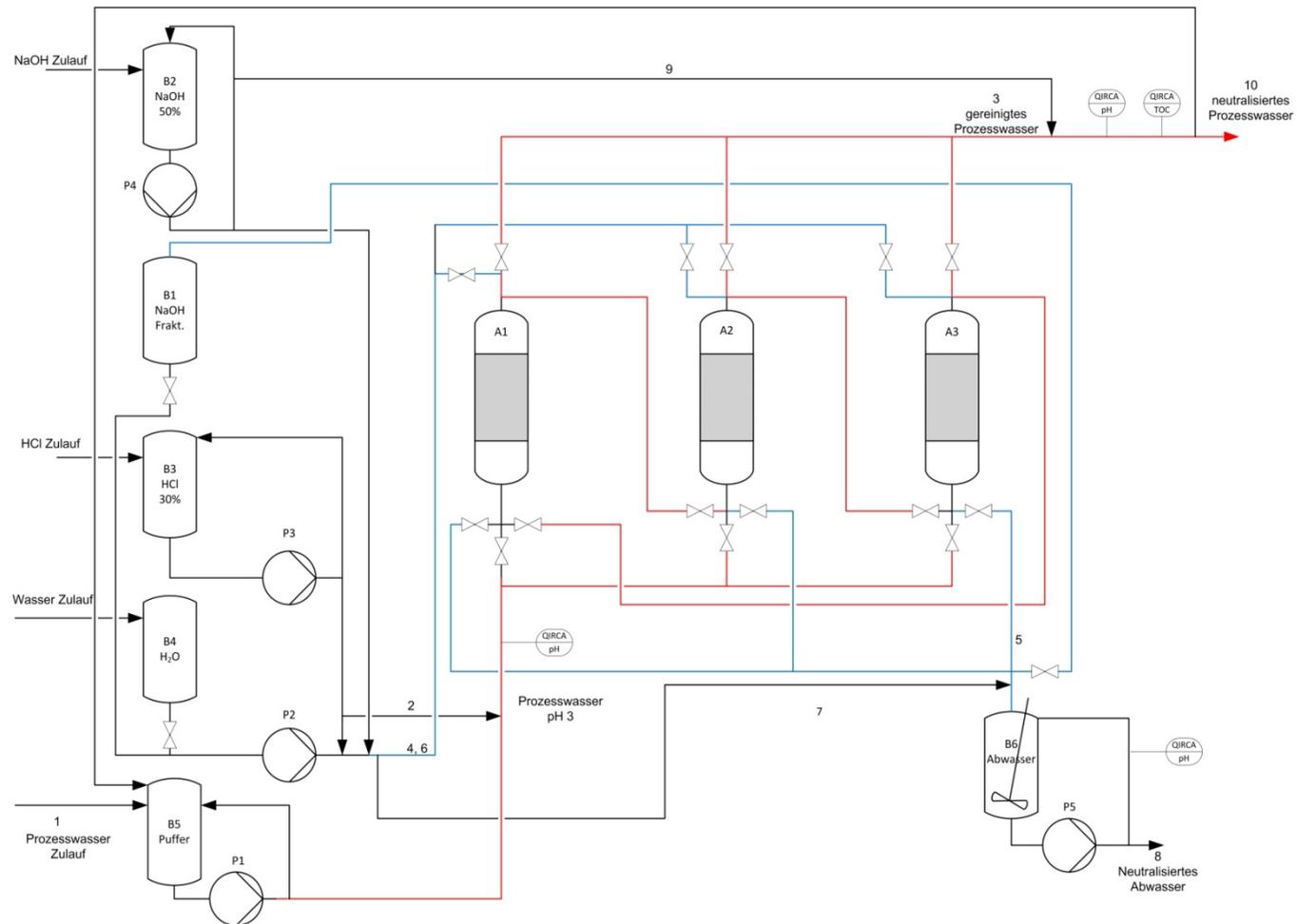


Abbildung 42: Fließbild der Adsorptionsanlage

## 5.4 Stoffbilanz

Tabelle 11: Stoffbilanz Adsorption

Komponente		Prozesswasser							Neutralisation				Spülmedium				Neutralisation		
		Zulauf	Ansäuern	Speicher +	Speicher -	Ablauf	NaOH	neut. PW	Zulauf	Speicher +	Speicher -	Ablauf	Zulauf	Speicher +	Speicher -	Ablauf	Zulauf	HCl	Ablauf
		1	2		3	9	10	4		5		6		5		5	7	8	
Wasser	kg/h	13650,0	127,6	174,9	159,6	13792,9	61,2	13881,6	785,9	159,6	174,7	780,0	524,7	174,7	174,9	524,5	1304,5	16,92	1327,1
Salz	kg/h	3420,0			40,0	3380,0		3469,5		40,0		40,0					40,0		58,3
Essigsäure	kg/h	30,0			30,4					30,4									
Natronlauge	kg/h						61,2		32,7		7,3	5,3		7,3		7,3	12,5		
Salzsäure	kg/h		54,7	1,8	0,6	55,8				0,6		0,6	5,3		1,8	3,5	4,2	7,25	
Natriumacetat	kg/h											41,5					41,5		41,5
<b>Gesamt</b>	<b>kg/h</b>	<b>17100,0</b>	<b>182,3</b>	<b>176,7</b>	<b>230,6</b>	<b>17228,7</b>	<b>122,4</b>	<b>17351,1</b>	<b>818,7</b>	<b>230,6</b>	<b>181,9</b>	<b>867,4</b>	<b>530,0</b>	<b>181,9</b>	<b>176,7</b>	<b>535,3</b>	<b>1402,7</b>	<b>24,18</b>	<b>1426,8</b>
Dichte	kg/m <sup>3</sup>	1140,0	1150,0	1007,0	1140,0	1140,0	1524,0	1140,0	1037,0	1140,0	1037,0	NA	1007,0	1037,0	1007,0	NA	NA	1524,00	NA
Volumenstrom	m <sup>3</sup> /h	15,0	0,16	0,18	0,18	15,1	0,1	15,2	0,8	0,2	0,2	NA	0,5	0,2	0,2	NA	NA	0,016	NA
Wasser	Gew. %	0,80	0,7	0,99	0,69	0,80	0,50	0,80	0,96	0,69	0,96	0,90	0,99	0,96	0,99	0,98	0,93	0,70	0,93
Salz	Gew. %	0,20			0,17	0,20		0,20		0,17		0,05					0,03		0,04
Essigsäure	Gew. %	0,00			0,13					0,13									
Natronlauge	Gew. %						0,50		0,04		0,04	0,01		0,04		0,01	0,01		
Salzsäure	Gew. %		0,3	0,01	0,00	0,00				0,00		0,00	0,01		0,01	0,01	0,00	0,30	
Natriumacetat	Gew. %											0,05					0,03		0,03
<b>Gesamt</b>	<b>Gew. %</b>	<b>1,00</b>	<b>1,0</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>	<b>1,00</b>

NA: Not Applicable

### 5.4.1 Reaktionen

Tabelle 12: Neutralisationsreaktion der Essigsäure mittels NaOH in den Adsorbern

	<b>HOAC</b>	<b>+</b>	<b>NaOH</b>	<b>=</b>	<b>NaAc</b>	<b>+</b>	<b>H2O</b>
<b>Molar [mol/h]</b>	1	+	1	=	1	+	1
<b>MG [kg/kmol]</b>	60,05	+	39,99	=	82,03	+	18,01
<b>Masse [kg/h]</b>	30,35	+	20,21	=	41,46	+	9,10

Tabelle 13: Neutralisationsreaktionen von Salzsäure und Natronlauge im Adsorptionsprozess

		<b>NaOH</b>	<b>+</b>	<b>HCl</b>	<b>=</b>	<b>NaCl</b>	<b>+</b>	<b>H2O</b>
	<b>Molar [mol/h]</b>	1	+	1	=	1	+	1
	<b>MG [kg/kmol]</b>	39,99	+	36,46	=	58,44	+	18
<b>Spülmedium</b>	<b>Masse [kg/h]</b>	12,5	+	11,43	=	18,34	+	5,64
<b>Prozesswasser</b>	<b>Masse [kg/h]</b>	61,2	+	55,8	=	89,47	+	27,55

Da die Adsorber aufgrund der notwendigen Regenerationsschritte diskontinuierlich betrieben werden, treten Speicherterme auf. Beispielweise verbleiben im voll beladenen Adsorber nach der Beladungsphase rund 1/3 BV Prozesswasser, welches nicht mit dem restlichen Prozesswasser mit ausgetragen wird, sondern über den Neutralisationsschritt ins Abwasser gelangt. Das geschieht auch mit der Natronlauge und der Salzsäure bei den jeweiligen Prozessschritten. Aufgrund der unterschiedlichen Dichten der einzelnen Medien treten beispielsweise beim Beladungsschritt des Prozesswassers inklusive der Salzsäure 17282 kg/h in den Adsorber ein. Im Austritt des Adsorbers finden sich jedoch nur 17228 kg/h wieder. Die Differenzmenge wird mit dem Abwasser bei der Regeneration ausgetragen. Die Angabe von 1/3 Bettvolumen ist ein Schätzwert, der darauf beruht, dass in einer Schüttung ungefähr 1/3 des Volumens des Harzes eingenommen wird. Ein zweites Drittel besteht aus Poren der Aktivkohle und das verbleibende Drittel aus dem effektiven Hohlraum zwischen dem Adsorbens. Da dies nur ein Schätzwert ist und sich aus dem Datenblatt der Herstellerfirma nicht genauer eruieren lässt, sollte dieser Wert in einem Laborversuch genauer untersucht werden. Das Harz lag beim Verfassen dieser Arbeit jedoch nicht vor.

Weiters gilt anzumerken, dass die Reinigungsschritte Neutralisation und Ansäuern diskontinuierlich alle 5,7 h auftreten. Die unten angeführten Mengen beziehen sich auf den durchschnittlichen Verbrauch der Natronlauge und Salzsäure. Bei einem weiteren Detailengineering sollte darauf achtgegeben werden, dass bei den Regenerationsschritten wesentlich höhere Volumenströme als in der Stoffbilanz ersichtlich anfallen und somit die Rohrleitungen wesentlich höher dimensioniert werden müssen. MionTec [36] gibt an, dass

die Adsorber mit einer spezifischen Belastung von 4 BV/h gespült werden sollten. Dies entspricht einem Volumenstrom von 12 m<sup>3</sup>/h.

## 5.5 Kostenabschätzung des Chemikalienaufwands

Aus der Stoffbilanz ergibt sich folgender Jahresbedarf an Chemikalien:

**Tabelle 14: Chemikalienaufwand Adsorption**

	NaOH			Prozesswasser ansäuern	HCl			Wasser	
	Regeneration	als 50%	Neutralisation Prozesswasser		Regeneration	als 30%	Spülmedium Neutralisieren	NaOH Verd.	HCl Verd.
<b>Konz.</b>	4%	als 50%	50%	30%	1%	als 30%	30%		
<b>kg/h</b>	818,7	65,5	122,4	182,3	181,9	6,1	24,18	753,2	175,9
<b>t/a</b>	6958,8	556,7	1040,8	1549,6	1546,4	51,5	205,5	6402,1	1494,9

Als Berechnungsgrundlage für die Kostenabschätzung wurde eine telefonische Preisauskunft der Firma Donauchem Linz am 27.6.2011 für die anorganischen Chemikalien herangezogen.

Um keine Ablagerungen bzw. Verunreinigungen in das Festbett der Adsorber zu bekommen, sollte anstatt Trinkwasser Kondensatwasser oder entionisiertes Wasser verwendet werden. Kondensatwasser ist bei den meisten Anlagen als Produkt von Dampfwärmetauschern vorhanden. Da der Preis jedoch von Standort zu Standort variiert, kann dieser nur schwer abgeschätzt werden. Als Richtwert wurde der doppelte Preis eines m<sup>3</sup> Trinkwassers der Holding Graz AG am 27.6.2011 herangezogen.

**Tabelle 15: Kostenabschätzung Adsorption**

Chemikalie	Bedarf [t/a]	Preis [€/t]	Kosten [€a]
50% NaOH	1597,5	170	271568,97
30% HCl	1806,6	130	234857,77
Wasser	7897,0	3,1	24306,87
			<b>Σ 506426,74</b>

Jahresdurchfluss Sole 146443,76 [t/a]  
 Kosten pro Tonne Sole 3,46 [€/t]

## 6 Zusammenfassung

Salzhaltige Abwässer fallen in vielen verschiedenen Prozessen durch Verseifungs- oder Neutralisationsvorgänge an. Diese Abwässer können aufgrund anderer Prozessschritte auch mit Essigsäure, einer der stabilsten Carbonsäuren, verunreinigt sein. Um diese Solelösungen verfahrenstechnisch verwerten zu können, muss die Sole von der Essigsäure gereinigt werden. Saubere Sole kann als Edukt der Chloralkali-Elektrolyse verwendet werden und so als Ausgangsstoff für drei der wichtigsten Chemikalien, Wasserstoff, Chlor und Natronlauge dienen.

Ziel der Arbeit, war ein geeignetes Verfahren zu finden, das die Solelösung auf einen Grenzwert von 7 ppm TOC reinigen kann.

Im ersten Schritt wurden in Laborversuchen die Extraktionsmittel Cyanex 921 und Cyanex 923 auf ihre Extraktionsfähigkeit von Essigsäure im elektrolytischen Milieu untersucht. Das Extraktionsmittel wurde in verschiedenen Verdünnungen mit Shellsol T als Lösemittel gemischt und mittels Epruvetten Extraktionsversuche durchgeführt. Cyanex 923 erzielte bei diesen Untersuchungen in reiner Form das beste Ergebnis.

Basierend auf diesen Laborversuchen wurde eine Pilotextraktionsanlage in Betrieb genommen, in welcher die Sole bei einem Verhältnis W/O=1:0,7 und einer Temperatur von 40°C extrahiert wurde. Das beladene Extraktionsmittel wurde durch Vakuumdestillation gestrippt. Es stellte sich jedoch heraus, dass das Extraktionsmittel ohne zusätzliches Lösemittel nicht regeneriert werden konnte.

Deshalb wurde die Pilotanlage umgebaut, sodass man in der Destillationskolonne ein heterogenes Destillat abziehen kann. Um dies zu ermöglichen, wurde nach dem Kopfkondensator ein Phasentrenner eingebaut, der ein unpolares Lösemittel von der polaren Wasser-Essigsäurephase trennte.

Als Lösemittel wurde Undecan verwendet. Dieses zeichnet sich vor allem durch seine nahezu Unlöslichkeit in Wasser aus, wodurch es zu keiner merklichen Erhöhung des TOC Werts im Raffinat der Extraktion kam. Durch die Verwendung von Undecan konnte die Essigsäure vom Cyanex getrennt werden, wodurch ein dauerhafter Betrieb des Extraktionsmittels gewährleistet war. Aufgrund der Wasserlöslichkeit von Cyanex und Undecan kann dieses Verfahren jedoch nicht zur Trennung der Essigsäure aus der Sole verwendet werden.

Als Alternative zur Extraktion wurde das Destillationsverhalten der Sole-Essigsäurelösung mit verschiedenen Schleppmitteln untersucht. Eine diskontinuierliche, fraktionierte Destillationskolonne im Labormaßstab wurde zu diesem Zweck verwendet. Die

unterschiedlichen Gemische wurden fraktioniert destilliert und gaschromatographisch auf ihren Essigsäuregehalt untersucht. Toluol erwies sich als das am besten geeignete Schleppmittel. So konnten bei einer Mischung von 1:1 rund ein Drittel der Essigsäure als Kopfprodukt abgezogen werden. Großtechnisch ist dies jedoch keine befriedigende Lösung, da nahezu das gesamte Toluol mitverdampft werden müsste. Der Energiebedarf des Sumpfordampfers einer solchen Destillation wurde mit rund 13 MW errechnet.

Zum Abschluss wurde ein Adsorptionsverfahren geprüft. Es wurden ein Fließbild, eine Stoffbilanz und eine Kostenabschätzung des Chemikalienbedarfs erstellt.

## 6.1 Schlussfolgerung

Im Labor konnte kein Verfahren gefunden werden, welches den hohen Reinheitsansprüchen der Chloralkali-Elektrolyse entspricht. Um die Reinigung der Sole extraktiv durchführen zu können, müsste ein Extraktionsmittel gefunden werden, welches unlöslich in Wasser ist.

Es ist durchaus erstrebenswert, weitere Schleppmittel zur Destillation der Essigsäure zu überprüfen. Die Anforderungen an diese Schleppmittel sind jedoch sehr hoch. Wünschenswert wäre eine Chemikalie, welche ein Tiefsiedeazeotrop mit der Essigsäure bei relativ niedriger Temperatur bildet und von der außerdem nur ein geringer Einsatz notwendig wäre. Als Alternative zur Verdampfung des Schleppmittels könnte auch eine in Wasser unlösliche Chemikalie verwendet werden, welche nach der Destillation einfach über eine Phasentrennung des Sumpfproduktes rückgeführt werden könnte.

Die Betrachtung der Adsorption war eine theoretische und müsste im Labor überprüft werden. Der errechnete Chemikalienaufwand zur Adsorberregeneration erscheint als durchaus vertretbar, jedoch konnte keine Auskunft von den führenden Herstellern oder Betreibern bezüglich der tatsächlichen Betriebskosten eingeholt werden.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] QVF De Detrich Process Systems. (17.7.2011) [Online].  
[http://www.qvf.de/de/processsystems\\_3/Recyclinganlagen/Essigsaeure.shtml](http://www.qvf.de/de/processsystems_3/Recyclinganlagen/Essigsaeure.shtml)
- [2] M.F. Hagzi, A.I. Abu-Shady H.F. Al-Mudhaf, "Partition data of acetic acid between aqueous NaCl solution and trioctylphosphine oxide in cyclohexane diluent," *Separation Purification Technology*, no. 27 S41-50, 2002.
- [3] M. Pierzchalska M. Wisniewski, "Recovery of caboxylic acids C1-C3 with ogranophosphpine oxide solvating extractants," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, no. 80 S1425-1430, 2005.
- [4] Frikkie L.D. Cloete and Arno P. Marais, "Recovery of Very Dilute Acetic Acid Using Ion Exchange," *Ind. Eng. Chem. Res.*, no. 34, S. 2464-2467, 195.
- [5] The Chemical Rubber Co., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Seite D-2. Ohio, 1971-1972.
- [6] Nalk, Rath Narayana, "Salt Effect in Isobaric Vapor-Liquid Equillibria of Acetic Acid-Water System," *J. Chem. Eng. Data*, 1985.
- [7] K. Sattler, *Thermische Trennverfahren, 2. überarbeitete und erweiterte Auflage.*: VCH Verlag Weinheim.
- [8] Institut für Themische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, *Laborskriptum Extraktion.*, WS 2007.
- [9] Hans Jörg Bart, *Reactive Extraction.*: Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 2001.
- [10] Kertes and King, "Extraction Chemistry of Fernetnation Product Carboxylic Acids," *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 28, 1986.
- [11] Heyberger et al, "Extraction of citric acid with tertiary," *Chemical Engineering Science*, vol. Vol 53. No.3, pp 515-521, 1998.
- [12] Yeon Ki Hong et al, "Application of reactive Extraction to Recovery of Carboxylic Acids," *Biotechnology Bioprocess Engeneering* , no. 6:S386-394, 2001.
- [13] Xiangyang M., Hongxun Z., Tiangui W., Menglin H, "Liquid-Liquid Equilibria of the Ternary System Water + Acetic Acid + Methyl-tert-Butyl Ether," *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2007.
- [14] Cytec Industries Inc., "Datenblatt Cyanex 923,".
- [15] Klaus-D. Wagner, *Löslichkeitsverhalten reaktiver Syteme in überkritischem Kohlendioxid*, FZKA 6416, Universität Heidelberg Institut für Technische Chemie, Ed.

- Karlsruhe, 2000.
- [16] NI N., EL-SAYED M., SANGHVI T., YALKOWSKY S., "Estimation of the Effect of NaCl on the Solubility of Organic Compounds in Aqueous Solutions," *JOURNAL OF PHARMACEUTICAL SCIENCES*, vol. 89, no. 12, 2000.
- [17] Pfenning A., *Thermodynamik der Gemische*. Aachen: Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 2004.
- [18] Daubert T. , Danner R., *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals.*: Taylor & Francis, 1989.
- [19] Peter W. Atkins, *Physikalische Chemie.*: VCH Verlagsgesellschaft, 1990.
- [20] Hans Günter Hirschberg, *Handbuch für Verfahrenstechnik und Anlagenbau.*: Springer Verlag , 1999. [Online].  
[http://lanxess.eu/uploads/tx\\_lxsmatrix/broshuere\\_clean\\_waste\\_water.pdf](http://lanxess.eu/uploads/tx_lxsmatrix/broshuere_clean_waste_water.pdf)
- [21] Siebenhofer M., *Thermische Verfahrenstechnik II.*, WS2010.
- [22] Häring, *Industrial Gases Processing.*: Wiley VCH Verlag, 2008.
- [23] Rohm and Haas. (14.7.2011) Phenol purification. [Online].  
[http://www.amberlyst.com/phenol\\_deacidification.htm](http://www.amberlyst.com/phenol_deacidification.htm)
- [24] BASF. (14.7.2011) Geschichte und Entwicklung der Chlor Alkali Elektrolyse. [Online].  
[http://www.basf.com/group/corporate/site-ludwigshafen/de\\_DE/about-basf/worldwide/europe/Ludwigshafen/Education/Lernen\\_mit\\_der\\_BASF/chloralkalielektrolyse/Geschichte\\_und\\_Entwicklung](http://www.basf.com/group/corporate/site-ludwigshafen/de_DE/about-basf/worldwide/europe/Ludwigshafen/Education/Lernen_mit_der_BASF/chloralkalielektrolyse/Geschichte_und_Entwicklung)
- [25] Volkmar Schmidt, *Elektrochemische Verfahrenstechnik*. Mannheim: Wiley VCH Verlag, 2003.
- [26] Kotz J, Treichel P., Townsend J., *Chemistry & Chemical Reactivity 7nd Edition.*: Thomson Books / Cole, 2009.
- [27] Siebenhofer M., *Reaktionstechnik I.*, 2007.
- [28] Georg Thieme Verlag KG. (14.7.2011) Römpp Online. [Online]. <http://roempp.com>
- [29] Cytec Industries Inc., "Datenblatt Cyanex 921,".
- [30] Shan X., Qin W., Dai Y., "Dependence of extraction equilibrium of monocarboxylic acid from aqueous solutions on the relative basicity of extractant," *Chemical Engineering Science*, 2006.
- [31] Lanxess, "Datenblatt Lewatit AF5,".
- [32] Dean Rood, *The Troubleshooting and Maintenance Guide for Gas Chromatographers*. Sacramento, CA: Wiley-VCH Verlag, 2007.
- [33] Shimadzu, *User Guide GC 200a*.

- [34] Gmehling, Menke, Krafczyk, Fischer, *Azeotropic Data.*: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994.
- [35] Energie Control Austria. (14.7.2011) e Control Austria. [Online]. <http://www.e-control.at/de/industrie/strom/strompreis/industriestrompreise/entwicklung-industriepreise>
- [36] MionTec GmbH, "Versuchsbericht P1191," 2011.
- [37] Erwin Riedel, *Allgemeine und Anorganische Chemie, 7. Auflage.* Berlin: de Gruyter, 1999.

## 8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: QVF Verfahren zur Essigsäurerückgewinnung [1] .....	1
Abbildung 2: Übersicht über die Extraktionsarten .....	6
Abbildung 3: Gleichstromextraktion.....	6
Abbildung 4: Kreuzstromextraktion [7] .....	7
Abbildung 5: Gegenstrom Extraktion [7].....	7
Abbildung 6: Holdup einer Extraktionskolonne.....	8
Abbildung 7: Dreiecksdiagramm [1] .....	10
Abbildung 8: Beladungsdiagramm Extraktion .....	11
Abbildung 9: Stufenkonstruktion im Beladungsdiagramm bei der Gegenstromextraktion [7]	12
Abbildung 10: Dreiecksdiagramm des Systems MTBE, Wasser, Essigsäure [1].....	14
Abbildung 11: Beladungsdiagramm Wasser, Essigsäure, MTBE bzw Cyanex 923.....	15
Abbildung 12: Theoretische Trennstufen bei der Essigsäureextraktion mit Cyanex 923 .....	16
Abbildung 13: Schema einer kontinuierlichen Destillationskolonne .....	18
Abbildung 14: pxy-Digramm [17] .....	19
Abbildung 15: Binäres Azeotrop im pxy-Diagramm [17].....	20
Abbildung 16: Heterogenes binäres Gemisch im Txy- Diagramm [17] .....	21
Abbildung 17: Heteroazeotropes Gemisch im pxy-Diagramm [17] .....	21
Abbildung 18: Dampfdruckkurven von Wasser und Toluol aufgetragen über die Temperatur in Kelvin.....	23
Abbildung 19: Siedepunktserhöhung in wässrigen Salzlösungen [20].....	24
Abbildung 20: Adsorptionszyklen .....	26
Abbildung 21: Diaphragmaverfahren [25].....	27
Abbildung 22: Quecksilberverfahren [25] .....	28
Abbildung 23: Strukturformeln Trialkylphosphinoxide [3] .....	31
Abbildung 24: TOPO-Essigsäurekomplex.....	32
Abbildung 25: Chromatogramm einer GC Messung .....	34
Abbildung 26: GC Glaswolle [33] .....	35
Abbildung 27: Messprinzip der TOC Messung.....	35
Abbildung 28: Einfluss des Lösungsmittels auf die Extraktion von Essigsäure.....	39
Abbildung 29: Einfluss des Lösemittels auf die Extraktion von Essigsäure mittels Cyanex 923 .....	40
Abbildung 30: Gleichgewichtskonstante der Cyanex-Essigsäureextraktion bei 40°C.....	41
Abbildung 31: Fließbild der Pilotextraktionsanlage .....	43
Abbildung 32: Aufbau der Extraktionspilotanlage.....	44

---

Abbildung 33: Kalibration Zulaufpumpe Destillation .....	46
Abbildung 34: TOC Abbau im Raffinat .....	48
Abbildung 35: Fließbild Pilotextraktionsanlage mit Phasentrennung des Kopfproduktes .....	50
Abbildung 36: Verlauf des TOC Wertes aufgetragen über das Raffinatvolumen .....	51
Abbildung 37: Diskontinuierliche Labor-Destillationsapparatur .....	53
Abbildung 38: Kopf- und Sumpftemperatur des Wasser-Essigsäure-Salz Gemisches bei Umgebungsdruck beim Destillationsversuch aufgetragen über Zeit .....	56
Abbildung 39: Kopf- und Sumpftemperatur bei Umgebungsdruck des Wasser-Essigsäure-Salz-Diethylether Gemisches beim Destillationsversuch aufgetragen über Zeit .....	57
Abbildung 40: Kopf- und Sumpftemperatur bei Umgebungsdruck des Wasser-Essigsäure-Salz-Trichlorethylen Gemisches beim Destillationsversuch aufgetragen über Zeit .....	58
Abbildung 41: Kopf- und Sumpftemperaturen bei Umgebungsdruck der Wasser-Essigsäure Toluol Destillationsversuche aufgetragen über die Zeit .....	59
Abbildung 42: Fließbild der Adsorptionsanlage .....	64

## 9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Standardbildungsenthalpie und freie Enthalpie [26] .....	29
Tabelle 2: Beurteilung des Reaktionsverlaufs aufgrund der freien Reaktionsenthalpie .....	29
Tabelle 3: Versuchsmatrix Extraktionsmittelscreening .....	38
Tabelle 4: Ausgangslösungen Pilotversuche 1 .....	45
Tabelle 5: Pumpenkalibration der Extraktionspilotanlage .....	46
Tabelle 6: Dichten der beiden Extraktionsphasen .....	47
Tabelle 7: Ausgangslösungen Pilotversuche 2 .....	51
Tabelle 8: Versuchsmatrix der Destillationsversuche .....	54
Tabelle 9: Parameter zur Dampfdruckberechnung .....	54
Tabelle 10: Siedepunkte von Wasser, Toluol, Trichlorethylen, Diethylether bei Umgebungsdruck .....	55
Tabelle 11: Stoffbilanz Adsorption .....	65
Tabelle 12: Neutralisationsreaktion der Essigsäure mittels NaOH in den Adsorbern .....	66
Tabelle 13: Neutralisationsreaktionen von Salzsäure und Natronlaugen im Adsorptionsprozess .....	66
Tabelle 14: Chemikalienaufwand Adsorption .....	67
Tabelle 15: Kostenabschätzung Adsorption .....	67
Tabelle 16: Messergebnisse des Wasser-Essigsäure-Salz Destillationsversuchs .....	76
Tabelle 17: Messergebnisse des Wasser-Essigsäure-Diethylether Destillationsversuchs ....	76
Tabelle 18: Messergebnisse des Wasser-Essigsäure-Trichlorethylen Destillationsversuchs	77
Tabelle 19: Messergebnisse Destillationsversuch Wasser-Essigsäure-Salz-50%Toluol .....	77

## 10 Anhang

### 10.1 Messergebnisse

#### 10.1.1 Destillationsversuche

Tabelle 16: Messergebnisse des Wasser-Essigsäure-Salz Destillationsversuchs

Fraktion	Sumpftemperatur [°C]	Sole	
		HOAc [mg]	V [ml]
0	25	117,5	100
1	98-101	0,155	0,82
2	104	0,42	1,7
3	104,5	1,47	4,25
4	104,5	2,19	7,4
Σ		4,235	14,7
Umsatz		3%	

Tabelle 17: Messergebnisse des Wasser-Essigsäure-Diethylether Destillationsversuchs

Fraktion	T [°C]	Wasser		Et <sub>2</sub> O (d = 0,71)	
		HOAc [mg]	V [ml]	HAc [mg]	V [ml]
0	25	58,75	50	0	50
1	30-43	-	0	-	42,5
2	47-69	-	0	-	2,3
3	78-93,5	-	0,5	-	0,3
4	99-99,5	-	11	0	0
Rückstand		58,75	37	0	0

Tabelle 18: Messergebnisse des Wasser-Essigsäure-Trichlorethylen Destillationsversuchs

Fraktion	T [°C]	Sole		TCE (d = 1,46)	
		HOAc [mg]	V [ml]	HAc [mg]	V [ml]
0	25	58,75	50	0	50
1	76-76,5	0,18	4		45
2	82-90	0	0,8		0
3	102-103	0,24	3,5		0
Rückstand		58,33			

Tabelle 19: Messergebnisse Destillationsversuch Wasser-Essigsäure-Salz-50%Toluol

Fraktion	T [°C]	H <sub>2</sub> O		Toluol (d = 0,87)	
		HOAc [mg]	V [ml]	HAc [mg]	V [ml]
0	24	210	50	0	50
1	88-89,2	3,7	1,1	0,1	6,9
2	89,2-90,2	38	4,8	0,4	22,7
3	88-89 (t = 74-79)	16,7	2,9	0,2	12,1
4	88,5-98	11,2	2	0,1	7
∑Fraktionen		69,6	10,8	0,8	48,7
Rückstand		130,4	40	-	0

## 10.2 Energiebedarf der Toluoldestillation

### Stoffdaten

$$kJ := 1000J \quad kmol := 1000mol$$

$$h_{v,Toluol} := 38 \frac{kJ}{mol} \quad h_{v,Wasser} := 41 \frac{kJ}{mol} \quad h_{v,Heizdampf} := 1940 \frac{kJ}{kg}$$

$$c_{p,Wasser} := 4.19 \frac{kJ}{kg \cdot K} \quad c_{p,Toluol} := 1.72 \frac{kJ}{kg \cdot K}$$

$$\rho_{Wasser} := 998 \frac{kg}{m^3} \quad \rho_{Toluol} := 870 \frac{kg}{m^3}$$

$$MG_{Toluol} := 92 \frac{kg}{kmol} \quad MG_{Wasser} := 18 \frac{kg}{kmol}$$

### Randbedingungen

Zusammensetzung des Kondensats aus den Versuchsergebnissen

$$V_{Wasser,Kond} := 10mL \quad V_{Toluol,Kond} := 48mL$$

Zulauf der Destillation in der Großanlage

$$m_{Toluol} := 45 \frac{m^3}{hr} \cdot \rho_{Toluol} = 10.875 \frac{kg}{s} \quad m_{Wasser} := 15 \frac{m^3}{hr} \cdot \rho_{Wasser} = 4.158 \frac{kg}{s}$$

Molenbruch vom Wasser im Kondensat

$$x_{Wasser} := \frac{\frac{V_{Wasser,Kond} \cdot \rho_{Wasser}}{MG_{Wasser}}}{\frac{V_{Wasser,Kond} \cdot \rho_{Wasser}}{MG_{Wasser}} + \frac{V_{Toluol,Kond} \cdot \rho_{Toluol}}{MG_{Toluol}}} = 0.55$$

Molekulargewicht des Kondensats

$$MG_{Mischung} := x_{Wasser} \cdot MG_{Wasser} + (1 - x_{Wasser}) \cdot MG_{Toluol} = 51.311 \frac{kg}{kmol}$$

Verdampfungsenthalpie der Mischung

$$h_{v,Dampf} := \frac{h_{v,Wasser} \cdot x_{Wasser} + h_{v,Toluol} \cdot (1 - x_{Wasser})}{MG_{Mischung}} = 772.727 \frac{kJ}{kg}$$

Gesamtmasse des Dampfes

$$m_{Dampf} := m_{Toluol} + m_{Wasser}$$

### **Benötigte Wärmeleistung des Sumpfverdampfers**

$$Q_{benötigt} := (m_{Wasser} \cdot c_{p,Wasser} + m_{Toluol} \cdot c_{p,Toluol}) \cdot 65K + m_{Dampf} \cdot h_{v,Dampf} = 12.832 \cdot MW$$

## 10.3 Methode zur gaschromatographischen Analyse von Essigsäure

Säule:	RTX-624 (30 m/0,32 mmID/1,80 µl)
Inj. Volumen:	1 µl (Splitverhältnis 6,9)
Inj. Temperatur:	230°C
Trägergas:	Stickstoff
Flußrate:	3,4 ml/min
Ofen Temperatur:	60°C (2 min), 10°C/min auf 240°C (7 min)
Det.:	FID
Det. Temperatur:	240°C

## 10.4 Apparatespezifikationen

Als weitere Annahme wird hier getroffen, dass sich die Solereinigungsanlage im Freien befindet.

Aufgrund der nicht explosionsgefährlichen Medien muss in der gesamten Solereinigung keine ATEX Zone eingerichtet werden.

### 10.4.1 Adsorber

#### 10.4.1.1 Werkstoff

Aufgrund des stark wechselnden Milieu (Sauer, Basisch, Salz) in den Adsorbern ist Stahl als Werkstoff nicht verwendbar. Verbundwerkstoffe wie Stahl/PTFE oder Stahl/gummiert müssen zum Einsatz kommen, wobei die Stahl/gummierte Variante eine seit langer Zeit bewährte Option im Anlagenbau darstellt.

#### 10.4.1.2 Einbauten

Wie oben schon erwähnt, muss eine gleichmäßige Verteilung der durchströmenden Medien durch das Festbett gewährleistet sein, weshalb ober- und unterhalb des Festbetts Düsenböden vorgesehen werden müssen.

Zwischen den beiden Düsenböden müssen sich Stützen zum Befüllen und Entleeren des Adsorbens befinden.

Weiters gilt es, ein Be- und Entlüftungsventil am Kopf der Adsorber vorzusehen, um die verdrängte Luft beim Befüllen aus dem Adsorber leiten zu können, bzw. Frischluft zum Entleeren in die Kolonne zu bringen.

### 10.4.1.3 Mess- und Regeltechnik

Eine Differenzdruckmessung zum Erfassen des Druckverlustes durch das Festbett ist essenziell. Aufgrund von Verunreinigungen könnte es zu erhöhtem Druckverlust über das Adsorberbett kommen. Dieser dient neben der Verkürzung der Beladungszeit als Indikator zum Wechsel des Adsorbens.

## 10.4.2 Behälter

Für alle Behälter kommen Verbundwerkstoffe wie Stahl/PTFE, Stahl/gummiert oder GFK in Frage.

Alle Behälter sind mit Entleerungsstutzen sowie mit einem Beatmungssystem zu versehen.

### 10.4.2.1 B1: Natronlauge Fraktionierbehälter

Werkstoff	GFK
Inhalt	4 % NaOH
Füllvolumen	3 m <sup>3</sup>
Mess- und Regeltechnik	TIRCA, LSH, LSL
Isolierung	40 mm Steinwolle
Gefrierschutz	Begleitheizung T>5°C

### 10.4.2.2 B2: Natronlauge Vorlage

Werkstoff	GFK
Inhalt	50 % NaOH
Füllvolumen	10 m <sup>3</sup>
Mess- und Regeltechnik	TIRCA, LSH, LSL
Isolierung	40 mm Steinwolle
Gefrierschutz	Begleitheizung T>15°C

### 10.4.2.3 B3: HCl Vorlage

Werkstoff	GFK
Inhalt	30 % HCl
Füllvolumen	10 m <sup>3</sup>
Mess- und Regeltechnik	TIRCA, LSH, LSL
Isolierung	-
Gefrierschutz	-

**10.4.2.4 B4: Wasser Vorlage**

Werkstoff	GFK
Inhalt	H <sub>2</sub> O
Füllvolumen	20 m <sup>3</sup>
Mess- und Regeltechnik	TIRCA, LSH, LSL
Isolierung	40 mm Steinwolle
Gefrierschutz	Begleitheizung T>5°C

**10.4.2.5 B5: Prozesswasserpuffer**

Werkstoff	GFK
Inhalt	Sole
Füllvolumen	100 m <sup>3</sup>
Mess- und Regeltechnik	TIRCA, LSH, LSL
Isolierung	40 mm Steinwolle
Gefrierschutz	Begleitheizung T>5°C in Recycleleitung

**10.4.2.6 B6: Abwasser**

Werkstoff	GFK
Inhalt	H <sub>2</sub> O, NaAc, NaCl
Füllvolumen	50 m <sup>3</sup>
Mess- und Regeltechnik	TIRCA, LSH, LSL
Isolierung	40 mm Steinwolle
Gefrierschutz	Begleitheizung T>5°C in Recycleleitung

**10.4.3 Pumpen**

Wegen der unbekanntenen Anlagenspezifikationen wie Aufstellungsplan und Entfernung zur Chloralkali-Elektrolyse, ist eine genaue Auslegung der Pumpen nicht möglich.

Als Pumpentyp werden magnetgekuppelte Pumpen in Stahl/PTFE Ausführung empfohlen. Wird der Level switch low (LSL) der Vorlagebehälter in den Rohrleitungen vor den jeweiligen Pumpen gebaut, kann dieser auch als Pumpenleerlaufschutz dienen.

Vor der Pumpe P5 sollte ein Filter vorgesehen werden, welches die Pumpe vor mit ausgetragenem Adsorbens schützt.

#### **10.4.4 Rohrleitungen**

Um eine einheitliche Rohrklasse verwenden zu können, empfiehlt es sich, alle Rohrleitungen aus Stahl/PTFE zu bauen. Dieser Werkstoff ist gegen alle Medien resistent. Stahl könnte als Werkstoff für die Rohrleitungen, durch welche nur Natronlauge, Salzsäure oder Wasser fließen, verwendet werden. Stahl ist für diesen Abschnitt günstiger, jedoch bedeutet dies einen erheblichen Mehraufwand in der Planung. Aufgrund des Materialwechsels müssen Rückschlagklappen eingebaut werden, um Korrosion zu vermeiden.