



Andreas TOTH, BSc

Intensivierung der Carbonsäureisolierung aus wässrigen Prozessströmen durch kombinierte Extraktion und Veresterung

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieur

in der Studienrichtung

Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuerin

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

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, Dezember 2015

„Freude an der Arbeit lässt das Werk trefflich geraten.“

Aristoteles (384 - 322 v. Chr.)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Professor Siebenhofer und dem Team des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik dafür bedanken, dass sie die Durchführung dieser Arbeit möglich gemacht haben.

Ein besonderer Dank geht an meine beiden Betreuerinnen Dr. Susanne Lux und Dipl.-Ing. Daniela Painer für die fachliche Unterstützung und die jederzeit offene Tür.

Danken möchte ich außerdem allen, die mich in den letzten Jahren moralisch unterstützt und mein Leben lebenswert gemacht haben.

Darüber hinaus möchte ich meiner Familie, allen voran meinem Vater, für die bedingungslose Unterstützung und den Rückhalt danken.

Nicht zuletzt gilt mein besonderer Dank meiner Mutter, für alles, was sie mir zu Lebzeiten mit auf den Weg gegeben hat.

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.

Graz, _____
Date Signature

Eidesstattliche Erklärung¹

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am _____
Datum Unterschrift

¹Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008; Genehmigung des Senates am 1.12.2008

Abstract

The efficient isolation of valuable constituents such as carboxylic acids from industrial effluents is a challenge for conventional separation processes. The state-of-the-art processes are based on reactive extraction with various phosphine oxides as extractants. The chosen approach to improve these processes and make them more efficient and economic was to combine the extraction with an esterification. For a proof of concept acetic acid was used as a model constituent. The acetic acid was esterified with different alcohols in the presence of 4-dodecylbenzenesulfonic acid as a catalyst.

In the first step, the trialkylphosphine oxide mixture Cyanex[®]923 was selected as a reactive extractant for combining the physical extraction with an esterification. With focus on improving the acetic acid extraction, the influence of Cyanex[®]923 together with *n*-undecane as a diluent was investigated. The reaction rate significantly decreased with increasing amount of Cyanex[®]923, due to interactions between Cyanex[®]923 and the catalyst. As a conclusion aliphatic hydrocarbons of different chain lengths (*n*-heptane, *n*-nonane, *n*-undecane, ShellSol T and ShellSol K) were used as a solvent phase and their influence on the extraction in combination with the catalysed esterification was evaluated. Thereby the achieved acetic acid conversions by esterification with *n*-butanol were about 10 % higher than the corresponding equilibrium conversion.

The effects of the alcohols methanol, *n*-butanol, 2-pentanol and *n*-octanol on the acetic acid conversion as well as on the extraction were studied by using *n*-undecane as a solvent and 4-dodecylbenzenesulfonic acid as a catalyst. An acetic acid conversion above 90 % could be achieved by using the water-insoluble *n*-octanol for the esterification. The combination of physical extraction and esterification lead to a decrease of the initial acetic acid loading by 98,8 %. That equals a reduction from 49,8 to 2,1 wt.-% in the aqueous phase. Due to the water insolubility of both, *n*-octanol and *n*-octyl acetate, the aqueous phase was not contaminated with additional organic compounds.

A further intensification of the process could be achieved by the substitution of *n*-undecane by the water-insoluble *n*-octyl acetate as a solvent. Thereby the physical extraction could be superimposed by an esterification and followed by a separation step in order to strip the *n*-octyl acetate as a product.

Kurzfassung

Die effiziente Isolierung von Wertstoffen wie Carbonsäuren aus industriellen Abwasserströmen stellt eine Herausforderung für konventionelle Trennverfahren dar. Die Verfahren nach dem Stand der Technik basieren auf einer Reaktivextraktion mit verschiedenen Phosphanoxiden als Extraktionsmittel. Um diese Verfahren effizienter und ökonomischer zu gestalten, wurde der Ansatz einer Prozessintensivierung durch kombinierte Extraktion mit Veresterung untersucht. Zum Nachweis der Machbarkeit wurde Essigsäure als Modellcarbonsäure festgelegt. Diese wurde mit verschiedenen Alkoholen unter Anwesenheit des Katalysators 4-Dodecylbenzolsulfonsäure verestert.

Im ersten Schritt wurde die Trialkylphosphanoxidmischung Cyanex[®]923 als Reaktivextraktionsmittel für die Überlagerung der Extraktion mit der Veresterung ausgewählt. Mit Hinblick auf die Verbesserung der Essigsäureextraktion wurde der Einfluss von Cyanex[®]923 in Verbindung mit *n*-Undecan als Verdünnungsmittel untersucht. Mit steigendem Anteil an Cyanex[®]923 sank die Reaktionsgeschwindigkeit. Dies ist auf eine Interaktion von Cyanex[®]923 und dem Katalysator zurückzuführen. In der Folge wurde die Eignung aliphatischer Kohlenwasserstoffe unterschiedlicher Kettenlänge (*n*-Heptan, *n*-Nonan, *n*-Undecan, ShellSol T und ShellSol K) für die Extraktion in Kombination mit der katalytischen Veresterung untersucht. Im Zuge dessen konnten für die Veresterung mit *n*-Butanol Essigsäureumsätze mit ca. 10 % über dem zugehörigen Gleichgewichtsumsatz erzielt werden.

Der Einfluss der Alkohole Methanol, *n*-Butanol, 2-Pentanol und *n*-Octanol auf die Essigsäureumsätze und die Extraktion wurde zusammen mit *n*-Undecan als Lösungsmittel und 4-Dodecylbenzolsulfonsäure als Katalysator untersucht. Bei der Verwendung des wasserunlöslichen *n*-Octanols für die Veresterung konnte ein Umsatz von über 90 % erzielt werden. Die Essigsäure in der wässrigen Phase konnte durch die Überlagerung der physikalischen Extraktion mit der Veresterung von anfänglich 49,8 auf 2,1 gew.-% reduziert werden, was einer Reduktion um 98,8 % entspricht. Die wässrige Phase wurde aufgrund der Wasserunlöslichkeit des Alkohols und des entstehenden Esters (*n*-Octylacetat) nicht zusätzlich durch organische Verbindungen belastet.

Zur weiteren Intensivierung des Prozesses kann der aliphatische Kohlenwasserstoff durch das wasserunlösliche *n*-Octylacetat als Lösungsmittel ersetzt werden. Die physikalische Extraktion kann so mit der Veresterung überlagert und in einem nachfolgenden Schritt das *n*-Octylacetat als Produkt abgetrennt werden.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	v
Kurzfassung	vi
I. Einleitung	1
1. Motivation	2
2. Ziele	5
3. Stand des Wissens	7
3.1. Prozesse zur Isolierung von Carbonsäuren	7
3.2. Kombination von Extraktion und Veresterung	10
II. Theoretische Grundlagen	13
4. Extraktion	14
4.1. Flüssig-Flüssig-Extraktion	14
4.2. Konventionelle Reaktivextraktion	16
4.3. Tenside	17
5. Reaktionstechnik	19
5.1. Veresterung	19
5.1.1. Sterische Hinderung	20
5.1.2. Induktiver Effekt	20
5.2. Dissoziation von Essigsäure	21
III. Stoffsystem und Analytik	23
6. Chemikalien	24
6.1. Säuren	24
6.1.1. Essigsäure (Modellcarbonsäure)	24
6.1.2. 4-Dodecylbenzolsulfonsäure (Katalysator)	25

6.2.	Alkohole und Acetate (Reaktionspartner und Produkte)	25
6.2.1.	Methanol und Methylacetat	25
6.2.2.	<i>n</i> -Butanol und <i>n</i> -Butylacetat	26
6.2.3.	2-Pentanol und 2-Pentylacetat	27
6.2.4.	<i>n</i> -Octanol und <i>n</i> -Octylacetat	28
6.3.	Lösungsmittel	29
6.3.1.	Cyanex [®] 923 (Reaktivextraktionsmittel)	29
6.3.2.	Kohlenwasserstoffe (Verdünnungsmittel)	30
7.	Analytik	31
7.1.	Dichtemessung	31
7.2.	Säure-Base-Titration	31
7.3.	Karl-Fischer-Titration	33
7.4.	Gaschromatographie	34
7.4.1.	Allgemeines Messprinzip der Gaschromatographie	34
7.4.2.	Wärmeleitfähigkeitsdetektor	35
7.4.3.	Flammenionisationsdetektor	36
7.4.4.	Verwendete Konfiguration	37
IV.	Experimentelle Arbeit	38
8.	Versuchsmatrizen	39
8.1.	Gleichgewichtsumsatz der Veresterung mit <i>n</i> -Butanol	39
8.2.	Verteilungsgleichgewicht von Essigsäure in <i>n</i> -Undecan/Wasser	40
8.3.	Einfluss von Cyanex [®] 923 auf die Veresterung	40
8.4.	Auswirkungen des Lösungsmittels auf die Veresterung	41
8.5.	Eignung verschiedener Alkohole für den Prozess	42
9.	Versuchsaufbau und -durchführung	44
9.1.	Gleichgewichtsumsatz	44
9.1.1.	Durchführung der Gleichgewichtsumsatzbestimmung	44
9.2.	Verteilungsgleichgewichte	45
9.2.1.	Durchführung der Verteilungsgleichgewichtsbestimmung	45
9.3.	Batchversuche	46
9.3.1.	Durchführung der Batchversuche	47

V. Auswertung	49
10. Ergebnisse	50
10.1. Gleichgewichtsumsatz der Veresterung mit <i>n</i> -Butanol	50
10.2. Verteilungsgleichgewicht von Essigsäure in <i>n</i> -Undecan/Wasser	51
10.3. Einfluss von Cyanex [®] 923 auf die Veresterung	54
10.4. Auswirkungen des Lösungsmittels auf die Veresterung	56
10.5. Eignung verschiedener Alkohole für den Prozess	58
10.5.1. Methanol	58
10.5.2. <i>n</i> -Butanol	61
10.5.3. 2-Pentanol	62
10.5.4. <i>n</i> -Octanol	64
11. Schlussfolgerungen	67
12. Zusammenfassung	69
Literatur	70
Abbildungsverzeichnis	73
Tabellenverzeichnis	77
Abkürzungsverzeichnis	79
Anhang A. GC-Methoden	82
Anhang B. Stoffdaten	84
Anhang C. Referenzversuch	86

Teil I.
Einleitung

1. Motivation

Aufgrund des zunehmenden Umweltbewusstseins und der Bedeutung von sauberem Wasser als lebensnotwendige Ressource rückt die Behandlung und Aufbereitung von Abwässern immer mehr in den Fokus der Gesellschaft. Gerade deshalb werden vor allem im industriellen Bereich die Anforderungen an die Prozessführung und Abwasseraufbereitung zunehmend strikter. Die Auswirkungen fehlender Abwasseraufbereitung können in Österreich anschaulich am Beispiel der Steiermark und ihres größten Flusses, der Mur, dargestellt werden. Die Abbildung 1.1 zeigt die Wassergüte der Mur im Jahr 1975, wobei blau für die beste Güteklasse I steht und rot für die schlechteste Güteklasse IV. Vor dieser Zeit wurde die Abwasseraufbereitung in der gesamten ansässigen Industrie sträflich vernachlässigt, wie die Wassergüteklasse IV (rot) in weiten Bereichen der Mur zeigt.[1]

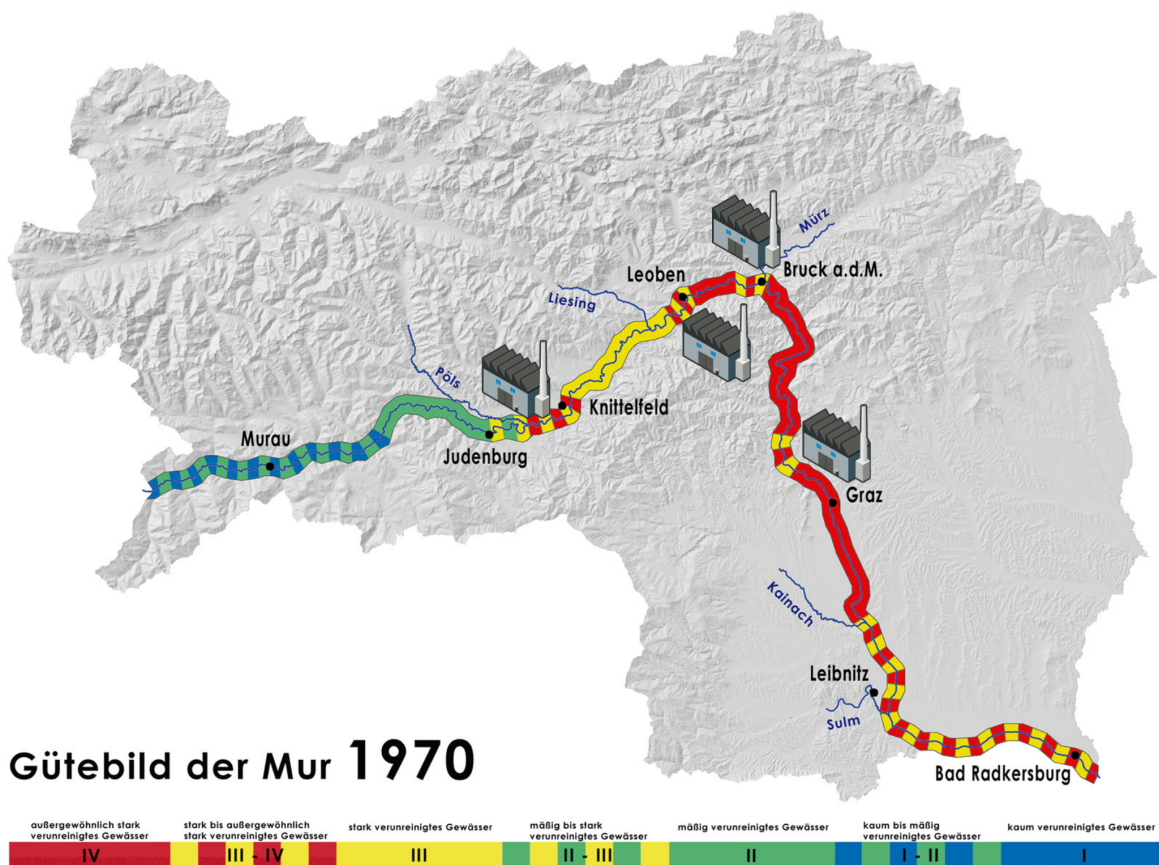


Abbildung 1.1.: Wasserqualität der Mur im Jahr 1975 [1] und Standorte der Papier- und Zellstoffindustrie. Güteklasse I (blau), Güteklasse II (grün), Güteklasse III (gelb), Güteklasse IV (rot)

In den Folgejahren wurden zunehmend Anlagen zur Abwasseraufbereitung entlang

1. Motivation

der Mur errichtet und in Betrieb genommen. Durch die gesetzten Maßnahmen (z.B.: Kläranlagen) konnte die Wassergüte der Mur bis zum Jahr 1997 immens verbessert werden. Wie der Karte in Abbildung 1.2 entnommen werden kann, konnte bis zu diesem Zeitpunkt die Wassergüte auf nahezu dem gesamten Flusslauf auf die Wassergüteklasse II angehoben werden. [1]

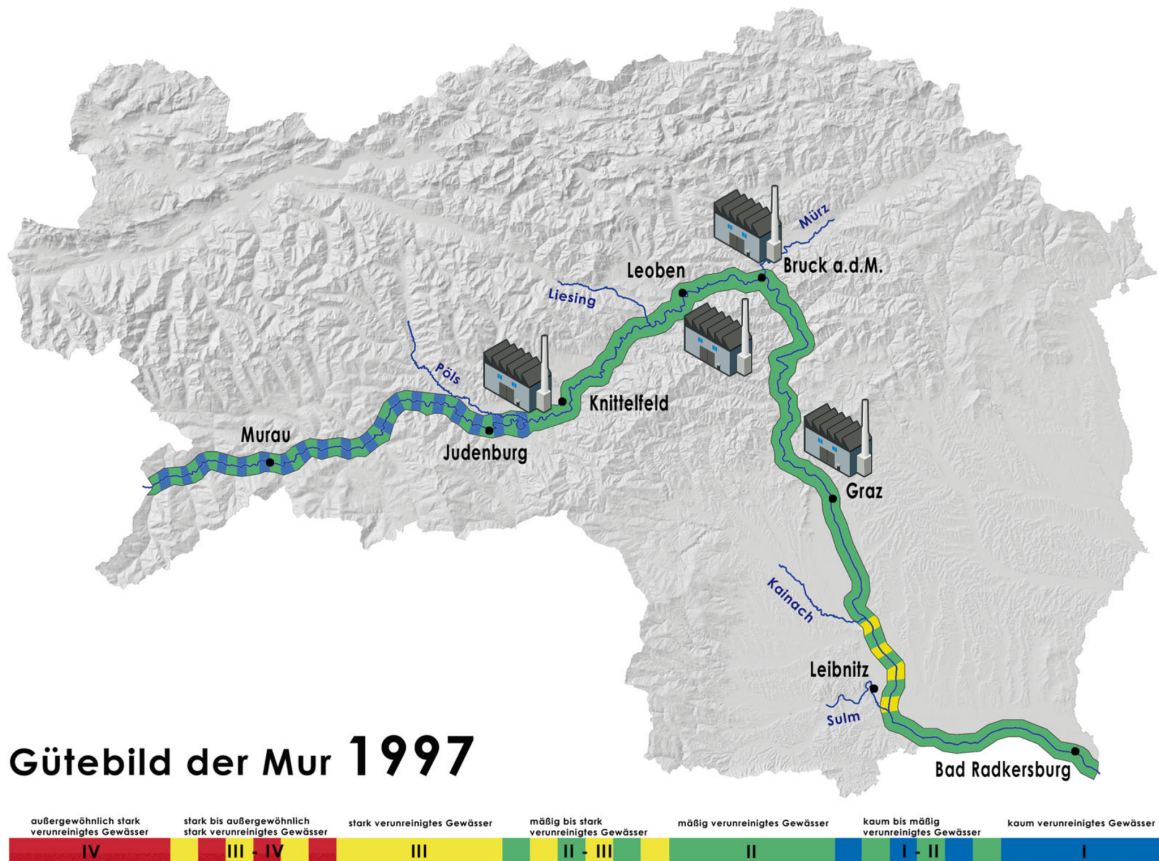


Abbildung 1.2.: Wasserqualität der Mur im Jahr 1997 [1] und Standorte der Papier- und Zellstoffindustrie. Güteklasse I (blau), Güteklasse II (grün), Güteklasse III (gelb), Güteklasse IV (rot)

Nachteilig bei vielen konventionellen Abwasseraufbereitungsverfahren ist jedoch, dass viele der wertvollen Bestandteile aus industriellen Abwässern vernichtet werden. Im Abwasser der Papier- und Zellstoffindustrie können solche Bestandteile beispielsweise verschiedene Carbonsäuren oder Alkohole sein. Die Standorte der Papier- und Zellstoffindustrie entlang der Mur sind sowohl in Abbildung 1.1 als auch in Abbildung 1.2 dargestellt. Vor allem in der Zellstoffherstellung fallen Carbonsäuren wie Essigsäure und Ameisensäure im Kondensat- bzw. Abwasserstrom an. Dass die Abtrennung dieser wertvollen Bestandteile aus dem Abwasser meist nicht trivial ist, zeigt das Siedeflächendiagramm des Dreistoffgemisches Essigsäure - Ameisensäure - Wasser bei 950 mbar in Abbildung 1.3. Hieraus ist erkennbar, dass Ameisensäure mit Wasser ein binäres

Hochsiedeazeotrop bildet. [2]

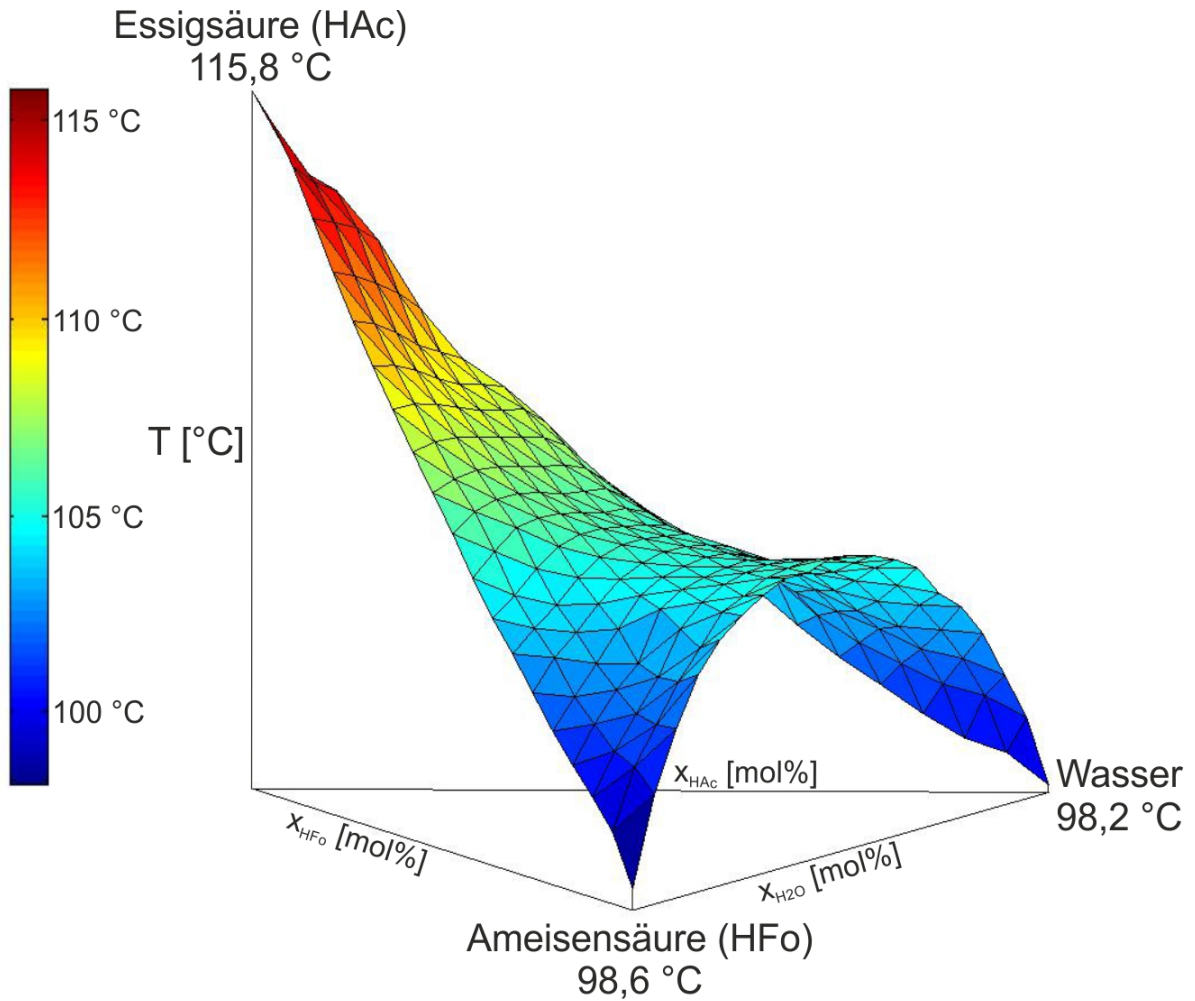


Abbildung 1.3.: Siedefläche des Dreistoffgemisches Essigsäure - Ameisensäure - Wasser bei 950 mbar von Painer et al. [2]

Der Verlust an wertvollen Bestandteilen und die komplizierte, energieaufwändige Abtrennung dieser Bestandteile machen es notwendig, effiziente Isolierungsverfahren zu entwickeln. Wie das Siedeflächendiagramm in Abbildung 1.3 verdeutlicht, stoßen Trennverfahren wie die konventionelle Destillation bei derartigen Mehrkomponentensystemen an ihre Grenzen. Ein Ansatz um diese Trenaufgaben möglichst effektiv und ökonomisch zu lösen, besteht in der Intensivierung konventioneller Verfahren durch Überlagerung mit chemischen Reaktionen. Für den speziellen Fall der Isolierung von Carbonsäuren bietet sich die Veresterung mit einem Alkohol als chemische Reaktion an.

2. Ziele

Ziel dieser Arbeit ist die Prozessintensivierung eines konventionellen Reaktivextraktionsprozesses zur Isolierung von Carbonsäuren mit phosphorsauerstoffbasierten Lösungsmitteln. Nach einer anfänglichen Literaturrecherche werden, ausgehend vom Stand der Technik, Möglichkeiten zur Überlagerung des konventionellen Prozesses mit einer Veresterungsreaktion untersucht. Die Abbildung 2.1 zeigt mögliche Stellen in einem konventionellen Reaktivextraktionsprozess, an denen zum Zweck der Veresterung der Carbonsäure ein Alkohol zugesetzt werden kann. Mit dem Fokus auf der Isolierung von Essigsäure wird eine grundsätzliche Machbarkeit und Steigerung der Effizienz untersucht.

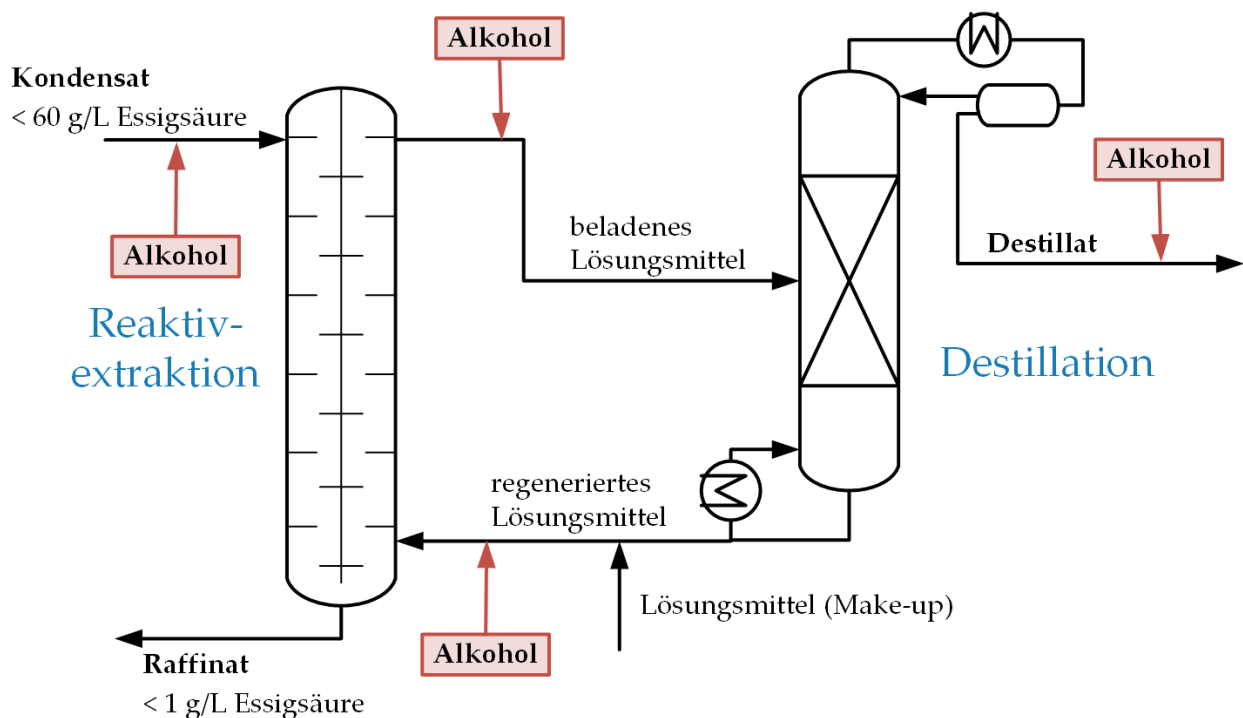


Abbildung 2.1.: Vereinfachtes Schema des State-of-the-Art-Prozesses mit möglichen Optionen zur Intensivierung mit einer Veresterung

Des Weiteren wird der Einfluss diverser Verdünnungsmittel für die organische Phase bei der Extraktion sowie der Einfluss des Alkohols auf die Veresterungsreaktion untersucht. Gleichwohl werden die Eignung eines Katalysators zur Beschleunigung der Veresterung und dessen Einfluss auf die Prozessführung evaluiert. Insbesondere werden hier die Interaktion zwischen dem Reaktivextraktionsmittel und dem Katalysator und deren Auswirkung auf die Veresterungsumsätze untersucht.

2. Ziele

Als Modellcarbonsäure wird Essigsäure in wässriger Lösung und als Katalysator 4-Dodecylbenzolsulfonsäure festgelegt. Die verwendeten Alkohole sind die primären Alkohole Methanol, *n*-Butanol und *n*-Octanol sowie der sekundäre Alkohol 2-Pentanol. Wie im konventionellen Prozess wird ein Trialkylphosphanoxid (Cyanex[®] 923) als Reaktivextraktionsmittel verwendet. Als Verdünnungsmittel bzw. unreaktives Lösungsmittel kommen verschiedene aliphatische Kohlenwasserstoffe (*n*-Heptan, *n*-Nonan, *n*-Undecan, ShellSol T und ShellSol K) zum Einsatz.

3. Stand des Wissens

3.1. Prozesse zur Isolierung von Carbonsäuren

Bereits im Jahr 1980 wurde einer der Prozesse zur Isolierung von Carbonsäuren wie Essigsäure und Ameisensäure aus wässrigen Lösungen patentiert. Dieser, von Kanzler et al. [3, 4] entwickelte, Prozess wird bis heute in der Industrie eingesetzt. Das Schema dieses Prozesses ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

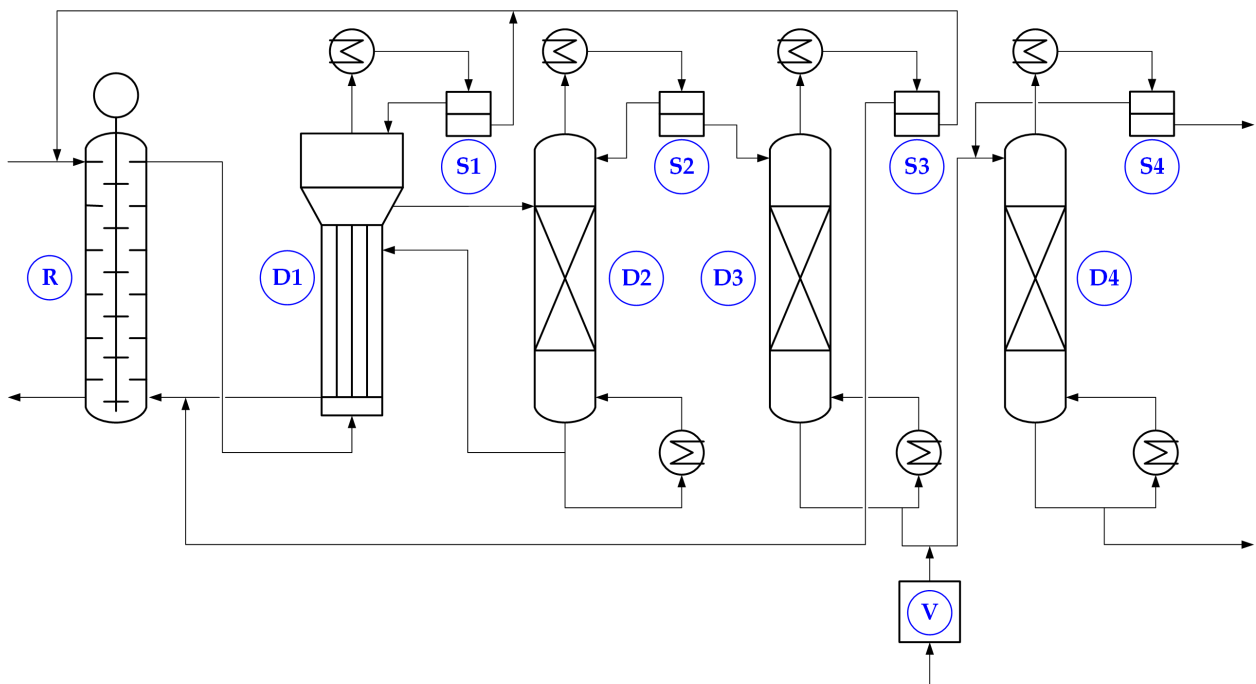


Abbildung 3.1.: Schema des State-of-the-Art-Prozesses nach Kanzler et al. mit dem Rührextraktor **R**, dem Rekuperator **D1**, den Destillationskolonnen **D2**, **D3** und **D4**, den Separatoren **S1**, **S2**, **S3** und **S4**, sowie der Verhältnisregelung **V** für das Schlepptomittel

Kernelement dieses Prozesses ist ein Rührextraktor **R** in dem ein, mit Carbonsäuren (Essigsäure, Ameisensäure) belasteter, Kondensatstrom mit einer Mischung aus *n*-Undecan und dem Extraktionsmittel Trioctylphosphinoxid (TOPO) extrahiert wird. Der Anteil des Extraktionsmittels in der Lösungsmittelphase liegt zwischen 20 und 80 gew.-%. Der Extraktionsschritt wird bei erhöhten Temperaturen (zwischen 40 und 100 °C) und gleichem Verhältnis von Lösungsmittelstrom zu Kondensatstrom durchgeführt.

Im Anschluss an den Extraktionsschritt wird das beladene Lösungsmittel über einen Rekuperator **D₁** geführt, in dem durch eine erhöhte Temperatur ein Großteil des mitextrahierten Wassers ausgetrieben wird. Das derart abgetrennte Wasser wird über einen Scheider **S₁** zurück in den Kondensatstrom geführt.

Das beladene Lösungsmittel wird weiter über eine Vakuumdestillationskolonne **D₂** geführt, deren Kopfprodukt (Azeotrop aus Produkten, Verunreinigungen und Lösungsmittel) in einem weiteren Scheider **S₂** in eine wässrige und eine organische Phase zerfällt. Die organische Phase wird wieder zurück in die Kolonne **D₂** geführt und das über den Sumpf abgezogene, reine Extraktionsmittel über den Rekuperator **D₁** zurück in den Rührextraktor **R**. Die wässrige Phase des Kopfproduktes wird weiter in eine Destillationskolonne **D₃** geführt, in der diese von den letzten Verunreinigungen befreit wird.

Die Verunreinigungen (z.B.: Methanol, Reste von *n*-Undecan) werden über den Kopf abgezogen und über den Scheider **S₃** wiederum in eine wässrige und eine organische Phase aufgetrennt. Die wässrige Phase wird in den Kondensatstrom und die organische Phase in den Extraktionsmittelstrom vor dem Rührextraktor **R** zurückgeführt.

Eine weitere Aufreinigung der einzelnen Produkte wird durch eine Schleppmitteldestillation **D₄** realisiert. Als Schleppmittel werden in der Patentschrift Di-*n*-propylether oder Ethyl-*n*-butylether empfohlen. Die Zudosierung des Schleppmittels erfolgt über die Verhältnisregelung **V**.

Ein ähnliches Verfahren wurde 1993 von Gentry et al. [5] patentiert. Der wesentliche Unterschied besteht in der Verwendung einer Mischung von Trialkylphosphinoxiden anstelle von TOPO. Kommerzielle Mischungen von Trialkylphosphinoxiden für unterschiedlichste Extraktionsaufgaben werden von der Firma *Cyttec* vertrieben. Für die Extraktion von Carbonsäuren wird hier das Reaktivextraktionsmittel Cyanex[®] 923 angeboten, auf welches im Kapitel 6.3.1 näher eingegangen wird. Untersuchungen zur Verwendung von Organophosphorextraktionsmittel wurden bereits von verschiedensten Gruppen gemacht. [6, 7]

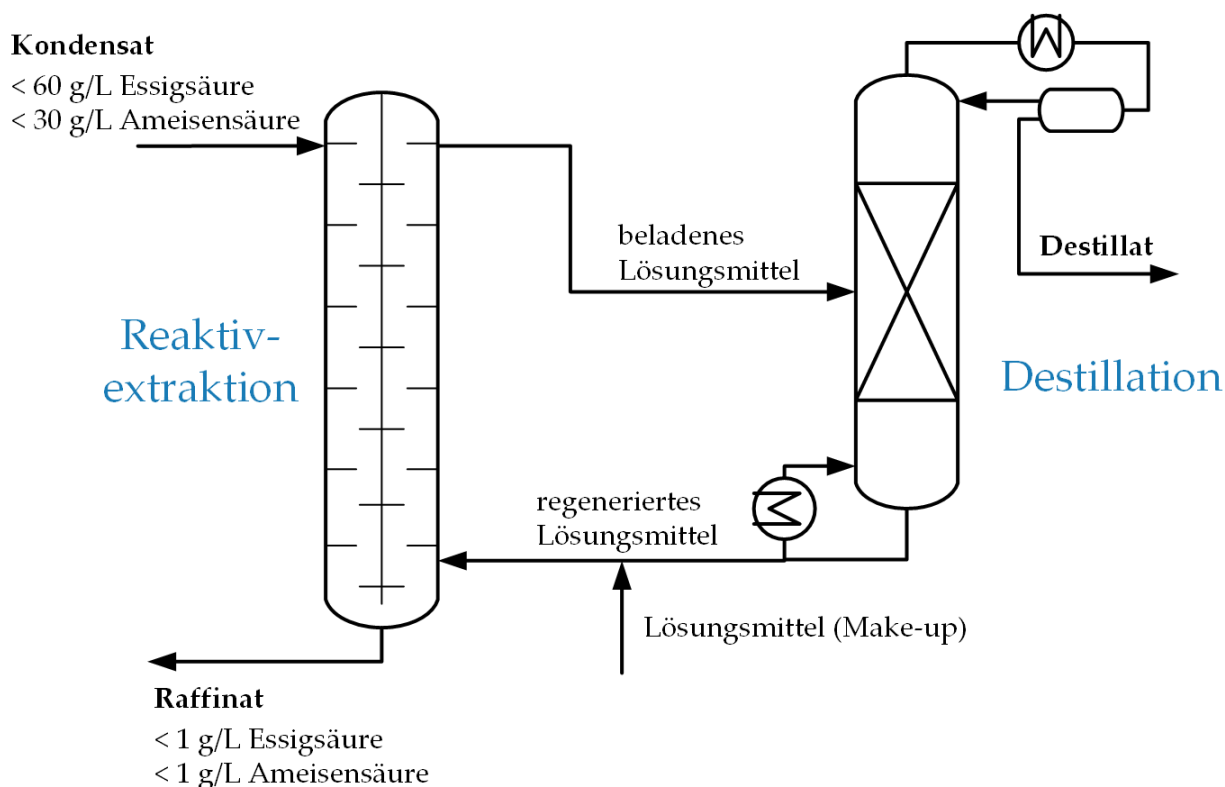


Abbildung 3.2.: Vereinfachtes Schema des State-of-the-Art-Prozesses mit einer Reaktivextraktion und anschließender, destillativer Regeneration des Lösungsmittels

Für alle weiteren Überlegungen in dieser Arbeit wird das vereinfachte Prozessschema in Abbildung 3.2 als Grundlage herangezogen. Die in den Patenten beschriebenen Verfahren wurden hier auf die zwei wesentlichen Prozessschritte reduziert. Den ersten Schritt stellt die abgebildete Reaktivextraktion dar, bei dem die Wertstoffe und Verunreinigungen von der wässrigen Phase in die Lösungsmittelphase übergeführt werden. Der zweite Schritt – die Destillation – beinhaltet die Schritte zur Regeneration des Lösungsmittels sowie die Abtrennung der Produkte.

Ein großer Teil der Verfahren, welche zum Thema der Reaktivextraktion von Carbonsäuren erforscht wurden, verwenden verschiedenste Amine [8–10] als Extraktionsmittel. Diverse Ansätze zur Intensivierung des Isolierungsprozesses durch Reaktivdestillation wurden von Joglekar et al. [11] für Milchsäure, von Saha et al. [12] für Essigsäure sowie von Tirronen et al. [13] für verschiedene Carbonsäuren veröffentlicht. Die Anwendung der Reaktivdestillation zur Isolierung von Essigsäure und Ameisensäure wurde von Painer et al. [2] untersucht.

Einen Überblick über die unterschiedlichsten Verfahren zur Abtrennung von Carbonsäuren bzw. Säuren im Allgemeinen gibt die Arbeit von Talnikar et al. [14]. Diese Zusam-

menfassung enthält neben Reaktivextraktionsverfahren auch andere Trennverfahren wie beispielsweise die Reaktivdestillation oder Membrantrennverfahren.

3.2. Kombination von Extraktion und Veresterung

Die Möglichkeit der Überlagerung einer physikalischen Extraktion mit einer reversiblen Reaktion, wie der Veresterung, wurde bereits 1981 von Al-Saadi et al. [15–17] aufgegriffen. Der Zweck ihrer Arbeit war die Entwicklung eines Verfahrens zur Darstellung von *n*-Butylacetat. Die Ergebnisse wurden in drei Teilen veröffentlicht, wobei sich der erste Teil mit der Untersuchung und Beschreibung von quaternären Systemen [15], der zweite Teil mit der Kinetik der Batchveresterung in zweiphasigen Systemen [16] und der dritte Teil mit der kontinuierlichen Veresterung in einer RDC-Kolonne, beschäftigte.

Die untersuchte Reaktion war eine homogen katalysierte Veresterung von Essigsäure mit *n*-Butanol mit Schwefelsäure als Katalysator. Als organisches Lösungsmittel wurde zusätzlich *n*-Heptan verwendet. Eine grundsätzliche Annahme, welche für die Arbeit von Al-Saadi et al. getroffen wurde, war, dass die Veresterung nur in der wässrigen Phase stattfindet. Diese Annahme wird durch das Verteilungsverhalten der Schwefelsäure gestützt, welche sich grundsätzlich in der wässrigen Phase aufhält. Des Weiteren wurde festgelegt, dass die Löslichkeit von *n*-Heptan in Wasser bzw. Wasser in *n*-Heptan vernachlässigt werden kann.

Die Resultate aus den ersten beiden Teilen (Verteilungsgleichgewichte und Kinetik) wurden dazu genutzt, den Prozess in einer kontinuierlich betriebenen RDC-Kolonne zu implementieren. Anschließend wurde ein Modell sowie ein Schema zur Berechnung mithilfe eines Computers erstellt. Der Vergleich des, aus dem Modell berechneten, Umsatzes mit den experimentell bestimmten Werten ergab eine gute Übereinstimmung. Ein Auszug aus diesem Umsatzvergleich für eine Versuchsreihe mit veränderlichem Katalysatoranteil kann Tabelle 3.1 entnommen werden. Die experimentellen Daten wurden in einer RDC-Kolonne mit einer Höhe von 0,92 m und einem Durchmesser von 0.101 m ermittelt.

Tabelle 3.1.: Vergleich der experimentell ermittelten Umsätze mit den berechneten Umsätzen aus dem Modell von Al-Saadi et al. [17] für ausgewählte Zusammensetzungen der wässrigen und organischen Phase (Exp. = Experimentell; Ber. = Berechnet)

Nr.	Wässrige Phase			Organische Phase		Umsatz	
	Wasser	Essigsäure	Katalysator (H ₂ SO ₄)	<i>n</i> -Butanol	<i>n</i> -Heptan	Exp.	Ber.
-	gew.-%	gew.-%	gew.-%	gew.-%	gew.-%	%	%
1	10,00	80,10	9,90	25,00	75,00	22,90	21,80
2	10,90	81,00	8,10	25,10	74,90	19,80	18,40
3	11,50	32,60	5,90	24,90	75,10	17,40	17,00
4	10,20	36,00	3,80	25,30	74,70	12,20	13,20

Ein Phänomen, welches im Zuge der Experimente auftrat, war eine Phaseninversion innerhalb der RDC-Kolonne. Diese Phaseninversion wurde auf den Stofftransport zwischen der wässrigen Phase und der organische Phase zurückgeführt. Jedoch war es möglich, die Kolonne trotz dieses Phänomens weiter zu betreiben.

Die Arbeit von Al-Saadi et al. wurde im Jahr 1998 von Minotti et al. [18] aufgegriffen, um eine Methode zur Auslegung und Berechnung von Extraktor-Reaktor-Kaskaden zu entwickeln. Das Ergebnis der Untersuchungen der Veresterung von Essigsäure mit *n*-Butanol war ein Modell, welches sowohl für den Betrieb im Gleichstrom, als auch im Gegenstrom geeignet ist. Für diese Untersuchungen wurde *n*-Butanol, ohne Zusatz anderer Extraktionsmittel, als Lösungsmittel verwendet. In Abbildung 3.3 ist schematisch eine Extraktor-Reaktor-Stufe dargestellt, auf der die Modellierungen von Minotti et al. basieren. Analog zu der Arbeit von Al-Saadi et al. wurde angenommen, dass die Veresterung nur in der wässrigen Phase stattfindet. Auf Basis dessen ist die Extraktion der Essigsäure in diesem Fall unerwünscht, da sie das Reaktionsgleichgewicht der Veresterung negativ beeinflusst. Der ideale Zustand wird so beschrieben, dass nur das Reaktionsprodukt – in diesem Fall *n*-Butylacetat – von der Lösungsmittelphase extrahiert wird. Als Folge davon wurde festgehalten, dass sich für das vorliegende System die Gleichstromextraktion besser eignet, da aufgrund der geringeren Konzentrationsunterschiede weniger Essigsäure extrahiert wird.

3. Stand des Wissens

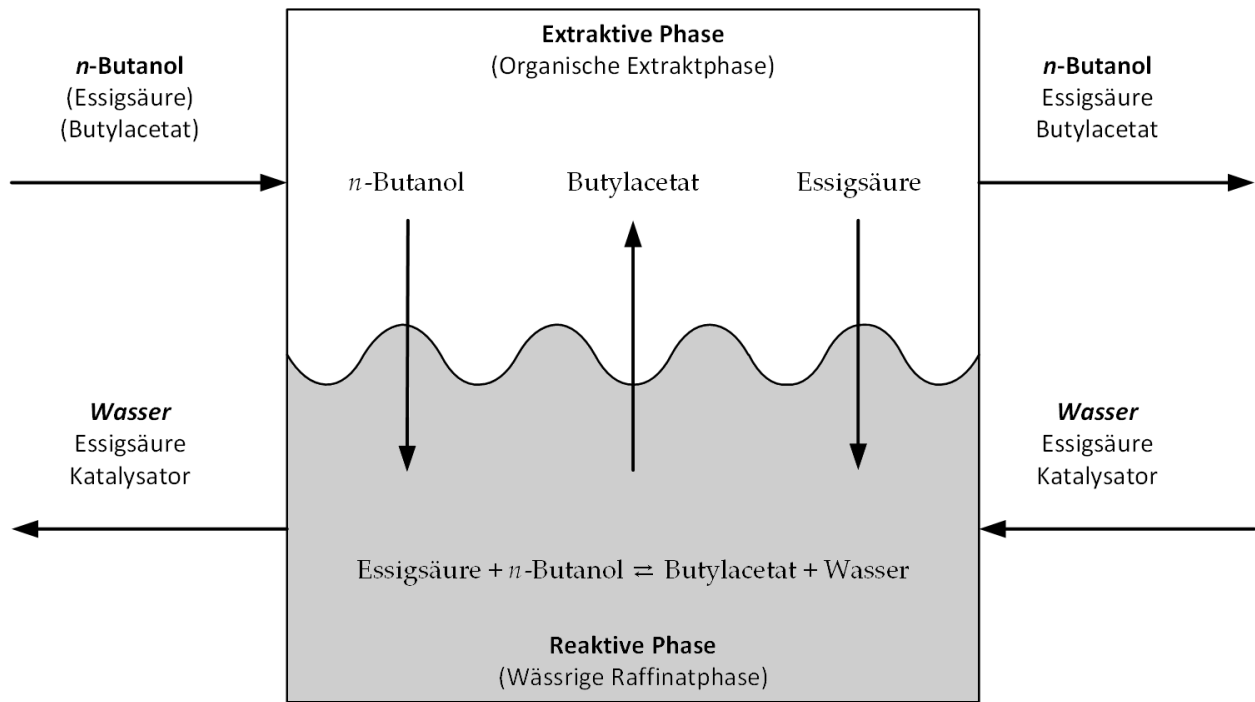


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung einer Extraktions-Reaktions-Stufe für die Berechnungen von Minotti et al. [18] (modifiziert)

Ein Verfahren, welches von Ayoub et al. [19] 2006 patentiert wurde, befasst sich mit der Isolierung von Levulinsäure. Der Ansatz ist jenem von Al-Saadi et al. ähnlich, da auch hier von einer Veresterung unter Anwesenheit eines Katalysators in der wässrigen Phase ausgegangen wird. Hierbei bildet der Alkohol die organische Phase, deren Aufgabe zum einen die Bereitstellung des Reaktionspartners für die Veresterung und zum anderen die Extraktion des gebildeten Esters ist.

Die Modellierung von chemischen Reaktionen in beiden Phasen eines zweiphasigen Systems wurde auf Basis der Zwei-Film-Theorie von Mhaskar et al. [20] untersucht. Ein Problem das hierbei im Fokus stand, war die Lösung der komplexen Randbedingungen an der Phasengrenzfläche, welches unter anderem auf die Verarmung an Reaktionspartnern infolge des Reaktionsfortschrittes zurückzuführen ist.

Ein Ansatz zur direkten Veresterung von Essigsäure in wässriger Lösung mit Ethanol wurde 2013 von Yagyu et al. [21] vorgeschlagen. Als organische Phase zur Extraktion des Produktes (Ethylacetat) wurde in diesem Fall Toluol verwendet. Als Katalysator wurden polystyrolgestützte Sulfonsäuren und Ionenaustauscherharze verwendet.

Teil II.

Theoretische Grundlagen

4. Extraktion

4.1. Flüssig-Flüssig-Extraktion

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion (physikalische Extraktion) ist ein thermisches Trennverfahren bei dem Wert- oder Schadstoffe (Übergangskomponenten) von einem flüssigen Feed in eine flüssige Lösungsmittelphase übergehen. Die Grundvoraussetzung für das Funktionieren dieses Trennverfahrens ist die Nichtmischbarkeit von Lösungsmittel und flüssiger Feedphase. [22]

Wie dem allgemeinen Verfahrensschema in Abbildung 4.1 entnommen werden kann, setzt sich eine Flüssig-Flüssig-Extraktion aus zwei Teilschritten zusammen. Im ersten Schritt erfolgt die eigentliche Extraktion, bei der das reine Lösungsmittel mit dem beladenen Feed in Kontakt gebracht wird. Der Feed wird durch den Stoffübergang von den Übergangskomponenten gereinigt und verlässt den Extraktionsschritt als Raffinatphase.

Das, mit den Übergangskomponenten beladene, Lösungsmittel (Extraktphase) wird im zweiten Schritt durch einen geeigneten Prozess (Re-Extraktion, Destillation, etc.) regeneriert. In diesem Schritt werden die Übergangskomponenten vom Lösungsmittel abgetrennt und das regenerierte Lösungsmittel wieder der Extraktion zugeführt.

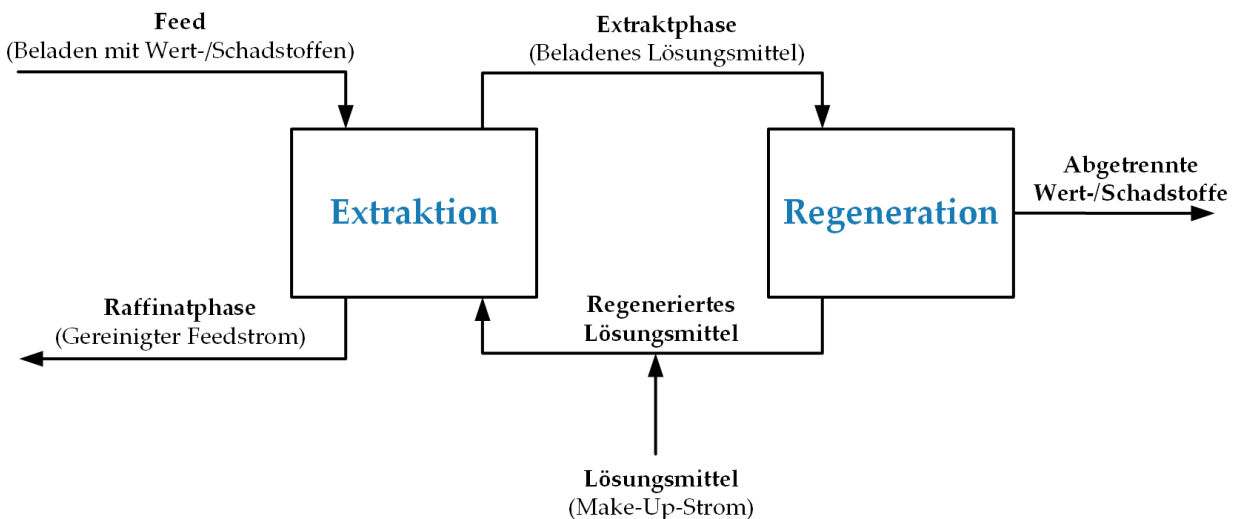


Abbildung 4.1.: Allgemeines Verfahrensschema der Flüssig-Flüssig-Extraktion

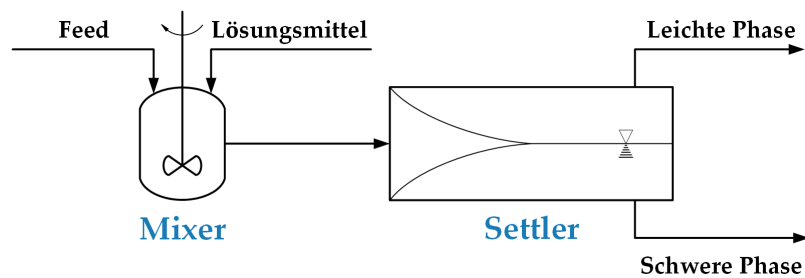
4. Extraktion

Aus der Stoffübergangsgleichung 4.1 ist ersichtlich, dass der übergehende Stoffstrom vom Stoffübergangskoeffizienten β in m/s, dem treibenden Konzentrationsgefälle ($c - c^*$) in mol/m³ und der Stoffaustauschfläche (Phasengrenzfläche) A in m² abhängig ist.

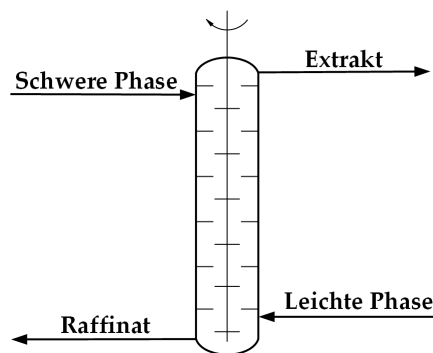
$$\dot{N} = \beta * A * (c - c^*) \quad (4.1)$$

Zur Steigerung des übergehenden Stoffstromes in der Extraktion ist eine möglichst hohe Stoffaustauschfläche (Phasengrenzfläche) A notwendig. Dies wird durch unterschiedlichste Extraktionsapparate realisiert. Neben statischen Extraktionsapparaten, wie Füllkörper- oder Siebbodenkolonnen, kommen auch gerührte Extraktionskolonnen zum Einsatz.

Die einfachste Variante stellt der Mixer-Settler (Abbildung 4.2(a)) dar. Im Mixer werden zuerst beide Phasen durch mechanischen Energieeintrag (Rühren) miteinander in Kontakt gebracht und anschließend im Settler durch den Dichteunterschied der beiden Phasen getrennt. Mixer-Settler können zur Steigerung der Trennleistung in Serie verschaltet werden (Mixer-Settler-Batterie). [23]



(a) Einstufiger Mixer-Settler



(b) Rotating Disc Contactor (RDC)

Abbildung 4.2.: Beispiele für gerührte Extraktionsapparate: (a) Einstufiger Mixer-Settler und (b) Rotating Disc Contactor (RDC)

Aufgrund seiner einfachen Bauart wird der Rotating Disc Contactor (RDC) 4.2(b) häufig in industriellen Prozessen verwendet. Der RDC besteht aus einer Welle mit Rotorscheiben,

die in einem Glasschuss rotiert. Zur Verringerung der axialen Rückvermischung befinden sich an der Innenseite des Glasschusses Statorbleche. Die Rotorscheiben teilen den RDC gemeinsam mit den Statorblechen in Compartments. [23]

Eine optimierte Variante des konventionellen RDCs ist der Taylor-Couette Disc Contactor (TCDC) von Aksamija et al. [24]. Beim TCDC werden die Statorbleche entfernt und der Wellendurchmesser erhöht. Dies hat zur Folge, dass sich in den einzelnen Compartments je zwei Taylor-Couette-Wirbel ausbilden, welche sich positiv auf den Stoffaustausch und das Betriebsverhalten des Extraktors auswirken. Der TCDC eignet sich besonders für Systeme, die zur Bildung von schwer trennbarer Emulsionen neigen.

4.2. Konventionelle Reaktivextraktion

Die Reaktivextraktion ist eine besondere Form der Flüssig-Flüssig-Extraktion. Die Bezeichnung "reaktiv" rührt von der Kombination der physikalischen Extraktion mit einer chemischen Interaktion des Lösungsmittels und der Übergangskomponente her. Die chemische Interaktion ist im Allgemeinen keine Umsetzung des Wert- oder Schadstoffes im Sinne einer chemischen Reaktion, sondern eine Bildung von Komplexen oder Solvataion. Die Übergangskomponente bleibt nach der Extraktion und der Lösungsmittelregeneration in seiner ursprünglichen Form erhalten. Die Intensivierung der physikalischen Extraktion durch die Komplexbildung ermöglicht eine Erhöhung der Selektivität und eine höhere Löslichkeit der Übergangskomponenten in der Lösungsmittelphase. [25–27]

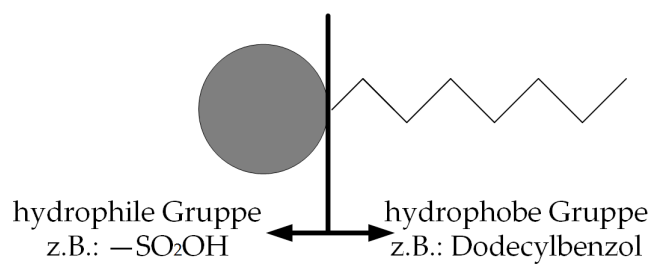
Diese Form der Extraktion wird in der Hydrometallurgie zur Abtrennung von Metallionen aus Flüssigkeitsströmen angewendet. [28] Eine weitere Anwendung ist die Abtrennung von Carbonsäuren aus wässrigen Prozessströmen wie sie von Kanzler et al. bzw. Weferling et al. [3, 4] oder Gentry et al. [5] patentiert wurde.

Gängige Reaktivextraktionsmittel für Carbonsäuren und Metallionen sind

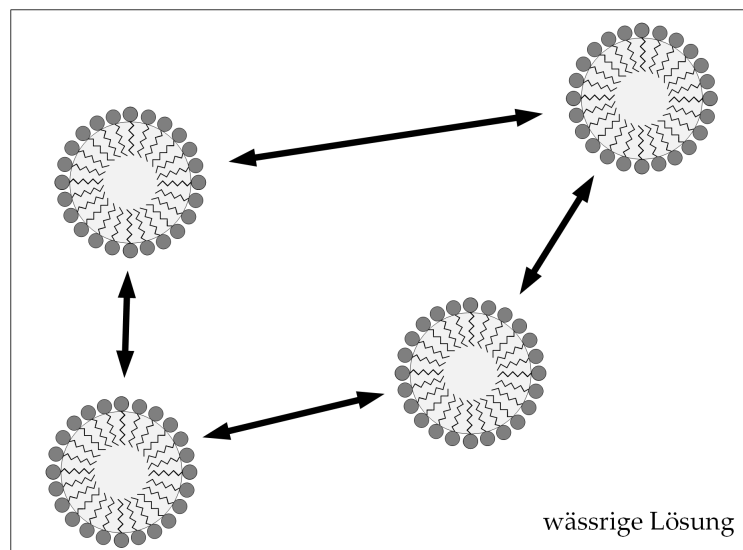
- Trioctylphosphanoxid (TOPO, z.B. Cyanex[®] 921) [3, 4]
- Trialkylphosphanoxide (z.B. Cyanex[®] 923) [5, 29]
sowie
- verschiedene Amine [30, 31].

4.3. Tenside

Kennzeichnend für Tenside ist ihre Eigenschaft, die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten zu senken. Wie aus Abbildung 4.3(a) ersichtlich ist, besteht ein Tensidmolekül grundsätzlich aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil. In einem zweiphasigen System (z.B. in der Flüssig-Flüssig-Extraktion) führt der charakteristische Aufbau dazu, dass sich die Tensidmoleküle an der Grenzfläche zwischen organischer und wässriger Phase sammeln. Hier orientieren sie sich so, dass sich der hydrophobe Teil in der organischen und der hydrophile Teil in der wässrigen Phase befindet. In Kombination mit einem mechanischen Energieeintrag wie Rühren kann dieses Verhalten zur Bildung von Emulsionen oder Trübungen führen. [32]



(a) Einzelnes Tensidmolekül



(b) Organische Tropfen in wässriger Phase - Emulsion

Abbildung 4.3.: Einzelnes Tensidmolekül und Emulsion nach Latscha et al. [32] (modifiziert)

Emulsionen bestehen entweder aus organischen Tröpfchen in der wässrigen Phase (o/w-Emulsion) oder aus wässrigen Tröpfchen in der organischen Phase. In beiden Fällen werden die Tröpfchen durch die hohe Dichte an Tensidmolekülen an der Phasengrenze

4. Extraktion

stabilisiert. Da die funktionellen Gruppen eines Tensids gleich geladen sind, stoßen sich die Tröpfchen ab, was ihre Koaleszenz verhindert. Dieses Phänomen ist in Abbildung 4.3(b) dargestellt. [32]

Die Eigenschaften der Tenside werden beispielsweise in Waschmitteln, als Flotationsmittel oder als Emulgatoren in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Die emulgierende Wirkung kann jedoch in verfahrenstechnischen Prozessen wie der Flüssig-Flüssig-Extraktion unerwünscht sein, da sie die Trennung der Phasen erschwert oder verhindert. [32]

Tenside werden nach der Ladung der funktionellen Gruppe in

- anionische Tenside (negativ geladene funktionelle Gruppe)
- kationische Tenside (positiv geladene funktionelle Gruppe)
- amphotere Tenside (positive und negative funktionelle Gruppen)
und
- nichtionische Tenside (ungeladene funktionelle Gruppe)

unterteilt. Beispiele für die funktionellen Gruppen der verschiedenen Tensidarten können Tabelle 4.1 entnommen werden. [32, 33]

Tabelle 4.1.: Arten von Tensiden mit ihren zugehörigen funktionellen Gruppen

Tensidarten	Beispiele für hydrophile (polare) Gruppen	Ladung der hydrophilen (polaren) Gruppe
anionische	Carboxylate, Sulfonate, Sulfate	negativ
kationische	quartäre Ammoniumsalze	positiv
amphotere	Carboxylate mit quartären Ammoniumsalzen	positiv und negativ
nichtionische	Glykolethergruppen	neutral

5. Reaktionstechnik

5.1. Veresterung

Als Veresterung wird die Umsetzung einer Säure mit einem Alkohol zu einem Ester und Wasser bezeichnet. Die Veresterung ist eine säurekatalysierte Gleichgewichtsreaktion, deren Rückreaktion als Hydrolyse bezeichnet wird. Da schwache Säuren, wie zum Beispiel Carbonsäuren, nur schlecht in der Lage sind, ihre *OH*-Gruppe für die Reaktion ausreichend zu protonieren, muss dem Reaktionsgemisch eine starke Säure (Schwefelsäure, diverse Sulfonsäuren, etc.) zugesetzt werden. Ohne die Zugabe eines Katalysators läuft die Veresterungsreaktion nur langsam ab. Die Markierung verschiedener Alkohole mit einem ¹⁸O-Isotop und anschließender Analyse der Produkte ergab sowohl für primäre als auch für sekundäre Alkohole, dass sich das ¹⁸O-Isotop im Ester befindet. Daraus wird geschlossen, dass bei der Reaktion die *O – H*-Bindung des Alkohols aufgebrochen wird und das abgespaltene *H*-Atom mit der *OH*-Gruppe der Carbonsäure das Wassermolekül bildet. In Abbildung 5.1 sind exemplarisch jene Veresterungsreaktionen dargestellt, welche im Zuge dieser Arbeit untersucht wurden. [32, 33]

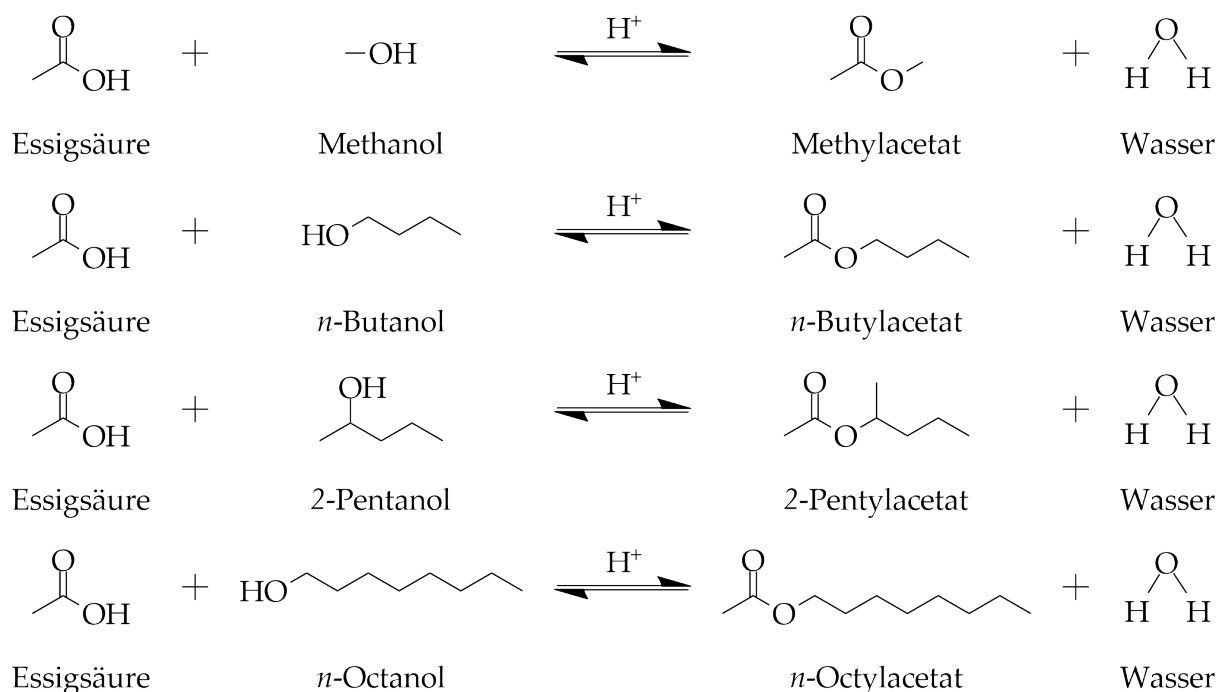


Abbildung 5.1.: Untersuchte Veresterungsreaktionen

Zur Verschiebung des Gleichgewichts besteht beispielsweise die Möglichkeit das entstehende Wasser abzutrennen oder den Alkohol im Überschuss zur Verfügung zu stellen. Eine Beschleunigung der Veresterungsreaktion kann durch Erhöhung der Temperatur und/oder durch Zugabe eines Katalysators erfolgen. Ein industriell häufig eingesetzter, homogener Katalysator für die Veresterung ist Schwefelsäure. Sie wird auch zur Abtrennung des Wassers verwendet, da sie stark hygroskopisch ist [33]. Das bei der Reaktion gebildete Wasser kann anschließend destillativ, als Azeotrop, abgetrennt werden. [32, 33] Eine weitere Möglichkeit die Veresterung zu beschleunigen ist die Verwendung von Schwermetallsalzen wie Eisen-(III)-chlorid ($FeCl_3$) oder Nickel-(II)-chlorid Hexahydrat ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$), welche als Lewis-Säuren wirken. [34]

5.1.1. Sterische Hinderung

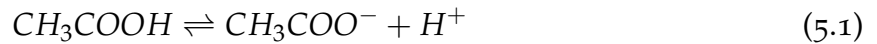
Neben der Temperatur und dem Katalysator hat die Struktur der Reaktionspartner einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Speziell für verzweigte Moleküle besteht die Möglichkeit, dass die an der Reaktion beteiligten Abschnitte der Moleküle aufgrund ihrer Struktur schwerer miteinander in Kontakt kommen können. Dieser Effekt wird sterische Hinderung genannt. Er äußert sich im Fall der Veresterung durch eine niedrigere Reaktionsgeschwindigkeit. Dies kann im Extremfall bis zur Verhinderung der Reaktion führen. Die sterische Hinderung kann nicht nur bei verzweigten Molekülen auftreten, sondern auch bei sehr langen Molekülen. [35, 36]

5.1.2. Induktiver Effekt

Der induktive Effekt tritt bei Molekülen auf, aber er kann auch bei chemischen Reaktionen eine Rolle spielen. Beim induktiven Effekt handelt es sich um eine Verschiebung der Elektronendichte in einem Molekül. Entgegengesetzt gerichtete Ladung hat eine Anziehung zwischen zwei Molekülen zur Folge. Im Gegensatz dazu kommt es an Stellen gleich gerichteter Ladung zu einer Abstoßung. Im Speziellen bei Carbonsäuren nimmt der induktive Effekt mit der Länge der Alkylgruppe zu, was zu einer höheren Elektronendichte im Bereich der Carboxylgruppe führt. Diese erhöhte Elektronendichte ist für die Protonierung und somit für den Ablauf der Veresterung hinderlich. [35–37]

5.2. Dissoziation von Essigsäure

Die Dissoziation bezeichnet den Zerfall eines Moleküls in seine Ionen. Die undissoziierte Essigsäure (HAC) teilt sich in ein Acetation (CH_3COO^- , AC^-) und ein Wasserstoffion (H^+). Die Reaktionsgleichung der Essigsäuredissoziation ist in Gleichung 5.1 dargestellt.



Aus dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich die sogenannte Dissoziationsgleichgewichtskonstante K_{diss} gemäß Gleichung 5.2.

$$K_{diss} = \frac{c_{H^+} * c_{AC^-}}{c_{HAC}} \quad (5.2)$$

Zur Berechnung der Dissoziationsgleichgewichtskonstante der Essigsäure kann der pK_s -Wert aus der Literatur [38] mit Gleichung 5.3 umgerechnet werden.

$$pK_s = -\log(K_{diss}) \text{ bzw. } K_{diss} = 10^{-pK_s} \quad (5.3)$$

Schwache Säuren, wie Carbonsäuren, dissoziieren nicht vollständig, sodass sich in der wässrigen Lösung eine Mischung aus den dissoziierten Ionen – Acetationen und Oxoniumionen – und den undissoziierten Essigsäuremolekülen befindet. Aus der Dissoziationsreaktion (Gleichung 5.1) und der Definition der Dissoziationskonstante (Gleichung 5.2) ergibt sich für den Dissoziationsgrad α :

$$c_{HAC} = c_{HAC,0} * (1 - \alpha) \quad (5.4)$$

$$c_{H^+} = c_{AC^-} = c_{HAC,0} * \alpha \quad (5.5)$$

$$K_{diss} = \frac{c_{HAC,0} * \alpha * c_{HAC,0} * \alpha}{c_{HAC,0} * (1 - \alpha)} \quad (5.6)$$

$$K_{diss} = \frac{c_{HAC,0} * \alpha^2}{(1 - \alpha)} \quad (5.7)$$

5. Reaktionstechnik

$$0 = c_{HAC,0}^2 + K_{diss} * \alpha - K_{diss} \quad (5.8)$$

$$\alpha_{1,2} = \frac{-K_{diss} \pm \sqrt{K_{diss}^2 + 4 * K_{diss} * c_{HAC,0}}}{2 * c_{HAC,0}} \quad (5.9)$$

Die experimentell bestimmte Konzentration der Essigsäure der wässrigen Phase im Gleichgewichtszustand entspricht der gesamten Essigsäurekonzentration $c_{T,aqu}$. Diese setzt sich gemäß Gleichung 5.10 aus dissoziiertem und undissoziiertem Anteil der Essigsäure in der wässrigen Phase zusammen. Aus den Messdaten für die gesamte Essigsäure der wässrigen Phase $c_{T,aqu}$ und dem Dissoziationsgrad α aus Gleichung 5.9 lässt sich der undissoziierte Anteil der Essigsäure in der wässrigen Phase $c_{undiss,aqu}$ berechnen (Gleichung 5.11). [8, 39]

$$c_{T,aqu} = c_{diss,aqu} + c_{undiss,aqu} \quad (5.10)$$

$$c_{undiss,aqu} = c_{T,aqu} * (1 - \alpha) \quad (5.11)$$

Teil III.

Stoffsystem und Analytik

6. Chemikalien

In diesem Kapitel werden kurz die verwendeten Chemikalien sowie deren Verwendung und Darstellung beschrieben. Eine Tabelle mit den wichtigsten Stoffdaten befindet sich in Anhang B. Die Stoffdaten wurden aus der öffentlich zugänglichen GESTIS-Datenbank des Instituts für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung [40] entnommen. Ergänzt wurden diese Stoffdaten durch die Material- und Sicherheitsdatenblätter der Hersteller *Shell Chemicals Ltd.* [41], *Sigma-Aldrich Co. LCC* [42] und *Cytec* [43], sowie durch das Stoffdatenwerk "*Handbook of Chemistry and Physics*"[38].

6.1. Säuren

6.1.1. Essigsäure (Modellcarbonsäure)

Die Essigsäure (Ethansäure) wurde aufgrund ihres häufigen Vorkommens in industriellen Abwässern, speziell im Bereich des Aufschlusses von Biomasse, für die vorliegende Arbeit als Modellcarbonsäure festgelegt.

Der größte Teil der am Markt befindlichen Essigsäure wird durch Carbonylierung von Methanol hergestellt. Neben weiteren direkten Herstellungsverfahren fällt Essigsäure auch in diversen Produktionsprozessen in wässrigen Abfallströmen an. Ein Beispiel für einen derartigen Produktionsprozess ist die Herstellung von Primärzellstoff [3, 4]. Die Anforderungen, die durch diese verdünnten, wässrigen Lösungen an die Verfahrenstechnik gestellt werden, wurden bereits in der Motivation (Kapitel 1) erläutert und stellen die Grundlage dieser Arbeit dar.

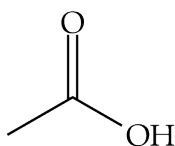


Abbildung 6.1.: Strukturformel der Essigsäure

Die Essigsäure, deren Strukturformel in Abbildung 6.1 dargestellt ist, findet in verschiedensten Gebieten Verwendung. 65 % der weltweit verarbeiteten Essigsäure wird zur

Herstellung von Polymeren (Vinylester) und Celluloseestern (Acetatfasern) herangezogen. Da Essigsäure als Plattformchemikalie dient, sind auch ihre Derivate von Interesse. [44]

Die Acetate stellen die wichtigste Gruppe der Essigsäurederivate dar. Diese entstehen bei der chemischen Reaktion von Essigsäure mit einem Alkohol (vgl. Kapitel 5.1) und werden im Kapitel 6.2 weiter behandelt.

6.1.2. 4-Dodecylbenzolsulfonsäure (Katalysator)

Die 4-Dodecylbenzolsulfonsäure (4DBSA) wurde im Zuge dieser Arbeit für die heterogen katalysierte Veresterung als Katalysator verwendet. [45, 46] Sie gehört als Vertreter der Sulfonsäuren zu den starken Säuren. Aufgrund ihrer Struktur, welche in Abbildung 6.2 dargestellt ist, wirkt die 4-Dodecylbenzolsulfonsäure im vorliegenden System wie ein starkes, anionisches Tensid (vgl. Kapitel 4.3). Für die experimentelle Arbeit wurde aufgrund des langen, hydrophoben Dodecylrestes angenommen, dass sich die 4DBSA im zweiphasigen System nur in der organischen Phase aufhält. [46]

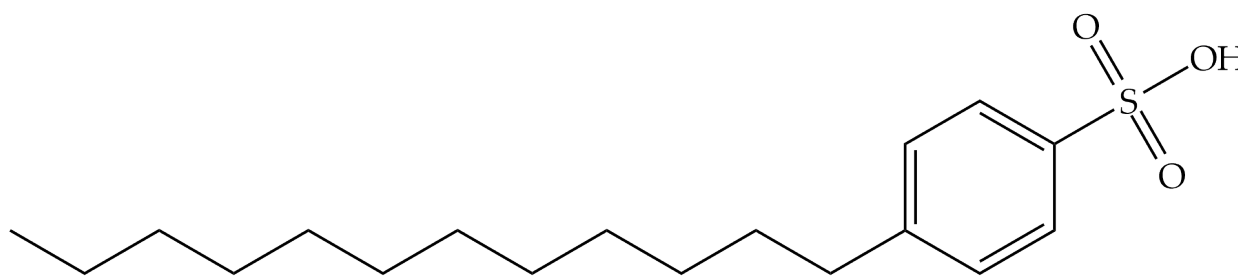


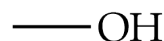
Abbildung 6.2.: Strukturformel der 4-Dodecylbenzolsulfonsäure

6.2. Alkohole und Acetate (Reaktionspartner und Produkte)

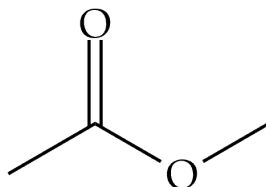
6.2.1. Methanol und Methylacetat

Wegen seiner Eigenschaften als kürzester der aliphatischen Alkohole wird Methanol in unzähligen Verfahren verwendet. Etwa 85 % des weltweit produzierten Methanols wird in der chemischen Synthese als Ausgangsprodukt oder als Lösungsmittel verwendet. Einige der bedeutendsten Produkte, welche direkt aus Methanol hergestellt werden sind Formaldehyd, Methyl-*tert*-butylether (MTBE) und Essigsäure. Methanol selbst wird

vorwiegend aus Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H_2) synthetisiert. In Abbildung 6.3 ist die Strukturformel von Methanol, ebenso wie jene des Produkts aus der Veresterung mit Essigsäure – Methylacetat – dargestellt. [47, 48]



(a) Methanol



(b) Methylacetat

Abbildung 6.3.: Strukturformeln von Methanol und Methylacetat

Methylacetat wird aufgrund seines niedrigen Siedepunktes und seiner hohen Flüchtigkeit als Lösungsmittel in der Farben- und Lackindustrie ebenso eingesetzt, wie in vielen Klebstoffen. Es fällt hauptsächlich als Nebenprodukt in der Herstellung von Essigsäure an. Die zweite Möglichkeit der Darstellung von Methylacetat stellt das sogenannte Eastman-Kodak-Verfahren [49] dar. Bei diesem Verfahren wird das Methylacetat mittels Reaktivdestillation hergestellt und mit einer Reinheit von mindestens 99 % als Produkt abgezogen. Als Katalysator wird, wie bei vielen industriellen Veresterungsverfahren, Schwefelsäure (H_2SO_4) verwendet. [44, 50, 51]

6.2.2. *n*-Butanol und *n*-Butylacetat

Von den industriell bedeutenden Darstellungsverfahren für *n*-Butanol ist der wichtigste die sogenannte Oxosynthese. Hierbei handelt es sich um eine Hydroformylierung von Propen mit Synthesegas (CO, H_2) unter Verwendung eines Katalysators. Die dadurch entstehenden Aldehyde werden anschließend zu den Alkoholen hydriert. Anwendung finden *n*-Butanol und seine Derivate hauptsächlich als Lösungsmittel oder Verdünner für Lacke und Oberflächenbeschichtungen. [47, 52]

6. Chemikalien

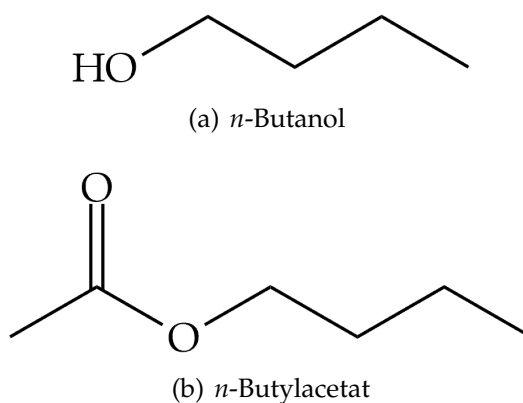


Abbildung 6.4.: Strukturformeln von *n*-Butanol und *n*-Butylacetat

In Abbildung 6.4 sind die Strukturformeln von *n*-Butanol und *n*-Butylacetat dargestellt. Letzteres wird durch die Veresterung von *n*-Butanol mit Essigsäure unter Anwesenheit von Schwefelsäure als Katalysator erzeugt. Das Reaktionsgleichgewicht wird durch azeotrope Abtrennung des Wassers zur Produktseite hin verschoben. Die Schwefelsäure muss abschließend neutralisiert und das Produkt beispielsweise durch Destillation aufgereinigt werden. Wie das *n*-Butanol wird das *n*-Butylacetat für Farben, Lacke und Beschichtungen, aber auch für Polymere und Kunstharze verwendet. [44, 51]

6.2.3. 2-Pentanol und 2-Pentylacetat

Ebenso wie bei *n*-Butanol ist das wichtigste Darstellungsverfahren für Pentanole die Oxo-synthese. Hier werden allerdings Butene als Ausgangsstoffe mit Synthesegas umgesetzt und die Produkte anschließend hydriert. 2-Pentanol ist ein Vertreter der sekundären Alkohole und wird, neben der Umsetzung zu diversen Derivaten, hauptsächlich als Lösungsmittel und Extraktionsmittel verwendet. [53]

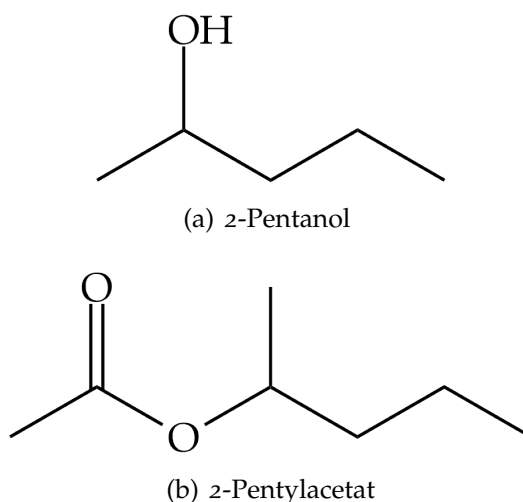


Abbildung 6.5.: Strukturformeln von 2-Pentanol und 2-Pentylacetat

2-Pentylacetat findet, ebenso wie andere Pentylacetate, Anwendung in der Kosmetik- und der Pharmaindustrie. Aufgrund des fruchtigen Geruches kommt es in Aromastoffen und Medikamenten vor. Die Darstellung von 2-Pentylacetat erfolgt fast ausschließlich über die Veresterung von 2-Pentanol. [53]

6.2.4. *n*-Octanol und *n*-Octylacetat

n-Octanol ist im Bereich der Stoffdaten weithin bekannt, da für viele Substanzen der *n*-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient bestimmt wird. Dieser gibt Auskunft darüber, wie gut die jeweilige Substanz fett- bzw. wasserlöslich ist. Dies wird unter anderem durch die vollständige Wasserunlöslichkeit von *n*-Octanol ermöglicht. Die Darstellung von *n*-Octanol erfolgt in der Regel über den Alfol-Prozess. [47] Neuere Ansätze zur Herstellung von *n*-Octanol als Biotreibstoff beschäftigen sich mit dessen Herstellung durch Mikroorganismen. [54] Die Abbildung 6.6 zeigt die Strukturformeln von *n*-Octanol und *n*-Octylacetat.

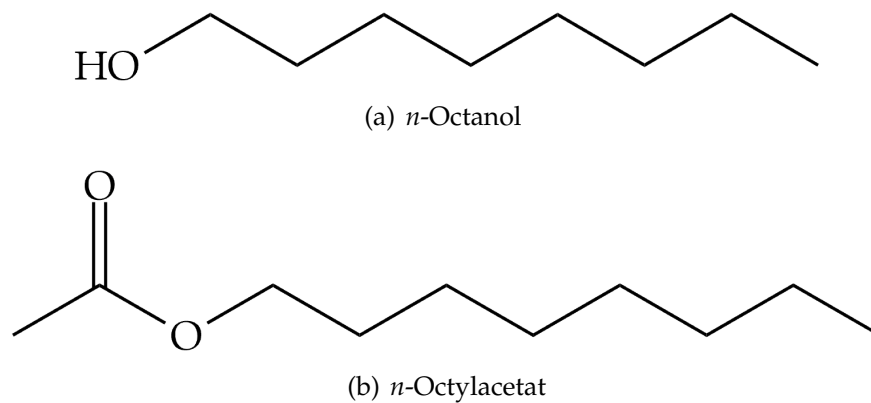


Abbildung 6.6.: Strukturformeln von *n*-Octanol und *n*-Octylacetat

Die Ester von *n*-Octanol kommen häufig in der Natur als Aromastoffe vor (Orangen, Weihrauch, uvm.) und werden in der Industrie vorwiegend als solche eingesetzt. *n*-Octylacetat im Besonderen wird als Lösungsmittel für hoch temperaturbeständige Lacke und Beschichtungen verwendet. Die Darstellung erfolgt wie beim 2-Pentylacetat fast ausschließlich über die Veresterung von *n*-Octanol mit Essigsäure.

6.3. Lösungsmittel

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurden Lösungsmittelphasen mit zwei unterschiedlichen Grundzusammensetzungen verwendet. In der einen Variante bestand sie aus einem Reaktivextraktionsmittel mit einem aliphatischen Kohlenwasserstoff als Verdünnungsmittel und dem Katalysator. In der anderen Variante setzte sich die Lösungsmittelphase nur aus einem aliphatischen Kohlenwasserstoff und dem Katalysator zusammen.

6.3.1. Cyanex[®]923 (Reaktivextraktionsmittel)

Für die konventionelle Reaktivextraktion von Carbonsäuren wird häufig das Reaktivextraktionsmittel Cyanex[®]923 der Firma *Cytec* verwendet. [5] Cyanex[®]923 ist laut Hersteller eine vollständig mit Kohlenwasserstoffen mischbare Kombination folgender vier Trialkylphosphinoxide:

- $R_3P(O)$ (12 – 16%)
- $R_2R'P(O)$ (40 – 44%)
- $RR'_2P(O)$ (28 – 32%)

- $R'_3P(O)$ (7,5 – 16%)

In dieser Kurzschreibweise der Trialkylphosphinoxide bedeutet



und



Der Vorteil bei der Verwendung einer Mischung von Trialkylphosphinoxiden mit Hexyl- und Octylresten gegenüber Trioctylphosphinoxiden (TOPO) besteht darin, dass Trialkylphosphine mit Hexyl- und Octylresten bei Raumtemperatur flüssig sind. Ein weiteres Anwendungsgebiet neben der Extraktion von Carbonsäuren besteht beispielsweise in der Hydrometallurgie in der Abtrennung anorganischer Verunreinigungen (Extraktion von Schwermetallen). [43]

6.3.2. Kohlenwasserstoffe (Verdünnungsmittel)

Wie bereits erwähnt, wurden verschiedene Kohlenwasserstoffe als Verdünnungsmittel bzw. organische Träger für den Katalysator eingesetzt. Im speziellen handelt es sich um Alkane mit unterschiedlichen Kettenlängen. Die Darstellung dieser Kohlenwasserstoffe erfolgt derzeit hauptsächlich aus fossilen Ressourcen (Öl, Gas) über die fraktionierte Destillation. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung bietet die Verflüssigung von Kohle (Fischer-Tropsch-Synthese). Zur Anwendung kommen die gesättigten Alkane vor allem in Treibstoffen wie beispielsweise Diesel, Kerosin, etc. – sowie als Schmiermittel und Wachse. Unter anderem werden sie in der Extraktion als unpolare Lösungsmittel bzw. Verdünnungsmittel eingesetzt. [55]

Für die Versuche im experimentellen Teil dieser Arbeit wurden *n*-Heptan (C_7H_{16}), *n*-Nonan (C_9H_{20}) und *n*-Undecan ($C_{11}H_{24}$) als unverdünnte Alkane verwendet. Des Weiteren wurden Gemische von aliphatischen Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Kettenlänge verwendet. Aufgrund ihrer häufigen Verwendung in industriellen Prozessen kamen hier die Lösungsmittel ShellSol T (Kettenlängen C_{11} bis C_{12}) und ShellSol K (Kettenlängen C_{11} bis C_{14}) zum Einsatz. [41]

7. Analytik

7.1. Dichtemessung

Um die Berechnung der Zusammensetzungen der Proben zu ermöglichen wurde die Dichte bei 5°C bestimmt. Dazu wurde ein Gerät vom Typ *DSA 48* der Firma *Anton Paar* verwendet.

Dieses Gerät verwendet die Biegeschwingermethode zur Bestimmung der Dichte. Das Prinzip dieser Methode ist nach Hradetzky et al. [56] in Abbildung 7.1 dargestellt. Bei der Biegeschwingermethode wird ein U-förmiges Glasröhrchen mit der Probe befüllt und anschließend elektronisch zur Schwingung angeregt. Durch Messung der Eigenfrequenz des Rohres mit der Probe und Vergleich dieses Wertes mit zwei Referenzwerten kann die Dichte bestimmt werden. Als Referenzwerte werden die Eigenfrequenzen mit deionisiertem Wasser und Luft bestimmt.[57]

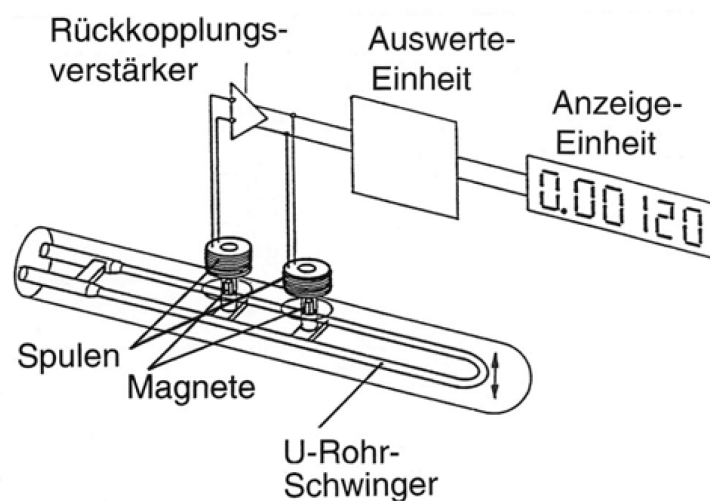


Abbildung 7.1.: Prinzip der Dichtemessung mittels Biegeschwingermethode [56]

7.2. Säure-Base-Titration

Bei der Säure-Base-Titration handelt es sich um ein maßanalytisches Verfahren, bei dem das benötigte Volumen einer Maßlösung zur vollständigen Umsetzung einer Komponente

bestimmt wird. Bei der Maßlösung handelt es sich, in Abhängigkeit von der zu analysierenden Komponente, entweder um eine Säure (z.B.: HCl) oder eine Base (z.B.: KOH) mit bekannter Konzentration. Die Maßlösung wird über eine Bürette der Probe zugegeben bis am Endpunkt der Titration die zu analysierende Komponente gerade vollständig umgesetzt ist. Das Erreichen des Endpunktes bzw. Äquivalenzpunktes kann entweder optisch, über den Farbumschlag eines Indikators oder über die Messung des pH-Wertes erfolgen. Anwendung findet dieses Analyseverfahren beispielsweise bei der Bestimmung der Säurekonzentration. [58]

Für die Bestimmung der Konzentrationen von Essigsäure und 4DBSA wurde ein Säure-Base-Titrationsautomat verwendet. Die wässrigen Proben wurden in deionisiertem Wasser und die organischen Proben in einer Mischung aus deionisiertem Wasser und Isopropanol vorgelegt. Anschließend wurden die Proben mit einer KOH-Maßlösung titriert, wobei die Zudosierung der Maßlösung in Abhängigkeit der pH-Wertänderung vom Titrationsautomaten gesteuert wurde. Zur Ermittlung des Äquivalenzpunktes erfolgte die Messung des pH-Wertes mit einer Glaselektrode während der gesamten Titration.

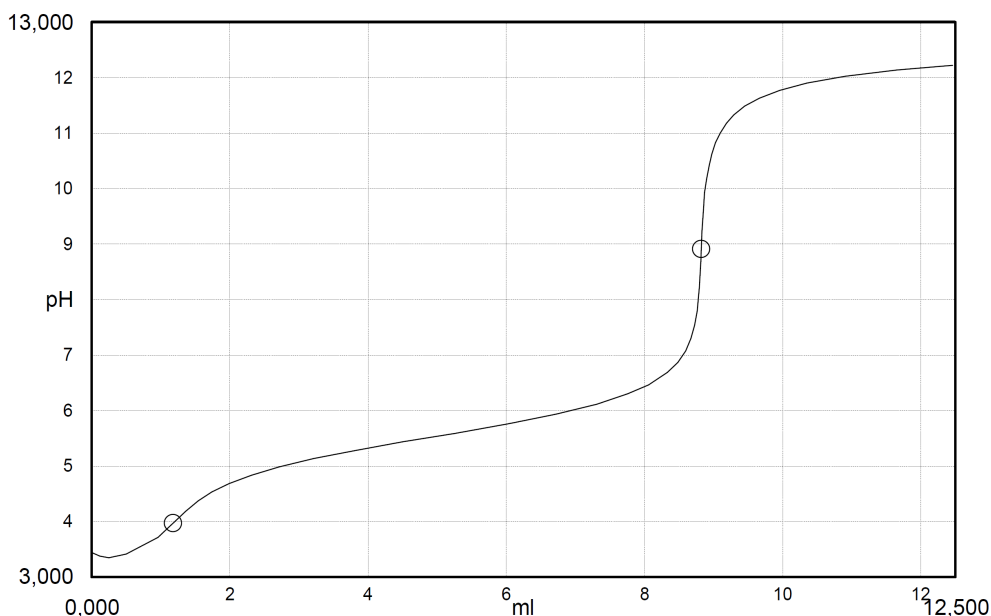


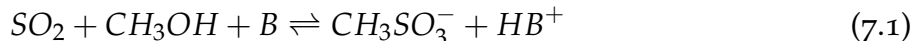
Abbildung 7.2.: Beispielhafte Titrationskurve mit den Äquivalenzpunkten (○) für 4DBSA (1. Äquivalenzpunkt) und Essigsäure (2. Äquivalenzpunkt)

Abbildung 7.2 zeigt beispielhaft eine Titrationskurve einer Probe mit 4DBSA und Essigsäure. In dieser Titrationskurve ist der Verlauf des pH-Wertes über das zugesetzte Volumen der Maßlösung aufgetragen. Die Äquivalenzpunkte wurden über die 1. Ableitung dieser Kurve berechnet, welche im Äquivalenzpunkt ein lokales Maximum aufweist.

7.3. Karl-Fischer-Titration

Eine gängige Methode zur Bestimmung des Wassergehaltes von organischen Proben ist die Karl-Fischer-Titration. Hierbei handelt es sich, wie bei der Säure-Base-Titration, um ein maßanalytisches Verfahren. Entwickelt wurde dieses ursprünglich von Dr. Karl Fischer [59] im Jahr 1935. Seitdem wurde das Verfahren immer wieder weiterentwickelt und vor allem im Hinblick auf die verwendeten Chemikalien verbessert.[60] Die heute verwendete Variante ist die Methode nach Scholz [60, 61], welche sich aus zwei Teilreaktionen zusammensetzt. Diese sind in den Gleichungen 7.1 und 7.2 angeführt. In diesen beiden Gleichungen steht B für eine Base, welche den Zweck der Neutralisation von freiwerdenden Protonen erfüllt.

Verwendet wurde das 2-Komponenten-Verfahren, bei welchem eine Komponente (Karl-Fischer-Reagenz) im Titrationsgefäß vorgelegt und nach Zugabe der Probe mit der zweiten Komponente (Karl-Fischer-Titrant) titriert wird. Das vorgelegte Karl-Fischer-Reagenz besteht aus Methanol mit Schwefeldioxid und muss vor dem Zugeben der Probe trockentitriert werden. Die erste Teilreaktion (Gleichung 7.1) – die Umsetzung von Schwefeldioxid (SO_2) mit Methanol (CH_3OH) zu Methylsulfit (CH_3SO_3^-) – findet bereits im Karl-Fischer-Reagenz statt.



Die zweite Teilreaktion (Gleichung 7.2), in der das gebildete Methylsulfit zusammen mit dem in der Probe enthaltenen Wasser (H_2O) und dem Iod (I_2) des Titranten reagiert, findet im Titrationsschritt selbst statt. Da es sich bei der Karl-Fischer-Titration um ein quantitatives Verfahren handelt, muss die zugegebene Probenmasse bekannt sein.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes der organischen Proben wurde ein Karl-Fischer-Titrationsgerät vom Typ *TitroLine7500 KF* der Firma *SI Analytics* verwendet. Dieser Titrationsautomat arbeitet nach dem beschriebenen 2-Komponenten-Verfahren.



Abbildung 7.3.: Karl-Fischer-Titrationsgerät *TitroLine7500 KF* der Firma *SI Analytics* [62]

7.4. Gaschromatographie

7.4.1. Allgemeines Messprinzip der Gaschromatographie

Das Messprinzip der Gaschromatographie beruht auf den Wechselwirkungen der zu analysierenden Substanzen (Analyten) mit einer aktiven Schicht in der GC-Säule. Wie an der schematischen Darstellung in Abbildung 7.4 ersichtlich ist, wird das exakt dosierte Probenvolumen (z.B.: 0,6 μl) durch einen beheizten Injektor in die GC-Säule eingespritzt. Dieser hat die Aufgabe die Probe vollständig zu verdampfen, welche im Anschluss mit einem definierten Volumenstrom an Trägergas in die GC-Säule eingeleitet wird. Das Trägergas stellt bei der Gaschromatographie die mobile Phase dar.

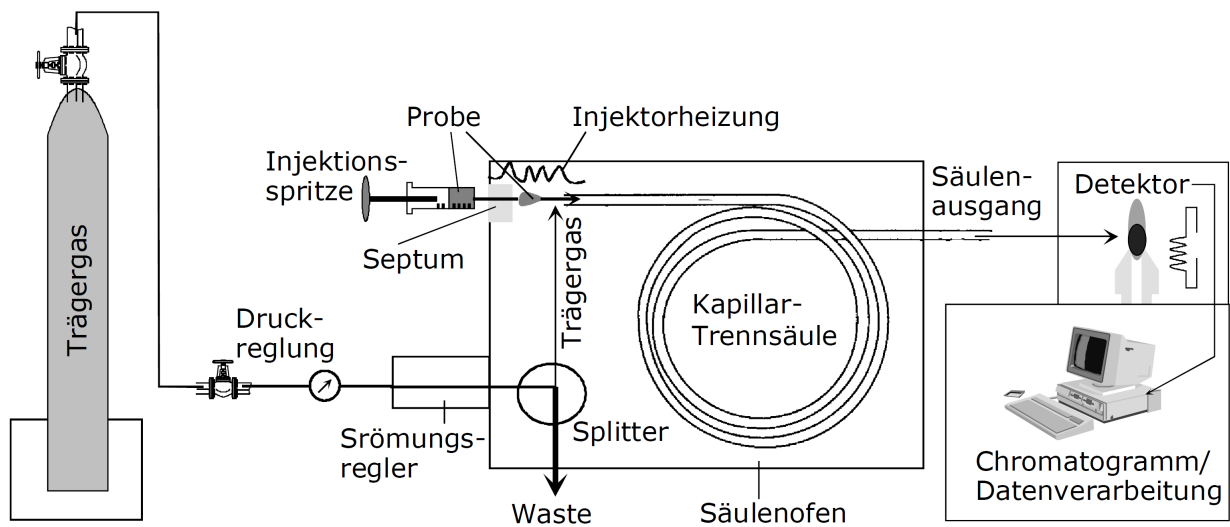


Abbildung 7.4.: Schema eines Gaschromatographen nach Gey [63]

Die Säule kann entweder eine gepackte Glassäule oder eine Kapillarsäule sein. Für den vorliegenden Fall wurde eine Kapillarsäule verwendet, auf welche im Inneren eine aktive Schicht aufgebracht ist. Diese aktive Schicht kann in Abhängigkeit der zu analysierenden Substanzen aus verschiedensten Materialien bestehen und stellt die stationäre Phase dar. Durch die Wechselwirkungen der Analyten mit der stationären Phase, verlassen diese die Säule nach unterschiedlich langen Verweilzeiten. Am Ende der Säule befinden sich einer oder mehrere Detektoren, welche auf Basis verschiedener Prinzipien die Analyten detektieren und die Informationen anschließend an einen PC weiterleiten. Mit einer geeigneten Software ist es möglich, die Informationen auszuwerten und Aussagen über die Zusammensetzung und Menge der enthaltenen Analyten zu treffen.

Die Funktionsprinzipien der verwendeten Detektoren sind nachfolgend beschrieben. Da kein Massenspektrometer als Detektor verwendet wurde, war es notwendig, den Gaschromatographen vorab mit den Analyten zu kalibrieren, um die Peaks in den Chromatogrammen eindeutig zuordnen zu können. Des Weiteren dienten Regressionskurven aus der Kalibrierung zur Umrechnung der Peakflächen in absolute Massen.

7.4.2. Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Einer der beiden verwendeten Detektoren war ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD oder TCD). Das Funktionsprinzip beruht auf der Messung der Veränderung der Wärmeleitfähigkeit durch den jeweiligen Analyten. Hierzu wird das Trägergas mit dem Analyten in die Messzelle eingeleitet in dem sich ein Hitzdraht befindet. Der stromdurchflossene Hitzdraht besitzt einen temperaturabhängigen, elektrischen Widerstand. Da sich die

Temperatur des Hitzdrahtes durch die wechselnden Wärmeleitfähigkeiten des umströmenden Trägergas-Analyt-Gemisches verändert, ändert sich auch dessen Widerstand. Der dadurch entstehende Spannungsunterschied ist messbar und bildet die Grundlage für die weitere Auswertung. Zur Ermittlung eines Referenzwertes befindet sich im WLD eine Vergleichsmesszelle, welche in ihrem Aufbau ident ist, jedoch nur von dem reinen Trägergas durchströmt wird. [63]

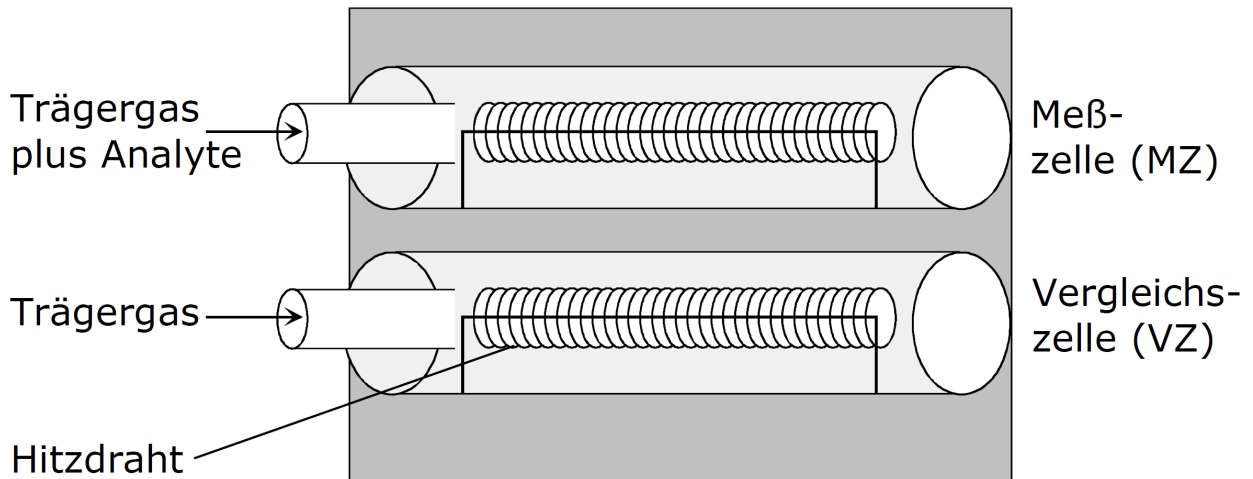


Abbildung 7.5.: Prinzip des Wärmeleitfähigkeitsdetektors nach Gey [63]

Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor arbeitet zerstörungsfrei, weshalb er mit anderen Detektoren in Serie geschaltet werden kann. Mit diesem Detektor ist es möglich, den Wassergehalt in der Probe zu bestimmen.

7.4.3. Flammenionisationsdetektor

Das Funktionsprinzip des Flammenionisationsdetektors (FID) ist in Abbildung 7.6 schematisch dargestellt. An der Flammendüse entsteht aus Wasserstoff zusammen mit der synthetischen Luft eine Flamme, welche das Kernstück des FID bildet. Das in die Düse eintretende Trägergas mit den enthaltenen Analyten wird durch die Flamme oxidiert. Durch die daraus resultierende Ionisation der Verbrennungsprodukte können diese an der Sammelelektrode eingefangen und die Änderung des Stromflusses detektiert werden. [63]

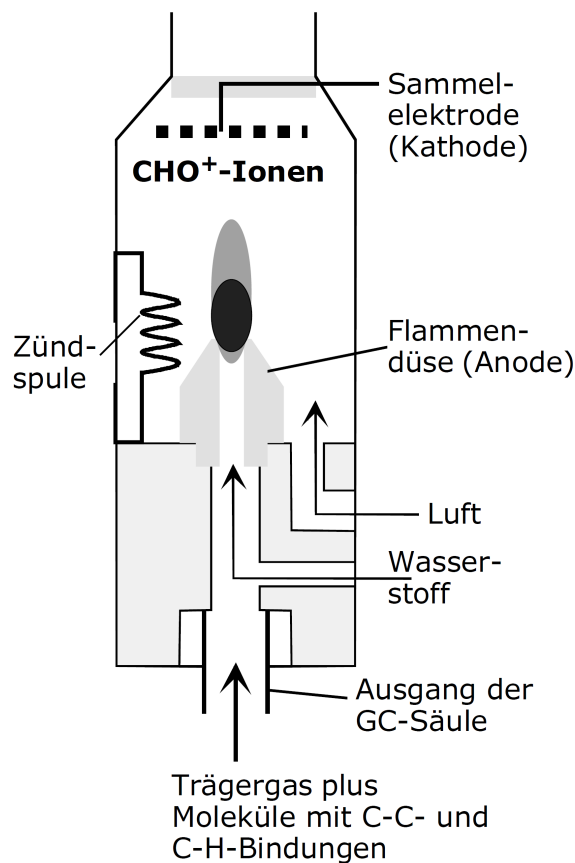


Abbildung 7.6.: Prinzip des Flammenionisationsdetektors nach Gey [63]

Da Wasser keine Kohlenstoffatome enthält, kann es mit einem Flammenionisationsdetektor nicht detektiert werden. Da der FID die Analyte zerstört, kann er nur parallel mit anderen Detektoren oder am Ende einer Serie von Detektoren verwendet werden.

7.4.4. Verwendete Konfiguration

Die Analyse der Zusammensetzungen erfolgte sowohl für die wässrigen Proben, als auch für die organischen Proben mit einem Gaschromatographen des Typs *GC2010 Plus* der Firma *Shimadzu*. Dieser ist ausgestattet mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor und einem Flammenionisationsdetektor sowie einem Autosampler des Typs *AOC-20is*. Die verwendete Säule war eine *SUPEL-Q PLOT Fused Silica Capillary Column* des Herstellers *Supelco* mit einer Länge von 30 m und einem Durchmesser von 0,53 mm. Weitere Eckpunkte der Methoden sowie deren Temperaturprogramme sind Anhang A zu entnehmen.

Teil IV.

Experimentelle Arbeit

8. Versuchsmatrizen

In diesem Kapitel sind die Versuchsmatrizen der einzelnen experimentellen Reihen zur reaktiven Isolierung von Essigsäure durch Kombination von Extraktion und Veresterung angeführt. Um einen Referenzwert für die folgenden Versuchsreihen zu erhalten, wurde der Gleichgewichtsumsatz für die Essigsäureveresterung mit *n*-Butanol ermittelt. Anschließend wurde das Verteilungsgleichgewicht von Essigsäure zwischen Wasser und *n*-Undecan bestimmt. Des Weiteren wurden der Einfluss von Cyanex[®]923 auf die Veresterung, in Verbindung mit *n*-Undecan als Verdünnungsmittel und 4DBSA als Katalysator untersucht. In der Folge wurden die Auswirkungen von aliphatischen Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Kettenlänge auf den Veresterungsumsatz evaluiert. In einer weiteren Reihe wurde mit reinem *n*-Undecan als Lösungsmittel der Einfluss verschiedener Alkohole auf die Veresterung und den Prozess selbst untersucht.

8.1. Gleichgewichtsumsatz der Veresterung mit *n*-Butanol

Als Referenzwert wurde der Gleichgewichtsumsatz der Essigsäureveresterung mit *n*-Butanol untersucht. Um die langsam ablaufende Reaktion zu beschleunigen wurde zusätzlich 4-Dodecylbenzolsulfonsäure als Katalysator zugegeben. Die Reaktion wurde ohne Lösungsmittel untersucht, um einen Vergleichswert, unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel, zu haben. Die weiteren Versuchsparameter sind der Tabelle 8.1 zu entnehmen.

Tabelle 8.1: Versuchsparameter für die Untersuchung des Gleichgewichtsumsatzes

	Gleichgewichtsumsatz Essigsäure
Verhältnis Wasser:Essigsäure	1 : 1 (massenbezogen)
Katalysator	4-Dodecylbenzolsulfonsäure
Anteil Katalysator	10 gew. – % bezogen auf Alkohol
Alkohol	<i>n</i> -Butanol
Verhältnis Alkohol:Essigsäure	3 : 1 (molar)
Temperatur	50 °C
Versuchsdauer	3 Tage bzw. 7 Tage
Schüttelfrequenz	250 Hübe/min
Reaktionsvolumen	1 mL

8.2. Verteilungsgleichgewicht von Essigsäure in *n*-Undecan/Wasser

Verteilungsgleichgewichte stellen die Basis für Extraktionsprozesse dar. Das Verteilungsgleichgewicht wurde exemplarisch für Essigsäure zwischen Wasser und *n*-Undecan bei 25 °C untersucht. Für alle zu untersuchenden Zusammensetzungen wurde ein Gesamtvolumen von 50 mL festgelegt. Das volumetrische Verhältnis von Lösungsmittel zu wässriger Phase sollte 1:1 betragen. Die untersuchten Konzentrationen für das Verteilungsgleichgewicht sind in der der Tabelle 8.2 angeführt.

Tabelle 8.2.: Versuchsmatrix für das Verteilungsgleichgewicht

Lösungsmittel	<i>n</i> -Undecan
Gesamtvolumen	50 mL
Verhältnis Lösungsmittel : Feed	1 : 1 (volumetrisch)
Schüttelfrequenz	150 Hübe/min
Versuchsdauer	30 min
Essigsäurekonzentration $c_{HAC,0}$ in mol/L	
1	50
2	75
5	100
7,5	150
10	200
15	250
20	300
25	350
30	500

8.3. Einfluss von Cyanex[®]923 auf die Veresterung

Zur Verbesserung der Essigsäureextraktion wurde in einem ersten Ansatz als Lösungsmittelphase ein *n*-Undecan-Cyanex[®]923-Gemisch mit veränderlichen Gewichtsanteilen gewählt. Die wässrige Feedphase setzte sich aus deionisiertem Wasser, Essigsäure und *n*-Butanol zusammen. Die Verhältnisse der einzelnen Komponenten zueinander sowie alle weiteren Versuchsparameter können der Tabelle 8.3 entnommen werden. Die Einwaagen der Komponenten wurden so berechnet, dass sich bei einem gegebenen Verhältnis der Lösungsmittelphase zum Feed ein gesamtes Reaktionsvolumen von 200 mL ergab. Der Anteil des homogenen Katalysators wurde immer auf die Lösungsmittelphase bezogen.

Die Versuche wurden als einstufige Batchextraktionen in dem in Kapitel 9.3 beschriebenen Aufbau durchgeführt.

Die Auswahl der Versuchsparameter

- Reaktionstemperatur
- Versuchsdauer
- Verhältnis von Wasser : Essigsäure im Feed
und
- molarer Alkoholüberschuss

erfolgte auf Basis von Vorversuchen. Für einen dreifachen molaren Alkoholüberschuss und eine Temperatur von 50 °C konnten bei den Zusammensetzungen der Proben nur Unterschiede von maximal 1 % zwischen einer Versuchsdauer von einer Stunde und von drei Stunden festgestellt werden.

Tabelle 8.3.: Versuchsmatrix für die Untersuchung des Einflusses von Cyanex® 923 auf die Veresterung

Versuchsnummer	CY_01	CY_02	CY_03	CY_04	CY_05	CY_06
Gewichtsanteil Cyanex923	100 %	70 %	50 %	30 %	5 %	0 %
Gewichtsanteil <i>n</i> -Undecan	0 %	30 %	50 %	70 %	95 %	100 %
Temperatur	50 °C					
Versuchsdauer	3 h					
Alkohol	<i>n</i> -Butanol					
Alkohol : Essigsäure	3 : 1 (molar)					
Katalysator	4-Dodecylbenzolsulfonsäure					
Katalysatoranteil	10 gew.-% bezogen auf die Lösungsmittelphase					
Wasser : Essigsäure	1 : 1					
Lösungsmittel : Feed	1 : 1					
Reaktionsvolumen	200 mL					

8.4. Auswirkungen des Lösungsmittels auf die Veresterung

Als Folge der Ergebnisse der vorangegangenen Versuchsreihe mit Cyanex® 923, wurde ein Screening verschiedener Lösungsmittel durchgeführt. Hierbei wurden aliphatische Kohlenwasserstoffe bzw. kommerzielle Gemische von aliphatischen Kohlenwasserstoffen

mit unterschiedlicher Kettenlänge verwendet. Um die Ergebnisse miteinander vergleichen zu können, wurde die Katalysatorkonzentration wieder auf die Lösungsmittelphase bezogen und ebenfalls *n*-Butanol als Alkohol verwendet. Die Versuchparameter sind Tabelle 8.4 zu entnehmen.

Tabelle 8.4.: Versuchsmatrix für Untersuchung der Auswirkungen des Lösungsmittels

Versuchsnummer	LM_01	LM_02	LM_03	LM_04	LM_05
Lösungsmittel	<i>n</i> -Heptan	<i>n</i> -Nonan	<i>n</i> -Undecan	ShellSol T	ShellSol K
Temperatur			50 °C		
Versuchsdauer			3 h		
Alkohol			<i>n</i> -Butanol		
Alkohol : Essigsäure			3 : 1 (molar)		
Katalysator	4-Dodecylbenzolsulfonsäure				
Katalysatoranteil	10 gew.-% bezogen auf die Lösungsmittelphase				
Wasser : Essigsäure			1 : 1 (massenbezogen)		
Lösungsmittel : Feed			1 : 1 (volumetrisch)		
Reaktionsvolumen			200 mL		

8.5. Eignung verschiedener Alkohole für den Prozess

Die Kettenlänge des Alkohols hat starken Einfluss auf die Veresterungsreaktion. Zusätzlich hat die Wasserlöslichkeit sowohl des Alkohols, als auch des dazugehörigen Acetats im vorliegenden zweiphasigen System weitreichende Auswirkungen. Um diese zu evaluieren wurde eine Versuchsreihe mit vier unterschiedlichen Alkoholen gemacht, wobei als Lösungsmittel *n*-Undecan verwendet wurde. Der dreifache, molare Überschuss des jeweiligen Alkohols wurde beibehalten um die Ergebnisse mit den vorangegangenen Versuchsreihen vergleichen zu können. Die vollständige Versuchsmatrix ist in Tabelle 8.5 ersichtlich.

8. Versuchsmatrizen

Tabelle 8.5.: Versuchsmatrix für die Untersuchung der Eignung verschiedener Alkohole

Versuchsnummer	<i>ALK_01</i>	<i>ALK_02</i>	<i>ALK_03</i>	<i>ALK_04</i>
Alkohol	Methanol	<i>n</i> -Butanol	2-Pentanol	<i>n</i> -Octanol
Alkohol : Essigsäure	3 : 1 (molar)			
Temperatur	50 °C			
Versuchsdauer	3 h			
Lösungsmittel	<i>n</i> -Undecan			
Katalysator	4-Dodecylbenzolsulfonsäure			
Katalysatoranteil	10 gew.-% bezogen auf die Lösungsmittelphase			
Wasser : Essigsäure	1 : 1 (massenbezogen)			
Lösungsmittel : Feed	1 : 1 (volumetrisch)			
Reaktionsvolumen	200 mL			

9. Versuchsaufbau und -durchführung

Das folgende Kapitel enthält die Beschreibungen der verwendeten Versuchsanordnungen sowie der Versuchsdurchführungen. Der erste Abschnitt befasst sich mit der Ermittlung des Gleichgewichtsumsatzes und dem dazu verwendeten Versuchsaufbau. Anschließend folgt die Beschreibung des Versuchsaufbaus und die Durchführung der Verteilungsgleichgewichtsbestimmung. Zum Schluss wird der Batchversuchsaufbau erläutert, in welchem die Extraktionsmittel-Katalysator-Interaktionen, sowie der Einfluss der Lösungsmittel und der Alkohole untersucht wurden.

9.1. Gleichgewichtsumsatz

Der im Abschnitt 8.1 beschriebene Gleichgewichtsumsatz wurde in einem Schüttelwasserbad Modell 1083 der Firma [64] (Abbildung 9.1) untersucht.



Abbildung 9.1.: Foto des Versuchsaufbaus für den Gleichgewichtsumsatz [64]

9.1.1. Durchführung der Gleichgewichtsumsatzbestimmung

Vorweg wurden die Feedlösung und das *n*-Butanol-Katalysator-Gemisch hergestellt. Anschließend wurden fünf GC-Vials im vorgegebenen Verhältnis (siehe Versuchsmatrix in

Abschnitt 8.1) mit den beiden Gemischen befüllt. Die GC-Vials wurden verschlossen, in Laborpapier eingewickelt und in ein verschließbares Probenröhrchen gegeben. Die Umwicklung mit Laborpapier sollte das Schlagen des GC-Vials gegen das Probenröhrchen verhindern. Die so präparierten Proben wurden in das Schüttelwasserbad gestellt und dieses eingeschaltet. Nach drei Tagen wurden die ersten beiden Proben entnommen und nacheinander mit dem Gaschromatographen analysiert. Dasselbe wurde mit weiteren zwei Proben nach einer Woche durchgeführt. Die fünfte Probe wurde als Reserve aufbewahrt.

9.2. Verteilungsgleichgewichte

Die Bestimmung der Verteilungsgleichgewichte erfolgte in einem Schüttelapparat mit 6 Doppelmantelscheidetrichtern, mit je 100 mL Fassungsvermögen. Ein verwendeter Schüttelapparat ist auf dem Foto in Abbildung 9.2 zu sehen. Eine konstante Temperatur gemäß der Versuchsmatrix (siehe Abschnitt 8.2) wurde mit einem Thermostaten sichergestellt.

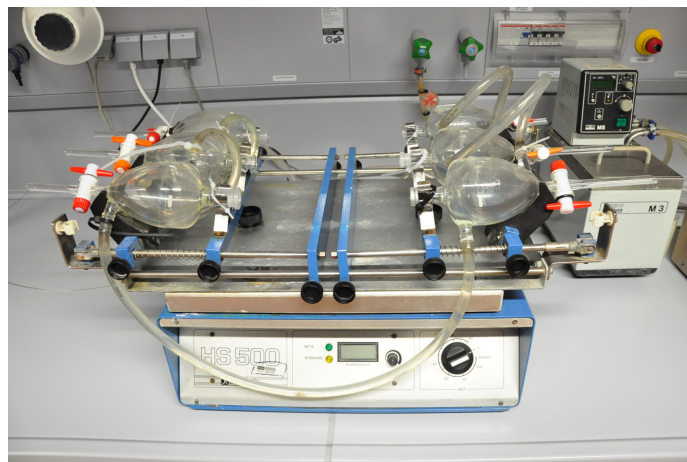


Abbildung 9.2.: Foto des Versuchsaufbaus für die Verteilungsgleichgewichte

9.2.1. Durchführung der Verteilungsgleichgewichtsbestimmung

Zuerst wurden die Feedlösungen gemäß der Versuchsmatrix aus Abschnitte 8.2 hergestellt und der Thermostat auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Anschließend wurden sowohl die wässrige Feedlösung, als auch die Lösungsmittelphase mit Messzylindern in die Doppelmantelscheidetrichter übertragen. Die benutzten Messzylinder wurden zurückgewogen, um die tatsächlich in die Scheidetrichter gefüllten Massen zu erhalten.

Bei einem Versuchslauf wurden drei Konzentrationspunkte untersucht und gleichzeitig jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Nach dem Befüllen und Verschließen der Doppelmantelscheidetrichter wurde der Schüttelapparat für die Versuchsdauer von 30 min eingeschaltet. Nach Erreichen der Versuchsdauer wurden die Scheidetrichter wieder in eine aufrechte Position gebracht, um eine saubere Phasentrennung zu ermöglichen.

Nach der vollständigen Phasentrennung wurden die beiden Phasen getrennt ausgewogen und jeweils eine Probe gezogen. Die Proben wurden im Anschluss mit dem Gaschromatographen analysiert, wobei der Wassergehalt der organischen Probe zusätzlich mit Karl-Fischer-Titration ermittelt wurde.

9.3. Batchversuche

Sowohl der Einfluss des Cyanex[®]923 als auch das Lösungsmittelscreening und das Alkoholscreening wurden in einem Batchversuchsaufbau durchgeführt. Wie aus dem Schema links in Abbildung 9.3 ersichtlich ist, war das Kernstück des Aufbaus ein Dreihalskolben. Ein Intensivkühler wurde auf dem mittleren Kolbenhals dazu genutzt, die Verluste durch Verdampfung zu minimieren. Die Kühlung erfolgte über einen Kryostaten auf 2 °C. Den Abschluss zur Atmosphäre bildete ein, mit Kieselgelkugeln bestücktes, Trockenrohr. Dieses Trockenrohr hatte den Zweck zu verhindern, dass Wasserdampf aus der Umgebungsluft in das System gelangt.

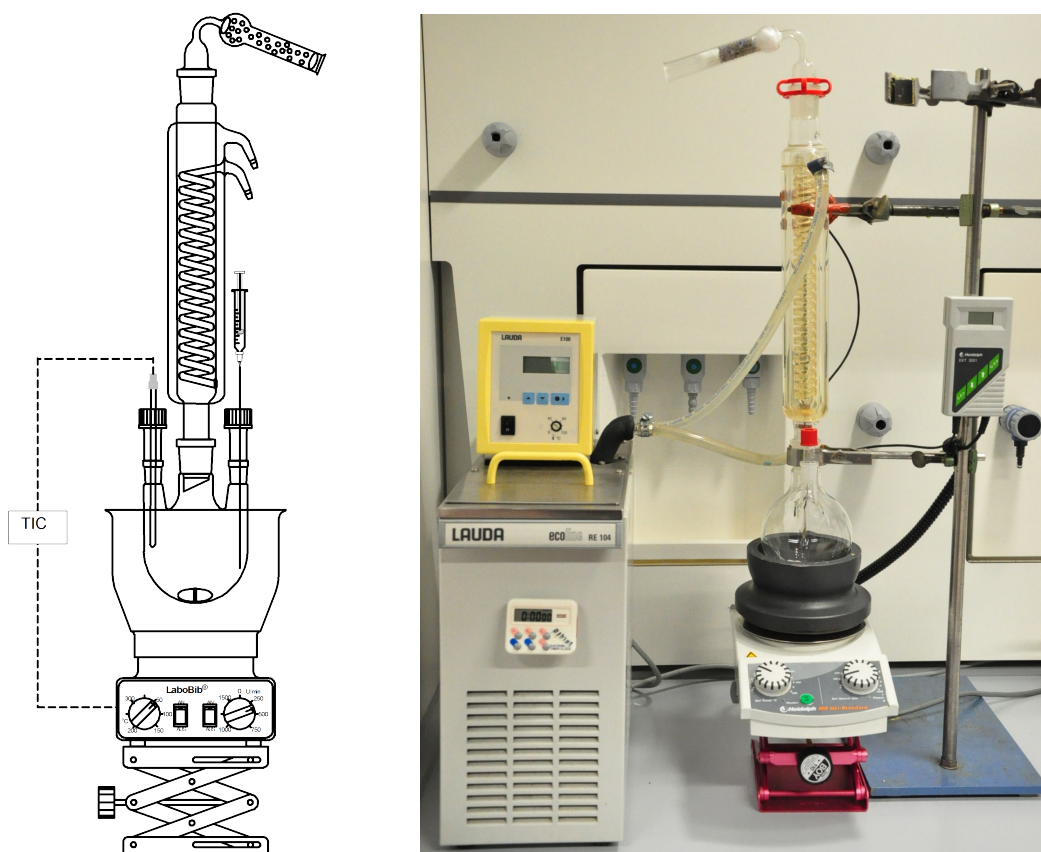


Abbildung 9.3.: Schema (links) und Foto (rechts) des Batchversuchsaufbaus

Die Reaktionslösung im Dreihalskolben wurde mit einem Magnetrührer der Firma Heidolph mit integrierter Heizung gerührt und temperiert. Um eine gleichmäßige Erwärmung zu gewährleisten, wurde ein Heat-On-Aufsatz, ebenfalls von der Firma Heidolph verwendet. Die Temperaturregelung erfolgte durch einen Temperatursensor, welcher über einen der beiden kleineren Hälse in den Dreihalskolben eingeführt wurde. Der verbleibende Hals wurde zum Befüllen bzw. zur Probenahme über eine Kanüle verwendet. Um ein einfaches Entfernen des Dreihalskolbens zu gewährleisten, wurde der Magnetrührer auf einem Laborboy platziert.

9.3.1. Durchführung der Batchversuche

Nach der Bestimmung der Leergewichte von Dreihalskolben und diversen Bechergläsern wurde der Dreihalskolben mit dem deionisierten Wasser und anschließend mit der 99 %-igen Essigsäure befüllt. Die Lösungsmittelphasen wurden vorab in einem Becherglas angerührt, wobei zuerst das jeweilige Lösungsmittel und anschließend der

Katalysator eingewogen wurden. Die — mit einem Magnetrührer — vollständig gemischte Lösungsmittelphase wurde mit einer Vollpipette in den Dreihalskolben übertragen. Der Alkohol wurde in ein gesondertes Becherglas eingewogen. Der mit dem Essigsäure-Wasser-Gemisch und der Lösungsmittelphase befüllte Dreihalskolben wurde nach Zugabe des Magnetrührstäbchens in den Versuchsaufbau eingesetzt und das Aufheizen begonnen. Sämtliche Batchversuche wurden mit einer Rührerdrehzahl von 1200 U/min durchgeführt.

Nach Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur wurde der Alkohol mit einem Trichter über den Probenahmehals in den Dreihalskolben zugegeben. Aufgrund der Rührerdrehzahl von 1200 U/min wurde angenommen, dass sich nach spätestens 1 min eine ideale Durchmischung eingestellt hat. Dieser Zeitpunkt wurde als Beginn der Zeitnehmung festgelegt und hier die erste Probe gezogen. Die weiteren Probenahmen erfolgten alle 30 min bis zum Erreichen der in der jeweiligen Versuchsmatrix festgelegten Versuchsdauer. Der Temperatursturz von 6 – 8°C infolge der Alkoholzugabe wurde in Kauf genommen, da es sich bei den untersuchten Versuchsreihen nicht um Kinetikbestimmungen handelt.

Die Probenahme wurde so realisiert, dass zur Probenahmezeit der Magnetrührer gestoppt und mit dem Laborboy abgesenkt wurde. Nach der vollständigen Phasentrennung, längstens aber nach 5 min, wurde von beiden Phasen je eine Probe gezogen. Von der wässrigen Phase wurde ca. 1 mL und von der leichteren, organische Phase ca. 2 mL Probe gezogen. Nach der Probenahme wurde der Magnetrührer wieder in Position gebracht und wieder aktiviert. Die wässrige Probe wurde direkt in ein GC-Vial abgefüllt. Von der organischen Probe wurden 0,3 µL in ein GC-Vial mit Mikroinsert gefüllt und der Rest mit der Karl-Fischer-Titration analysiert. Die beiden GC-Vials wurden sofort im Gaschromatographen analysiert und parallel dazu die Wasserbestimmung durchgeführt.

Von sämtlichen gezogenen Proben wurden die Massen bestimmt und notiert, um möglichst exakt die Gesamtmassenbilanz zu schließen.

Nach dem Ziehen der letzten Probe wurden sowohl der Magnetrührer, als auch die Heizung abgeschaltet und der Magnetrührer mit dem Laborboy abgesenkt. Das gesamte Reaktionsgemisch wurde in einen 250 mL fassenden Scheidetrichter überführt und eine saubere Phasentrennung abgewartet. Nach Erreichen dieser, wurden die beiden Phasen getrennt ausgewogen und — sofern ausreichend vorhanden — eine Probe für die Dichtebestimmung abgefüllt.

Teil V.

Auswertung

10. Ergebnisse

Dieses Kapitel behandelt die Ergebnisse der experimentellen Arbeit sowie deren Interpretation und die, sich daraus ergebenden Schlussfolgerungen. Am Ende dieses Kapitels befinden sich die Schlussfolgerungen für den Prozessintensivierungsansatz und eine kurze Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit.

Im Zuge der Auswertung wurde festgestellt, dass durch die regelmäßige Probenahme in das Reaktionsgleichgewicht eingegriffen wurde. Zur Überprüfung der Ergebnisse wurde ein Versuch ohne regelmäßige Probenahme durchgeführt. Dieser Referenzversuch ergab, dass die Umsätze aller Versuchsreihen um 2 bis 3 % höher sind als sie es ohne eine regelmäßige Probenahme wären. Da es bei den Untersuchungen um den Beweis der Machbarkeit dieser neuen Methode ging, wurde auf eine Wiederholung der Versuche verzichtet. Da diese Abweichung systematisch bei allen Versuchen auftritt, ist ein Vergleich der Versuche untereinander legitim. Die Ergebnisse des Referenzversuches sind in Form eines Diagramms in Anhang C beigefügt.

10.1. Gleichgewichtsumsatz der Veresterung mit *n*-Butanol

Der Gleichgewichtsumsatz für die Veresterung von Essigsäure mit *n*-Butanol wurde unter Zugabe von 4DBSA als Katalysator bei einer Temperatur von 50 °C und einem molaren Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure von 1 : 1 bestimmt. Das Ergebnis war ein Essigsäureumsatz von 72,58 %. Dieser Wert wurde als Benchmark für alle weiteren Versuche mit *n*-Butanol verwendet. Nach einer Woche konnten am Boden der GC-Vials kleine Tropfen beobachtet werden. Es wurde davon ausgegangen, dass es sich dabei um *n*-Butylacetat handelt. Aufgrund des minimalen Anteils der Tropfen am gesamten Reaktionsvolumen und der Berechnung des Umsatzes auf Basis der Essigsäure wurde ihr Einfluss auf den Gleichgewichtsumsatz vernachlässigt und nicht näher untersucht.

10.2. Verteilungsgleichgewicht von Essigsäure in *n*-Undecan/Wasser

Da in der Extraktion die Verteilungsgleichgewichte der jeweiligen Übergangskomponente zwischen den beiden Phasen wichtig ist, wurden diese experimentell bestimmt und modelliert. In der Folge soll die Modellierung der Flüssig/Flüssig-Verteilungsgleichgewichte am Beispiel der Essigsäure mit nicht-reaktiven Extraktionsmitteln (z.B. aliphatische Kohlenwasserstoffe) erläutert werden. Bei der Extraktion von Essigsäure können nur undissoziierte Moleküle von der wässrigen Phase in die organische Phase übergehen [27, 65]. Die Berechnung des undissoziierten Anteils der Essigsäure wurde in Kapitel 5.2 behandelt.

Im einfachsten Fall wird davon ausgegangen, dass sich keine Aggregate von zwei oder mehreren Molekülen bilden. Für diesen Fall stehen die einzelnen, undissoziierten Moleküle der Essigsäure in beiden Phasen im Gleichgewicht (Gleichung 10.1). Die Gleichgewichtskonstante berechnet sich aus der Beziehung in Gleichung 10.2.



$$K_{mono} = \frac{c_{HAC,org}}{c_{HAC,aqu}} \quad (10.2)$$

Durch Umformen der Gleichung 10.2 die Essigsäurekonzentration in der organischen Phase (Gleichung 10.3) in Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante und der Konzentration in der wässrigen Phase berechnet werden. Die Gleichgewichtskonstante K_{mono} kann als Parameter einer linearen Regression der Messdaten der Gleichgewichtskonzentrationen durch den Koordinatenursprung berechnet werden.

$$c_{HAC,org} = K_{mono} * c_{HAC,aqu} \quad (10.3)$$

Die Essigsäure neigt in der organischen Phase zur Bildung von Dimeren und höheren Oligomeren [66–68]. Die Oligomerisierung beeinflusst das Verteilungsgleichgewicht. Das Gleichgewicht ist für den allgemeinen Fall einer Assoziation von n Essigsäuremolekülen

in den Gleichungen 10.4 und 10.5 formuliert.

$$n * HAC_{aqu} \rightleftharpoons HAC_{n,org} \quad (10.4)$$

$$K_{ass} = \frac{c_{HAC,n,org}}{c_{HAC,aqu}^n} \quad (10.5)$$

Nach Variablentrennung und Linearisierung von Gleichung 10.5 erhält man eine Geradengleichung (Gleichung 10.6).

$$\log(c_{HAC,n,org}) = \log(K_{ass}) + n * \log(c_{HAC,aqu}) \quad (10.6)$$

Die Gleichgewichtskonstante K_{ass} und der Assoziationsfaktor n können analog zur Verteilung ohne Assoziation aus einer linearen Regression der Messdaten der Gleichgewichtskonzentrationen berechnet werden. Die Gleichung 10.7 zeigt das Modell für das Verteilungsgleichgewicht der Essigsäure unter Berücksichtigung der Assoziation.

$$c_{HAC,org} = K_{ass} * c_{HAC,aqu}^n \quad (10.7)$$

In Abbildung 10.1 ist die Gleichgewichtskonzentration der Essigsäure in der organischen Phase über der Gleichgewichtskonzentration der undissoziierten Essigsäure in der wässrigen Phase in mol/L aufgetragen. Aus den Messpunkten (×) ist erkennbar, dass bis zu einer Konzentration von ca. 1 mol/L in der wässrigen Phase keine Essigsäure in der organischen Phase detektiert werden konnte. Bei höheren Konzentrationen fällt auf, dass die Konzentration in der organischen Phase um eine Größenordnung unter der Konzentration in der wässrigen Phase bleibt. Auf Basis dessen eignet sich reines n -Undecan nicht als Extraktionsmittel für Essigsäure.

10. Ergebnisse

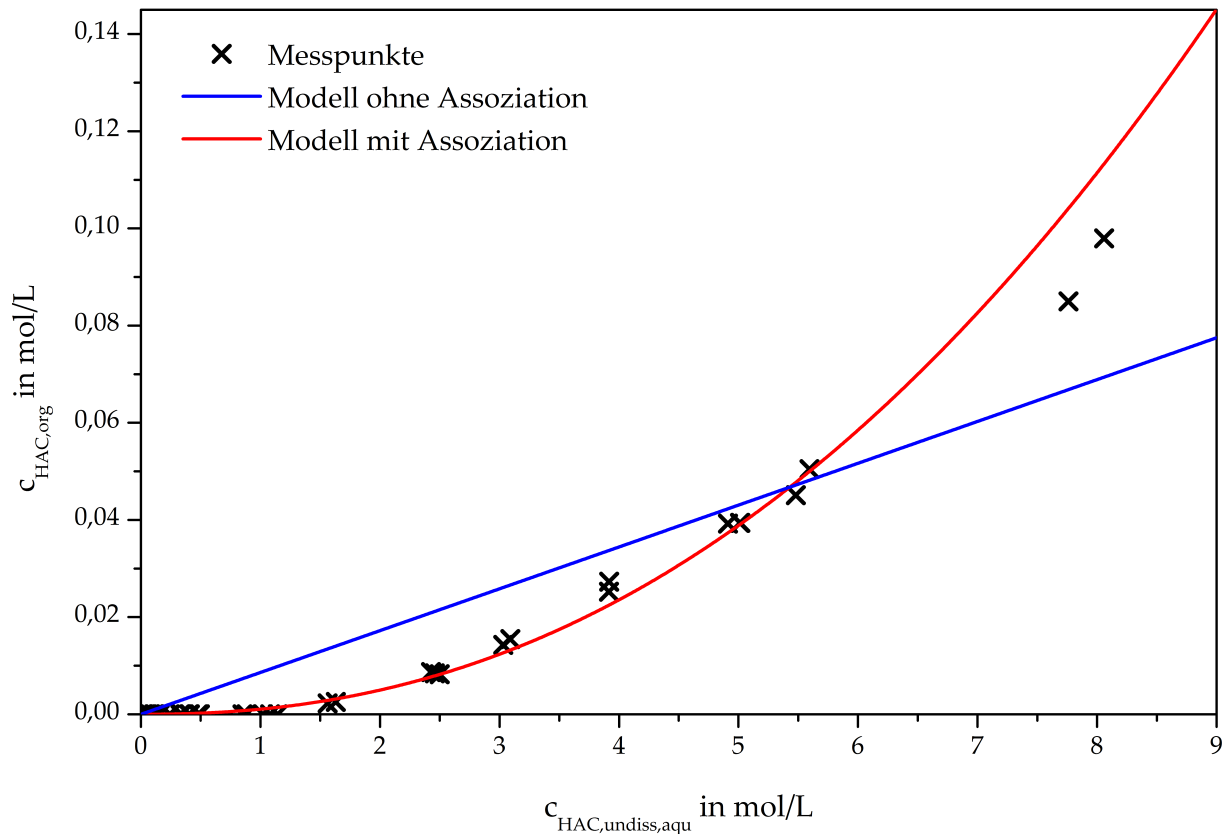


Abbildung 10.1.: Verteilungsgleichgewicht von Essigsäure im zweiphasigen System Wasser - *n*-Undecan bei 50 °C mit den Messpunkten (×), dem Modell ohne Assoziation (blau) und dem Modell mit Assoziation (rot) (Versuchsdauer 30 min; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1)

Bei der Extraktion von Essigsäure mit *n*-Undecan kommt es zu keiner Komplexbildung, jedoch bildet die Essigsäure Dimere und höhere Oligomere in der organischen Phase. Den Einfluss, den diese Assoziation in der organischen Phase auf das Verteilungsgleichgewicht hat, machen die beiden Modellierungen deutlich. Das Modell ohne Berücksichtigung der Assoziation (blau) in Abbildung 10.8 ergibt eine Gerade. Der Vergleich mit den Messdaten bestätigt, dass dieses Modell den vorliegenden Fall nicht beschreiben kann.

$$c_{HAC,org} = K_{mono} * c_{HAC,aqu} = 8,61 * 10^{-3} * c_{HAC,aqu} \quad (10.8)$$

Im Gegensatz dazu kann das Modell mit Berücksichtigung der Assoziation (rot) in Abbildung 10.9 die Realität, bis zu einer Konzentration von ca. 6 mol/L in der wässrigen Phase, gut abbilden.

$$c_{HAC,org} = K_{dimer} * c_{HAC,aqu}^n = 1,05 * 10^{-3} * c_{HAC,aqu}^{2,24} \quad (10.9)$$

10. Ergebnisse

Der Assoziationsfaktor n für eine reine Dimerbildung hätte den Wert $n = 2$. Im Modell aus Gleichung 10.9 ist $n = 2,24$, was darauf hindeutet, dass sich in der organischen Phase eine Mischung aus Monomeren, Dimeren und höheren Oligomeren der Essigsäure ausbildet. Die Abbildung 10.2 vergleicht die Gleichgewichtskonzentration an Essigsäure in der organischen Phase aus dem Modell mit Assoziation und aus den Messdaten. Eine ideale Übereinstimmung zwischen Modell und Realität wäre auf der 45°-Linie gegeben. Aus diesem Vergleich ist erkennbar, dass die Verwendung des Modells mit Assoziation zumindest bis zu einer Konzentration von 0,06 mol/L in der organischen Phase bzw. 6 mol/L in der wässrigen Phase, legitim ist. Über diese Konzentrationen hinaus müssen weitere Versuchsreihen gemacht werden, um eine fundierte Aussage treffen zu können.

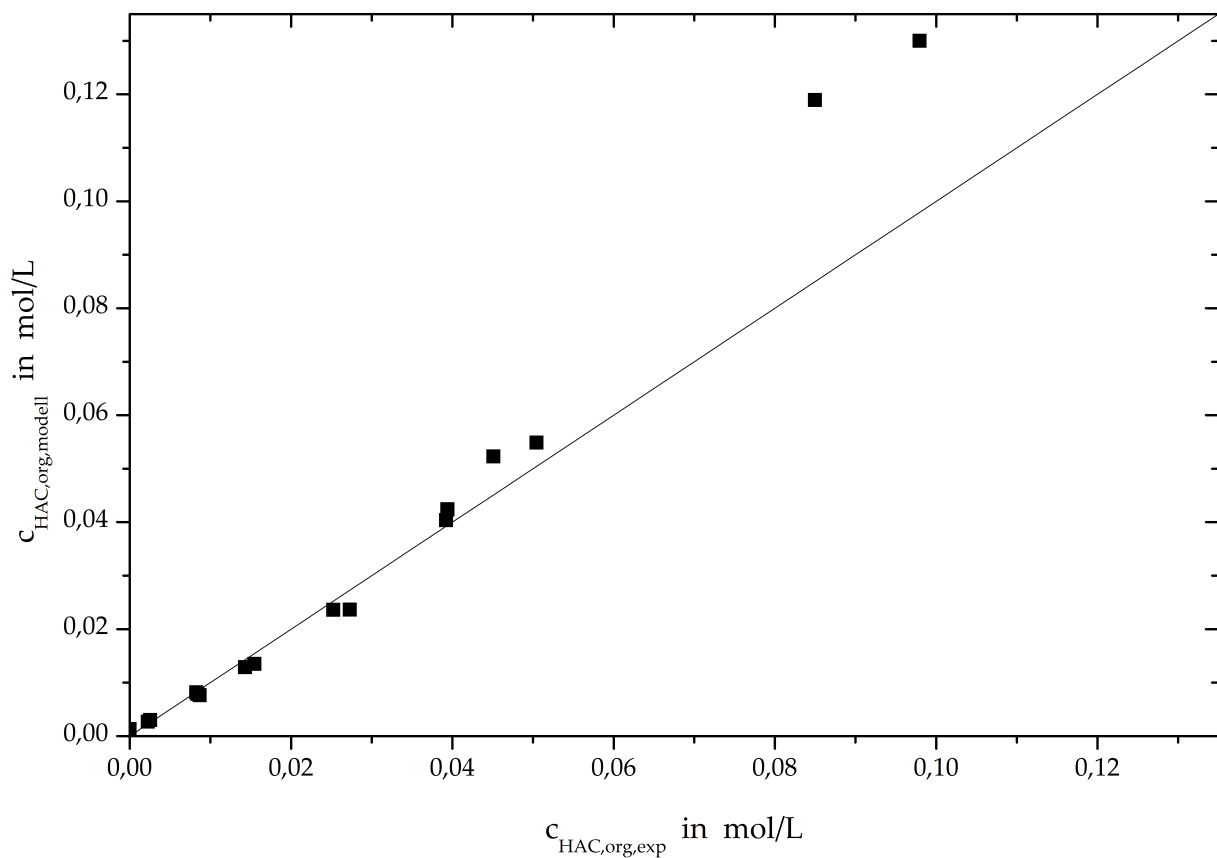


Abbildung 10.2.: Vergleich zwischen Essigsäurekonzentrationen der organischen Phase im Gleichgewicht aus den Messdaten und aus dem Modell mit Assoziation

10.3. Einfluss von Cyanex[®]923 auf die Veresterung

Für die Überlagerung der konventionellen Reaktivextraktion mit der Veresterung von Essigsäure mit n -Butanol ergab sich, bezogen auf den Essigsäureumsatz, ein eindeutiger

10. Ergebnisse

Trend: Der Essigsäureumsatz sinkt mit steigendem Anteil an Cyanex[®]923 in der Lösungsmittelphase. Da die Versuchsdauer für alle Versuche 3 h betrug, lässt sich keine Aussage über einen möglichen Einfluss auf das Reaktionsgleichgewichte treffen. Die Abnahme des Umsatzes lässt jedoch auf eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit schließen.

Die Essigsäureumsätze der untersuchten Zusammensetzungen sind in Abbildung 10.3 dargestellt. Die untere x-Achse gibt den Massenanteil an Cyanex[®]923 und die obere x-Achse gibt den Massenanteil an *n*-Undecan in der Lösungsmittelphase an. Für 100 % *n*-Undecan als Lösungsmittel konnte der höchste Umsatz mit ca. 82 % erzielt werden. Der niedrigste Essigsäureumsatz mit ca. 42 % wurde bei der Verwendung von 100 % Cyanex[®]923 als Lösungsmittel festgestellt.

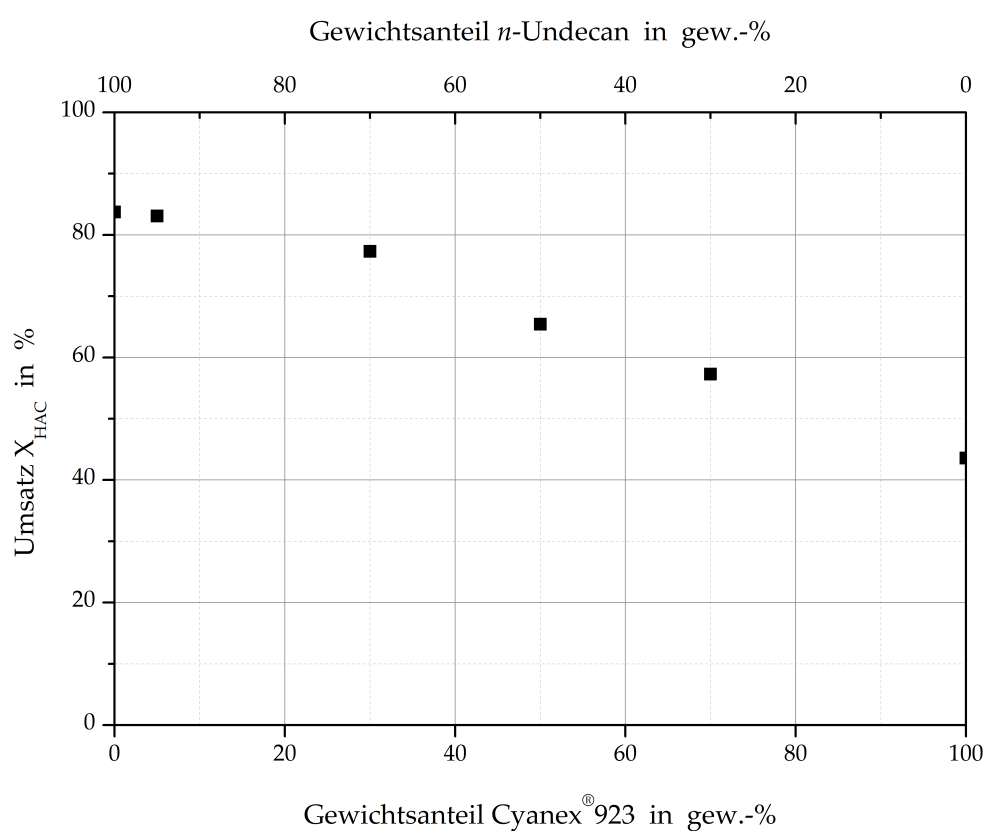


Abbildung 10.3.: Umsätze der Essigsäureveresterung mit *n*-Butanol bei 50 °C unter Verwendung von *n*-Undecan als Verdünnungsmittel und unterschiedlichen Gewichtsanteilen von Cyanex[®]923 (10 gew.-% 4DBSA bezogen auf die organische Phase als Katalysator; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1; Versuchsdauer 3 h; molares Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure 3 : 1)

Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit weist auf eine Interaktion zwischen dem Cyanex[®]923 und dem Katalysator 4DBSA hin. Die negative Auswirkung dieser Interaktion ist vermutlich auf die Komplexbildung des Reaktivextraktionsmittels mit der

Sulfonsäure zurückzuführen. Die Trialkylphosphinoxide bilden bevorzugt Komplexe mit der stärksten, verfügbaren Säure, welche im untersuchten Fall die 4DBSA ist. Die 4DBSA-Moleküle, welche in den Komplexen gebunden sind, stehen nicht mehr für die Katalyse zur Verfügung. Im Zuge dessen steht auch weniger Cyanex[®]923 für die Extraktion von Essigsäure zur Verfügung. Ein höherer Anteil an Cyanex[®]923 bindet mehr Katalysator, weshalb der Umsatz weiter sinkt. Aus der Verwendung geringer Mengen (beispielsweise 5 gew.-%) an Cyanex[®]923 in der Lösungsmittelphase ergeben sich keine Vorteile für die Veresterung.

Für den untersuchten Ansatz zur Prozessintensivierung ist es nicht empfehlenswert Cyanex[®]923 als Extraktionsmittel einzusetzen, da der Essigsäureumsatz dadurch im Extremfall halbiert wird.

Die Wirkung des Katalysators 4-Dodecylbenzolsulfonsäure als starkes, anionisches Tensid führt bei hohen Rührerdrehzahlen zusätzlich zu Problemen. Das System neigt zu Trübungen in der organischen Phase, welche sich erst nach etwa einem Tag durch den Schwerkrafteinfluss abtrennen.

10.4. Auswirkungen des Lösungsmittels auf die Veresterung

Die Auswertung der Lösungsmittelversuche ergab, dass der Essigsäureumsatz für alle untersuchten aliphatischen Kohlenwasserstoffe (*n*-Heptan, *n*-Nonan, *n*-Undecan, ShellSol T, ShellSol K) annähernd gleich hoch war. Wie aus der Abbildung 10.4 hervorgeht, ist kein eindeutiger Trend erkennbar. In das Diagramm wurden der Gleichgewichtsumsatz der Essigsäureveresterung mit *n*-Butanol aus Kapitel 10.1 und der Umsatz bei der Verwendung von reinem Cyanex[®]923 mit 10 gew.-% Katalysator als organische Phase (Kapitel 10.3) als Benchmark eingetragen.

10. Ergebnisse

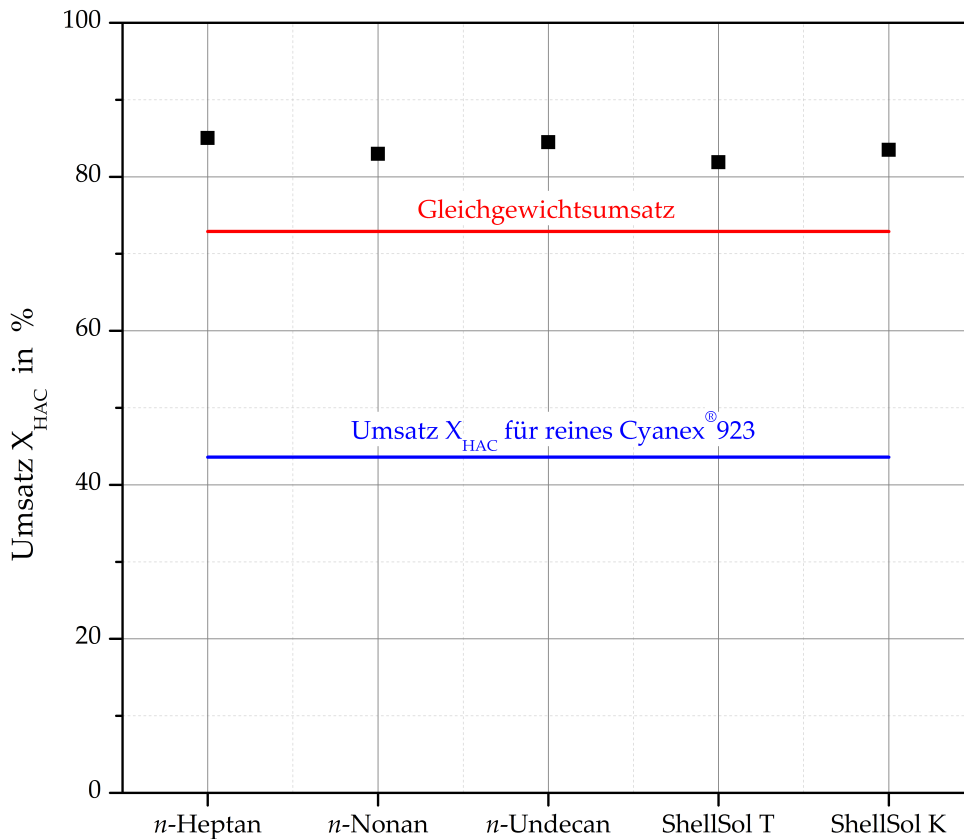


Abbildung 10.4.: Umsätze der Essigsäureveresterung mit *n*-Butanol bei 50 °C unter Verwendung verschiedener aliphatischer Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel (10 gew.-% 4DBSA bezogen auf die organische Phase als Katalysator; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1; Versuchsdauer 3 h; molares Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure 3 : 1)

Die Dichte der Lösungsmittel steigt in dem Diagramm in Abbildung 10.4 von *n*-Heptan über *n*-Nonan, *n*-Undecan und ShellSol T bis ShellSol K an. Demzufolge besitzt *n*-Heptan mit 0,68 g/cm³ die niedrigste und ShellSol K mit 0,792 g/cm³ die höchste Dichte der verwendeten Lösungsmittel. Da die Katalysatormenge auf die Masse der Lösungsmittelphase bezogen wurde und das Volumen der Lösungsmittelphase konstant gehalten wurde, steigt auch der Katalysatoranteil von rechts nach links. Aufgrund des hohen Katalysatoranteils wurde angenommen, dass bei allen Versuchen dieser Reihe nach 3 h das Gleichgewicht der Veresterungsreaktion annähernd erreicht war.

Für alle verwendeten Lösungsmittel konnte ein Umsatz mit ca. 10 % über dem Gleichgewichtsumsatz erzielt werden. Dieser Effekt kommt dadurch zustande, dass vor allem der Ester die höchste Löslichkeit in der organischen Phase besitzt und daher gut extrahiert wird. Durch die Extraktion des Esters wird in das Reaktionsgleichgewicht eingegriffen, was eine Steigerung des Essigsäureumsatzes zur Folge hat. Bezogen auf den Umsatz bei Verwendung von 100 % Cyanex[®]923 konnte der Umsatz annähernd verdoppelt werden.

10.5. Eignung verschiedener Alkohole für den Prozess

Die Zusammensetzungen aller Proben wurden auf Basis der Essigsäure über die Stöchiometrie berechnet. Des Weiteren wurde angenommen, dass die Lösungsmittelphase (n-Undecan mit 10 gew.-% 4DBSA) sich in allen Versuchen inert verhält. Beide Annahmen wurden mit einem Referenzversuch ohne regelmäßige Probenahme überprüft und verifiziert (Anhang C).

10.5.1. Methanol

Der Versuch mit dem, vollständig in Wasser löslichen, Methanol ergab einen Essigsäureumsatz von ca. 48 %. Das Säulendiagramm in Abbildung 10.5 zeigt die Zusammensetzung des gesamten Systems in gew.-% am Beginn des Versuches (linke Säule) und nach der Versuchsdauer von 3 h (rechte Säule). Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass nach 3 h die Essigsäure im System nahezu halbiert werden konnte. Aufgrund des Reaktionsfortschrittes wurde das Methanol von 24,47 auf 20,60 gew.-% reduziert. Die Umsetzung der Essigsäure mit Methanol bewirkte eine Bildung von 8,94 gew.-% Methylacetat.

10. Ergebnisse

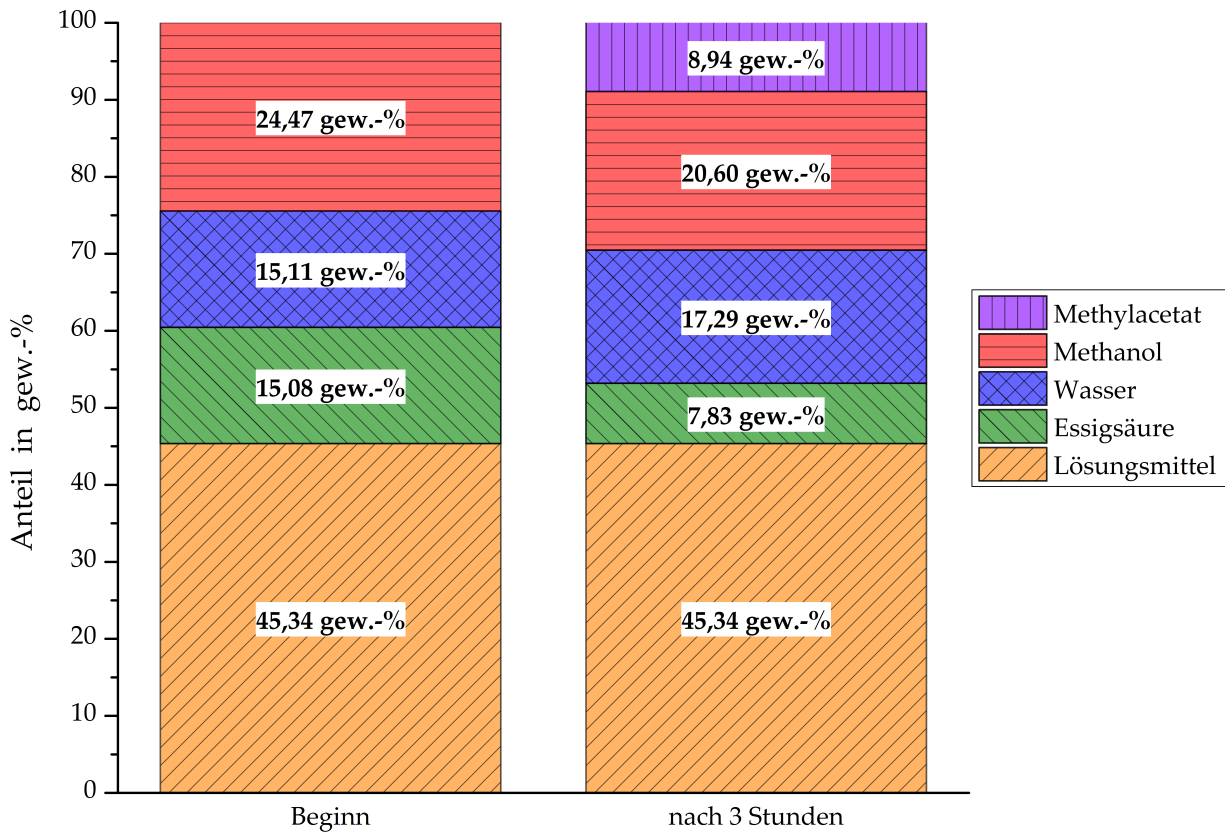


Abbildung 10.5.: Zusammensetzung des Gesamtsystems bei Verwendung von Methanol am Beginn des Versuches und nach 3 h (100 % *n*-Undecan als Lösungsmittel; 10 gew.-% 4DBSA bezogen auf die organische Phase als Katalysator; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1; molares Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure 3 : 1; Versuchstemperatur 50 °C)

Die Komponenten des Systems teilten sich während des Versuches auf die wässrige und die organische Phase auf. Diese Gesamtzusammensetzung beider Phasen gemeinsam am Ende des Versuches ist in Abbildung 10.6 dargestellt. Besonders hervorzuheben ist bei diesem Versuch, dass sich sowohl das Methanol als auch das Methylacetat vollständig in der wässrigen Phase aufhalten. Die nicht umgesetzte Essigsäure teilt sich im Verhältnis 1 : 1,6 auf die wässrige und die organische Phase auf. Als weitere Besonderheit sei darauf hingewiesen, dass kein Wasser aus der Reaktion oder der Feedphase in der organischen Phase nachgewiesen werden konnte. Die organische Phase ist jedoch nicht vollständig wasserfrei, da sich im *n*-Undecan geringste Spuren von Wasser (ca. 0,06 gew.-%) befinden, die hier nicht explizit ausgewiesen wurden.

10. Ergebnisse

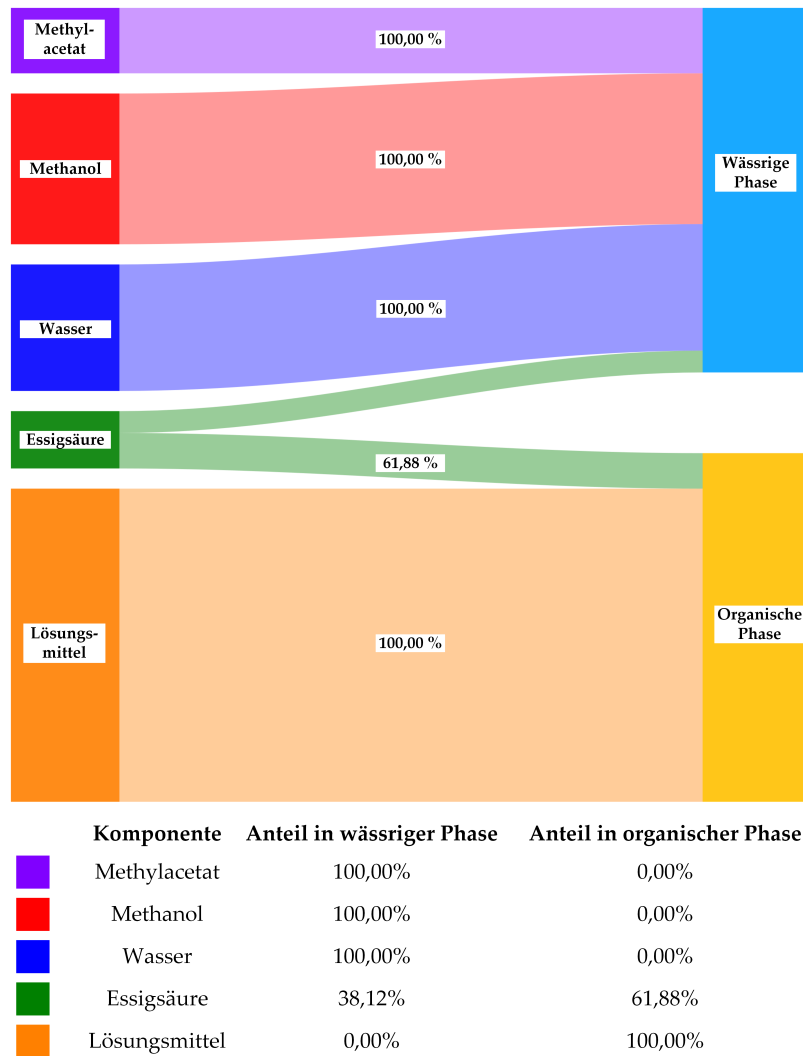


Abbildung 10.6.: Aufteilung der Komponenten auf die wässrige und die organische Phase nach 3 h für die Essigsäureveresterung mit Methanol (100 % *n*-Undecan als Lösungsmittel; 10 gew.-%₄DBSA bezogen auf die organische Phase als Katalysator; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1; molares Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure 3 : 1; Versuchstemperatur 50 °C)

Der Methanolversuch ist der einzige der Alkoholreihe, bei dem am Ende des Versuchs mehr Essigsäure in der organischen als in der wässrigen Phase ist. Dies wird vermutlich durch die hohen Löslichkeiten von Methanol und Methylacetat in der wässrigen Phase hervorgerufen. Die Essigsäure wird dadurch zunehmend aus der wässrigen Phase verdrängt.

10.5.2. *n*-Butanol

Im Versuch mit *n*-Butanol konnte der Umsatz gegenüber dem Versuch mit Methanol auf über 80 % gesteigert werden. Demzufolge wurde die Essigsäure im gesamten System nach 3 h von 10,13 auf 1,46 gew.-% reduziert werden. Dieses Ergebnis ist in dem Diagramm in Abbildung 10.7 dargestellt. Der höhere Umsatz zeigt sich auch in der Bildung von *n*-Butylacetat, welches am Ende des Versuches 16,40 gew.-% an der gesamten Reaktionsmasse ausmacht.

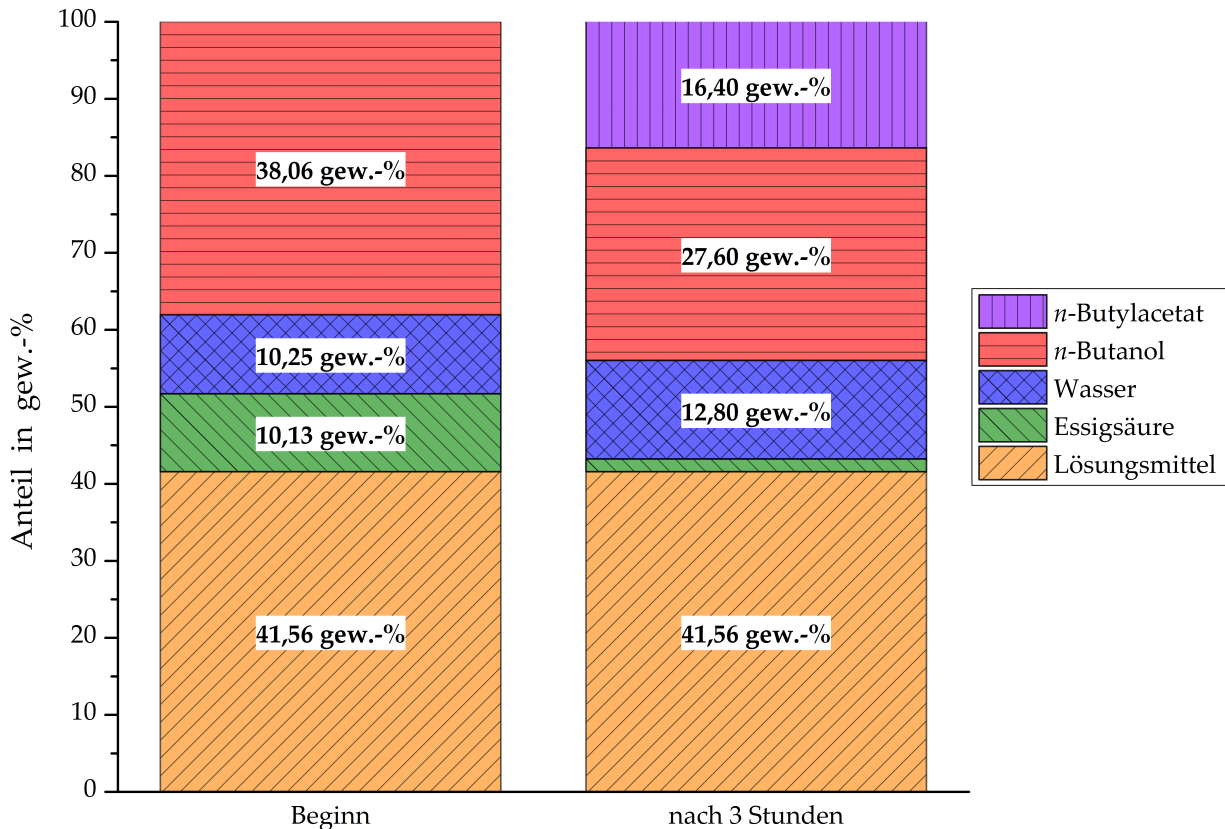


Abbildung 10.7.: Zusammensetzungen des Gesamtsystems bei Verwendung von *n*-Butanol am Beginn des Versuchs und nach 3 h (100 % *n*-Undecan als Lösungsmittel; 10 gew.-% 4DBSA bezogen auf die organische Phase als Katalysator; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1; molares Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure 3 : 1; Versuchstemperatur 50 °C)

Die Aufteilung der Komponenten nach 3 h ist in Abbildung 10.8 dargestellt. Im Gegensatz zum vollständig in Wasser löslichen Methanol hält sich das teilweise in Wasser lösliche *n*-Butanol bevorzugt in der organischen Phase auf. Das Verhältnis der Aufteilung zwischen wässriger und organischer Phase beträgt für *n*-Butanol 1 : 5,794. Das gebildete *n*-Butylacetat befindet sich zu 98,12 % in der organischen Phase. Nur ein sehr geringer Anteil von 1,88 % des *n*-Butylacetats war am Ende des Versuches in der wässrigen Phase.

10. Ergebnisse

Ein weiterer Unterschied zum Versuch mit Methanol ist die Aufteilung der verbleibenden Essigsäure zwischen den Phasen. Das Verhältnis zwischen der wässrigen und der organischen Phase beträgt hier 2,348 : 1, womit sich die Verteilung der Essigsäure im Vergleich zum Methanolversuch nahezu umgekehrt hat.

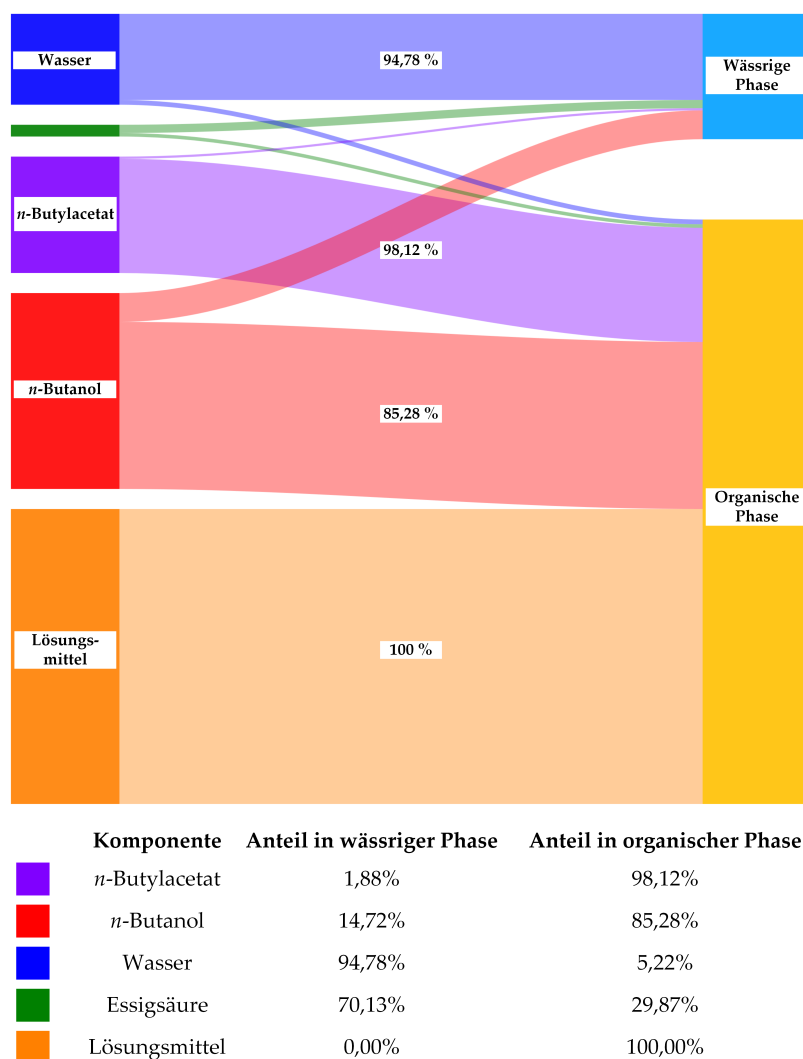


Abbildung 10.8.: Aufteilung der Komponenten auf die wässrige und die organische Phase nach 3 h für die Essigsäureveresterung mit *n*-Butanol (100 % *n*-Undecan als Lösungsmittel; 10 gew.-% 4DBSA bezogen auf die organische Phase als Katalysator; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1; molares Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure 3 : 1; Versuchstemperatur 50 °C)

10.5.3. 2-Pentanol

Die Verwendung von 2-Pentanol als Vertreter der sekundären Alkohole erbrachte einen Einbruch des Essigsäureumsatzes auf ca. 40 %. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch im

10. Ergebnisse

Zusammensetzungsdiagramm in Abbildung 10.9 wider. Der Essigsäureanteil im Gesamtsystem konnte in diesem Versuch nur von 8,41 auf 5,02 gew.-% reduziert werden. Für den geringen Umsatz ist wahrscheinlich die sterische Hinderung infolge der Verzweigung des Alkohols verantwortlich. Die Eignung von 2-Pentanol für die untersuchte Prozessintensivierung ist auf Basis der Ergebnisse der Veresterung nicht gegeben.

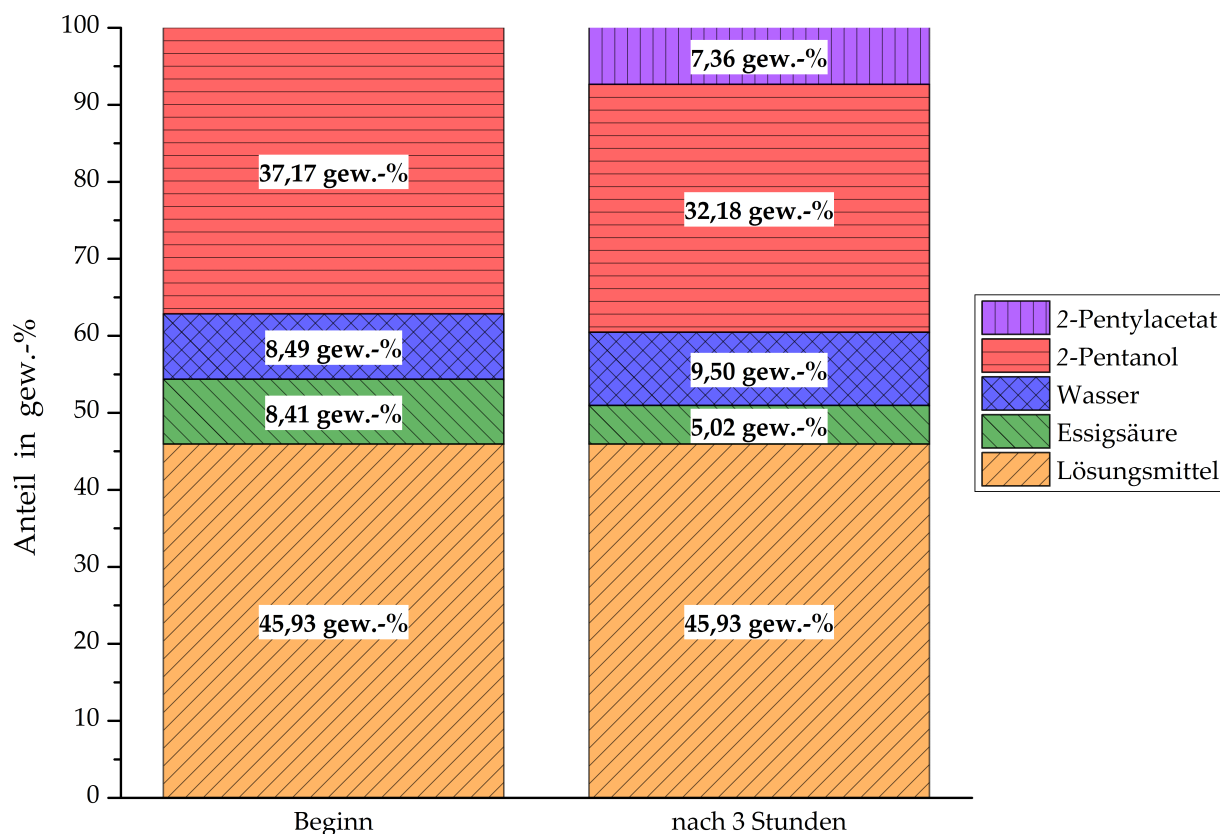


Abbildung 10.9.: Zusammensetzungen des Gesamtsystems bei Verwendung von 2-Pentanol am Beginn des Versuchs und nach 3 h (100 % *n*-Undecan als Lösungsmittel; 10 gew.-% 4DBSA bezogen auf die organische Phase als Katalysator; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1; molares Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure 3 : 1; Versuchstemperatur 50 °C)

Das Diagramm in Abbildung 10.10 gibt ein ähnliches Bild für die Aufteilung der Komponenten, wie das des *n*-Butanolversuches. Auch hier hält sich der Alkohol mit 88,95 % bevorzugt in der organischen Phase auf. Auch das 2-Pentylacetat ist, analog zum *n*-Butylacetat, nur zu einem geringen Anteil von 1,30 % in der wässrigen Phase zu finden. Die Aufteilung der verbleibenden Essigsäure im System ähnelt ebenfalls jener des Versuches mit *n*-Butanol. Mit 74,97 % der Essigsäure in der wässrigen Phase befindet sich am Ende des Versuches nur ein Viertel der Essigsäure in der organischen Phase.

10. Ergebnisse

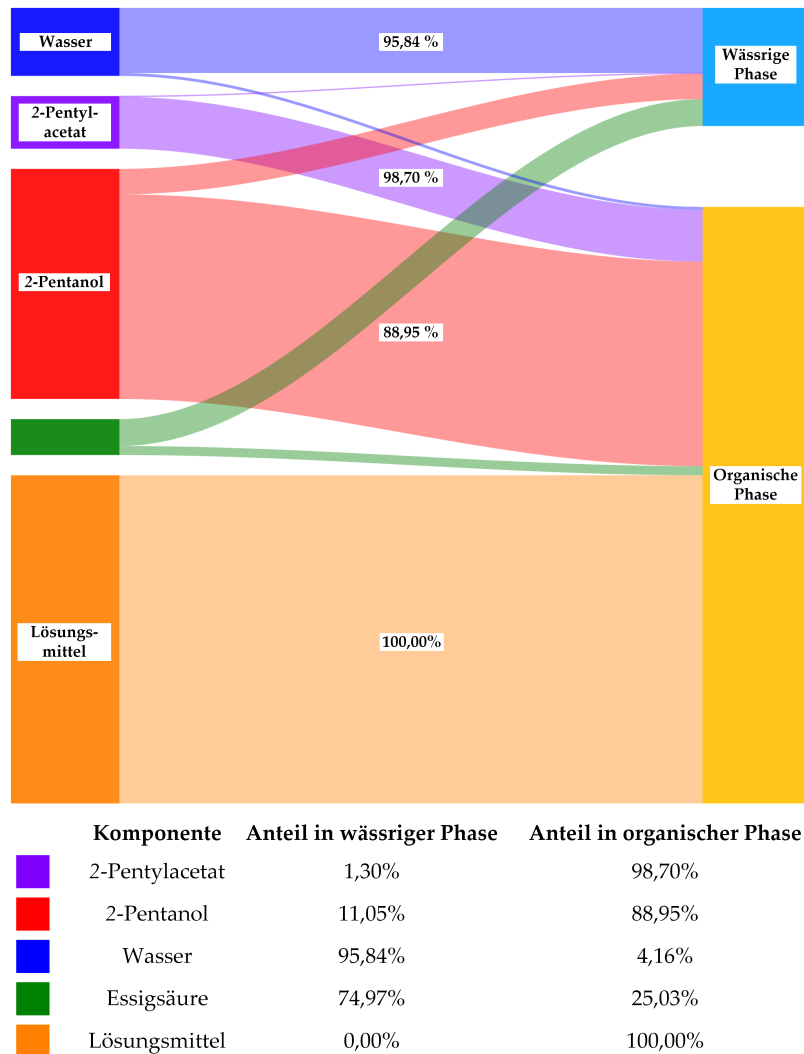


Abbildung 10.10.: Aufteilung der Komponenten auf die wässrige und die organische Phase nach 3 h für die Essigsäureveresterung mit 2-Pentanol (100 % *n*-Undecan als Lösungsmittel; 10 gew.-% 4DBSA bezogen auf die organische Phase als Katalysator; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1; molares Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure 3 : 1; Versuchstemperatur 50 °C)

10.5.4. *n*-Octanol

Als Gegenstück zum Einbruch des Umsatzes beim Versuch mit 2-Pentanol, konnte im *n*-Octanolversuch der höchste Umsatz mit über 90 % erreicht werden. Das Zusammensetzungsdiagramm in Abbildung 10.11 zeigt deutlich die Reduktion der Essigsäure im System. Auch die dementsprechende Verringerung des *n*-Octanolanteils von 40,51 auf 27,83 gew.-% ist gut erkennbar. Der hohe Umsatz ist durch die Verteilung des *n*-Octylacetats zwischen der organischen und der wässrigen Phase möglich, welche in Abbildung 10.12 dargestellt ist.

10. Ergebnisse

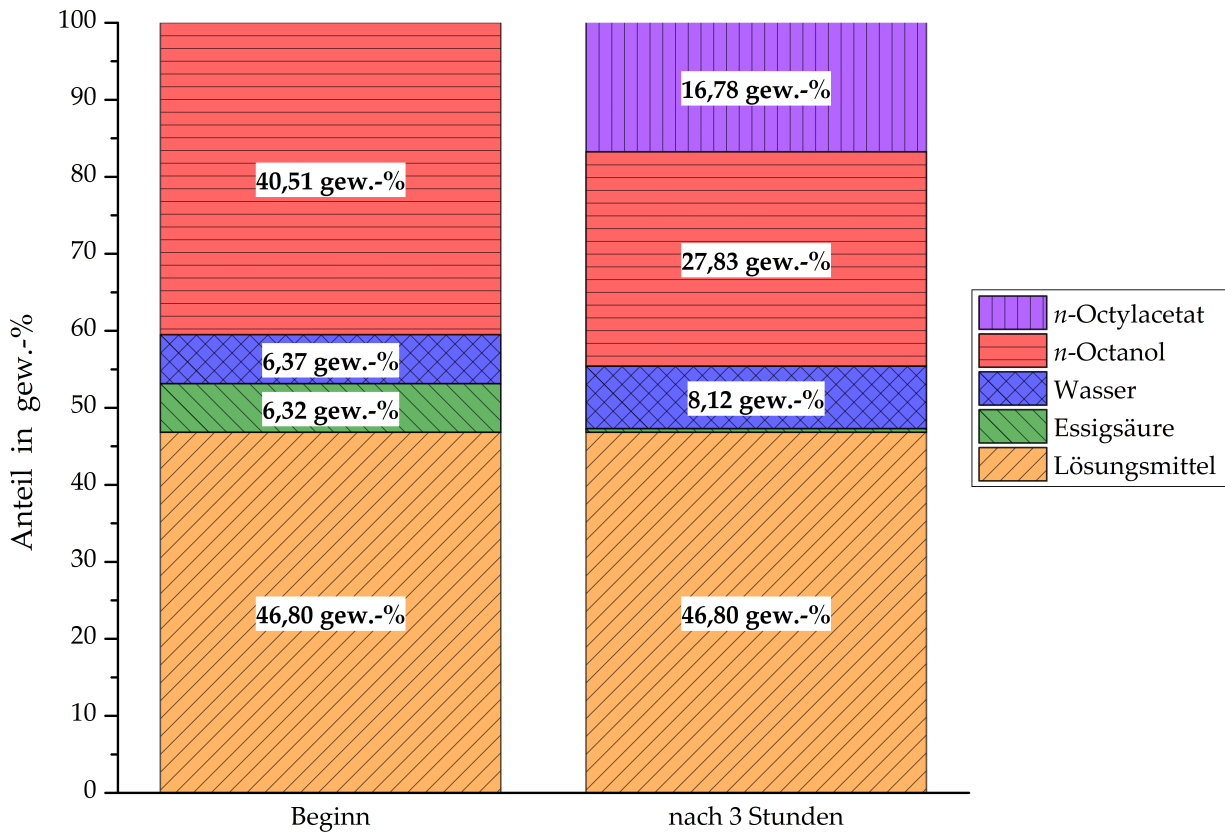


Abbildung 10.11.: Zusammensetzungen des Gesamtsystems bei Verwendung von *n*-Octanol am Beginn des Versuchs und nach 3 h (100 % *n*-Undecan als Lösungsmittel; 10 gew.-% 4DBSA bezogen auf die organische Phase als Katalysator; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1; molares Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure 3 : 1; Versuchstemperatur 50 °C)

In Bezug auf die Verteilung der Komponenten bildet der *n*-Octanolversuch das Gegenstück zum Versuch mit Methanol. Sowohl das *n*-Octanol als auch das *n*-Octylacetat befinden sich zu 100 % in der organischen Phase. Bei diesem Versuch befinden sich nur 2,04 % des, im System nach 3 h enthaltenen, Wassers in der organischen Phase.

Aus dem Blickwinkel der Abwasserreinigung ist hervorzuheben, dass bei der Verwendung von *n*-Octanol die wässrige Phase nur Wasser und die verbleibende Essigsäure enthält. Das Wasser wurde somit nicht durch weitere organische Komponenten verunreinigt, wie dies bei den anderen untersuchten Alkoholen der Fall ist. Die Konzentration der Essigsäure in der wässrigen Phase konnte von anfänglich 49,80 gew.-% auf 2,08 gew.-% reduziert werden. Dies entspricht einer Reduktion der Essigsäure im Abwasser von 98,83 % durch die kombinierte Extraktion und Veresterung.

10. Ergebnisse

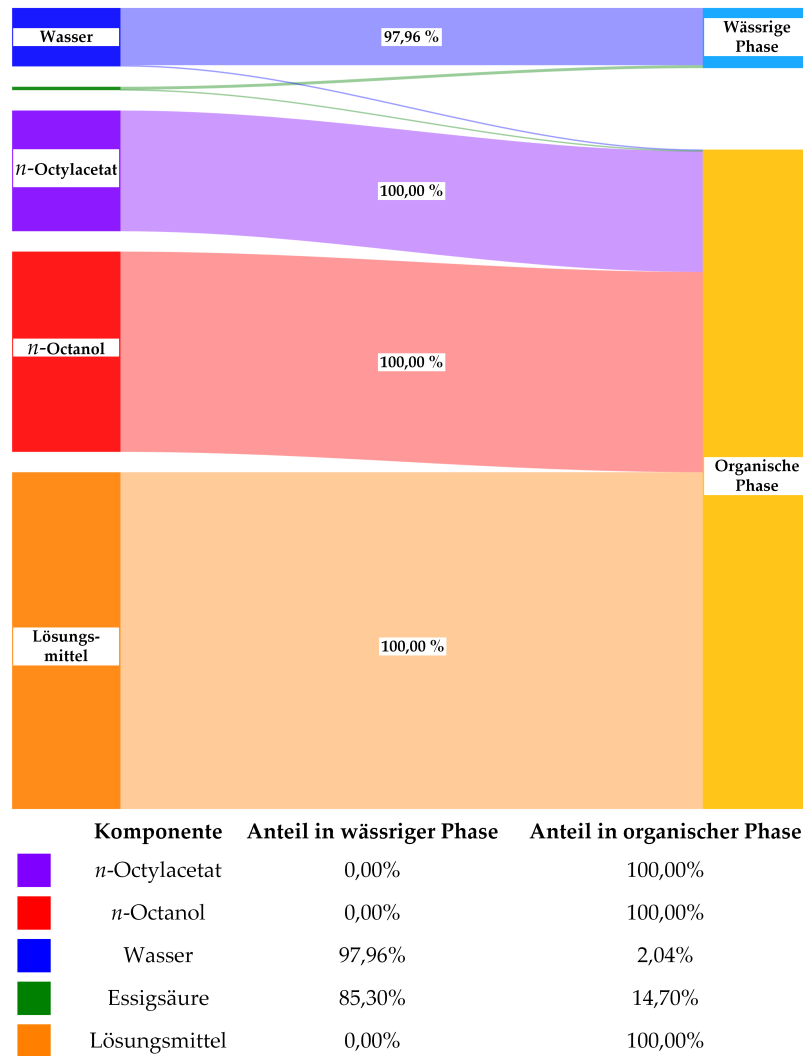


Abbildung 10.12.: Aufteilung der Komponenten auf die wässrige und die organische Phase nach 3 h für die Essigsäureveresterung mit *n*-Octanol (100 % *n*-Undecan als Lösungsmittel; 10 gew.-% 4DBSA bezogen auf die organische Phase als Katalysator; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1; molares Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure 3 : 1; Versuchstemperatur 50 °C)

Für die Veresterung mit *n*-Octanol wird davon ausgegangen, dass die Reaktion aufgrund der Verteilung der Komponenten und des Katalysators an der Phasengrenzfläche stattfindet.

11. Schlussfolgerungen

Ausgehend von den Ergebnissen aus Kapitel 10 kann das vereinfachte Schema des State-of-the-Art-Prozesses mit den möglichen Optionen zur Intensivierung mit einer Veresterung aus Abbildung 2.1 weiter spezifiziert werden. Lässt man den sekundären Alkohol 2-Pentanol beiseite, da sich dessen sterische Effekte negativ auf den Essigsäureumsatz auswirken, bleibt noch die Möglichkeit primäre Alkohole mit unterschiedlichen Löslichkeiten zu verwenden. In Abbildung 11.1 ist dasselbe vereinfachte Prozessschema dargestellt, wie es bereits in der Einleitung gezeigt wurde. In diesem Fall wurden jedoch die Zugabestellen für den Alkohol in Abhängigkeit der Löslichkeiten für die untersuchten Alkohole adaptiert.

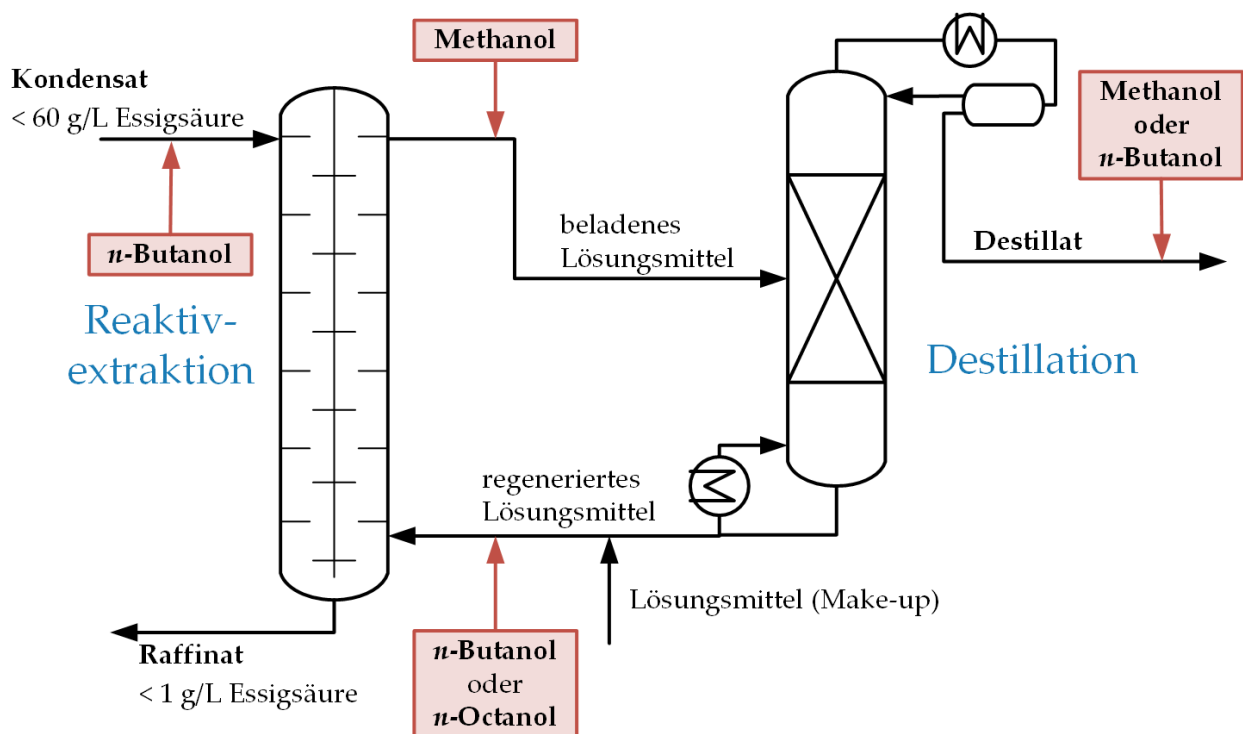


Abbildung 11.1.: Vereinfachtes Schema des State-of-the-Art-Prozesses mit möglichen Optionen für die Zugabe von Methanol, *n*-Butanol und *n*-Octanol

Das vollständig in Wasser lösliche Methanol kann nur nach dem Extraktionsschritt zum beladenen Lösungsmittel oder im Anschluss an die destillative Auftrennung zugegeben werden. Die Intensivierung durch die Veresterung würde somit entweder in der Destillation oder als nachgeschalteter Schritt stattfinden. Bei einer Zugabe zum Kondensat oder dem regenerierten Lösungsmittel würde das gesamte Methanol sowie das gesamte,

11. Schlussfolgerungen

produzierte Methylacetat in die wässrige Phase übergehen und somit das Raffinat bzw. das Abwasser belasten.

Die Verwendung von *n*-Butanol, welches in beiden Phasen löslich ist, kann entweder zum Kondensat oder zum regenerierten Lösungsmittel zugegeben werden. Der Prozessintensivierungsschritt wäre somit in der Extraktion. Im Gegensatz zum Methanol würde das Raffinat nur mit einem Teil des Alkohol und Spuren des Produktes (*n*-Butylacetat) belastet werden. Für ein Verfahren, welches im Zuge der Abwasserreinigung eingesetzt werden soll, ist eine zusätzliche Verunreinigung des Raffinates (gereinigtes Wasser) nicht wünschenswert.

Eine gute Alternative bietet die Verwendung von langkettigen, wasserunlöslichen Alkoholen wie beispielsweise *n*-Octanol. Die Zugabe dieses Alkohols zum regenerierten Lösungsmittel ermöglicht die Intensivierung des Extraktionsschrittes. Da auch *n*-Octylacetat, als Produkt der Veresterung von Essigsäure mit *n*-Octanol, vollständig unlöslich in Wasser ist, erfolgt keine weitere Verunreinigung des Raffinatstromes.

Ein zusätzlicher Schritt zur Reduktion der Komponentenanzahl im System ist die Substitution des aliphatischen Kohlenwasserstoffes durch *n*-Octylacetat als Lösungsmittel. Durch diese Substitution wird der Trennschritt zur Regeneration des Lösungsmittel zu einem Abtrennungsschritt des überschüssigen Produktes. Diese Überlegungen führen zu dem vorgeschlagenen Schema für einen intensivierten Prozess zur Carbonsäureabtrennung aus wässrigen Prozessströmen durch kombinierte Extraktion und Veresterung in Abbildung 11.2.

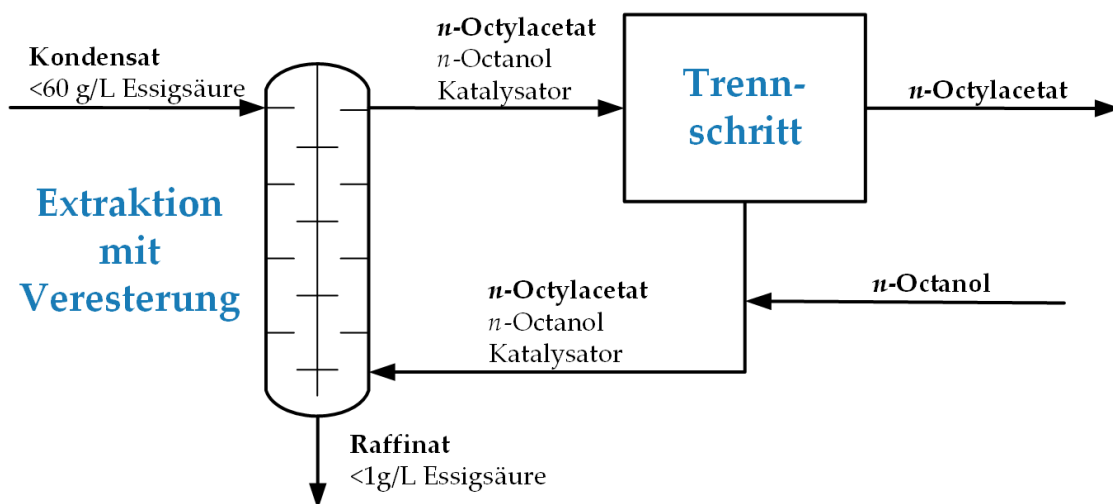


Abbildung 11.2.: Vorgeschlagenes Prozessschema für einen intensivierten Prozess zur Isolierung von Essigsäure aus wässrigen Lösungen mit kombinierter Extraktion und Veresterung

12. Zusammenfassung

Der Verlust von Wertstoffen (z.B. Carbonsäuren wie Essigsäure) in industriellen Abwässern macht die Erforschung neuer Verfahren zur Isolierung dieser Wertstoffe notwendig. Eine Literaturrecherche zum Stand der Technik ergab, dass derartige Verfahren ([3, 5] industriell angewendet werden. Diese basieren auf der Reaktivextraktion der Wertstoffe mit verschiedensten Phosphanoxiden als komplexbildendes Reaktivextraktionsmittel. Im Zuge dieser Arbeit wurde versucht, diese energie- und kostenintensiven Prozesse durch kombinierte Extraktion mit Veresterung zu optimieren. Diverse Ansätze zu diesem Thema wurden unter anderem von Al-Saadi et al. [15–17] und Yagy et al. [21] für eine Veresterung in der wässrigen Phase behandelt.

Das vereinfachte Verfahren, bestehend aus einem Reaktivextraktionsschritt und einem destillativen Schritt zur Lösungsmittelregeneration, war die Basis für den Intensivierungsansatz. Zur Beschleunigung der Reaktion wurde die stark saure 4-Dodecylbenzolsulfonsäure als Katalysator und Cyanex[®] 923 als Reaktivextraktionsmittel verwendet. Die Untersuchung zeigte Interaktionen zwischen dem Katalysator und dem kommerziellen Reaktivextraktionsmittel. Da diese Interaktionen negative Auswirkungen auf den Essigsäureumsatz haben, eignen sich komplexbildende Phosphanoxide nicht für die Kombination mit stark sauren Katalysatoren. Stattdessen können verschiedene aliphatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise *n*-Undecan als Lösungsmittel verwendet werden, da diese keine Komplexe mit der 4-Dodecylbenzolsulfonsäure bilden.

Die Wahl der Zugabestelle des Alkohols zum Prozess ist abhängig vom verwendeten Alkohol und infolge dessen vom Produkt. Vollständig oder teilweise wasserlösliche Alkohole wie Methanol oder *n*-Butanol eignen sich nur bedingt für diesen Intensivierungsansatz durch Kombination von physikalischer Extraktion und Veresterung. Im Gegensatz dazu können langkettige, primäre Alkohole wie *n*-Octanol in der organischen Phase für die Veresterung zur Verfügung gestellt werden, ohne, dass eine weitere Belastung des Raffinatstromes durch Alkohol oder Produkt erfolgt. Die Essigsäure im Abwasser konnte durch die Kombination von Extraktion und Veresterung mit *n*-Octanol um 98,83 % von 49,80 auf 2,08 gew.-% reduziert werden. Zur Vereinfachung des Stoffsystems und der Produktabtrennung kann beispielsweise der zugehörige Ester (z.B. *n*-Octanol/*n*-Octylacetat) als Lösungsmittel eingesetzt werden.

Literatur

- [1] Amt der Steiermärkischen Landesregierung Entwicklung der Wassergüte der Mur von 1965 bis 2005., Amt der Steiermärkischen Landesregierung, <http://www.umwelt.steiermark.at/cms/beitrag/10014104/602965/> (besucht am 25. 11. 2015).
- [2] Painer, D.; Lux, S.; Siebenhofer, M. *Chemie Ingenieur Technik* **2015**, *87*, 843–847.
- [3] Kanzler, W.; Schedler, J. Verfahren zur Extraktion von Essigsäure, Ameisensäure, gegebenenfalls Furfurol., AT 365 080, 1980.
- [4] Weferling, N.; Pfüller, P.; Kanzler, W.; Thalhammer, H. Kontinuierliches Verfahren zur Extraktion von Carbonsäuren, Aldehyden, Ketonen, Alkoholen und Phenolen aus verdünnten wässrigen Lösungen., DE 3626968 A1, 1988.
- [5] Gentry, J.; McIntyre, J.; Holmes, T.; Gualy, R. Method for recovering carboxylic acids from aqueous solutions., US 5399751 A, 1995.
- [6] Lux, S.; Siebenhofer, M. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2013**, *88*, 462–467.
- [7] Kumar, S.; Wasewar, K. L.; Babu, B. V. *Chemical Engineering & Technology* **2008**, *31*, 1584–1590.
- [8] Siebenhofer, M. Verfahrensentwicklung für die Extraktion mit Chemischer Reaktion am Beispiel der Carbonsäureextraktion., Diss., Technische Universität Graz, 1983.
- [9] Pai, R. A.; Doherty, M. F.; Malone, M. F. *AIChE Journal* **2002**, *48*, 514–526.
- [10] Hartl, J.; Marr, R. *Chemie Ingenieur Technik* **1993**, *65*, 810–818.
- [11] Joglekar, H.; Rahman, I.; Babu, S.; Kulkarni, B.; Joshi, A. *Separation and Purification Technology* **2006**, *52*, 1–17.
- [12] Saha, B.; Chopade, S.; Mahajani, S. *Catalysis Today* **2000**, *60*, 147–157.
- [13] Tirronen, E.; Hietala, J.; Aksela, R. Method For Recovery of Organic Acid from Dilute Aqueous solution., US 2013331601-A1, 2013.
- [14] Talnikar, V. D.; Mahajan, Y. S. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2014**, *31*, 1720–1731.
- [15] Al-Saadi, A. N.; Jeffreys, G. V. *AIChE Journal* **1981**, *27*, 768–773.
- [16] Al-Saadi, A. N.; Jeffreys, G. V. *AIChE Journal* **1981**, *27*, 761–767.
- [17] Al-Saadi, A. N.; Jeffreys, G. V. *AIChE Journal* **Sep. 1981**, *27*, 754–761.

- [18] Minotti, M.; Doherty, M. F.; Malone, M. F. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1998**, *37*, 4748–4755.
- [19] Ayoub, P. M. Process for the reactive extractive extraction of levulinic acid., US 2006/047139 A1, 2006.
- [20] Mhaskar, R.; Sharma, M. *Chemical Engineering Science* **1975**, *30*, 811–818.
- [21] Yagyu, D.; Ohishi, T.; Igarashi, T.; Okumura, Y.; Nakajo, T.; Mori, Y.; Kobayashi, S. *Chemosphere* **2013**, *91*, 61–67.
- [22] Wankat, P. C., *Separation process engineering*, Includes Masstransfer Analysis, Third Edition; Pearson: 2012.
- [23] Mersmann, A.; Kind, M.; Stichlmayr, J., *Thermische Verfahrenstechnik*, Grundlagen und Methoden, 2. Auflage; Springer: 2005.
- [24] Aksamija, E.; Weinländer, C.; Sarzio, R.; Siebenhofer, M. *Separation Science and Technology* **2015**, DOI: [10.1080/01496395.2015.1085406](https://doi.org/10.1080/01496395.2015.1085406).
- [25] Bart, H. J.; Drumm, C.; Attarakih, M. M. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2008**, *47*, 745–754.
- [26] Bart, H. J. *Chemical Engineering & Technology* **2003**, *26*, 723–731.
- [27] Bart, H. J., *Reactive Extraction*, 2000.
- [28] Wisniewski, M. *Hydrometallurgy* **1997**, *46*, 235–241.
- [29] Mishra, R. K.; Rout, P. C.; Sarangi, K.; Nathsarma, K. C. *Hydrometallurgy* **2010**, *104*, 298–303.
- [30] Maurer, G. *Fluid Phase Equilibria* **2006**, *241*, 86–95.
- [31] Schügerl, K.; Hänsel, R.; Schlichting, E.; Halwachs, W. *Chem.-Ing.-Tech.* **1986**, *58*, 308–317.
- [32] Latscha, H. P.; Kazmaier, U.; Klein, H. A., *Organische Chemie*, Chemie-Basiswissen II; Springer-Lehrbuch; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008.
- [33] Wollrab, A., *Organische Chemie*, Eine Einführung für Lehramts- und Nebenfachstudenten; Springer-Lehrbuch; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2014.
- [34] Otera, J.; Nishikido, J., *Esterification: Methods, Reactions, and Applications*, Second Edition; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2010, S. 11–17.
- [35] Römpp Online-Enzyklopädie., Georg Thieme Verlag KG, <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/Welcome.do> (besucht am 08. 12. 2015).
- [36] Liu, Y.; Lotero, E.; Goodwin Jr., J. *Journal of Catalysis* **2006**, *243*, 221–228.

- [37] Streitwieser, A.; Heathcock, C.; Kosower, E., *Organische Chemie*, 2. Auflage; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 1994.
- [38] Lide, D. R., *Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition; CRC Press: 2003.
- [39] Latscha, H. P.; Klein, H. A.; Mutz, M., *Allgemeine Chemie*, Chemie-Basiswissen I; Springer: 2011.
- [40] GESTIS-Stoffdatenbank., Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, <http://gestis.itrust.de> (besucht am 28.09.2015).
- [41] Material- und Sicherheitsdatenblättersuche., Shell Chemicals Ltd., <https://www.ccl.shell.com/MSDS/GotoMsdms?loc=shellchemicals> (besucht am 28.11.2015).
- [42] Material- und Sicherheitsdatenblättersuche., Sigma-Aldrich Co. LCC., <http://www.sigmaaldrich.com/safety-center.html> (besucht am 28.11.2015).
- [43] Cytec Industries Inc. *Safety Data Sheet: Cyanex923*; Techn. Ber.; Cytec Industries Inc., 2011.
- [44] Le Berre, C.; Serp, P.; Kalck, P.; Torrence, G. P. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, März 2014, S. 1–34.
- [45] Dittmar, T.; Dimmig, T.; Ondruschka, B.; Heyn, B.; Und, J. H. *Chemie Ingenieur Technik* **2003**, *5*, 595–601.
- [46] Hagen, J.; Henke, D. *Chemie Ingenieur Technik* **2009**, *81*, 1429–1438.
- [47] Falbe, J.; Bahrmann, H.; Lipps, W.; Mayer, D.; Frey, G. D. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, Jan. 2013.
- [48] Ott, J.; Gronemann, V.; Pontzen, F.; Fiedler, E.; Grossmann, G.; Kersebohm, D. B.; Weiss, G.; Witte, C. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2012.
- [49] Agreda, V. H.; Partin, L. R. Reactive Distillation Process for the Production of Methyl Acetate., US 4.435.595, 1984.
- [50] Riemenschneider, W.; Bolt, H. M. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2012, S. 8676–8694.
- [51] Stoye, D. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, Juni 2000.
- [52] Hahn, H.-D.; Dämbkes, G.; Rupprich, N.; Bahl, H.; Frey, G. D. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2013.

- [53] Lappe, P.; Hofmann, T. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, Juni 2000, S. 503–519.
- [54] Akhtar, M. K.; Dandapani, H.; Thiel, K.; Jones, P. R. *Metabolic Engineering Communications* **2015**, *2*, 1–5.
- [55] Griesbaum, K.; Behr, A.; Biedenkapp, D.; Voges, H.-W.; Garbe, D.; Paetz, C.; Collin, G.; Mayer, D.; Höke, H. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, Juni 2000, S. 2–73.
- [56] Hradetzky, G.; Sommer, K.-D. *Flüssigkeitsdichtemessung*; Hochschule Merseburg, 2002.
- [57] Leopold, H.; Stabinger, H. Vorrichtung zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten und Gasen aus der Periodendauer eines mit einem Präparat gefüllten Messschwingers., AT 399051 B, 1991.
- [58] Schwedt, G., *Taschenatlas der Analytik*, 2007.
- [59] Fischer, K. *Angewandte Chemie* **1935**, *48*, 394–396.
- [60] Schöffski, K. *Chemie in unserer Zeit* **2000**, *34*, 170–175.
- [61] Scholz, E., *Karl Fischer Titration*, Determination of Water; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 1984.
- [62] Titroline[®] 7500 KF., SI Analytics GmbH, <http://www.si-analytics.com/en/products/titration/titroliner-7500-kf.html> (besucht am 04. 12. 2015).
- [63] Gey, M. H. in *Instrumentelle Analytik und Bioanalytik*; Springer-Lehrbuch; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008; Kap. Chromatographie, S. 91–172.
- [64] Schüttelwasserbad Modell 1083., GFL - Gesellschaft für Labortechnik mbH, http://www.gfl.de/m129_cfscripts/main_produktdetail.cfm (besucht am 04. 12. 2015).
- [65] Lo, T. C.; Baird, M. H. I.; Hanson, C., *Handbook of Solvent Extraction*; John Wiley & Sons Inc.: 1983.
- [66] Pašalić, H.; Tunega, D.; Aquino, A. J. a.; Haberhauer, G.; Gerzabek, M. H.; Lischka, H. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14*, 4162–4170.
- [67] Takamuku, T.; Kyoshoin, Y.; Noguchi, H.; Kusano, S.; Yamaguchi, T. *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 9270–9280.
- [68] Lütgens, M.; Friedriszik, F.; Lochbrunner, S. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 18010–18016.

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Wasserqualität der Mur im Jahr 1975 [1] und Standorte der Papier- und Zellstoffindustrie. Güteklasse I (blau), Güteklasse II (grün), Güteklasse III (gelb), Güteklasse IV (rot)	2
1.2.	Wasserqualität der Mur im Jahr 1997 [1] und Standorte der Papier- und Zellstoffindustrie. Güteklasse I (blau), Güteklasse II (grün), Güteklasse III (gelb), Güteklasse IV (rot)	3
1.3.	Siedefläche des Dreistoffgemisches Essigsäure - Ameisensäure - Wasser bei 950 mbar von Painer et al. [2]	4
2.1.	Vereinfachtes Schema des State-of-the-Art-Prozesses mit möglichen Optionen zur Intensivierung mit einer Veresterung	5
3.1.	Schema des State-of-the-Art-Prozesses nach Kanzler et al. mit dem Rührextraktor <i>R</i> , dem Rekuperator <i>D1</i> , den Destillationskolonnen <i>D2</i> , <i>D3</i> und <i>D4</i> , den Separatoren <i>S1</i> , <i>S2</i> , <i>S3</i> und <i>S4</i> , sowie der Verhältnisregelung <i>V</i> für das Schleppmittel	7
3.2.	Vereinfachtes Schema des State-of-the-Art-Prozesses mit einer Reaktivextraktion und anschließender, destillativer Regeneration des Lösungsmittels	9
3.3.	Schematische Darstellung einer Extraktions-Reaktions-Stufe für die Berechnungen von Minotti et al. [18] (modifiziert)	12
4.1.	Allgemeines Verfahrensschema der Flüssig-Flüssig-Extraktion	14
4.2.	Beispiele für gerührte Extraktionsapparate: (a) Einstufiger Mixer-Settler und (b) Rotating Disc Contactor (RDC)	15
4.3.	Einzelnes Tensidmolekül und Emulsion nach Latscha et al. [32] (modifiziert)	17
5.1.	Untersuchte Veresterungsreaktionen	19
6.1.	Strukturformel der Essigsäure	24
6.2.	Strukturformel der 4-Dodecylbenzolsulfonsäure	25
6.3.	Strukturformeln von Methanol und Methylacetat	26
6.4.	Strukturformeln von <i>n</i> -Butanol und <i>n</i> -Butylacetat	27
6.5.	Strukturformeln von 2-Pentanol und 2-Pentylacetat	28
6.6.	Strukturformeln von <i>n</i> -Octanol und <i>n</i> -Octylacetat	29
7.1.	Prinzip der Dichtemessung mittels Biegeschwingermethode [56]	31

7.2.	Beispielhafte Titrationskurve mit den Äquivalenzpunkten (○) für 4DBSA (1. Äquivalenzpunkt) und Essigsäure (2. Äquivalenzpunkt)	32
7.3.	Karl-Fischer-Titrationsgerät <i>TitroLine7500 KF</i> der Firma <i>SI Analytics</i> [62]	34
7.4.	Schema eines Gaschromatographen nach Gey [63]	35
7.5.	Prinzip des Wärmeleitfähigkeitsdetektors nach Gey [63]	36
7.6.	Prinzip des Flammenionisationsdetektors nach Gey [63]	37
9.1.	Foto des Versuchsaufbaus für den Gleichgewichtsumsatz [64]	44
9.2.	Foto des Versuchsaufbaus für die Verteilungsgleichgewichte	45
9.3.	Schema (links) und Foto (rechts) des Batchversuchsaufbaus	47
10.1.	Verteilungsgleichgewicht von Essigsäure im zweiphasigen System Wasser - <i>n</i> -Undecan bei 50 °C mit den Messpunkten (×), dem Modell ohne Assoziation (blau) und dem Modell mit Assoziation (rot) (Versuchsdauer 30 min; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1)	53
10.2.	Vergleich zwischen Essigsäurekonzentrationen der organischen Phase im Gleichgewicht aus den Messdaten und aus dem Modell mit Assoziation	54
10.3.	Umsätze der Essigsäureveresterung mit <i>n</i> -Butanol bei 50 °C unter Verwendung von <i>n</i> -Undecan als Verdünnungsmittel und unterschiedlichen Gewichtsanteilen von Cyanex [®] 923 (10 gew.-% 4DBSA bezogen auf die organische Phase als Katalysator; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1; Versuchsdauer 3 h; molares Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure 3 : 1)	55
10.4.	Umsätze der Essigsäureveresterung mit <i>n</i> -Butanol bei 50 °C unter Verwendung verschiedener aliphatischer Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel (10 gew.-% 4DBSA bezogen auf die organische Phase als Katalysator; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1; Versuchsdauer 3 h; molares Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure 3 : 1)	57
10.5.	Zusammensetzung des Gesamtsystems bei Verwendung von Methanol am Beginn des Versuchs und nach 3 h (100 % <i>n</i> -Undecan als Lösungsmittel; 10 gew.-% 4DBSA bezogen auf die organische Phase als Katalysator; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1; molares Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure 3 : 1; Versuchstemperatur 50 °C)	59

10.6.	Aufteilung der Komponenten auf die wässrige und die organische Phase nach 3 h für die Essigsäureveresterung mit Methanol (100 % <i>n</i> -Undecan als Lösungsmittel; 10 gew.-% 4DBSA bezogen auf die organische Phase als Katalysator; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1; molares Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure 3 : 1; Versuchstemperatur 50 °C)	60
10.7.	Zusammensetzungen des Gesamtsystems bei Verwendung von <i>n</i> -Butanol am Beginn des Versuchs und nach 3 h (100 % <i>n</i> -Undecan als Lösungsmittel; 10 gew.-% 4DBSA bezogen auf die organische Phase als Katalysator; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1; molares Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure 3 : 1; Versuchstemperatur 50 °C)	61
10.8.	Aufteilung der Komponenten auf die wässrige und die organische Phase nach 3 h für die Essigsäureveresterung mit <i>n</i> -Butanol (100 % <i>n</i> -Undecan als Lösungsmittel; 10 gew.-% 4DBSA bezogen auf die organische Phase als Katalysator; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1; molares Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure 3 : 1; Versuchstemperatur 50 °C)	62
10.9.	Zusammensetzungen des Gesamtsystems bei Verwendung von 2-Pentanol am Beginn des Versuchs und nach 3 h (100 % <i>n</i> -Undecan als Lösungsmittel; 10 gew.-% 4DBSA bezogen auf die organische Phase als Katalysator; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1; molares Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure 3 : 1; Versuchstemperatur 50 °C)	63
10.10.	Aufteilung der Komponenten auf die wässrige und die organische Phase nach 3 h für die Essigsäureveresterung mit 2-Pentanol (100 % <i>n</i> -Undecan als Lösungsmittel; 10 gew.-% 4DBSA bezogen auf die organische Phase als Katalysator; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1; molares Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure 3 : 1; Versuchstemperatur 50 °C)	64
10.11.	Zusammensetzungen des Gesamtsystems bei Verwendung von <i>n</i> -Octanol am Beginn des Versuchs und nach 3 h (100 % <i>n</i> -Undecan als Lösungsmittel; 10 gew.-% 4DBSA bezogen auf die organische Phase als Katalysator; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1; molares Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure 3 : 1; Versuchstemperatur 50 °C)	65

10.12.	Aufteilung der Komponenten auf die wässrige und die organische Phase nach 3 h für die Essigsäureveresterung mit <i>n</i> -Octanol (100 % <i>n</i> -Undecan als Lösungsmittel; 10 gew.-% 4DBSA bezogen auf die organische Phase als Katalysator; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1; molares Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure 3 : 1; Versuchstemperatur 50 °C)	66
11.1.	Vereinfachtes Schema des State-of-the-Art-Prozesses mit möglichen Optionen für die Zugabe von Methanol, <i>n</i> -Butanol und <i>n</i> -Octanol	67
11.2.	Vorgeschlagenes Prozessschema für einen intensivierten Prozess zur Isolierung von Essigsäure aus wässrigen Lösungen mit kombinierter Extraktion und Veresterung	68
A.1.	Verwendete Temperaturprogramme der GC-Methoden	82
C.1.	Vergleich der, auf Basis der Essigsäure berechneten, Zusammensetzungen für einen <i>n</i> -Butanolversuch mit Probenahme und den Referenzversuch ohne Probenahme, sowie die Zusammensetzung des Referenzversuches auf Basis der GC-Analyse (100 % <i>n</i> -Undecan als Lösungsmittel; 10 gew.-% 4DBSA bezogen auf die organische Phase als Katalysator; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1; molares Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure 3 : 1; Versuchstemperatur 50 °C)	86

Tabellenverzeichnis

3.1. Vergleich der experimentell ermittelten Umsätze mit den berechneten Umsätzen aus dem Modell von Al-Saadi et al. [17] für ausgewählte Zusammensetzungen der wässrigen und organischen Phase (Exp. = Experimentell; Ber. = Berechnet)	11
4.1. Arten von Tensiden mit ihren zugehörigen funktionellen Gruppen	18
8.1. Versuchsparameter für die Untersuchung des Gleichgewichtsumsatzes	39
8.2. Versuchsmatrix für das Verteilungsgleichgewicht	40
8.3. Versuchsmatrix für die Untersuchung des Einflusses von Cyanex [®] 923 auf die Veresterung	41
8.4. Versuchsmatrix für Untersuchung der Auswirkungen des Lösungsmittels	42
8.5. Versuchsmatrix für die Untersuchung der Eignung verschiedener Alkohole	43
A.1. Wichtige Eckdaten der GC-Analyse	83
B.1. Ausgewählte Stoffdaten der verwendeten Chemikalien - Teil 1	84
B.2. Ausgewählte Stoffdaten der verwendeten Chemikalien - Teil 2	85

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

GESTIS	Gefahrstoffinformationssystem
ICVT	Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik
RDC	Rotating Disc Contactor
TCDC	Taylor-Couette Disc Contactor
TOPO	Triocetylphosphinoxid

Stoffsystem und Analytik

2PeAC	2-Pentylacetat
2PeOH	2-Pentanol
4DBSA	4-Dodecylbenzolsulfonsäure
AC ⁻	Acetation, allgemein
BuAC	<i>n</i> -Butylacetat
BuOH	<i>n</i> -Butanol
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
H ⁺	Wasserstoffion
HAC	Essigsäure
MeAC	Methylacetat
MeOH	Methanol
OcAC	<i>n</i> -Octylacetat
OcOH	<i>n</i> -Octanol
TCD	Thermal Conductivity Detector (engl. für Wärmeleitfähigkeitsdetektor)
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Formelzeichen und Indizes

0	im Ausgangszustand
α	Dissoziationsgrad
aqu	wässrig

Tabellenverzeichnis

ass	assoziiert, Assoziation
β_i	Stoffübergangskoeffizient
c_i	Konzentration an der Phasengrenzfläche
c_i^*	Konzentration in großer Entfernung zur Phasengrenzfläche
diss	dissoziiert, Dissoziation
exp	experimentell
K_{ass}	Assoziationskonstante
K_{dimer}	Gleichgewichtskonstante für Verteilungsgleichgewicht mit Assoziation
K_{diss}	Dissoziationskonstante
K_{mono}	Gleichgewichtskonstante für Verteilungsgleichgewicht ohne Assoziation
K_s	Säurekonstante
\dot{N}_i	Stoffmengenstrom
n	Assoziationsfaktor
org	organisch
pK_s	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
s	Säure
T	total
undiss	undissoziiert

Anhang

Anhang A. GC-Methoden

Die beiden Detektoren wurden anfangs in einer seriellen Schaltung verwendet. Die Säule wurde hierbei direkt an den WLD angeschlossen und dieser über ein Metallrohr mit dem FID verbunden. Da jedoch vermutet wurde, dass diese Schaltung zu einer Aktivierung der Metallrohroberfläche und damit zu unbrauchbaren Messergebnissen führte, wurde das Gerät auf eine Parallelschaltung umgebaut. Hierzu wurde ein Y-Stück ans Ende der Säule gesetzt und mit deaktivierten Vorsäulen die Detektoren angeschlossen. Um die Halbierung des Gasvolumenstromes zu kompensieren wurde das eingespritzte Probenvolumen verdoppelt. Aufgrund der unterschiedlichen Retentionszeiten mussten in Abhängigkeit der Komponenten vier verschiedene Methoden verwendet werden.

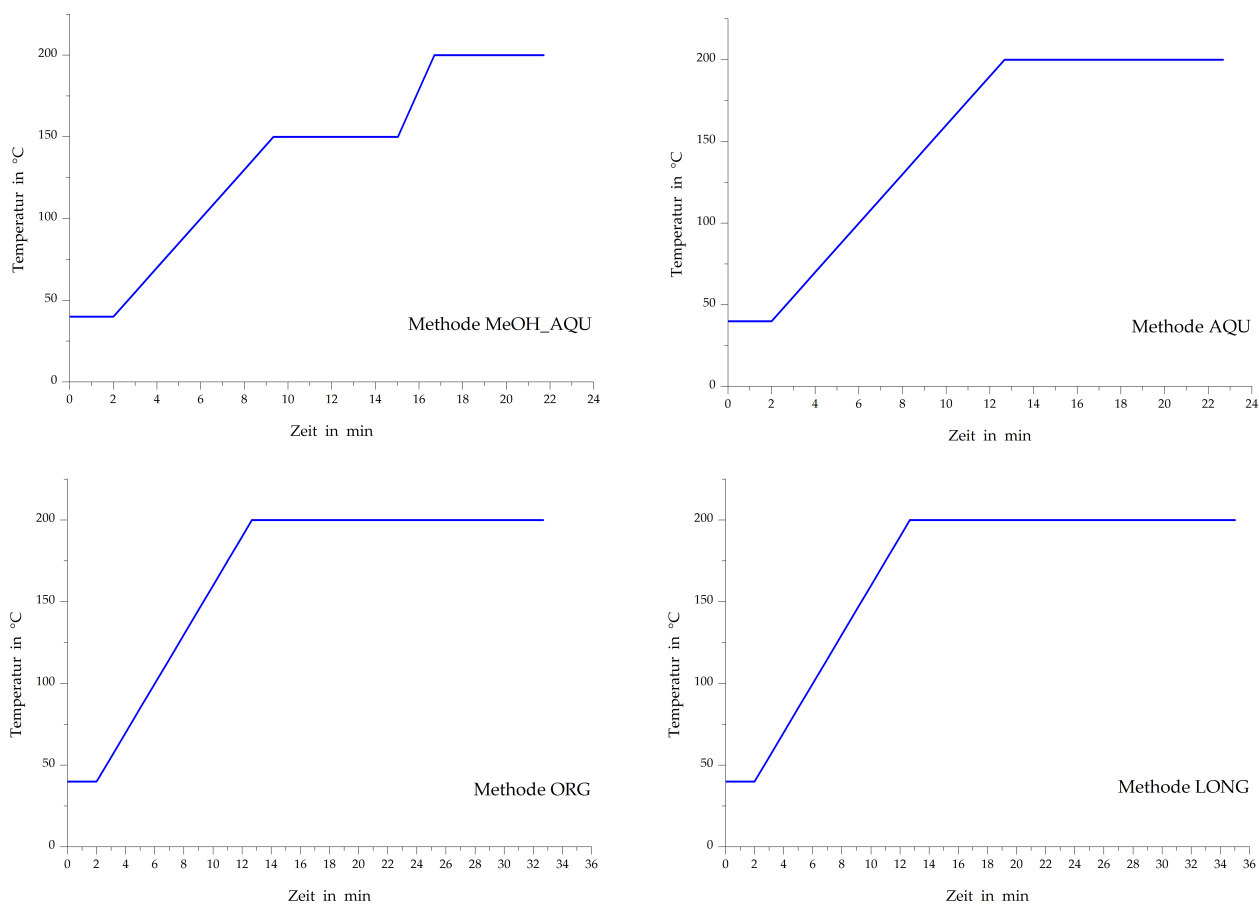


Abbildung A.1.: Verwendete Temperaturprogramme der GC-Methoden

Tabelle A.1.: Wichtige Eckdaten der GC-Analyse

Gaschromatograph	<i>GC2010 Plus mit AOC-20is von Shimadzu</i>
Detektoren	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) Flammenionisationsdetektor (FID)
Säule	<i>SUPEL-Q PLOT Fused Silica Capillary Column von Supelco</i>

Weitere Einstellungen der Methoden:

T_{WLD}	250 °C
T_{FID}	250 °C
$T_{Injector}$	240 °C
Split	1 : 30
Flow Mode Control	Linear Velocity

Anhang B. Stoffdaten

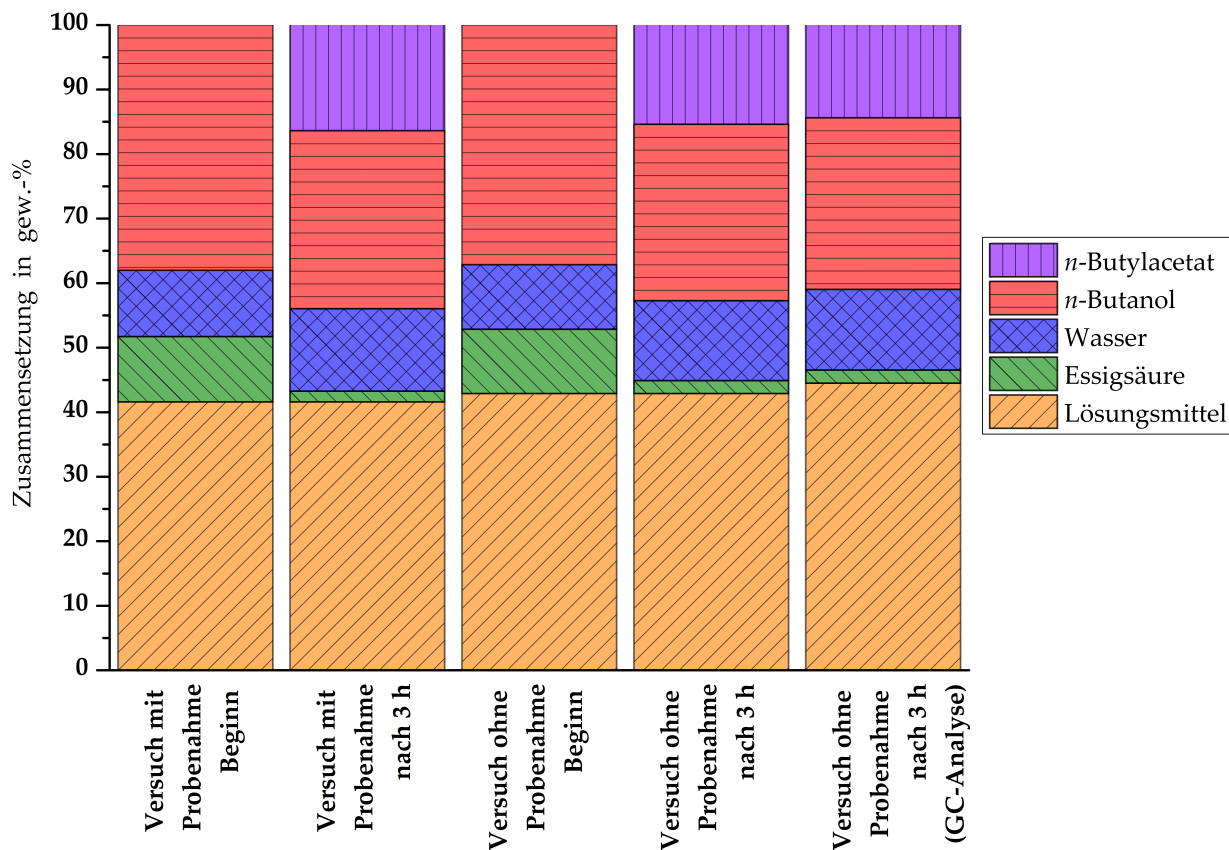
Tabelle B.1.: Ausgewählte Stoffdaten der verwendeten Chemikalien - Teil 1

	CAS-Nummer	Aggregatzustand	Farbe	Geruch	Wasserlöslichkeit bei 25 °C	Quelle
	-	-	-	-	g/L	-
Essigsäure	64-19-7	fl.	farblos	stechend, beissender Essiggeruch	vollständig mischbar	[40]
4DBSA	121-65-3	fl.	gelblich bis dunkelbraun	geruchlos	sehr schwer löslich	[40] [42]
<i>n</i> -Heptan	142-82-5	fl.	farblos	schwach, benzinartig	0,0022	[40]
<i>n</i> -Nonan	111-84-2	fl.	farblos	charakt.	praktisch unlöslich	[40]
<i>n</i> -Undecan	1120-21-4	fl.	farblos	charakt.	praktisch unlöslich	[40]
ShellSol T	64741-65-7	fl.	farblos	paraffinisch	unlöslich	[41]
ShellSol K	64742-47-8	fl.	farblos	paraffinisch, süßlich	unlöslich	[41]
Methanol	67-56-1	fl.	farblos	angenehm bis stechend	vollständig mischbar	[40]
Methylacetat	79-20-9	fl.	farblos	fruchtig	240–250	[40]
<i>n</i> -Butanol	71-36-3	fl.	farblos	ethanolisch	77	[40]
<i>n</i> -Butylacetat	123-86-4	fl.	farblos	fruchtig	4,3	[40]
2-Pentanol	6032-29-7	fl.	farblos	unangenehm	166	[40]
2-Pentylacetat	53496-15-4	fl.	farblos	schwach nach Banane	praktisch unlöslich	[40]
<i>n</i> -Octanol	111-87-5	fl.	farblos	angenehm, aromatisch	0,3	[40]
<i>n</i> -Octylacetat	112-14-1	fl.	farblos	schwach, fruchtig	praktisch unlöslich	[40]

Tabelle B.2.: Ausgewählte Stoffdaten der verwendeten Chemikalien - Teil 2

	Molmasse	Siedetemperatur	Dichte bei 20 °C	Dampfdruck bei 25 °C	Dampfdruck bei 50 °C	Verdampfungsenthalpie bei 25 °C	Quelle
	g/mol	°C	g/cm ³	mbar	mbar	kJ/mol	-
Essigsäure	60,05	118	1,05	15,8	76,9	23,36	[38] [40]
4DBSA	326,5	315	1,2	k.A.	k.A.	k.A.	[42]
<i>n</i> -Heptan	100,2	98	0,68	47,4	189	k.A.	[40]
<i>n</i> -Nonan	128,3	151	0,72	4,8	24,1	k.A.	[40]
<i>n</i> -Undecan	156,3	196	0,74	0,549 bei 25 °C	4,05	k.A.	[40]
ShellSol T	172	187 - 213	0,761 bei 15 °C	1	6	k.A.	[41]
ShellSol K	174	193 - 245	0,792	0,19 - 0,25	4	k.A.	[41]
Methanol	32,04	65	0,79	129	552	37,43	[38] [40]
Methylacetat	74,08	57	0,93	228	787	32,29	[38] [40]
<i>n</i> -Butanol	74,12	118	0,81	6,67	45,4	52,35	[38] [40]
<i>n</i> -Butylacetat	116,2	127	0,88	10,7	58,3	43,96	[38] [40]
2-Pentanol	88,15	119	0,81	5,3	100	54,21	[38] [40]
2-Pentylacetat	130,2	134	0,86	9,3	42,4	k.A.	[40]
<i>n</i> -Octanol	130,2	195	0,817	0,031	0,9	70,98	[38] [40]
<i>n</i> -Octylacetat	172,3	211	0,87	k.A.	1,34	k.A.	[40]

Anhang C. Referenzversuch



	Lösungsmittel	Essigsäure	Wasser	n-Butanol	n-Butylacetat
	gew.-%	gew.-%	gew.-%	gew.-%	gew.-%
Versuch mit Probenahme (Beginn)	41,56	10,13	10,25	38,06	0,00
Versuch mit Probenahme (nach 3 h)	41,56	1,65	12,78	27,60	16,40
Versuch ohne Probenahme (Beginn)	42,84	9,97	10,01	37,18	0,00
Versuch ohne Probenahme (nach 3 h)	42,84	2,00	12,40	27,34	15,42
Versuch ohne Probenahme (nach 3 h) (GC-Analyse)	44,46	2,03	12,51	26,62	14,38

Abbildung C.1.: Vergleich der, auf Basis der Essigsäure berechneten, Zusammensetzungen für einen *n*-Butanolversuch mit Probenahme und den Referenzversuch ohne Probenahme, sowie die Zusammensetzung des Referenzversuches auf Basis der GC-Analyse (100 % *n*-Undecan als Lösungsmittel; 10 gew.-% 4DBSA bezogen auf die organische Phase als Katalysator; volumetrisches Verhältnis der beiden Phasen 1 : 1; molares Verhältnis von Alkohol zu Essigsäure 3 : 1; Versuchstemperatur 50 °C)

Die Abbildung C.1 zeigt den Vergleich zwischen einem Versuch mit regelmäßiger Probenahme und dem Referenzversuch ohne regelmäßige Probenahme für die Veresterung mit *n*-Butanol. Die beiden linken Säulen geben die Zusammensetzungen am Beginn

und nach 3 h für den Versuch mit Probenahme. Die dritte und die vierte Säule von links zeigen die Zusammensetzungen am Beginn und nach 3 h für den Versuch ohne Probenahme. Die Zusammensetzungen nach 3 h sind für beide Versuche auf Basis der analytisch bestimmten Essigsäure aus der Stöchiometrie berechnet. Die rechte Säule zeigt zum Vergleich die Zusammensetzung des Versuchs ohne Probenahme nach 3 h aus der Analyse mithilfe der Gaschromatographie.

Wie aus dem Diagramm in Abbildung C.1 ersichtlich ist, wurde durch die regelmäßige Probenahme in das Reaktionsgleichgewicht eingegriffen. Daraus resultiert, dass die experimentell bestimmten Essigsäureumsätze zwischen 2 und 3 % über den tatsächlichen Umsätzen liegen. Des Weiteren ist aus dem Vergleich der beiden linken Säulen erkennbar, dass die Berechnung der Zusammensetzungen auf Basis der Essigsäure legitim ist, da die Abweichungen unter 1 % liegen.