

# Optimierung der Methanolabtrennung bei der Destillation alkoholischer Getränke

Nikolaus Gerzer

Graz, März 2017

Nikolaus Gerzer, BSc

# Optimierung der Methanolabtrennung bei der Destillation alkoholischer Getränke

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Diplom-Ingenieur

in

Verfahrenstechnik

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer:

Mag.rer.nat. Dr.techn. Peter Letonja

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Graz, März 2017

Masterarbeit  
für  
Herrn Nikolaus Gerzer

Im Zuge der Arbeit soll die destillative Abtrennung von Methanol als unerwünschter Begleitstoff destillierter, alkoholischer Getränke experimentell untersucht werden. Der Fokus liegt auf der Steigerung der Trenneffizienz zu Beginn des Destillatvorganges, um eine Anreicherung von Methanol im Vorlauf zu realisieren.

### Aufgabenstellung

Das Ziel der Arbeit besteht darin, das bei der Herstellung von Obstbränden entstehende und durch Destillation ins Produkt übergehende Methanol zu reduzieren. Dabei soll die einfache, batchweise Destillation untersucht und so optimiert werden, dass ein möglichst geringer apparativer Mehraufwand und geringe Zusatzkosten entstehen. Es soll im Rahmen diverser Versuche untersucht werden, wie sich der Destillationsverlauf in Bezug auf das Methanol zu Ethanol Verhältnis durch unterschiedliche Parameter beeinflussen lässt. Spezielles Augenmerk soll dabei auf den Einfluss einer mit Kupferwolle gepackten Kolonne liegen. Weiters sollen die Auswirkungen des internen Rücklaufes, der Heizleistung, sowie der Packungsdichte untersucht werden. Als Stoffgemisch soll ein Dreistoffgemisch aus Ethanol, Methanol und Wasser verwendet werden, welches annähernd gleiche Konzentrationen wie herkömmlich hergestellte Fruchtmaischen aufweisen soll.

Deutsche Fassung:

Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008

Genehmigung des Senates am 1.12.2008

## EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

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

Graz, am .....

.....

(Unterschrift)

Englische Fassung:

## STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

Graz, .....

.....

date

(signature)

## Kurzfassung

Aufgrund der toxischen Wirkung der Wechselwirkungsprodukte von Methanol auf den menschlichen Körper sollte die Destillation in einer diskontinuierlichen Destillationsanlage so optimiert werden, dass der Methanolgehalt im Produkt gesenkt werden kann. Anhand von Daten aus der Literatur entstand die Überlegung, das Methanol im Vorlauf durch die Realisierung eines hohen Rücklaufverhältnisses anzureichern und vom Produkt abzutrennen. Dadurch sollte die Methanolkonzentration beim weiteren Verlauf der Destillation, durch Wahl eines geringen Rücklaufverhältnisses, geringer ausfallen. Im ersten Schritt wurden Versuche in einer diskontinuierlichen Rektifikationsanlage mit externem Rücklaufteiler durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigten, dass sich eine Methanolanreicherung durch hohen Rücklauf erzielen lässt. Im nächsten Schritt sollten die Ergebnisse auf eine diskontinuierliche einfache Destillationsanlage übertragen werden. Dabei wurde in die bestehende Anlage ein mit Kupferwolle gepacktes Rohr eingebaut. Durch die Temperierung dieses Rohres lässt sich der benötigte, hohe Rücklauf erzielen. Im Rahmen der Versuche wurden der Einfluss der Kolonnentemperatur sowie der Heizleistung auf das Rücklaufverhältnis und die Trenneffizienz hinsichtlich der Methanolabscheidung untersucht.

## Abstract

Because of the toxic impact of the interaction products of methanol on human bodies, the process of a discontinuous batch distillation should be optimized to reduce the amount of methanol in fruit brandies. By using a high reflux rate, the concentration of methanol should reach a maximum at the first fraction, whereas the concentration of methanol should be reduced in the following fractions by using a lower reflux rate. At the beginning, experiments were performed in a discontinuous batch rectification column with external reflux. The results showed that the aim of increasing the methanol concentration by using a higher reflux rate can be reached. The next step was to gain similar results by using a discontinuous single stage batch column. To reach a high reflux, the column was equipped with a copper pipe packed with copper wool. The impact of the heating power as well as the temperature of the partial condenser on the reflux rate and on the separation efficiency were investigated.

---

# Inhalt

1	Allgemeines.....	1
1.1	Einleitung .....	1
1.2	Motivation.....	2
2	Thermodynamische Grundlagen.....	5
2.1	Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht.....	5
2.2	Gesetze von Dalton und Raoult.....	6
2.3	Reales Verhalten.....	7
2.4	Temperaturdiagramm .....	9
2.5	Zusammensetzungsdiagramm .....	10
2.6	Azeotropie .....	11
3	Verfahrenstechnische Beschreibung der Destillation .....	12
3.1	Einfache Destillation .....	12
3.1.1	Kontinuierliche einstufige Destillation .....	13
3.1.2	Diskontinuierliche einstufige Destillation .....	13
3.1.3	Diskontinuierliche einfache Destillationsanlagen.....	13
3.1.4	Rücklauf.....	16
3.2	Mehrstufige Destillation .....	17
3.2.1	Bodenkolonnen.....	18
3.2.2	Gepackte Kolonnen .....	18
3.2.3	Kontinuierliche mehrstufige Destillation .....	20
3.2.4	Diskontinuierliche mehrstufige Destillation .....	20
4	Destillation von Obstbränden.....	21
4.1	Bestandteile einer klassischen Brennanlage .....	21
4.1.1	Brennkessel.....	22
4.1.2	Heizung .....	22
4.1.3	Geisthelm .....	22
4.1.4	Steigrohr, Geistrohr und Temperaturmessung .....	23
4.1.5	Kondensator .....	23
4.1.6	Dephlegmator .....	25
4.1.7	Material.....	26
4.2	Gärprozess - Entstehung von Alkohol .....	26
4.3	Maische.....	27
4.3.1	Hilfsstoffe.....	28
4.4	Vorgang des Schnapsbrennens .....	30

---

4.4.1	Begleitstoffe im Destillat.....	32
5	Literaturrecherche .....	37
5.1	Einfluss des Rücklaufverhältnisses auf die Methanolkonzentration .....	37
5.2	Einfluss der Kühlleistung auf den Methanolgehalt .....	39
5.2.1	Einfluss der Kühlleistung auf Bodenkolonnen .....	39
5.2.2	Einfluss der Kühlleistung auf gepackte Kolonnen.....	40
6	Experimenteller Teil.....	43
6.1	Beschreibung der Kleindestillationsanlage .....	43
6.1.1	Heiz- und Rührvorrichtung .....	45
6.1.2	Sumpftemperaturindikator Pt1000.....	45
6.1.3	Destillationsblase/Vorlagebehälter .....	45
6.1.4	Destillationssäule .....	46
6.1.5	Steig- und Geistrohr.....	46
6.1.6	Kopftemperaturindikator Pt100 .....	46
6.1.7	Kopfkondensator.....	46
6.1.8	Rücklaufteiler .....	47
6.1.9	Vakuuvorrichtung.....	47
6.1.10	Steuereinheit .....	47
6.2	Versuchsbeschreibung Kleindestillationsanlage .....	47
6.3	Versuchsdurchführung Kleindestillationsanlage.....	48
6.4	Planung der Großdestillationsanlage .....	51
6.5	Beschreibung der Großdestillationsanlage .....	53
6.5.1	Heiz- und Rührvorrichtung .....	53
6.5.2	Destillationsblase - Vorlagebehälter.....	54
6.5.3	Kopfkondensator.....	54
6.5.4	Gepackte Kolonne und Geistrohr .....	55
6.5.5	Sumpftemperaturmessung und Differenzdruckmessung .....	58
6.5.6	Kopftemperaturmessung.....	59
6.5.7	Prozessleitsystem .....	59
6.6	Versuchsdurchführung Großdestillationsanlage .....	60
6.7	Versuchsbeschreibung Großdestillationsanlage .....	61
6.7.1	Umbau der Anlage.....	64
6.8	Versuche nach dem Umbau .....	64
6.8.1	Packungsdichte .....	66
6.8.2	Heizleistung .....	66
6.8.3	Kolonntemperatur .....	69

---

6.8.4	Ausgangskonzentration .....	73
6.8.5	Reproduzierbarkeit .....	77
6.8.6	Verweilzeit in der Packung.....	80
6.8.7	Kombination gepackte Kolonne und Geistrohr .....	81
6.8.8	Ausblick .....	85
6.9	Analytik.....	85
6.9.1	Dichtemessung .....	86
6.9.2	Gaschromatographie .....	86
7	Zusammenfassung .....	87
8	Symbolverzeichnis.....	88
9	Tabellenverzeichnis .....	89
10	Abbildungsverzeichnis .....	90
11	Literaturverzeichnis .....	93



# 1 Allgemeines

## 1.1 Einleitung

Der Ursprung der Destillation liegt schon mehrere Jahrtausende zurück. Es wird vermutet, dass bereits 800 v. Chr. in Indien Arrak, ein Branntwein aus Reis oder Melasse, destilliert wurde. Die Ägypter gewannen zu dieser Zeit bereits ätherische Öle durch Destillation, indem sie Pflanzen, direkt oder mit Wasser, in einem Tongefäß erhitzen und die aufsteigenden Dämpfe in einer Packung aus Wolle kondensierten. Anschließend konnte das Produkt leicht aus der Wolle ausgepresst werden. Im 4. Jahrhundert v. Chr. beschrieb der Arzt und Naturforscher Aristoteles erstmals die Destillation. Paracelsus gab schließlich im 16. Jahrhundert dem sogenannten Lebenswasser - aqua vitae - seinen endgültigen Namen „Alkohol“ und schrieb ein ausführliches Buch über die Destillation und deren physikalisches Prinzip (Malle & Schmickl, 2008).

Im Laufe der Jahrhunderte gewann die Destillation immer mehr an Bedeutung. Nicht nur zu medizinischen Zwecken, auch als Genussmittel wurde Alkohol hergestellt. Mit dem Fortschritt der Technik wurden auch die Destillationsverfahren stetig effizienter und die Produktqualität immer höher. Aufgrund der starken Nachfrage und dem hohen Produktionsvolumen stellte sich die Frage, wie sich Obstbrände und die darin enthaltenen Stoffe auf den menschlichen Körper auswirken. Neben den schon lange bekannten Krankheiten und Folgeschäden durch übermäßigen, regelmäßigen Alkoholkonsum, sind in Obstbränden auch Stoffe enthalten, die bereits in geringen Konzentrationen negative Auswirkungen auf den menschlichen Körper haben. Besonders das in Obstbränden enthaltene Methanol birgt große Risiken. Hingegen der weit verbreiteten Meinung, Methanol sei nur im Vorlauf enthalten, gelangt Methanol während des gesamten Destillationsprozesses ins Produkt. Besonders Kernobstbrände wie Zwetschken- und Marillenbrände enthalten große Mengen an Methanol (s. Abb. 1-1) (Claus, 2003).

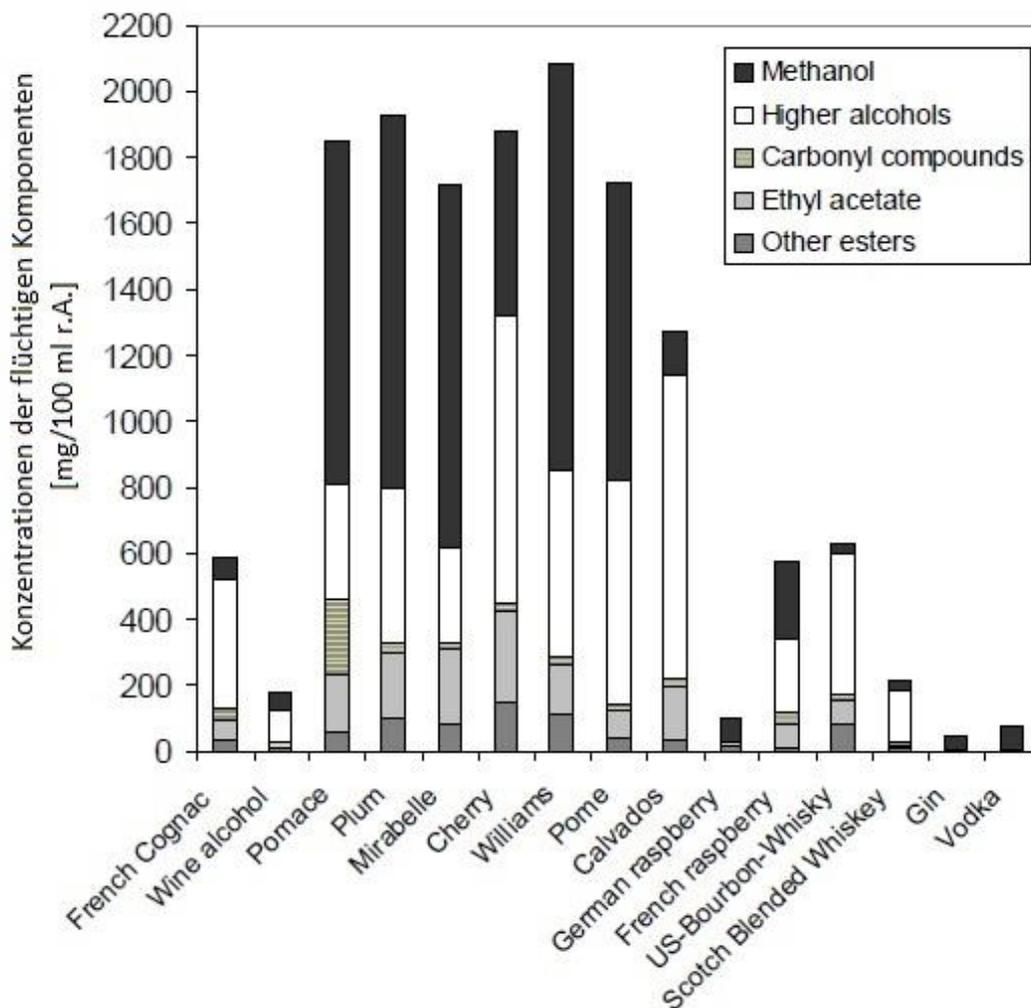


Abb. 1-1: Zusammensetzung von verschiedenen Obstbränden (Claus, 2003)

## 1.2 Motivation

Die Herstellung von Qualitätsbrand aus Obst ist unweigerlich mit der Entstehung von Methanol verbunden. Es wird aus dem in den Früchten enthaltenen Pektin durch sogenannte Pektinesterasen freigesetzt (Lachenmeier & Musshoff, 2004). Diese Pektinesterasen sind Enzyme, welche die Pektinkette (Polygalakturonsäure) spalten. Dabei findet außerdem eine Abspaltung der Methylgruppen statt (s. Abb. 1-2) (Innerhofer, Williamsmaische, 2010).

Pektin (Polygalakturonsäure) mit  
angehängten Methylgruppen

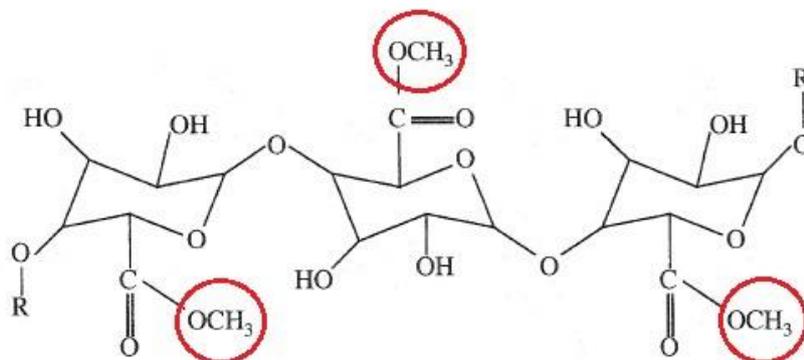


Abb. 1-2: Struktur von Pektin, aufgebaut aus einer Kette von Galakturonsäuren mit angehängten Methylgruppen (Claus, 2003)

Das Methanol gelangt dadurch in die Maische und durch anschließendes Destillieren in das Destillat. Das Methanol selbst stellt dabei nicht die wesentliche Gefahr dar, sondern die Abbauprodukte Formaldehyd und Ameisensäure. Diese Produkte werden gleich wie Ethanol von den Enzymen Alkoholdehydrogenase und Aldehyddehydrogenase metabolisiert. Ist das metabolisierende Enzym, die Alkoholdehydrogenase (ADH), durch den selektiven Abbau von Ethanol blockiert, wird Methanol nicht zu den toxischen Metaboliten abgebaut und unverändert ausgeschieden. Aus diesem Grund wirkt Methanol in Gegenwart von Ethanol, wie es beim Konsum von Qualitätsbränden der Fall ist, weniger toxisch als in reiner Form. Bei regelmäßigem Konsum von Alkohol kommt es jedoch zu einer Akkumulation von Methanol im Körper. Dadurch kann es vorkommen, dass das Methanol beim Freiwerden der ADH noch nicht vollständig aus dem Körper ausgeschieden wurde und in weiterer Folge metabolisiert wird. Methanol ist bereits in geringen Konzentrationen gefährlich, es kann abhängig vom Körpergewicht und dem Allgemeinzustand schon ab einer Menge von 30 ml bei erwachsenen Personen tödlich sein. Kurz nach der Aufnahme von Methanol tritt ein rauschartiger Zustand, ähnlich dem bei übermäßigem Konsum von Ethanol, ein. Schon nach wenigen Stunden können Kopfschmerzen, Übelkeit und Erbrechen in Verbindung mit ersten Vergiftungserscheinungen auftreten. Diese ersten Symptome sind nur begrenzt von einem gewöhnlichen Rauschzustand zu unterscheiden. Im weiteren Verlauf kann es zu Sehstörungen und Bewusstlosigkeit sowie Schädigungen des Gehirns, der Sehnerven, der Leber sowie der Nieren kommen. Wird eine Methanolvergiftung nicht behandelt, kann diese auch tödlich,

meist durch Herz- und Atemstillstand, verlaufen (Gensthaler, 2012).

Die Methanolaufnahme in letaler Dosis ist durch den Konsum von Qualitätsbränden aus Abfindungsbrennereien nahezu unmöglich. Um den Methanolgehalt von Obstbränden EU-weit zu regulieren, besteht ein gesetzlich festgelegter Höchstwert, welcher für Birnenbrände 1350 mg und für Marillen- und Zwetschkenbrände 1200 mg Methanol / 100 ml r.A. beträgt (Verordnung (EWG) Nr. 1576/89). Dabei steht r.A. für „reiner Alkohol“ (oder a.a. für „absolute alcohol“), worunter die Menge an reinem Ethanol verstanden wird. Unabhängig von den lebensgefährlichen Mengen sowie dem EU-weit festgelegten Grenzwert steht jedoch fest, dass die Aufnahme von Methanol auch in geringeren Mengen schädlich für den menschlichen Körper ist und Entwicklungsbedarf für ein Verfahren zur Herstellung von Schnäpsen mit geringen Methanolgehalten besteht.

## 2 Thermodynamische Grundlagen

Um die bei der Destillation ablaufenden Vorgänge zu verstehen, ist es wichtig, gewisse thermodynamische Grundlagen zu kennen. Diese Grundlagen sollen im folgenden Kapitel erläutert werden. Als Quelle dieses Kapitels dienten folgende Literaturstellen: (Christen, 2004), (Gmehling & Kolbe, 1992), (Mersmann, Kind, & Stichmaier, 2005).

### 2.1 Dampf-Flüssig-Phasengleichgewicht

Bei der Destillation erfolgt ein Phasenübergang von flüssig auf dampfförmig durch Energiezufuhr in Form von Wärme. Die beiden Phasen liegen dabei im Gleichgewicht, dem sogenannten Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (VLE = vapour-liquid-equilibrium) vor. Thermodynamisches Gleichgewicht liegt vor, wenn folgende Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sind:

$$T_L = T_V \quad (2-1)$$

$$p_L = p_V \quad (2-2)$$

$$f_{i,L} = f_{i,V} \quad (2-3)$$

$T$     *Temperatur*

$p$     *Druck*

$f$     *Fugazität*

$L$     *in der Flüssigphase*

$V$     *in der Dampfphase*

Die Drücke, welche die reinen Komponenten im Gleichgewicht aufweisen, werden als Dampfdrücke  $p_i^*$  bezeichnet. Auf Basis dieser unterschiedlichen Dampfdrücke der reinen Komponenten beruht die Trennung eines Flüssiggemisches bei der Destillation. Dabei reichern sich jene Stoffe mit höheren Dampfdrücken im entstehenden Dampf und jene mit niedrigen Dampfdrücken im Rückstand an. Die Komponenten mit hohen Dampfdrücken besitzen niedrige Siedetemperaturen und werden daher Leichtsieder genannt. Jene mit niedrigen Dampfdrücken besitzen umgekehrt hohe Siedetemperaturen und werden daher Schwertsieder genannt.

## 2.2 Gesetze von Dalton und Raoult

Die Gesetze von Dalton und Raoult gelten für ideale Mischungen. Diese sind dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung der Komponenten ohne Bildung von Wärme erfolgt. Weiters sind die Komponenten in jedem Verhältnis miteinander mischbar und die entstehenden Mischungen sind homogen. Die Wechselwirkungen werden sowohl zwischen gleichartigen sowie verschiedenartigen Molekülen als gleich angenommen.

Das Gesetz von Dalton besagt, dass sich der Gesamtdruck aus der Summe der Partialdrücke der einzelnen Komponenten zusammensetzt:

$$p_{ges} = \sum_{i=1}^n p_i \quad (2-4)$$

$p_{ges}$     *Gesamtdruck [Pa]*

$p_i$       *Partialdruck [Pa]*

Der Partialdruck berechnet sich dabei folgendermaßen:

$$p_i = y_i \cdot p_{ges} \quad (2-5)$$

$y_i$       *Molanteil der Komponente i in der Dampfphase [-]*

Eine weitere Möglichkeit zur Berechnung des Partialdruckes ist über den Molanteil in der Flüssigphase. Das Gesetz von Raoult besagt:

$$p_i = x_i \cdot p_i^* \quad (2-6)$$

$x_i$       *Molanteil der Komponente i in der Flüssigphase [-]*

$p_i^*$      *Dampfdruck der reinen Komponente i [Pa]*

Ob zwei Komponenten destillativ voneinander getrennt werden können, kann über die relative Flüchtigkeit  $\alpha$  festgestellt werden. Diese stellt das Verhältnis der Dampfdrücke der reinen Komponenten bei Siedetemperatur des Gemisches dar. Ist die relative Flüchtigkeit hoch, lässt sich das Gemisch einfach trennen. Bei einer relativen Flüchtigkeit von  $\alpha = 1$  lässt sich das Gemisch destillativ nicht vollständig trennen, ein sogenanntes Azeotrop liegt vor.

$$\alpha_{1,2} = \frac{p_1^*}{p_2^*} \quad (2-7)$$

$\alpha_{1,2}$  relative Flüchtigkeit [-]

$p_1^*$  Dampfdruck der leichtflüchtigen Komponente [Pa]

$p_2^*$  Dampfdruck der schwerflüchtigen Komponente [Pa]

## 2.3 Reales Verhalten

In realen Mischungen sind die gezeigten Gesetze von Raoult und Dalton nicht in ihrer ursprünglichen Form gültig, da sich die unterschiedlichen Komponenten aufgrund verschiedener Wechselwirkungen beeinflussen. Abhängig von der Stärke der zwischen den verschiedenen Molekülen herrschenden Wechselwirkung kommt es zu einer Abweichung vom idealen Verhalten in Form von Dampfdruckerhöhung bzw. -erniedrigung. Um die Gültigkeit der Gleichungen trotzdem zu erhalten, werden Korrekturfaktoren eingeführt. Das Abweichen vom idealen Verhalten wird durch Einführen des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  und des Fugazitätskoeffizienten  $\varphi$  ausgeglichen.

$$\gamma_i \equiv \frac{f_i}{\zeta_i \cdot f_i^0} \quad (2-8)$$

$$\varphi_i \equiv \frac{f_i}{\zeta_i \cdot p} \quad (2-9)$$

$\gamma_i$  Aktivitätskoeffizient

$\varphi_i$  Fugazitätskoeffizient

$f_i$  Fugazität

$f_i^0$  Standardfugazität

$\zeta_i$  beliebiges Konzentrationsmaß

Die Wahl der Konzentration  $\zeta_i$  kann beliebig erfolgen. In der Regel werden Molanteile  $x_i$  bzw.  $y_i$  gewählt.

Als Aktivität  $a_i$  wird das Produkt aus dem Aktivitätskoeffizienten und dem Molanteil  $x_i$  eingeführt. Ist der Dampfdruck im realen Gemisch geringer als jener des idealen, ist der Aktivitätskoeffizient kleiner als 1 und umgekehrt. Entspricht das reale Verhalten dem des idealen, ist der Aktivitätskoeffizient gleich 1.

Als Produkt aus dem Fugazitätskoeffizienten  $\varphi_i$ , dem Molanteil  $x_i$  bzw.  $y_i$  sowie dem Gesamtdruck  $p$  wird die sogenannte Fugazität  $f_i$  eingeführt.

Die Berechnung der Fugazität kann sowohl über den Aktivitätskoeffizienten als auch über den Fugazitätskoeffizienten erfolgen.

$$f_i = x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^0 \quad (2-10)$$

$$f_i = x_i \cdot \varphi_i \cdot p \quad (2-11)$$

bzw.

$$f_i = y_i \cdot \varphi_i \cdot p \quad (2-12)$$

Bei der Berechnung mittels Gl. (2-10), welche meist zur Beschreibung flüssiger (kondensierter) Phasen verwendet wird, wird zusätzlich zum Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  auch die Standardfugazität  $f_i^0$  benötigt. Die Standardfugazität ist grundsätzlich frei wählbar, es wird jedoch meist die Fugazität der reinen Flüssigkeit bei Systemdruck und Systemtemperatur verwendet. Die Standardfugazität kann für eine reine Flüssigkeit bei Systemtemperatur und Systemdruck folgendermaßen berechnet werden:

$$f_i^0(p_i^S) = f_i^S = \varphi_i^S \cdot p_i^S \quad (2-13)$$

$0$  Standardzustand

$S$  Sättigungszustand

Durch die Druckänderung vom Sättigungsdampfdruck der reinen Flüssigkeit auf den Systemdruck, hervorgerufen durch Expansion bzw. Kompression der als Bezugszustand gewählten reinen Flüssigkeit, tritt eine Änderung der Fugazität ein. Diese Änderung wird durch den Poynting-Faktor  $Poy_i$  berücksichtigt.

$$Poy_i = \exp \frac{v_i \cdot (p - p_i^S)}{R \cdot T} \quad (2-14)$$

$Poy_i$  Poynting-Faktor

$v_i$  molares Volumen

$R$  allgemeine Gaskonstante

Unter Berücksichtigung des Poynting-Faktors ergibt sich für die Standardfugazität bei Systemdruck und Systemtemperatur:

$$f_i^0(p) = f_i^0(p_i^S) \cdot Poy_i \quad (2-15)$$

Und weiter für die Fugazität der Flüssigphase:

$$f_{i,L} = x_i \cdot \gamma_i \cdot \varphi_i^S \cdot p_i^S \cdot Poy_i \quad (2-16)$$

Aus den Gleichgewichtsbedingungen (2-1) - (2-3) erhält man folgende Beziehung:

$$x_i \cdot \gamma_i \cdot \varphi_i^S \cdot p_i^S \cdot Poy_i = y_i \cdot \varphi_{i,V} \cdot p \quad (2-17)$$

Diese Beziehung lässt sich durch Einführen des Realfaktors  $\Phi$  folgendermaßen vereinfachen:

$$\Phi \equiv \frac{\varphi_i^S \cdot Poy_i}{\varphi_{i,V}} \quad (2-18)$$

Daraus erhält man folgenden Zusammenhang:

$$x_i \cdot \gamma_i \cdot p_i^S \cdot \Phi_i = y_i \cdot p \quad (2-19)$$

## 2.4 Temperaturdiagramm

In den häufigsten Fällen wird die Destillation unter annähernd konstantem Druck betrieben. Der Verlauf der Destillation bei konstantem Druck kann in einem sogenannten Temperaturdiagramm (T-x,y-Diagramm), auch Siedediagramm genannt, dargestellt werden (s. Abb. 2-1). Darin werden die Zusammensetzungen der Flüssigkeit und des Dampfes im Gleichgewicht gegenüber der Siedetemperatur dargestellt. Wird einer binären, flüssigen Mischung mit dem Stoffmengenanteil  $x_1$  an Leichtsieder Energie in Form von Wärme zugeführt, erhöht sich die Temperatur in der Flüssigphase bis die Siedelinie erreicht wird. Unterhalb der Siedelinie liegt das Gemisch in flüssiger Form vor. An der Siedelinie beginnt das Gemisch zu sieden. Der entstehende Dampf reichert sich mit dem Leichtsieder an, wohingegen die Flüssigphase an Leichtsieder verarmt. Der erste entstehende Dampf hat dabei den Stoffmengenanteil  $y$ . Befinden sich der Dampf und die Flüssigkeit im Gleichgewicht, haben sie zwar die gleiche Temperatur, jedoch nicht die gleiche Zusammensetzung. Diese zwei Gleichgewichtspunkte sind im Siedediagramm mittels Konnoden verbunden. Oberhalb der Taulinie liegt das Gemisch als überhitzter Dampf vor, dazwischen befindet sich das Nassdampfgebiet.

Wird dieser Vorgang in umgekehrter Richtung ausgeführt, also überhitzter Dampf abgekühlt, beginnt der Dampf an der Taulinie zu kondensieren und die Flüssigphase reichert sich mit Schwersieder an. Dies wird als Kondensation bezeichnet.

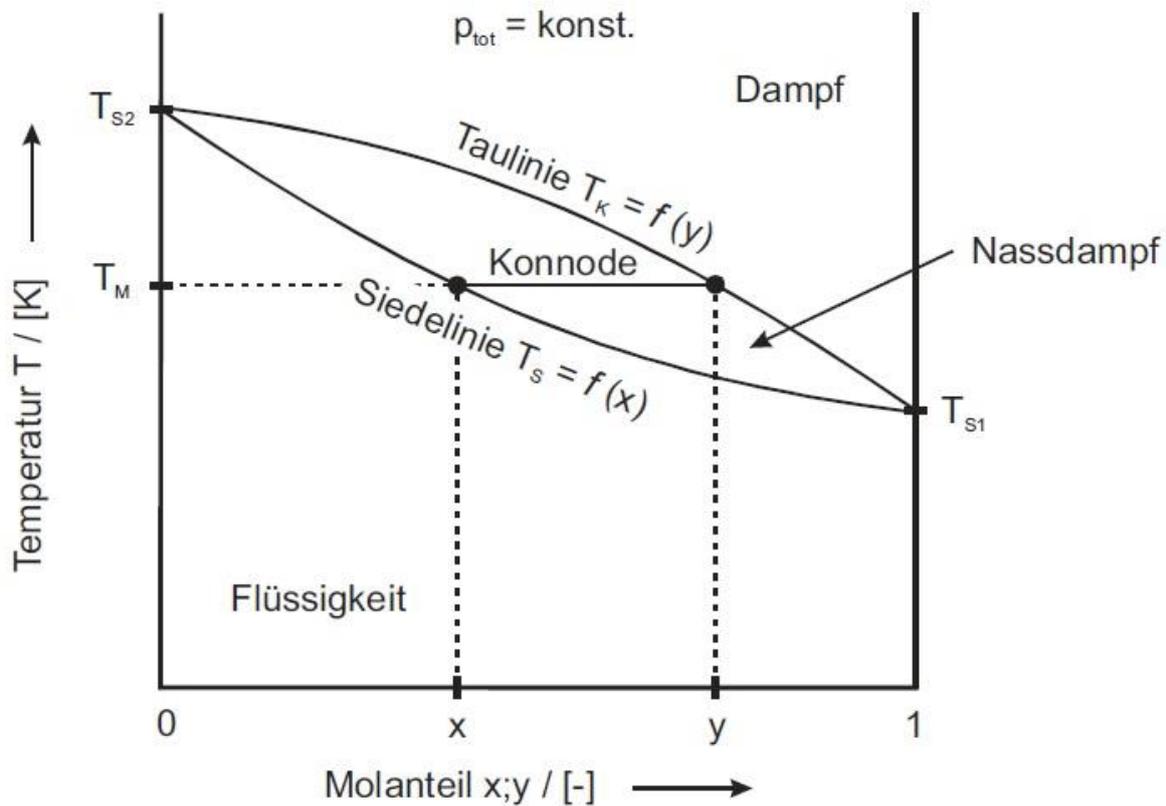


Abb. 2-1: Temperaturdiagramm mit Siede- und Taulinie (Christen, 2004)

## 2.5 Zusammensetzungsdiagramm

Eine weitere Form der grafischen Darstellung des Gleichgewichts eines Gas-Flüssig-Gemisches ist das Zusammensetzungsdiagramm, auch McCabe-Thiele-Diagramm genannt (s. Abb. 2-2). Darin wird die Dampfzusammensetzung  $y$  in Abhängigkeit der Flüssigkeitszusammensetzung  $x$  bei konstantem Druck dargestellt.

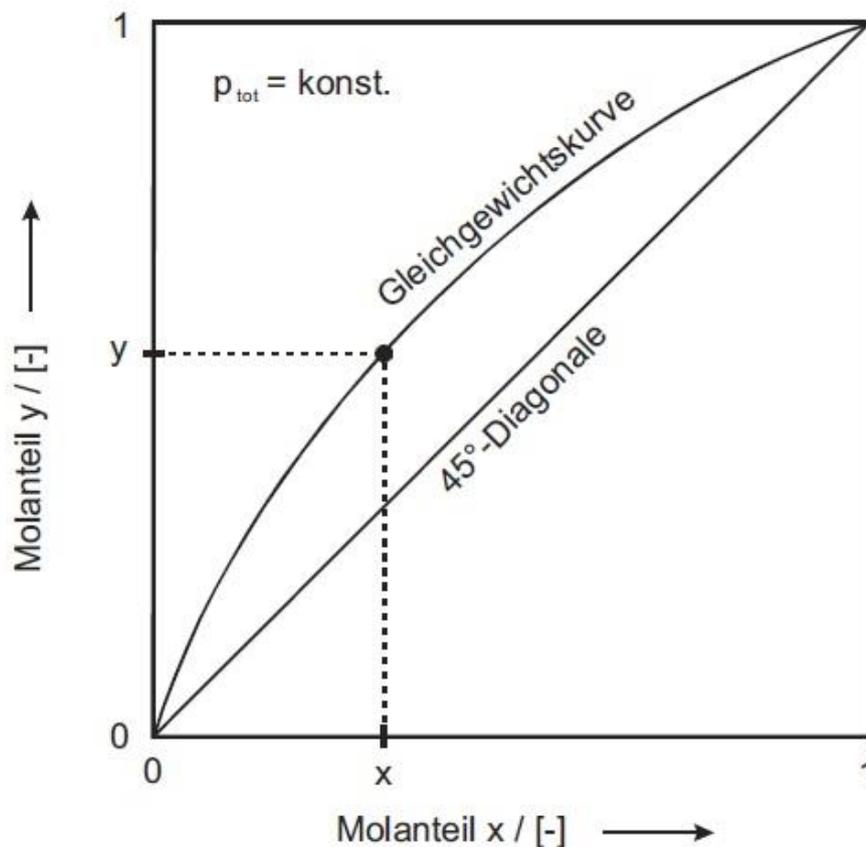


Abb. 2-2: Zusammensetzungdiagramm mit Gleichgewichtskurve (Christen, 2004)

## 2.6 Azeotropie

Bei bestimmten Stoffsystemen kommt es vor, dass der Dampfdruck des Gemisches bei einer bestimmten Zusammensetzung höher als jener der leichtflüchtigen, reinen Komponente ist. Dies bewirkt, dass das Gemisch an diesem Punkt einen niedrigeren Siedepunkt als die reine, leichtflüchtige Komponente besitzt. Dieser Punkt wird azeotroper Punkt genannt. In dem soeben beschriebenen Fall spricht man von einem Tiefsiedeazeotrop. Ist der Dampfdruck des Gemisches bei einer bestimmten Zusammensetzung niedriger als jener der höher siedenden, reinen Komponente, spricht man von einem Hochsiedeazeotrop. Ein Azeotrop verhält sich wie ein Reinstoff und kann nicht durch einfache Destillation getrennt werden, da die Dampf- und die Flüssigphase dieselbe Zusammensetzung haben. Im Siede- bzw. Dampfdruckdiagramm berühren sich die Siede- und die Taulinie, im xy-Diagramm schneidet die xy-Linie die 45° Linie.

### 3 Verfahrenstechnische Beschreibung der Destillation

Die Destillation zählt neben der Extraktion und der Absorption zu den wichtigsten Verfahren der thermischen Verfahrenstechnik. Mit Hilfe der Destillation ist es möglich, Flüssiggemische aufgrund verschiedener Dampfdrücke der Reinstoffe voneinander zu trennen. Das Wort Destillation stammt aus dem Lateinischen (lat. „destillare“) und bedeutet „herabtröpfeln“. Es beschreibt das Herabtröpfeln des Destillates nach dem Kondensator, in welchem die Alkoholdämpfe abgekühlt und wiederverflüssigt werden (Mersmann, Kind, & Stichmaier, 2005). Grundsätzlich unterscheidet man bei der Destillation zwischen einfacher- und mehrfacher Destillation, auch Rektifikation genannt. Als Quellen des folgenden Kapitels dienen folgende Literaturstellen: (Christen, 2004), (Mersmann, Kind, & Stichmaier, 2005).

#### 3.1 Einfache Destillation

Die einfache Destillation ist die einfachste Form der Destillation. Dabei wird das Ausgangsgemisch durch Wärmezufuhr erhitzt und verdampft. Der sich bildende Dampf wird abgezogen und in einem Kondensator wieder verflüssigt (s. Abb. 3-1). Es erfolgt also nur ein einmaliges Verdampfen und Kondensieren. Durch einfache Destillation lassen sich Gemische mit hoher Siedetemperaturdifferenz trennen. Die Destillation kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden.

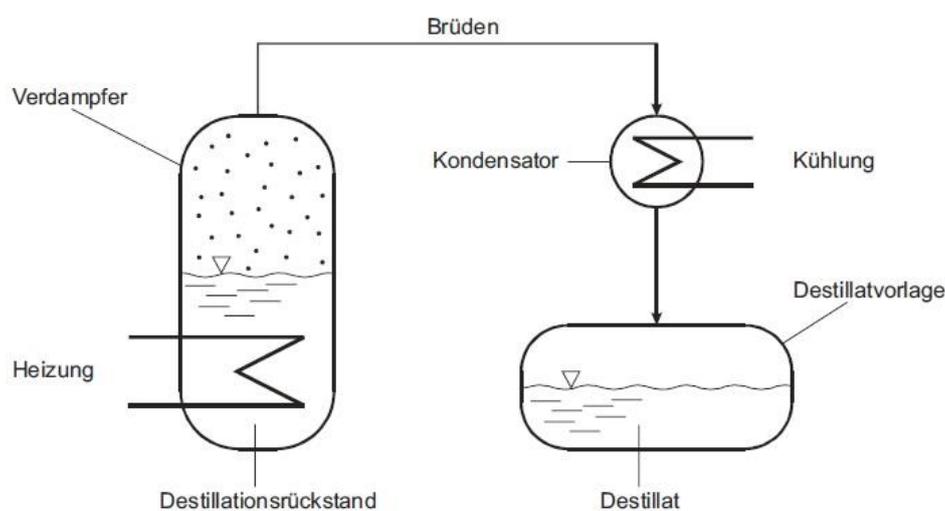


Abb. 3-1: Fließschema einer Einfachdestillationsanlage (Christen, 2004)

### 3.1.1 Kontinuierliche einstufige Destillation

Bei der kontinuierlichen Destillation wird das Ausgangsgemisch kontinuierlich zugeführt und partiell verdampft. Das abgekühlte Destillat sowie der Rückstand werden kontinuierlich abgeführt, wodurch nach der Anfahrphase ein stationärer Betrieb entsteht. Die kontinuierliche Destillation wird häufig auch geschlossen durchgeführt, wie dies bei der Flash Destillation der Fall ist. Bei dieser erfolgt die Verdampfung durch Absenken des Druckes anstatt durch Wärmezufuhr.

### 3.1.2 Diskontinuierliche einstufige Destillation

Bei der diskontinuierlichen einstufigen Destillation, auch einstufige Batch-Destillation genannt, wird das Ausgangsgemisch in der Destillationsblase vorgelegt und kontinuierlich Wärme zugeführt. Durch die Anreicherung des Dampfes an Leichtsieder verarmt im Gegenzug die zurückbleibende Flüssigkeit daran. Dadurch nimmt die Dampfkonzentration an Leichtsieder über die Zeit ab. Durch die zeitlich unterschiedlichen Zusammensetzungen im Destillat wird die Batch-Destillation auch zur partiellen Zerlegung von Mehrkomponentensystemen verwendet. Vorteil dieses Verfahrens ist, dass durch die geringe Anzahl an Verdampfungs- und Kondensationszyklen viele Geschmacks- und Aromastoffe erhalten bleiben. Diesen Vorteil macht man sich unter anderem bei der Destillation von Bränden zu Nutze.

### 3.1.3 Diskontinuierliche einfache Destillationsanlagen

Bei der Destillation in einfachen Destillationsanlagen kommt es im Helm und im Geistrohr zu Wärmeaustausch und zur Bildung eines internen Rücklaufs (s. 3.1.4). Aufgrund dieses internen Rücklaufs handelt es sich streng genommen nicht mehr um einstufige Destillation. Es wird daher im Folgenden der Begriff einfache Destillationsanlage für annähernd einstufige Anlagen ohne Verstärkungskolonnen verwendet. Einfache Destillationsanlagen zur Herstellung von Genussalkohol bestehen aus einer Blase mit Helm, einem Steig- und Geistrohr und einem Kühler (s. Abb. 3-2). Vor allem wenn das Produkt ein hohes Maß an Aromastoffen fordert, wie z.B. bei der Whiskyherstellung, kommen einfache Destillationsanlagen zum Einsatz.

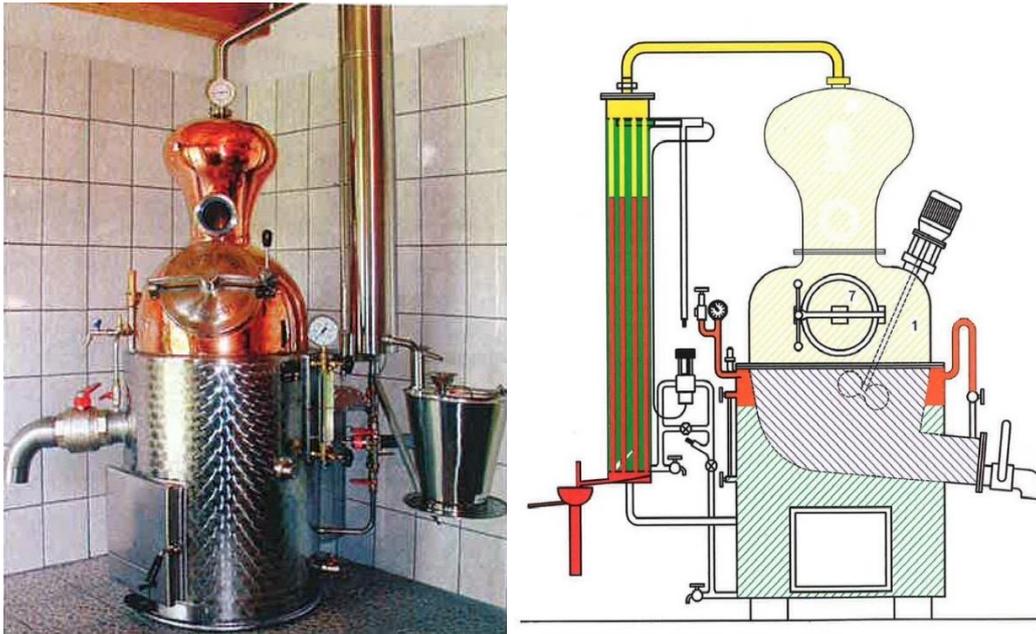


Abb. 3-2: Diskontinuierliche einfache Destillationsanlage zur Brandherstellung (Pischl, 2008)

### 3.1.3.1 Berechnung

Zur Berechnung der einstufigen Batch-Destillation (s. Abb. 3-3) kann die Rayleigh-Gleichung verwendet werden. Diese gilt sowohl für binäre als auch für Mehrstoffgemische. Dabei gilt die Gleichung für jede Komponente des Gemisches. Das Integral kann dabei sowohl numerisch als auch grafisch gelöst werden (s. Abb. 3-4) (Mersmann, Kind, & Stichmaier, 2005).

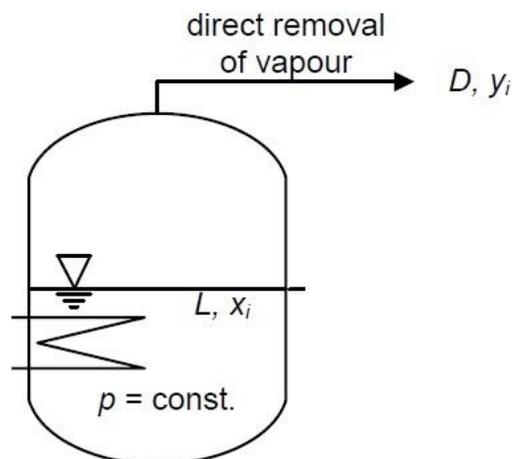


Abb. 3-3: Einstufige Batch-Destillation

Durch die Gesamtbilanz ergibt sich:

$$dL = -dD \quad (3-1)$$

Aus der Komponentenbilanz folgt weiter:

$$\begin{aligned} d(x_i L) &= -y_i dD \\ L dx_i + x_i dL &= -y_i dD \\ L dx_i + x_i dL &= y_i dL \\ L dx_i &= (y_i - x_i) dL \\ \frac{dL}{L} &= \frac{dx_i}{y_i - x_i} \end{aligned} \quad (3-2)$$

Durch Integrieren der Gl. (3-2) folgt schließlich die bekannte Form der Rayleigh-Gleichung:

$$\ln \frac{L}{L_0} = \int_{x_{i,0}}^{x_i} \frac{dx_i}{y_i - x_i} \quad (3-3)$$

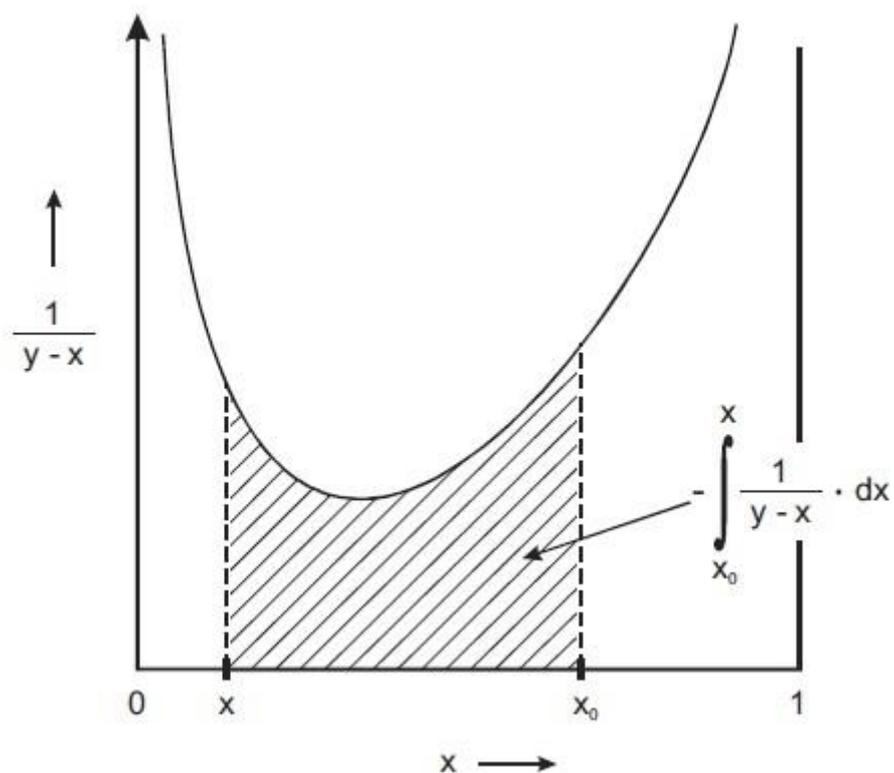


Abb. 3-4: Grafische Darstellung der Rayleigh-Gleichung (Christen, 2004)

### 3.1.4 Rücklauf

Die Annahme, dass bei der einstufigen Destillation der gesamte entstehende Dampf sofort abgezogen und im Kondensator wieder verflüssigt wird, trifft in der Realität nicht ein. Ein Teil des Dampfes kondensiert an den Behälterwänden und läuft als Kondensat zurück in die Brennblase. Dieses zurückfließende Kondensat wird als Rücklauf bezeichnet und hat einen Einfluss auf die Destillatzusammensetzung. Der aufsteigende Dampf wird durch den sich im Gegenstrom bewegenden Rücklauf abgekühlt, wodurch höhersiedende Komponenten kondensieren. Durch die dabei freiwerdende Kondensationswärme und die Erwärmung durch den aufsteigenden Dampf wird dem Rücklauf Energie in Form von Wärme zugeführt. Dadurch kommt es zum Verdampfen der niedrigsiedenden Komponenten (s. Abb. 3-5) (Aprentas, 2016). Das Verhältnis von diesem in die Destillationsblase zurückfließenden Kondensatstrom zum aufsteigenden Dampfstrom wird als Rücklaufverhältnis  $r$  bezeichnet. Kondensiert der gesamte Dampf an der Behälterwand und läuft als Kondensatstrom zurück in die Blase, spricht man von totalem Rücklauf mit  $r = 1$ . Gelangt der gesamte Dampf in den Kondensator, tritt kein Rücklauf ein und  $r = 0$ . Beginnt sich in einer einfachen Anlage Rücklauf zu bilden, handelt es sich nicht mehr um einstufige Destillation, sondern um mehrstufige Destillation.

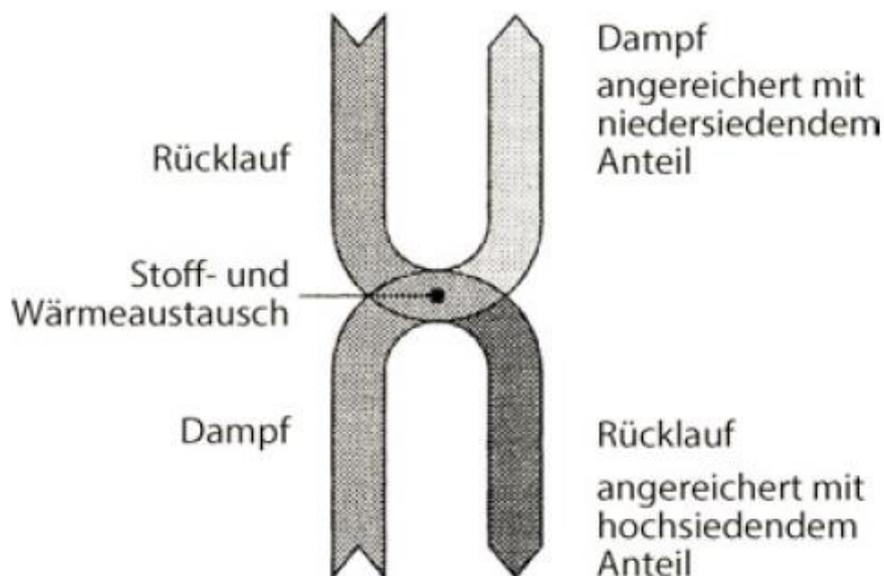


Abb. 3-5: Internes Rücklaufverhältnis (Aprentas, 2016)

## 3.2 Mehrstufige Destillation

Die mehrstufige Destillation wird auch als Rektifikation (lat. „recte facere“ = berichtigen, verbessern) bezeichnet. Mit diesem Verfahren können, im Gegensatz zur einstufigen Destillation, auch Komponenten mit ähnlichen Siedepunkten voneinander getrennt werden. Unter Rektifikation versteht man wiederholtes Destillieren, wobei bei jedem Destillationsschritt die Dampfphase mit Leichtsieder angereichert wird. Werden diese Destillationsschritte oft genug ausgeführt, kann ein Produkt mit hoher Reinheit gewonnen werden. Dadurch ist es möglich, Ausgangsgemische in hochreine Fraktionen aufzutrennen. Dies macht die Rektifikation zu einem sehr leistungsfähigen Trennverfahren und unterscheidet sie von vielen anderen Verfahren (Perry, Green, & Maloney, 1997). Mehrmaliges Verdampfen und Kondensieren bedeutet jedoch nicht, dass für jeden Zyklus Verdampfer und Kondensatoren benötigt werden. Durch verschiedene Einbauten werden der Dampf und die Flüssigkeit direkt miteinander in Kontakt gebracht. Dadurch kann auf Zwischenverdampfer und Zwischenkondensatoren verzichtet werden (s. Abb. 3-6). Die Effizienz der Rektifikation kann weiters durch das Rückführen des Kopfproduktes in die Kolonne gesteigert werden. Durch diese einfache Maßnahme steigt die Ausbeute. Das Rückführen des Kopfproduktes wird als externer Rücklauf bezeichnet (Mersmann, Kind, & Stichmaier, 2005).

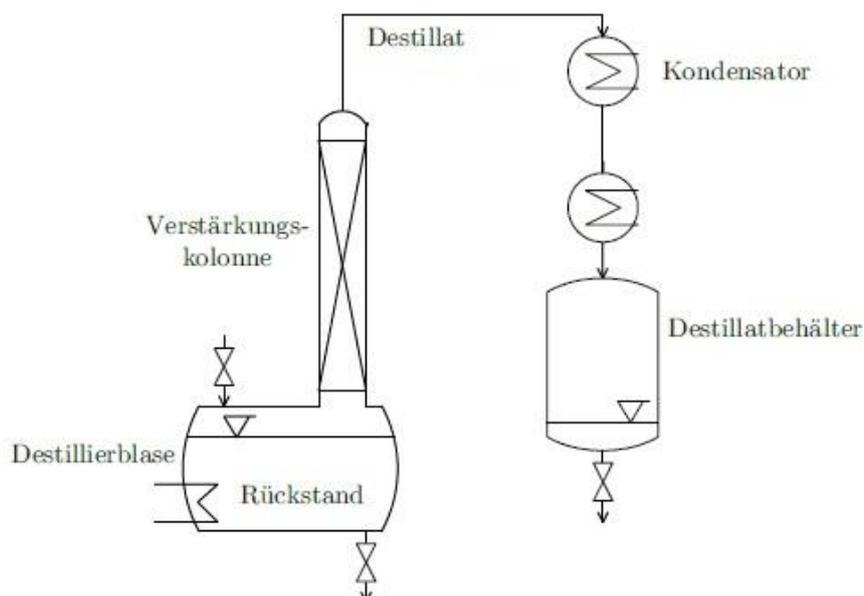


Abb. 3-6: Fließschema einer diskontinuierlichen Rektifikationsanlage (Mersmann, Kind, & Stichmaier, 2005)

Die im folgenden Kapitel beschriebenen Bauarten haben sich als die in der Herstellung von Genussalkohol gebräuchlichsten Rektifikationskolonnen durchgesetzt.

### 3.2.1 Bodenkolonnen

In Bodenkolonnen gelangt der Dampf durch Öffnungen in den Bodenplatten von der Unterseite in die Kolonne und steigt nach oben. Im Gegenstrom dazu bewegt sich die kondensierte Flüssigkeit von oben nach unten und sammelt sich auf den einzelnen Böden. Dort wird die Flüssigkeit mit dem Dampf in intensiven Kontakt gebracht und es bildet sich eine Zweiphasenschicht mit großer Phasengrenzfläche, wodurch der Stoffaustausch erfolgt. Der mit Leichtsieder angereicherte Dampf strömt weiter nach oben bis zum nächsten Boden und die Flüssigkeit läuft über das Ablaufwehr und gelangt in den darunterliegenden Boden. Diese Böden können sich je nach Hersteller und Einsatzzweck voneinander unterscheiden. Technische Bedeutung haben vor allem Glockenböden, Siebböden und Ventilböden (Lockett, 1986).

Bodenkolonnen kommen industriell bei Anlagen mit großen Kolonnendurchmessern zum Einsatz. Ein Vorteil beim Einsatz von Bodenkolonnen ist die geringe Empfindlichkeit gegenüber Verschmutzungen. Nachteilig ist, dass es bei einer hohen Anzahl an Böden zu hohen Druckverlusten kommen kann.

### 3.2.2 Gepackte Kolonnen

Packungskolonnen sind neben Bodenkolonnen die am häufigsten eingesetzten Gas/Flüssig-Kontaktapparate und werden ebenfalls im Gegenstromprinzip betrieben. Es existiert eine Vielzahl an verschiedenen Packungsformen. Diese können aus regellosen Schüttungen sowie aus strukturierten Packungen bestehen. Ziel der Einbauten ist es, eine möglichst großflächig benetzte Oberfläche zu erzeugen, wodurch eine große Stoffaustauschfläche entsteht. Es ist jedoch darauf zu achten, dass es durch die Einbauten zu keinem zu großen Druckverlust kommt. Deshalb soll die Flüssigkeit möglichst gleichmäßig über den gesamten Querschnitt verteilt werden. Um zu verhindern, dass sich die Flüssigkeit unregelmäßig in der Packung verteilt, werden die Packungen in großen Industrieanlagen oft in Sektionen unterteilt. Zwischen den einzelnen Sektionen befinden sich Flüssigkeitsverteiler, welche für eine

gleichmäßige Verteilung sorgen. Bei Anlagen mit kleineren Kolonnendurchmessern werden Packungskolonnen gegenüber Bodenkolonnen meist vorgezogen. In Packungskolonnen entstehen gegenüber Bodenkolonnen nur geringe Druckverluste. Weniger geeignet sind Packungskolonnen für Flüssigkeiten, welche mit Verunreinigungen beladen sind.

### 3.2.2.1 Füllkörper

Es existiert eine Vielzahl verschiedener Füllkörper, welche sich durch ihre Geometrien voneinander unterscheiden. Zum einen existieren Füllkörper mit relativ einfachen Geometrien wie Ringen, Kugeln oder Sattelkörper mit geschlossenen Mantelflächen und zum anderen Füllkörper mit etwas komplizierteren Geometrien, welche sehr gute Strömungseigenschaften aufweisen, was wiederum zu geringen Druckverlusten führt (s. Abb. 3-7). Die Füllkörper können aus keramischen oder metallischen Werkstoffen sowie aus Kunststoffen erzeugt werden.

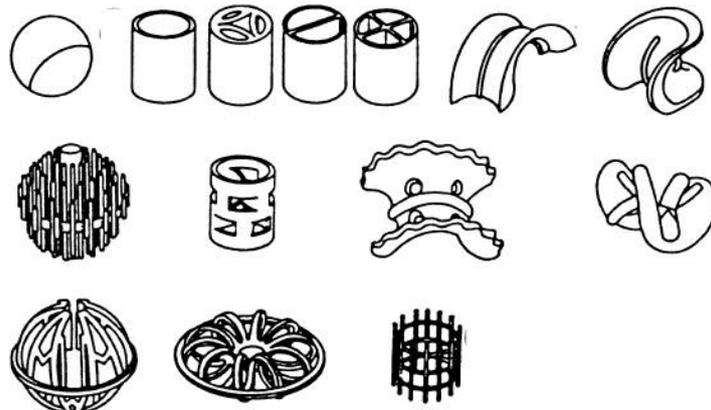


Abb. 3-7: Füllkörper in unterschiedlichen Bauformen (Christen, 2004)

### 3.2.2.2 Geordnete Packungen

Neben den geschütteten Packungen gibt es auch geordnete Packungen. Durch sie kann eine homogene Struktur des Bettes erreicht werden, wodurch eine homogene Flüssigkeitsverteilung erleichtert wird. Ihr spezifischer Druckverlust ist dabei geringer als jener bei regellosen Schüttungen. Geordnete Packungen erreichen sehr große spezifische Oberflächen, was zu hohen Trennleistungen führt.

### 3.2.3 Kontinuierliche mehrstufige Destillation

Industriell wird die Rektifikation meist kontinuierlich durchgeführt, vor allem, wenn große Stoffströme aufgetrennt werden sollen. Da bei der Herstellung von Obstbränden jedoch hauptsächlich Batch-Verfahren zur Anwendung kommen, soll im Rahmen dieser Arbeit nicht näher auf die kontinuierliche Rektifikation eingegangen werden.

### 3.2.4 Diskontinuierliche mehrstufige Destillation

Für die Destillation von Genussalkohol werden hauptsächlich diskontinuierliche Rektifikationsanlagen eingesetzt. Rektifikationsanlagen zur Herstellung von Genussdestillaten zeichnen sich dadurch aus, dass oberhalb der Brennblase eine Rektifikationskolonne angebracht ist (s. Abb. 3-8). Als Rektifikationskolonnen werden sowohl Bodenkolonnen wie auch gepackte Kolonnen verwendet. Oftmals verfügen diese Rektifikationsanlagen über einen Bypass. Durch diesen Bypass kann der Verstärkungsteil umgangen werden und annähernd einfach destilliert werden. Ein weiteres Merkmal der zur Obstbrandherstellung verwendeten Rektifikationsanlagen ist, dass sie zumeist ohne externen Rücklauf betrieben werden, wodurch der interne Rücklauf an Bedeutung gewinnt. Wie bei der diskontinuierlichen einfachen Destillation (s. 3.1.2) verarmt das Ausgangsgemisch auch bei der diskontinuierlichen Rektifikation mit der Zeit an der leichterflüchtigen Komponente, da sich diese im Dampf anreichert.

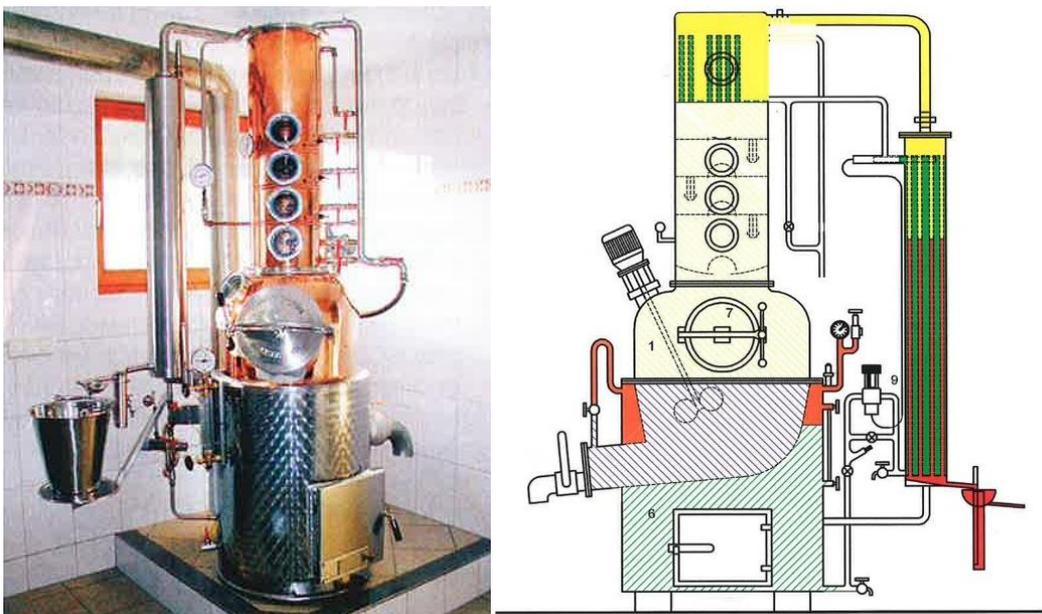


Abb. 3-8: Aufbau einer Bodenkolonne (Pischl, 2008)

## 4 Destillation von Obstbränden

Die Destillation von Genussalkohol hat eine lange Geschichte im Bereich der thermischen Trennverfahren. Im folgenden Kapitel soll zunächst auf die dabei verwendeten Brennanlagen eingegangen werden. Weiters werden der Gärprozess sowie der Brennvorgang erläutert und die im Zuge dessen ins Destillat gelangenden Stoffe beschrieben.

### 4.1 Bestandteile einer klassischen Brennanlage

Aufgrund der enormen Vielfalt an verschiedenen Destillaten entwickelten sich im Laufe der Jahrhunderte verschiedene Methoden der Herstellung. Nicht nur die Art der Destillation, auch die dazu verwendeten Brennanlagen unterscheiden sich aufgrund verschiedener Anforderungen, Traditionen und Möglichkeiten voneinander. Trotz den auf den ersten Blick gravierend wirkenden Unterschiede sind alle Brennanlagen grundsätzlich gleich aufgebaut und funktionieren nach dem gleichen Prinzip (s. Abb. 4-1) (Pischl, 2008).

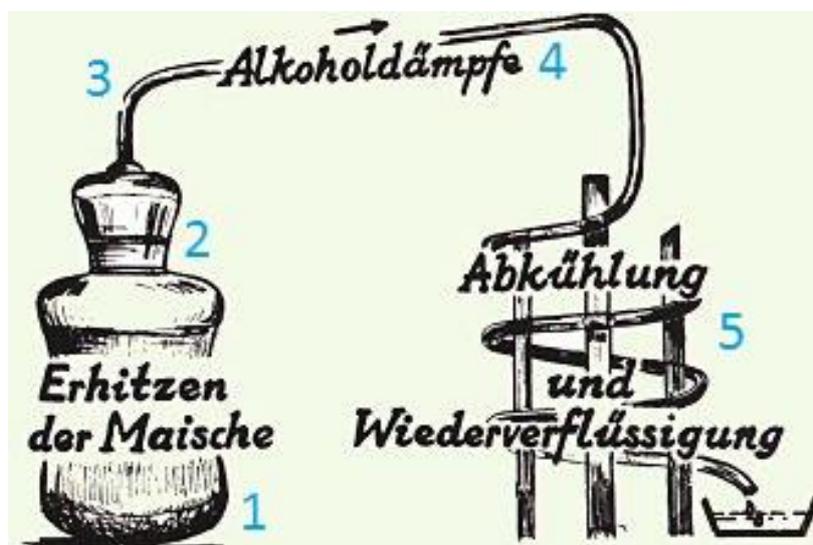


Abb. 4-1: Grundelemente einer Destillationsanlage (Pischl, 2008)

1 Beheizter Brennkessel

2 Geisthelm

3 Steigrohr

4 Geistrohr

5 Kühlung

In den folgenden Kapiteln werden die Bauteile einer Destillationsanlage erklärt (Pischl, 2008).

### 4.1.1 Brennkessel

Im Brennkessel, oder auch Brennblase genannt, wird die Maische vorgelegt und durch Wärmezufuhr erhitzt und dadurch zum Kochen gebracht. Es gibt verschiedene Kesselbauformen, grundsätzlich unterscheidet man zwischen Ausführungen in Einfachmantelbauform und jenen mit Doppelmantel. Doppelmantelkessel sind so ausgeführt, dass ein größerer Kessel einen kleineren umhüllt und der Zwischenraum mit Öl oder Wasser gefüllt ist. Der Außenkessel wird erhitzt und die Flüssigkeit überträgt die Wärme zum Innenkessel. Der Vorteil von Doppelmantelkesseln besteht darin, dass es nicht zum Anbrennen der Maische kommen kann. Um die Gefahr des Anbrennens weiter zu reduzieren, sind die meisten Brennkessel mit einem Rührwerk ausgestattet.

### 4.1.2 Heizung

Die Wärmezufuhr kann auf verschiedene Arten erfolgen, durch offenes Feuer, Spiritus- bzw. Gasbrenner, oder elektrisch. Unabhängig von der Art der Wärmezufuhr ist jedoch zu beachten, dass die maximale Heizleistung an das Kesselvolumen angepasst ist, die Heizleistung auch bei geringen Einstellwerten gut regulierbar ist und das Heizsystem schnell reagiert. Um ein Destillat mit hoher Qualität zu erhalten, darf nicht zu schnell destilliert werden. Außerdem muss darauf geachtet werden, dass die Wärme gleichmäßig auf den Kessel übertragen wird. Um den Destillatfluss über die Heizleistung regeln zu können, muss schnell auf Temperaturänderungen reagiert werden können, die Heizquelle darf also nicht träge sein.

### 4.1.3 Geisthelm

Der Geisthelm schließt an die Oberseite der Brennblase an und ist zylinder- bis kugelförmig geformt. Die Form des Geisthelmes hängt dabei in erster Linie vom Einsatzbereich ab. Allein bei der Whiskyherstellung verwendet jede Destillerie unterschiedliche Bauformen.

Zweck des Geisthelmes ist, die aus der Brennblase aufsteigenden Dämpfe am Geisthelm zu sammeln, wobei ein Teil kondensiert und zurück in die Brennblase läuft. Dieses Rücklaufen des an der Behälterwand kondensierenden Dampfes wird als interner Rücklauf bezeichnet (s. 3.1.4). Der dampfförmige Anteil steigt weiter in das Steigrohr auf. Die Form und Größe bestimmt dabei die Menge an Rücklauf, was wiederum Einfluss auf das Destillat und letzten Endes auf den Geschmack hat.

#### 4.1.4 Steigrohr, Geistrohr und Temperaturmessung

Am oberen Ende des Geisthelmes gelangt der Dampf in das Steigrohr. Hier wird er durch die Umgebungstemperatur leicht abgekühlt, wodurch Wasser und höhersiedende Komponenten an der Rohrinneenseite kondensieren und in den Helm zurückfließen. Nach dem Steigrohr gelangt der Dampf in das Geistrohr. Der Winkel, in dem das Geistrohr angebracht ist, der Durchmesser sowie die Länge sind dabei wichtige Faktoren. Ist das Geistrohr nach unten geneigt, gelangt der kondensierte Dampf nach dem Geistrohr direkt in den Kondensator, während bei schräg aufwärts geneigten Geistrohren der kondensierende Anteil zurück in die Blase läuft. Die Neigung des Geistrohres beeinflusst den Rücklauf, dadurch wird auch der Geschmack des Destillates beeinflusst. Bei der Wahl des Durchmessers ist zu beachten, dass dieser nicht zu klein sein sollte, da zu kleine Durchmesser zu hohen Druckverlusten führen. Dies führt dazu, dass der aufsteigende Dampf einen hohen Widerstand überwinden muss, um zum Kühler zu gelangen. Dadurch wiederum steigt der Druck im Kessel, wodurch die Siedetemperatur steigt bzw. der Dampfdruck sinkt. Durch die höhere Siedetemperatur können Aromastoffe durch Zerkochen zerstört werden und das Destillat an Geschmack verlieren. Ein kurzes Geistrohr bedeutet eine geringere Wärmeaustauschfläche und dadurch weniger Rücklauf. Dadurch gelangen mehr Schwersieder ins Destillat (Wisniewski, 2011).

#### 4.1.5 Kondensator

Nach dem Geistrohr gelangt der Dampf in den Kondensator, in Brennereien oft auch als Kühler bezeichnet, in welchem er kondensiert wird. Der Kondensator muss so ausgelegt sein, dass die Dämpfe vollständig kondensiert werden und das entstehende Destillat gekühlt

wird, um mögliche Aromaverluste zu verhindern. Es gibt verschiedene Kühlerbauformen, welche sich in ihrer Konstruktion voneinander unterscheiden (s. Abb. 4-2).

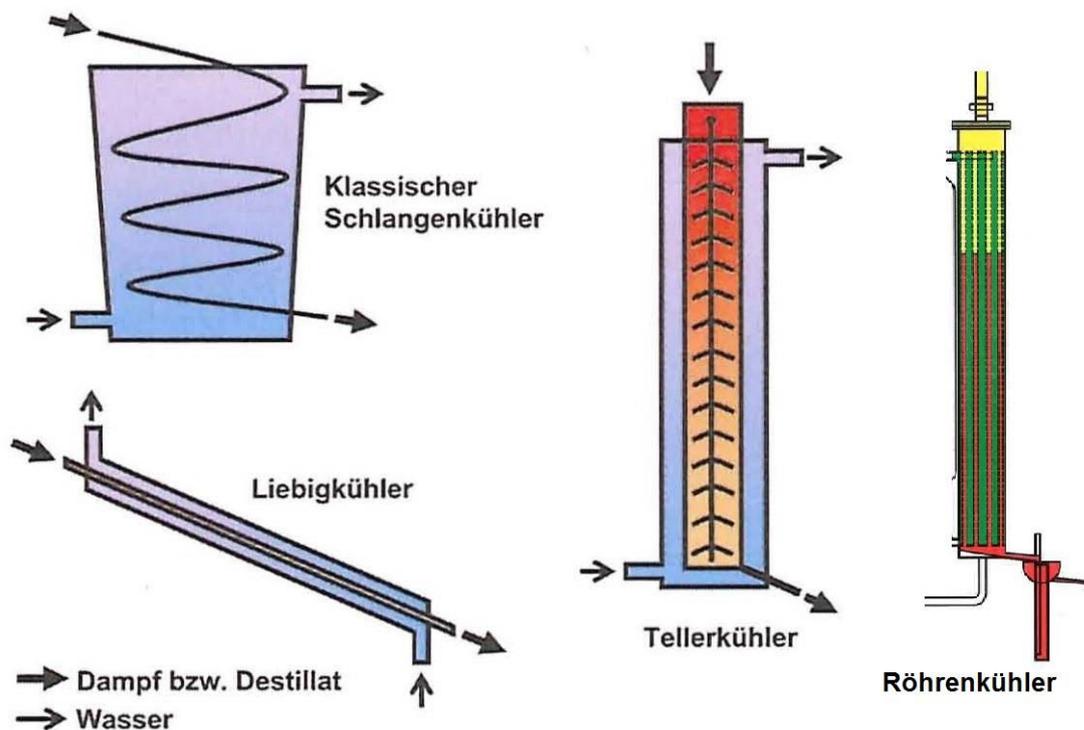


Abb. 4-2: Kühlerbauformen (Malle & Schmickl, 2008)

#### 4.1.5.1 Schlangenkühler

Eine hohe Verbreitung findet der sogenannte Graham- oder Schlangenkühler. Dieser besteht aus einem spiralförmig gewundenen Rohr, durch welches der Dampf geführt wird. Das Rohr befindet sich dabei in einem Behältnis mit Kühlflüssigkeit, durch welche die Wärmeübertragung erfolgt. Der Dampf tritt auf der Oberseite in den Kühler ein und wird beim Durchwandern des Kühlers vom Kühlwasser abgekühlt. Dabei kondensiert der Dampf vollständig und verlässt als gekühltes Destillat die Anlage. Obwohl das spezifische Volumen der Flüssigkeit wesentlich geringer als jenes des Dampfes ist, darf der Kühlschlängendurchmesser nicht zu klein sein. Ansonsten könnte es zum Fluten des Kühlers kommen. Für die Kühlleistung ausschlaggebend sind einerseits die Länge der Kühlschlange und andererseits der Volumenstrom sowie die Temperatur des Kühlwassers.

### 4.1.5.2 Liebigkühler

Bei Kleinanlagen werden häufig sogenannte Liebigkühler eingesetzt. Liebigkühler bestehen aus einem geraden, schräg nach unten laufenden, ummantelten Rohr. Auch hier tritt der Dampf auf der Oberseite in den Kühler ein und wird nach unten geführt. Das Kühlwasser wird im Gegenstrom von unten nach oben geführt.

### 4.1.5.3 Tellerkühler

In Großanlagen kommen oftmals Tellerkühler zum Einsatz. Diese Kühler werden, ähnlich wie Schlangenkühler, vertikal betrieben. Dabei wird der Dampf von oben nach unten an gepackten, tellerartigen Metallscheiben vorbeigeführt. Diese Metallscheiben sind von einem wassergekühlten zylindrischen Metallbehälter umgeben. Die Kühlleistung der Tellerkühler ist vergleichsweise etwas geringer als jene der Schlangenkühler. Aufgrund der Möglichkeit der einfachen Reinigung werden Tellerkühler dennoch häufig eingesetzt.

### 4.1.5.4 Röhrenkühler

In Röhrenkühlern wird der Dampf durch ein senkrecht angeordnetes Rohrbündel von oben nach unten geführt. Dieses Rohrbündel wird im Gegenstrom mit Kühlwasser umspült.

### 4.1.6 Dephlegmator

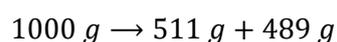
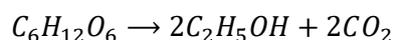
Dephlegmatoren sind in einfachen Brennanlagen normalerweise nicht vorhanden, da sie zur Obstbrandherstellung nicht zwingend notwendig sind. Sie werden hauptsächlich bei mehrstufigen Anlagen verwendet und dienen als partielle Kondensatoren. Der Aufgabenbereich der partiellen Kondensatoren unterscheidet sich von dem der anschließenden Kühler, da der kondensierte Dampf nicht als Produkt abgeführt, sondern wieder zurück in die Kolonne geführt wird. Dadurch wird der Anteil an Ethanol im Destillat erhöht. Dephlegmatoren dienen also als Verstärkereinrichtungen und sind wie Wasserkühler ausgeführt. Die Kühlleistung hängt von der Kontaktfläche, der Durchflussmenge und der Wassertemperatur ab. Aufgrund der unterschiedlichen Siedetemperaturen kondensieren vorwiegend schwersiedende Stoffe und der Dampf wird mit Ethanol angereichert.

### 4.1.7 Material

Bei der Herstellung von Brennanlagen wird größtenteils Kupfer als Werkstoff gewählt. Kupfer hat sehr gute Wärmeleiteigenschaften und ist beständig gegen die bei der Destillation von Obst vorkommenden Fruchtsäuren. Bei der Herstellung eines Destillates aus Steinobst wird durch das Aufbrechen der Kerne beim Verarbeiten des Obstes Amygdalin freigesetzt, woraus Blausäure und Benzaldehyd entsteht. Aus der Blausäure entsteht wiederum, bei Anwesenheit von Ethanol unter Lichteinfluss, Ethylcarbamate, welches als krebserregende Substanz gilt. Blausäure verdampft beim Brennvorgang und setzt sich aufgrund der katalytischen Wirkung von Kupfer an der Oberfläche fest, ohne ins Destillat zu gelangen. Werden der Kupferkessel und der Helm regelmäßig gereinigt, kann die Blausäure also vom Produkt ferngehalten und die Entstehung von Ethylcarbamate verhindert werden (Innerhofer, Blausäure und Ethylcarbamate in Obstbränden, 2010). Neben den für die Destillation von Genussalkohol größtenteils verwendeten Anlagen aus Kupfer können alternativ auch Edelstahl oder Glas als Werkstoff eingesetzt werden.

## 4.2 Gärprozess - Entstehung von Alkohol

Die für die Entstehung von Alkohol wichtigsten Bestandteile des Obstes sind Kohlehydrate, genauer gesagt die im Obst enthaltenen Zucker Glukose, Fruktose und Saccharose. Die Summe dieser Zucker bestimmen die mögliche Alkohol Ausbeute. Die Ausbeute kann anhand der Gärungsgleichung bestimmt werden:



Theoretisch könnten also aus 1000 g Zucker 511 g reiner Alkohol erzeugt werden. Das entspricht 1,5 l trinkfertigen Alkohol mit 43 %vol Ethanol. Diese Reaktion läuft exotherm ab, es wird also Energie in Form von Wärme abgegeben. Aus der oben angeführten Gleichung resultiert eine Wärmeabgabe von 488 kJ. In der Praxis kann es jedoch nicht zu einer derart hohen Alkoholausbeute kommen, da die oben angeführte Gärgleichung eine vereinfachte Form des tatsächlich ablaufenden Prozesses darstellt. Weitere Ursachen für eine geringere

Alkoholausbeute sind unvollständige Gärungen, die Entstehung von Gärnebenprodukten und die Tatsache, dass die Hefen selbst Zucker als Nährstoff verbrauchen. Als in der Praxis erreichbaren Wert für 1000 g Zucker gelten ungefähr 442 g reiner Alkohol (Pischl, 2008).

### 4.3 Maische

Zur Herstellung von Qualitätsbränden können alle zucker- und stärkehaltigen Früchte, Wurzeln und Getreidearten als Rohstoff verwendet werden. Die Bestandteile des Obstes lassen sich grob in Wasser und in wasserlösliche Feststoffe unterteilen. Die wasserlöslichen Bestandteile untergliedern sich in Kohlehydrate, Säuren, Proteine, stickstoffhaltige Komponenten, Phenole, Vitamine, Aromen und Mineralstoffe.

Der erste Schritt nach dem Ernten und Säubern des Obstes ist die Herstellung des Fruchtbreis, welcher Maische genannt wird. Die Maische wird durch mechanisches Zerkleinern bzw. Mahlen der Rohstoffe erzeugt und ist ausschlaggebend für die Qualität des Endproduktes. Als nächster Schritt kommt es zur Gärung. Bei der Vergärung der Maische wird der in den aufbereiteten Rohstoffen enthaltene Zucker mit Hilfe von Hefen in Alkohol umgewandelt. Diese Umwandlung funktioniert nicht mit festem, kristallinem Zucker, oder mit festen Fruchtstücken. Deshalb ist es wichtig, dass das Obst sehr gründlich zerkleinert wird und eine flüssige Maische vorliegt. Bei Obstsorten, bei welchen das Fruchtwasser nicht ausreicht um eine flüssige Maische zu erzeugen, oder bei Kräutern, Wurzeln und Blüten, muss Wasser zugegeben werden, um eine Vergärung zu ermöglichen. Die Alkoholausbeute hängt dabei vom Zuckergehalt der Früchte und vom Grad der Vergärung ab (s. Abb. 4-3). Bei der Gärung entsteht eine Vielzahl teils aromawirksamer Verbindungen, unter anderem die höheren Alkohole 1-Propanol, 1-Butanol, oder Isobutanol, die auch Fuselöle genannt werden. Neben den Fuselölen ist auch Methanol in der Maische enthalten (Innerhofer, Williamsmaische, 2010). Um bereits bei der Maischeherstellung einen möglichst geringen Anteil an Methanol zu erhalten, werden der Maische Hilfsstoffe zugegeben (Malle & Schmickl, 2008).

Alkoholgehalt [%vol]	Obstsorte
2–3	Wacholder-, Vogel-, Himbeeren und andere Beeren
3–4	Quitten, Hagebutten
4–5	Schlehen, Kiwi, Papaya
5–6	Äpfel, Birnen, Ananas
6–8	Kirschen, Weichseln, Marillen, Pfirsich, Granatapfel, Mango
8–10	Zwetschen, Pflaumen, Mirabellen, Banane
10–13	Weintrauben

Abb. 4-3: Durchschnittliche Alkoholgehalte verschiedener Fruchtmaischen (Malle & Schmickl, 2008)

## 4.3.1 Hilfsstoffe

### 4.3.1.1 Hefe

Um die Umwandlung von Zucker in Alkohol möglich zu machen, müssen Hefepilze in der Maische vorhanden sein. Hefepilze kommen in freier Natur und speziell auf Obst häufig vor. Durch das Vorhandensein dieser Hefepilze ist es möglich, dass die Maische nach einigen Tagen zu gären beginnt. Diese Gärung wird durch sogenannte Wildhefen (Kahmhefen) ausgelöst, weshalb man diese Art der Gärung Wildgärung nennt. Neben Wildhefen können auch viele andere vorhandene Mikroorganismen die Maische zersetzen. Diese Mikroorganismen verursachen unter anderem Fäulnis und Schimmel und erzeugen Buttersäure, Essigsäure und viele weitere unerwünschte Stoffe. Um die Entstehung dieser unerwünschten Stoffe durch Wildhefen zu vermeiden, werden der Maische meist Reinzuchthefen zugegeben. Reinzuchthefen ermöglichen eine möglichst reine und vollständige Gärung und unterbinden Gärstörungen, durch welche die unerwünschten Fuselstoffe gebildet werden. Die besten Ergebnisse können bei Temperaturen zwischen 15 und 19° C erreicht werden. In diesem Temperaturbereich kann die Hefe am besten gedeihen. Ist die Temperatur zu hoch, sterben die Hefen ab, ist es zu kühl werden die Hefen inaktiv. Liegt die Temperatur über 20° C läuft der Gärprozess derart schnell ab, dass in kurzer Zeit große Mengen an Gärgas entstehen,

was zum Austreiben von Aromen führen kann. Durch normale Reinzuchthefen können Ethanolgehalte bis ca. 13 %vol erreicht werden, da ein höherer Alkoholgehalt für die Hefen giftig ist. Die Ausbeute an Alkohol kann jedoch mittels speziellen Turbohefen oder Sherryhefen erhöht werden. Alle anderen Hefesorten sind wegen ihrer geringeren Alkoholresistenz nicht für höhere Ethanolkonzentrationen geeignet. Bei der natürlichen Vergärung durch Wildhefen sterben diese bereits bei ca. 6-8 %vol. Die Spezialhefe allein genügt jedoch nicht um eine höhere Ausbeute zu erreichen. Der bei reifem Obst natürlich vorkommende Fruchtzucker ist zu gering um eine stark alkoholhaltige Maische zu erreichen. Um den Alkoholgehalt zu erhöhen, muss der Hefe daher zusätzliche Nahrung in Form von Zucker zugegeben werden (Brüning, 2012).

#### 4.3.1.2 Säuren

Um eine vollständige Gärung zu erreichen, ist neben der Temperatur auch der pH-Wert zu beachten. Dieser sollte einen Wert zwischen 3,0 und 3,5 aufweisen. Um diesen pH-Wert zu erreichen, werden der Maische Säuren zugesetzt. Diese Säuren verbessern nicht nur die Gärbedingungen, sie schützen die Maische auch vor dem Wachstum unerwünschter Mikroorganismen und die dadurch entstehenden Gärungsnebenprodukte. Weiters kann die enzymatische Methanolfreisetzung durch das Senken des pH-Wertes von 4,0 auf 2,5 und einer kurzen Gärdauer um bis zu 50% reduziert werden. Neben der Reduktion an Methanol sinkt jedoch auch die Ethanolausbeute. Es muss also ein geeigneter Kompromiss zwischen Methanolgehalt und Ethanolausbeute gefunden werden (Lachenmeier & Musshoff, 2004). Neben dem Effekt, dass Fehlgärungen unterdrückt werden und der Methanolgehalt gesenkt werden kann, hat die Ansäuerung der Maische noch einen weiteren Effekt: Disaccharide, welche aus zwei Zuckerringen bestehen und nicht vergoren werden können, zerfallen im sauren Milieu in Einzelringe (= Monosaccharide). Diese Monosaccharide können wiederum sehr gut von den Hefen vergoren werden (s. Abb. 4-4) (Brüning, 2012).

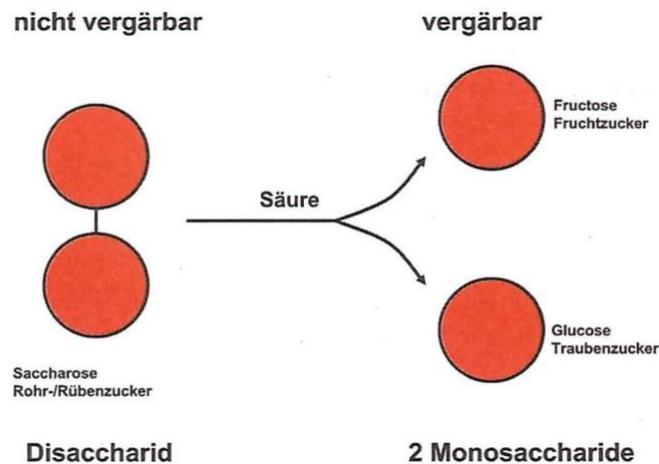


Abb. 4-4: Dissaccheride werden durch Säuren zu Monosaccheriden (Malle & Schmickl, 2008)

### 4.3.1.3 Enzyme

Zusätzlich zur Hefe und den Säuren werden der Maische Enzyme zugesetzt. Bei diesen Enzymen handelt es sich um sogenannte pektinspaltende Enzyme. Diese pektinspaltenden Enzyme, dazu zählen auch die in Früchten natürlich vorkommenden Enzyme, bewirken ein Auflösen der Galakturonsäureketten unter Abspalten von Methanol (Innerhofer, Williamsmaische, 2010). Dieser Prozess dient dem Freilegen der in den Früchten gebundenen Fruchtbestandteile.

Trotz Verwendung dieser Hilfsstoffe und einer sorgfältigen Arbeitsweise lassen sich störende Substanzen nicht vollständig verhindern. Neben geschmacksbeeinträchtigenden Stoffen sind auch gesundheitsgefährdende Stoffe in der Maische vorhanden. Besonders diese Stoffe gilt es so gut wie möglich vom Produkt abzutrennen (Innerhofer, Williamsmaische, 2010).

## 4.4 Vorgang des Schnapsbrennens

Bei der Herstellung von Obstbränden wird die zuvor hergestellte Obstmaische als Ausgangsgemisch verwendet. Zu Beginn kann die Anlage mit hoher Heizleistung aufgeheizt werden, bis die Kopftemperatur zu steigen beginnt. Um ein qualitatives Produkt zu erhalten, darf die Maische nicht zu stark kochen, weshalb noch bevor das erste Destillat die Anlage verlässt, die Heizleistung reduziert werden soll. Verlassen die ersten Tropfen Destillat die Anlage, handelt es sich Obstbränden um den sogenannten Vorlauf. In diesem Zeitraum

steigt die Kopftemperatur kontinuierlich an. Bleibt die Kopftemperatur annähernd konstant (ca. 80 °C, s. Abb. 4-5), kann der Vorlauf als abgeschlossen betrachtet werden und der Mittellauf beginnt. Der Mittellauf stellt das Zielprodukt dar, da er die meisten Aromastoffe und den geringsten Gehalt an schädlichen Begleitstoffen enthält (s. 4.4.1). Erreicht die Kopftemperatur mehr als 90 °C ist der Mittellauf abgeschlossen und der Nachlauf beginnt (s. Abb. 4-5).

Brenngut	Start Edelbrand (°C)	Start Nachlauf (°C)	Alkoholgehalt im Edelbrand, unverdünnt (%vol)
Hochprozentiger Alkohol, 45 %vol	79–79,5	91	70–73
Maische, 20 %vol	80–80,5	91	55–57
Maische, 16 %vol	80,5	91	51–52
Wein, 12 %vol	ca. 81	91	49–50
Maische, 5 %vol	> 83	91	20–30*
* genau deswegen müssen herkömmliche Maischen zweimal destilliert werden			

Abb. 4-5: Richtwerte für Kopftemperaturbereiche und Alkoholgehalt der unterschiedlichen Fraktionen (Malle & Schmickl, 2008)

Grundsätzlich kann die Destillation von Genussalkohol sowohl mittels einfachen Brennanlagen als auch mit mehrfach Brennanlagen erfolgen. Der Vorteil der einfachen Brennanlage ist, dass durch die geringe Anzahl an Verdampfungs- und Kondensationszyklen viele Geschmacks- und Aromastoffe erhalten bleiben. Im Gegensatz dazu können bei der Verwendung von Rektifikationsanlagen bereits nach einmaligem Destillieren, abhängig von der Anzahl der Trennstufen, sehr hohe Alkoholgehalte erreicht werden. Allerdings gehen bei diesem Verfahren viele Geschmacks- und Aromastoffe verloren, wodurch das Destillat weniger geschmacksvoll wird.

Bei der Verwendung einer einfachen Brennanlage entsteht beim ersten Brennvorgang der sogenannte Rohbrand. Dieser dient im Wesentlichen zur Feststoffabtrennung und weist in Abhängigkeit vom Alkoholgehalt der Maische (s. Abb. 4-3) einen Alkoholgehalt zwischen 20 und 30 %vol auf. Da ein Obstbrand einen Ethanolgehalt von mindestens 37,5 %vol aufweisen muss (BMG, 2010), um als solcher bezeichnet werden zu dürfen, wird der Brand ein zweites Mal gebrannt. Erst dieser zweite, Feinbrand genannte Brand erreicht mehr als 37,5 %vol Ethanol und muss daher anschließend mit Wasser auf eine Trinkstärke von 40-45 %vol verdünnt werden (Malle & Schmickl, 2008). Beim ersten Brennvorgang wird nur der Vorlauf

vom restlichem Destillat abgetrennt, wohingegen beim zweiten Brennvorgang sehr genau auf die Fraktionierung geachtet werden muss. Die Aufteilung der Fraktionen ist von der Zusammensetzung der Maischen, der Fruchtsorte, den Gärbedingungen und vielen weiteren Faktoren abhängig und erfordert viel Erfahrung. Ungefähre Mengenangaben zur Verteilung der Fraktionen sind in Abb. 4-6 dargestellt. Die Angaben für den Vorlauf haben dabei nur für Ausgangsgemische mit sehr geringem Methanolgehalt, wie bei der Destillation von Weißwein, Geltung.

Brenngut ml	Vorlauf ml	Edelbrand 43 %vol ml	Nachlauf ml
2000 ml hochprozentiger Alkohol, 45 %vol (gekauft)	0	ca. 2000	ca. 100
2000 ml Maische, 20 %vol	0,5	650–750	ca. 220
2000 ml Maische, 16 %vol	0,5	500–550	ca. 250
2000 ml Weißwein, 12 %vol (gekauft)	0	350–400	ca. 270
2000 ml Maische, 5 %vol	0,5	120–170	ca. 450

Abb. 4-6: Mengenverteilung Vorlauf, Mittellauf (Edelbrand) und Nachlauf (Malle & Schmickl, 2008)

Die Angaben der Fraktionsaufteilungen sind jedoch in der Literatur sehr unterschiedlich und beruhen auf Erfahrungen und Meinungen. So findet man im Vergleich zu den Angaben von (Malle & Schmickl, 2008) auch Werte von (Pischl, 2008) für herkömmliche Fruchtmaischen zur Brandherstellung von 2-3 % Vorlauf, 30 % Mittellauf und 25 % Nachlauf bezogen auf die Maische.

#### 4.4.1 Begleitstoffe im Destillat

Wie bereits beschrieben kommen in der Maische eine Vielzahl an Stoffen vor. Vieler dieser Stoffe gelangen durch den Destillationsvorgang von der Maische in das Destillat. Die wichtigsten davon werden im Folgenden kurz beschrieben (Rupp, Schäfer, & Christoph, 2009).

##### **Ethanol**

Ethanol ist eine klare, farblose, flüchtige, entflammbare und hygroskopische Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 78,4 °C. Es hat einen brennenden Geschmack und ist gut mit Wasser mischbar. Alkohol ist ein natürliches Produkt, welches durch Hefegärung aus Kohlenhydra-

ten entsteht. Es wird nach dem Konsum schnell ins Blut aufgenommen und gelangt in das zentrale Nervensystem. Ethanol hat psychoaktive, stimulierende bis dämpfende und enthemmende Wirkung auf den Menschen (Bundesamt für Gesundheit).

### **Methanol**

Methanol ist mit einem Kohlenstoffatom der einfachste Alkohol und besitzt einen Siedepunkt von 64,7 °C. Methanol kann rein destillativ nicht vollständig aus dem Destillat entfernt werden und verteilt sich über alle drei Fraktionen Vor-, Mittel- und Nachlauf. Die höchste Konzentration tritt im Nachlauf auf (Da Porto C. , 1998). Es schmeckt stechend scharf und verursacht Magen-Darm-Beschwerden, zentrale Störungen sowie Sehstörungen. Wird bei der Obstaufbereitung nicht sorgfältig gearbeitet, kommt es durch viele holzartige Bestandteile wie Stängel und Blätter zu einem hohen Anteil an Methanol. Zusätzlich wirkt sich die Maischelagerung auf den Methanolgehalt aus (Innerhofer, Williamsmaische, 2010).

### **Acetaldehyd**

Acetaldehyd entsteht als natürliches Zwischenprodukt des Gärprozesses sowie als Stoffwechselprodukt bei Fehlgärungen durch Kahlhefen, Milchsäure- und Essigsäurebakterien. Der Anteil an Acetaldehyd hängt wesentlich von den Gärbedingungen ab und nimmt mit zunehmender Lagerzeit, genauer gesagt durch Oxidation von Ethanol, zu (Silva und Malcata, 1998). Acetaldehyd hat einen stechenden Geruch und Geschmack und gilt als unerwünschte Substanz. Trotz seines niedrigen Siedepunktes von 20 °C kann Acetaldehyd nicht vollständig im Vorlauf abgetrennt werden. Ein geringer Anteil im Destillat ist jedoch günstig, da ein Teil des Acetaldehyds mit Alkoholen unter Bildung von Acetalen kondensiert. Diese Acetale sind wiederum wertvolle Aromastoffe. Acetaldehyd kann zusätzlich zum Gärprozess auch bei der Destillation durch Dehydrierung von Ethanol auf den Kupferoberflächen gebildet werden (Dai & Gellman, 1993).

### **Ethylacetat (Essigsäureethylester)**

Ethylacetat entsteht durch die Veresterung von Ethanol und Essigsäure in der Maische (Silva & Malcata, 1999) und beeinträchtigt die Produktqualität stark. Essigsäure entsteht hauptsächlich durch Fäulnisbakterien, welche durch nicht sorgfältige Maischebehandlung auftreten. Ethylacetat reichert sich vorwiegend im Vorlauf an und kann sensorisch aufgrund seines charakteristischen Klebstoffgeruchs leicht festgestellt werden. Es ist leicht flüchtig und bildet

ein Azeotrop sowohl mit Wasser als auch mit Ethanol. Da es sich vor allem im Vorlauf anreichert, lässt es sich jedoch relativ einfach vom Destillat abtrennen (Stichlmair & Fair, 1998).

### **Höhere Alkohole**

Unter höheren Alkoholen, oder auch Fuselalkohole, versteht man Alkohole mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen. Sie haben Siedepunkte zwischen 80 und 160 °C. Zu den wichtigsten höheren Alkoholen bei der Destillation zählen 1-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-Butanol (Iso-Butanol) und 3-Methyl-1-Butanol (Isoamyl-Alkohol). Das Ausmaß der Bildung der höheren Alkohole ist von den Gärbedingungen und der verwendeten Heferasse abhängig. Sie können teilweise durch sorgfältige Nachlaufabtrennung vom Produkt abgetrennt werden. Die höheren Alkohole sind jedoch auch wichtige Bestandteile des Destillates, da sie durch Umsetzung mit anderen Inhaltsstoffen, z.B. Veresterungen und Acetalisierungen, maßgeblich für das Aroma verantwortlich sind. Kommen sie in einer ausgewogenen Konzentration im Destillat vor, wirken sie fruchtig. Sind die Konzentrationen allerdings zu hoch, wirken sie scharf und modrig.

#### **1-Propanol**

1-Propanol wird während des Gärprozesses aus Aminosäuren gebildet. Es besitzt einen Siedepunkt von 97 °C, ist farblos und lässt sich sensorisch nur schwer von Ethanol unterscheiden. Die Dämpfe führen zu Reizungen der Haut, Augen und Schleimhäute. Bei oraler Aufnahme kann es zu Schwindel, Benommenheit oder Rauschzuständen kommen (Haynes, 2014). Ein hoher Anteil im Destillat führt, ähnlich wie andere höhere Alkohole, zu einem modrigen Geruchseindruck.

#### **1-Butanol**

1-Butanol entsteht nicht durch den Gärungsprozess der Maische, sondern ist Bestandteil des verwendeten Obstes. Speziell bei der Verwendung von Kern- und Steinobst als Rohstoff kommt es zu hohen Gehalten an 1-Butanol. 1-Butanol ist eine farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 117,7 °C. Es führt zu einem leicht stechenden Geruch im Destillat.

#### **2-Butanol**

2-Butanol entsteht nicht, ähnlich wie 1-Butanol, während des Gärprozesses, sondern durch Milchsäurebakterien. 2-Butanol ist eine farblose, mit organischen Lösungsmitteln mischbare

Flüssigkeit und hat einen Siedepunkt von 99 °C. 2-Butanol hat einen süßlichen, pfefferminz-artigen Geruch. Es wird daher zur Herstellung von Aromen und Parfums verwendet.

### **2-Methyl-1-Butanol (Isobutanol)**

2-Methyl-1-Propanol (Isobutanol) ist eine farblose, süßlich riechende Flüssigkeit. Es ist in Wasser nur begrenzt löslich und ist in hohen Konzentrationen gesundheitsschädlich.

### **3-Methyl-1-Butanol (Isoamylalkohol)**

Unter dem Begriff Isoamylalkohole versteht man die Summe aus 2- und 3-Methylbutanol, die beide im Verlauf des Gärungsprozesses aus Aminosäuren durch Desaminierung über Keto-säuren entstehen. Isoamylalkohole sind die in höchster Konzentration auftretenden höheren Alkohole. Sie können je nach Ausgangsmaterial zwischen 40 und 70 % der höheren Alkohole ausmachen und sind jene Komponenten, die überwiegend im als Fusel bezeichneten Nachlauf enthalten sind.

Im Destillat sind neben den eben beschriebenen noch viele andere Stoffe enthalten. Eine wichtige Frage ist, wie diese Stoffe im Destillat verteilt sind, genauer gesagt, in welchen Fraktionen sie welche Konzentrationen aufweisen. In Abb. 4-7 sind Konzentrationsprofile verschiedener Stoffe dargestellt (Claus, 2003), welche durch Batch-Destillation mit Rücklauf gewonnen wurden. Die leicht flüchtigen Komponenten wie Acetaldehyd und Ethylacetat reichern sich wie erwartet in der ersten Fraktion an und können größtenteils relativ einfach durch richtige Vorlaufabtrennung vom Produkt ferngehalten werden. Die Fuselöl-Komponenten hingegen sind in den ersten Fraktionen in geringen Konzentrationen vertreten, steigen im Laufe der Destillation zu einem Maximum an und verringern sich gegen Ende. Methanol hingegen verhält sich nicht wie der Siedepunkt erahnen lassen würde, sondern zeigt ein komplexeres Verhalten. Zu Beginn ist der Anteil zwar relativ hoch, jedoch kommt es im Laufe der Destillation zu einem Minimum, nach welchem wieder ein Konzentrationsanstieg folgt. Dieses Verhalten spiegelt die Wechselwirkungen des Stoffsystems wider, wodurch man von einfachen binären Annahmen Abstand nehmen muss.

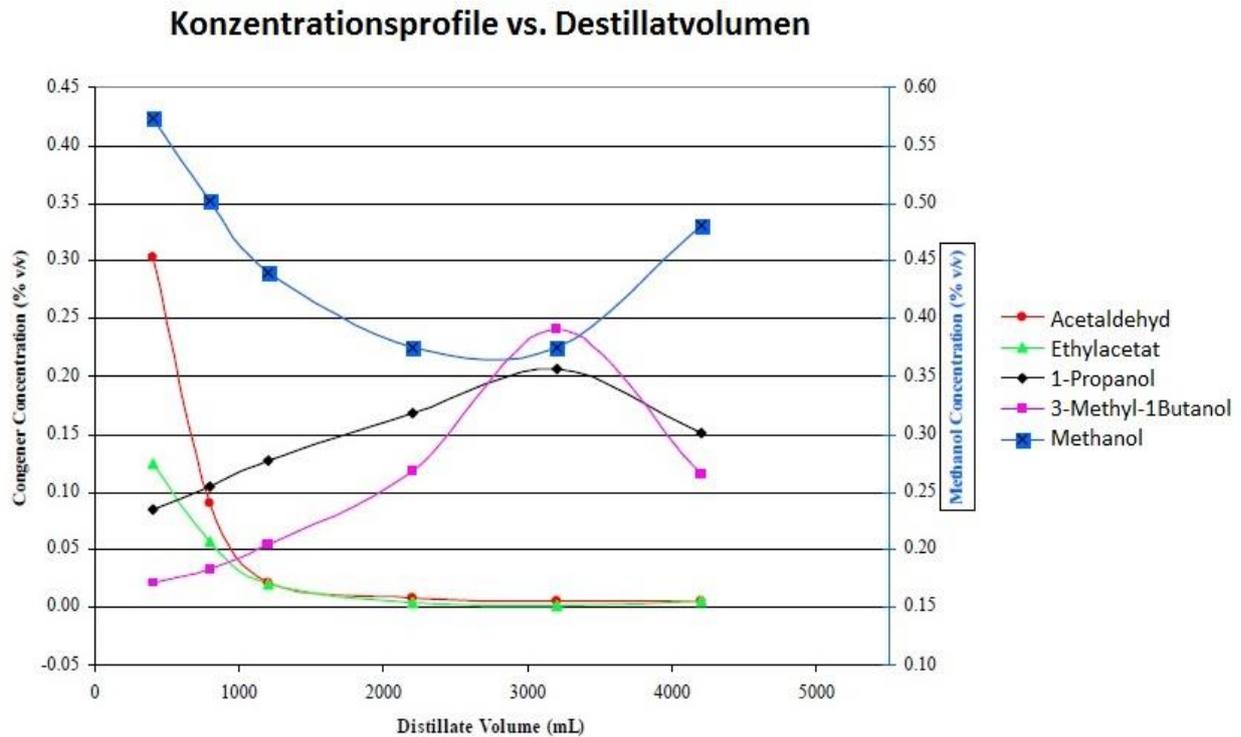


Abb. 4-7: Konzentrationsverlauf der leichtflüchtigen Komponenten (Claus, 2003)

Da das Methanol während des gesamten Destillationsvorganges ins Zielprodukt gelangt, ist es durch herkömmliche Vorlaufabtrennung nicht möglich, Methanol vom Produkt fernzuhalten. Aus diesem Grund sollte versucht werden, den Ethanolgehalt durch Variieren des Rücklaufverhältnisses im Vorlauf anzureichern und im Mittellauf zu reduzieren. Um einen Überblick zu erhalten, wie sich das Rücklaufverhältnis auf den Methanolgehalt auswirkt, wurde eine Literaturrecherche durchgeführt.

## 5 Literaturrecherche

Der erste Teil der Literaturrecherche widmet sich dem Einfluss des Rücklaufverhältnisses auf die Methanolkonzentration. Dabei wurde Bezug auf eine Arbeit von Glatthar, Senn & Pieper, 2001, sowie eine Arbeit von Carvallo, Labbe, Zaror & Wisniak, 2010, genommen.

Der zweite Teil der Literaturrecherche widmet sich dem Einfluss der Kühlleistung des partiellen Kondensators auf den Methanolgehalt. Dabei wurde Bezug auf eine Arbeit von Da Porto & Decorti, 2006, genommen.

### 5.1 Einfluss des Rücklaufverhältnisses auf die Methanolkonzentration

Glatthar et al. stellten im Rahmen ihrer Versuche fest, dass die Methanolkonzentration mit sinkendem Rücklaufverhältnis abnimmt (s. Abb. 5-1 a). Dieser Trend konnte auch von Carvallo et al. bestätigt werden. Sie untersuchten den Einfluss des Rücklaufverhältnisses auf den Methanolgehalt mittels Simulation und stellten sie den Ergebnissen der Versuche von Glatthar et al. gegenüber. Die niedrigsten Konzentrationen wurden, wie in Abb. 5-1 a ersichtlich, bei einem Rücklaufverhältnis von 1,3 erreicht. Durch dieses Senken des Rücklaufverhältnisses von 2,8 auf 1,3 kann der Methanolgehalt um 17 % gesenkt werden. Aufgrund der geringeren Anreicherung des Methanols zu Beginn der Destillation, steigt der Methanolgehalt jedoch gegen Ende der Destillation stärker an. Dieser Trend konnte auch in den von Carvallo et al. durchgeführten Simulationen festgestellt werden (s. Abb. 5-1 b). Die Ergebnisse der Simulation lassen erahnen, dass sich die Methanolkonzentration bei einem Rücklaufverhältnis von 0,7 noch weiter verringern lässt und bei diesem Wert der Anstieg der Methanolkonzentration gegen Ende nicht auftritt.

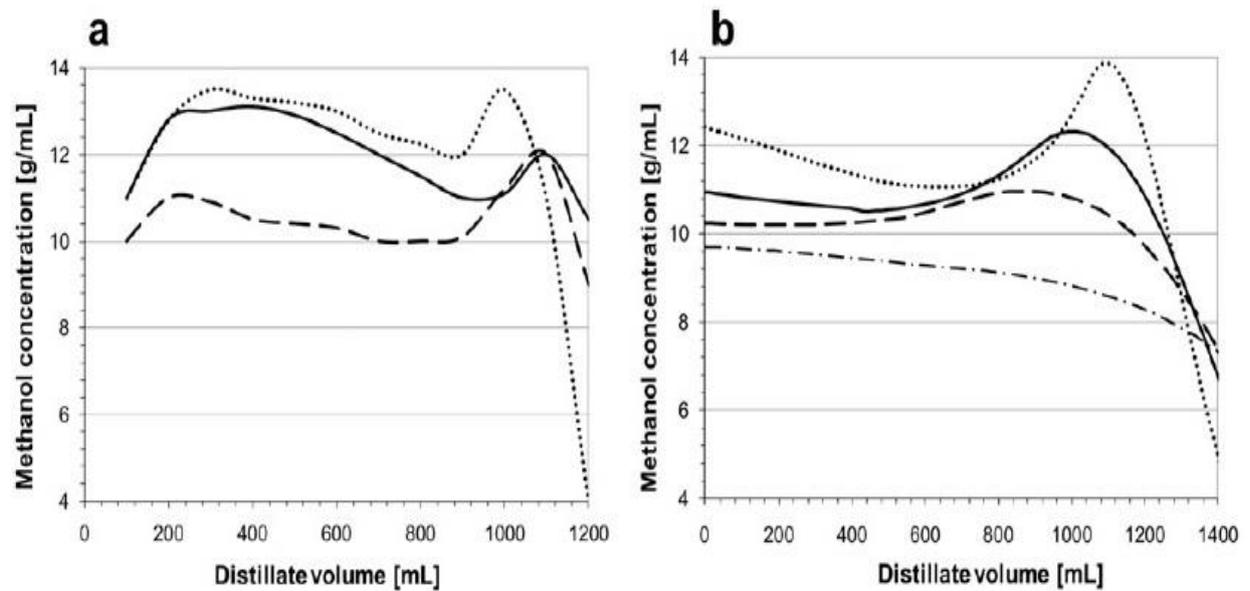


Abb. 5-1: (a) Methanolverlauf Versuch (Glatthar et al. 2001): (····)  $r = 4,4$ ; (—)  $r = 2,9$ ;  
 (---)  $r = 1,3$   
 (b) Methanolverlauf Simulation (Carvallo et al. 2010) (····)  $r = 4,4$ ; (—)  $r = 2,5$ ;  
 (---)  $r = 1,6$ ; (-·-·-)  $r = 0,7$

In Abb. 5-2 ist zu erkennen, dass die relative Methanolkonzentration bezogen auf den Ethanolgehalt gegen Ende stark ansteigt. Dies liegt an der Ethanolkonzentration, welche gegen Ende der Destillation vergleichsweise stärker sinkt als jene des Methanols. Dieses Verhalten konnte auch bei der Destillation eines typischen griechischen Destillates festgestellt werden (Apostolopoulou, Flouros, & Demertzis, 2004). Auch diese Ergebnisse stimmen gut mit jenen der Simulation überein.

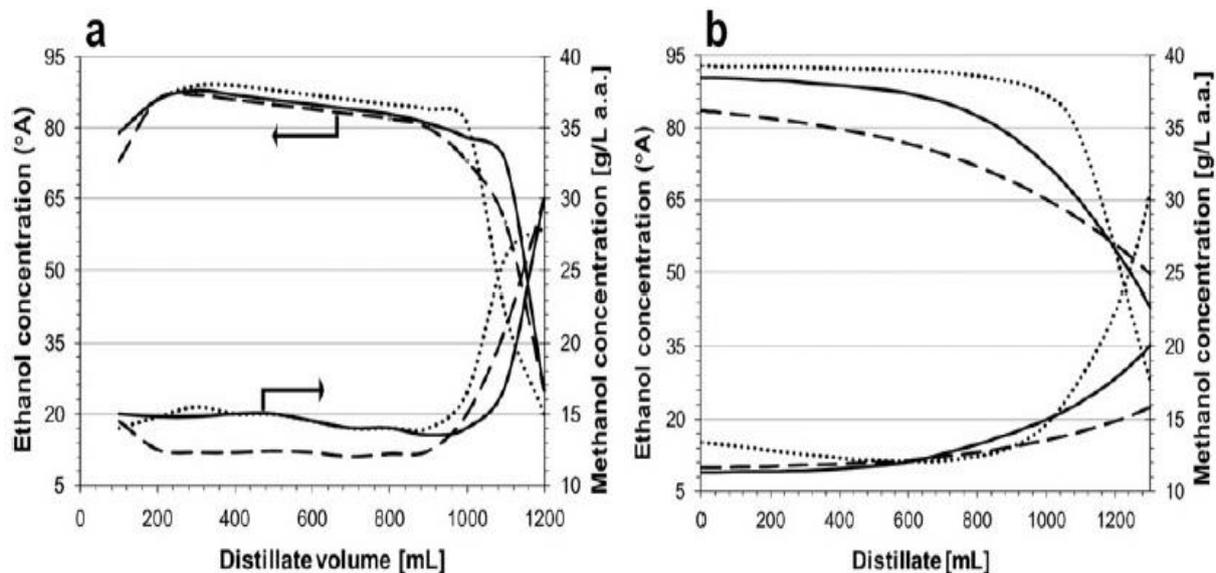


Abb. 5-2: (a) Versuch (Glatthar et al., 2001) (····)  $r = 4,4$ ; (—)  $r = 2,9$ ; (---)  $r = 1,3$

(b) Simulation (Carvallo et al. 2010) (····)  $r = 4,4$ ; (—)  $r = 1,6$ ; (---)  $r = 0,7$

Im Rahmen der Recherche stellte sich heraus, dass sich der Methanolgehalt bei Verwendung eines geringen Rücklaufverhältnisses verringern lässt.

## 5.2 Einfluss der Kühlleistung auf den Methanolgehalt

Da Porto & Decorti untersuchten den Einfluss der Kühlleistung des partiellen Kondensators auf den Destillationsprozess einer Bodenkolonne und einer gepackten Kolonne. Die Kühlleistung wurde dabei durch variieren der Durchflussmenge geregelt. Die Versuche wurden ohne externen Rücklauf durchgeführt und die Kühlwassertemperatur betrug  $12^{\circ}\text{C}$ . Als Destillationskessel wurde ein Kupferkessel mit 350 kg Fassungsvermögen und indirekter Dampfheizung gewählt.

### 5.2.1 Einfluss der Kühlleistung auf Bodenkolonnen

Zu Beginn wurde der Einfluss der Kühlleistung des partiellen Kondensators auf eine Bodenkolonne untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass bei geringer Durchflussmenge (100-150 l/h) der Alkoholgehalt im Destillat aufgrund der schlechten Dampfkühlung im Vergleich zu höheren Durchflussmengen sinkt. Methanol verhält sich, bis auf die letzten Fraktionen, ähnlich wie Ethanol. Dort erhöht sich der Wasseranteil und der Dampfdruck des Methanols wird

durch die Zusammensetzung der siedenden Flüssigkeit verringert, wodurch es in die dampfförmige Phase wechselt. Bei der Destillation mit einem Kühlwasserdurchfluss von 200 l/h treten niedrige Konzentrationen an leicht flüchtigen Komponenten auf, wodurch sich eine hohe Trenneffizienz erkennen lässt. Dies unterstreicht auch der konstant niedrige Konzentrationsverlauf des Methanols. Bei einem Durchfluss von 300 l/h sinkt die Trenneffizienz wieder, was sich durch den Konzentrationsanstieg der höheren Alkohole erkennen lässt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5-3 dargestellt. Dabei steht T für den Einsatz einer Bodenkolonne und der jeweilige Zahlenwert für die Kühlwasserdurchflussmenge in l/h. Die Primärachse gilt dabei für Ethanol (%vol.), Ethyllactate, Methylacetat, 1-Hexanol, 1-Butanol und 2-Butanol (mg/100 ml a.a.). Die Sekundärachse gilt für alle anderen Komponenten.

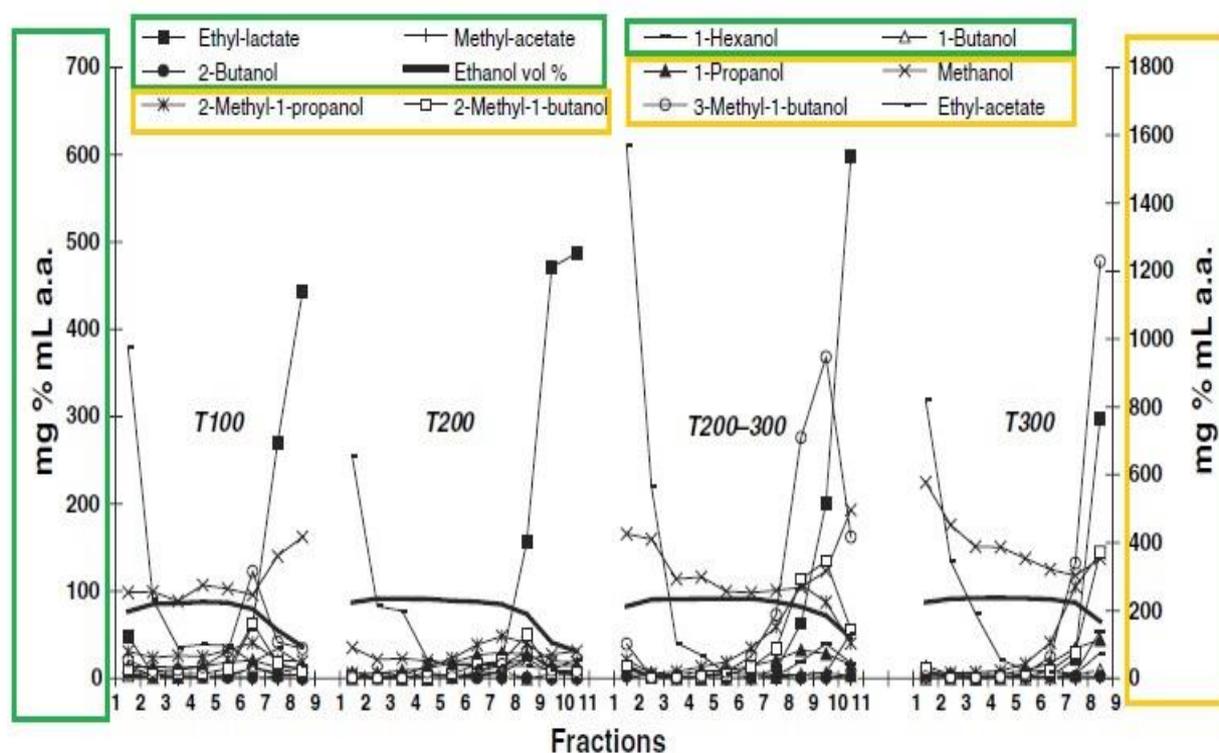


Abb. 5-3: Konzentrationsverläufe einer Bodenkolonne bei verschiedenen Kühlwasserdurchflüssen (Da Porto & Decorti, 2006)

## 5.2.2 Einfluss der Kühlleistung auf gepackte Kolonnen

Zum Vergleich der Kolonnentypen wurde im Anschluss zu den Versuchen mit Bodenkolonne der Einfluss der Kühlleistung auf gepackte Kolonnen untersucht. Hier zeigte sich, dass der Alkoholgehalt bei einem Durchfluss von 150 l/h aufgrund der niedrigen Kühlleistung relativ

gering (67,8 %vol) ist. Bei niedrigen Durchflüssen steigt der Methanolgehalt aufgrund des geringen Ethanolgehaltes erst gegen Ende, während bei einem Durchfluss über 250 l/h der Methanolverlauf eher parabolisch, mit höheren Konzentration sowohl anfangs wie auch am Ende, aussieht. Auch in der gepackten Kolonne treten höhere Konzentrationen an Ethylacetat im Vor- und Nachlauf auf. Im Gegensatz zur Bodenkolonne verhalten sich die flüchtigen Komponenten bei der gepackten Kolonne unter hohem Durchfluss so wie erwartet, da die Packung eine hohe Stoffaustauschfläche bietet ohne hohe Druckverluste zu verursachen. Die Ergebnisse sind in Abb. 5-4 dargestellt. Dabei steht P für den Einsatz einer gepackten Kolonne und der jeweilige Zahlenwert für die Kühlwasserdurchflussmenge in l/h. Die Primärachse gilt dabei für Ethanol (%vol.), Ethyllactat, Methylacetat, 1-Hexanol, 1-Butanol und 2-Butanol (mg/100 ml a.a.). Die Sekundärachse gilt für alle anderen Komponenten.

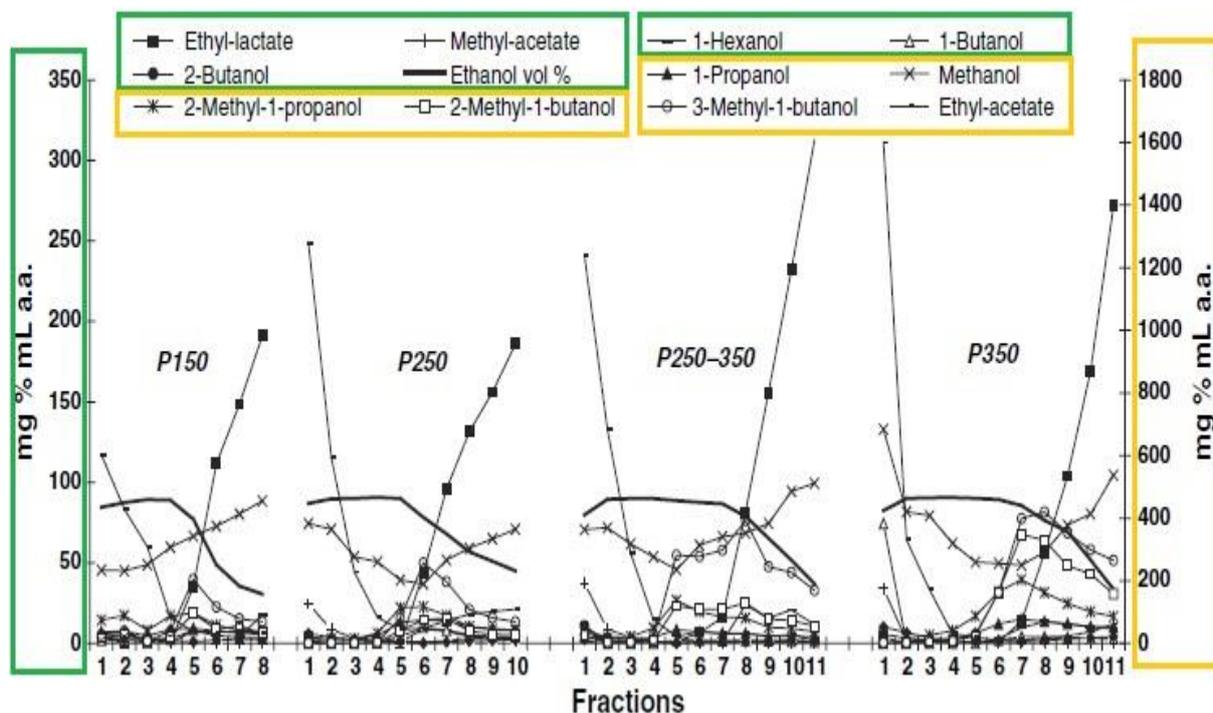


Abb. 5-4: Konzentrationsverläufe einer gepackten Kolonne bei verschiedenen Kühlwasserdurchflüssen (Da Porto & Decorti, 2006)

Durch die große Kontaktfläche in gepackten Kolonnen bei hohen Rücklaufverhältnissen, verursacht durch hohe Kühlwasserdurchflüsse (250-350 l/h), kann eine hohe Trenneffizienz erreicht werden, was durch die hohe Konzentration an flüchtigen Komponenten ersichtlich wird.

---

Zusammenfassend stellte sich heraus, dass Bodenkolonnen für die Herstellung von Obstbränden weniger geeignet sind, da ein Großteil der aromawirksamen, flüchtigen Komponenten nicht ins Destillat gelangt. Die Zusammensetzung des Destillates wird bei der Destillation in Bodenkolonnen stark von der Durchflussmenge des Dephlegmators beeinflusst. Bei der Destillation in Packungskolonnen ist der Einfluss der Durchflussmenge wesentlich geringer ausgeprägt. Weiters können bei der Verwendung gepackter Kolonnen Destillate mit hohem Anteil an flüchtigen Komponenten gewonnen werden, was bei der Herstellung vieler Destillate erwünscht ist, da diese zum charakteristischen Geschmack beitragen.

## 6 Experimenteller Teil

Aufgrund der Erkenntnisse der Literaturrecherche sollte nun untersucht werden, wie sich hohe Rücklaufverhältnisse auf den Methanolgehalt im Destillat auswirken. Die Versuche wurden dabei in der im folgenden Kapitel vorgestellten Anlage durchgeführt.

### 6.1 Beschreibung der Kleindestillationsanlage

Die verwendete Anlage wurde von Markus Stauber im Rahmen seiner Diplomarbeit 2015 aufgebaut. Es handelt sich dabei um eine verspiegelte Rektifikationsanlage mit DN 30. Zur besseren Lesbarkeit wird diese Anlage im Folgenden als Kleindestillationsanlage bezeichnet. Die nachfolgende Anlagenbeschreibung wurde sinngemäß seiner Diplomarbeit entnommen und soll hier der Vollständigkeit halber angeführt werden.

Als Vorlagebehälter dient ein Siedekolben DN 30 der Firma NORMAG mit einem Fassungsvermögen von 2 l, an welchem die Verstärkereinheit angeschlossen ist. Die Glasschüsse sind durch einen Hochvakuummantel thermisch isoliert. Dadurch wird der interne Rücklauf minimiert. Der Rücklauf kann über einen externen Rücklaufteiler eingestellt werden. In Abb. 6-1 sind alle Komponenten der Versuchsanlage gekennzeichnet und werden in weiterer Folge beschrieben.

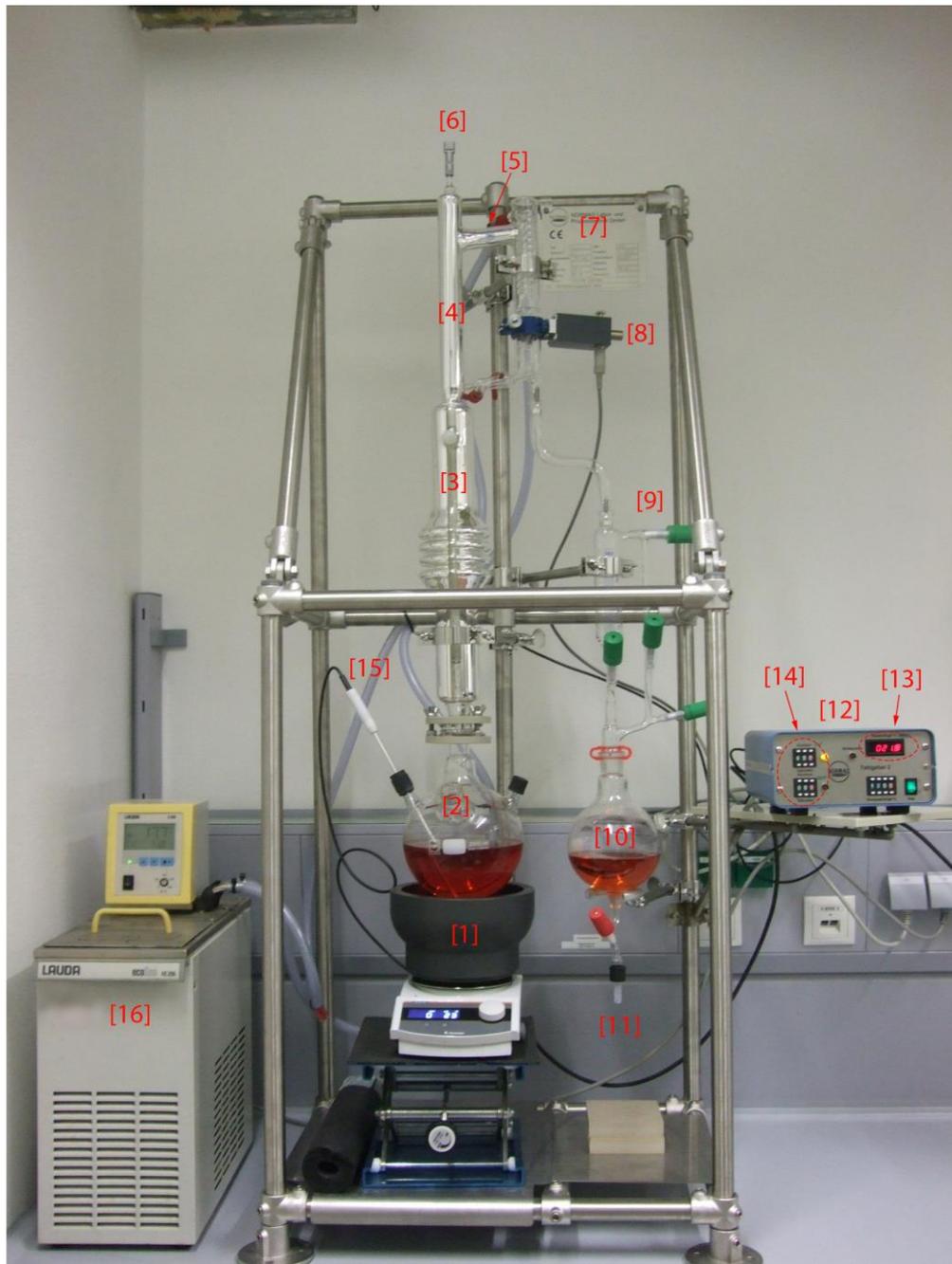


Abb. 6-1: Aufbau der Kleindestillationsanlage (Stauber, 2015)

- 1 Heiz- und Rührvorrichtung 800 W
- 2 Destillationsblase/Vorlagebehälter 2 Liter
- 3 Destillationssäule
- 4 Steigrohr
- 5 Geistrohr
- 6 Kopftemperaturindikator Pt100
- 7 Kopfkondensator
- 8 Rücklaufteiler

- 9 Vakuumvorrichtung (optional)
- 10 Destillatsammelbehälter
- 11 Probenahmestelle
- 12 Steuereinheit
- 13 Kopftemperaturanzeige
- 14 Rücklaftaktung
- 15 Sumpftemperaturindikator Pt1000
- 16 Durchlaufkühler

### 6.1.1 Heiz- und Rührvorrichtung

Zum Erhitzen und Durchmischen der Vorlage wird ein Magnetrührer mit Heizung der Firma Heidolph159 verwendet. Die maximale Heizleistung beträgt 0,8 kW. Zum besseren Wärmeübergang befindet sich ein zur Geometrie des Siedekolbens passender Aufsatz auf der Heizplatte.

### 6.1.2 Sumpftemperaturindikator Pt1000

Die Sumpftemperatur wird mit einem Pt1000 Temperatursensor ermittelt, welcher direkt mit der Heizvorrichtung verbunden ist. Dadurch kann eine genaue Regelung der Sumpftemperatur erfolgen.

### 6.1.3 Destillationsblase/Vorlagebehälter

Als Vorlagebehälter dient ein 2 Liter Siedekolben in Kugelform aus Borosilikatglas. Dieser kann über eine GL 32 Stutzenöffnung befüllt werden. Zusätzlich befinden sich zwei GL 18 Stutzen an der Oberseite der Destillationsblase, wodurch die Temperatursensoren einfach angebracht werden können.

### 6.1.4 Destillationssäule

Als Destillationssäule wird ein Kolonnenschuss mit einem Normdurchmesser von 30 mm und einer Länge von 300 mm verwendet. Um die Energieverluste möglichst gering zu halten, ist der Kolonnenschuss mit einem silberspiegelten Vakuummantel ausgestattet. Für die im Rahmen der Masterarbeit durchgeführten Versuche wurde der Kolonnenschuss mit Raschigringen aus Borosilikatglas befüllt.

### 6.1.5 Steig- und Geistrohr

Oberhalb des gepackten Kolonnenschusses befindet sich das Steig- und Geistrohr mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Länge von 300 mm für das Steigrohr bzw. 100 mm für das Geistrohr. Um die Energieverluste möglichst gering zu halten, ist auch dieser Teil der Anlage mit einem silberspiegelten Vakuummantel ausgestattet.

### 6.1.6 Kopftemperaturindikator Pt100

Zur Erfassung der Dampftemperatur ist am Kopf der Kolonne ein Pt100- Element angebracht. Die Kopftemperatur wird während des gesamten Versuches dokumentiert und dient unter anderem zur Kontrolle des Destillationsfortschrittes.

### 6.1.7 Kopfkondensator

Im Kopfkondensator werden die aufsteigenden Dämpfe vollständig kondensiert. Die dazu zur Verfügung stehende Wärmeaustauschfläche beträgt laut Hersteller 0,002 m<sup>2</sup>. Als Kühlmedium wird Wasser verwendet.

### 6.1.8 Rücklaufteiler

Das Rücklaufverhältnis wird durch einen Elektromagneten und einen elektromagnetischen Pendeltrichter geregelt. Dabei wird je nach Stellung des Pendeltrichters das Destillat zurück in die Blase oder weiter in den Sammelbehälter geführt.

### 6.1.9 Vakuumvorrichtung

Bei der Vakuumvorrichtung handelt es sich um eine Anschütz-Thiele-Vorrichtung. Diese ermöglicht die Destillation unter Vakuum. Bei den im Rahmen der Masterarbeit durchgeführten Versuchen wurde jedoch unter Umgebungsdruck destilliert.

### 6.1.10 Steuereinheit

Über die Steuereinheit der Firma NORMAG wird das Rücklaufverhältnis geregelt. Dazu kann die Abnahme- bzw. Rücklaufzeit in Sekunden eingestellt werden. Das Verhältnis von Rücklaufzeit zu Abnahmezeit stellt das Rücklaufverhältnis  $r$  dar. Zusätzlich zur Regelung des Rücklaufverhältnisses kann über die Steuereinheit die Kopftemperatur abgelesen werden.

## 6.2 Versuchsbeschreibung Kleindestillationsanlage

Die Vorgehensweise war bei all den in der Kleindestillationsanlage durchgeführten Versuchen gleich. Als Ausgangsgemisch wurden jeweils 1,2 kg mit der in Tab. 6-1 dargestellten Zusammensetzung verwendet.

	Zusammensetzung	Zusammensetzung [g]
<b>Methanol</b>	1000 ppm	1,2
<b>Ethanol</b>	5 %gew	60
<b>Wasser</b>	-	1138,8

Tab. 6-1: Zusammensetzung des Ausgangsgemisches

Nachdem das Ausgangsgemisch gewogen und die Masse dokumentiert wurde, wurde die synthetische Maische in die Destillationsblase gefüllt. Anschließend wurde die Destillationsblase mit einer Laborhebebühne in die richtige Position gebracht und das Rührwerk aktiviert. Nach wenigen Minuten wurde mit einer Spritze die Feedprobe gezogen. Während dieser Zeit wurde der Wasserzulauf für den Durchlaufkühler aktiviert und überprüft, ob die Belüftungsventile geöffnet sind. Der Rücklaufteiler wurde auf totalen Rücklauf gestellt und anschließend die Heizung aktiviert. Nachdem die ersten Tropfen den Kühler durchlaufen hatten, wurde die Stoppuhr aktiviert und solange mit totalem Rücklauf destilliert, bis die Kopftemperatur konstant war. Blieb die Kopftemperatur mehrere Minuten konstant, konnte man von einem stationären Verhalten ausgehen. Danach wurde das Rücklaufverhältnis eingestellt und Proben zu jeweils 10 ml entnommen. Nach dem Destillationsende wurde die Masse des Rückstandes gewogen und eine Rückstandsprobe gezogen.

### 6.3 Versuchsdurchführung Kleindestillationsanlage

Ziel der Versuche war es, herauszufinden, ob sich das Methanol durch ein hohes Rücklaufverhältnis im Destillat aufkonzentrieren lässt. Dadurch wäre es möglich, das Methanol im Vorlauf stark anzureichern und im Mittellauf, durch ein geringeres Rücklaufverhältnis, zu reduzieren.

Um herauszufinden, wie sich die Methanolkonzentration bei sehr hohem Rücklaufverhältnis verhält, wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei welcher sich die einzelnen Versuche rein durch die Veränderung des externen Rücklaufverhältnisses unterschieden. Als Rücklaufverhältnisse wurden  $r = 1$ ,  $r = 5$ ,  $r = 10$  und  $r = 20$  gewählt. Als Heizleistung wurde in allen Versuchen die maximale Heizleistung der Heizplatte von 800 W gewählt und die Zusammensetzung der Vorlage wurde, wie in Tab. 6-1 ersichtlich, ebenfalls für alle Versuche gleich gewählt. Als Probenvolumen wurden 10 ml ausgewählt.

Wie in Abb. 6-2 zu erkennen, unterscheiden sich die Methanolverläufe bei unterschiedlichen Rücklaufverhältnissen stark voneinander. Die höchste Konzentration wurde bei einem Rücklaufverhältnis von  $r = 20$  erreicht. Es ist ein klarer Trend zu erkennen, dass mit steigenden Rücklaufverhältnissen die Methanolkonzentrationen steigen. Dies lässt darauf schließen, dass sich bei hohen Rücklaufverhältnissen das Methanol aufkonzentrieren lässt. Bei einem geringen Rücklaufverhältnis von  $r = 1$  konnte eine niedrige Methanolkonzentration im Mittellauf erreicht werden.

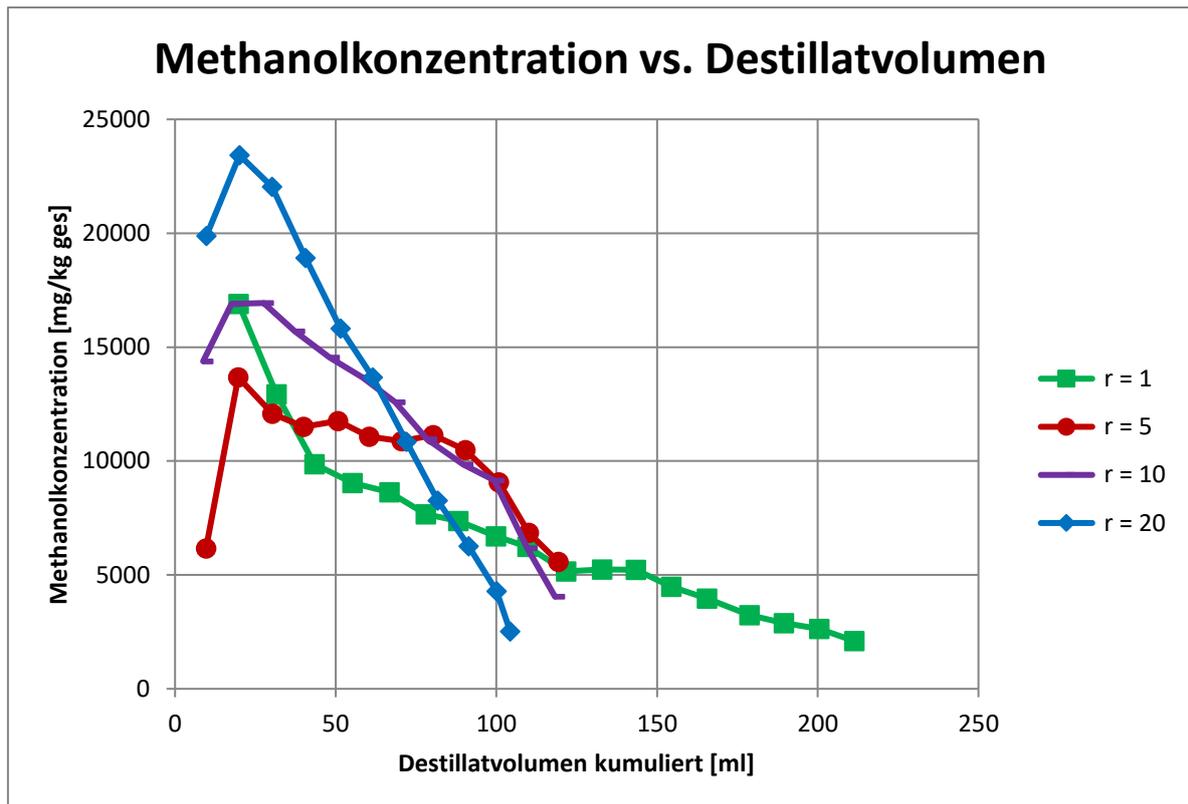


Abb. 6-2: Methanolkonzentrationen bei verschiedenen Rücklaufverhältnissen  $r$

Wie in Abb. 6-2 ersichtlich, kann bei einem Rücklaufverhältnis von  $r = 1$  zwar der Methanolgehalt gesenkt werden, jedoch sinkt damit verbunden auch der Ethanolgehalt (s. Abb. 6-3). Dies führt dazu, dass das Verhältnis MeOH/EtOH trotz geringen Methanolkonzentrationen hoch ist. Bei den anderen Versuchen war der Ethanolgehalt annähernd gleich.

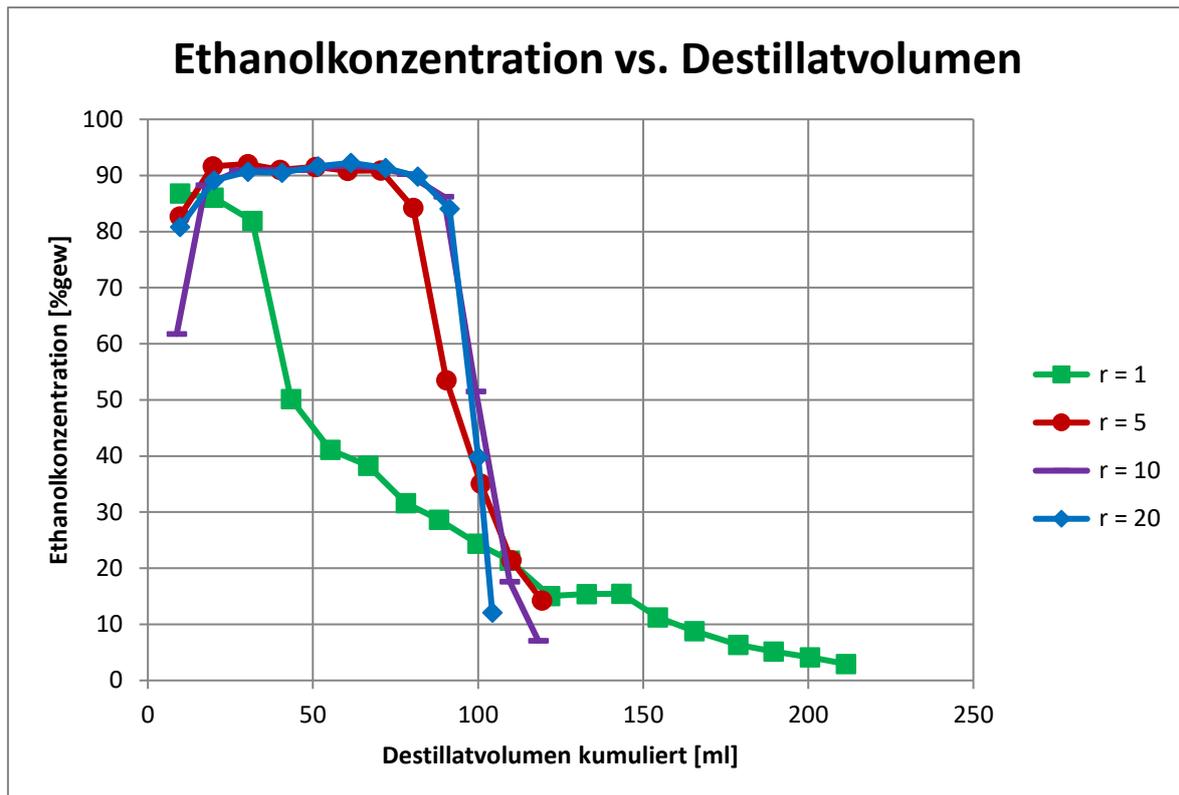


Abb. 6-3: Ethanolkonzentrationen bei verschiedenen Rücklaufverhältnissen  $r$

Vergleicht man die Werte der MeOH/EtOH Verhältnisse, sieht man, dass das Verhältnis von MeOH/EtOH bei  $r = 5$  im Bereich des Mittellaufes am geringsten ist, was dafürspricht, dass bei gleichem Ethanolgehalt weniger Methanol im Produkt vorliegt. Das höchste MeOH/EtOH-Verhältnis konnte bei einem Rücklauf von  $r = 20$  erreicht werden (s. Abb. 6-4).

Durch die Erkenntnisse dieser Versuche soll versucht werden, den Methanolgehalt im Vorlauf durch Wahl eines hohen Rücklaufverhältnisses zu erhöhen um im anschließenden Mittellauf, durch Wahl eines geringen Rücklaufverhältnisses, geringe Methanolbelastungen zu erreichen.

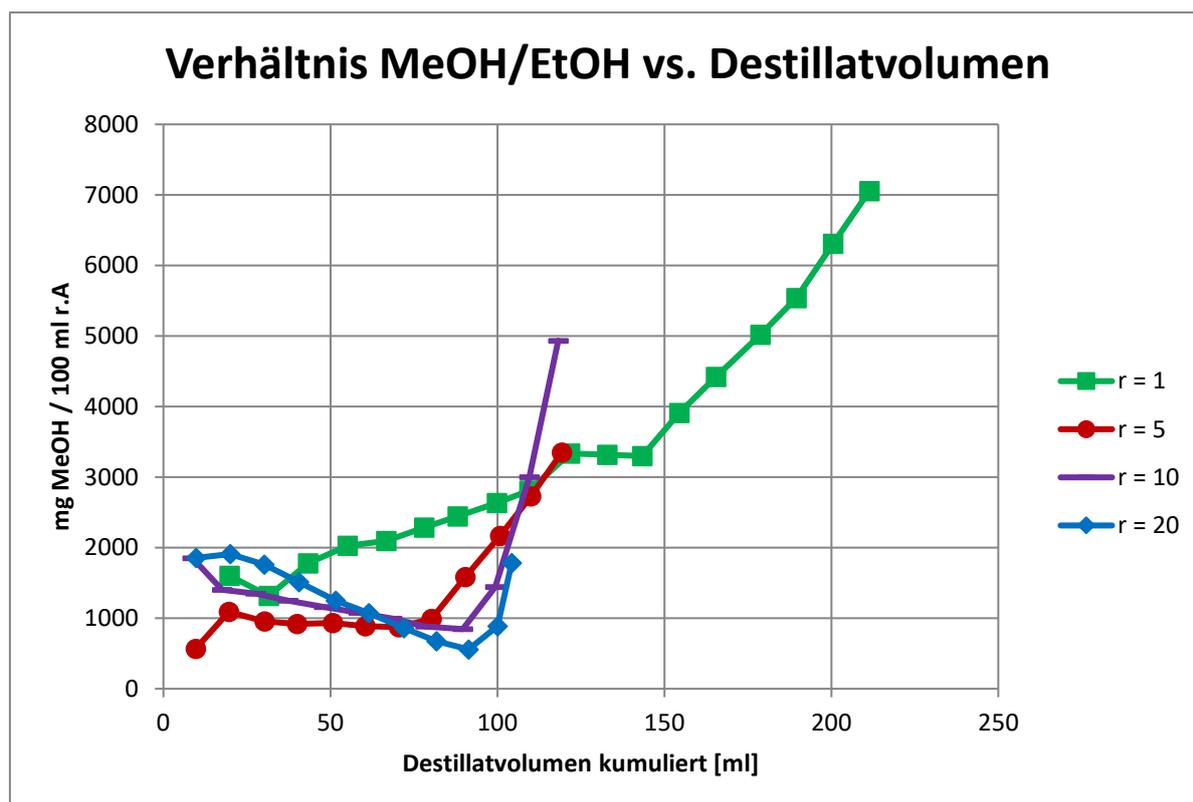


Abb. 6-4: Verhältnisse MeOH/EtOH bei verschiedenen Rücklaufverhältnissen  $r$

## 6.4 Planung der Großdestillationsanlage

Nach den Versuchen in der Kleindestillationsanlage sollte versucht werden, die Ergebnisse auf die Großdestillationsanlage zu übertragen.

Als Großdestillationsanlage wird die im Rahmen der Versuche verwendete Batch-Destillationskolonne aus dem Technikum des Instituts für chemische Verfahrenstechnik, mit einem Fassungsvermögen von 40 l, bezeichnet. Die Bezeichnung Großdestillationsanlage dient der besseren Lesbarkeit und durch die Bezeichnungen Groß-/Kleindestillationsanlage lassen sich mögliche Verwechslungen vermeiden.

Da in einfachen Batch-Anlagen ohne externem Rücklaufteiler das interne Rücklaufverhältnis nur schwer beeinflusst werden kann, wurde ein Aufbau entwickelt, welcher relativ einfach in bestehende Kolonnen eingebaut werden kann und durch welchen es möglich ist, das interne Rücklaufverhältnis zu beeinflussen. Dabei musste bei der Planung auf bestimmte Ziele geachtet werden:

- Methanol soll im Vorlauf angereichert werden um ein Produkt mit möglichst wenig Methanol zu erreichen.
- Die Möglichkeit des Umschaltens von dem trenneffizienten gepackten Teil für die Vorlaufabtrennung auf das Geistrohr für den Hauptlauf soll möglich sein.
- Die Anlage soll möglichst günstig sein.
- Die Anlage soll möglichst einfach ausgeführt sein, um in bestehenden, in der Landwirtschaft eingesetzten Anlagen integriert werden zu können.

Um diese Ziele zu erreichen, wurde ein neuer Kolonnenaufbau entwickelt. In Folge der Literaturrecherche folgte der Entschluss, den Kolonnenaufbau in Form eines gepackten Kupferrohres umzusetzen (s. 6.5.4).

## 6.5 Beschreibung der Großdestillationsanlage

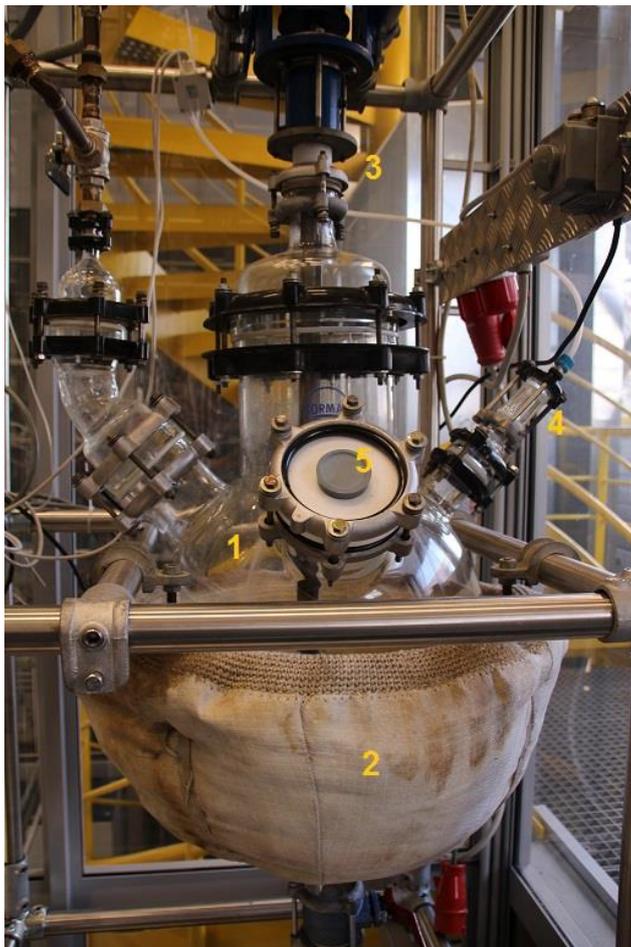


Abb. 6-5: Destillationsblase mit Heizpilz und weiteren Komponenten

- 1 Destillationsblase
- 2 Heizpilz
- 3 Rührvorrichtung
- 4 Druckmessumformer
- 5 Befüllungsöffnung

### 6.5.1 Heiz- und Rührvorrichtung

Die Wärmezufuhr erfolgt über einen elektrischen Heizpilz mit einer maximalen Leistung von 4 kW. Der Heizpilz ist in 3 Segmente unterteilt, das obere, das mittlere und das untere Segment, welche jeweils einzeln gesteuert werden können. Die maximal erreichbaren Heizleistungen in den einzelnen Segmenten betragen 1,555 kW für das untere, 1,075 kW für das mittlere und 1,37 kW für das obere. Die Steuerung der Maischetemperatur erfolgt über 3 In-

tervallschalter (s. Abb. 6-6). Um ein Anbrennen bei Versuchen mit Fruchtmaischen zu verhindern, ist ein Rührwerk angebracht, welches zu einer guten Durchmischung der Maische führt.



Abb. 6-6: Leistungssteller Heizpilz

### 6.5.2 Destillationsblase - Vorlagebehälter

Als Vorlagebehälter dient ein ca. 40 l Rundkolben der Firma QVF aus Borosilikatglas mit fünf Stutzenöffnungen (siehe Abb. 6-5). Die Öffnung an der Vorderseite dient zur Befüllung, die Öffnung auf der rechten Seite zur Messung der Druckdifferenz zwischen der Blase und der Umgebung. Über die obere Öffnung gelangt die Rühreinheit in die Blase. Der Dampf steigt über die linke Öffnung nach oben und gelangt in das Geistrohr, beziehungsweise optional in die gepackte Kolonne. Zusätzlich befindet sich an der Unterseite eine Öffnung zur Entleerung der Blase. Durch die Öffnung auf der Hinterseite wird ein Widerstandsthermometer zur Sumpftemperaturmessung in die Blase geführt.

### 6.5.3 Kopfkondensator

Um den Dampf in die Flüssigphase zu überführen, wird er durch einen Kondensator geführt (s. Abb. 6-7). Dieser besteht aus zwei Teilen. Der obere Teil ist wassergekühlt und wird im Gegenstrom durchlaufen. Das Wasser durchströmt dabei den Kondensator mit einer Temperatur von ca. 12 °C, unterliegt jedoch Temperaturschwankungen, da es sich um gewöhnliches Leitungswasser handelt. Die Durchflussmenge kann über ein Stellventil geregelt werden. Um eine vollständige Kondensation bzw. eine Kühlung des Destillates zu gewährleisten,

ist unterhalb des wassergekühlten Kondensators ein weiterer Kondensator installiert. Dieser wird mit Methanol bei einer Temperatur von 5 °C durchströmt. Um die Kühltemperatur zu gewährleisten, wird ein Kryostat der Firma Lauda verwendet (s. Abb. 6-8).



Abb. 6-7: Kopfkondensator



Abb. 6-8: Kryostat

#### 6.5.4 Gepackte Kolonne und Geistrohr

Um Einfluss auf den Rückfluss in der Anlage nehmen zu können, wurde als Bypass zum gewöhnlichen Geistrohr ein mit Kupferwolle gepacktes Rohr mit Doppelmantel eingebaut (s. Abb. 6-9).

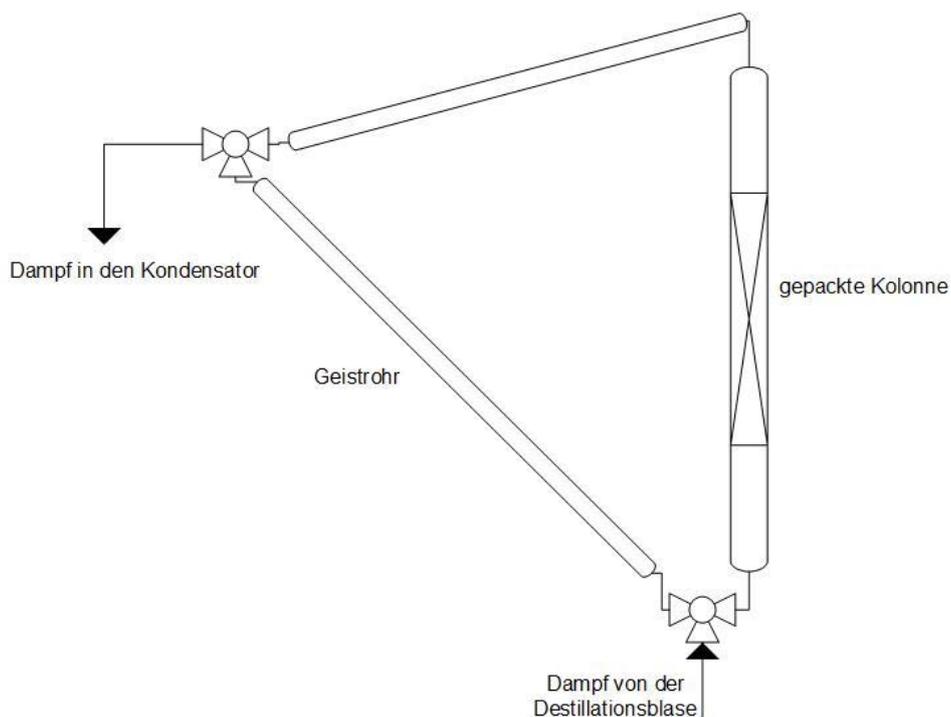


Abb. 6-9: Prinzipskizze Geistrohr und gepackte Kolonne

Durch die Kupferpackung soll der Stoffaustausch verbessert werden. Sollten andere Packungen verwendet werden, können diese einfach gewechselt oder entfernt werden. Weiters kann über den Doppelmantel in Verbindung mit einem Kompaktthermostaten (s. Abb. 6-11) die Kolonnentemperatur geregelt werden. Dabei kann sowohl die Durchflussmenge als auch die Wassertemperatur variiert werden. Durch die Regelung der Kolonnentemperatur verhält sich die gepackte Kolonne ähnlich wie ein partieller Kondensator (Dephlegmator), bei welchem durch Regelung der Temperatur schwerersiedende Stoffe partiell kondensiert werden können. Über zwei Kugelhähne kann geregelt werden, ob der aus der Blase aufsteigende Dampf über die gepackte Kolonne zur effizienten Vorlaufabtrennung, oder über das herkömmliche Geistrohr, geführt wird. Das Geistrohr besteht aus einem Kupferrohr mit 25 mm Durchmesser und einer Länge von 600 mm. Die gepackte Kolonne hat ebenfalls einen Durchmesser von 25 mm und eine Länge von 600 mm.



Abb. 6-10: Geistrohr und gepackte Kolonne mit 3-Wege-Hähne

Die Kühlung der gepackten Kolonne erfolgt mittels eines Lauda K 20 Kompaktthermostates mit Wasser als Kühlmedium. Der Wasserdurchfluss wird mit einem optischen Durchflussmesser überwacht.



Abb. 6-11: Kompaktthermostat Lauda K 20

Bei den ersten Versuchen war die gepackte Kolonne sowie das Geistrohr parallel zueinander schräg in die Anlage eingebaut (s. Abb. 6-10). Diese Variante wurde aufgrund des Platzmangels in der Anlage gewählt. Nach den ersten Versuchen wurde jedoch vermutet, dass sich durch eine senkrecht stehende Kolonne höhere Trennleistungen als mit einer schräg liegenden Kolonne erzielen lassen. Diese Annahme beruht darauf, dass das Kondensat in der schräg liegenden Kolonne entlang der Mantelinnenseite nach unten läuft und dadurch

ein geringer Stoffaustausch erzielt wird. Um eine höhere Trennleistung zu erreichen, muss das Kondensat jedoch durch die gepackte Kupferwolle laufen. Aufgrund dieser Annahme wurde die gepackte Kolonne ausgebaut und wie in Abb. 6-12 dargestellt umgebaut.



Abb. 6-12: Gepackte Kolonne und Geistrohr; links: vor dem Einbau; rechts: nach dem Einbau

### 6.5.5 Sumpftemperaturmessung und Differenzdruckmessung

Um die Heizleistung regeln zu können, ist es notwendig die Sumpftemperatur zu kennen. Bis zu einer Sumpftemperatur von ca. 50 °C kann mit voller Heizleistung geheizt werden. Anschließend soll die Heizleistung reduziert werden, um eine zu hohe Verdampfungsrate zu verhindern. Ist die Heizleistung zu hoch, kommt es durch zu hohe Dampfbelastung zum Fluten der Anlage. Aus diesem Grund ist ein Pt100 Widerstandsthermometer in der Destillationsblase angebracht. Dieses wird über ein dünnes Glasrohr soweit in die Blase geführt, bis ein Kontakt mit dem Blaseninhalt sichergestellt ist. Die Sumpftemperatur wird zusätzlich in einem Prozessleitsystem aufgezeichnet. Zusätzlich zur Sumpftemperaturmessung erfolgt die Messung des Differenzdruckes mittels eines Druckmessumformers. Die Druckdifferenz zwischen der Destillationsblase und der Umgebung zu kennen ist notwendig, um ein Fluten der Anlage zu erkennen. Beim Fluten bricht der Gegenstrom zwischen Gas und Flüssigkeit zusammen. Immer mehr Flüssigkeit sammelt sich und staut sich auf, bis sie vom Gas nach oben ausgetragen wird. In diesem Punkt steigt der Druck stetig an, ohne dass ein Destillat abzug stattfindet. Der Messbereich des Druckmessumformers liegt zwischen 0 und 70 mbar. Der grafisch im Prozessleitsystem dargestellte Druckbereich reicht aufgrund des ausgege-

benen Messsignals jedoch von 0 bis 20 mbar. Deshalb sollte spätestens bei einer angezeigten Druckdifferenz von 20 mbar ein Druckausgleich durch Wechseln der Position der 3-Wege-Hähne erfolgen, um einen unkontrollierten Druckanstieg zu vermeiden.

### 6.5.6 Kopftemperaturmessung

Zur Messung der Kopftemperatur ist die Anlage mit 3 Pt100-Widerstandsthermometern ausgestattet. Je nach Destillationsvariante können die Temperaturen am Kopf der gepackten Kolonne sowie des Geistrohres gemessen werden (s. Abb. 6-13). Die dritte Temperaturmessstelle ist am Kopf der Anlage unmittelbar vor dem Eintritt des Dampfes in den Kondensator angebracht. Die Widerstandsthermometer werden dabei mit T-Stücken über Schraubverbindungen mit der Anlage verbunden. Die Messung der Kopftemperatur ist unerlässlich, da sie Auskunft über den Destillationsfortschritt gibt und die Trennleistung qualitativ beurteilt werden kann.



Abb. 6-13: Kopftemperaturmessung

### 6.5.7 Prozessleitsystem

Das Prozessleitsystem dient zur Aufzeichnung der Daten und zur Überwachung des Destillationsprozesses. Es werden sämtliche Temperaturen, die Druckdifferenz, sowie die Destillationszeit dokumentiert und visualisiert (s. Abb. 6-14). Weiters können die Einstellwerte der Heizung mitdokumentiert werden.

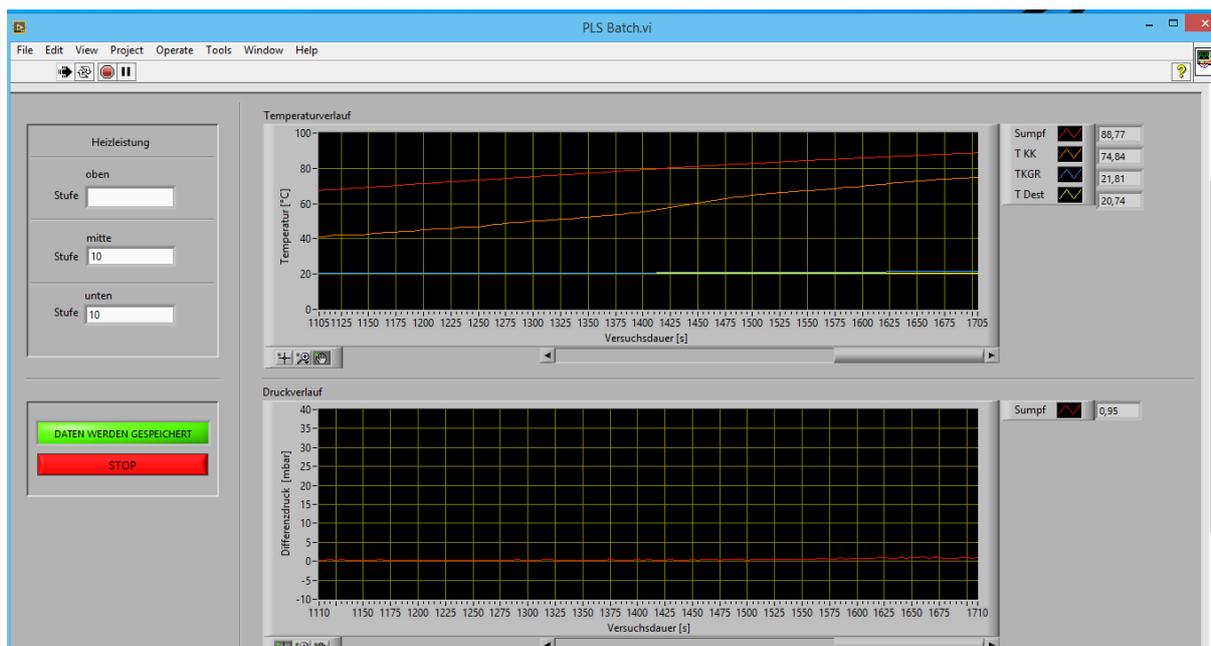


Abb. 6-14: Benutzeroberfläche des Prozessleitsystems

## 6.6 Versuchsdurchführung Großdestillationsanlage

Die Vorgehensweise in der Großdestillationsanlage war im Wesentlichen bei allen Versuchen gleich. Zu Beginn wurde die Destillationsblase befüllt und der Wasserzulauf geöffnet, welcher den oberen Teil des Kopfkondensators durchströmt. Vor Inbetriebnahme der Heizung wurde der Kryostat für den Kopfkondensator aktiviert. Wurde im Versuch über die gepackte Kolonne destilliert, musste auch das Thermostat für die Temperierung der gepackten Kolonne aktiviert werden. Haben diese ihre Zieltemperatur erreicht, konnte die Heizung aktiviert werden. In der Zwischenzeit mussten, je nach Destillationsart, über das Geistrohr oder die gepackte Kolonne die beiden 3-Wege-Hähne in die richtige Position gebracht werden, da es ansonsten zu Überdruck in der Blase kommen konnte. Weiters wurde das Prozessleitsystem in Betrieb genommen, mit welchem die Temperatur und der Druck überwacht und aufgezeichnet wurden. Das Aufheizen erfolgte bis zu einer Sumpftemperatur von ca. 50 °C mit voller Heizleistung, danach wurde die Heizleistung auf den gewünschten Wert reduziert. Während des gesamten Destillationsverlaufes war der Differenzdruck zu beobachten, da es bei zu hoher Kühlleistung der gepackten Kolonne oder zu hoher Heizleistung der Sumpfheizung zu einem Druckanstieg kommen konnte. Stieg die Druckdifferenz über 15 mbar, wurde der Versuch abgebrochen und durch einen Stellungswechsel der 3-Wege-Hähne für einen Druckausgleich gesorgt. Lief der Versuch planmäßig ab, stieg der Druck nicht über 5 mbar.

Das Destillat wurde nach dem Kopfkondensator in Bechergläsern zu je 50 ml gesammelt, gewogen, in Probefläschchen abgefüllt und gekühlt, um das Verdunsten leicht flüchtiger Stoffe zu verhindern. Nach Destillationsende wurde die Heizung, sowie der Kryostat und das Wasserbad abgeschaltet und der Wasserzulauf geschlossen. Eine Rückstandsprobe wurde gezogen und der Rückstand ausgewogen.

## 6.7 Versuchsbeschreibung Großdestillationsanlage

Im Rahmen der ersten Versuche wurden der Betriebsbereich und die Grenzen der Anlage hinsichtlich Heizleistung und Kühlwassertemperatur der gepackten Kolonne eruiert. Der Betriebsbereich musste abgegrenzt und Betriebspunkte gefunden werden, bei denen die Destillation möglichst effizient abläuft. Dies ist dann der Fall, wenn der Dampf die gepackte Kolonne bzw. das Geistrohr durchsteigt und eine kontinuierliche Destillatabnahme zustande kommt. Weiters wurde die Anlage auf Dichtheit überprüft. Wichtig war auch herauszufinden, ob sich durch die Verwendung der gepackten Kolonne andere Ergebnisse als bei der Destillation über das Geistrohr erzielen lassen.

Bei den ersten Versuchen wurde über das senkrecht stehende Geistrohr destilliert und die Ergebnisse als Vergleichswerte für die Versuche über die gepackte Kolonne verwendet. Im Anschluss wurden Versuche über die gepackte Kolonne durchgeführt, wobei die Kolonnen-temperatur zwischen 55 und 80 °C variiert wurde. Es wurde mit einer moderaten Heizleistung von ca. 1,3 kW destilliert und jeweils 6 kg Vorlage mit folgender Zusammensetzung verwendet:

	Zusammensetzung [mg/kg]	Sollwert [g]	Sollwert für 2 Be- hälter (12 kg) [g]	Istwert [g]
<b>Acetaldehyd</b>	500	6	12	13,4
<b>1-Propanol</b>	100	1,2	2,4	2,61
<b>Ethylacetat</b>	100	1,2	2,4	2,47
<b>2-Butanol</b>	100	1,2	2,4	2,41
<b>Isobutanol</b>	100	1,2	2,4	2,42
<b>3-Methyl-1-Butanol</b>	100	1,2	2,4	2,41
<b>1-Butanol</b>	100	1,2	2,4	2,39
<b>Methanol</b>	500	6	12	12,05
<b>Ethanol</b>	60000	720	1440	1498
<b>Wasser</b>	-	-	23500	23510

Tab. 6-2: Zusammensetzung des Ausgangsgemisches inkl. Istwerte der ersten beiden Versuche

Die Analysen der ersten Versuche mittels GC-MS (Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung) zeigten, dass die verwendete Methode nicht zielführend ist (s. Kap. 6.9.2), da die Proben in ihrer Zusammensetzung stark variierten und dadurch starke Matrixeffekte beobachtet wurden. Dadurch sind die quantitativen Ergebnisse der ersten Versuche zu vernachlässigen. Nichts desto trotz lässt sich anhand des Verlaufes in Abb. 6-15 und Abb. 6-16 erkennen, dass bei Verwendung der gepackten Kolonne Methanol angereichert werden kann und sich außerdem das Verhältnis MeOH/EtOH beeinflussen lässt.

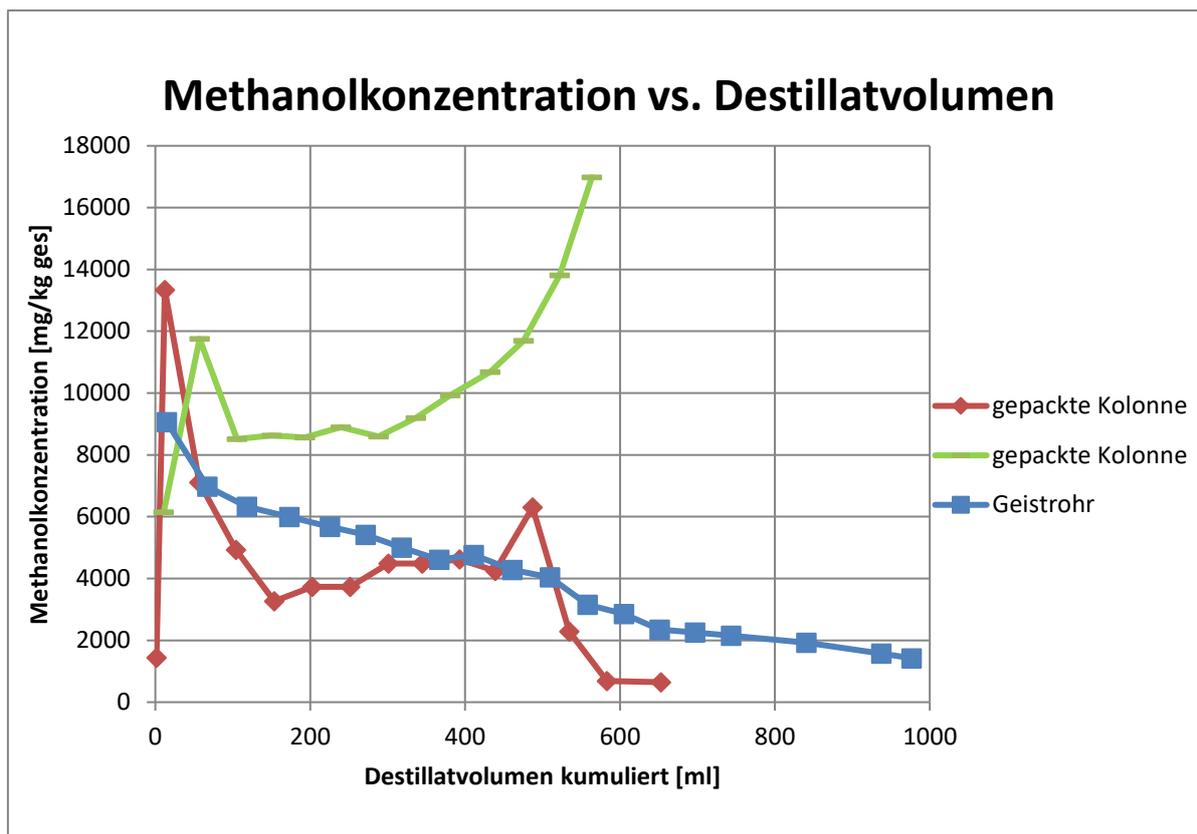


Abb. 6-15: Methanolkonzentration der Vorversuche über die gepackte Kolonne bzw. das Geistrohr

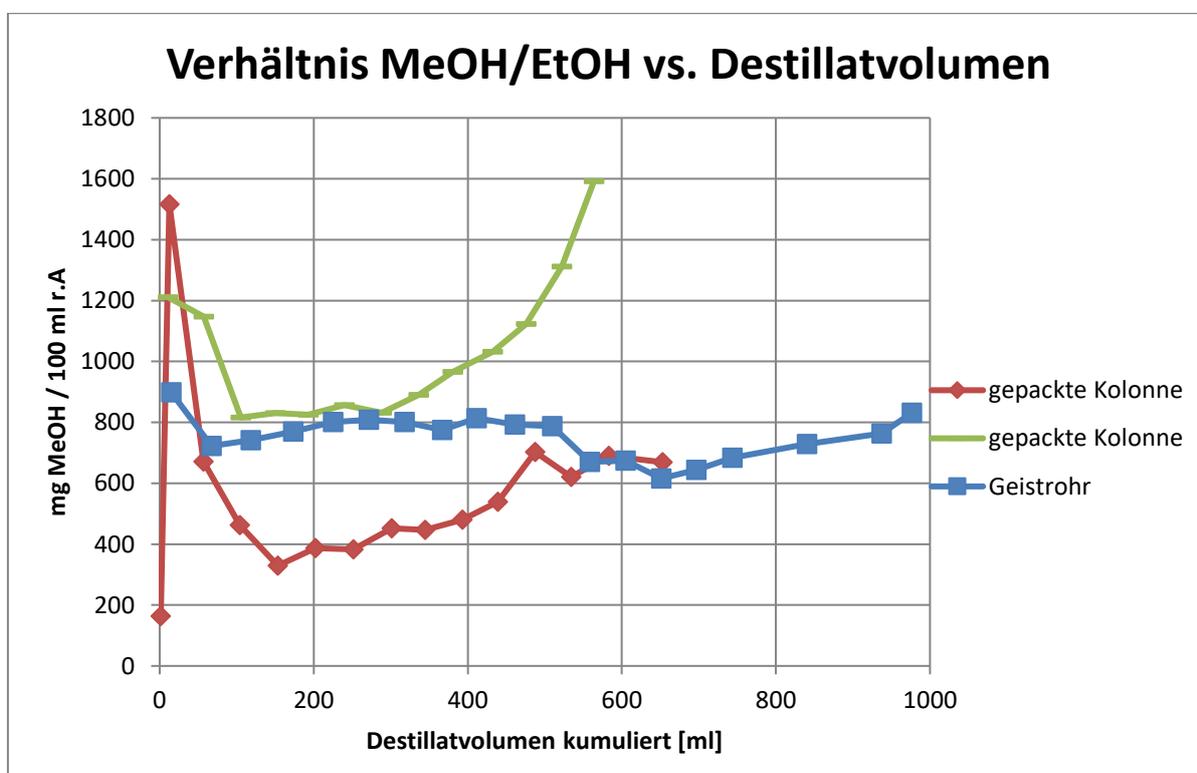


Abb. 6-16: Verhältnisse MeOH/EtOH der Vorversuche über die gepackte Kolonne bzw. das Geistrohr

Es stellte sich heraus, dass der Rücklauf bei gleichem Feed von drei Faktoren abhängig ist:

- der Heizleistung
- der Kolonnentemperatur
- sowie der Packungsdichte.

### 6.7.1 Umbau der Anlage

Bei den ersten Versuchen waren die gepackte Kolonne sowie das Geistrohr parallel zueinander schräg in die Anlage eingebaut (s. Abb. 6-17 links). Nach den ersten Versuchen wurde die gepackte Kolonne jedoch ausgebaut und, wie in Abb. 6-17 rechts dargestellt und in Kap. 6.5.4 bereits beschrieben, zur Steigerung des Stoffaustauschs senkrecht eingebaut. Als zweite Maßnahme wurde die Menge an Kupferwolle reduziert. Bei einigen der bisher durchgeführten Versuche kam es durch die dicht gepackte Kupferwolle zu einem starken Druckanstieg. Betrug die Druckdifferenz mehr als 15 mbar, mussten die jeweiligen Versuche abgebrochen werden.



Abb. 6-17 links: Kolonnenteil vor dem Umbau; rechts: Kolonnenteil nach Umbau

### 6.8 Versuche nach dem Umbau

Wie sich bereits bei den in Kap 6.3 beschriebenen Versuchen in der Kleindestillationsanlage herausstellte, ist es möglich, Methanol im Destillat durch hohen Rücklauf anzureichern. Die beeinflussbaren Faktoren sind dabei die Packungsdichte, die Heizleistung sowie die Kühl-

leistung. Um jene Einstellungen herauszufinden, bei denen die höchste Methanolanreicherung zu erzielen ist bzw. um die Grenzen des Betriebsbereiches zu eruieren, wurde eine Versuchsmatrix erstellt (s. Tab. 6-3). Darin sind die Kolonnentemperatur in °C und die Heizleistung in kW bzw. Einstellwerten aufgetragen.

	60 °C	65 °C	69 °C	72 °C	76 °C	80 °C
0,95 kW 0/4/6	-	-	-	-	-	-
1,3 kW 0/8/8	-	-	-	-	-	-
1,54 kW 0/9/9	-	-	-	-	-	-
2,63 kW 0/10/10	-	-	-	-	-	-

Tab. 6-3: Versuchsmatrix mit Heizleistungen sowie Kolonnentemperaturen

Die Versuche wurden mit den in der Matrix dargestellten Einstellungen systematisch durchgeführt. Die Einflüsse der unterschiedlichen Parameter wurden miteinander verglichen und sind im Folgenden dargestellt. Als Ausgangsgemisch wurden jeweils 7 kg mit folgender Zusammensetzung verwendet:

	Zusammensetzung	Zusammensetzung [g]
<b>Methanol</b>	1000 ppm	7
<b>Ethanol</b>	5 %gew	350
<b>Wasser</b>	-	6643

Tab. 6-4: Zusammensetzung des Ausgangsgemisches

## 6.8.1 Packungsdichte

Wie bereits beschrieben, ist der interne Rückfluss unter anderem von der Packungsdichte der Kupferwolle abhängig. Da die Höhe der Packung durch die Geometrie der gepackten Kolonne vorgegeben ist, galt es herauszufinden, wie dicht diese gepackt werden soll. Bei zu hoher Dichte kommt es zum Fluten der Kolonne, wodurch der Differenzdruck ansteigt. Ist die Kolonne zu lose gepackt, verringert sich die spezifische Oberfläche wodurch der Stoffaustausch reduziert wird. Im Rahmen der Vorversuche wurden verschiedene Packungsdichten getestet und jene ausgewählt, bei welcher eine hohe Trenneffizienz bei geringem Druckverlust erreicht wurde (s. Abb. 6-18).



Abb. 6-18: Stränge aus Kupferwolle als Packungsmaterial

## 6.8.2 Heizleistung

Eine weitere Möglichkeit den Rücklauf zu beeinflussen, ist die Änderung der Heizleistung. Die im Folgenden verwendeten Einstellwerte des Temperaturreglers stehen für die in der Tabelle Tab. 6-5 dargestellten Heizleistungen. Die Einstellwerte wurden anhand der maximalen Leistung und der Intervallschaltdauer umgerechnet und entsprechen den in der Tab. 6-5 dargestellten Leistungen. Der Heizleistungsbereich der Versuchsmatrix wird nach unten hin mit 0,95 kW, dies entspricht der Einstellung 0/4/6, begrenzt. Wie sich herausstellte, ist die entsprechende Heizleistung zu gering um zielführende Ergebnisse zu erreichen. Selbst bei Kolonnentemperaturen bis 72 °C kommt es nach einer Zeit von 2 Stunden zu keinem Destillatstrom. Bei Kolonnentemperaturen über 72 °C kommt es zwar zu einem Destillatstrom,

allerdings ist dieser sehr gering und die Trennergebnisse sind schlecht, was für eine sehr geringe Methanolanreicherung spricht.

<b>Einstellwert</b>	<b>Einstellwert</b>	<b>Gesamtleistung</b>
<b>unteres Segment</b>	<b>mittleres Segment</b>	<b>[kW]</b>
10	10	2,63
9	9	1,54
8	8	1,30
6	4	0,95

Tab. 6-5: Heizleistung des Heizpilzes abhängig von den Einstellwerten

Nach obenhin ist die Versuchsmatrix mit 2,63 kW, durch die Einstellung 0/10/10, begrenzt. Die entsprechende Heizleistung ist bei dieser Einstellung zu hoch und es kommt bereits nach kurzer Zeit zum Fluten der Anlage, noch bevor der Dampf den Kopf der Anlage erreicht. Eine Ausnahme stellt der Versuch mit 80 °C Kolonnentemperatur dar. Bei diesem Versuch wurden die höchste Destillatrate und der geringste Rücklauf erzielt, jedoch kommt es zu keiner zufriedenstellenden Methanolanreicherung. Es soll allerdings angemerkt werden, dass bei diesem Versuch die geringste Ethanolkonzentration im Destillat erreicht wurde. Dieser Trend, sprich wenig Rücklauf und geringe Methanolkonzentration, entspricht jenem der Kleindestillationsanlage bei einem Rücklaufverhältnis von  $r = 1$ . Die Methanolkonzentration liegt auch unter jener des Versuches über das Geistrohr. Allerdings ist nicht nur der Anteil an Methanol, sondern auch jener des Ethanols deutlich geringer als bei den restlichen Versuchen, wodurch das Verhältnis MeOH/EtOH höher ist als jenes beim Geistrohrversuch. Bei den Versuchen mit 1,54 kW, entspricht der Einstellung 0/9/9, kam es zwar zu einem Produktstrom sowie einer Anreicherung des Produktes an Methanol, jedoch nur in geringem Ausmaß. In Abb. 6-19 sind die Methanolkonzentrationen bei unterschiedlichen Heizleistungen und einer konstanten Kolonnentemperatur von 65 °C dargestellt. Beim Versuch mit maximaler Heizleistung musste nach ca. 140 ml abgebrochen werden, da es zum Fluten der Anlage kam. Die höchste Methanolanreicherung gelang bei einer Heizleistung von 1,3 kW.

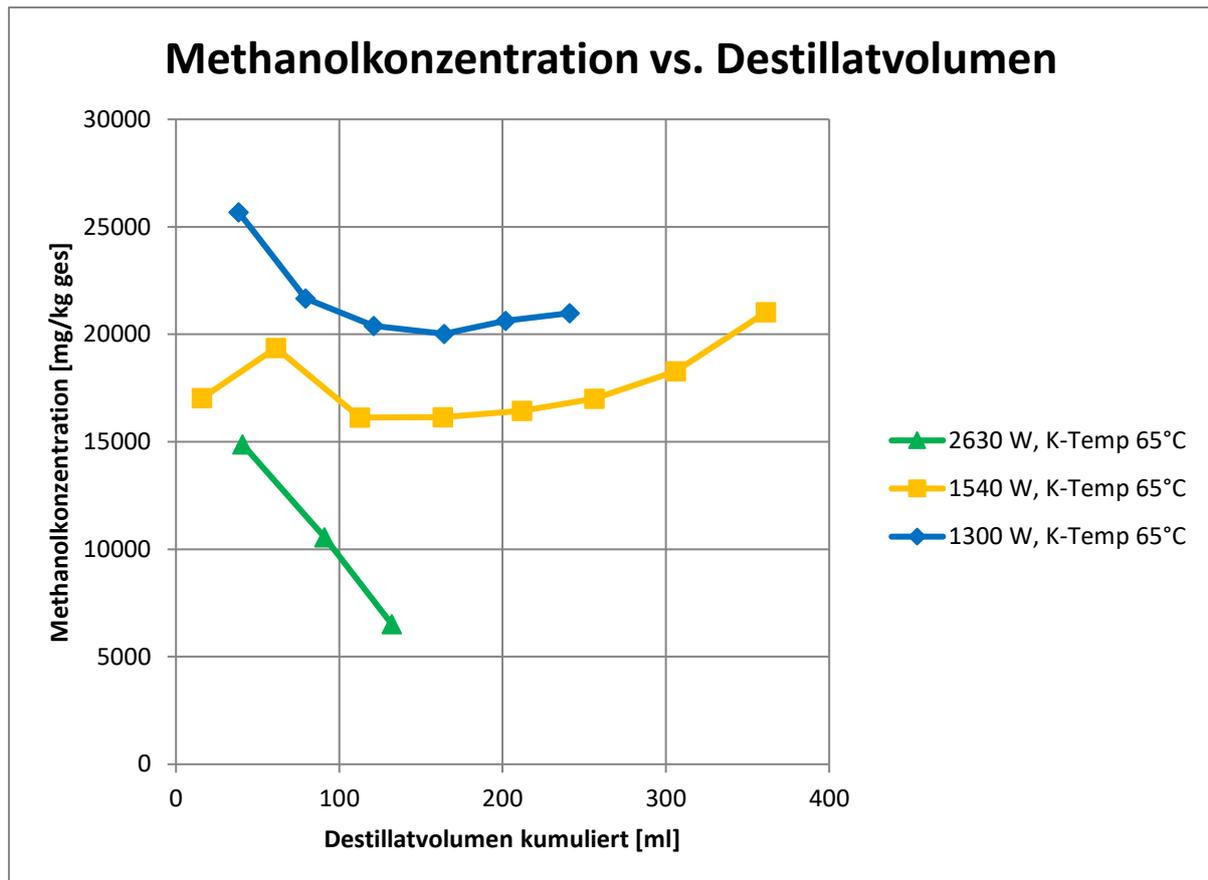


Abb. 6-19: Methanolkonzentration bei verschiedenen Heizleistungen und einer konstanten Kolonnentemperatur von 65 °C

Wie in Abb. 6-20 zu sehen, konnte bei einer Heizleistung von 1300 W ein MeOH/EtOH Verhältnis von 2500 mg MeOH / 100 ml r.A. erreicht werden, wohingegen bei Heizleistungen von 2630 W bzw. 1540 W nur Verhältnisse von ca. 1600 mg MeOH / 100 ml r.A. erreicht werden konnten.

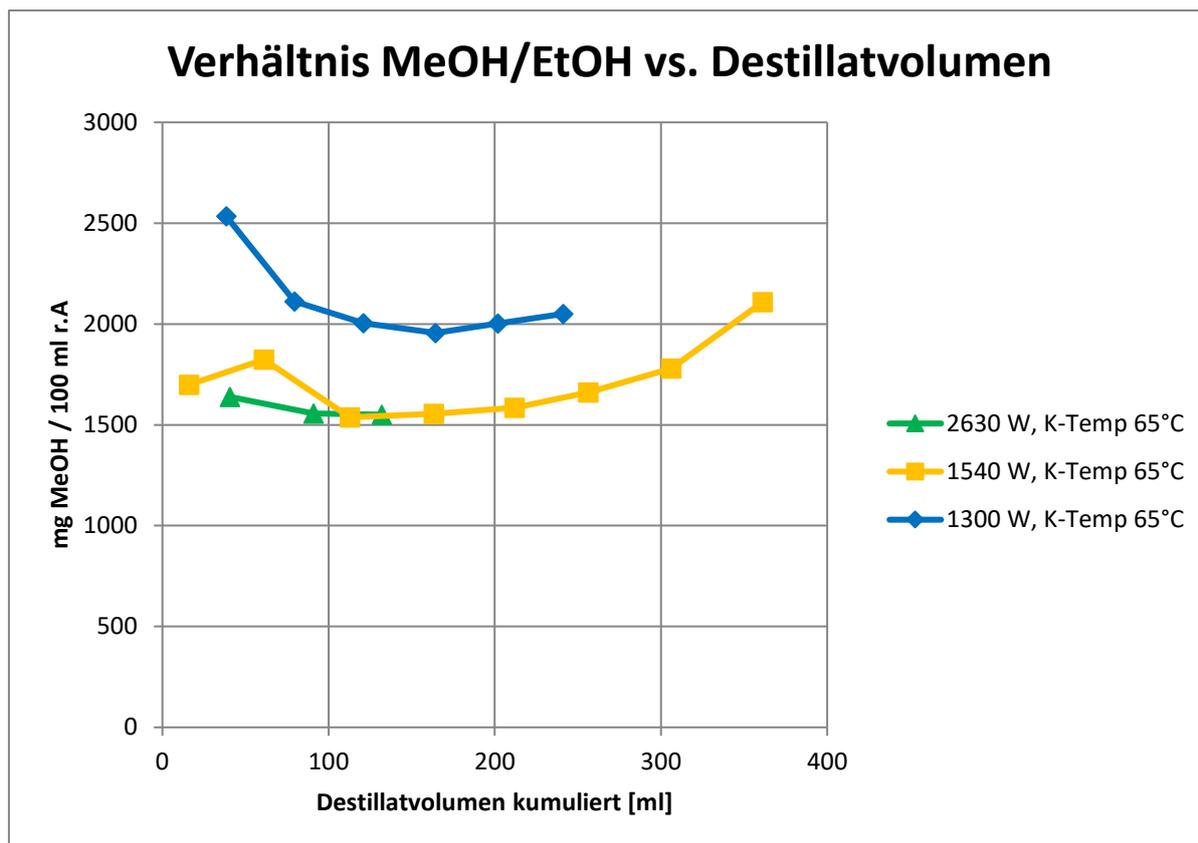


Abb. 6-20: Verhältnisse MeOH/EtOH bei verschiedenen Heizleistungen und einer konstanten Kolonnentemperatur von 65 °C

Der Trend, der bei der Kolonnentemperatur von 65 °C beobachtet wurde, zeigte sich auch bei anderen Kolonnentemperaturen. Heizleistungen von 2,63 kW (Einstellung 10/10/0) und 1,43 kW (Einstellung 9/9/0) sind zu hoch und Heizleistungen unter 1,05 kW (Einstellung 7/7/0) zu gering. Die besten Ergebnisse lassen sich mit einer Heizleistung von 1,3 kW (Einstellung 8/8/0) erreichen. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Heizleistung einen starken Einfluss auf den Methanolgehalt im Produkt hat und sich in unserer Versuchsanlage eine merkbare Methanolaufkonzentrierung durch Wählen einer Heizleistung von 1,3 kW erzielen lässt.

### 6.8.3 Kolonnentemperatur

Neben der Packungsdichte und der Heizleistung ist die Kolonnentemperatur wesentlich für den Destillationsverlauf verantwortlich. Die Kolonnentemperatur wird durch ein Thermostat geregelt. Bei den durchgeführten Versuchen wurde die Durchflussmenge konstant gehalten

und die Wassertemperatur verändert. Dabei wurde angenommen, dass die Wassertemperatur in etwa der Kolonnentemperatur entspricht.

Wie sich bei den Vorversuchen herausstellte, gibt es nur einen kleinen Bereich, in welchem die Destillation zielführend durchgeführt werden kann. Der Temperaturbereich des Kühlwassers liegt zwischen 65 und 80 °C. Bei Kühlwassertemperaturen unter 65 °C kommt kein Destillatstrom zu Stande, da sämtliche Komponenten durch die hohe Kühlleistung kondensieren und zurück in die Blase gelangen. Wird bei geringer Kühlwassertemperatur lange genug geheizt, kommt es zum Fluten der Anlage. Der in Abb. 6-21 dargestellte Versuch mit einer Kolonnentemperatur von 65 °C stellt eine Ausnahme dar. Möglicherweise hat sich innerhalb der Packung ein Strömungskanal gebildet, wodurch der Dampf unter reduziertem Stoffaustausch durch die Packung strömte und somit nicht aufkonzentriert wurde. Bei Wassertemperaturen über 72 °C kommt es zu keiner wesentlichen Methanolanreicherung, da zu hohe Kühlwassertemperaturen wie eine zusätzliche Heizstufe wirken. Der Bereich zwischen diesen beiden Punkten hat sich jedoch als gut geeignet herausgestellt. In Abb. 6-21 ist zu erkennen, dass bei einer Kühlwassertemperatur von 69 °C und einer Heizleistung von 1,3 kW die Anfangskonzentration an Methanol am höchsten ist. Dies bedeutet, dass bei dieser Temperatur die höchste Methanolanreicherung gelingt. Weiters ist in Abb. 6-22 zu erkennen, dass das Verhältnis MeOH/EtOH hier anfangs sehr hoch ist, dann aber stark abnimmt. Es lässt sich also feststellen, dass eine Kühlwassertemperatur von 69 °C gut für eine Anreicherung an Methanol geeignet ist, während wesentlich höhere bzw. niedrigere Kühlwassertemperatur zu einer geringeren Methanolkonzentration führen.

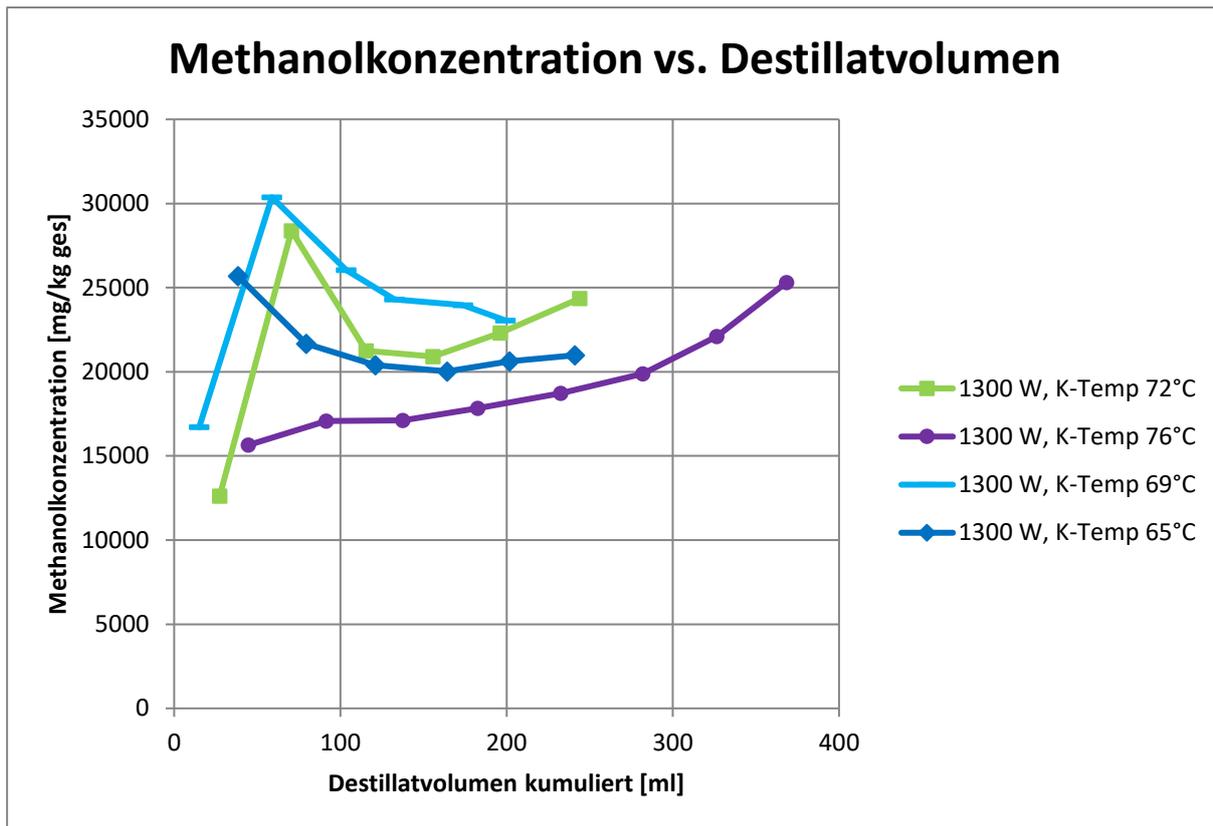


Abb. 6-21: Methanolkonzentration bei verschiedenen Kolonnentemperaturen und einer konstanter Heizleistung von 1300 W

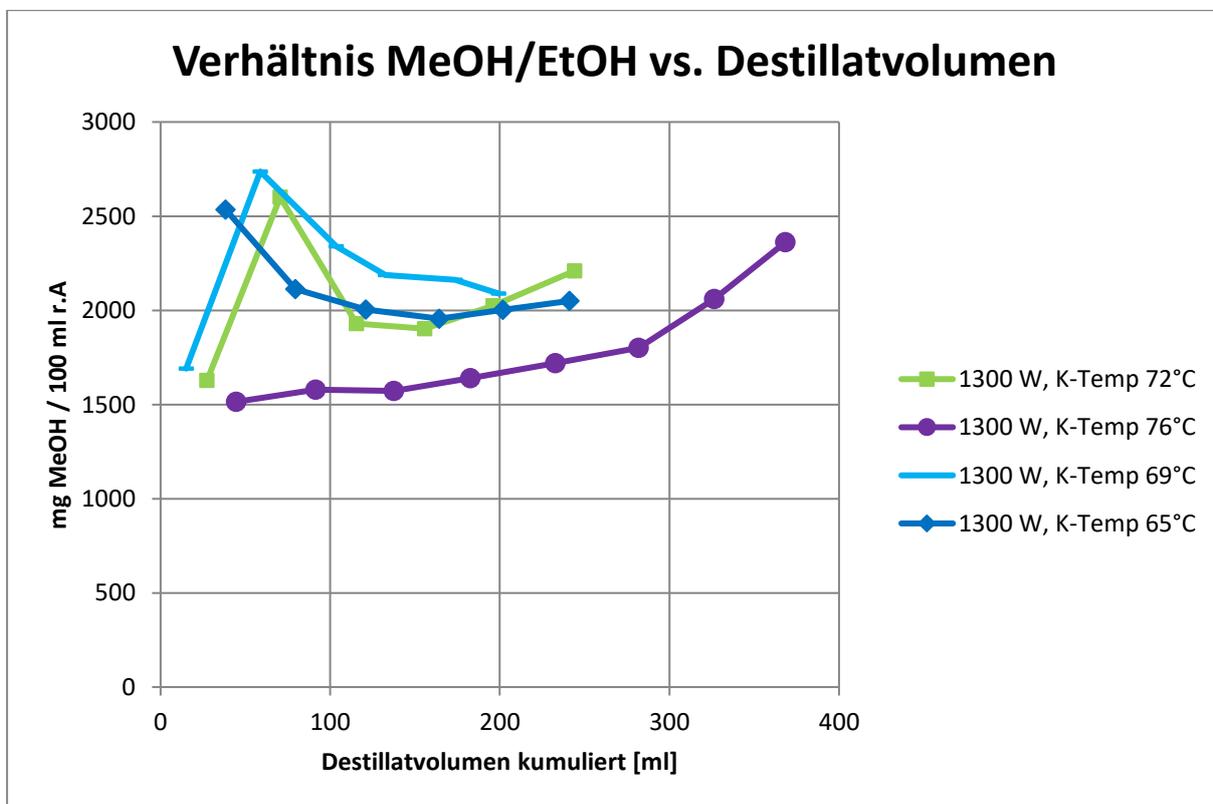


Abb. 6-22: Verhältnisse MeOH/EtOH bei verschiedenen Kolonnentemperatur und einer konstanten Heizleistung von 1300 W

Um die Ergebnisse der Versuche mit unterschiedlichen Heizleistungen bzw. Kolonnentemperaturen vergleichen zu können, soll folgende Matrix dienen:

	60 °C	65 °C	69 °C	72 °C	76 °C	80 °C
950 W 0/4/6	A	A	A	A	A	C
1300 W 0/8/8	B	E	E	E	C	C
1540 W 0/9/9	B	C	C	C	C	C
2630 W 0/10/10	D	D	D	D	D	D

Tab. 6-6: Versuchsmatrix in Trenneffizienzbereiche unterteilt

A	Heizleistung zu gering. Selbst nach sehr langer Zeit kommt kein Destillatstrom zustande. Abbruch nach ca. 2,5 h.
B	Kühltemperatur zu gering. Es kommt kein Destillatstrom zustande. Nach langer Zeit kommt es zu einem starken Druckanstieg und der Versuch muss abgebrochen werden.
C	Schlechte Trennergebnisse, Kühltemperatur zu hoch.
D	Zu hohe Heizleistung, es kommt zum Fluten der Anlage.
E	Geeigneter Bereich, bei diesen Einstellungen wurde eine hohe Methanolanreicherung erreicht.

Tab. 6-7: Beschreibung der Farbbereiche der Versuchsmatrix

## 6.8.4 Ausgangskonzentration

Bei der praktisch angewendeten Destillation von Trinkalkohol wird meist doppelt destilliert (s. 4.4). Wird die Destillation in einer Anlage mit Verstärkungskolonnen durchgeführt, würde meist ein einmaliges Destillieren genügen um hohe Ethanolgehalte zu erreichen. Bei der Verwendung der gepackten Kolonne stellte sich heraus, dass ein Brennvorgang genügt, um ein Produkt mit einem Ethanolgehalt von mehr als 40 %vol herzustellen. Um jedoch herauszufinden, wie sich die gepackte Kolonne auf den Methanolgehalt bei der Destillation von Ausgangsgemischen mit höheren Ethanolkonzentrationen auswirkt, wurden Versuche mit einem Ausgangsgemisch von 4000 ppm Methanol und 20 %vol Ethanol durchgeführt. Diese Zusammensetzung soll jenen durchschnittlicher Rohbrände entsprechen. Ein weiterer Versuch mit den gleichen Ausgangsgemischen, bei welchem jedoch über das Geistrohr destilliert wurde, diente zum Vergleich. Da beim Vergleich zweier Versuche mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen der Destillationsfortschritt eine wichtige Rolle spielt, wurde eine neue Größe eingeführt. Diese Größe wird als Recovery bezeichnet und beschreibt, welcher Massenanteil der zu Beginn im Ausgangsgemisch vorgelegten Komponente bereits in das Destillat übergegangen ist.

$$Rec_{EtOH} = \frac{m_{EtOH,im\ Destillat}}{m_{EtOH,ges}} * 100\% \quad (6-1)$$

Wie in Abb. 6-23 zu erkennen ist, ist der Verlauf beim Versuch mit geringen Ausgangskonzentrationen anfangs ähnlich jenem mit hohen Ausgangskonzentrationen, doch bereits nach geringem Destillationsvolumen steigt das Verhältnis MeOH/EtOH bei dem Versuch mit geringen Ausgangskonzentrationen an. Da in diesem Ausgangsgemisch wesentlich weniger Ethanol enthalten ist, ist bereits nach 300 ml Destillat viel weniger Ethanol im Sumpf enthalten als beim Versuch mit hoher Ausgangskonzentration. Die Ethanolrecovery beträgt bei einem Destillationsvolumen von 300 ml beim Versuch mit geringer Ausgangskonzentration bereits über 50 %, wohingegen die Recovery bei dem Versuch mit hohen Ausgangskonzentrationen erst bei ca. 15 % liegt. Wie in Abb. 6-23 zu erkennen ist, wurde beim Versuch mit hohen Ausgangskonzentrationen nur bis zu einer Ethanolrecovery von rund 40 % destilliert. Der Konzentrationsanstieg bei dem Versuch mit niedriger Ausgangskonzentration erfolgte jedoch erst bei einer Ethanolrecovery von ca. 50 %. Es kann also davon ausgegangen werden, dass auch bei dem Versuch mit hohen Ausgangskonzentrationen das Verhältnis ansteigen würde, jedoch erst wesentlich später im Destillationsverlauf. Im betrachteten Zeitraum bleibt das MeOH/EtOH Verhältnis bei diesem Versuch annähernd konstant.

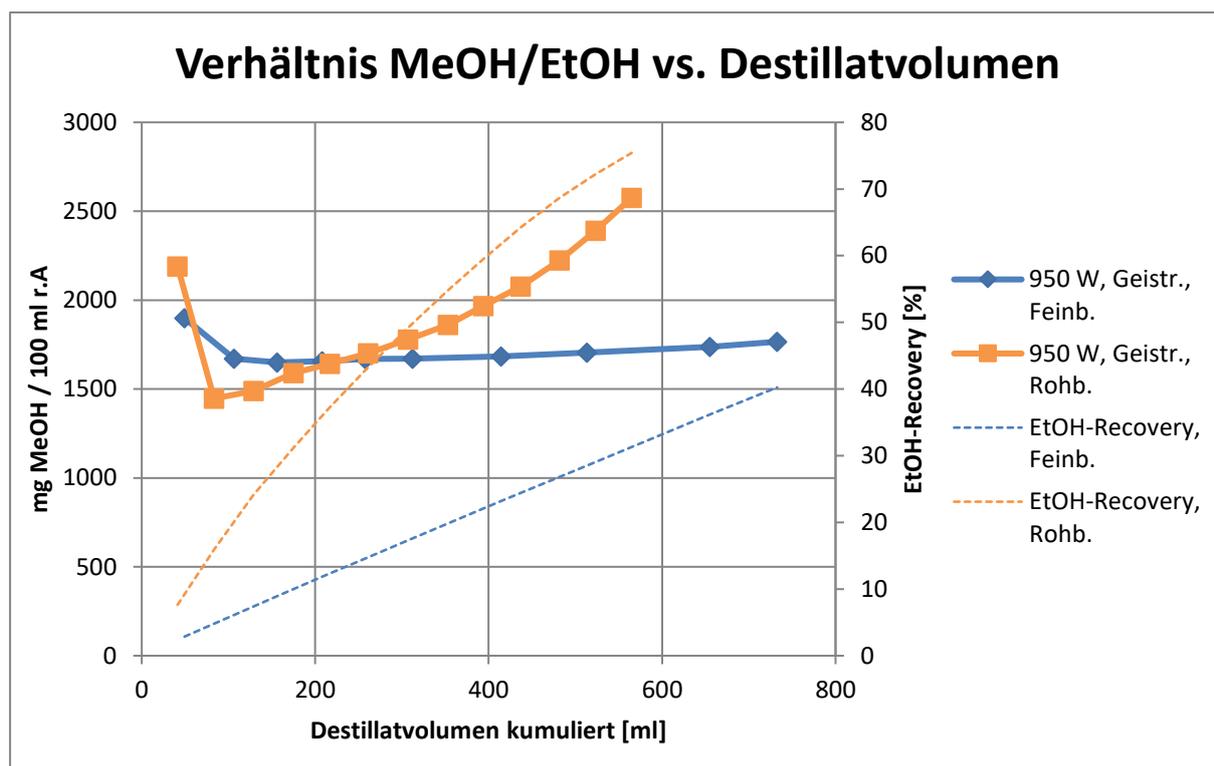


Abb. 6-23: Verhältnis MeOH/EtOH bei Destillation über das Geistrohr mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen und konstanter Heizleistung von 950 W

Bei den Versuchen über die gepackte Kolonne zeigte sich, dass auch mit niedrigen Ausgangskonzentrationen hohe Methanol- sowie Ethanolkonzentrationen im Produkt erreicht werden können. Daraus lässt sich schließen, dass in der gepackten Kolonne eine hohe Anzahl an Trennstufen vorliegt und eine gute Stofftrennung stattfindet. Ist die Aufenthaltszeit des Dampfes in der gepackten Kolonne lang genug, lässt sich selbst die Maische mit niedrigen Ausgangskonzentrationen sehr gut auftrennen und es können Konzentrationen von ca. 18000 mg Methanol/kg Gesamtmasse erreicht werden. Zwar steigt, wie in Abb. 6-24 dargestellt, die Methanolkonzentration gegen Ende stark an, zu diesem Zeitpunkt ist die Destillation jedoch schon weit fortgeschritten. Die Ethanolrecovery beträgt in den beiden letzten Fraktionen ca. 80% und es kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei um Nachlauf handelt (s. 4.4).

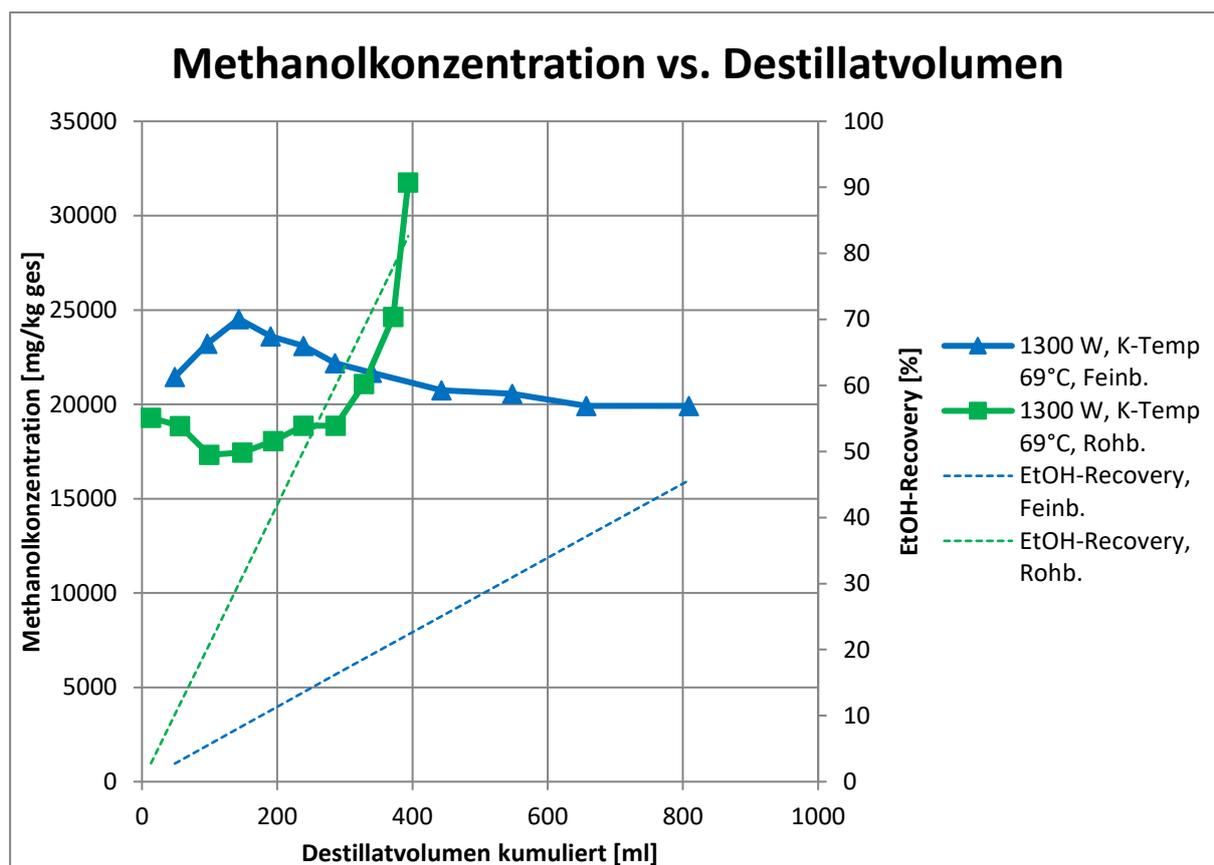


Abb. 6-24: Methanolkonzentration bei Destillation über die gepackte Kolonne mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen und konstanter Heizleistung von 1300 W sowie einer Kolonnentemperatur von 69 °C

Der Ethanolgehalt verläuft, wie in Abb. 6-25 zu sehen, nahezu konstant und ist mit über 80 %vol sehr hoch für einmaliges Destillieren. Da die Destillation bis zu einer Ethanol-recovery von ca. 80 % erfolgt und die Konzentration annähernd konstant bleibt, kann von einer hohen Anzahl an Trennstufen ausgegangen werden. Durch diese Kenntnisse könnte sich die Option bieten, dass einmaliges Destillieren über die gepackte Kolonne zu einem ethanolreichen Produkt führt, wodurch ein zweiter Destillationsvorgang erspart bleiben würde.

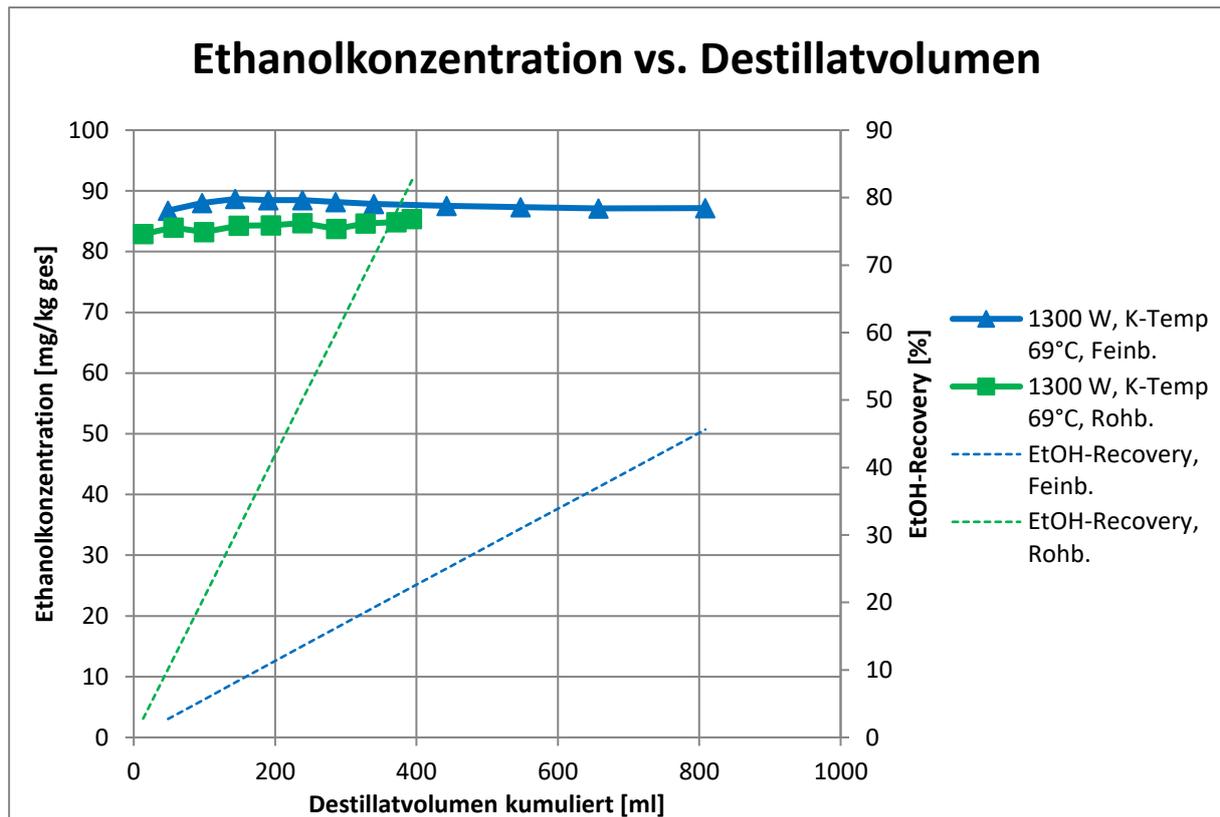


Abb. 6-25: Ethanolkonzentration bei Destillation über die gepackte Kolonne mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen und konstanter Heizleistung von 1300 W sowie einer Kolonnentemperatur von 69 °C

Als Gegenüberstellung des Methanol- sowie Ethanolverlaufs dient Abb. 6-26. Aufgrund des konstanten Ethanolverlaufs ist der Verlauf des Verhältnisses MeOH/EtOH jenem des Methanols (s. Abb. 6-24) sehr ähnlich.

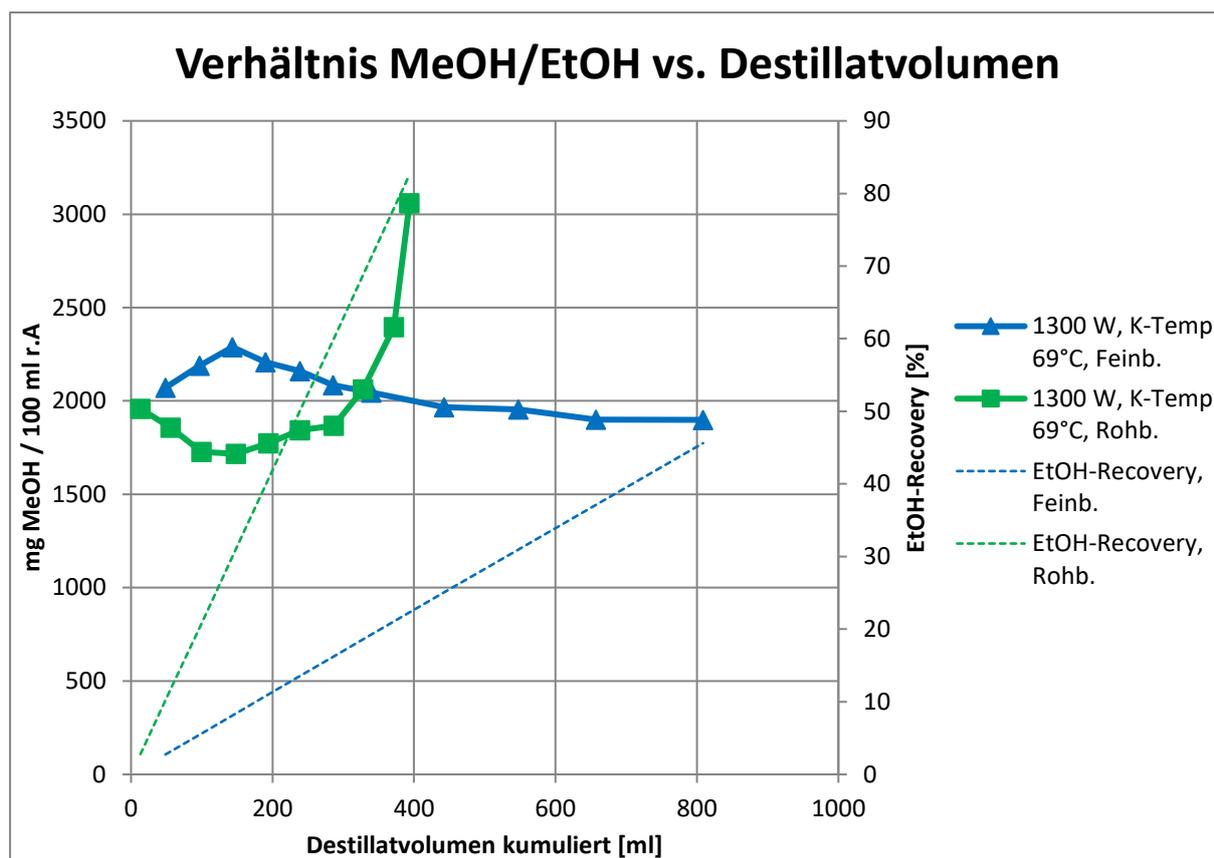


Abb. 6-26: Verhältnis MeOH/EtOH bei Destillation über die gepackte Kolonne mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen und konstanter Heizleistung von 1300 W sowie einer Kolonnentemperatur von 69 °C

### 6.8.5 Reproduzierbarkeit

Wie sich durch die Ergebnisse der Versuche der Versuchsmatrix herausstellte, sind eine Heizleistung von 1,3 kW und eine Kolonnentemperatur von 69 °C am besten geeignet um eine Methanolanreicherung im Vorlauf zu erreichen. Aus diesem Grund wurde der Versuch mit den gleichen Einstellungen zwei weitere Male, also insgesamt dreimal, durchgeführt. Einerseits sollte eine hohe Reproduzierbarkeit erreicht werden, andererseits sollten Informationen gewonnen werden, wann die Methanolkonzentration ihr Maximum erreicht und ein Wechsel auf ein geringeres Rücklaufverhältnis sinnvoll ist. Des Weiteren waren Informationen wie der Methanol- und Ethanolgehalt, die Massenbilanzen der beiden Komponenten, sowie das gewonnene Produktvolumen von Interesse.

Zu Beginn wurde der Referenzversuch über das Geistrohr wiederholt. Bei diesem wurde, wie in Abb. 6-27 zu sehen, eine hohe Übereinstimmung in den Versuchen 1 und 3 erreicht. Im

Vergleich dazu ist jedoch im 2. Versuch eine Streuung der Ergebnisse zu erkennen. Diese Streuung könnte aufgrund der Umgebungstemperaturunterschiede entstanden sein.

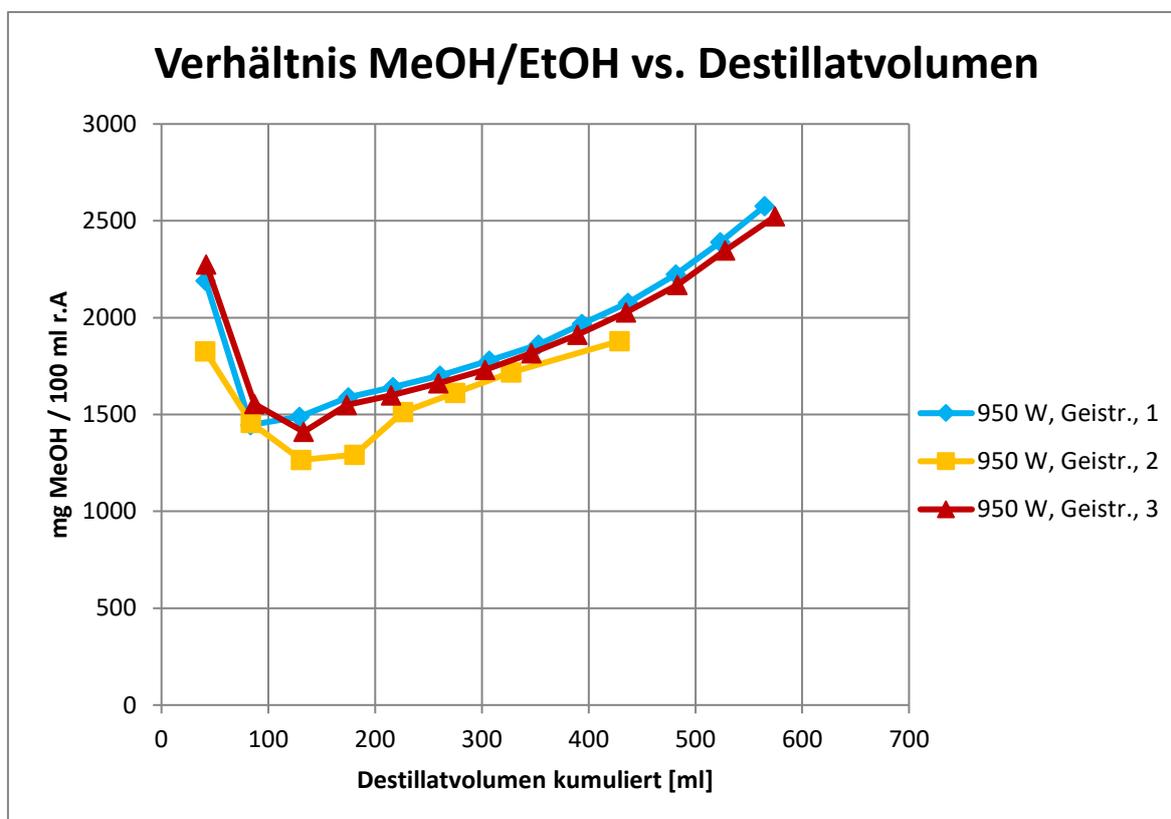


Abb. 6-27: MeOH/EtOH Verhältnis bei Destillation über das Geistrohr bei konstanter Heizleistung von 950 W

Anschließend wurde der Versuch über die gepackte Kolonne wiederholt. Dabei wurde darauf geachtet, dass bei allen drei Versuchen die gleiche Heizleistung, die gleiche Kolonnentemperatur sowie die gleichen Ausgangskonzentrationen der Komponenten verwendet wurden. Die Kolonnentemperatur ist von der Kühlleistung des Thermostats und diese wiederum ist von der Kühlwassertemperatur und dem Massendurchfluss abhängig. Da jedoch nur die Kühlwassertemperatur geregelt werden kann und sich die Umgebungseinflüsse laufend ändern, kann die Kolonnentemperatur nicht exakt festgelegt werden. Sie unterliegt einer Schwankungsbreite, was zu schwer reproduzierbaren Ergebnissen führt.

Wie sich beim Wiederholen des Versuches, und in Abb. 6-28 ersichtlich, herausstellte, ist der Versuch nur sehr schwer reproduzierbar. Bereits eine geringe Veränderung der Raumtemperatur führt zu einem Abweichen der Ergebnisse, da sich mit der Raumtemperatur das interne Rücklaufverhältnis ändert.

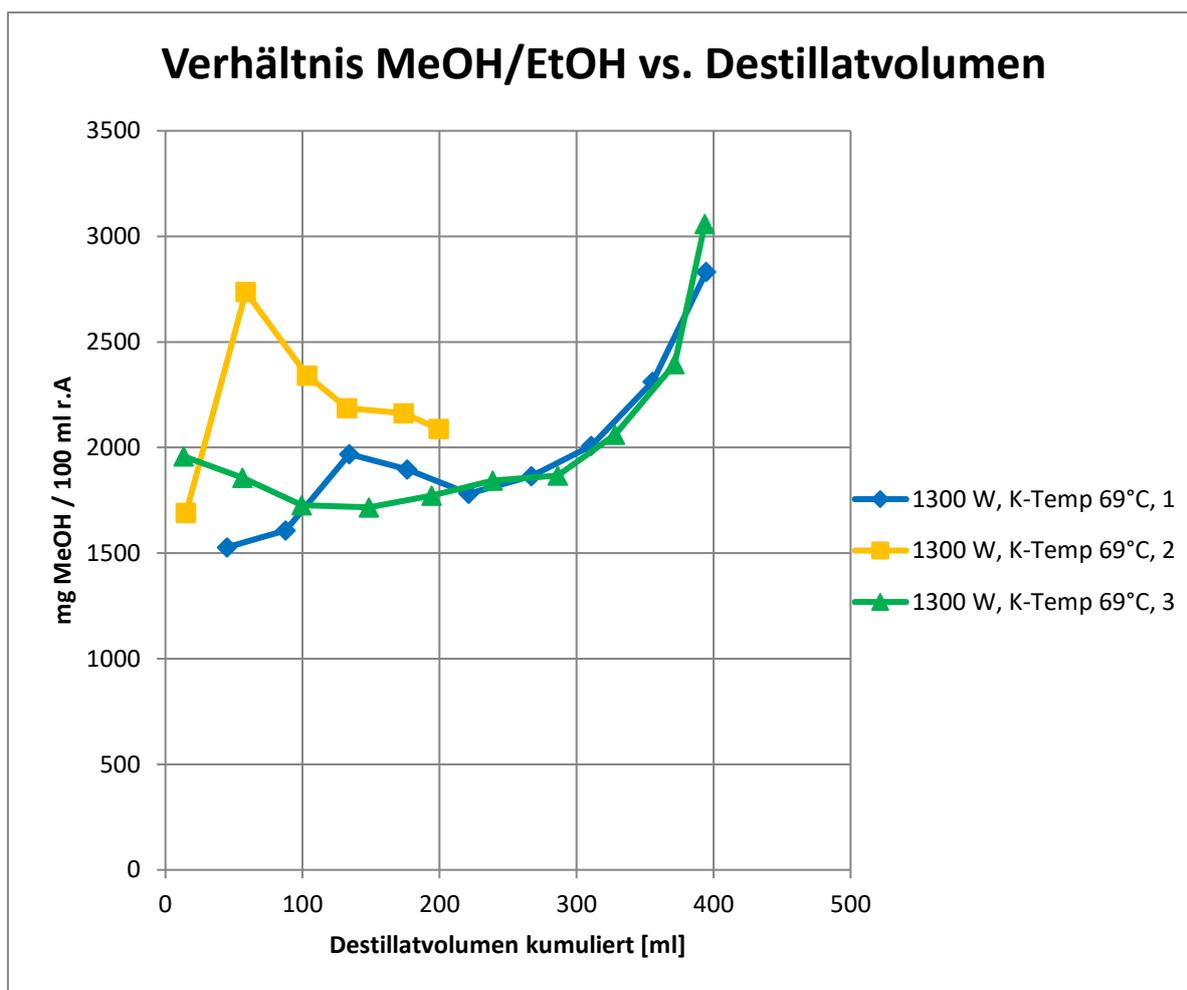


Abb. 6-28: MeOH/EtOH Verhältnis bei Destillation über die gepackte Kolonne bei konstanter Heizleistung von 1300 W und einer Kolonnentemperatur von 69 °C

Ein weiterer Grund für die unterschiedlichen Ergebnisse können Änderungen im Strömungsverhalten sein. Bilden sich in der Packung Kanäle, kommt es zu keinem intensiven Flüssigkeitskontakt und der Stoffaustausch findet in geringerem Ausmaß statt. Weiters dürfte die Verweilzeit in der Packung eine wesentliche Rolle spielen. In Abb. 6-29 ist zu erkennen, dass sich bei den drei durchgeführten Versuchen die Verweilzeit in der Packung bis zur ersten Probenahme stark unterscheidet. Bei dem Versuch 1 mit einer Heizleistung von 1,3 kW und einer Kolonnentemperatur von 69 °C wurde der Dampf 180 Minuten in der Packung gehalten bis die zweite Probe gezogen wurde. Dies führte zu einer hohen Aufkonzentrierung von Methanol. Bei den Versuchen 2 und 3 mit den gleichen Einstellungen war die Destillation des Mittellaufes zu diesem Zeitpunkt bereits abgeschlossen.

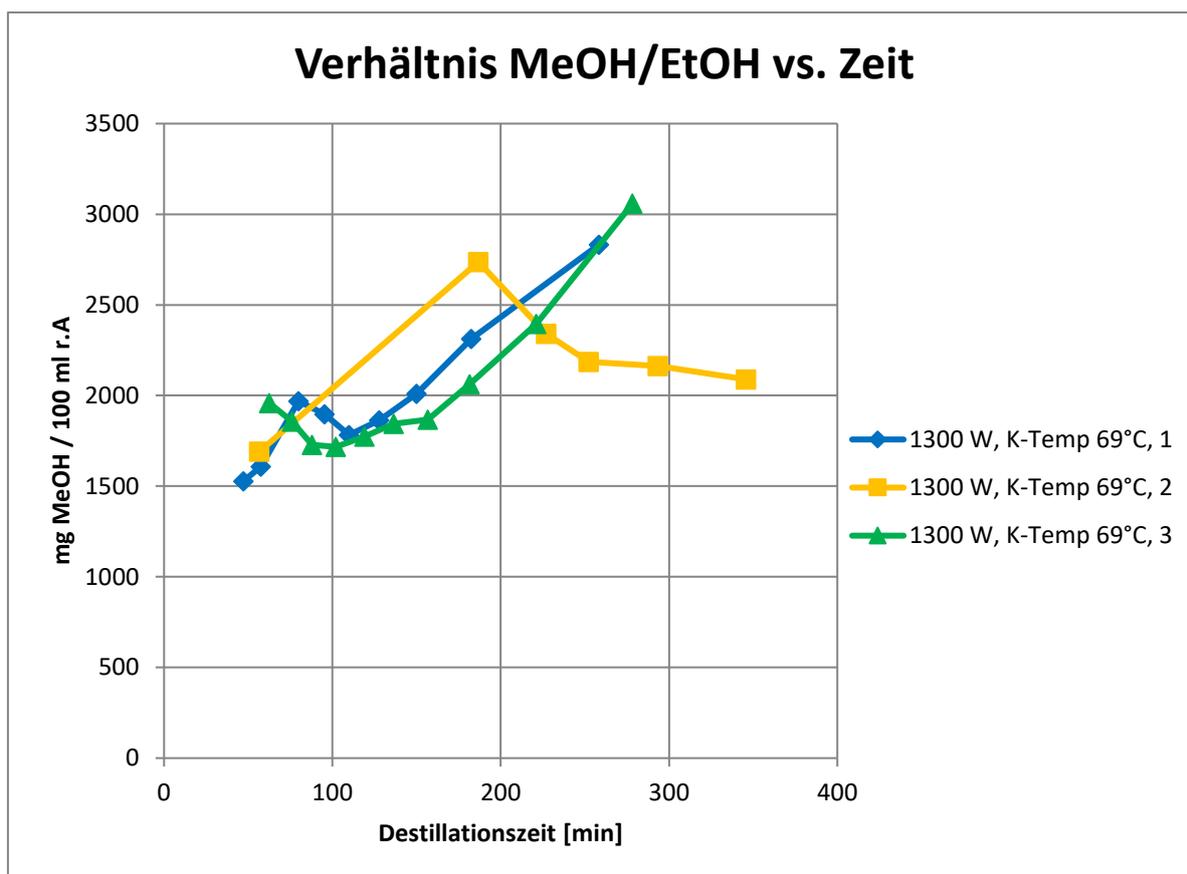


Abb. 6-29: MeOH/EtOH Verhältnis bei Destillation über die gepackte Kolonne bei konstanter Heizleistung von 1300 W und einer Kolonnentemperatur von 69 °C

### 6.8.6 Verweilzeit in der Packung

Im Laufe der Versuche stellte sich heraus, dass die Heizleistung sowie die Kolonnentemperatur einen großen Effekt auf die Effizienz der Trennung haben, allerdings konnten die Versuche nur sehr schwer reproduziert werden. Beim Vergleich der Ergebnisse stellte sich heraus, dass ein klarer Trend hinsichtlich der Methanolanreicherung abhängig von der Heizleistung bzw. Kolonnentemperatur nicht erkennbar war. Was jedoch erkannt wurde ist, dass die Methanolanreicherung mit zunehmender Verweilzeit des Dampfes in der Packung steigt. Diese Verweilzeit ist von der Heizleistung sowie von der Kolonnentemperatur abhängig. Aufgrund dieser Erkenntnis wurden die Verweilzeiten mehrerer Versuche in der Packung verglichen und es stellte sich heraus, dass eine hohe Methanolanreicherung nur gelingen kann, wenn die Aufenthaltszeit des Dampfes in der Packung lang genug ist (s. Abb. 6-30). Vergleicht man jeweils die ersten Proben der Versuche, sprich jenen Bereich, in welchem die höchste Aufkonzentrierung stattfindet, erkennt man, dass weniger die Heizleistung und die

Kolonntemperatur, sondern hauptsächlich die Verweilzeit in der Packung für das Ausmaß der Aufkonzentrierung verantwortlich ist.

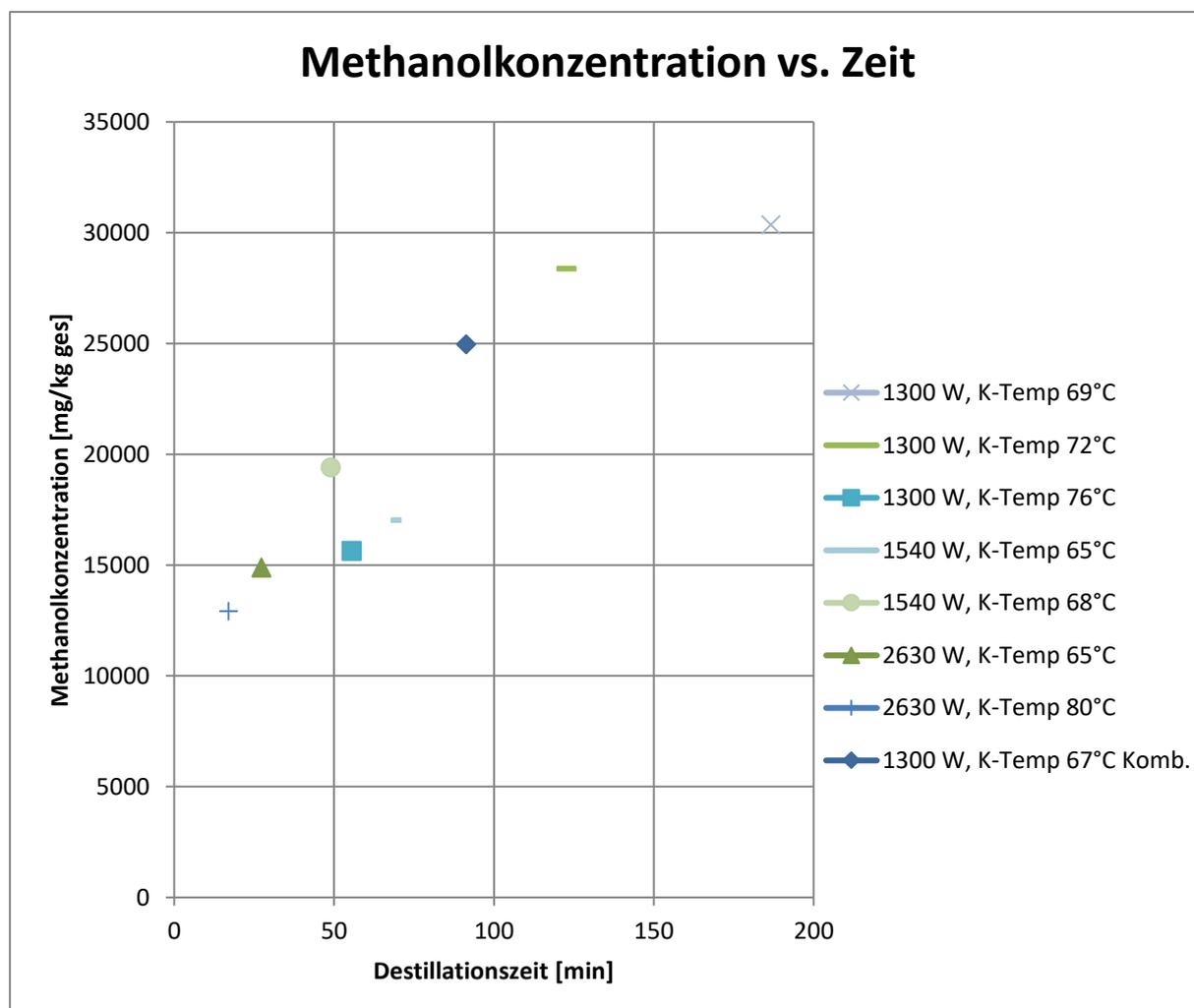


Abb. 6-30: Methanolanreicherung im Vorlauf abhängig von der Verweilzeit in der gepackten Kolonne

### 6.8.7 Kombination gepackte Kolonne und Geistrohr

Im Anschluss an jene Versuche, bei welchen der Dampf ausschließlich über das Geistrohr bzw. die gepackte Kolonne geführt wurde, wurde ein Versuch durchgeführt, bei welchem der Dampf zu Beginn über die gepackte Kolonne und anschließend über das Geistrohr geführt wurde. Ziel dieses Versuches war es, zu Beginn über die gepackte Kolonne bei hohem Rücklauf zu destillieren, wodurch sich Methanol im Vorlauf stark anreichern sollte. Nach der Vorlaufabtrennung wurde der Dampf über das Geistrohr geführt, bei welchem mit geringerem Rücklauf weiter destilliert werden sollte, wodurch weniger Methanol in den Hauptlauf, das

Zielprodukt, gelangen sollte. In Abb. 6-31 sind die Ergebnisse dieses Versuches dargestellt. Die rot strichlierte, senkrechte Linie stellt darin jenen Zeitpunkt dar, bei welchem beim Kombinationsversuch von der gepackten Kolonne auf das Geistrohr gewechselt wurde. Diese Linie findet sich auch in den weiteren Diagrammen wieder (Abb. 6-32 - Abb. 6-34). Als Vergleich sind zusätzlich die Versuche über die gepackte Kolonne bzw. das Geistrohr dargestellt. Nach der zweiten Probe wurde von der Destillation über die gepackte Kolonne auf die Destillation über das Geistrohr gewechselt. Die in Abb. 6-31 dargestellten Versuche wurden bei einer Heizleistung von 1300 W und einer Kolonnentemperatur von 67 °C durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass die Methanolaufkonzentrierung zu Beginn des Versuches bei Dampfführung über die gepackte Kolonne wie erwartet ablief und ähnliche Konzentrationen wie bei den beiden Einzelversuchen erreicht wurden. Allerdings konnte bei der anschließenden Dampfführung über das Geistrohr kein beachtliches Absenken der Methanolkonzentration im Vergleich zum Einzelversuch über das Geistrohr erreicht werden.

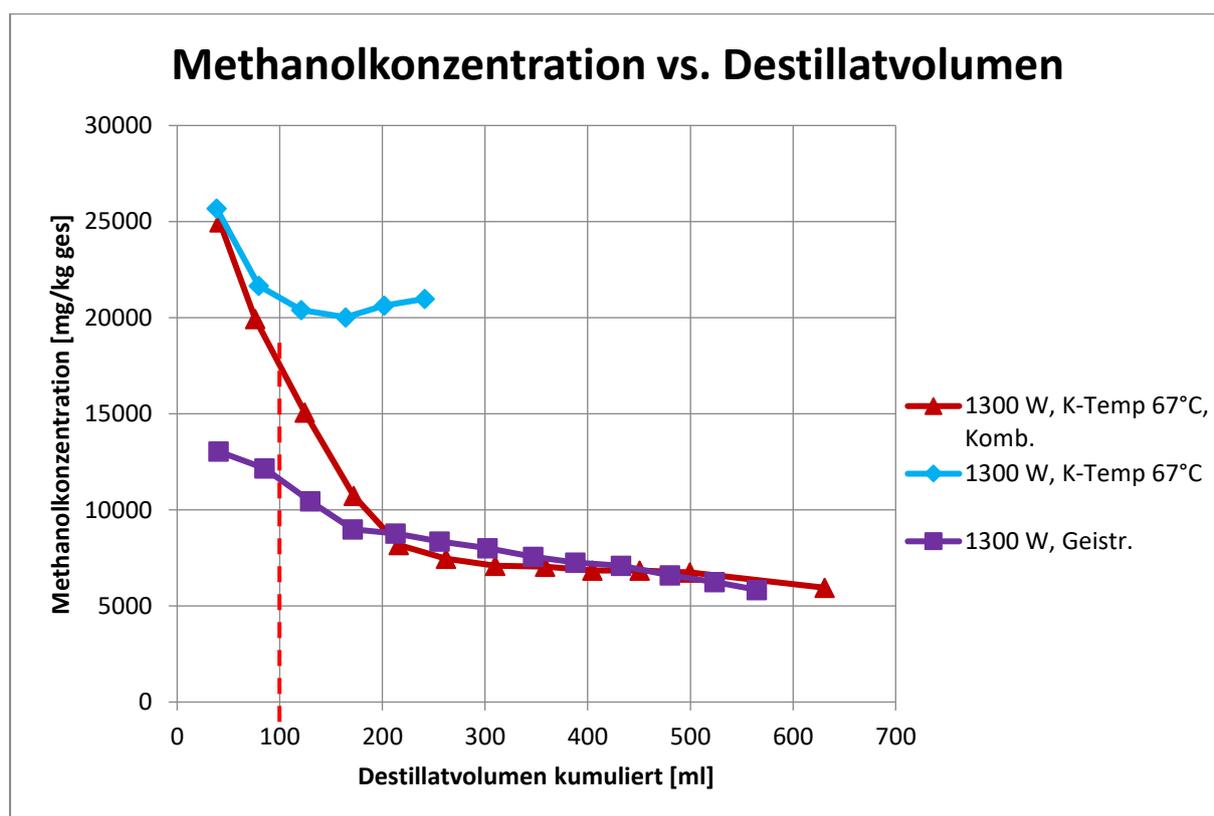


Abb. 6-31: Methanolverlauf des Kombinationsversuches gepackte Kolonne und Geistrohr, sowie die beiden Einzelversuche gepackte Kolonne und Geistrohr

Vergleicht man die MeOH/EtOH Verhältnisse erkennt man, dass im Mittellauf keine Methanolreduktion in Bezug auf das Ethanol durch hohes Rücklaufverhältnis im Vorlauf erreicht werden konnte (s. Abb. 6-32).

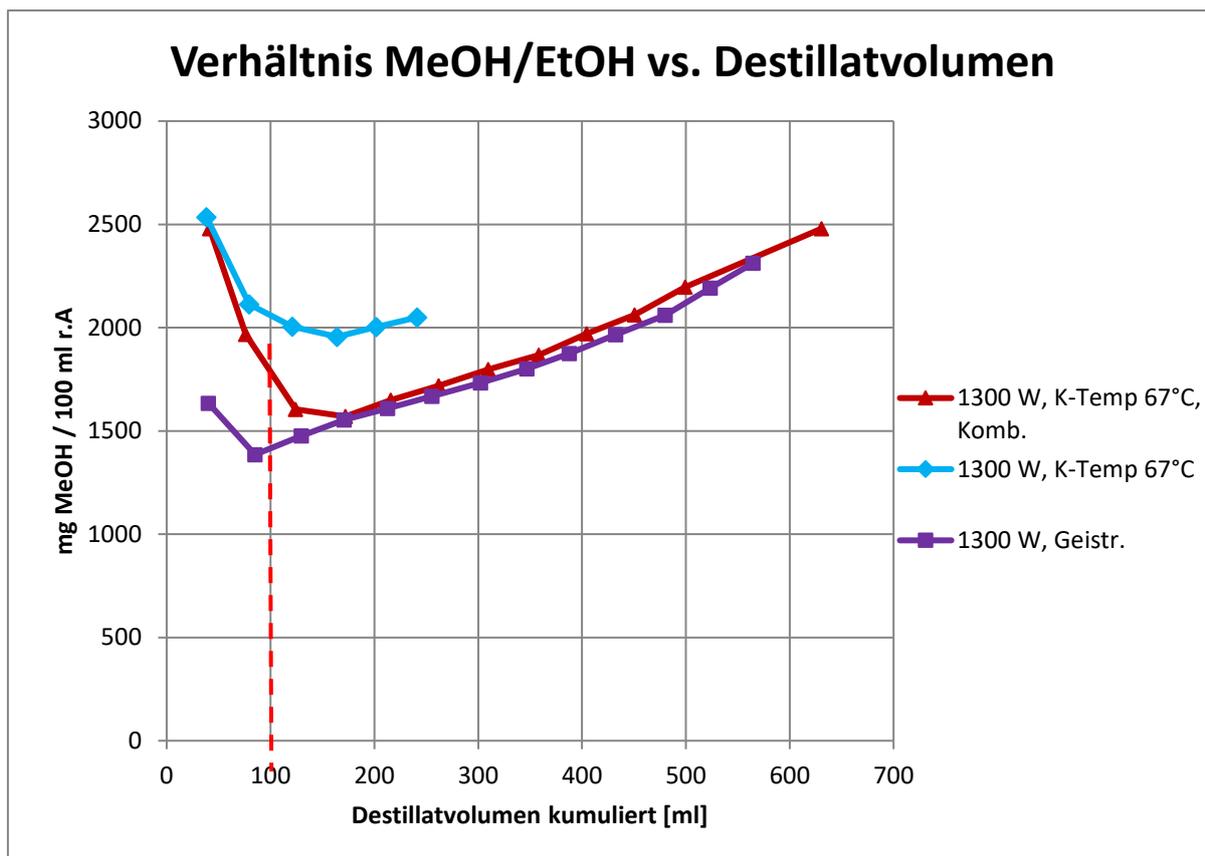


Abb. 6-32: Verhältnis MeOH/EtOH des Kombinationsversuches gepackte Kolonne und Geistrohr, sowie die beiden Einzelversuche gepackte Kolonne und Geistrohr

Durch das Verwenden der gepackten Kolonne konnte zwar das Methanol angereichert werden, allerdings wurde mit dem Methanol auch eine große Menge an Ethanol im Vorlauf abgetrennt. Dies bewirkt, dass zwar im Mittellauf die Methanolkonzentration etwas gesenkt werden konnte, jedoch bereits auch die Ethanolkonzentration gering war. Das Verhältnis MeOH/EtOH konnte daher im Mittellauf im Vergleich zum Geistrohr nicht gesenkt werden. Um ein besseres Verständnis für die Verteilung des Methanols über das Produkt zu bekommen, wurde in Abb. 6-33 die Massenverteilungsdichte des Methanols über das Destillatvolumen dargestellt. Im Diagramm sind die in der jeweiligen Fraktion ins Destillat übergehenden Methanolmassen bezogen auf die Ausgangsmethanolmassen im Feed dargestellt (Recovery der Fraktion über das Volumen aufgetragen). Darin ist zu erkennen, dass durch Verwenden der gepackten Kolonne zu Beginn bereits Methanol in hohem Ausmaß abgetrennt werden kann. Nach dem Umschalten auf das Geistrohr verringert sich dieser Wert. Der starke Anstieg gegen Ende der Destillation kommt daher, dass in dieser Fraktion anstatt den üblichen 50 ml, eine Fraktion mit 100 ml genommen wurde.

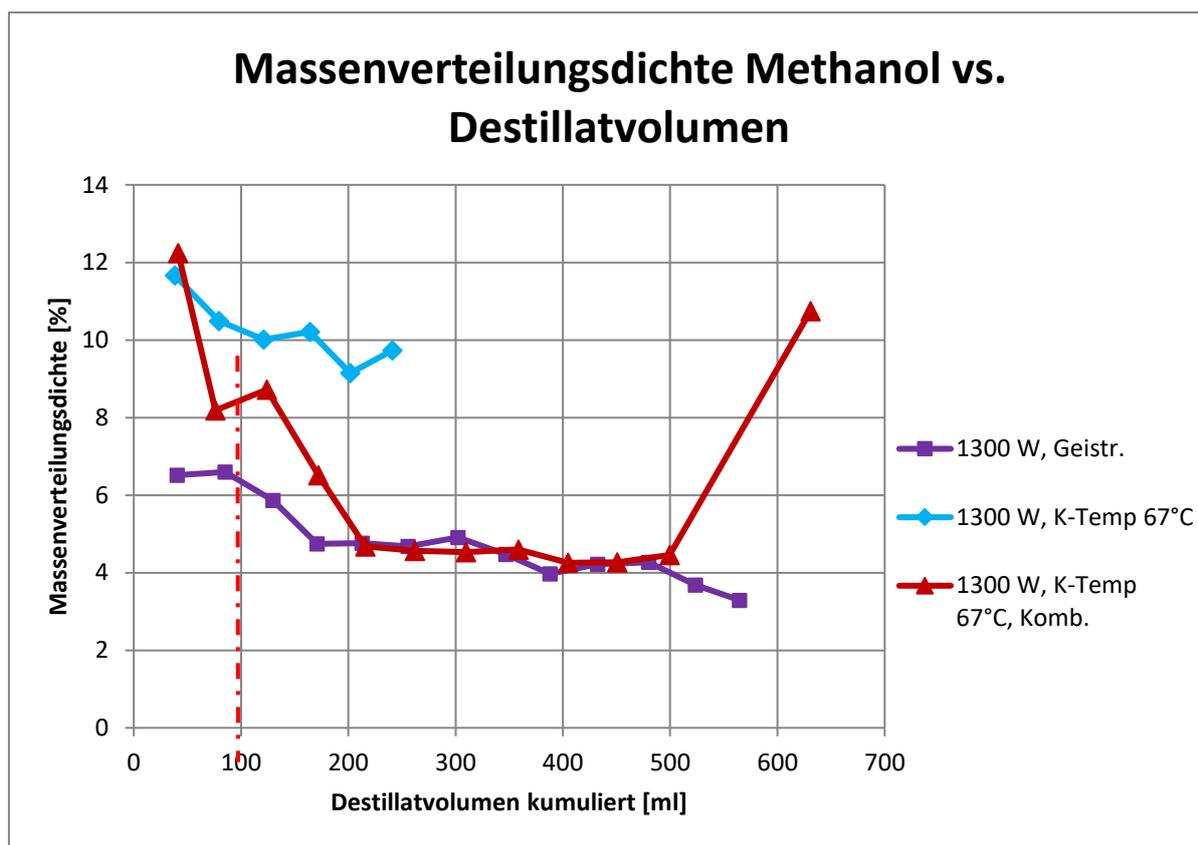


Abb. 6-33: Massenverteilungsdichte des Methanols

Ziel der Versuche war, im Vorlauf möglichst viel Methanol abzuschneiden. Dabei sollte jedoch möglichst wenig Ethanol verloren gehen. Das Verhältnis Methanol zu Ethanol sollte im Vorlauf also möglichst hoch sein. Im Mittellauf hingegen sollte möglichst wenig Methanol ins Destillat gelangen, jedoch viel Ethanol. Demnach sollte das Verhältnis Methanol zu Ethanol hier möglichst gering sein. Um dies grafisch darzustellen, wurde ein Diagramm erstellt, in welchem das Methanol/Ethanol-Recoveryverhältnis gegenüber dem Destillatvolumen aufgetragen wurde (s. Abb. 6-34). Ist der Wert größer als 1, wird verhältnismäßig mehr Methanol als Ethanol abgeschieden, ist der Wert kleiner als 1, mehr Ethanol als Methanol. Im Bereich des Vorlaufs wurde durch das Verwenden der gepackten Kolonne eine gute Methanolabtrennung erreicht, jedoch konnte im anschließenden Teil über das Geistrohr der Methanolanteil im Vergleich zum Versuch über das Geistrohr nicht reduziert werden.

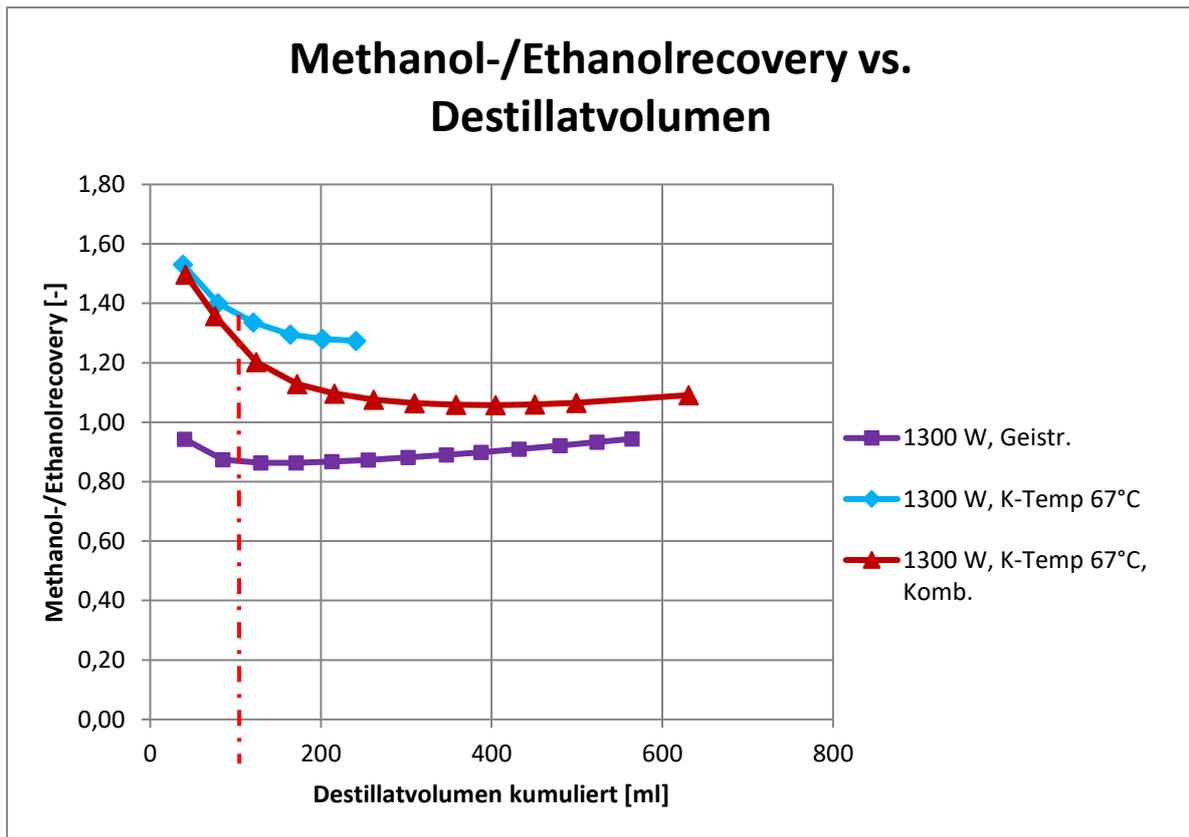


Abb. 6-34: Methanol/Ethanolrecovery

### 6.8.8 Ausblick

Da die Methanolanreicherung in der Kupferpackung gute Ergebnisse erzielte, soll diese beibehalten bleiben. Jedoch ist die Verwendung der gekühlten gepackten Kolonne nur sehr bedingt praxistauglich, da die Versuche nur sehr schwer reproduzierbar sind und sehr viele Parameter das Ergebnis beeinflussen. Deshalb soll anstatt der gepackten Kolonne ein senkrecht gepacktes Kupferrohr eingebaut werden. Dabei soll die Verweilzeit rein über die Heizleistung geregelt werden. Um den Einfluss der Umgebungstemperatur zu minimieren, sollte die Anlage außerdem isoliert werden.

## 6.9 Analytik

Im folgenden Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Analysemethoden beschrieben.

### 6.9.1 Dichtemessung

Da die Injektion der Proben am GC volumetrisch erfolgt, werden die Dichten für die anschließende Umrechnung von volumetrischen auf gravimetrische Einheiten benötigt. Deshalb wurden die Dichten aller Proben mit einem Dichtemessgerät, DMA 48 der Firma Anton Paar, ermittelt. Die Dichtemessung erfolgte bei einer Temperatur von 20 °C. Die Funktionsweise beruht auf dem Prinzip eines Feder-Masse Schwingers. Dabei wird die Dichte über die Messung der Eigenfrequenz bestimmt. Nach dem Ermitteln der Dichten wurden die Proben im GC analysiert.

### 6.9.2 Gaschromatographie

Im Rahmen der Probenauswertungen der Versuche vor dem Umbau der Anlage wurde ein Gaschromatograph mit Massenspektroskopie-Kopplung verwendet. Doch aufgrund des starken Matrixeffektes konnten trotz Verwendung von sechs unterschiedlichen Kalibrationsbereichen keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden. Deshalb wurde die Probenanalyse der Versuche nach dem Umbau der Anlage mit einem Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor für Wasser bzw. Flammenionisationsdetektor für Methanol und Ethanol durchgeführt.

## 7 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, den Methanolgehalt in Fruchtbränden zu reduzieren, da dessen Stoffwechselprodukte toxische Wirkung auf den menschlichen Körper haben. Dazu wurden anfangs Versuche in einer diskontinuierlichen Rektifikationsanlage mit externem Rücklaufteiler bei hohen Rücklaufverhältnissen durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass durch die Wahl eines hohen Rücklaufverhältnisses die Methanolkonzentration im Produkt erhöht werden kann. Es entstand die Überlegung, das Methanol im Vorlauf durch die Realisierung eines hohen Rücklaufverhältnisses anzureichern und vom Produkt abzutrennen. Dadurch sollte die Methanolkonzentration beim weiteren Verlauf der Destillation, durch Wahl eines geringen Rücklaufverhältnisses, geringer ausfallen. Nach den Versuchen in der Rektifikationsanlage mit externem Rücklaufteiler wurde versucht ähnliche Ergebnisse in einer größeren, diskontinuierlichen, einfachen Destillationsanlage zu erreichen. In diese Anlage wurde ein mit Kupferwolle gepacktes Rohr eingebaut. Durch die Temperierung dieses Rohres ließ sich der benötigte, hohe Rücklauf erzielen. Im Rahmen der Versuche wurde der Einfluss der Kolonnentemperatur sowie der Heizleistung auf das Rücklaufverhältnis und die Trenneffizienz hinsichtlich der Methanolabscheidung untersucht. Es stellte sich heraus, dass eine Anreicherung des Methanols im Vorlauf bei der Destillation über die gepackte Kolonne erzielt werden kann. Der wesentliche Faktor für eine hohe Trenneffizienz ist die Aufenthaltszeit des Dampfes in der Kupferpackung. Diese Verweilzeit kann durch die Kolonnentemperatur und die Heizleistung beeinflusst werden. Dabei stellte sich heraus, dass bei den Versuchen mit den höchsten Verweilzeiten auch die höchsten Methanolaufkonzentrierung erreicht wurden.

## 8 Symbolverzeichnis

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Bezeichnung</b>
f	Pa	Fugazität
m	g	Masse
p	MPa	Druck
$Poy_i$	-	Poyntingfaktor
r	-	Rücklaufverhältnis
R	J/[kmolK]	allgemeine Gaskonstante
T	°C	absolute Temperatur
v	[m <sup>3</sup> /mol], [l/mol]	molares Volumen
x	-	Molenbruch Flüssigphase
y	-	Molenbruch Dampfphase
<b>Griechische Symbole</b>		
$\alpha$	-	relative Flüchtigkeit
$\gamma$	-	Aktivitätskoeffizient
$\xi$	[-], [mol/l], ...	beliebiges Konzentrationsmaß
$\varphi$	-	Fugazitätskoeffizient
$\Phi$	-	Realfaktor
<b>Hochgestellte Indizes</b>		
0		Standardzustand
S		Sättigungszustand
<b>Tiefgestellte Indizes</b>		
<i>i</i>		Komponente im System
c		kritischer Punkt
L		Flüssigphase
V		Dampfphase
ges		gesamt

## 9 Tabellenverzeichnis

Tab. 6-1: Zusammensetzung des Ausgangsgemisches.....	47
Tab. 6-2: Zusammensetzung des Ausgangsgemisches inkl. Istwerte der ersten beiden Versuche.....	62
Tab. 6-3: Versuchsmatrix mit Heizleistungen sowie Kolonnentemperaturen.....	65
Tab. 6-4: Zusammensetzung des Ausgangsgemisches.....	65
Tab. 6-5: Heizleistung des Heizpilzes abhängig von den Einstellwerten.....	67
Tab. 6-6: Versuchsmatrix in Trenneffizienzbereiche unterteilt.....	72
Tab. 6-7: Beschreibung der Farbbereiche der Versuchsmatrix.....	72

## 10 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1-1: Zusammensetzung von verschiedenen Obstbränden (Claus, 2003) .....	2
Abb. 1-2: Struktur von Pektin, aufgebaut aus einer Kette von Galakturonsäuren mit angehängten Methylgruppen (Claus, 2003).....	3
Abb. 2-1: Temperaturdiagramm mit Siede- und Taulinie (Christen, 2004) .....	10
Abb. 2-2: Zusammensetzungsdiagramm mit Gleichgewichtskurve (Christen, 2004).....	11
Abb. 3-1: Fließschema einer Einfachdestillationsanlage (Christen, 2004) .....	12
Abb. 3-2: Diskontinuierliche einfache Destillationsanlage zur Brandherstellung (Pischl, 2008) .....	14
Abb. 3-3: Einstufige Batch-Destillation.....	14
Abb. 3-4: Grafische Darstellung der Rayleigh-Gleichung (Christen, 2004) .....	15
Abb. 3-5: Internes Rücklaufverhältnis (Aprentas, 2016).....	16
Abb. 3-6: Fließschema einer diskontinuierlichen Rektifikationsanlage (Mersmann, Kind, & Stichmaier, 2005) .....	17
Abb. 3-7: Füllkörper in unterschiedlichen Bauformen (Christen, 2004) .....	19
Abb. 3-8: Aufbau einer Bodenkolonne (Pischl, 2008) .....	20
Abb. 4-1: Grundelemente einer Destillationsanlage (Pischl, 2008) .....	21
Abb. 4-2: Kühlerbauformen (Malle & Schmickl, 2008) .....	24
Abb. 4-3: Durchschnittliche Alkoholgehalte verschiedener Fruchtmaischen (Malle & Schmickl, 2008).....	28
Abb. 4-4: Dissaccheride werden durch Säuren zu Monosaccheriden (Malle & Schmickl, 2008).....	30
Abb. 4-5: Richtwerte für Kopftemperaturbereiche und Alkoholgehalt der unterschiedlichen Fraktionen (Malle & Schmickl, 2008) .....	31
Abb. 4-6: Mengenverteilung Vorlauf, Mittellauf (Edelbrand) und Nachlauf (Malle & Schmickl, 2008).....	32
Abb. 4-7: Konzentrationsverlauf der leichtflüchtigen Komponenten (Claus, 2003) .....	36
Abb. 5-1: (a) Methanolverlauf Versuch (Glatthar et al. 2001): (⋯⋯) r = 4,4; (—) r = 2,9; (---) r = 1,3 (b) Methanolverlauf Simulation (Carvallo et al. 2010) (⋯⋯) r = 4,4; (—) r = 2,5; (---) r = 1,6; (·-·-·) r = 0,7.....	38
Abb. 5-2: (a) Versuch (Glatthar et al., 2001) (⋯⋯) r = 4,4; (—) r = 2,9; (---) r = 1,3 (b) Simulation (Carvallo et al. 2010) (⋯⋯) r = 4,4; (—) r = 1,6; (---) r = 0,7 .....	39

---

Abb. 5-3: Konzentrationsverläufe einer Bodenkolonne bei verschiedenen Kühlwasserdurchflüssen (Da Porto & Decorti, 2006) .....	40
Abb. 5-4: Konzentrationsverläufe einer gepackten Kolonne bei verschiedenen Kühlwasserdurchflüssen (Da Porto & Decorti, 2006) .....	41
Abb. 6-1: Aufbau der Kleindestillationsanlage (Stauber, 2015) .....	44
Abb. 6-2: Methanolkonzentrationen bei verschiedenen Rücklaufverhältnissen $r$ .....	49
Abb. 6-3: Ethanolkonzentrationen bei verschiedenen Rücklaufverhältnissen $r$ .....	50
Abb. 6-4: Verhältnisse MeOH/EtOH bei verschiedenen Rücklaufverhältnissen $r$ .....	51
Abb. 6-5: Destillationsblase mit Heizpilz und weiteren Komponenten .....	53
Abb. 6-6: Leistungssteller Heizpilz .....	54
Abb. 6-7: Kopfkondensator .....	55
Abb. 6-8: Kryostat .....	55
Abb. 6-9: Prinzipskizze Geistrohr und gepackte Kolonne .....	56
Abb. 6-10: Geistrohr und gepackte Kolonne mit 3-Wege-Hähne .....	57
Abb. 6-11: Kompaktthermostat Lauda K 20 .....	57
Abb. 6-12: Gepackte Kolonne und Geistrohr; links: vor dem Einbau; rechts: nach dem Einbau .....	58
Abb. 6-13: Kopftemperaturmessung .....	59
Abb. 6-14: Benutzeroberfläche des Prozessleitsystems .....	60
Abb. 6-15: Methanolkonzentration der Vorversuche über die gepackte Kolonne bzw. das Geistrohr .....	63
Abb. 6-16: Verhältnisse MeOH/EtOH der Vorversuche über die gepackte Kolonne bzw. das Geistrohr .....	63
Abb. 6-17 links: Kolonnenteil vor dem Umbau; rechts: Kolonnenteil nach Umbau .....	64
Abb. 6-18: Stränge aus Kupferwolle als Packungsmaterial .....	66
Abb. 6-19: Methanolkonzentration bei verschiedenen Heizleistungen und einer konstanten Kolonnentemperatur von 65 °C .....	68
Abb. 6-20: Verhältnisse MeOH/EtOH bei verschiedenen Heizleistungen und einer konstanten Kolonnentemperatur von 65 °C .....	69
Abb. 6-21: Methanolkonzentration bei verschiedenen Kolonnentemperaturen und einer konstanter Heizleistung von 1300 W .....	71
Abb. 6-22: Verhältnisse MeOH/EtOH bei verschiedenen Kolonnentemperatur und einer konstanten Heizleistung von 1300 W .....	71

---

Abb. 6-23: Verhältnis MeOH/EtOH bei Destillation über das Geistrohr mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen und konstanter Heizleistung von 950 W.....	74
Abb. 6-24: Methanolkonzentration bei Destillation über die gepackte Kolonne mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen und konstanter Heizleistung von 1300 W sowie einer Kolonnentemperatur von 69 °C .....	75
Abb. 6-25: Ethanolkonzentration bei Destillation über die gepackte Kolonne mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen und konstanter Heizleistung von 1300 W sowie einer Kolonnentemperatur von 69 °C .....	76
Abb. 6-26: Verhältnis MeOH/EtOH bei Destillation über die gepackte Kolonne mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen und konstanter Heizleistung von 1300 W sowie einer Kolonnentemperatur von 69 °C .....	77
Abb. 6-27: MeOH/EtOH Verhältnis bei Destillation über das Geistrohr bei konstanter Heizleistung von 950 W.....	78
Abb. 6-28: MeOH/EtOH Verhältnis bei Destillation über die gepackte Kolonne bei konstanter Heizleistung von 1300 W und einer Kolonnentemperatur von 69 °C.....	79
Abb. 6-29: MeOH/EtOH Verhältnis bei Destillation über die gepackte Kolonne bei konstanter Heizleistung von 1300 W und einer Kolonnentemperatur von 69 °C.....	80
Abb. 6-31: Methanolanreicherung im Vorlauf abhängig von der Verweilzeit in der gepackten Kolonne.....	81
Abb. 6-32: Methanolverlauf des Kombinationsversuches gepackte Kolonne und Geistrohr, sowie die beiden Einzelversuche gepackte Kolonne und Geistrohr .....	82
Abb. 6-33: Verhältnis MeOH/EtOH des Kombinationsversuches gepackte Kolonne und Geistrohr, sowie die beiden Einzelversuche gepackte Kolonne und Geistrohr.....	83
Abb. 6-34: Massenverteilungsdichte des Methanols.....	84
Abb. 6-35: Methanol/Ethanolrecovery.....	85

## 11 Literaturverzeichnis

- Apostolopoulou, A., Flouros, A., & Demertzis, P. (2004). Differences in concentration of principal volatile constituents in traditional Greek distillates.
- Aprentas. (2016). *Laborpraxis Band 3*. Springer Verlag.
- BMG. (2010). *Österreichisches Lebensmittelbuch*. Bundesministerium für Gesundheit.
- Brüning, A. (2012, März). Maischebehandlung optimieren. *Kleinbrennerei*, pp. 4-7.
- Carvallo, J., Labbe, M., Zaror, C., & Wisniak, J. (2010). *Modelling methanol recovery in wine distillation stills with packing columns*. Chile.
- Christen, D. S. (2004). *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik*. Burgdorf: Springer Verlag.
- Claus, M. J. (2003). *Measurement and prediction of the composition of fruit distillates*. Michigan.
- Da Porto, C. (1998). Grappa and grape-spirit production. *Critical Reviews in Biotechnology*.
- Da Porto, C., & Decorti, D. (2006). *Effect of cooling conditions on separation of volatile compounds in grappa using tray and packed columns without reflux*. Udine.
- Dai, Q., & Gellman, A. (1993). *Fluorine substituent effects on alkoxide chemistry and orientation on the Cu(100) surface*.
- Garcia, L., Roca, J., & Lopez, J. (2011). *The lack of reproducibility of different distillation techniques*. Tarragona.
- Gensthaler, B. (2012, August). Methanol, tödlicher Bruder des Ethanols. *Pharmazeutische Zeitung*, pp. 1-3.
- Glatthar, J., Senn, T., & Pieper, H. (2001). *Investigations on reducing the methanol content in distilled spirits made of Bartlett pears*. Stuttgart.
- Gmehling, J., & Kolbe, B. (1992). *Thermodynamik*. VCH.
- Haynes, W. (2014). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Florida.
- Innerhofer, G. (2010). *Blausäure und Ethylcarbamat in Obstbränden*. Lebensressort Steiermark.
- Innerhofer, G. (2010, 4). Williamsmaische. *Lebensressort Steiermark*, pp. 14-15.
- Lachenmeier, D., & Musshoff, F. (2004). *Begleitstoffgehalte alkoholischer Getränke*. Karlsruhe, Bonn.
- Lockett, M.-J. (1986). *Distillation Tray Fundamentals*. UK.
- Malle, B., & Schmickl, H. (2008). *Schnaps brennen als Hobby*. Göttingen: Die Werkstatt GmbH.
- Mersmann, A., Kind, M., & Stichmaier, J. (2005). *Thermische Verfahrenstechnik*. Springer Verlag.
- Perry, R. H., Green, D. W., & Maloney, J. (1997). *Perry's Chemical Engineers Handbook*. New York.

---

Pischl, J. (2008). *Schnapsbrennen*. Graz: Stocker Verlag.

Rupp, M., Schäfer, N., & Christoph, N. (2009). *Spirituosenanalytik: Stichworte und Methoden von A-Z*. Behrs Verlag.

Silva, M., & Malcata, F. (1999). *Effects of time of grape pomace fermentation and distillation cuts on the chemical*.

Stauber, M. (2015). *Die Kunst der Schnapserzeugung*. Graz.

Stichlmair, J., & Fair, J. (1998). *Disillation: Principles and Pracitice*. New York.

Wisniewski, I. (2011). Still very important. *Whisky Magazine*.