



DECHEMA

Gesellschaft für Chemische Technik
und Biotechnologie e.V.

Praktikum

„Technische Chemie“

Europa Fachhochschule Fresenius, Idstein

SS 2010

Versuch 15

**Rektifikation eines idealen Gemisches
unter verschiedenen Prozessparametern**

Betreuer:

Wolfgang R uth (rueth@dechema.de, Tel: +49-69-7564-354)

Michael Jusek (jusek@dechema.de, Tel: +49-69-7564-339)

Symbolverzeichnis

h	[m]	Kolonnenhöhe
HETP	[m]	Packungshöhe, die einem theoretischen Boden entspricht (Height Equivalent to one Theoretical Plate)
n	[-]	Anzahl der Trennstufen
\dot{n}_i	[mol s ⁻¹]	Stoffmengenstrom
p_i^0	[Pa], [bar]	Dampfdruck der reinen Komponente i
p_i	[Pa], [bar]	Partialdruck der Komponente i
S	[mol mol ⁻¹]	molares Entnahmeverhältnis
T	[K], [°C]	Temperatur
x_i	[mol mol ⁻¹]	Molenbruch der leichter flüchtigen Komponente in der flüssigen Phase
y_i	[mol mol ⁻¹]	Molenbruch der leichter flüchtigen Komponente in der gasförmigen Phase
α	[Pa Pa ⁻¹]	relative Flüchtigkeit
n_{th}	[-]	theoretische Bodenzahl
η_s	[-]	Stufenwirkungsgrad
η_m	[-]	mittlerer Stufenwirkungsgrad
v	[mol mol ⁻¹]	molares Rücklaufverhältnis, auch als R:E bezeichnet
v'	[mol mol ⁻¹]	molares Rückverdampfungsverhältnis

Indizes

1	leichter flüchtige Komponente der binären Mischung
2	schwerer flüchtige Komponente der binären Mischung
D	Dampfphase
F	Flüssigphase
gl	Gleichgewicht
K	Kopf
S	Sumpf
sdp	Siedetemperatur
tau	Tautemperatur

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	3
2	Grundlagen.....	4
2.1	Ideale binäre Gemische.....	4
2.2	Nichtideale binäre Gemische.....	8
2.3	Destillation.....	9
2.4	Rektifikation.....	11
2.4.1	Bilanzierung einer kontinuierlichen Rektifikationskolonne.....	12
2.4.2	Bestimmung der theoretischen Bodenzahl nach McCabe-Thiele.....	17
2.4.3	Minimale Bodenzahl und minimales Rücklaufverhältnis.....	19
2.4.4	Reale Böden und Stufenwirkungsgrad.....	21
2.4.5	Rektifikationsapparate.....	22
2.4.6	Spezielle Verfahren.....	24
3	Weiterführende Literatur.....	28
4	Versuchsdurchführung.....	29
4.1	Aufgabenstellung.....	29
4.2	Apparatebeschreibung:.....	29
4.3	Ausführung der Messungen.....	31
4.4	Auswertung der Messungen.....	32
5	Anhang.....	34
5.1	Testfragen.....	34
5.2	Ergebnisse der Simulation in AspenPlus.....	35
5.3	Messwertprotokoll (Praktikum-Rektifikation.xls).....	37
5.3.1	Brechungsindizes.....	37
5.3.2	Temperaturen.....	38
5.4	Kurzbeschreibung der Parameter in iludest:.....	39
5.5	Kalibrierkurven.....	40
5.5.1	Brechungsindex.....	40
5.5.2	Zulaufpumpe.....	41
5.5.3	Entnahmepumpe.....	41
5.6	Diagramme.....	42
5.6.1	Pxy-Diagramm.....	42
5.6.2	Txy-Diagramm.....	42
5.6.3	Aktivitätskoeffizienten der Flüssigphasen.....	43

1 Einleitung

Neben den mechanischen Trennverfahren, bei denen disperse Systeme (heterogene Systeme) getrennt werden, existieren in der chemischen Industrie sehr viele Trennprobleme, bei denen die zu trennenden Stoffe eine homogene Mischphase bilden. Technisch wichtige Trennprobleme sind etwa die Fraktionierung von Rohöl, die Aromatentrennung, die Trennung von Gasgemischen (Luftzerlegung, Luftreinhaltung) oder die Aufarbeitung von Reaktionsgemischen. Zur Lösung dieser Probleme stehen eine Reihe thermischer Trennverfahren zur Verfügung.

Hierzu zählen insbesondere die Destillation und Rektifikation, die Extraktion, die Kristallisation und die Adsorption. Welches dieser Verfahren zum Einsatz kommt, hängt vor allem von den stofflichen, technischen und wirtschaftlichen Gegebenheiten ab. Die Destillation und die Rektifikation sind die technisch am häufigsten angewandten thermischen Trennverfahren.

Grundlage der thermischen Trennverfahren bilden die Phasengleichgewichte (Gleichgewichte Dampf/Flüssigkeit, Flüssigkeit/Feststoff und Adsorptionsgleichgewichte). Für die Destillation und Rektifikation sind die Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte maßgebend. Die Verfahren nutzen zur Trennung (bzw. Anreicherung) der Komponenten die Erfahrung, dass beim Erwärmen eines Flüssigkeitsgemisches (Flüssigphase) eine Dampfphase entsteht, deren Zusammensetzung sich bei eingestelltem Phasengleichgewicht von der Flüssigkeitsphase unterscheidet. Voraussetzung dafür ist, dass die einzelnen Komponenten unterschiedliche Flüchtigkeiten besitzen. Ist das der Fall, reichern sich die leichterflüchtigen Komponenten in der Dampfphase (auch Brüden genannt) und die schwerflüchtigen Komponenten in der Flüssigphase (Sumpf) an. Wegen des hohen Wärmebedarfs für die Erzeugung der Dampfphase (Verdampfungsprozess) sind die Destillation und Rektifikation sehr energieaufwendige Verfahren.

Unter der Destillation ist die Trennung eines Flüssigkeitsgemisches in eine leichter siedende und einer schwerer siedende Fraktion durch einmalige Verdampfung und Kondensation zu verstehen.

Gute Trennungen können durch Destillation nur dann erzielt werden, wenn sich die Flüchtigkeiten der zu trennenden Komponenten stark unterscheiden.

Um die Trennung zu verbessern, kann man die Verdampfung und Kondensation mehrfach hintereinanderschalten. Wird zusätzlich der aus der Flüssigphase jeweils erzeugte Dampf im Gegenstrom zum teilweise rücklaufenden Kondensat geführt, so verstärkt sich der „elementare“ Trenneffekt der Destillation und man spricht von einer Gegenstromdestillation oder Rektifikation. Aufsteigender Dampf und Kondensatrücklauf befinden sich in ständigem und intensivem Stoff- und

Wärmeaustausch. Dabei nimmt der Rücklauf die hochsiedenden Anteile aus dem Dampfstrom auf und gibt die leichter siedenden Anteile an den Dampf ab.

Zur Trennung von Mehrstoffgemischen durch kontinuierliche Rektifikation werden meist mehrere Kolonnen hintereinandergeschaltet. Die Art der Schaltung richtet sich nach der gewünschten Reinheit der Produkte und gesamtwirtschaftlichen Überlegungen. Die Entnahme von Seitenströmen (sidestreams) liefert keine reinen Produkte. Sie wird vor allem in der Erdölindustrie angewendet, wenn als Produkte Fraktionen mit einem bestimmten Siedebereich erhalten werden sollen.

Die theoretische Behandlung der Stofftrennung durch Destillation und Rektifikation setzt die Kenntnis der thermodynamischen Gleichgewichtsverhältnisse voraus. Diese werden im nächsten Abschnitt zusammenfassend dargestellt.

2 Grundlagen

Die Gesetze des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts (insbesondere das Siedegleichgewicht) werden in der Physikalischen Chemie ausführlich behandelt. Dieser Abschnitt gibt deshalb nur eine Zusammenfassung und dient dazu, geeignete Konventionen für die Berechnung der Destillation und Rektifikation binärer Gemische zu treffen. Die in den verschiedenen Büchern gefundenen Abkürzungen und Bezeichnungen unterscheiden sich stark. In diesem Skript wurde versucht eine möglichst international gebräuchliche Nomenklatur zu verwenden.

2.1 Ideale binäre Gemische

Bei idealen binären Gemischen sind die Verhältnisse am leichtesten überschaubar. Solche Systeme liegen nur dann vor, wenn in der flüssigen Phase die molekularen Wechselwirkungen (Anziehungskräfte) zwischen gleichartigen und ungleichartigen Molekülen gleich sind und wenn sich die Dämpfe wie ideale Gase verhalten. Dann gelten das Raoult'sche und das Dalton'sche Gesetz im gesamten Konzentrationsbereich, d. h. für jede Zusammensetzung des binären Gemisches. Bei realen Systemen können diese beiden Gesetze nur bei kleinen Konzentrationen der betrachteten Komponenten angenähert werden.

Um für die Beschreibung der Destillation und Rektifikation zweckmäßige Formulierungen zu erhalten, treffen wir folgende Vereinbarungen:

- a) Die leichter flüchtige Komponente wird mit dem Index „1“ bezeichnet, die schwerer flüchtige mit dem Index „2“. Daraus folgt der Dampfdruck der reinen leichter flüchtigen Komponente: p_1^0 , der der schwerer flüchtigen Komponente: p_2^0 .

b) Die Zusammensetzung von Dampfphase und Flüssigphase wird durch den Molanteil der leichter flüchtigen Komponente 1 ausgedrückt:

x = Molanteil der leichter flüchtigen Komponente 1 in der flüssigen Phase

y = Molanteil der leichter flüchtigen Komponente 1 in der Dampfphase

Mit diesen Größen lautet das Raoult'sche Gesetz für das Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit ($T = \text{const.}$):

$$p_1 = p_1^0 \cdot x \quad \text{Raoult'sches Gesetz}$$

$$p_2 = p_2^0 \cdot (1 - x) \quad .$$

Nach diesem Gesetz ist der Partialdruck p_1 jeder Komponente proportional dem Dampfdruck der reinen Komponente p_1^0 und seinem Molanteil in der Flüssigphase.

Die Addition der beiden Ausdrücke ergibt die Siedekurve $p = f(x)$:

$$p = p_1 + p_2 = p_1^0 x + p_2^0 \cdot (1 - x) \quad .$$

Sie beschreibt die Abhängigkeit des Gesamtdampfdruckes p des Gemisches von seiner Zusammensetzung x bei konstanter Temperatur.

Nach dem Dalton'schen Gesetz setzt sich der Gesamtdruck p additiv aus den Partialdrücken p_1 zusammen:

$$p = p_1 + p_2 \quad \text{Dalton'schen Gesetz}$$

Kennt man die Zusammensetzung der Dampfphase, so können die Partialdrücke p_1 aus dem Gesamtdampfdruck p und dem Molanteil der jeweiligen Komponente berechnet werden:

$$p_1 = py$$

$$p_2 = p(1 - y) \quad .$$

Mit den obigen Formulierungen des Raoult'schen Gesetzes ist ferner die Taukurve $p = f(y)$ zugänglich, die den Gesamtdampfdruck p als Funktion der Zusammensetzung der Dampfphase y beschreibt. Zunächst können wir schreiben:

$$\frac{py}{p_1^0 x} = 1 \quad \text{und} \quad \frac{p(1-y)}{p_2^0 (1-x)} = 1$$

bzw.

$$\frac{p}{p_1^0} y = x \quad \text{und} \quad \frac{p(1-y)}{p_2^0} = (1-x) \quad .$$

Die Addition liefert:

$$\frac{p}{p_1^0} y + \frac{p(1-y)}{p_2^0} = x + (1-x) = 1 \quad .$$

Durch Umformung erhält man dann die Taukurve $p = f(y)$:

$$p = \frac{1}{\frac{y}{p_1^0} + \frac{(1-y)}{p_2^0}} \quad .$$

Die graphische Darstellung der Siedekurve, Taukurve und der Raoult'schen Beziehungen in einem p - x,y -Diagramm bildet das isotherme Dampfdruckdiagramm. Dieses Diagramm und der Zusammenhang mit dem Dampfdruck der beiden Komponenten ist in Abb. 1 am Beispiel des binären Gemisches Toluol-Benzol dargestellt.

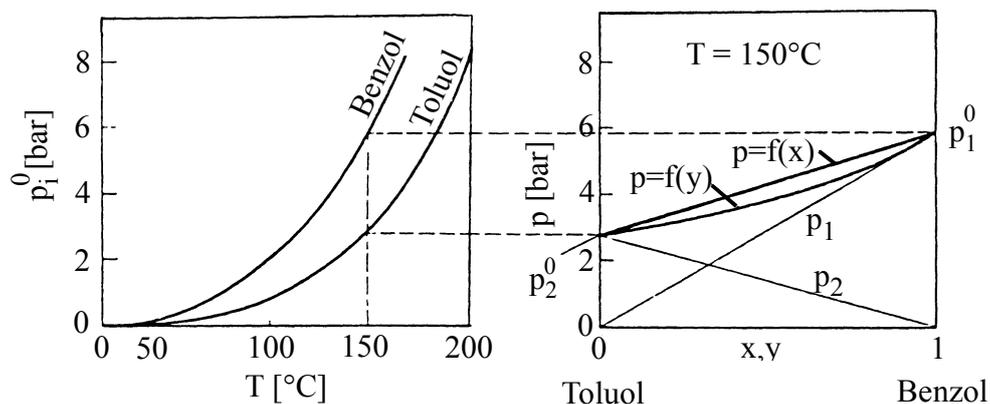


Abb. 15.1 Dampfdruckkurven und isothermes Dampfdruckdiagramm des binären Gemisches Toluol-Benzol.

Die Destillation und Rektifikation werden in der Praxis im allgemeinen bei konstantem Druck (isobar), nicht aber bei konstanter Temperatur (isotherm) durchgeführt. Wichtig sind deshalb die Temperaturkurven für $p = \text{const.}$:

Siedekurve $T_S = f(x)$

Taukurve $T_S = f(y)$

Die graphische Darstellung dieser Kurven in einem T_S - x,y -Diagramm bezeichnet man als isobares Siedediagramm (Abb.2). In diesem Diagramm liegt im Gegensatz zum isothermen Dampfdruckdiagramm die Taukurve oberhalb der Siedekurve. Experimentell ermittelt man das isobare Siedediagramm, indem man den Siedepunkt einer binären Mischung in Abhängigkeit von der sich im Gleichgewicht einstellenden Dampf- und Flüssigphasenzusammensetzung misst. Bei idealen Gemischen ist auch die Umrechnung der Druck- auf Temperaturkurven möglich, da die

Temperaturabhängigkeit von p_1 und p_2 in vielen Fällen bekannt ist. Auf Einzelheiten soll hier nicht näher eingegangen werden.

Wichtig für die Darstellung und Interpretation von Trennungen durch Destillation und Rektifikation ist das isobare Gleichgewichtsdiagramm (Abb.3). Bei dieser Darstellung des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts ist die Gleichgewichtszusammensetzung von Dampf und Flüssigkeit gegeneinander aufgetragen. Es resultiert eine isobare Gleichgewichtskurve $y = f(x)$. Die Temperatur ändert sich entlang dieser Kurve!

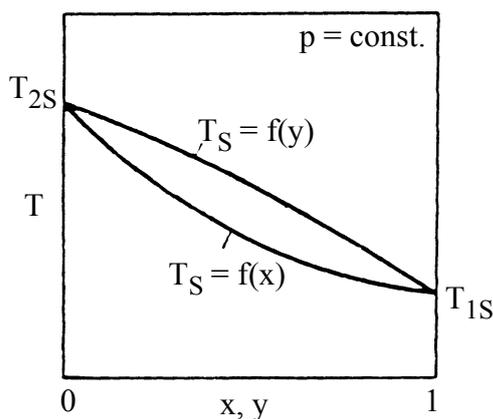


Abb. 15.2: Isobares Siedediagramm eines idealen binären Gemisches.

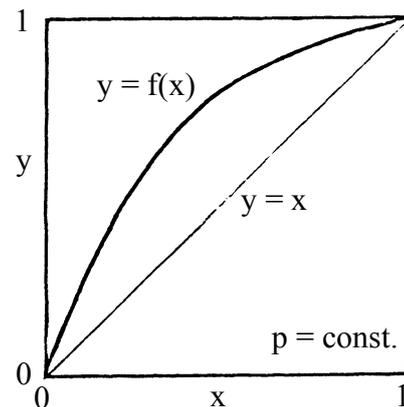


Abb. 15.3: Isobare Gleichgewichtskurve eines binären Gemisches.

Das Gleichgewichtsdiagramm bildet die Grundlage für das später zu diskutierende McCabe-Thiele-Diagramm. Die meist ebenfalls in das Diagramm eingetragene Diagonale $x = y$ dient als Hilfslinie und entspricht dem Fall, dass die beiden Komponenten die gleiche Flüchtigkeit besitzen. Der Dampf und die Flüssigphase haben dann die gleiche Zusammensetzung. Die binäre Mischung kann in diesem Fall durch Destillation bzw. Rektifikation nicht mehr getrennt werden.

Gleichgewichtskurven idealer binärer Gemische können auch berechnet werden. Es gilt die Beziehung:

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad ,$$

worin α die relative Flüchtigkeit bedeutet. Relative Flüchtigkeiten werden für zahlreiche binäre Gemische in verschiedenen Tabellenwerken gelistet.

α ist definiert durch das Verhältnis der Dampfdrücke der reinen Komponenten bei der gleichen Temperatur:

$$\alpha = \frac{p_1^0}{p_2^0} \quad .$$

Die relative Flüchtigkeit α ist ein Maß für die Trennbarkeit der beiden Komponenten. Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Gleichgewichtsbeziehung ist die Konstanz von α . Bei idealen Gemischen ist das häufig der Fall, obwohl α im allgemeinen von der Temperatur und der Zusammensetzung abhängig ist. Ob die Konstanz von α gegeben ist, kann man durch Berechnung der Flüchtigkeit am Siedepunkt der leichter flüchtigen Komponente und am Siedepunkt der schwerer siedenden Komponente prüfen. Weichen beide α -Werte nur wenig voneinander ab, kann das x,y -Diagramm mit dieser Gleichgewichtsbeziehung berechnet werden.

2.2 Nichtideale binäre Gemische

Ursache für nichtideales Verhalten von binären Gemischen sind unterschiedliche Wechselwirkungskräfte zwischen den gleichartigen und ungleichartigen Komponenten. Sind die Wechselwirkungskräfte zwischen den ungleichartigen Komponenten größer als die zwischen den gleichartigen, so beobachtet man negative Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz und somit eine Dampfdruckerniedrigung. Im umgekehrten Fall findet man positive Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz und demzufolge eine Dampfdruckerhöhung. Diese Abweichungen schlagen sich in den Dampfdruckdiagrammen augenscheinlich nieder (Abb.4). Im Extremfall können die Abweichungen so stark werden, dass sich ein Dampfdruckminimum bzw. -maximum ausbildet.

Solche Systeme bezeichnet man als azeotrope Gemische. Sie lassen sich durch eine einfache Destillation bzw. Rektifikation nicht in ihre reinen Komponenten trennen. Beispiele sind:

- a) Azeotrope mit Dampfdruckminimum (Siedepunktmaximum)
HNO₃/Wasser, HCl/Wasser, H₂SO₄/Wasser
- b) Azeotrope mit Dampfdruckmaximum (Siedepunktminimum)
EtOH/Wasser, Benzol/Cyclohexan, Propanol/Wasser

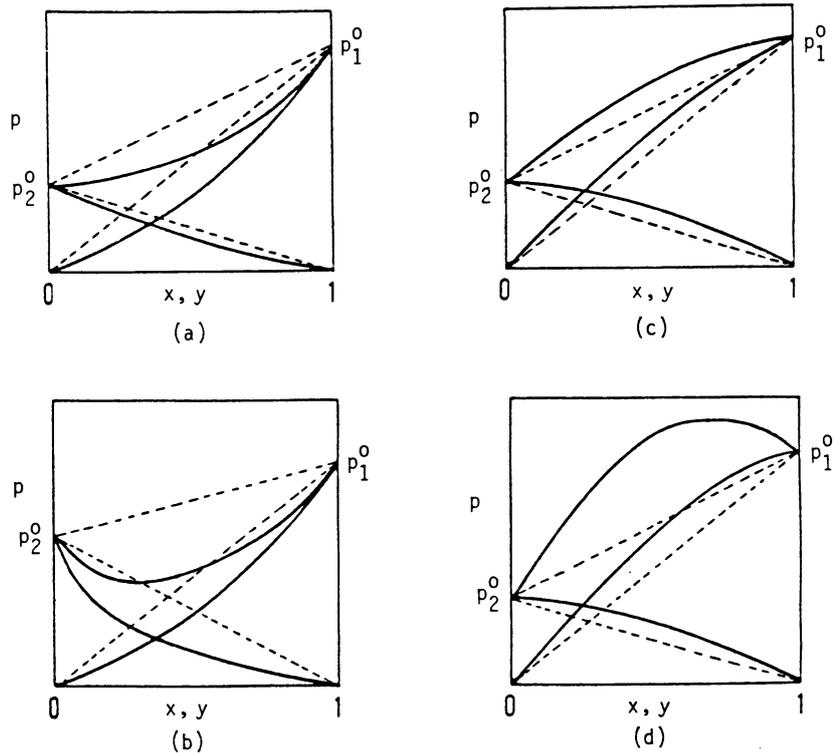


Abb. 15.4: Dampfdruckdiagramme nichtidealer binärer Gemische mit negativer (a, b) und positiver (c, d) Abweichung vom Raoult'schen Gesetz (gestrichelte Linien: erwartete Kurvenverläufe bei idealem Verhalten); (b) und (d) azeotrope Gemische mit Dampfdruckminimum bzw. -maximum.

2.3 Destillation

Die Destillation wird im allgemeinen diskontinuierlich durchgeführt, kann aber auch kontinuierlich gestaltet werden. Eine einfache Destilliereinrichtung (Abb. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) besteht aus einer beheizten Blase und einem Kondensator. Der aus der Blase aufsteigende Dampf wird im Kondensator wieder verflüssigt und als Destillat (Kondensat) in Vorlagen aufgefangen.

Wir betrachten die Destillation eines binären Gemisches, das bei der Temperatur T_1 zu sieden beginnt (Abb.5). Die siedende Flüssigphase hat die Zusammensetzung x_1 . Die mit ihr im Gleichgewicht stehende Dampfphase hat dann aufgrund des bestehenden Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts die Zusammensetzung y_1 . Der erste Destillattropfen hat daher die Zusammensetzung $y_1 = x_D$. Die Differenz $x_D - x_1$ ist der größte elementare Trenneffekt, der unter den gegebenen Bedingungen erzielt werden kann. Im Laufe der Destillation, d. h. bei Abnahme von Destillat, nimmt der Anteil des Schwerflüchtigen in der Blase zu, entsprechend auch im Destillat. Die

Siedetemperatur steigt dabei an. Bei T_{2S} ist der Destillationsprozess beendet. Die Flüssigkeits- und Dampfphase haben nun die gleiche Zusammensetzung und enthalten nur noch die schwerer flüchtige Komponente.

Da der Trenneffekt bei einer einstufigen Destillation begrenzt ist, sind vollständige Trennungen nicht möglich. Nur bei Gemischen, bei denen die Differenz der relativen Flüchtigkeiten extrem groß ist (stark bauchige Gleichgewichts- bzw. Siedekurven) können gute Trennungen erzielt werden.

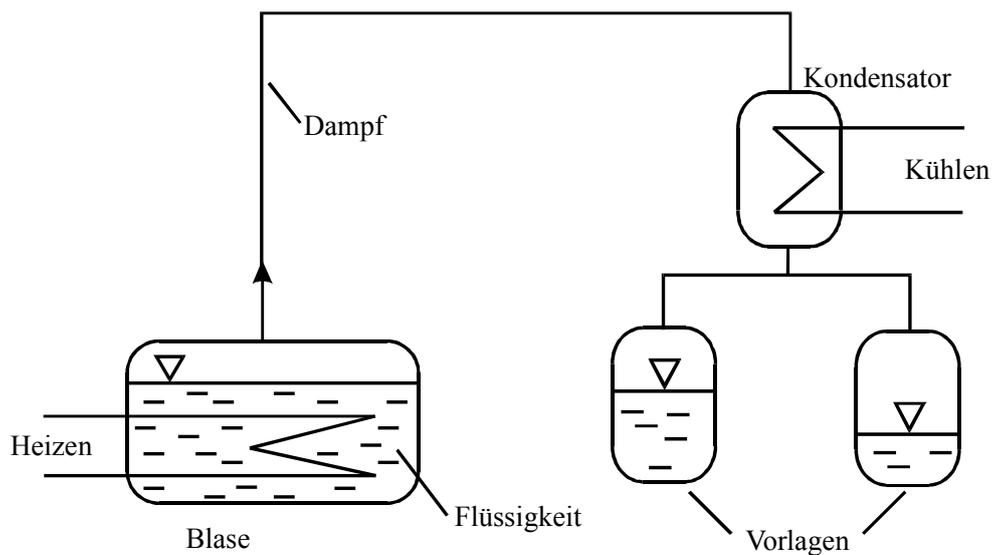


Abb.15.5a: Einfache Destilliereinrichtung (schematisch).

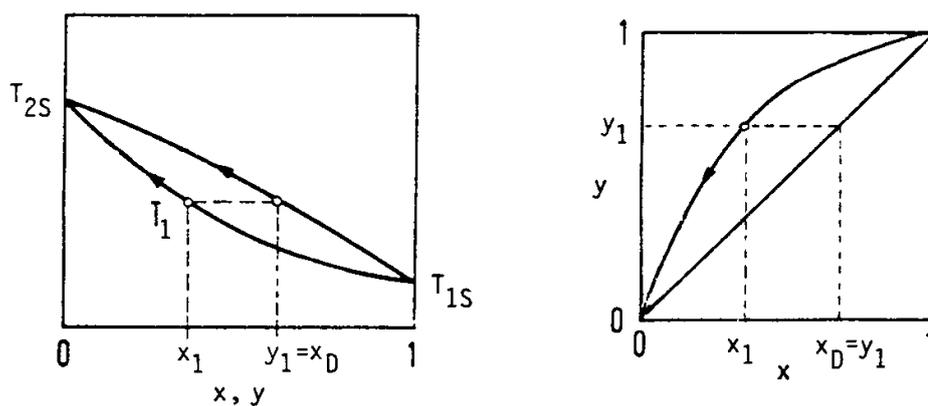


Abb.15.5b: Einfache diskontinuierliche Destillation im Siedediagramm und in der Gleichgewichtskurve.

2.4 Rektifikation

Normalerweise reicht der „elementare“ Trenneffekt der einfachen Destillation für die gewünschte Stofftrennung nicht aus.

Der Trenneffekt lässt sich aber in einer Kolonne (Rektifikationskolonne) durch mehrfache Wiederholung des elementaren Trenneffektes im Gegenstrom vervielfachen (mehrfache, aufeinanderfolgende Einstellung des Verdampfungsgleichgewichts auf Böden). In Abb. 6 ist das Prinzip einer kontinuierlich arbeitenden Rektifikationskolonne schematisch dargestellt. Die Kolonnen enthalten entweder diskrete Böden oder sind mit Füllkörpern gefüllt. Am Boden befindet sich ein Verdampfer, am Kopf ein Kondensator. Bei der kontinuierlichen Rektifikation wird das zu trennende Gemisch an einer bestimmten Stelle zwischen Verdampfer und Kondensator eingespeist (Zulauf, Feed). In der Praxis wird das zu trennende Gemisch häufig als siedende Flüssigkeit auf dem Kolonnenboden eingespeist, wo das rücklaufende Kondensat die gleiche Zusammensetzung hat. Der Zulauf teilt die Kolonne formal in einen Verstärkerteil mit Kopf und einen Abtriebsteil mit Sumpf. Im Verstärkerteil wird das schwerer Siedende aus dem aufsteigenden Dampf durch rücklaufendes Kondensat (Rücklauf) ausgewaschen. Im Abtriebsteil wird die Flüssigkeit weitgehend vom leichter Siedenden befreit. Der Gegenstrom wird am Kolonnenkopf durch Phasenumkehr (Kondensation des Dampfes) erzeugt, indem das Kopfprodukt (Destillat) teilweise in die Kolonne zurückgeführt wird. Die Destillationsblase enthält den Sumpf. Hier erfolgt ebenfalls Phasenumkehr (Verdampfung des Kondensates) und Entnahme.

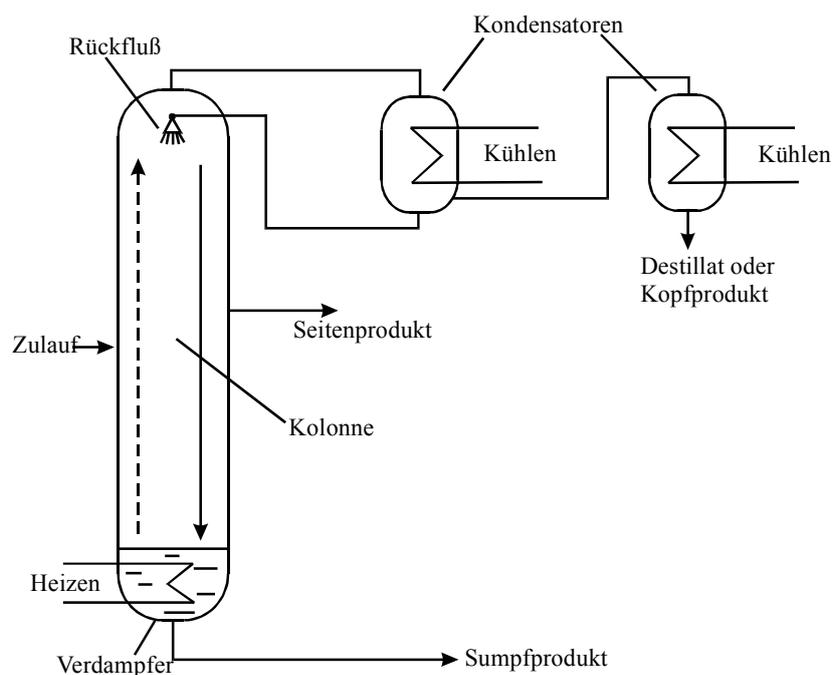


Abb.15.6: Prinzip einer kontinuierlichen Rektifikationskolonne.

2.4.1 Bilanzierung einer kontinuierlichen Rektifikationskolonne

Aus Gründen der Anschaulichkeit wird in diesem Abschnitt eine Rektifikationskolonne betrachtet, die diskrete Böden enthält. Dabei wird angenommen, dass sich auf jedem dieser Böden das thermodynamische Gleichgewicht vollständig einstellt (idealer Boden). Dann ist die Zahl der theoretisch berechneten Böden gleich der Zahl der eingebauten Böden.

Ziel der Bilanzierung ist es, die Auftrennung eines Stoffgemisches im Gleichgewichtsdiagramm zu veranschaulichen und die für eine Trenaufgabe erforderliche Bodenzahl zu bestimmen. Der Einfachheit halber wird die Bilanzierung am Beispiel der kontinuierlichen Rektifikation eines binären Stoffgemisches behandelt. Dabei werden folgende Annahmen gemacht:

1. Die Kolonne arbeitet adiabatisch (d. h. keine Wärmebilanzierung erforderlich).
2. Die Gleichgewichtseinstellung auf den Böden ist vollständig.
3. Die Verdampfungsenthalpien beider Stoffe (Komponenten) $\Delta_v H$ sind ungefähr gleich und unabhängig von der Temperatur T und der Zusammensetzung x .
4. Der Dampf- und der Flüssigkeitsstrom sind im Verstärkerteil bzw. im Abtriebsteil jeweils konstant.
5. Der Zulauf (Feed) mit der Zusammensetzung x_F hat Siedetemperatur und erfolgt auf dem Boden gleicher Zusammensetzung.
6. Druckverluste in der Kolonne werden vernachlässigt.

Zunächst betrachten wir die in der Kolonne vorherrschenden Stoffströme (Abb. 7). Mit \dot{n}_F , \dot{n}_P und \dot{n}_S werden die Stoffströme des Feed, des Kopfproduktes und des Sumpfproduktes bezeichnet. Ihre Zusammensetzungen sind x_F , $y_P (= x_P)$ und x_S . Die Stoffströme des Dampfes und der abfließenden Flüssigkeit im Verstärkerteil sind mit \dot{n}_D , und \dot{n}_L gekennzeichnet (Zusammensetzungen y und x). Die entsprechenden

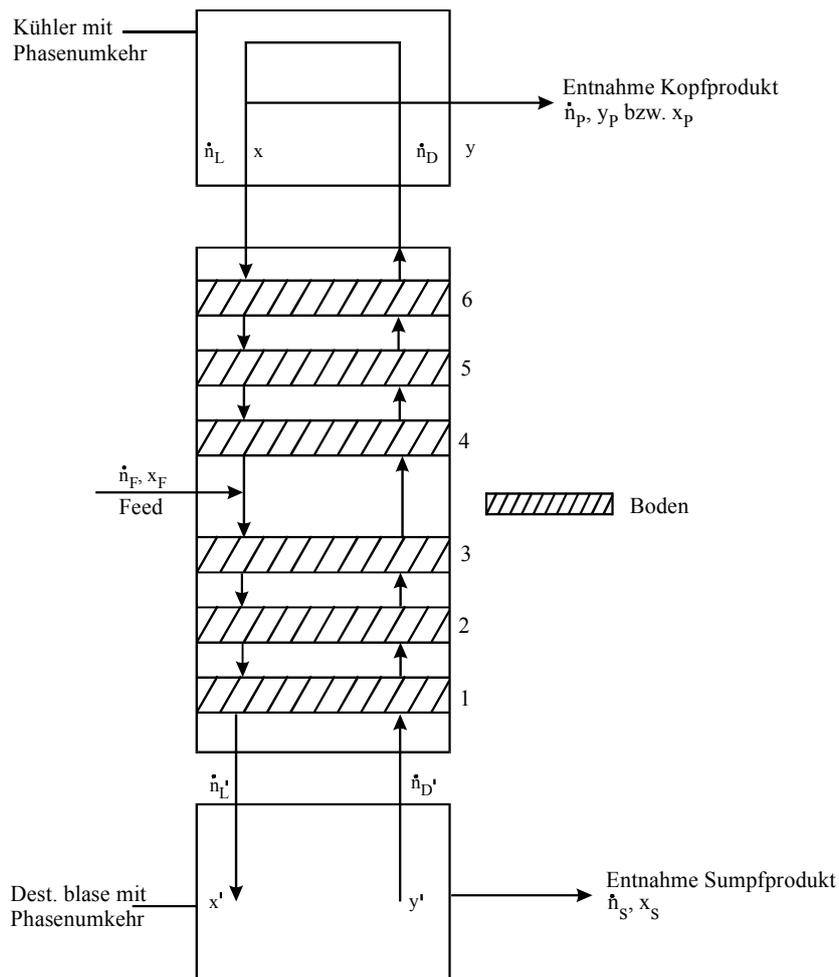


Abb. 15.7: Stoffströme in einer kontinuierlichen Rektifikationskolonne.

Größen im Abtriebsteil sind \dot{n}_D, \dot{n}_L, y' und x' . Für die Formulierung der Bilanzen führt man zweckmäßigerweise folgende Betriebsgrößen ein:

Rücklaufverhältnis:
$$v = \frac{\dot{n}_L}{\dot{n}_P}$$

Rückverdampfungsverhältnis:
$$v' = \frac{\dot{n}'_L}{\dot{n}'_S}$$

Entnahmeverhältnis:
$$S = \frac{\dot{n}'_S}{\dot{n}_P}$$

Für die Durchführung der Bilanzierung ist die Verwendung von Bilanzhüllen nützlich. Abb. 8 zeigt die Bilanzhüllen einer kontinuierlich betriebenen Rektifikationskolonne mit seitlicher Einspeisung. Im einzelnen können folgende Bilanzierungen vorgenommen werden:

1. Bilanzierung der Gesamtkolonne

Gesamtbilanz :
$$\dot{n}_F = \dot{n}_P + \dot{n}'_S$$

mit Entnahmeverhältnis S folgt:

$$\dot{n}_F = \dot{n}_P(1 + S)$$

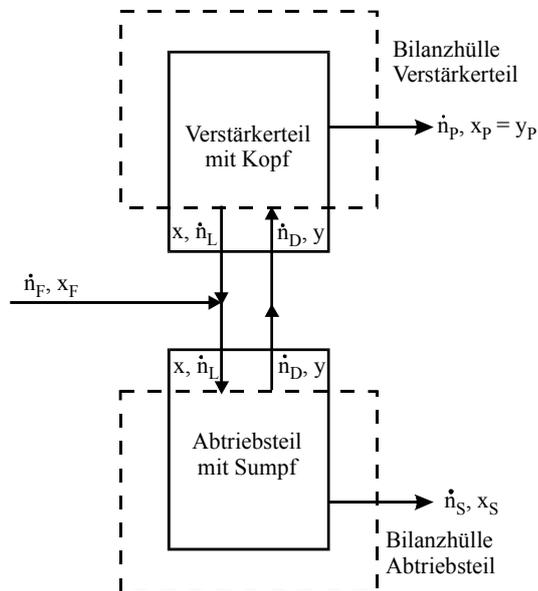


Abb. 15.8: Bilanzhüllen einer kontinuierlich betriebenen Rektifizierkolonne mit seitlicher Einspeisung.

Komponentenbilanz (Leichtersiedendes):

$$\dot{n}_F x_F = \dot{n}_P y_P + \dot{n}_S x_S$$

mit der Gesamtbilanz folgt:

$$x_F = \frac{y_P + S x_S}{1 + S}$$

2. Bilanzierung des Verstärkerteils

Gesamtbilanz:

$$\dot{n}_D = \dot{n}_P + \dot{n}_L$$

Komponentenbilanz:

$$\dot{n}_D y = \dot{n}_P x_P + \dot{n}_L x$$

Mit $y = y_D$ und umformen wird folgender Ausdruck erhalten:

$$y = \frac{\dot{n}_P}{\dot{n}_D} y_P + \frac{\dot{n}_L}{\dot{n}_D} x$$

Einsetzen der Gesamtbilanz substituieren von \dot{n}_D liefert:

$$y = \frac{\dot{n}_P}{\dot{n}_P + \dot{n}_L} x_P + \frac{\dot{n}_L}{\dot{n}_P + \dot{n}_L} x$$

mit \dot{n}_L erweitern:

$$y = \frac{\frac{\dot{n}_P}{\dot{n}_L}}{\frac{\dot{n}_P}{\dot{n}_L} + \frac{\dot{n}_L}{\dot{n}_L}} y_P + \frac{\frac{\dot{n}_L}{\dot{n}_L}}{\frac{\dot{n}_P}{\dot{n}_L} + \frac{\dot{n}_L}{\dot{n}_L}} x$$

Einsetzen des Rücklaufverhältnis liefert:

$$y = \frac{v}{v+1} x + \frac{x_P}{v+1} .$$

Dies ist die Bilanzgerade der Verstärkersäule. Sie wird auch als Arbeits- oder Verstärkungsgerade bezeichnet.

3. Bilanzierung des Abtriebsteils

Gesamtbilanz: $\dot{n}'_L = \dot{n}'_D + \dot{n}_S$

mit dem Rückverdampfungsverhältnis v' folgt:

$$\dot{n}_S = \frac{\dot{n}'_D}{v' - 1}$$

Komponentenbilanz: $\dot{n}'_L x' = \dot{n}'_D y' + \dot{n}_S x_S$

Auflösen nach y' und Einsetzen des Rückverdampfungsverhältnisses v' und der vorstehenden Gesamtbilanz liefert analog der Herleitung der Verstärkungsgeraden:

$$y' = \frac{v'}{v' - 1} x' - \frac{x_S}{v' - 1} .$$

Dies ist die Bilanzgerade der Abtriebssäule (Arbeits- oder Abtriebsgerade).

4. Betrachtung der Kolonne an der Zulaufstelle

Durch den Zulauf ändern sich an diesem Kolonnenquerschnitt die Stoffströme, so dass $\dot{n}'_D \neq \dot{n}_D$ und $\dot{n}'_L \neq \dot{n}_L$ sind. Man kann den Zulauf auf verschiedene Weisen in die Kolonne einspeisen (als kalte Flüssigkeit, als siedende Flüssigkeit, als Dampf oder als überhitzten Dampf). Im Rahmen der Vorlesung wird stets die Annahme gemacht (technisch häufigster Fall), dass der Zulauf aus siedender Flüssigkeit besteht. Dann liegt der richtige Einspeisepunkt unmittelbar unter dem Boden, bei dem die Rücklaufzusammensetzung gleich der Feedzusammensetzung x_F ist. Anders ausgedrückt wird eine Senkrechte durch x_F gezogen, an der sich Auftriebs-

und Abtriebsgerade schneiden. Durch Bilanzierung an diesem Querschnitt erhält man für das Entnahmeverhältnis S die Beziehung:

$$S = \frac{v + 1}{v' - 1} = \frac{x_P - x_F}{x_F - x_S} .$$

Für die anderen Arten der Einspeisung kann man die Bilanz des Zulaufquerschnittes durch Einführen eines Faktors f (häufig auch q genannt) allgemein formulieren. Dieser Faktor ist dann über eine Enthalpiebilanz zu ermitteln¹. Bei der grafischen Lösung ist in diesen Fällen darauf zu achten, dass der Schnittpunkt von Auftreibs- und Abtriebsgeraden nicht mehr durch eine Senkrechte an x_F verlaufen.

Die erhaltenen Bilanzgleichungen (Verstärkungs- und Abtriebsgerade) stellen sog. Rekursionsformeln dar, mit deren Hilfe man unter Hinzunahme des Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichts $y = f(x)$ Trennaufgaben lösen kann. Eine graphische Darstellung der Bilanzgeraden im Gleichgewichtsdiagramm zeigt Abb. 9. Das mit den Bilanzgeraden versehene Gleichgewichtsdiagramm wird auch als McCabe-Thiele-Diagramm bezeichnet. Es bildet die Grundlage für das in dieser Vorlesung behandelte McCabe-Thiele-Verfahren zur graphischen Lösung von Trennaufgaben. Die Verstärkungsgerade (VG) hat bei endlichem Rücklaufverhältnis v eine geringere Steigung als die Diagonale und schneidet letztere bei der Zusammensetzung des Kopfproduktes $x = x_P$, $y = y_P$. Der Ordinatenabschnitt beträgt $x_P/(v+1)$ und hängt bei vorgegebener Kopfzusammensetzung y_P vom eingestellten Rücklaufverhältnis v ab. Die Abtriebsgerade (AG) verläuft steiler als die Diagonale und schneidet sie bei der Zusammensetzung des Sumpfproduktes x_S . Der Ordinatenabschnitt $-(x_S/(v'-1))$ hängt von dem Verdampfungsverhältnis v' ab. Der Schnittpunkt der Verstärkungs- und Abtriebsgeraden liegt bei $x = x_F$ und definiert die Zusammensetzung des Zulaufs (Feed). Dies gilt jedoch nur für den Zulauf von siedender Flüssigkeit!

¹ Der Faktor f ist der Quotient des flüssig-gesättigten Zulaufes und des Gesamtzulaufes. Dabei entspricht $f > 1$ unterkühlter Flüssigkeit, $f = 1$ Flüssigkeit im Sättigungszustand, $0 < f < 1$ einem Dampf-Flüssigkeits-Gemisch, $f = 0$ Dampf im Sättigungszustand und $f < 0$ überhitzten Dampf.

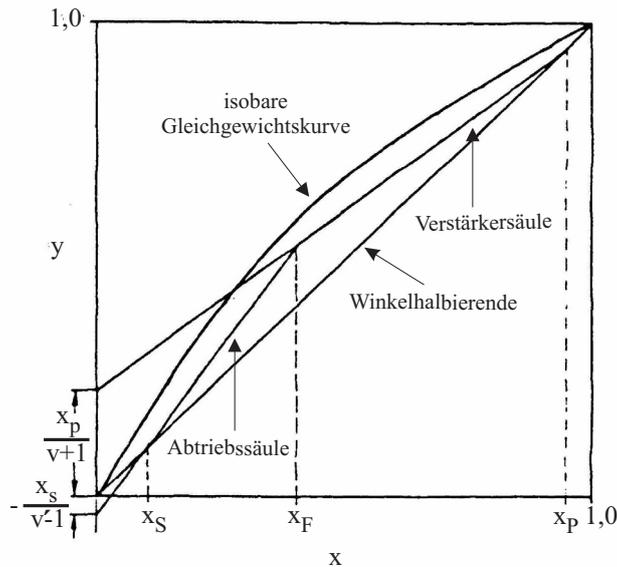


Abb. 15.9: Graphische Darstellung der Bilanzgeraden im Gleichgewichtsdiagramm (McCabe-Thiele-Diagramm).

2.4.2 Bestimmung der theoretischen Bodenzahl nach McCabe-Thiele

Das McCabe-Thiele-Verfahren ist ein graphisches Verfahren, mit dem die theoretische Bodenzahl n_{th} einer Rektifikationskolonne für eine gegebene Trennaufgabe bestimmt werden kann. In der Praxis braucht man für die Lösung einer Trennaufgabe stets mehr Böden, da die Gleichgewichtseinstellung auf den Böden nicht vollständig ist, wie hier vorausgesetzt wird. Die Zahl der praktischen Böden wird daher stets größer sein als die theoretische Bodenzahl (siehe unten).

Bei dem McCabe-Thiele-Verfahren zeichnet man zunächst aus der Gleichgewichtskurve (experimentelle oder berechnete Daten), der Verstärkungsgeraden und der Abtriebsgeraden das McCabe-Thiele-Diagramm (Abb. 10). Zieht man von irgendeinem Punkt der Gleichgewichtskurve eine Parallele zur x-Achse, so gibt deren Schnittpunkt mit der Arbeitsgeraden (Verstärkungs- oder Abtriebsgerade) die Zusammensetzung der Flüssigphase des nächsthöheren Bodens an (abzulesen auf der x-Achse). Zieht man von diesem Punkt eine Parallele zur y-Achse, so gibt deren Schnittpunkt mit der Gleichgewichtskurve die Zusammensetzung des von diesem Boden aufsteigenden Dampfes an (abzulesen auf der y-Achse).

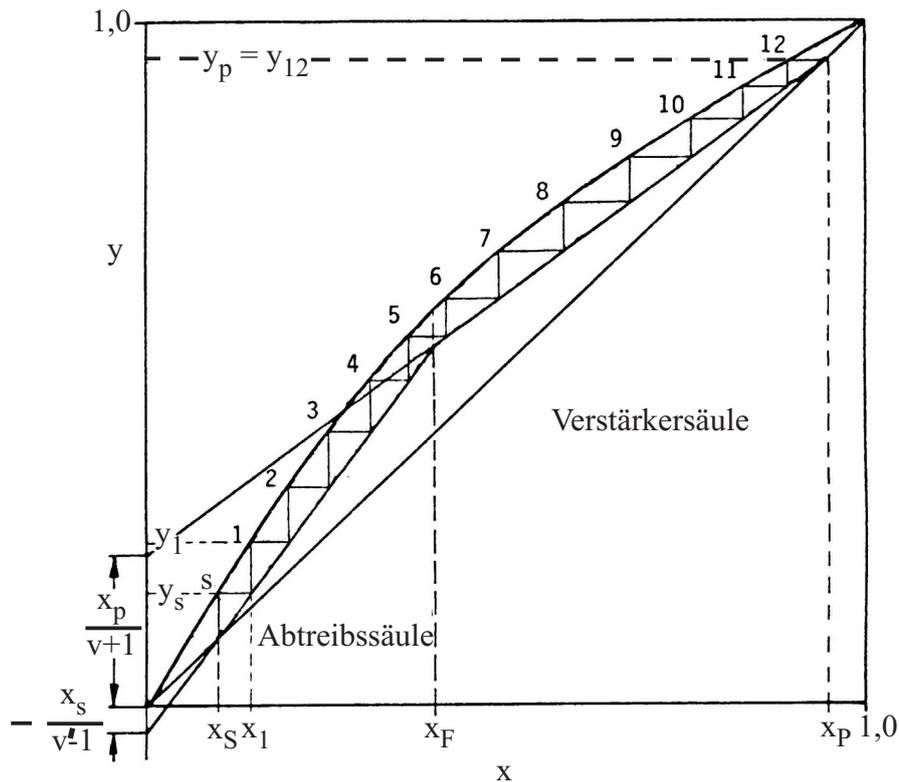


Abb. 15.10: Graphische Lösung einer Trennaufgabe nach dem McCabe-Thiele-Verfahren.

Will man die Zahl der für eine gegebene Trennaufgabe erforderlichen theoretischen Böden n_{th} ermitteln, so geht man vom Punkt $x = x_s$ auf der Diagonalen aus (Zusammensetzung des Sumpfproduktes der stationär arbeitenden Kolonne). Die dieser Flüssigkeitszusammensetzung entsprechende Dampfzusammensetzung erhält man, indem man von diesem Punkt eine Parallele zur y -Achse zieht. Der Schnittpunkt mit der Gleichgewichtskurve gibt die Zusammensetzung des Gleichgewichtsdampfes y_s wieder. Um die Flüssigkeitszusammensetzung x_1 auf dem 1. Boden zu bestimmen, zieht man von x_s, y_s eine Parallele zur x -Achse. Der Schnittpunkt mit der Bilanzgeraden (hier Abtriebsgerade) liefert x_1 . Der von diesem Boden aufsteigende Dampf hat die Zusammensetzung y_1 und wird wieder durch Bildung des Schnittpunktes mit der Gleichgewichtskurve bestimmt. Man erhält einen Treppenzug, der bis zum Erreichen der Kopfzusammensetzung x_p fortgesetzt wird. Die oberste Parallele zur x -Achse charakterisiert die Zusammensetzung des vom obersten Boden aufsteigenden Dampfes und ist zugleich die Zusammensetzung des dampfförmigen Kopfproduktes ($y_{12} = y_p$). Das verflüssigte Kopfprodukt (Destillat) hat die Zusammensetzung x_p und ergibt sich als Schnittpunkt derselben Parallele mit der Diagonalen (abzulesen auf der x -Achse). Durch Auszählen der Stufen (ohne Sumpf S) erhält man die für die Trennaufgabe erforderliche theoretische Bodenzahl (hier: $n_{th} = 12$). Im vorliegenden Fall endet der Treppenzug zufällig exakt bei der gewünschten Destillatzusammensetzung (endet der Treppenzug kurz vor x_p , so ist eine weitere

Stufe zu zeichnen und dieser Boden mitzuzählen). Bei dem Trennproblem der Abb. 10 ist daher eine Kolonne mit 12 theoretischen Böden erforderlich. Auf die Abtriebsgerade entfallen ca. $5\frac{1}{2}$ Böden (plus Sumpf), auf die Verstärkungsgerade ca. $7\frac{1}{2}$ Böden. Die McCabe-Thiele-Konstruktion lässt auch erkennen, auf welchem Boden das Einsatzgemisch zugegeben werden muss.

2.4.3 Minimale Bodenzahl und minimales Rücklaufverhältnis

Führt man die graphische Lösung der Trennaufgabe nach McCabe-Thiele für verschiedene Rücklaufverhältnisse durch, so ergeben sich jeweils unterschiedliche theoretische Bodenzahlen. Wichtig für die praktische Auslegung einer Kolonne ist die Entscheidung, welche Kombination von Rücklaufverhältnis und Bodenzahl die Trennung mit den geringsten Kosten ergibt. Als Entscheidungshilfe für diese Optimierung der Kolonne dienen die minimale Bodenzahl und das minimale Rücklaufverhältnis.

Vorgegeben bei einer Rektifikation sind die Zusammensetzung x_F und der Mengenstrom \dot{n}_F des Feeds sowie die geforderte Reinheit des Kopfproduktes y_P und des Sumpfproduktes x_S . Aus den Gesamtbilanzen des Abschnittes 4.1 sind damit der Strom des Kopfproduktes \dot{n}_P und das Teilungsverhältnis $S = \dot{n}_S / \dot{n}_P$ festgelegt.

Für eine so festgelegte Trennaufgabe gibt es eine minimale Bodenzahl n_{\min} , die man bei totalem Rücklauf $v = \infty$, $v' = \infty$ erhält. Die minimale Bodenzahl wird durch Angabe von x_S und x_P im McCabe-Thiele-Diagramm Abb. 11 festgelegt und bezieht sich auf die Gesamtkolonne.

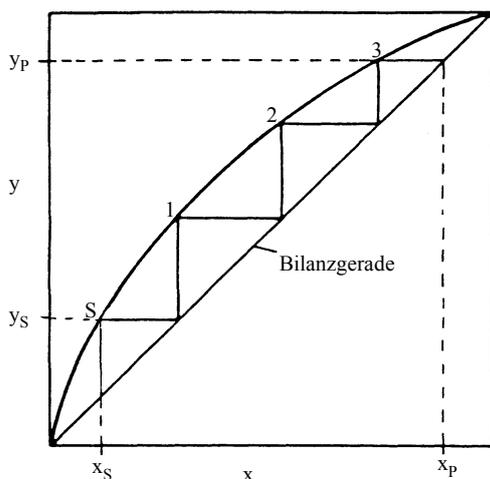


Abb. 15.11: Bestimmung der minimalen Bodenzahl nach McCabe-Thiele bei unendlichem Rücklaufverhältnisses ($v = \infty$). Vorgaben: x_S und x_P .

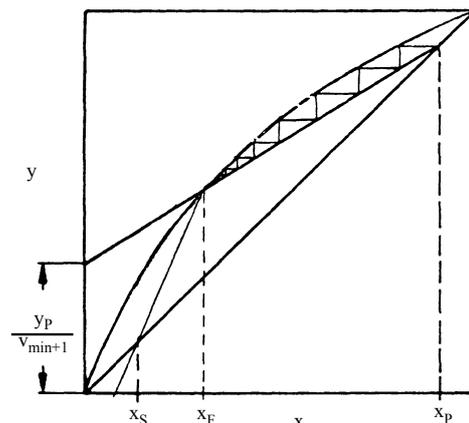


Abb. 15.12: Bestimmung des minimalen Rücklaufverhältnisses v_{\min} einer Kolonne bei unendlicher Bodenzahl.

Das minimale Rücklaufverhältnis v_{\min} wird durch x_F und x_P festgelegt und bezieht sich nur auf den Verstärkerteil der Kolonne. Das minimale Rücklaufverhältnis wird dann erreicht, wenn sich Bilanzgerade und Gleichgewichtskurve im Punkt x_F schneiden. Abb. 12 zeigt eine entsprechende graphische Konstruktion im McCabe-Thiele-Diagramm. Bei einem Arbeiten mit v_{\min} würde man eine Kolonne mit unendlich vielen theoretischen Böden benötigen.

Der grundsätzlich mögliche Arbeitsbereich kann bei Vorgabe der Trennaufgabe innerhalb dieser Grenzen durch eine Punktfolge von Bodenzahlen und Rücklaufverhältnissen festgelegt werden, die - wie in Abb. 13 gezeigt - durch einen Kurvenzug verbunden werden können.

In der Praxis wird die Wahl des Rücklaufverhältnisses durch wirtschaftliche Gesichtspunkte bestimmt. Viele Böden bedeuten hohe Investitionskosten und geringe Betriebskosten, hohes Rücklaufverhältnis dagegen hohe Betriebskosten und geringe Investitionskosten.

Das günstigste Rücklaufverhältnis ergibt sich bei minimalen Gesamtkosten (Abb. 14). Für den optimalen Bereich der Gesamtkosten sagt die Erfahrung, dass das optimale Rücklaufverhältnis das 2-10fache des Mindestrücklaufverhältnisses beträgt.

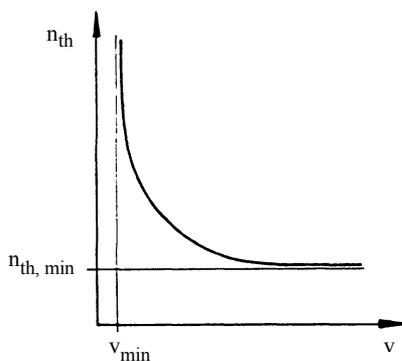


Abb. 15.13: Funktionaler Zusammenhang zwischen theoretischer Bodenzahl n_{th} und Rücklaufverhältnis v einer Rektifikationskolonne.

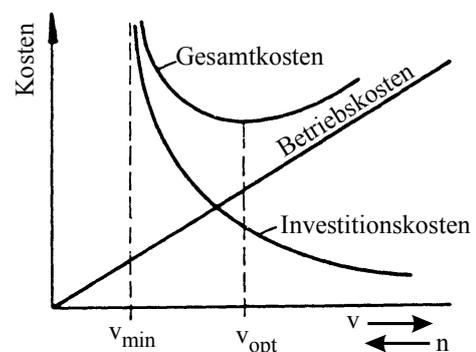


Abb. 15.14: Investitions-, Betriebs- und Gesamtkosten einer Kolonne in Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis v und der Bodenzahl n .

2.4.4 Reale Böden und Stufenwirkungsgrad

In der Praxis wird auf einem Kolonnenboden im allgemeinen keine vollständige Gleichgewichtseinstellung erreicht. Dies ist bei der Auslegung einer Kolonne zu berücksichtigen. Der Grund für die unvollständige Gleichgewichtseinstellung liegt darin, dass die Berührungszeit zwischen Dampf und Flüssigkeit nur sehr kurz ist und die Durchmischung der Flüssigkeit auf dem Boden unvollständig bleibt. Ein solcher Boden wird als realer Boden bezeichnet. Das Nichterreichen des Gleichgewichtes berücksichtigt man durch Einführung eines Stufenwirkungsgrades η_s (Murphree-Wirkungsgrad). Je nachdem, ob der Stoffübergangswiderstand vorwiegend in der Dampf- oder Flüssigkeitsphase liegt, wird er auf die eine oder andere Phase bezogen. Für die Dampfphase lässt sich schreiben:

$$\eta_s = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_{n,gl} - y_{n-1}} \leq 1 \quad \text{Stufenwirkungsgrad}$$

Der Stufenwirkungsgrad η_s ist demnach das Verhältnis der tatsächlichen Änderung der Dampfbzusammensetzung zu der auf einem theoretischen Boden möglichen.

Der Stufenwirkungsgrad η_s ändert sich entlang der Bilanzgeraden bzw. Gleichgewichtskurve und ist abhängig von der Bauform des Bodens (Trennstufe), den gewählten Betriebsbedingungen der Kolonne und von den Eigenschaften der kontaktierenden Phasen.

Zur näherungsweisen Berechnung der Zahl der praktischen Trennstufen kann ein über alle Stufen gemittelter Stufenwirkungsgrad η_m benutzt werden:

$$n = \frac{n_{th}}{\eta_m} \quad \text{mit} \quad \eta_m = \text{mittlerer Stufenwirkungsgrad}$$

Die Anwendung dieser Beziehung kann zu erheblichen Fehlern führen, wenn die Steigungen von Gleichgewichtskurve und Bilanzgerade sehr unterschiedlich sind. In diesem Fall bestimmt man die Zahl der praktischen Böden unter Verwendung einer Pseudo-Gleichgewichtskurve (Abb. 15).

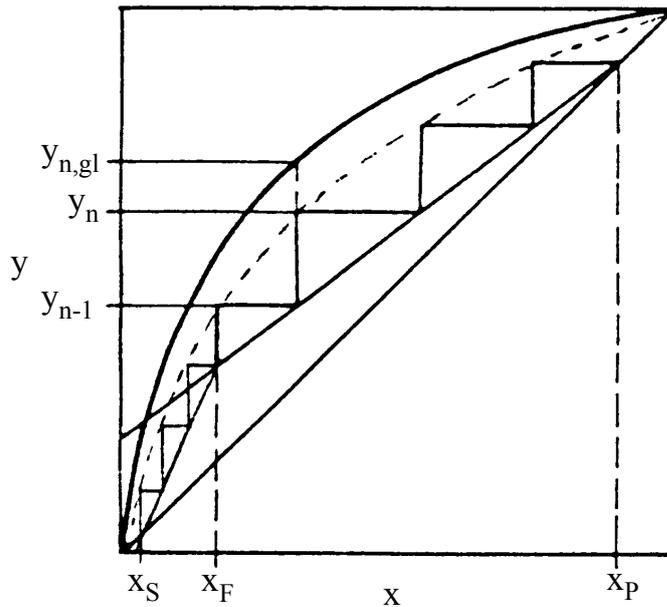


Abb. 15.15: McCabe-Thiele-Diagramm für reale Böden einer Kolonne.

2.4.5 Rektifikationsapparate

Zu einer Rektifikationsanlage gehören außer der eigentlichen Kolonne ein Verdampfer und ein Kondensator für die Phasenumkehr sowie Wärmetauscher zum Aufheizen des Zulaufstromes und Abkühlen der Produktströme. Der eigentliche Rektifiziervorgang findet in der Gegenstromkolonne statt. Je nach Art der Einbauten, mit denen der Stoffaustausch bewirkt wird, unterscheidet man Boden- und Füllkörperkolonnen. Letztere enthalten Füllkörperschüttungen oder Packungen. In der Technik verwendet man am häufigsten Bodenkolonnen (Glocken- und Siebbodenkolonnen).

Glocken- und Siebbodenkolonnen

In Glocken- und Siebbodenkolonnen (diskrete Böden längs der Kolonne) strömt der Dampf durch Stutzen am Boden unter eine glockenartige Umlenkvorrichtung mit geschlitzten Rädern bzw. durch gelochte Blechplatten (Abb. 16), so dass der Dampf, in feine Strahlen oder Blasen aufgespalten, in die Flüssigkeit strömt und auf diese Weise eine Sprudelschicht erzeugt. Der Flüssigkeitsrücklauf überströmt die waagrecht angeordneten Böden in wechselnder Richtung. Durch ein Ablaufwehr wird eine bestimmte Flüssigkeitshöhe auf dem Boden gewährleistet. Auf den Böden strömen Dampf und Flüssigkeit im Kreuzstrom. Neben runden Glocken werden auch Ventile oder tunnelartige Verteilervorrichtungen verwendet (Ventil- und Tunnelbodenkolonnen).

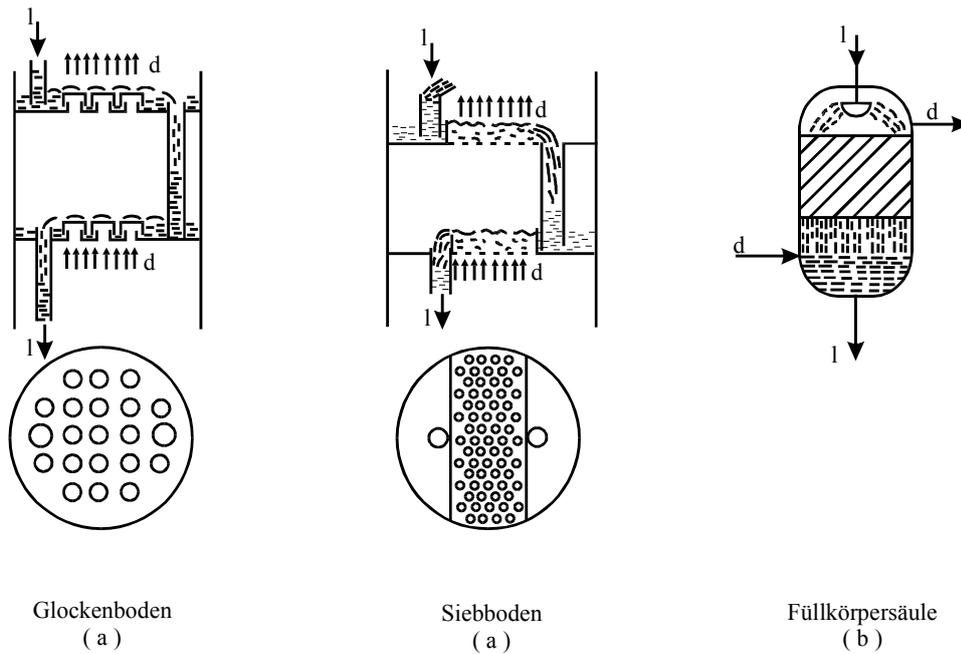


Abb. 15.16: Bodenkolonnen (a) und Füllkörperkolonnen (b) (schematisch);

l flüssige, d dampfförmige Phase.

Füllkörperkolonnen

Bei Füllkörperkolonnen bzw. Kolonnen mit Packungen werden der von oben nach unten fließende Rücklauf und der aufströmende Dampf in ständigem Kontakt gehalten. Beide Phasen, die sich im echten Gegenstrom bewegen, bleiben in geschlossener Form erhalten. An der Innen- und Außenseite der Füllkörper bzw. Packungen entsteht ein Rücklaufilm, an dessen Oberfläche (Austauschfläche) ein intensiver Stoff- und Wärmeaustausch stattfindet (Abb. 17). Die Schüttung in Füllkörperkolonnen besteht aus regelmäßig geformten Körpern. Ihre Konstruktionsmerkmale entsprechen dem Wunsch nach einer möglichst großen Oberfläche bei großem Durchtrittsquerschnitt des Dampfes (Abb. 7).



Raschig-Ring



Pall-Ring



Intalox-Sattel



Berl-Sattel

Abb. 15.17: Verschiedene Füllkörper.

Ein Nachteil der Füllkörperkolonnen ist, dass die Gegenstromphasen einander ausweichen können. Dies erfordert dann eine Neuverteilung der Flüssigkeit. Ein Vorteil im Vergleich zu den Bodenkolonnen ist der kleinere Druckverlust (bezogen

auf die Trennleistung der Kolonne). Die Berechnungsgrundlagen sind die gleichen wie für Bodenkolonnen. Zur Charakterisierung der Trennwirkung von Füllkörperkolonnen wird die Packungshöhe genommen, die einem theoretischen Boden entspricht (d. h. einer Gleichgewichtseinstellung). Diese äquivalente Höhe wird HETP (Height Equivalent to one Theoretical Plate) genannt. Wenn h die Kolonnenhöhe ist, gilt:

$$h = \text{HETP} \cdot n_{th} \quad .$$

Die theoretische Bodenzahl n_{th} wird wie üblich durch Stufenkonstruktion im McCabe-Thiele-Diagramm bestimmt. Man beachte, daß der HETP-Wert einen Mittelwert über die Kolonne darstellt. Je nach Füllkörpermateriale bzw. Packung variiert seine Größe zwischen 2 und 15 cm.

2.4.6 Spezielle Verfahren

Das folgende Kapitel dient dazu Lösungen zur Rektifikation von Mehrstoffgemischen, Azeotropen und Gemischen, bei denen die Gleichgewichtskurve sehr nah an der Diagonalen liegt (niedrige relative Flüchtigkeit α) zu geben. Dies ist nicht Bestandteil des Praktikumsversuches und soll den vielfältigen Einsatz der Rektifikation aufzeigen.

Zweidruckverfahren

Die Trennung von azeotropen Gemischen ist durch eine einfache Rektifikation nicht möglich, da sich bei solchen Systemen die Gleichgewichtskurve und Diagonale schneiden. Spezialverfahren, wie das Zweidruckverfahren, nutzen die Druckabhängigkeit des azeotropen Punktes aus, um dennoch eine Trennung zu ermöglichen. Im allgemeinen wird der azeotrope Punkt bei Druckerniedrigung im Gleichgewichtsdiagramm nach rechts (d. h. zu höheren Anteilen der leichter siedenden Komponente) verschoben. Abb. 18 zeigt das Schema des Zweidruckverfahrens und das zugehörige Gleichgewichtsdiagramm eines azeotropen Gemisches (z.B. Ethanol-H₂O). In der ersten Kolonne wird bei einem niedrigen Druck p_n eine Trennung in schwerer flüchtiges Sumpfprodukt 2 (hier Wasser) und azeotropes Kopfprodukt der Zusammensetzung x_{A1} vollzogen. In der zweiten nachgeschalteten Kolonne erfolgt bei höherem Druck p_h eine Trennung dieses Azeotropes in die leichter flüchtige Komponente (hier Ethanol) als Sumpfprodukt und

ein noch leichter siedendes Azeotrop der Zusammensetzung x_{A2} als Kopfprodukt. Letzteres wird dann in die erste Kolonne zurückgeführt. Es gibt Fälle, bei denen die Druckerniedrigung zum Verschwinden des azeotropen Punktes führt. Dann erübrigt sich die zweite Kolonne. Die Rektifikation unter vermindertem Druck wird auch als Vakuumrektifikation bezeichnet. Vakuumrektifikationen werden insbesondere auch bei temperaturempfindlichen Stoffen angewandt.

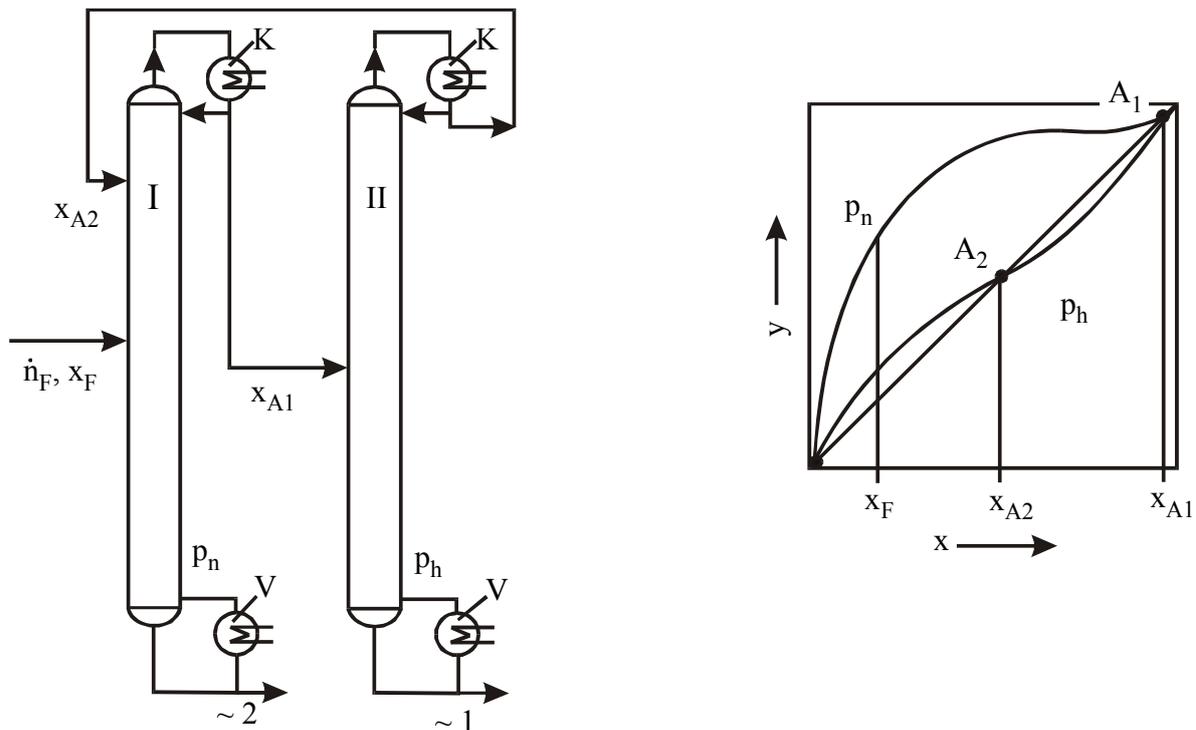


Abb. 15.18: Zweidruckverfahren und Gleichgewichtsdiagramm zur Trennung von azeotropen Gemischen. K Kondensator, V Verdampfer, A_1 und A_2 azeotrope Punkte bei Drücken p_n bzw. p_h , 1 und 2 Komponenten des Azeotropes.

Extraktivrektifikation (Distex-Verfahren)

Wie der Druck kann auch der Zusatz eines dritten Stoffes (Hilfsstoff) die Lage des azeotropen Gemisches so beeinflussen, dass eine Trennung möglich wird. Bei der Extraktivrektifikation

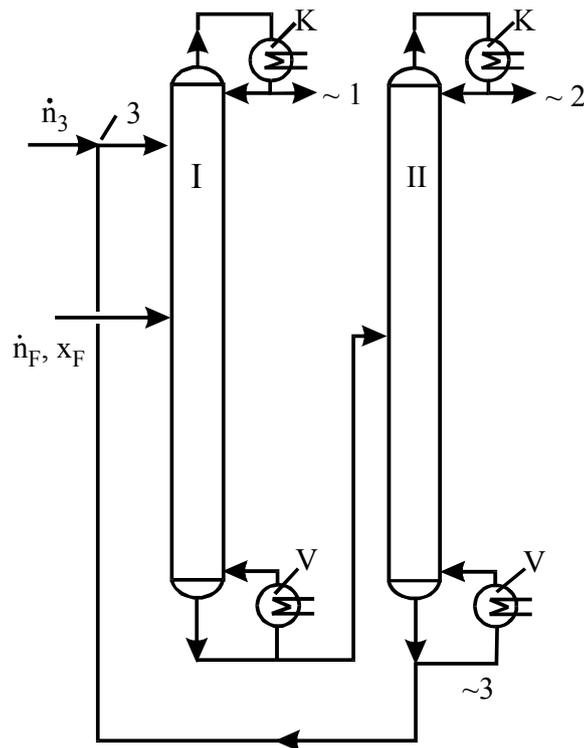


Abb. 15.19: Extraktive Rektifikation. K Kondensator, V Verdampfer,
1 leichter-flüchtige Komponente, 2 schwerer flüchtige Komponente, 3 Hilfsstoff.

(Distex-Verfahren) wird dem zu trennenden Azeotrop (oder auch nur engsiedenden Gemischen) ein Hilfsstoff zugegeben, dessen Siedepunkt wesentlich höher liegt als die Siedepunkte der Gemischkomponenten. Der Hilfsstoff verringert durch starke Wechselwirkungen mit der schwerer flüchtigen Komponente deren Dampfdruck unter gleichzeitiger Erhöhung der relativen Flüchtigkeit α der anderen leichter flüchtigen Komponente. Damit wird die Abtrennung der leichter flüchtigen Komponente am Kopf der ersten Kolonne (Abb. 19) erleichtert. In der nachgeschalteten Kolonne II erfolgt die Zerlegung des Sumpfes aus der Kolonne I (Hilfsstoff und schwerer flüchtige Komponente), so daß die Rückführung des Hilfsstoffes in die Kolonne I möglich wird. Beispiel: Trennung von Benzol-Cyclohexan mit Anilin.

Azeotroprektifikation

Wie bei der Extraktivrektifikation verwendet man bei der Azeotroprektifikation ebenfalls einen Hilfsstoff. Bei engsiedenden Gemischen wirkt der Hilfsstoff als Azeotropbildner, bei azeotropen Gemischen dagegen als Azeotropwandler. Das mit dem Hilfsstoff neu gebildete Azeotrop muss so tiefsiedend sein, dass es sich in der Kolonne I leicht als Ternärgemisch über Kopf abziehen lässt (Abb. 20). Im Sumpf bleibt dann die fast reine Komponente 1 des zu trennenden Binärgemisches zurück.

Trennt sich das ternäre Kopfprodukt nach der Kondensation in zwei Phasen, so ergibt sich die Möglichkeit zur Kreislaufführung, indem die eine Phase, in der der Zusatzstoff angereichert ist, als Rücklauf in die Kolonne I zurückgeführt wird, während die andere Phase, in der vorwiegend die Komponente 2 angereichert ist, in einer zweiten Kolonne aufgearbeitet werden muss. In dieser zweiten Kolonne erfolgt die Abtrennung der schwerer siedenden Komponente als Sumpf und die Rückgewinnung des Hilfsstoffes am Kopf. Der Hilfsstoff wird wieder in die Kolonne I zurückgeführt.

Azeotroprektifikation und Extraktivrektifikation gehören zu den wichtigsten Verfahren zur Trennung von Aromaten und Nichtaromaten.

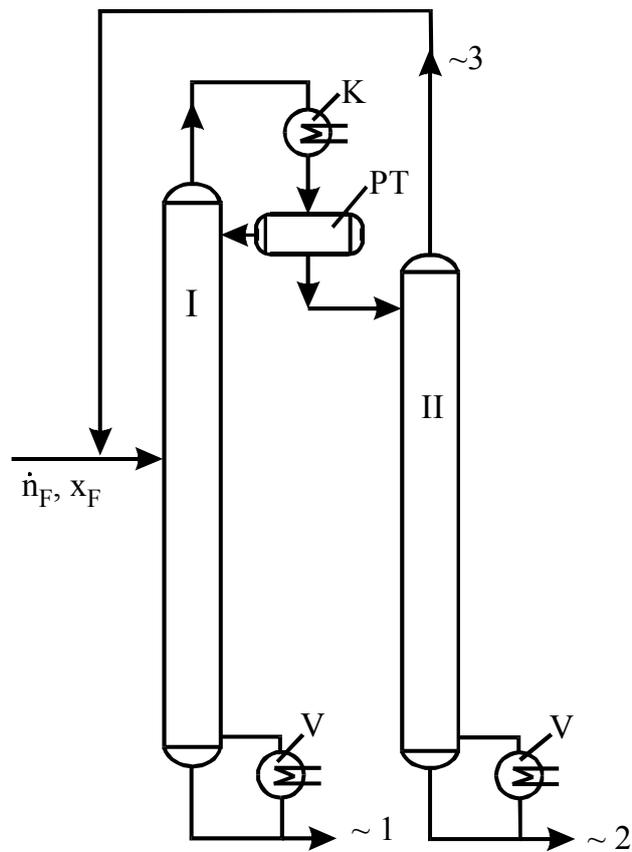


Abb. 15.20: Azeotroprektifikation. K Kondensator, V Verdampfer, 1 und 2 Komponenten des Binärgemisches, 3 Hilfsstoff, PT Phasentrennbehälter.

3 Weiterführende Literatur

- 1 Patat/Kirchner, Praktikum der Technischen Chemie, 4. Auflage, Verlag W. de Gruyter, Berlin-New York 1986, S. 79 - 97
- 2 Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume B3, VCH 1988
- 3 Krell, E.: Handbuch der Laboratoriumsdestillation, 3. Aufl., Hüthig-Verlag 1976
- 4 Kirschbaum, E.: Destillier-und Rektifizierteknik, 4.Aufl., Springer-Verlag 1969
- 5 Billet, R.: Industrielle Destillation, Verlag Chemie 1973
- 6 Onken, U.: Thermische Verfahrenstechnik in Winnacker/Küchler: Chemische Technologie, 4. Aufl. Bd.1, München: Hanser 1984
- 7 Vauck, W. : Grundoperationen der Chemischen Verfahrenstechnik, 11. Aufl. DVG, Stuttgart 2000
- 8 Schönbacher, A.: Thermische Verfahrenstechnik, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg 2002

Eine graphisch und didaktisch sehr gut aufgearbeitete Einführung, inklusive Animationen zu McCabe-Thiele ist auf den Seiten von www.chemgapedia.de unter der Kursnummer 75588 zu finden.

4 Versuchsdurchführung

4.1 Aufgabenstellung

Es ist die theoretische Bodenzahl nach McCabe-Thiele einer Glockenbodenkolonne für ein Methanol/2-Propanol-Gemisch unter verschiedenen Prozessparametern zu bestimmen. Die exakten Prozessparameter sind im Kapitel „Ausführung der Messungen“ tabellarisch zusammengefasst.

4.2 Apparatebeschreibung:

Die Apparatur ist schematisch in Abb. 21. wiedergegeben. Die gesamte Anlage wird vollständig elektronisch gesteuert. Hierzu dient das Iludest-Program, welches weiter unten beschrieben wird.

Der Sumpf wird über eine Heizpatrone geheizt. Der Füllstand des Sumpfes wird über die Entnahmepumpe geregelt. Sobald der Destillationsprozess einsetzt, wird bei überschreiten des oberen Füllstandssensor die Entnahme gestartet und das Sumpfprodukt in Behälter 1 gefördert, bis der obere Füllstand unterschritten wird. Im Anfahrprozess ist die Entnahmepumpe ohne Funktion, um die Heizpatrone zu schützen (Anmerkung: technisch bedingt fördert die Pumpe immer eine sehr geringe Menge. Dies wird aber erst bei Standzeiten $\gg 5$ h problematisch) . Der Feed wird seitlich oberhalb des 5. Boden zugegeben. Die Dosierung erfolgt mit der Zulaufpumpe, welche aus dem Behälter 2 fördert. Die Temperatur des Zulaufes wird während der Destillation mit einer Heizpatrone geregelt, welche über das Iludest-Programm angesteuert wird. Während des Anfahrprozesses ist diese Heizpatrone deaktiviert. Die Zulaufpumpe fördert kontinuierlich, sowohl beim Anfahren, als auch bei der Destillation. Diese Pumpe muss bei Versuchsbeginn manuell angeschaltet und bei Versuchsende wieder ausgeschaltet werden. Ferner ist unbedingt darauf zu achten, dass die Zulaufpumpe nicht trockenläuft!

An jedem Boden ist eine Temperatursonde angebracht. Im Kopf detektiert ein Widerstandsthermometer durch einen plötzlichen Temperaturanstieg den Beginn der Destillation. Ein Magnetventil regelt automatisch das eingestellte Rücklauf/Entnahme-Verhältnis.

Proben können am Sumpf (H-S), Kopf (H-K) und im Vorratsbehälter 2 (H-B) entnommen werden.

Die Konzentrationsbestimmung erfolgt mit einem Refraktometer und der ausliegenden Kalibriertabelle.

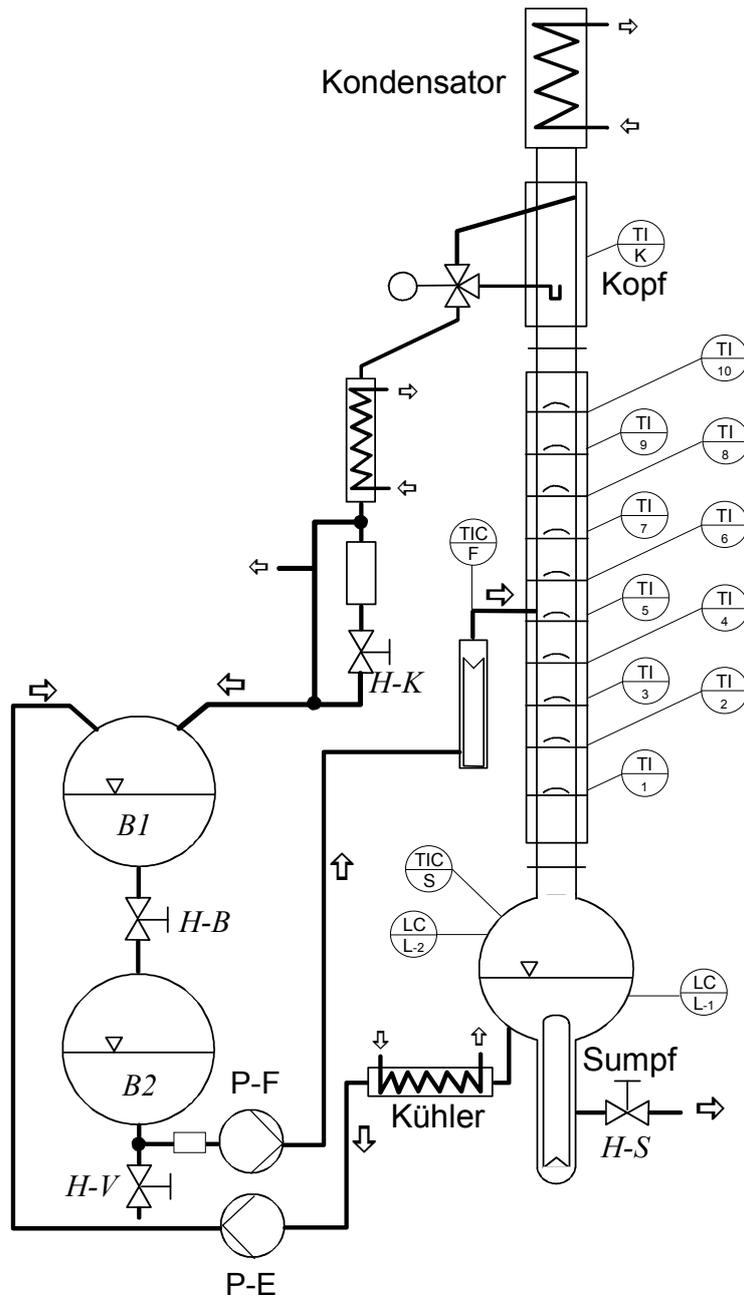


Abb: 15.21:

Schematische Zeichnung der Destillationsanlage mit P-E: Entnahmepumpe, P-F: Zulaufpumpe mit vorgeschalteten Filter, H-S: Entnahmehahn am Sumpf, H-V: Entnahmehahn am Vorratsbehälter, H-K: Entnahmehahn am Kopf, H-B: Verbindungshahn des Sammelbehälters B1 und des Vorratsbehälters B2, LC: Füllstandssensoren, TI: Temperaturanzeigen der einzelnen Böden, TIC: Temperaturkontrollen am Sumpf und im Feed.

4.3 Ausführung der Messungen

Die Messungen sind in der gegebenen Reihenfolge durchzuführen und die Parameter sorgfältig zu überprüfen.

Die Wasserkühlung ist einzuschalten und es ist zu überprüfen, ob der Wasserwächter aktiviert ist. Die Wasserkühlung läuft während des gesamten Versuches und darf nicht abgeschaltet werden. Sollte Sie dennoch unterbrochen werden oder zu gering sein, so bricht das Programm automatisch ab (Warnmeldung: „Kühlung ausgefallen“).

Die Zulaufpumpe wird manuell auf 20% Leistung eingestellt werden und die Entnahmepumpe eingeschaltet.

Kurz vor Beendigung eines Parametersatzes (ca. 3-5 min. vorher) sind am Sumpf, am Kopf und am Vorratsbehälter B-2 Proben zu ziehen und am Refraktometer je drei mal zu analysieren. Bei den Sumpfproben ist auf Grund des ungünstig angebrachten Auslasshahnes darauf zu achten ca. 25–50 ml in ein Sammelgefäß laufen zu lassen, bevor die eigentliche Probe genommen wird. Der Inhalt des Sammelgefäßes, so wie das nicht zur Analyse genutzte Probenvolumen werden in die obere Vorratsblase (B-1) zurückgegeben. Der Verbindungshahn zwischen den beiden Vorratsblasen B-1 und B-2 ist nur kurz nach dem Ziehen der Proben und somit vor dem Wechsel eines Parametersatzes zu öffnen, damit B1 vollständig entleert wird. Vor dem Wechsel eines Parametersatzes sind die Temperaturen der einzelnen Böden in das Excel zu übertragen. Die Temperaturen der Typ-K Thermoelemente sind der PicoLog-Software zu entnehmen. Um die Werte der pt100-Thermoelemente anzuzeigen ist die Bild-auf und Bild-ab Taste am Iludest-Steuergerät zu nutzen.

Nach Ablauf der Versuchsdauer eines Parametersatzes gibt die Anlage ein Signalton aus und im Display erscheint „Wechsel der Fraktion, mit Enter bestätigen“. Durch Bestätigung mit Enter wird automatisch der nächste Parametersatz ausgewählt.

Es ist unbedingt darauf zu achten, dass keine der beiden Pumpen trockenläuft.

Die Protokollierung der Temperaturen erfolgt extern und nicht über iludest. Für jeden Versuch sollen nach Anweisung mit dem Programm PicoLog eigene ASCII-Dateien erstellt werden, die dann in Excel oder Origin weiterverarbeitet werden können.

Protokollblätter für die einzelnen Versuche liegen im Praktikum aus und befinden sich im Anhang.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Versuchsparameter. Konstante Parameter: Zulaufgeschwindigkeit = 20% (80 ml/min), Zulauftemperatur = 60°C.

Programm	R/E	Heizleistung im Sumpf [W]	Versuchsdauer [min]
0	50:2	640	Anfahren + 30
1	30:3	640	20
2	15:3	640	20
3	5:2	640	20
4	3:3	640	20
5	30:3, 240W	240	30
6	30:3, 1200W	1200	20
7	abkühlen		15

4.4 Auswertung der Messungen

Die ermittelten Brechungsindizes der jeweiligen Proben werden mit Hilfe der beigelegten Kalibriergeraden in den Anteil des Leichtsieders (Methanol) umgerechnet. Für jeden Parametersatz werden die Verstärkergerade und die Abtriebsgerade in die ausgeteilten Gleichgewichtsdiagramme eingezeichnet. Hierzu werden die Methanolgehalte am Zulauf, im Sumpf und Kopf eingezeichnet, so wie der Achsenabschnitt $x_{\text{Kopf}} (v+1)^{-1}$ eingezeichnet. Die Anzahl der theoretischen Trennstufen ist nach McCabe-Thiel zu bestimmen. Ferner ist für die Zusammensetzungen des ersten Parametersatzes (Programm 0) das minimale Rücklaufverhältnis und die minimale Anzahl an theoretischen Trennstufen nach McCabe-Thiele zu bestimmen.

Ferner ist für die Zusammensetzungen des ersten Parametersatzes das minimale Rücklaufverhältnis und die minimale Anzahl an theoretischen Trennstufen nach McCabe-Thiele zu bestimmen.

Diskutieren Sie die den Einfluss des Rücklaufverhältnisses und der Zulauftemperatur auf die Trennleistung.

Diskutieren Sie den Temperaturverlauf innerhalb der Kolonne in abhängig der gewählten Parametersätze.

Diskutieren Sie mögliche Fehlerquellen und versuchen Sie diese in Prozent relativer Fehler abzuschätzen.

Vergleichen Sie die gemessenen Ergebnisse mit denen in ASPEN Plus simulierten.

Anmerkung:

Zum Zeichnen des Temperaturverlaufes und zur Bestimmung der Massenprozentante aus den Brechungsindizes kann ein Excel-Sheet genutzt werden, welches sich auf dem Desktop des Messrechners befindet (Praktikum-Rektifikation.xls). Es ist aber unbedingt darauf zu achten alle Messwerte zusätzlich in handschriftlicher Form zu protokollieren.

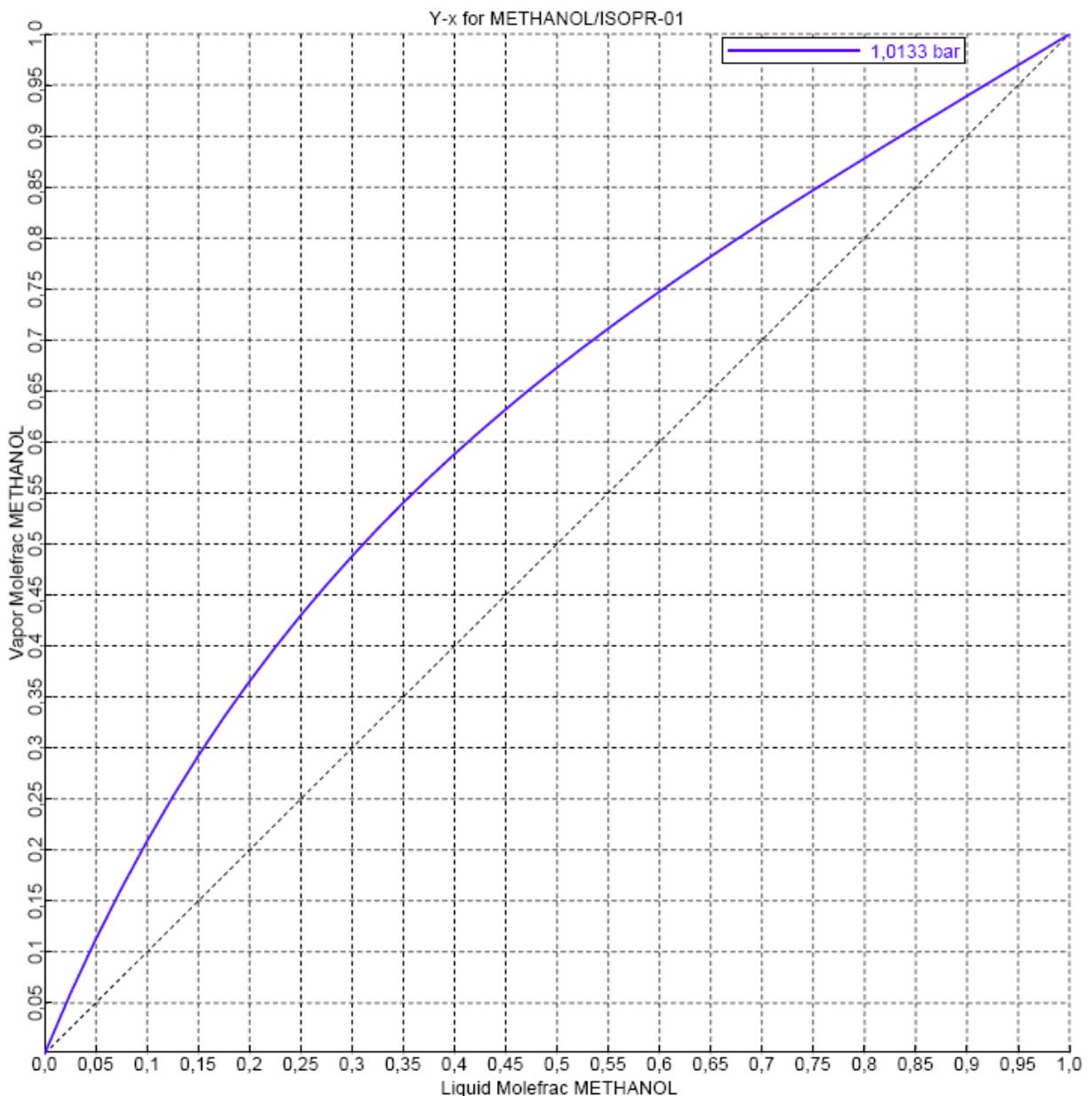


Abb. 15.22 X-Y-Diagramm für den Leichtsieder des Systems 2-Propanol/Methanol.

5 Anhang

5.1 Testfragen

- Was ist eine Rektifikation?
- Welche Voraussetzungen müssen gegeben sein, damit ein Stoffsystem rektifizierbar ist? Wann ist dies sinnvoll möglich?
- Beschreiben Sie den „elementaren Trenneffekt“.
- Wie unterscheidet sich ein ideales binäres Gemisch von einem realen?
- Zeichnen und erklären Sie folgende Diagramme:
 - Dampfdruckkurve (p, T)
 - isothermes Dampfdruckdiagramm ($p, x/y$)
 - isobares Siedediagramm ($T_s, x/y$)
 - isobares Gleichgewichtsdiagramm (x, y)
 - Bodenzahl als Funktion des Rücklaufverhältnisses
 - Kosten einer Rektifikation als Funktion der Bodenzahl
- Zeichnen Sie eine einfache Rektifikation und benennen Sie alle Bauteile.
- Wie kann eine Rektifikation bilanziert werden (Bilanzräume, Annahmen, Hilfsgrößen) und welchen Nutzen hat diese Bilanzierung?
- Welchen Einfluss auf die Trennung haben Ort und Zustand (siedend, unterkühlt, ...) des Einlaufes?
- Erklären Sie das Prinzip des McCabe-Thiele Verfahrens und zeigen Sie dessen Grenzzustände (minimale Bodenzahl und minimales Rücklaufverhältnis).

5.2 Ergebnisse der Simulation in AspenPlus

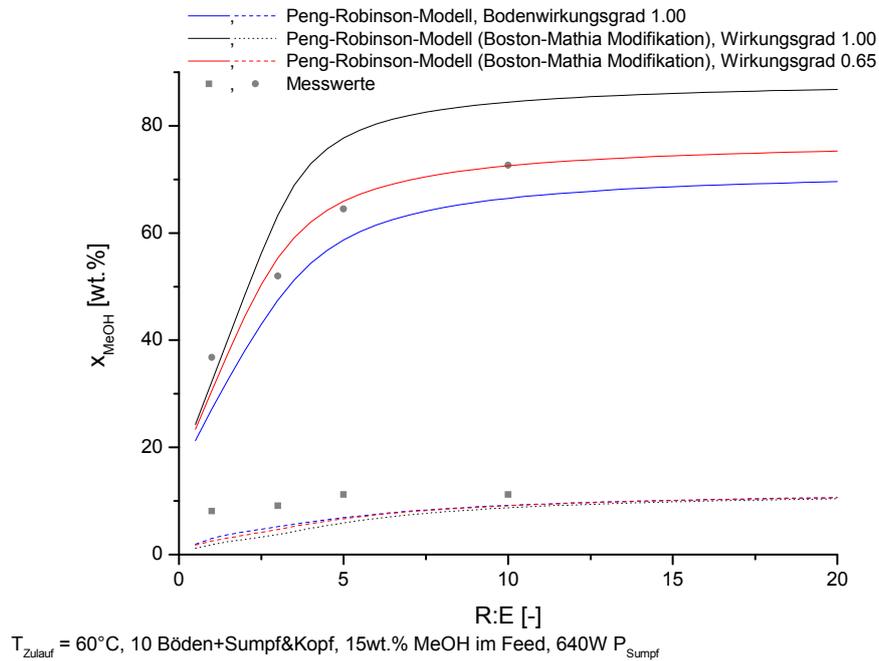


Abb. 15.23: Vergleich verschiedener Modelle in ASPEN-Plus zur Simulation der Kolonne.

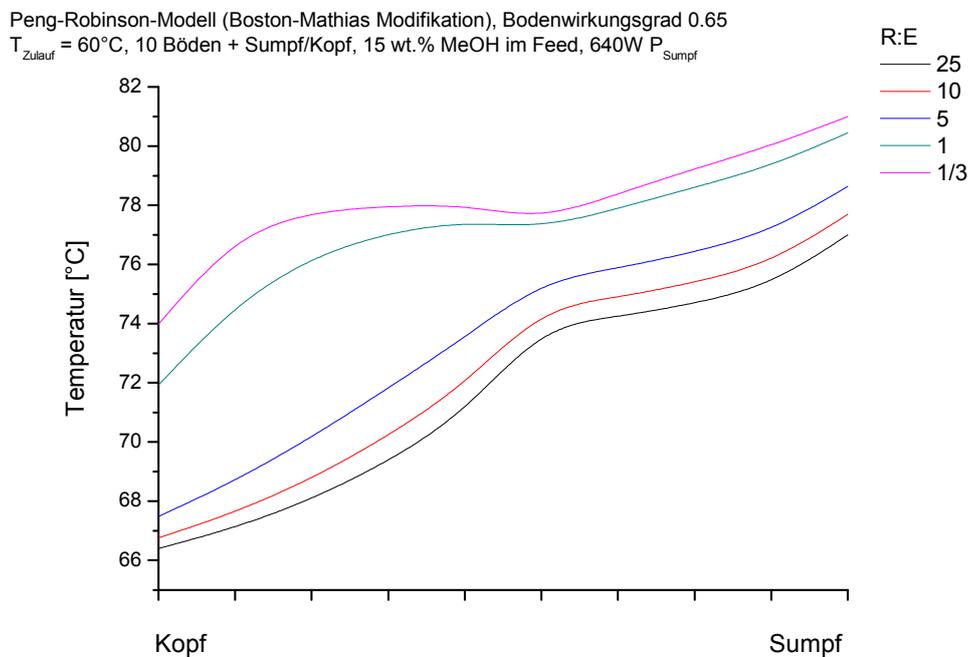


Abb. 15.24: In ASPEN-Plus simulierte Temperaturprofile der Kolonne für verschiedene Rücklaufverhältnisse.

Peng-Robinson-Modell (Boston-Mathias Modifikation), Bodenwirkungsgrad 0.65
 $T_{\text{Zulauf}} = 60^\circ\text{C}$, 10 Böden + Sumpf&Kopf, 15wt.% MeOH im Feed, R:E=10

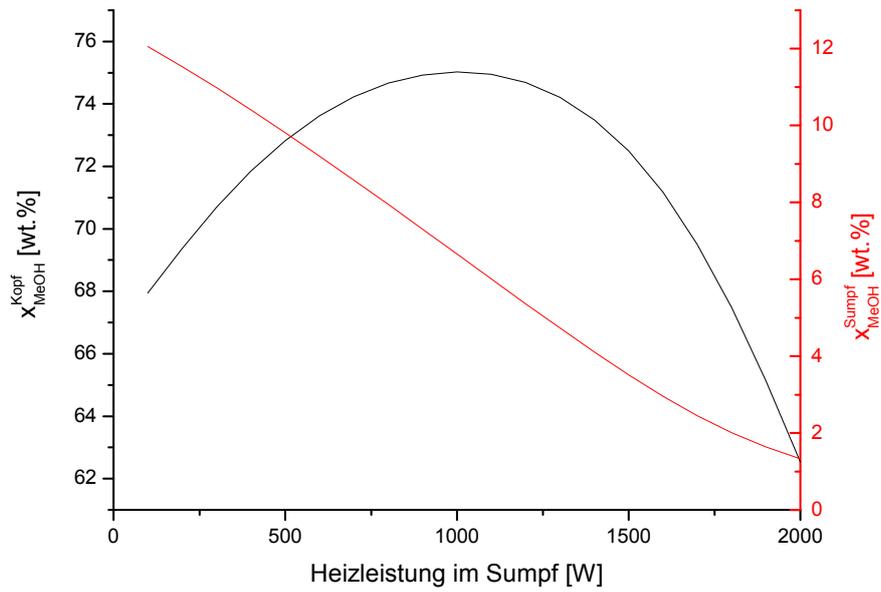


Abb. 15.25: Simulation unterschiedlicher Heizleistungen im Sumpf der Kolonne.

Peng-Robinson-Modell (Boston-Mathias Modifikation), Bodenwirkungsgrad 0.65
 R:E = 10, 10 Böden+ Sumpf&Kopf, 15wt.% MeOH im Feed, 640W P_{Sumpf}

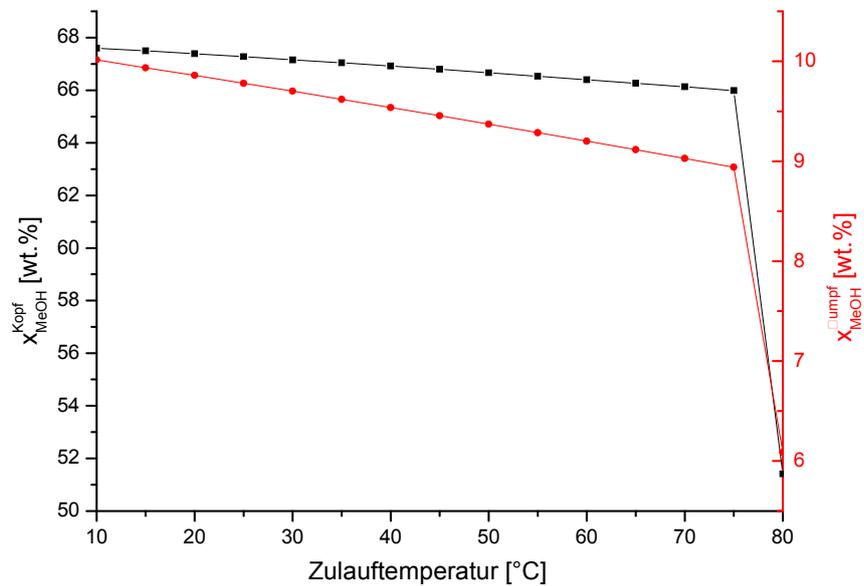


Abb. 15.26: Simulation verschiedener Zulauftemperaturen.

5.3 Messwertprotokoll (Praktikum-Rektifikation.xls)

5.3.1 Brechungsindizes

	50:2	30:3	15:3	5:2	3:3	30:3, 220W	30:3, 1200W
Kopf							
Sumpf							
Kopf							
Sumpf							
Feed							
x-Kopf							
x-Sumpf							
x-Feed							

Feed

5.3.2 Temperaturen

ILUDEST	Kopf	9. Boden	7. Boden	4. Boden	2. Boden	Sumpf
50:2						
30:3						
15:3						
5:2						
3:3						
30:3, 240W						

PicoLog	Kopf	10. Boden	8. Boden	6. Boden	5. Boden	3. Boden	1. Boden	Sumpf
50:2								
30:3								
15:3								
5:2								
3:3								
30:3, 240W								

5.4 Kurzbeschreibung der Parameter in iludest:

Das Kontrollgerät wird eingeschaltet und der Startvorgang, wie im Display gefordert, mit „Enter“ bestätigt. Gestartet wird das Programm mit „Start“ ..

Die Bedeutung der einzelnen Parameter ist im folgenden kurz aufgelistet und deren Standardwerte in Klammern angegeben:

- Rücklauf/Entnahme

Hier kann das Verhältnis von Rücklauf und Entnahme eingestellt werden, wobei immer Zeiten in Sekunden eingegeben werden.

! Wird unendlicher Rücklauf (Entnahme = 0) oder vollständige Entnahme (Rücklauf = 0) eingestellt, dann schaltet das Magnetventil nicht mehr. D.h., dass das Ventil auf der Position stehen bleibt, wo es gerade ist.

- t_dest (1800/1500)

Maximaldauer der Destillation, nach der diese beendet wird.

- T_Kopf (805)

Abbruchtemperatur für den Kopf. Wird diese Temperatur überschritten, wird die Destillation abgebrochen. Folglich muss diese Temperatur über der Siedetemperatur der leichten und unter der der schweren Komponente liegen.

- T_Sumpf (85)

Analog T_Kopf als Abbruchtemperatur für den Sumpf.

- T_Zulauf (60)

Die Temperatur des Zulaufes wird nicht durch einen Füllstandssensor geregelt. Das bedeutet, dass bei unzureichender Förderleistung der Feed-Pumpe der Heizpilz freiliegen kann und überhitzt. Es existiert zwar ein interner Schutz des Heizpilzes, doch greift dieser erst kurz vor dessen Zerstörung.

- t_warte (120)

Nach dem Anfahren der Kolonne kann es zu einem Fluten kommen. Um einen stabilen Zustand zu erreichen wird t_warte in Sekunden ohne Heizleistung gewartet.

- P_dest (640)

Die Leistung des Sumpf-Heizpilzes in Watt während der Destillation.

- t_gleich (0)

- P_start (1200)

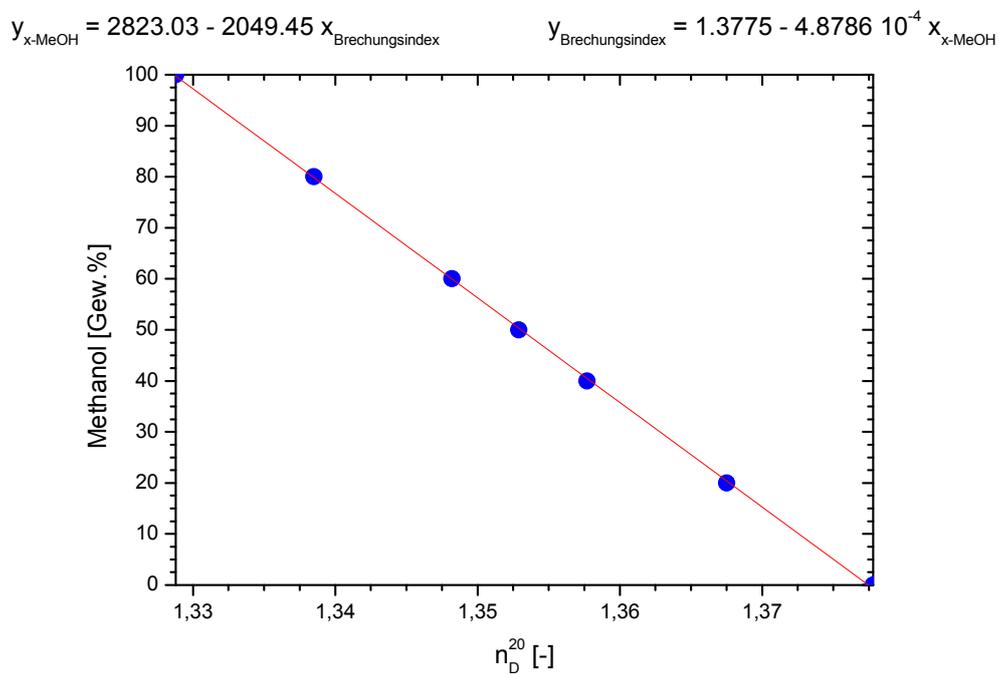
Die Leistung des Sumpf-Heizpilzes während des Anfahrprozesses (in Watt).

- $t_{\text{inter}}(0)$

Wird das Abbruchkriterium T_{Kopf} erreicht, wartet das System t_{inter} und schaltet erst dann ab, wenn auch nach dieser Zwischenzeit T_{Kopf} überschritten ist.

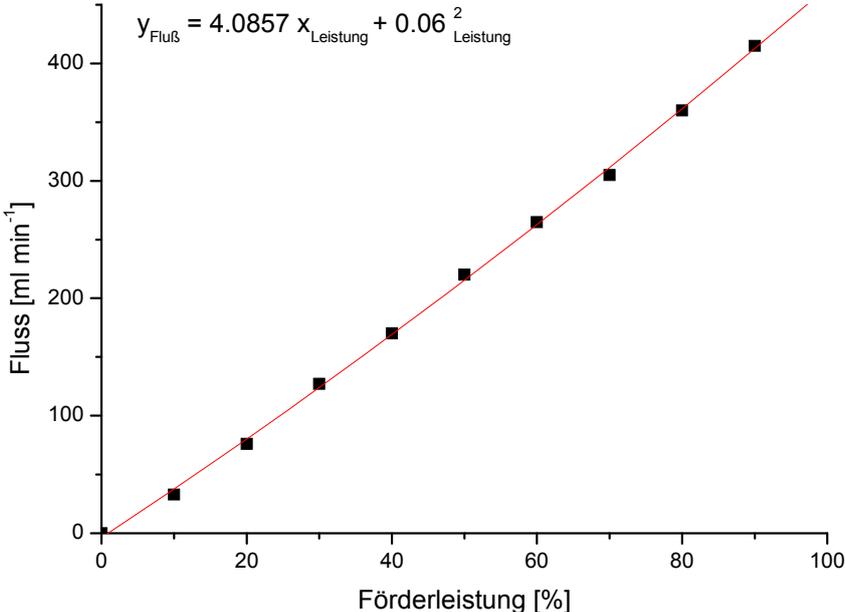
5.5 Kalibrierkurven

5.5.1 Brechungsindex

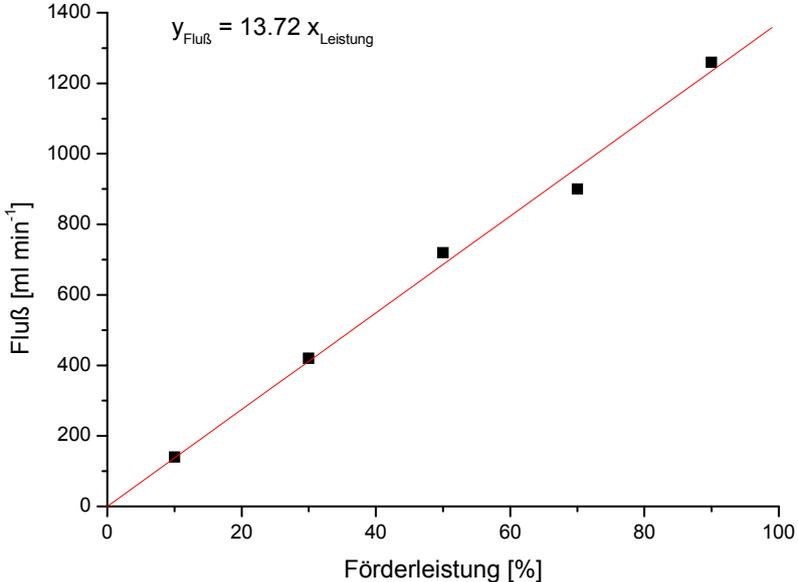


MJ, Nov. 2007

5.5.2 Zulaufpumpe

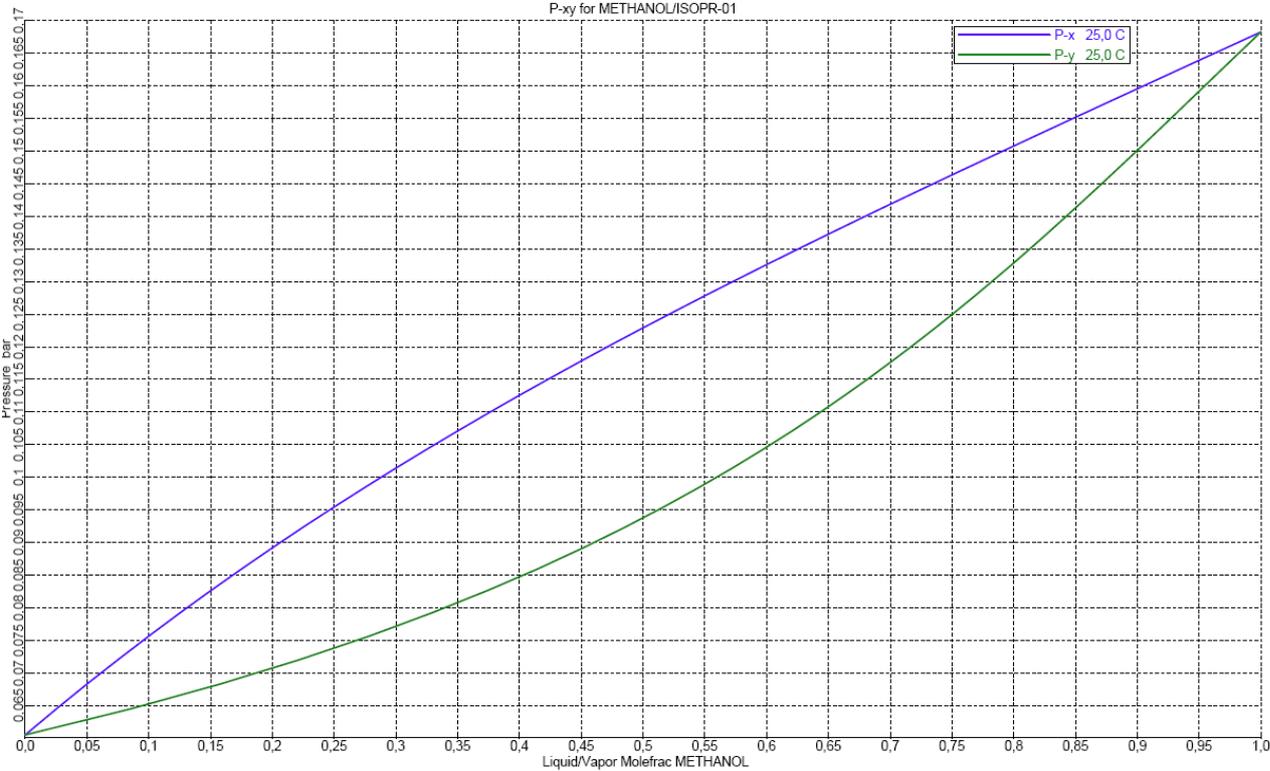


5.5.3 Entnahmepumpe

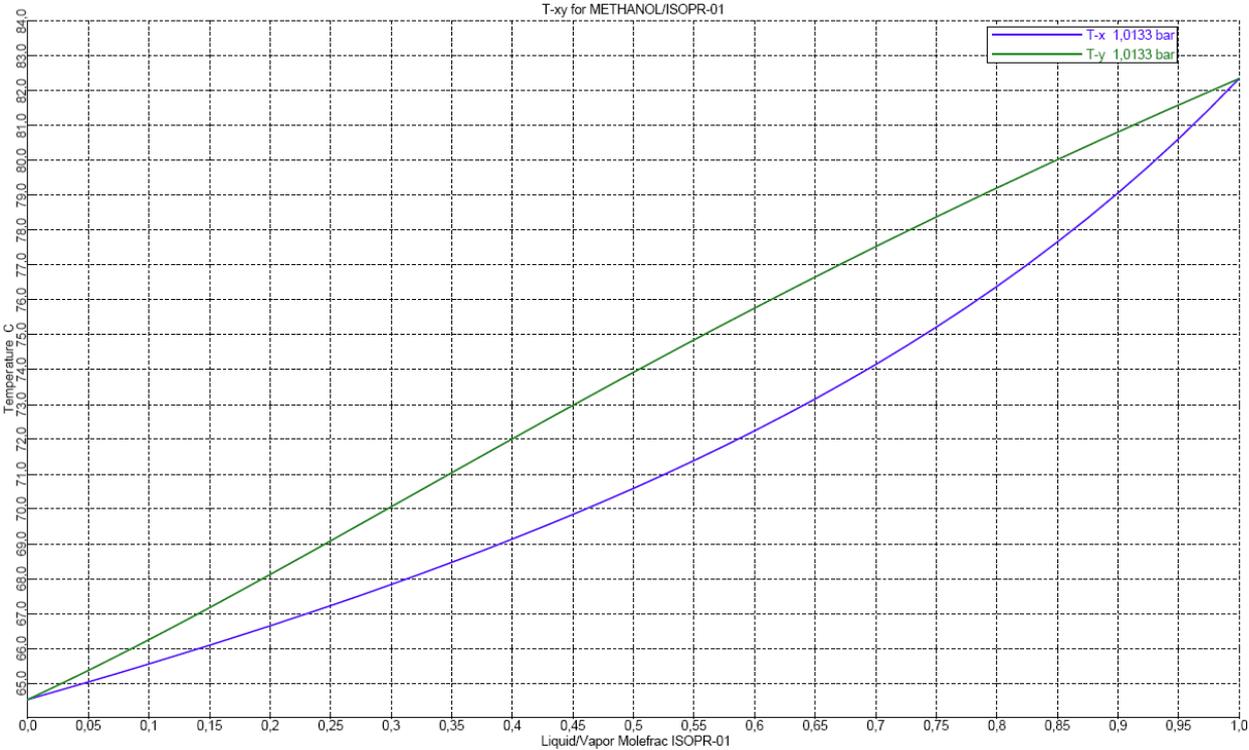


5.6 Diagramme

5.6.1 Pxy-Diagramm



5.6.2 Txy-Diagramm



5.6.3 Aktivitätskoeffizienten der Flüssigphasen

