

Gruppe 1

Georg Alexander Müller Marc Geyer Franz Thiemann



Praktikum Technische Chemie

Versuch:

Rektifikation

Universität Leipzig

WiSe 2021

Betreuer:



Protokollabgabe: 4. Januar 2022

Bewertung:

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung	2
2	Apparatur und Durchführung	2
3	Messwerte	3
4	Ergebnisse und Auswertung	3
4.1	Berechnen der Stoffmengenanteile	3
4.2	Theoretische Trennstufen	5
4.3	HETP-Werte	6
4.4	Diskussion	7
4.4.1	Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis	7
4.4.2	Minimales Rücklaufverhältnis	7
4.4.3	Trennung azeotroper Gemische	8
5	Fehlerbetrachtung	8
6	Zusammenfassung	9
7	Quellen	9

1 Aufgabenstellung

Die Trennwirkung einer Füllkörperkolonne mit Raschig-Ringen soll bei der destillativen Aufarbeitung eines Ethanol/Wasser-Gemisches unter kontinuierlichen Betriebsbedingungen untersucht werden.

2 Apparatur und Durchführung

Der schematische Aufbau der Apparatur ist in Abbildung 1 gezeigt. Diese besteht aus einer 110 cm langen Füllkörperkolonne, welche sich aus Abtriebssäule **K1** und Verstärkersäule **K2** zusammensetzt. Diese sind am Einlaufteil **E** verbunden. Das Destillat wird im Gefäß **DV** gesammelt und kann von dort mittels eines Hahnes entnommen werden. Zur Entnahme des Sumpfes kann Pumpe **P2** verwendet werden.

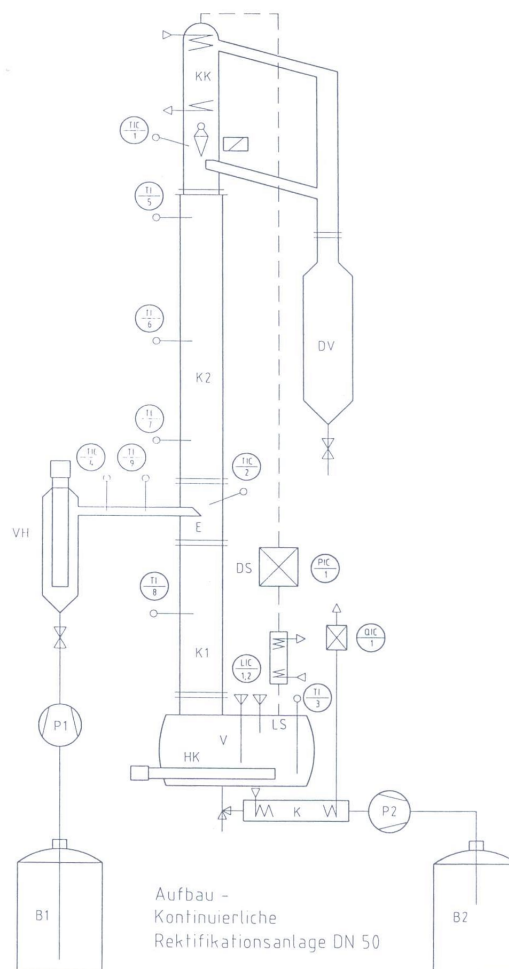


Abb. 1: Schema der Versuchsanlage.¹

Die Füllkörpersäule ist mit Raschig-Ringen aus Edelstahl gefüllt. Diese sorgen durch ihre Struktur für eine möglichst große Oberfläche bei möglichst kleinem hydrostatischem Gegendruck. Die Destillationsapparatur wurde bereits vor Versuchsbeginn mit einem eingestellten Rücklaufverhältnis von $\nu = 35$ gestartet, sodass bereits genügend Destillat vorlag. Zur Untersuchung wurden Proben des Destillats, des Sumpfes und des Einsatzgemisches in 500 ml Bechergläsern entnommen. Der Volumenanteil von Ethanol wurde nacheinander für alle Proben mit einem Aräometer gemessen. Dazu wurde die Probe in einen Messzylinder gefüllt und das Aräometer vorsichtig eingesetzt. Dieses besitzt abhängig von der Dichte der Mischung einen gewissen Tiefgang. Jede Dichte kann mit einem Volumenanteil von Ethanol korreliert werden, sodass dieser als Skala an der Seite des Aräometers aufgetragen ist und auf der Flüssigkeitshöhe abgelesen werden kann. Da die Dichte temperaturabhängig ist, wird zusätzlich eine Temperaturkorrektur abgelesen. Nach der Messung aller Proben werden die Ethanol-Wasser-Gemische wieder in den Vorratskanister **B1** zurückgegeben.

3 Messwerte

Tabelle 1: Volumenanteil von Ethanol im Destillat, Feed und Sumpf

	Volumenanteil in %	Temperaturfehler in %	Temperaturkorrigierter Volumenanteil in %
Destillat φ_D	97.0	-1.0	96.0
Feed φ_F	11.0	-2.0	9.50
Sumpf φ_S	0.0	-1.5	0.0

4 Ergebnisse und Auswertung

4.1 Berechnen der Stoffmengenanteile

Zur Berechnung der Stoffmengenanteile müssen die ermittelten Volumenanteile zunächst umgerechnet werden. Dazu werden die Dichten von Wasser ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.998 \text{ g cm}^{-3}$)² und Ethanol ($\rho_{\text{EtOH}} = 0.789 \text{ g cm}^{-3}$)³ bei jeweils 20 °C sowie die molaren Massen von $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18.02 \text{ g mol}^{-1}$ und $M_{\text{EtOH}} = 46.07 \text{ g mol}^{-1}$ verwendet. Dabei wird von der Definition des Volumenanteils aus-

gegangen:

$$\varphi_{\text{EtOH}} = \frac{V_{\text{EtOH}}}{V_{\text{ges}}} \quad (1)$$

Da ein binäres System aus Wasser und Ethanol vorliegt, gilt außerdem:

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - \varphi_{\text{EtOH}} \quad (2)$$

Die Volumina der Komponenten ergeben sich somit als:

$$V_{\text{EtOH}} = \varphi_{\text{EtOH}} \cdot V_{\text{ges}} \quad (3)$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = (1 - \varphi_{\text{EtOH}}) \cdot V_{\text{ges}} \quad (4)$$

$$(5)$$

Durch Einsetzen der Definition der Dichte in Gleichung (3) und (4), werden die Gleichungen für die Massen der einzelnen Reinkomponenten erhalten:

$$m_{\text{EtOH}} = \varphi_{\text{EtOH}} \cdot V_{\text{ges}} \cdot \rho_{\text{EtOH}} \quad (6)$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = (1 - \varphi_{\text{EtOH}}) \cdot V_{\text{ges}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7)$$

Deren Stoffmenge kann durch Division durch die jeweiligen molaren Massen erhalten werden:

$$n_{\text{EtOH}} = \frac{\varphi_{\text{EtOH}} \cdot V_{\text{ges}} \cdot \rho_{\text{EtOH}}}{M_{\text{EtOH}}} \quad (8)$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(1 - \varphi_{\text{EtOH}}) \cdot V_{\text{ges}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (9)$$

Gleichung (8) und (9) können nun in die Definition des Stoffmengenanteils eingesetzt werden.

Die Berechnung des Stoffmengenanteils ist am Feed gezeigt:

$$\chi_{\text{EtOH}} = \frac{n_{\text{EtOH}}}{n_{\text{ges}}} = \frac{n_{\text{EtOH}}}{n_{\text{EtOH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\varphi_{\text{EtOH}} \cdot \rho_{\text{EtOH}}}{\varphi_{\text{EtOH}} \cdot \rho_{\text{EtOH}} + (1 - \varphi_{\text{EtOH}}) \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{M_{\text{EtOH}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (10)$$

$$\chi_F = \frac{0.095 \cdot 0.7893 \text{ g cm}^{-3}}{0.095 \cdot 0.7893 \text{ g cm}^{-3} + (1 - 0.11) \cdot 0.998207 \text{ g cm}^{-3} \cdot \frac{46.07 \text{ g mol}^{-1}}{18.02 \text{ g mol}^{-1}}} \quad (11)$$

$$\chi_F = 3.9 \cdot 10^{-2} \quad (12)$$

Damit ergeben sich die folgenden Stoffmengenanteile:

Tabelle 2: Stoffmengenanteile von Ethanol im Destillat, Feed und Sumpf.

	Stoffmengenanteil an EtOH
χ_D	$8.6 \cdot 10^{-1}$
χ_F	$3.9 \cdot 10^{-2}$
χ_S	0.0

4.2 Theoretische Trennstufen

Zur Bestimmung der theoretischen Trennstufenzahl nach MCCABE-THIELE wird zunächst die Geradengleichung der Verstärkergerade berechnet.

$$y_{ver}(\chi) = \frac{\nu}{\nu + 1} \cdot \chi + \frac{\chi_D}{\nu + 1} \quad (13)$$

$$y_{ver}(\chi) = \frac{35}{35 + 1} \cdot \chi + \frac{0.86}{35 + 1} \quad (14)$$

$$y_{ver}(\chi) = \frac{35}{36} \chi + 0.024 \quad (15)$$

Diese kann in das bereitgestellte Gleichgewichtsdiagramm eingetragen werden. Die Abtriebsgerade kann ermittelt werden, indem der Schnittpunkt der Verstärkergerade mit der Stoffmengenkonzentration des Feeds mit dem Schnittpunkt der Diagonale mit dem Stoffmengenanteil des Sumpfes verbunden wird. Dabei ergibt sich die Geradengleichung:

$$y_{Abt}(\chi) = 1.62 \cdot \chi \quad (16)$$

Anschließend kann die MCCABE-THIELE-Konstruktion eingezeichnet werden. Dazu wird von dem Schnittpunkt der Arbeitsgeraden mit einer Geraden mit $x = \chi_F$ eine gerade Linie auf die Gleichgewichtskurve verlängert. Von dort aus wird eine waagerechte Linie bis zum Auftreffen auf die Arbeitsgerade eingezeichnet. Der Vorgang wird wiederholt, bis die Destillatkonzentration erreicht wurde. Für die Abtriebsgerade wurde in ähnlicher Weise verfahren. Da der Stoffmengenanteil des Sumpfproduktes mit 0 bestimmt wurde, würde eine korrekte Anwendung des Verfahrens in einer unendlichen Anzahl von Trennstufen resultieren. Allerdings wird nach bereits zwei Trennstufen eine Destillatkonzentration von 0.1 % erreicht, was innerhalb der Messgenauigkeit der gemessenen Konzentration liegt. Das Einzeichnen der Linien wurde mit Origin 2019 anhand der berechneten Arbeitsgeraden (15) und (16) sowie den interpolierten Daten der Gleichgewichtskurve durchgeführt.

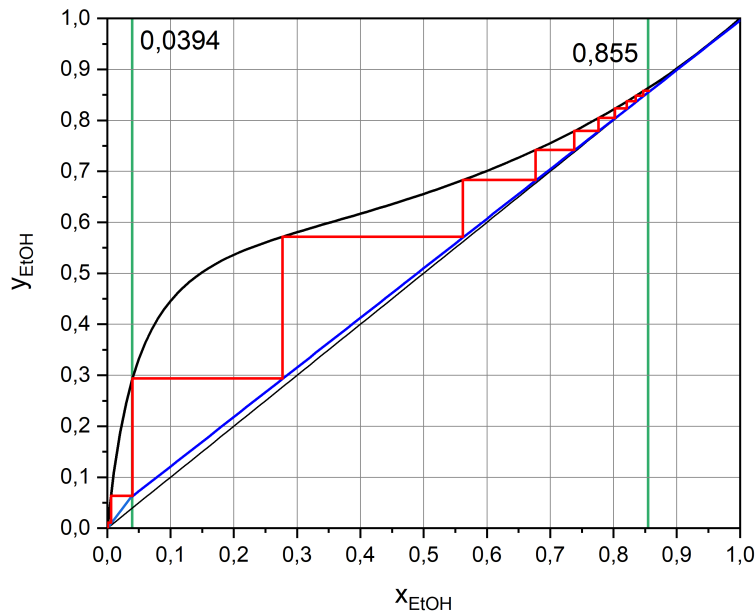


Abb. 2: Gleichgewichtsdiagramm mit eingezeichneter McCabe-Thiele-Konstruktion.

Dabei wurden $n_{th} = 12$ theoretische Trennstufen gefunden, von denen zwei auf die Abtriebsäule und 10 auf die Verstärkersäule zurückzuführen sind.

4.3 HETP-Werte

Die Höhe einer theoretischen Prozesseinheit (HETP) ist ein Maß für die Trennleistung einer Füllkörpersäule und beschreibt so die Höhe der Füllkörperschüttung, die für eine theoretische Gleichgewichtseinstellung erforderlich ist. Die Berechnung erfolgt aus der Gesamthöhe der Schüttung l und der Anzahl der theoretischen Böden n_{th} :

$$HETP = \frac{l}{n_{th}} \quad (17)$$

$$HETP = \frac{110 \text{ cm}}{12} \quad (18)$$

$$HETP = 9.17 \text{ cm} \quad (19)$$

Die Höhe einer theoretischen Prozesseinheit beträgt in der Kolonne 9.17 cm. Die in der Kolonne verwendeten Füllkörper zeigen somit ein sehr gutes HETP, welches deutlich unterhalb der Literaturwerte,⁴ aber in der gleichen Größenordnung liegt. Allerdings ist die HETP neben der Form der Füllkörper auch von deren Material, Größe und zu trennender Mischung abhängig.

Neben den hier verwendeten Rasching-Ringen werden in der Industrie auch Pall-Ringe und satelförmige Füllkörper verwendet.

4.4 Diskussion

4.4.1 Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis

Das vorliegende Gemisch aus Ethanol und Wasser bildet bei einem Volumenanteil von 3.5 % Wasser und 96.5 % Ethanol ein positives Azeotrop.⁵ An diesem Punkt erreicht die Siedetemperatur des Gemisches ein Minimum. Die Zusammensetzung der Gasphase und der mit dieser im Gleichgewicht stehenden flüssigen Phase ist identisch. Im Gleichgewichtsdiagramm äußert sich dies durch einen Schnittpunkt mit der Diagonalen. Eine Destillation über diese Konzentration hinweg ist somit nicht möglich.

Das in diesem Versuch gewählte Rücklaufverhältnis ist mit $\nu = 35$ sehr groß. Dies führt zu einer sehr guten Trennung, aber auch zu einem relativ kleinen Umsatz. Um den Umsatz zu steigern kann das Rücklaufverhältnis gesenkt werden. Dies erhöht bei gleicher Sumpf- und Destillat-Konzentration die benötigte Anzahl theoretischer Böden. Da die Destillation bis zum azeotropen Punkt durchgeführt wurde, ist die ermittelte Bodenanzahl aufgrund der sehr kleinen Stufen relativ unzuverlässig. Es ist nicht auszuschließen, dass die genutzte Kolonne eine deutlich höhere Zahl theoretischer Böden besitzt als experimentell ermittelt wurde, da die Destillation am azeotropen Punkt in jedem Fall endet. Ein niedrigeres Rücklaufverhältnis führt daher nicht zwingend zu anderen Sumpf- und Destillat-Konzentrationen.

4.4.2 Minimales Rücklaufverhältnis

Das minimale Rücklaufverhältnis der Trennung kann ebenfalls aus dem Gleichgewichtsdiagramm ermittelt werden. Bei diesem schneidet die Arbeitsgerade die Gleichgewichtskurve sowohl im

Punkt der Destillatkonzentration χ_D als auch bei der Feed-Konzentration χ_F .

$$y = m \cdot x + n \quad (20)$$

$$m = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{0.8825 - 0.2939}{0.881 - 0.0394} = 0.699 \quad (21)$$

$$m = \frac{\nu_{min}}{\nu_{min} + 1} \quad (22)$$

$$\nu_{min} = \frac{-m}{m - 1} \quad (23)$$

$$\nu_{min} = \frac{-0.699}{0.699 - 1} = 2.33 \quad (24)$$

Das minimale Rücklaufverhältnis der Trennung beträgt 2.33. Dabei ist allerdings eine unendliche Anzahl theoretischer Böden erforderlich, was in der Realität nicht umsetzbar ist.

4.4.3 Trennung azeotroper Gemische

Um azeotrope Gemische, wie das in dem Versuch vorliegende Ethanol-Wasser-Gemisch, trotzdem destillativ trennen zu können, können drei Verfahren angewandt werden: Bei der Zweidruck-Rektifikation wird genutzt, dass die Lage des azeotropen Punkts von der Temperatur abhängen kann, was vor allem bei Verbindungen mit Wasserstoffbrückenbindungen der Fall ist. Um ein Gemisch über den azeotropen Punkt zu trennen, wird zunächst bis vor den azeotropen Punkt destilliert. Das dabei erhaltene Produkt wird dann bei einem anderen Druck, der so gewählt ist, dass das Produkt jetzt über dem azeotropen Punkt liegt, nochmals destilliert.

Bei der Extraktiv-Rektifikation wird ein hoch siedender Hilfsstoff (Schleppmittel) der Mischung zugesetzt. Dieser Hilfsstoff bildet starke Wechselwirkungen mit einem Stoff des Gemisches aus und sorgt damit dafür, dass dieser Stoff sich im Sumpf anreichert. Hilfsstoff und der zu trennende Stoff können dann in einer weiteren Destillation bei einer höheren Temperatur getrennt werden. In der Azeotrop-Rektifikation bildet ein zugesetzter Hilfsstoff mit einer der Komponenten selektiv ein leicht flüchtiges (negatives) Azeotrop. Im Idealfall entmischen sich Hilfsstoff und Produkt bei Abkühlung (Heterotrop-Rektifikation). Andernfalls kann das Hilfsstoff-Stoff-Gemisch auch durch Extraktiv- oder Zweidruck-Rektifikation getrennt werden.

5 Fehlerbetrachtung

Der gemessene Volumenanteil von Ethanol im Sumpf betrug 0 % bei einem Temperaturfehler von -2 %. Dies würde in einer negativen Ethanol-Konzentration resultieren, was chemisch unsinnig

ist. Daher wurde für den Sumpf mit einer Konzentration von 0% gerechnet. Die Abweichung weist allerdings darauf hin, dass das verwendete Aräometer eventuell nicht richtig kalibriert ist. In diesem Falle wären auch die anderen Messwerte mit einem Messfehler von mindestens 2% behaftet. Des Weiteren erfolgte die Destillation bis an den azeotropen Punkt sowie bis zu einer Sumpfkonzentration von 0%. Da eine Destillation über diese Punkte hinweg nicht möglich ist, geht die ermittelte Anzahl theoretischer Böden an diesen Punkten gegen unendlich. Um die HETP korrekt zu bestimmen, wäre eine Unvollständige Trennung erforderlich, da nur dann die Anzahl der theoretischen Böden korrekt bestimmt werden kann. Trotz einer thermischen Isolierung der Säule durch Versilberung ist eine thermische Wechselwirkung zwischen System und Umgebung nicht auszuschließen. Diese sorgt für einen Temperaturgradienten innerhalb der Säule, welcher die Effizienz der Säule herabsetzt. Des Weiteren kann die MCCABE-THIELE-Konstruktion nur auf Mischungen angewendet werden, deren Komponenten identische Verdampfungswärmen besitzen.⁴ Dies ist für das vorliegende Gemisch annähernd gegeben, da Wasser eine Verdampfungswärme von 40.5 kJ mol^{-1} und Ethanol eine von 40.7 kJ mol^{-1} besitzt.⁶

6 Zusammenfassung

Nach der Berechnung der Molenbrüche des Sumpfs, Feeds und Destillats konnte die Verstärkungs- und Abtriebsgerade berechnet und in das bereitgestellte Gleichgewichtsdiagramm eingetragen werden. Mithilfe einer MCCABE-THIELE-Konstruktion wurde ermittelt, dass für die durchgeführte Trennung 12 theoretische Böden benötigt wurden. Dies entspricht einer HETP von 9.17 cm. Die Trennung erfolgte dabei bis zum azeotropen Punkt, weshalb das Rücklaufverhältnis deutlich niedriger gewählt werden könnte, um trotzdem vergleichbare Konzentrationen zu erhalten.

7 Quellen

Literatur

1. Rektifikation (zugegriffen am 02.12.2021), Uni Leipzig, https://moodle2.uni-leipzig.de/pluginfile.php/81613/mod_resource/content/2/Rektifikation_181019.pdf.
2. Wagner, W.; Pruß, A. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2002**, *31*, 387–535, DOI: 10.1063/1.1461829.

3. RÖMPP-Redaktion; Baum, M. Ethanol, de, hrsg. von Böckler, F.; Dill, B.; Eisenbrand, G.; Faupel, F.; Fugmann, B.; Gamse, T.; Matissek, R.; Pohnert, G.; Rühling, A.; Schmidt, S.; Sprenger, G., Stuttgart, 2019, <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-05-01878>.
4. De Haan André, B.; Eral, B.; Schuur, B., *Industrial Separation Processes Fundamentals*; De Gruyter: 2020.
5. Behr, A.; Baerns, M.; Brehm, A.; Gmehling, J.; Hinrichsen, K.-O.; Hofmann, H.; Onken, U.; Palkovits, R.; Renken, A., *Technische Chemie -*; John Wiley und Sons: New York, 2014.
6. Riedel, E., *Anorganische Chemie*, 6. Aufl.; de Gruyter: Berlin u.a., 2004, <http://www.gbv.de/dms/ilmenau/toc/389601942.PDF>.

Die Daten wurden mit Origin 2019 ausgewertet und dargestellt.