

Prof. Dr. Axel Brehm

Universität Oldenburg - Praktikum der Technischen Chemie
Rektifikation

1 Einleitung

Berechnung von Phasengleichgewichten realer Systeme

Bei der Rektifikation werden Flüssigkeiten mit zwei oder mehr Komponenten durch mehrfache Verdampfung und Kondensation getrennt. Die sich wiederholenden Vorgänge finden in einer vertikalen Kolonne statt, in der der aufsteigende Dampfstrom und der herabfließende Kondensatstrom (Gegenstromprinzip) im ständigen Stoff- und Wärmeaustausch stehen. Die Triebkraft ist, wie für jeden thermischen Trennprozess, das Streben nach Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen allen im Bilanzraum auftretenden Phasen (siehe: Lehrbuch „Thermodynamik“ Gmehling, Kolbe; Georg Thieme Verlag – 1988). Das Gleichgewicht ist erreicht, wenn neben Druck und Temperatur die chemischen Potentiale jeder Komponente in allen Phasen gleich sind, so dass gilt:

$$\begin{aligned}T^\alpha &= T^\beta = \dots = T^\omega \\P^\alpha &= P^\beta = \dots = P^\omega \\ \mu_i^\alpha &= \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\omega\end{aligned}\tag{1}$$

α, β, ω - bezeichnen unterschiedliche Phasen.

Das chemische Potential einer Komponente lässt sich über die Fugazitäten ausdrücken:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P^0) + R \cdot T \cdot \ln \frac{f_i}{f_i^0}\tag{2}$$

Da im Phasengleichgewicht die Temperatur und der Druck in allen Phasen gleich sind, kann die Phasengleichgewichtsbedingung ebenso mit Hilfe der Fugazitäten formuliert werden. Im Phasengleichgewicht gilt also die Isofugazitätsbeziehung. Für ein Phasensystem Dampf (V)/Flüssigkeit (L) gilt:

$$f_i^V = f_i^L\tag{3}$$

Fugazitäten sind allerdings keine messbaren Größen. Deshalb müssen zum Erfassen des realen Verhaltens (Abweichungen vom idealen Verhalten) Fugazitäts- (φ) bzw. Aktivitätskoeffizienten (γ) eingeführt werden. Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewichte (VLE – vapor/liquid equilibrium) lassen sich unter Zuhilfenahme von Zustandsgleichungen für beide Phasen (Methode A) oder unter Anwendung von Fugazitätskoeffizienten für die Dampfphase sowie Aktivitätskoeffizienten und Sättigungsdampfdrücken für die flüssige Phase (Methode B) beschreiben. Bei der Methode A werden zur Darstellung des realen Verhaltens sowohl für die dampfförmige als auch für die flüssige Phase Fugazitätskoeffizienten φ_i^V und φ_i^L benötigt. Diese sind definiert als:

$$\varphi_i^V = f_i^V / y_i \cdot P\tag{4}$$

$$\varphi_i^L = f_i^L / x_i \cdot P\tag{5}$$

Somit lässt sich die Gl. (3) formulieren als:

$$y_i \cdot \varphi_i^V = x_i \cdot \varphi_i^L \quad (6)$$

Die Anwendung der Methode A bedingt, dass die Fugazitätskoeffizienten für beide Phasen erreichbar sind. Dieses gelingt mit Hilfe von Zustandsgleichungen, die in der Lage sind, das PVx_i - sowie das PVy_i -Verhalten der beiden Phasen zu beschreiben. Im allgemeinen werden für die Berechnung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten Weiterentwicklungen der van der Waals-Gleichung herangezogen. Erwähnt seien hier die *Redlich-Kwong*-Gleichung, die *Soave-Redlich-Kwong*-Gleichung (SRK) und die *Peng-Robinson*-Gleichung.

Wird der Fugazitätskoeffizient lediglich zur Beschreibung des realen Verhaltens in der Dampfphase benutzt, so wird die Virialgleichung herangezogen. Die Virialgleichung ist die einzige Zustandsgleichung, die sich theoretisch ableiten lässt (mit Hilfe der statistischen Mechanik). Ausgangspunkt für die Berechnung der Fugazität ist die Fundamentalgleichung der Thermodynamik, wobei der Realanteil der molaren Gibbsschen Enthalpie der Komponente i mit Hilfe des Fugazitätskoeffizienten erfasst wird:

$$(g_i - g_i^{ideal}) - R \cdot T \cdot \ln \varphi_i = \int_V^\infty \left(\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{V} \right) dV - \ln z \quad (7)$$

z ist dabei der Kompressibilitätsfaktor.

Bei der Methode B wird die Fugazität der Komponente i in der Dampfphase mit Hilfe des Fugazitätskoeffizienten ($f_i^V = y_i \cdot \varphi_i^V \cdot P$) und in der flüssigen Phase unter Anwendung des Aktivitätskoeffizienten γ_i ausgedrückt. Im Gegensatz zum Fugazitätskoeffizienten wird bei Verwendung des Aktivitätskoeffizienten die Fugazität auf eine „Standardfugazität“ bezogen. Die Standardfugazität f_i^0 stellt einen Bezugswert für die Fugazität dar und ist frei wählbar. Sie sollte allerdings so gewählt werden, dass die Werte für die Fugazitätskoeffizienten möglichst wenig vom Wert 1 abweichen. Bei der destillativen Trennung eines Flüssigkeitsgemisches sollte als Standardfugazität die Fugazität der reinen Flüssigkeit i bei Systemtemperatur und Systemdruck gewählt werden.

$$\frac{f_i}{f_i^0} = a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad (8)$$

a_i ist die Aktivität und γ_i der Aktivitätskoeffizient der Komponente i . Unter Berücksichtigung dessen, dass das chemische Potential μ_i gleich der partiellen molaren Gibbsschen Enthalpie \bar{g}_i ist, errechnet sich:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{g}_i &= R \cdot T \cdot \ln x_i + R \cdot T \cdot \ln \gamma_i \\ &= \underbrace{\Delta \bar{g}_i}_{\text{ideales Verhalten}} + \underbrace{g}_{\text{Exzessanteil}} \end{aligned} \quad (9)$$

Der Exzessanteil erfasst die Abweichung der partiellen molaren Enthalpie der Komponente i vom idealen Verhalten. Die Gibbssche Exzessenthalpie der gesamten Mischung errechnet sich durch Summierung der Einzelbeträge:

$$g^E = \sum (x_i \cdot \bar{g}_i^E) = R \cdot T \cdot \sum (x_i \cdot \ln \gamma_i) \quad (10)$$

Die Berechnung der g^E -Werte gelingt mit Hilfe von g^E -Modellen, von denen die *van Laar*- und die *Margules*-Gleichungen für binäre und die *Wilsen*-, *NRTL*- und *UNIQUAC*-Gleichungen für Multikomponenten-Systeme anwendbar sind. Alle Modelle benötigen binäre Informationen, das heißt, Phasengleichgewichtsdaten von Zweikomponenten-Systemen. Die Möglichkeit, mit derartigen Informationen Multikomponenten-Systeme zu beschreiben, ist von großer Bedeutung, da nahezu keine Messdaten über das reale Verhalten von Multikomponenten-Systemen veröffentlicht wurden. Eine Auflistung der bisher publizierten Messdaten sowie die für die Anwendung der einzelnen g^E -Modelle notwendige Daten sind in der DECHEMA-Chemistry Data Series sowie in der Dortmunder Datenbank zu finden. Wurden keine Daten experimentell bestimmt, können die fehlenden Informationen mit Hilfe von Gruppenbeitragsmethoden entwickelt werden (z. B.: UNIFAC „Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC“ Fredenslund, Gmehling, Rasmussen. Elsevier – 1977).

Aufgabe 1: Informieren Sie sich über die unterschiedliche Anwendbarkeit der oben genannten g^E -Modelle!

Die Isofugazitätsbeziehung (Gl. 3) ergibt nach Methode B [ef1][unter Einbeziehung der Gl. (4) und (8)]:

$$x_i \cdot \gamma_i \cdot f_i^0 = y_i \cdot \varphi_i^V \cdot P \quad (11)$$

Als Standardfugazität wird die Fugazität der reinen Flüssigkeit i beim Systemdruck verwendet. Diese berechnet sich aus dem Fugazitätskoeffizienten der Komponente i beim Sättigungsdampfdruck (φ_i^s), dem Sättigungsdampfdruck (P_i^s) und dem Poynting-Faktor (Poy_i)

$$x_i \cdot \gamma_i \cdot \varphi_i^s \cdot P_i^s \cdot Poy_i = y_i \cdot \varphi_i^V \cdot P \quad (12)$$

Der Poynting-Faktor erfasst den Einfluss der Kompression bzw. der Expansion der Flüssigkeit beim Übergang vom Sättigungsdampfdruck auf den als Standardfugazität gewählten Systemdruck. Im allgemeinen ist $Poy_i \approx 1$ und kann vernachlässigt werden. (φ_i^s) lässt sich unter Benutzung der Virialgleichung berechnen, die sich für den Fall der reinen Komponente vereinfacht zu:

$$\ln \varphi_i^s = \frac{B_{ii} \cdot P_i^s}{R \cdot T} \quad (13)$$

Die Fugazitätskoeffizienten in der Dampfphase (Mischung) lassen sich unter Berücksichtigung der Virialgleichung berechnen nach:

$$\ln \varphi_i = \left[2 \sum_i y_i \cdot B_{ii} - \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \right] \frac{P}{R \cdot T} \quad (14)$$

- B_{ii} ; B_{jj} - Virialkoeffizienten der reinen Stoffe (cm^3/mol)
- B_{ij} - Kreuzvirialkoeffizient (cm^3/mol)

Die Virialkoeffizienten sind Tabellenwerken zu entnehmen. Im allgemeinen ist $\phi_i^s \approx \phi_i^V$ (Ausnahme: stark assoziierende Verbindungen wie Carbonsäuren), so dass gilt:

$$x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^s = y_i \cdot P \quad (15)$$

Die Methode B hat gegenüber der Methode A den Vorteil, dass mit Hilfe einfacher Modelle (Modelle, die nur wenige Parameter enthalten) eine zuverlässige Beschreibung des Phasengleichgewichts möglich ist. Sie ist auch auf Elektrolyte und Polymersysteme anwendbar, versagt allerdings in der Nähe des kritischen Punktes.

Zur Auslegung eines Trennprozesses ist die Kenntnis des K -Faktors jeder Komponente als $f(T, P, x_i)$ erforderlich.

$$K_i = y_i / x_i = \frac{\gamma_i \cdot P_i^s}{P} \quad (16)$$

Das Verhältnis der K -Faktoren verschiedener Komponenten (i und j) wird als Trennfaktor (α_{ij}) bezeichnet. Dieser ist ein Maß für die zu erzielende Trennung zwischen den Komponenten i und j :

$$\alpha_{ij} = K_i / K_j = \frac{\gamma_i \cdot P_i^s}{\gamma_j \cdot P_j^s} \quad (17)$$

2 Darstellung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten

Je nach den Werten der Aktivitätskoeffizienten und Sättigungsdampfdrücke ergeben sich unterschiedliche Arten binärer Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdiagramme. Abb. 1 zeigt die Auftragungen der Dampfzusammensetzung y_1 , des Logarithmus der Aktivitätskoeffizienten $\ln \gamma_i$, des Drucks P und der Temperatur T als Funktion des Molanteils der leichter siedenden Komponente x_1 für unterschiedliche Systeme. Im Falle des Drucks und der Temperatur ist auch die Abhängigkeit von der Dampfzusammensetzung (gestrichelte Linie) gezeigt.

Das System Benzol—Toluol verhält sich nahezu ideal ($\gamma_i=1$). Die Wechselwirkungs Kräfte zwischen den Molekülen der beiden Komponenten sind genauso groß, wie die zwischen Molekülen der reinen Komponenten. Bei positiver Abweichungen von diesem Verhalten (die Moleküle unterschiedlicher Komponenten wechselwirken nicht so intensiv miteinander wie die in den reinen Komponenten) nehmen die Werte der Aktivitätskoeffizienten zu ($\gamma_i > 1$). In der Abb. 1 ist die Auswirkung bis zum System Butanol—Wasser verdeutlicht. Dieses zeigt sich insbesondere im Verhalten des Drucks als Funktion der Flüssigkeitskonzentration. Während der Druck beim System Benzol—Toluol linear mit der Flüssigkeitskonzentration zunimmt (dieses entspricht dem idealen Verhalten), ist beim System Methanol—Wasser ($\gamma_i > 1$) eine deutliche Abweichung von der Linearität zu erkennen. Mit weiter steigenden Aktivitätskoeffizienten ($\gamma_i \gg 1$) durchläuft der Druck ein Maximum. Am Druckmaximum weisen die Konzentrationen in der Dampfphase und der flüssigen Phase gleiche Werte auf. Dieses ist verbunden mit der Ausbildung eines Azeotrops. Werden die Werte für die Aktivitätskoeffizienten so groß, dass die Abweichungen vom idealen Verhalten nicht mehr auf molekularer Ebene sondern durch die Ausbilden von zwei flüssigen Phasen (Mischungslücke) erfolgt, wie zum Beispiel beim System Butanol—Wasser. Schneidet das Zweiphasengebiet

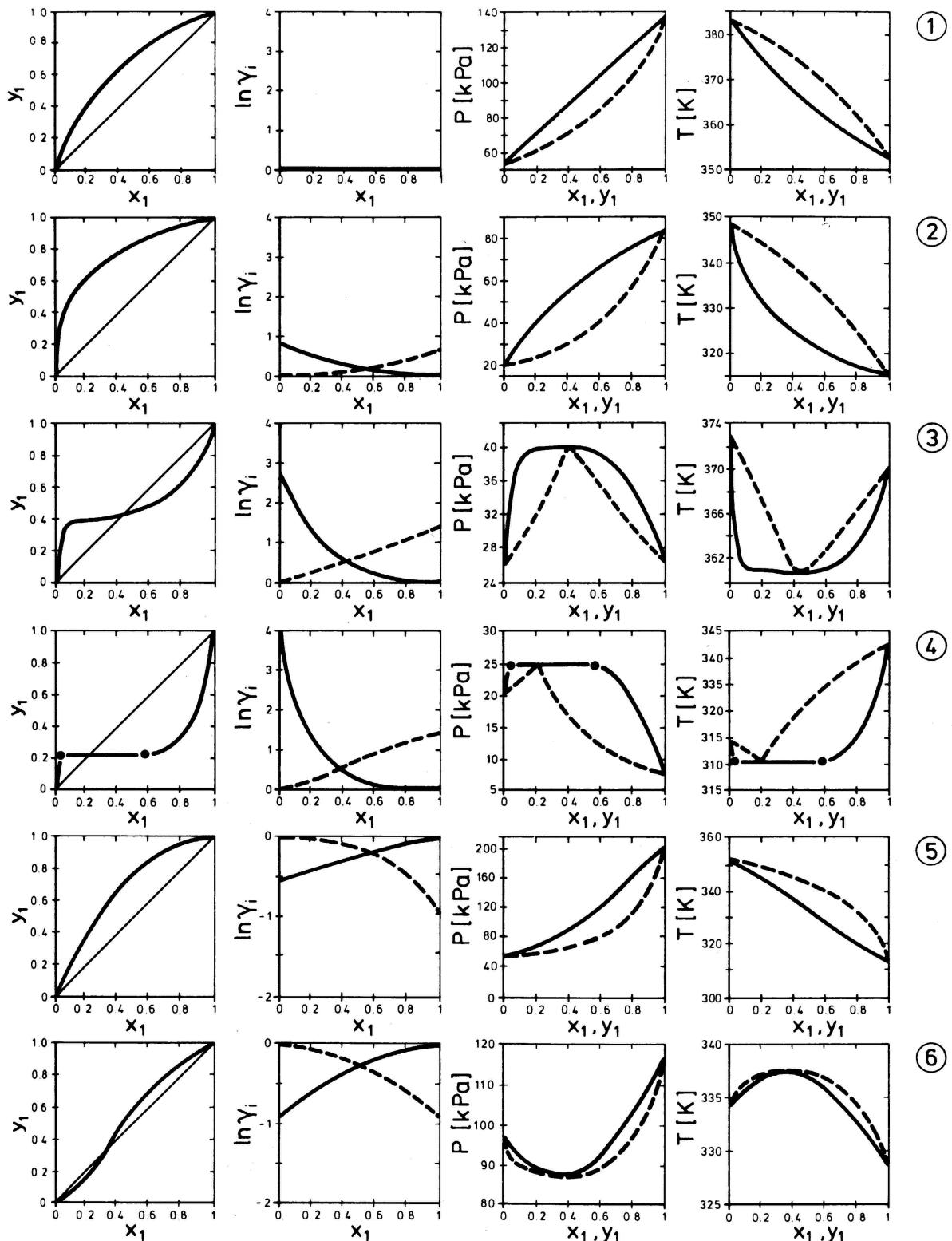


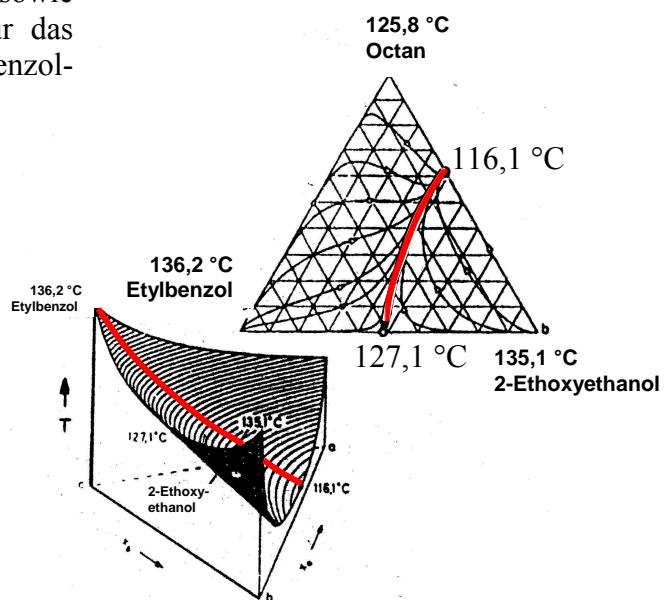
Abb. 1: Verschiedene Phasengleichgewichtsdiagramme für die folgenden binären Systeme:

- | | |
|---------------------------|---------------------------------|
| ① Benzol(1)-Toluol(2) | ④ 1-Butanol(1)-Wasser(2) |
| ② Methanol(1)-Wasser(2) | ⑤ Dichlormethan(1)-Butanon-2(2) |
| ③ 1-Propanol(1)-Wasser(2) | ⑥ Aceton(1)-Chloroform(2) |

(gekennzeichnet durch die Waagerechte – im gesamten heterogenen Gebiet ist die Dampfzusammensetzung konstant) die Diagonale im y_i - x_i -Diagramm, so tritt ein sogenanntes Heteroazeotrop auf. Neben vielen Systemen mit positiver Abweichung vom Raoult'schen Gesetz, treten auch einige Systeme mit negativen Abweichungen auf ($\gamma_i < 1$). Als Beispiele hierfür wurden in der Abb. 1 die Systeme Dichlormethan–Butanon-2 und Aceton–Chloroform gewählt. Bei diesen Systemen kommt es aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen beiden Komponenten zur Bildung schwer flüchtiger Assoziate. Dieses äußert sich darin, dass der Druck im Vergleich zum idealen Verhalten geringere Werte aufweist. Je nach der Stärke der Abweichung vom Wert $\gamma_i = 1$ und den Sättigungsdampfdrücken kann es ebenfalls zur Ausbildung eines azeotropen Punktes kommen. Im Gegensatz zu den Systemen mit positiver Abweichung weisen diese Azeotrope ein Druckminimum bzw. ein Temperaturmaximum auf.

Für das Trennen von Dreikomponenten-Systemen (ternäre Gemische) ist die Verwendung von Destillationslinien hilfreich. Bei der Konstruktion dieser Linien geht man von einer frei wählbaren Konzentration in der flüssigen Phase aus und berechnet die dazugehörige Dampfphasenzusammensetzung. Für den Fall des unendlichen Rücklaufverhältnisses (dieser Begriff wird später erklärt) können die sich in der Dampfphase einstellenden Konzentrationen als neue Zusammensetzung der Flüssigkeit vorgegeben werden. Für diese wird dann wiederum die Zusammensetzung in der Dampfphase berechnet. Die Prozedur wird fortgesetzt, bis das Siedetemperaturminimum (isobare Bedingungen) erreicht ist. Die dazu gehörige Dampfzusammensetzung verlässt die Trennkolonne am Kopf. Die berechneten Punkte werden verbunden und ergeben die *Destillationslinie*. Durch eine Vielzahl derartiger Berechnungen (mit jeweils unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen) erhält man eine Schar derartiger Linien. Um erkennen zu können, in welcher Richtung die Anreicherung der leichter siedenden Komponente (bzw. des leichter siedenden azeotropen Gemisches) erfolgt, werden die Destillationslinien mit Pfeilen versehen. Generell laufen die Destillationslinien von der schwerer siedenden zur leichter siedenden Komponente bzw. den azeotropen Zusammensetzungen. Treten Azeotrope auf, so ergeben sich sogenannte Grenzdestillationslinien. Diese unterteilen das Dreiecksdiagramm in „Destillationsfelder“, die nicht durch Rektifikation überschritten werden können. In der Abb. 2 sind für das ternäre Gemisch Ethylbenzol–2-Ethoxyethanol–Octan der Verlauf der Siedeflächen sowie der Destillationslinien dargestellt.

Abb. 2: Verlauf der Siedeflächen sowie der Destillationslinien für das ternäre Gemisch Ethylbenzol–2-Ethoxyethanol–Octan



3 Auslegung von Trennkolonnen

In der Trennkolonne fließt die Flüssigkeit aufgrund der Schwerkraft nach unten, während der Dampf wegen des herrschenden Druckabfalls nach oben strömt. Durch Einbauten oder durch Festkörperschüttungen wird ein Kontakt zwischen beiden Phasen intensiviert und der Stoff- und Wärmeaustausch verbessert. Für den Fall, dass die Kontaktzeit und die Phasengrenzflächen zwischen dem Dampf und der Flüssigkeit ausreichend groß sind, stellt sich das Phasengleichgewicht ein. Da i. allg. für eine gestellte Trennaufgabe eine einmalige Gleichgewichtseinstellung (mit der entsprechenden Anreicherung der leichter flüchtigen Komponente in der Dampfphase) nicht ausreicht, wird in der Trennkolonne eine wiederholte Verdampfung und Kondensation ermöglicht. Dabei bedingt das Temperaturgefälle vom Sumpf zum Kopf der Kolonne, dass sich die leichter siedende Komponente nach oben hin anreichert. Die in einen bestimmten Trennkolonnenabschnitt (Boden) von oben einfließende Flüssigkeit ist kälter und der von unten einströmende Dampf ist heißer als die Temperatur auf dem betrachteten Boden. Damit wird die Einstellung des Phasengleichgewichts kontinuierlich gestört und die Triebkraft für die Stofftrennung aufrecht erhalten.

Bei der Rektifikation wird zwischen kontinuierlicher und diskontinuierlicher Fahrweise unterschieden. Bei Großanlagen wird fast nur die kontinuierliche Fahrweise realisiert. Lediglich bei der Herstellung von Spezialprodukten, die in der Regel im kleinen Maßstab produziert werden, besitzt die diskontinuierliche Fahrweise einige Vorteile. So kann beispielsweise die gleiche Kolonne für verschiedene Trennaufgaben herangezogen werden.

Kontinuierliche Rektifikation

Bei der kontinuierlichen Trennung eines binären Gemisches möchte man sowohl die leicht als auch die schwer flüchtige Komponente in reiner Form erhalten. Deshalb wird in der Regel das Ausgangsgemisch (oft als „Feed“ bezeichnet) in einem mittleren Teil der Kolonne eingespeist (Feedboden). Im Teil unterhalb des Feedbodens (Abtriebssäule) wird die schwer- und im Teil oberhalb des Feedbodens (Verstärkungssäule) die leicht flüchtige Komponente angereichert. Abb. 3 zeigt schematisch den Aufbau einer kontinuierlich arbeitenden Rektifizierkolonne.

Die Triebkraft für die Stofftrennung ist das Streben nach Erreichen des Phasengleichgewichts. Wie bei allen kontinuierlichen Verfahren herrschen auch bei der kontinuierlich durchgeführten Rektifikation stationäre Bedingungen, d. h., dass die Konzentrationen, die Temperatur und der Druck zeitlich (nicht örtlich!) konstant sind. Durch die Aufrechterhaltung der gegeneinander fließenden Flüssigkeits- und Dampfströme muss das sich auf einem Boden einstellende Phasengleichgewicht ständig gestört werden. Dieses gilt auch für den untersten und obersten Boden. Deshalb muss ein Teil des den untersten Boden verlassenden Kondensatstroms verdampft und zurückgeleitet werden. Ebenso muss ein Teil des den obersten Boden verlassenden Dampfstroms (nach Kondensation) in den obersten Boden zugeführt werden.

Für die Auslegung einer Trennkolonne ist neben der Bilanzierung der Massenströme die Erstellung einer Wärme(Enthalpie)bilanz notwendig. Die wichtigsten Konzepte sind:

- das Konzept der Gleichgewichtsstufen (Böden)
- das Konzept der Übertragungseinheiten

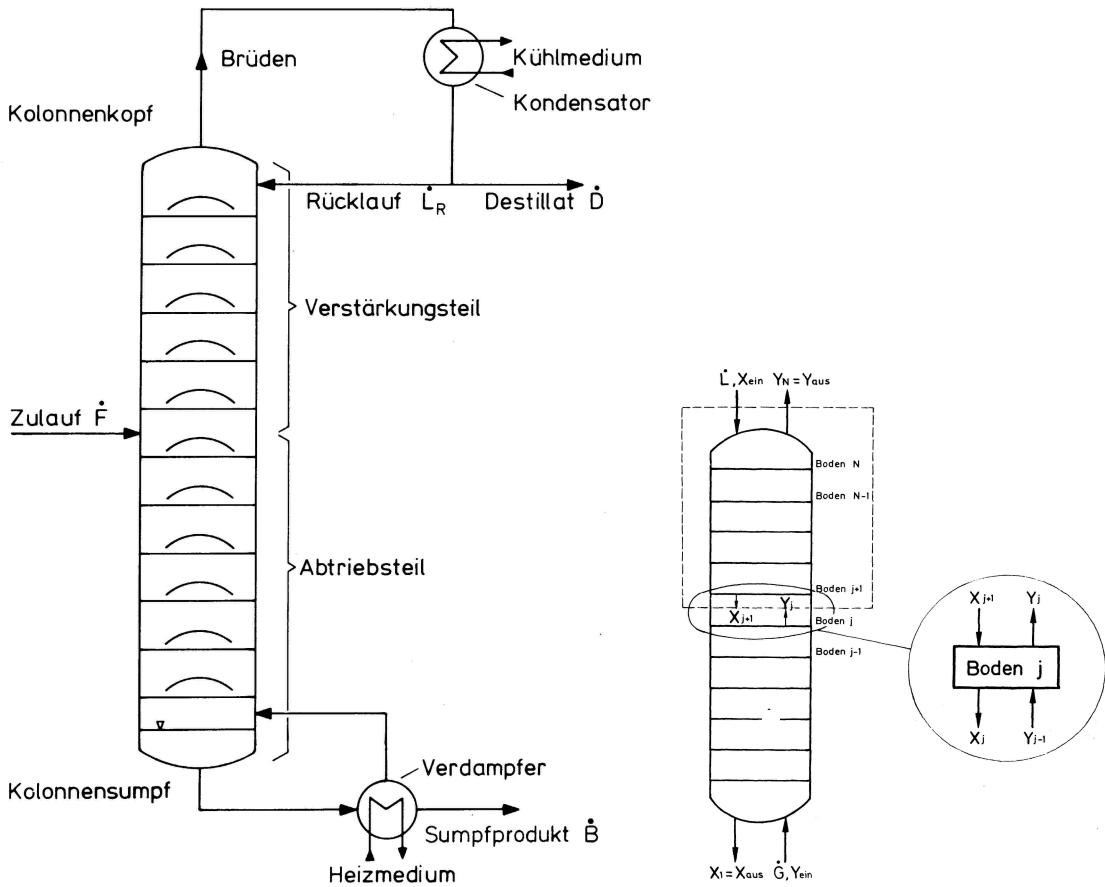
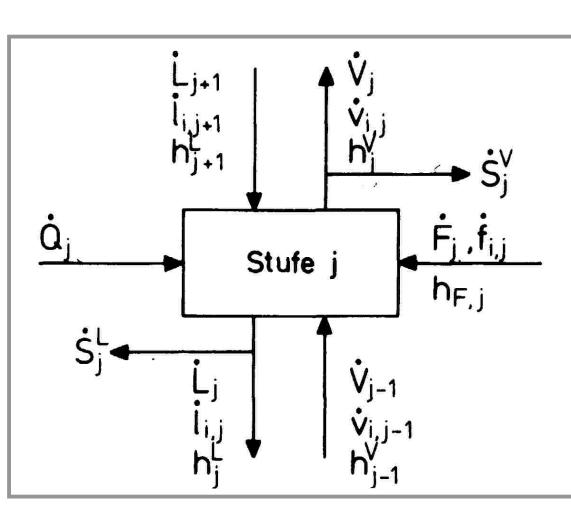


Abb. 3: Schematische Darstellung einer kontinuierlich arbeitenden Kolonne mit Verstärkersäule, Feedboden, Abtriebssäule, Rückflussteiler am Kopf der Kolonne und Verdampfer im Kolonnensumpf

In diesem Skript soll das Konzept der Gleichgewichtsstufen näher vorgestellt werden:

Wird ein Boden als der Bilanzraum definiert, in dem sich das Phasengleichgewicht genau einmal einstellt (theoretischer Boden), lässt sich die Summe aller für die Auslegung aufgestellten Forderungen durch die MESH-Gleichung (Material balance; Equilibrium condition; Summation condition; Heat balance) zusammenfassen (Gl. 18).



M	- Massenbilanz
E	- Gleichgewichtsbeziehung
S	- Summationsbedingungen
H	- Wärmebilanz

$$M_{i,j} = \dot{L}_{j+1}x_{i,j+1} + \dot{V}_{j-1}y_{i,j-1} + \dot{F}_jz_{i,j} - (\dot{L}_j + \dot{S}_j^L)x_{i,j} - (\dot{V}_j + \dot{S}_j^V)y_{i,j} = 0$$

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0$$

$$S_{y,j} = \sum y_{i,j} - 1.0 = 0$$

$$S_{x,j} = \sum x_{i,j} - 1.0 = 0$$

$$H_j = \dot{L}_{j+1}h_{j+1}^L + \dot{V}_{j-1}h_{j-1}^V + \dot{F}_jh_{F,j} - (\dot{L}_j + \dot{S}_j^L)h_j^L - (\dot{V}_j + \dot{S}_j^V)h_j^V + Q_j = 0$$

Die Symbole haben folgende Bedeutung:

- \dot{F} - Stoffmengenstrom des Zulaufs
- h - molare Enthalpie
- K - K-Faktor
- \dot{L} - Flüssigkeitsstrom
- \dot{Q} - Wärmestrom – nicht adiabatisch (Heizung, Kühlung oder Wärmeverlust)
- \dot{S} - Mengenstrom der Seitenabnahme
- \dot{V} - Dampfstrom
- x - Molanteil der Komponente in der Flüssigkeit
- y - Molanteil der Komponente im Dampf
- z - Molanteil der Komponente im Feedstrom

- Indizes:
- i - Bezeichnung der Komponente
 - j - Bezeichnung des Bodens
 - F - auf den Zulauf bezogen
 - L - auf die Flüssigkeit bezogen
 - V - auf die Dampfphase bezogen

Die MESH-Gleichung stellt ein Gleichungssystem dar, das nur mit iterativen Mitteln gelöst werden kann. Dazu müssen die Mengenbilanz und die Gleichgewichtsbeziehung $n_i N_j$, die Summationsbedingung $\sum n_i = N$ und die Enthalpiebilanz N -mal berechnet werden (n – Anzahl der Komponenten; N – Anzahl der theoretischen Böden). Die Anwendung iterativer Lösungsalgorithmen bedingt die Eingabe von Schätz(Start)werten. Insbesondere bei derart komplexen Gleichungssystemen kann die Wahl dieser Schätzwerte nicht dem Zufall überlassen werden. Deshalb sollten mit Hilfe von Short-cut-Methoden (Methoden von Fenske, Underwood und Gilliland) Abschätzungen zum minimalen Rücklaufverhältnis, zur minimalen Bodenzahl und zum Zusammenwirken Rücklaufverhältnis/theoretische Stufenzahl durchgeführt werden. Da die benötigten Rechnerkapazitäten sowie die Algorithmen zur Lösung des Gleichungssystems erst seit geraumer Zeit zur Verfügung stehen, war man vor einigen Jahren (neben der Anwendung der Short-cut-Methoden) auf vereinfachte Methoden zur Auslegung von Rektifikationsanlagen angewiesen. Die bekanntesten Methoden sind das McCabe-Thiele- und das Ponchon-Savarit-Verfahren. Beide Verfahren eignen sich zur Auslegung von Kolonnen binärer Systeme. Am weitesten verbreitet ist das McCabe-Thiele-Verfahren.

Bei der Anwendung des McCabe-Thiele-Verfahrens wird die Enthalpiebilanz vernachlässigt. Unter Verwendung des x - y -Diagramms (Gleichgewichtsdiagramm) wird (unter Berücksichtigung der Summationsbedingungen) lediglich die Mengenbilanz gelöst. Da sich bei der Rektifikation das Verdampfen und das Kondensieren ständig einander ablösen, müssen die Konzentrationen der flüssigen und der dampfförmigen Phase auf den verschiedenen Böden berechnet werden. Während die Dampfphasen-Konzentration im Falle einer idealen Trennstufe bei Kenntnis der Zusammensetzung der flüssigen Phase des gleichen Bodens durch das Phasengleichgewicht beschrieben werden kann, ist die Ermittlung der Flüssigkeitszusammensetzung auf dem nächst höheren Boden nur über eine Mengenbilanz möglich:

Mengenbilanz-Gleichung für den Gesamtstrom (Verstärkungssäule):

$$\dot{V}_j = \dot{L}_{j+1} + \dot{D} \quad (19)$$

mit:

- \dot{V}_j - Dampfstrom, der vom Boden j auf den Boden $j+1$ strömt
- \dot{L}_{j+1} - Kondensatstrom, der vom Boden $j+1$ auf den Boden j strömt
- \dot{D} - Destillatstrom

In gleicher Weise kann für die Komponente i eine Mengenbilanz durchgeführt werden:

$$\dot{V}_j \cdot y_{i,j} = \dot{L}_{j+1} \cdot x_{i,j+1} + \dot{D} \cdot x_{i,D} \quad (20)$$

mit:

- $y_{i,j}$ - Molanteil der Komponente i in der Dampfphase auf dem Boden j
- $x_{i,j+1}$ - Molanteil der Komponente i in der Flüssigkeit auf dem Boden $j+1$
- $x_{i,D}$ - Molanteil der Komponente i im Destillat

beziehungsweise:

$$y_{i,j} = \frac{\dot{L}_{j+1}}{\dot{V}_j} x_{i,j+1} + \frac{\dot{D}}{\dot{V}_j} x_{i,D} \stackrel{(Gl.20)}{\Rightarrow} \frac{\dot{L}_{j+1}}{\dot{L}_{j+1} + \dot{D}} x_{i,j+1} + \frac{\dot{D}}{\dot{L}_{j+1} + \dot{D}} x_{i,D} = \frac{\dot{L}_{j+1}/\dot{D}}{\dot{L}_{j+1}/\dot{D} + 1} x_{i,j+1} + \frac{1}{\dot{L}_{j+1}/\dot{D} + 1} x_{i,D} \quad (21)$$

Diese Gleichung kann benutzt werden, um bei Kenntnis der Dampfzusammensetzung auf dem Boden j die Zusammensetzung der Flüssigkeit auf dem Boden $j+1$ zu ermitteln. Werden die sich aus den zu einander gehörenden Datenpaaren

$$[(y_{i,j}; x_{i,j+1}), (y_{i,j+1}; x_{i,j+2}), \dots, (y_{i,N}; x_{i,D(Rücklauf)})]$$

[ef2]im x - y -Diagramm ergebenen Punkte verbunden, erhält man die Arbeitslinie des Verstärkungssteils der Trennsäule. Für den Fall, dass die Verdampfungsenthalpien der verschiedenen Komponenten im betrachteten Temperatur- und Druckbereich gleiche Werte aufweisen, die Mischungsenthalpie und eventuelle Wärmeverluste vernachlässigbar sind, ergibt sich als Arbeitslinie eine Gerade. Die Arbeitsgerade des Verstärkungssteils wird als Verstärkungsgerade bezeichnet. Sie ist nur vom Zulaufboden (Feedboden) bis zum Kopf der Kolonne gültig. Die Steigung der Geraden ist abhängig von dem am Kopf der Kolonne eingestellten Rücklaufverhältnis (Verhältnis von Rückflussmenge \dot{L}_R zur Destillatmenge \dot{D}):

$$\nu = \dot{L}_R / \dot{D} \quad (22)$$

Aus den Gleichungen (19), (21) und (22) errechnet sich:

$$y = \frac{\nu}{\nu + 1} x + \frac{1}{\nu + 1} x_D \quad (23)$$

Folgende Aussagen lassen sich unmittelbar aus der Gleichung (23) ableiten:

- für $x = x_D \Rightarrow y = x_D$ (d. h.: die Verstärkungsgerade schneidet die Diagonale im x - y -Diagramm immer am Punkt $(y; x_D)$)
- für $x = 0 \Rightarrow y = x_D / (v+1)$; damit ist die Lage der Verstärkungsgeraden festgelegt
- für $v = \infty$ (d. h., $\dot{D} = 0$) fällt die Verstärkungsgerade mit der Diagonalen im x - y -Diagramm zusammen (\triangleq maximal mögliche Steigung)
- für $v = 0$ (d. h., $\dot{L}_R = 0$) verläuft die Verstärkungsgerade parallel zur x -Achse.

Für die Durchführung der Trennung kommen zwei Grenzfälle in Betracht:

- **Minimale Bodenzahl:** der horizontale Abstand zwischen Gleichgewichtskurve und den Arbeitsgeraden muss maximal sein. Dieses ist gegeben, wenn $v = \infty$ (d. h., es darf kein Destillat entnommen werden);
- **Minimales Rücklaufverhältnis:** der Abszissenwert des Schnittpunkts zwischen Verstärkungsgeraden mit der Gleichgewichtskurve ist $x = x_F$. Damit ist $y_j = x_{j+1} = y_{j+1}$. Ein Überschreiten dieses Punktes nicht möglich; das genaue Einhalten ist zwar theoretisch, praktisch aber nicht möglich, da dies theoretisch unendlich viele Böden bedingt. Das in der Praxis eingestellte Rücklaufverhältnis liegt aus wirtschaftlichen Gründen meist 20 – 50 % oberhalb des minimalen Rücklaufverhältnisses.

Wie für den Verstärkungsteil lässt sich auch die Arbeitslinie für den Abtriebsteil der Kolonne ermitteln. Für die Bilanzhülle zwischen Feedboden und Kolonnensumpf (siehe Abb. 3) ergibt sich:

$$y = \frac{v'}{v'-1} x - \frac{1}{v'-1} x_B \quad (24)$$

wobei v' das Abtriebsverhältnis (\dot{L}'/\dot{B}) im Abtriebsteil der Kolonne angibt. Dieses Abtriebsverhältnis ist nicht (wie bei der Verstärkergeraden) zwischen minimalem Rücklaufverhältnis und unendlichem Rücklaufverhältnis „frei“ wählbar. Zur Aufrechterhaltung von stationären Bedingungen innerhalb der Trennkolonne ergibt sich das Abtriebsverhältnis aus dem Rücklaufverhältnis am Kolonnenkopf und dem Mengenstrom sowie dem thermischen Zustand des Feedstroms und kann mit Hilfe einer Schnittpunktsgeraden ermittelt werden. Dabei muss (siehe Abb. 5) unterschieden werden zwischen Einspeisung von:

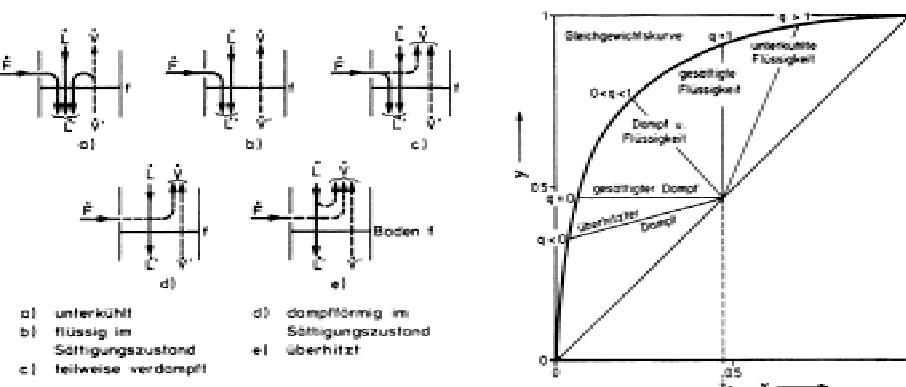


Abb. 5: Beeinflussung des Dampf- sowie Kondensatstroms durch den Feedstrom (in Abhängigkeit von dessen thermischem Zustand)

- zu a): unterkühlte Flüssigkeit ($q > 1$) - der Feedstrom strömt als Flüssigkeit in die Abtriebs säule, zusätzlich wird durch die Unterkühlung ein Teil des von der Abtriebssäule in die Verstärkungssäule strömenden Dampfes kondensiert;
- zu b): Flüssigkeit im Sättigungszustand ($q = 1$) - der Feedstrom strömt als Flüssigkeit in die Abtriebssäule; der dampfförmige Anteil steigt in die Verstärkungssäule auf;
- zu c): Dampf-Flüssigkeits-Gemisch ($0 < q < 1$) - der flüssige Anteil des Feedstroms strömt als Flüssigkeit in die Abtriebssäule; der dampfförmige Anteil steigt in die Verstärkungssäule auf;
- zu d): Dampf im Sättigungszustand ($q = 0$) - der Feedstrom strömt als Dampf in die Verstärkungssäule und erhöht den aus der Abtriebssäule aufsteigenden Dampfstrom;
- zu e): überhitztem Dampf ($q < 0$) - der Feedstrom strömt als Dampf in die Verstärkungssäule und erhöht den aus der Abtriebssäule aufsteigenden Dampfstrom, zusätzlich wird ein Teil des herabfließenden Flüssigkeitsstroms verdampft.

Eine Gleichung für die Schnittpunktsgerade lässt sich aus der Mengenbilanz über den Feedboden (unter Einbeziehung der Gleichungen (23) und 24) sowie der Mengenbilanz über die gesamte Trennkolonne ermitteln:

$$q \cdot \dot{F} = \dot{L}_{\text{Abtriebssäule}} - \dot{L}_{\text{Verstärker säule}} \quad (25)$$

$$y = \frac{q}{q-1}x - \frac{z_F}{q-1} \quad (26)$$

Bei $x = z_F \Rightarrow y = x$ (\triangleq Schnittpunkt mit der Diagonalen); bei Kenntnis des Werts von q liegt die Steigung der Schnittpunktsgeraden fest. Damit lässt sich der Schnittpunkt der Schnittpunktsgeraden mit der Verstärkungsgeraden zur Konstruktion der Abtriebsgeraden ermitteln. Zum Einzeichnen der Abtriebsgeraden wird neben diesem Punkt noch ein zweiter Punkt benötigt:

aus Gleichung 24 errechnet sich für $x = x_B$: $y = x_B$.

Abb. 6 zeigt das Gleichgewichtsdiagramm mit eingetragener Verstärkungs-, Abtriebs- und Schnittpunktsgeraden.

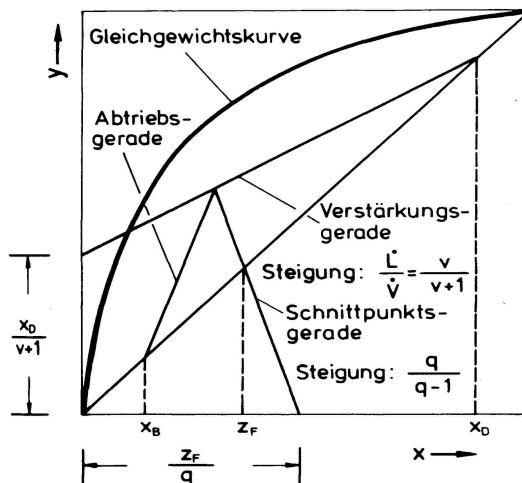


Abb. 6: Gleichgewichtsdiagramm mit Verstärkungs-, Abtriebs- und Schnittpunktsgeraden

Zur Ermittlung der für eine Trennaufgabe notwendigen theoretischen Trennstufen wird, ausgehend von dem Molenbruch der leichter siedenden Komponente in der Flüssigkeit der Blase (x_B) durch Anlegen der Vertikalen die Gleichgewichtszusammensetzung in der Dampfphase (y_1) bestimmt. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit auf dem ersten Boden oberhalb der Blase (x_2) ergibt sich, wie die Abb. 7 zeigt, durch die horizontale Verbindung der Gleichgewichtskurve mit der entsprechenden Arbeitsgerade. Diese Prozedur wird fortgeführt, bis die gewünschte Reinheit am Kolonnenkopf (x_D) erreicht ist. Durch Abzählen der Stufen ergibt sich die zur Trennung notwendige Zahl an theoretischen Böden. Abb. 8 zeigt, dass durch eine optimale Wahl der Lage des Feedbodens die Anzahl der Trennstufen minimiert werden kann.

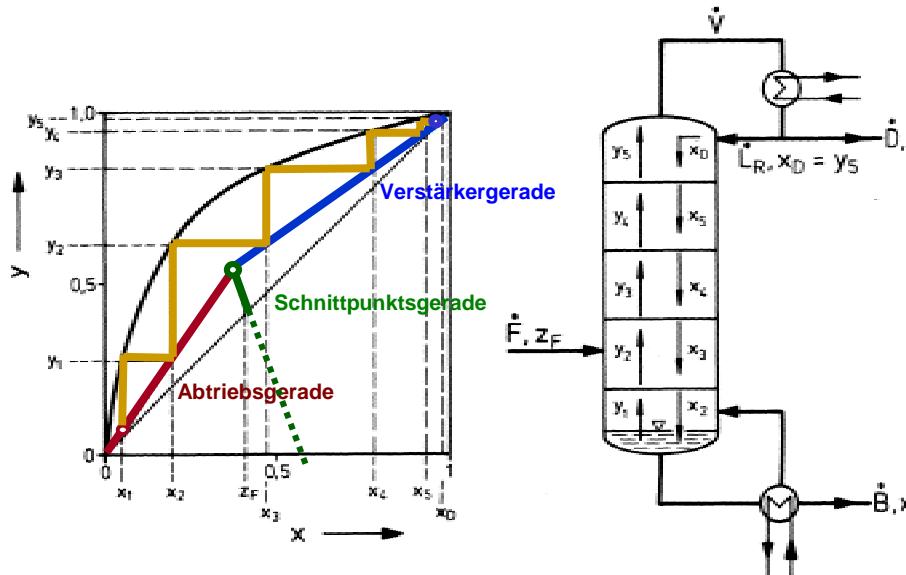


Abb. 7: Stufenkonstruktion zur Ermittlung der zur Trennung notwendigen Zahl an theoretischen Böden

Aufgabe 2:

Die Luftzerlegung nach dem Linde-Verfahren wird in zwei Kolonnen mit jeweils unterschiedlichem Druck durchgeführt. Informieren Sie sich über dieses Verfahren und erklären Sie, warum die jeweiligen Feedströme im entsprechenden thermischen Zustand eingespeist werden!

4 Trennung azeotroper Gemische

Als Maß für die Anreicherung der leichter siedenden Komponente wurde im Kapitel 1 der Trennfaktor eingeführt (Gl. 18):

$$\alpha_{ij} = K_i / K_j = \frac{\gamma_i \cdot P_i^s}{\gamma_j \cdot P_j^s}$$

Je stärker α_{ij} vom Wert 1 abweicht, desto leichter ist die Trennung durch Rektifikation. Wie die Abb. 8 zeigt, wird bei $\alpha_{ij} \Rightarrow 1$ die zur Auf trennung der Komponenten 1 und 2 notwendige Anzahl an theoretischen Trennstufen sehr groß.

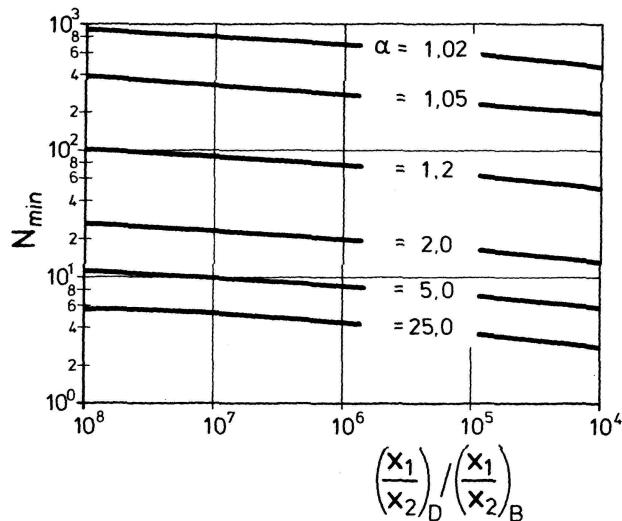


Abb. 8: Minimale theoretische Trennstufenzahl als Funktion der Güte der Auftrennung für unterschiedliche Werte von α

Wird $\alpha_{ij} = 1$, sind die Gleichgewichtszusammensetzung der Dampf- und der Flüssigphase identisch. Durch Verdampfen der Flüssigkeit kann keine Anreicherung der leicht flüchtigen Komponente erzielt werden*. Deshalb müssen (ausgehend von Gl. (17)) die Sättigungsdampfdrücke und/oder die Aktivitätskoeffizienten verändert werden. Entsprechend der Gleichung von *Clausius-Clapeyron* wird die Lage des azeotropen Punkts (und damit die Zusammensetzung am azeotropen Punkt) durch den Druck beeinflusst. Da diese durch Änderung des Drucks (Temperatur) beeinflusst werden können, ist durch Änderung der Prozessbedingungen unterschiedlich. Eine weitere Möglichkeit (in der Praxis sehr häufig angewendet) ist die Zugebung eines dritten Stoffes, der die Aktivitätskoeffizienten beeinflusst. Damit ergeben sich für azeotrope Gemische folgende destillative Trennmöglichkeiten:

- a) Heteroazeotrope Rektifikation
- b) Änderung des Druckbereichs (Vakuumrektifikation, Zweidruckverfahren)
- c) Verwendung von Zusatzstoffen
 - extractive Rektifikation
 - azeotrope Rektifikation

4.1 Heteroazeotrope Rektifikation und Zweidruckverfahren

In der Abb. 9 sind Möglichkeiten der Auftrennung der Systeme *Ethanol/H₂O* (Vakuumrektifikation), *H₂O/Butanol-1* (Heteroazeotrope Rektifikation) und *THF/H₂O* durch Zweidruckrektifikation dargestellt. Für die *THF/H₂O*-Trennung gilt:

Bei einem Druck von $P = 0.1 \text{ MPa}$ liegt der azeotrope Punkt bei $x_{\text{THF}} \approx 0.85$, bei $P = 1 \text{ MPa}$ bei $x_{\text{THF}} \approx 0.6$. Damit ergibt sich folgende Trennmöglichkeit:

Der Feedstrom ($x_{\text{THF}} < 0.6$) wird in einer ersten Kolonne bei $P = 0.1 \text{ MPa}$ aufgetrennt. Es resultiert als Sumpfprodukt Wasser und als Kopfprodukt das azeotrope Gemisch

Eine Ausnahme bilden die Heteroazeotrope. Bei diesen bilden sich mit der Kondensation des Kopfprodukts zwei nicht mischbare Phasen aus, die in einem Abscheider getrennt werden können. Es gilt: $(f_i^L) = (f_i^L)^*$

$(x_{THF} \approx 0,85)$. Dieses Gemisch wird in eine zweite Kolonne $P = 1 \text{ MPa}$ geleitet und getrennt. Da zwischen dem azeotropen Punkt und $x_{THF} = 1$ die Gleichgewichtskurve unterhalb der Diagonalen des x - y -Diagramms liegt, ist der Dampfdruck von THF kleiner als der Dampfdruck des azeotropen Gemisches. Dieses bedeutet, dass THF als Sumpfprodukt anfällt. Das Destillat mit der Zusammensetzung $x_{THF} \approx 0,6$ wird mit dem Feedstrom der ersten Kolonne zugeführt.

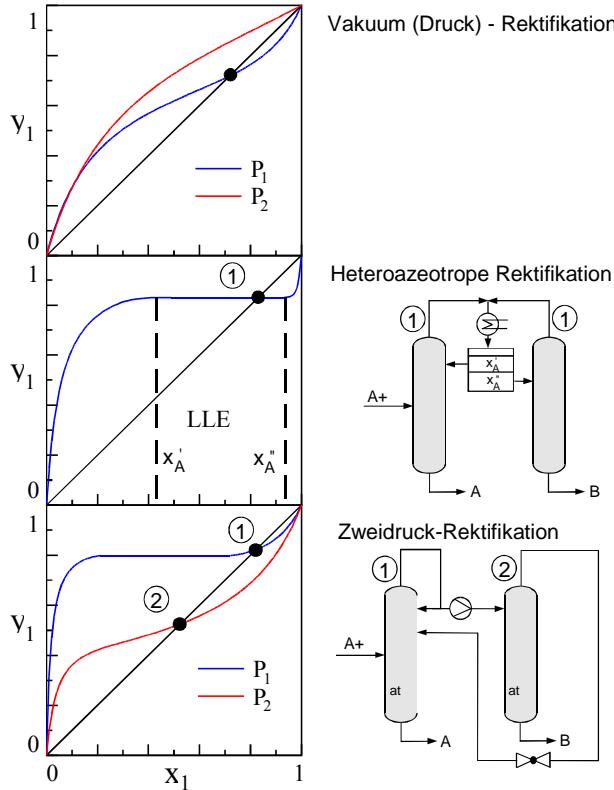


Abb. 9: Trennung der Systeme *Ethanol/H₂O* (Vakuumrektifikation), *H₂O/Butanol-1* (Heteroazeotrope Rektifikation) und *THF/H₂O* durch Zweidruckrektifikation

4.2 Verwendung von Zusatzstoffen

Das Auf trennen von azeotropen Zweistoffgemischen gelingt oftmals durch Zumischen einer selektiv wirkenden dritten Komponente, die die Aktivitätskoeffizienten so beeinflusst, dass der Trennfaktor ungleich 1 wird. Man unterscheidet zwischen der azeotropen und der extraktiven Rektifikation.

Die extraktive Rektifikation verwendet ein im Vergleich zu den zu trennenden Komponenten schwerflüchtiges Hilfsmittel (Schleppmittel). Dieses muss in einer zweiten Rektifikationskolonne von der geschleppten Komponente abgetrennt werden. Zur Erleichterung dieser Abtrennung sollte der Siedepunkt des Zusatzstoffes mindestens 40 K oberhalb der Siedepunkte der zu trennenden Komponenten liegen. Weiterhin sollte der Zusatzstoff ungiftig, billig und thermisch stabil sein. Die Abtrennung des Zusatzstoffes darf nicht durch Ausbildung eines weiteren Azeotrops erschwert sein. Ein typischer Prozess der extractiven Rektifikation ist in der Abb. 10 dargestellt. Gezeigt ist die Trennung des Systems Benzol/Cyclohexan mit Hilfe von Anilin. Durch die Zugabe von Anilin wird die Flüchtigkeit von Cyclohexan im Vergleich

zum Benzol erhöht. Das Anilin wird in der Nähe des Kopfes der ersten Kolonne eingespeist und wirkt im Verstärkungsteil als Schleppmittel gegenüber Benzol, so dass am Kopf der Kolonne reines Cyclohexan abgezogen werden kann.

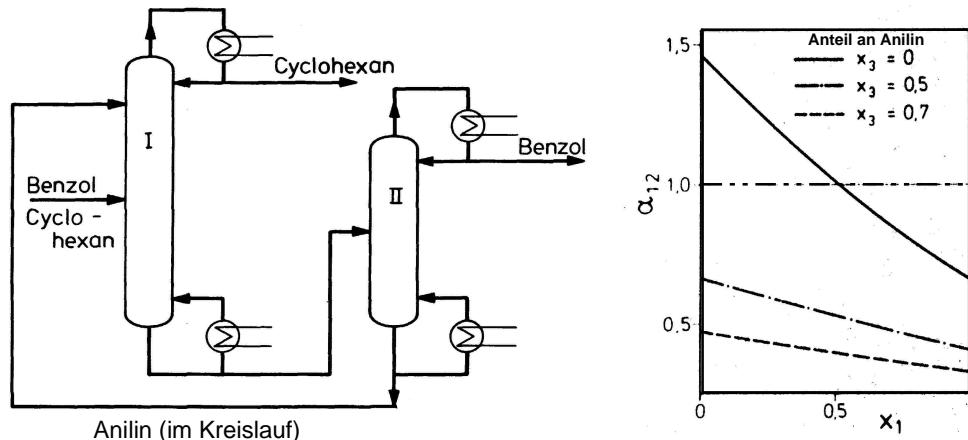


Abb. 10: Kolonnenkonfiguration der extractiven Rektifikation am Beispiel des Systems Benzol—Cyclohexan—Anilin sowie der Einfluss von Anilin auf das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Systems Benzol—Cyclohexan (1 – Benzol; 2 – Cyclohexan; 3 – Anilin)

Bei der azeotropen Rektifikation wird ein azeotropes Zweistoffgemisch (ohne Mischungslücke) durch Zugabe eines Hilfsstoffs in ein leichter siedendes, trennbares Azeotrop überführt. Die Trennung dieses neuen Azeotrops erfolgt nach unterschiedlichen Methoden. Als Beispiele für die azeotrope Rektifikation seien die Trennung von Ethanol/Wasser mit Benzol als Hilfsstoff und Benzol/Cyclohexan mit Aceton als Hilfsstoff angeführt:

Aus dem Ethanol/Wasser-Gemisch wird (s. Abb. 11) in einer ersten Kolonne (bei ca. 0,1 MPa) als Kopfprodukt das Azeotrop Ethanol/Wasser **A** ($x_{EtOH} = 0,9$) abgezogen. Diesem Gemisch wird soviel ternäres Gemisch Ethanol/Wasser/Benzol **C** zugemischt, dass im Dreiecksdiagramm ein neues Destillationsfeld erreicht wird. In diesem ist Ethanol der Schwertsieder und das ternäre Azeotrop Ethanol/Wasser/Benzol **B** der Leichtsieder. Damit kann reines Ethanol als Sumpfprodukt abgezogen werden. Mit der Zusammensetzung **B** ist das ternäre Azeotrop ein Heteroazeotrop, das heißt, dass es im Bereich einer Mischungslücke liegt. Bei der Kondensation bilden sich zwei flüssige Phasen, die in einem Absetzer getrennt und einzeln weiter behandelt werden können:

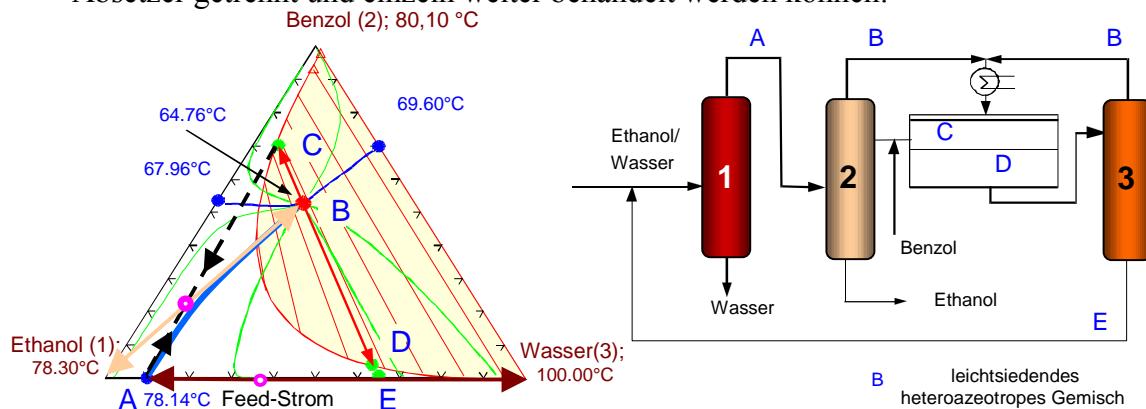


Abb. 11: Kolonnenkonfiguration und Phasengleichgewicht des ternären Systems Ethanol—Wasser—Benzol

- Die untere (schwerere) Phase mit der Zusammensetzung **D** enthält wenig Benzol und kann einer dritten Kolonne aufgetrennt werden. Als Kopfprodukt resultiert wiederum das ternäre Heteroazeotrop **B**, das nach Kondensation wieder in den Absetzer geleitet wird. Das Sumpfprodukt **E** ist wasserreich und kann mit dem Feedstrom in die erste Kolonne eingespeist werden.
- Die obere (leichtere) Phase mit der Zusammensetzung **C** ist reich an Benzol und fungiert als Rücklauf in den Kopf der zweiten Kolonne.

Alternativ zur Verwendung von Anilin als extraktiv wirkender Zusatzstoff werden ein Reihe weiterer (mit Benzol wechselwirkender) Verbindungen eingesetzt. Erwähnt seien Dimethylformamid (DMF) und *N*-Formylmorpholin (NFM). Diese extractiven Zusatzstoffe werden in einem hohen Überschuss im Vergleich zum zu trennenden Gemisch verwendet, um einen Trennfaktor α_{12} möglichst weit von 1 zu realisieren. Bei hohem Benzolanteil wird die Trennung von Benzol und Cyclohexan vorteilhaft mittels azeotroper Rektifikation bewerkstelligt. Aceton wird direkt in den Feedstrom der ersten Kolonne eingespeist, als Sumpfprodukt resultiert reines Benzol, während als Kopfprodukt ein azeotropes Gemisch Cyclohexan/Aceton abgezogen wird. Durch Extraktion mit Wasser kann diesem Gemisch das Aceton entzogen werden. Die Produkte der Extraktion sind einerseits reines Cyclohexan und andererseits ein Aceton/Wasser-Gemisch, das destillativ leicht zu trennen ist.

Aufgabe 3:

Für die Auftrennung eines Ethanol/Wasser-Gemisches ($x_{EtOH} = 0,24$) wird Benzol als Zusatzstoff verwendet. Erstellen Sie die Mengenbilanz für die drei Kolonnen der azeotropen Rektifikation, wenn der Feedstrom (einschließlich des Sumpfproduktstroms der dritten Kolonne) 10 mol/s beträgt!

5 Auftrennung von Multikomponenten-Systemen

Bei Multikomponenten-Systemen ist eine Vielzahl von Möglichkeiten der Kolonnenschaltung (Rektifikationssequenz, Abb. 12) möglich.

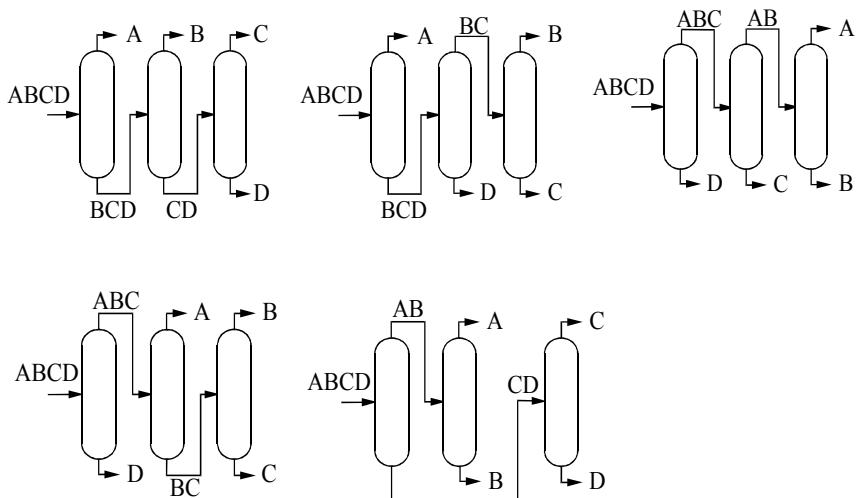


Abb. 12 Rektifikationssequenzen für die Auftrennung von Vier-Komponentengemischen

Die Anzahl der möglichen Schaltungen erhöht sich sehr schnell mit der Anzahl der Komponenten:

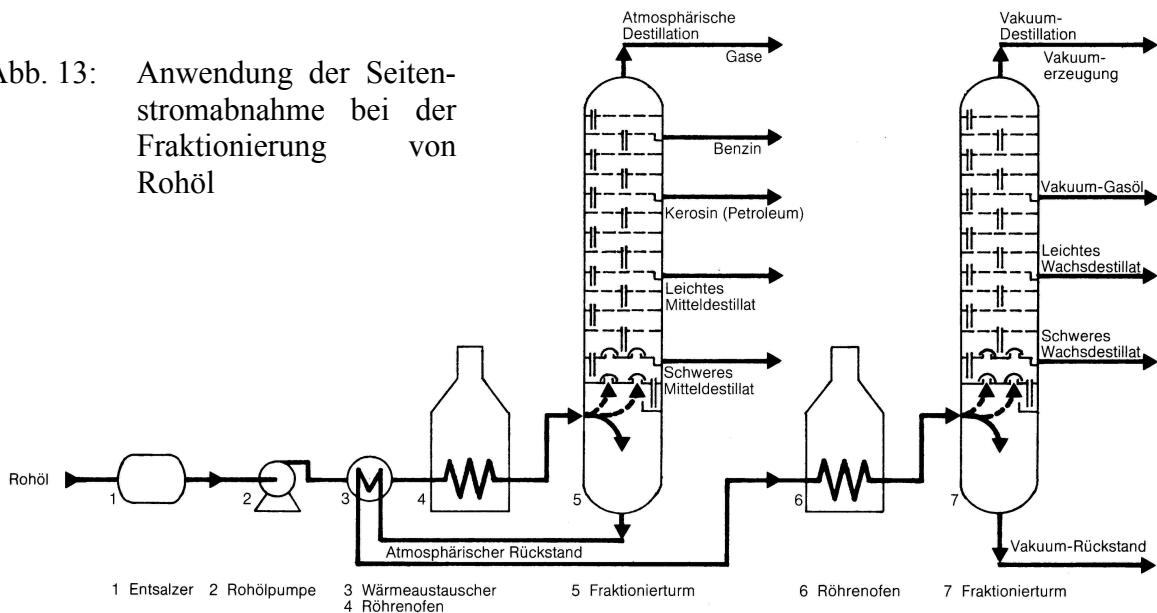
Anzahl der Komponenten	2	3	4	5	6	7
Anzahl der benötigten Kolonnen	1	2	3	4	5	6
Anzahl der möglichen Schaltungen	1	2	5	14	42	132

Die Auswahl der Trennsequenz hat einen großen Einfluss auf die Investitions- und Betriebskosten. Zur Auswahl der optimalen Schaltung müssen die einzelnen Varianten möglichst genau durchgerechnet werden. Eine Vorauswahl gelingt bei Anwendung heuristischer Regeln:

1. entferne die flüchtigste Komponente zuerst;
2. entferne alle Komponenten nacheinander als Destillat;
3. führe schwierige Trennprobleme (z. B. $\alpha \Rightarrow 1$) am Ende durch;
4. bevorzuge Trennungen, bei denen die Destillat- und Sumpfproduktmenge ungefähr gleich groß sind;
5. benutze nicht die Rektifikation, wenn $1 \leq \alpha < 1,05 - 1,10$ ist;
6. führe immer die leichteste Trennung als nächsten Schritt durch;
7. betrachte im Falle grober Trennungen die Entfernung der Produkte im Seitenstrom als Alternative.

Die Anwendung der Seitenstromabnahme hat sich bei der Trennung von sehr komplexen Mehrstoffgemischen durchgesetzt. So wird z. B. Rohöl nach der Abtrennung von Wasser, Salzen und gasförmigen Bestandteilen in nur zwei Kolonnen (eine Normaldruck- und eine Vakuumkolonne) in einzelne Fraktionen aufgeteilt (Abb. 13).

Abb. 13: Anwendung der Seitenstromabnahme bei der Fraktionierung von Rohöl

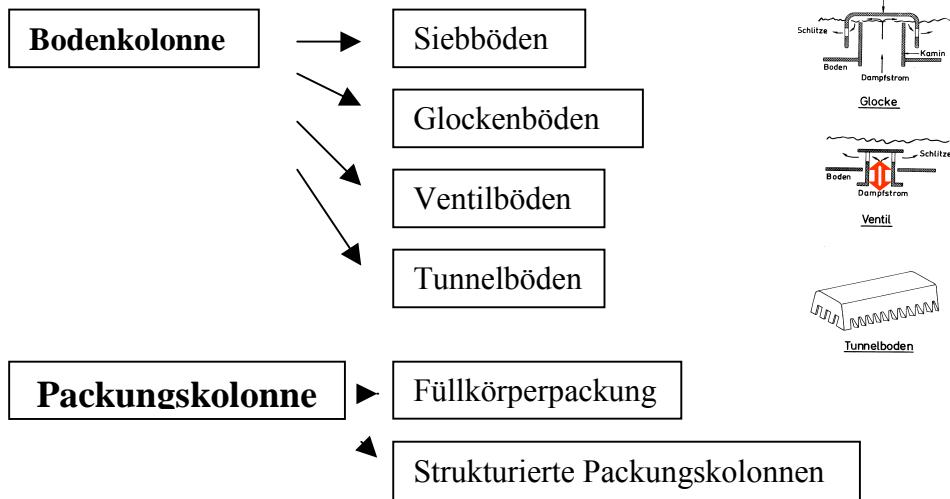


Aufgabe 4:

Informieren Sie sich über den Temperaturverlauf innerhalb der Kolonnen für die Rohöldestillation! Welche Fraktion entspricht welcher Siedetemperatur? Wie erfolgt die Trennung von Aliphaten und Aromaten?

6 Aufbau von Rektifikationskolonnen

In der Rektifikationskolonne wird durch wiederholtes Verdampfen und Kondensieren die Anreicherung der leichter siedenden Komponente erzielt. Je häufiger sich diese Vorgänge wiederholen, desto besser ist die Trennung. Deshalb ist ein intensiver Kontakt der Phasen sehr wichtig. Nur so kann ein intensiver Stoffaustausch erreicht werden. Für die Erhöhung der Stoffaustauschraten sorgen Einbauten bzw. Packungen. Man unterscheidet zwischen



Die Flüssigkeit fließt unter Einfluss der Schwerkraft innerhalb der Kolonne von oben nach unten. In Bodenkolonnen muss sie horizontal angebrachte Böden passieren. Aufgrund eines Überlaufwehres wird die Flüssigkeit gestaut, bevor sie über den Ablaufschacht zum nächst tieferen Boden fließt. Der Dampf steigt aufgrund des Druckabfalls vom Sumpf durch an den Böden angebrachte Öffnungen sowie durch die auf den Böden gestaute Flüssigkeit zum Kopf der Kolonne. Während des Passierens der gestauten Flüssigkeit findet der Stoffaustausch zwischen den Phasen statt. In der Abb. 14 ist dieser Vorgang für eine mit Glockenböden ausgestattete Kolonne dargestellt.

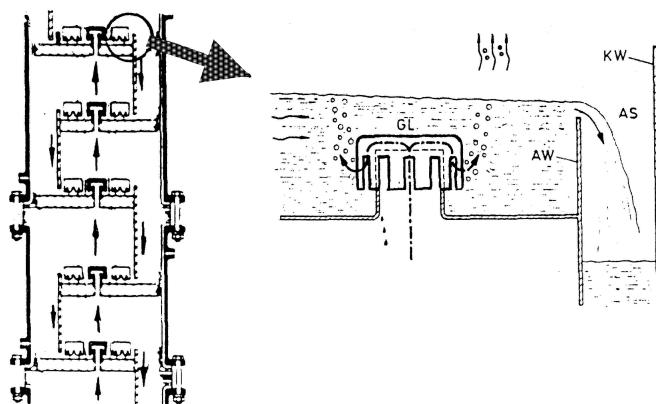


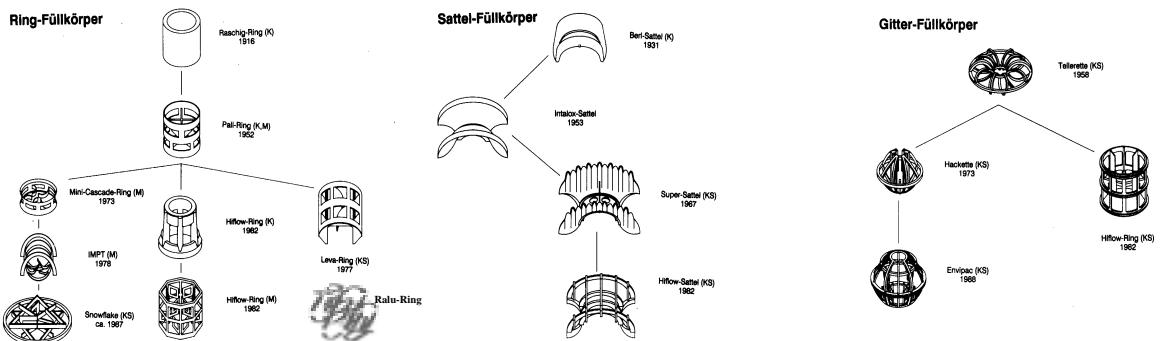
Abb. 14: Stoffströme in einer Glockenbodenkolonne
 GL – Glocke; AW – Ablaufwehr; AS – Ablaufschacht; KW - Kolonnenwand

Beim Glockenboden wird der Dampf nach Durchtritt durch die Bodenöffnung in die Flüssigkeit gelenkt. Dabei muss er Slitze passieren, die eine feinere Verteilung der Dampfblasen gewährleisten. Neben den Glocken kann eine entsprechende Umlenkung des Dampfstroms durch auf die Bodenschlitzte aufgebrachte Rinnen erfolgen. Unterhalb jeder Rinne bildet sich

eine Art Tunnel, was zur Namensgebung „Tunnelboden“ führt. Schließlich kann eine Umlenkung des Dampfstroms durch bewegliche Einbauten erfolgen. Deren Verwendung hat den Vorteil, dass bei einer zu geringen Dampfbelastung die Bodenschlitze geschlossen werden. Anstelle von Böden, die eine Umlenkung des Dampfstroms gewährleisten, können Siebböden in die Rektifikationskolonnen eingebaut werden. Siebböden sind im Prinzip Lochplatten, über welche (bei ausreichender Dampfbelastung) die Flüssigkeit strömt.

In Packungskolonnen findet der Stoffaustausch kontinuierlich innerhalb einer Füllkörperschüttung oder einer strukturierten Anordnung von Gazen bzw. Blechen statt. Zur Erzielung eines guten Stoffaustausches bei niedrigem Druckverlust wurden eine Vielzahl von Packungs- und Füllkörperarten entwickelt, die in unterschiedlicher Größe und verschiedenen Werkstoffen angeboten werden. Die Abb. 15 zeigt wichtige Beispiele für Füllkörper sowie eine strukturierte Packung und den Aufbau einer Packungskolonne.

Füllkörper für Schüttungen



strukturierte Blechpackung

a) Anordnung gewellter Bleche (Kreuzkanalstruktur)

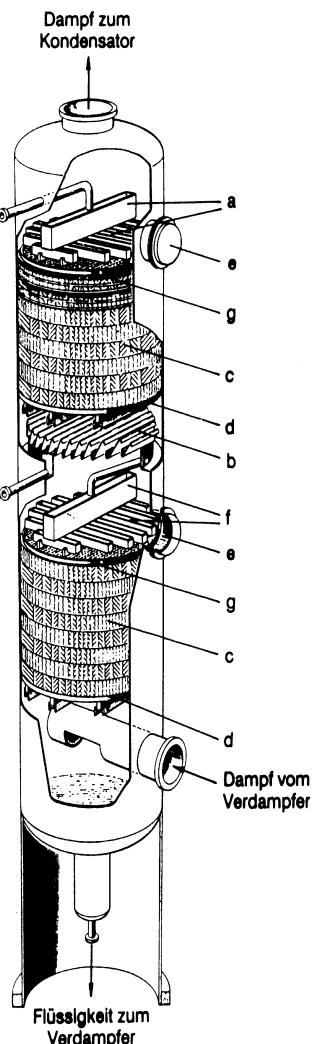


b) Melapak-Segment



Abb. 15: Füllkörper sowie eine strukturierte Packung und Aufbau einer Packungskolonne

Packungskolonne.
 a Flüssigkeitsverteiler.
 b Flüssigkeitssammler.
 c Packung.
 d Tragerost.
 e Mannloch.
 f Flüssigkeitswiederverteiler.
 g Niederhalterost



Der Aufbau einer Packungskolonne zeigt, dass oberhalb der Packung mittels eines Flüssigkeitsverteilers der Rücklaufstrom gleichmäßig über den Kolonnenquerschnitt verteilt wird. Während des Durchfließens der Packung strebt die Flüssigkeit zum Kolonnenrand, während der aufsteigende Dampf einen Zentralstrom in der Mitte der Kolonne ausbildet. Deshalb muss nach Durchströmen einer Packungshöhe von 3 – 6 m die Flüssigkeit mit Hilfe von Einbauten (Flüssigkeitssammler und –verteiler) neu verteilt werden. Darüber hinaus kann innerhalb der Füllkörperpackung mit Hilfe von Wandabweisern der Randgängigkeit entgegengewirkt werden.

Für die Festlegung des Durchmessers einer Füllkörperkolonne ist die Kenntnis der maximalen Dampf- und Flüssigkeitsbelastung wichtig. Diese beiden Größen wirken sich direkt auf den Druckverlust innerhalb der Kolonne aus. Der Druckverlust steigt mit der Dampfbelastung. Ab Erreichen der „Staugrenze“ wird das Herabfließen des Kondensats behindert, so dass der Flüssigkeitsinhalt innerhalb der Packung zunimmt. Damit sinkt die dem Dampfstrom zur Verfügung stehende freie Querschnittsfläche, was zu einer Erhöhung der Dampfgeschwindigkeit (zusätzliche Turbulenzen) und einer Verbesserung des Stoffaustausches führt. Bei zu einem zu starken Dampfstrom wird an der „Flutgrenze“ die Flüssigkeit am kontinuierlichen Abfließen gehindert. Die Kolonne ist dann mit einer zusammen hängenden Flüssigkeitssäule gefüllt, durch die der Dampf hindurch perlt. Unter diesen Bedingungen steigt einerseits der Druckverlust stark an, während andererseits die Trennwirkung abfällt. Die beste Trennwirkung wird kurz unterhalb der „Flutgrenze“ erreicht Abb. 16).

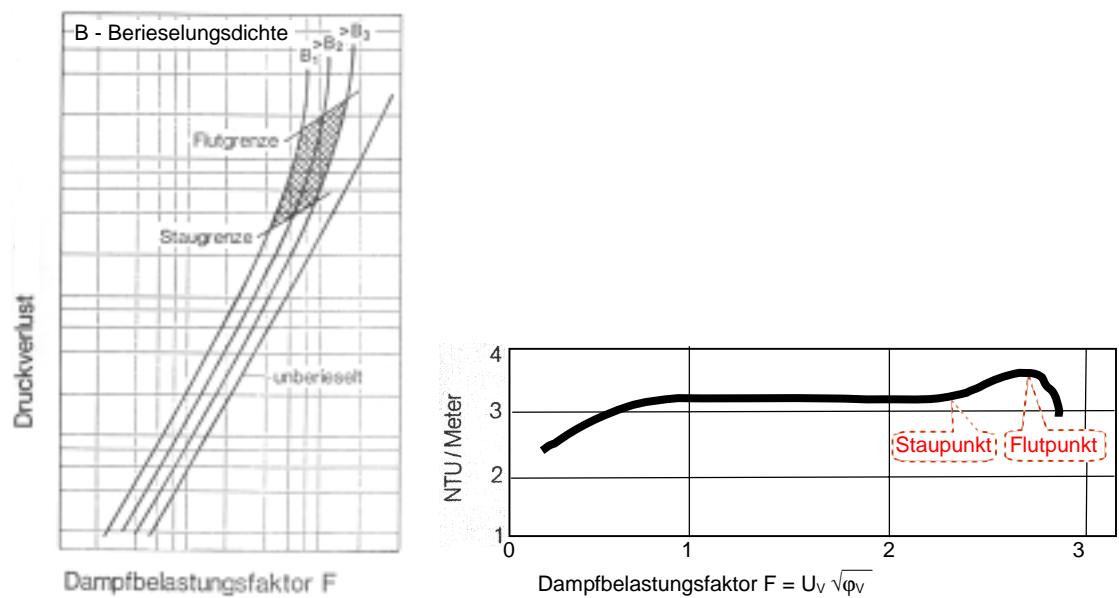


Abb. 16: spezifischer Druckverlust und Anzahl der theoretischen Trennstufen/m (NTU/m) als Funktion des F-Faktors
($F = \text{Dampfgeschwindigkeit im freien Querschnitt} * \sqrt{\text{Dampfdichte}}$)

Experimentelle Aufgabenstellung

Trennen Sie ein vorgegebenes Toluol/Methylcyclohexan-Gemisch destillativ und ermitteln Sie jeweils die theoretische Bodenzahl N_{th} nach dem McCabe-Thiele-Verfahren!

Folgende Meßreihen sind durchzuführen:

- 1) Variation des Kolonnentyps (vollständiger Rücklauf – Heizstufe I):
 - a) leere Füllkörperkolonne
 - b) Füllkörperkolonne (Raschigringen)
 - c) Füllkörperkolonne (Stahlwendeln)
 - d) Glockenbodenkolonne;
- 2) Variation Dampfbelastung (vollständiger Rücklauf – Füllkörperkolonne mit Raschigringen):
bei Heizstufe II ab 220 V mit einem Regeltrafo in 15-Volt-Schritten abwärts;
- 3) Variation des Rücklaufverhältnisses (Glockenbodenkolonne bei Heizstufe II) mit einem Rückflussteiler wird eingestellt: $v = 20, 10, 5, 3$

Ermittlung der Gleichgewichtskurve

Ermitteln Sie mit Hilfe der *Dortmunder Datenbank* die Gleichgewichtskurve (Molenbruch der leichter siedenden Komponente in der Dampfphase gegen die Molenbruch dieser Komponente in der flüssigen Phase) für das binäre System Methylcyclohexan/Toluol bei einem Druck von 0,1 MPa und der jeweiligen Siedetemperatur T_S ! Überprüfen Sie, ob gilt:
 $\varphi_i^s = \varphi_i^V$!

Inbetriebnahme der Kolonnen

Vor dem Einschalten der Blasenheizung müssen einige frische Siedesteine in den Destillationskolben gegeben und die Kühlwasserzufuhr geöffnet werden. Die Einstellung der Kolonnenbelastung erfolgt über die Regelung der Blasenheizung. Zur Einstellung der geringen Belastung schalten Sie die Heizung zunächst auf Stufe II, dann bei Siedebeginn auf Stufe I zurück. Zum Betrieb der Kolonnen bei hoher Belastung erhöhen Sie die Heizleistung wieder auf Stufe II. Bis zur Einstellung des Gleichgewichts in der Kolonne ist jeweils ca. $\frac{1}{2}$ h (bei der ersten Gleichgewichtseinstellung mindestens $\frac{3}{4}$ h) zu warten. Dabei soll die Temperatur am Kolonnenkopf über 10 Minuten konstant sein. Die Temperatur ist auf 1/10 Grad genau abzulesen.

Bei der Glockenbodenkolonne ermöglicht der Flüssigteiler im Kolonnenkopf eine Teilung des Kondensats in Rücklauf und Entnahmestrom. Das abgezogene Destillat wird in die Blase zurückgeführt, um die Flüssigkeitsmenge in der Rektifiziereinheit während der Messungen konstant zu halten. Die Ansteuerung des Flüssigteilers erfolgt über das Destillationssteuergerät „Dest-Star I“, welches über die Einstellung verschiedener Zeiten für Rücklauf und Entnahme eine sehr breite Variation des Rücklaufverhältnisses gestattet.

Die Zusammensetzung des Blaseninhalts wird refraktometrisch bestimmt. Hierzu entnimmt man nach Einstellung einer konstanten Kopftemperatur dem Sumpf eine Probe mit einer Spritze (nach mehrmaligem Spülen der Spritze etwa $1 - 2 \text{ cm}^3$ aufziehen). Vor der refraktometrischen Messung muss die Spritze gekühlt werden. In folgender Tabelle finden Sie Messwerte, mit deren Hilfe sich eine refraktometrische Eichkurve erstellen lässt. Die tabellierten Volumenanteile sind jedoch zuvor in Molenbrüche x_{MCH} umzurechnen.

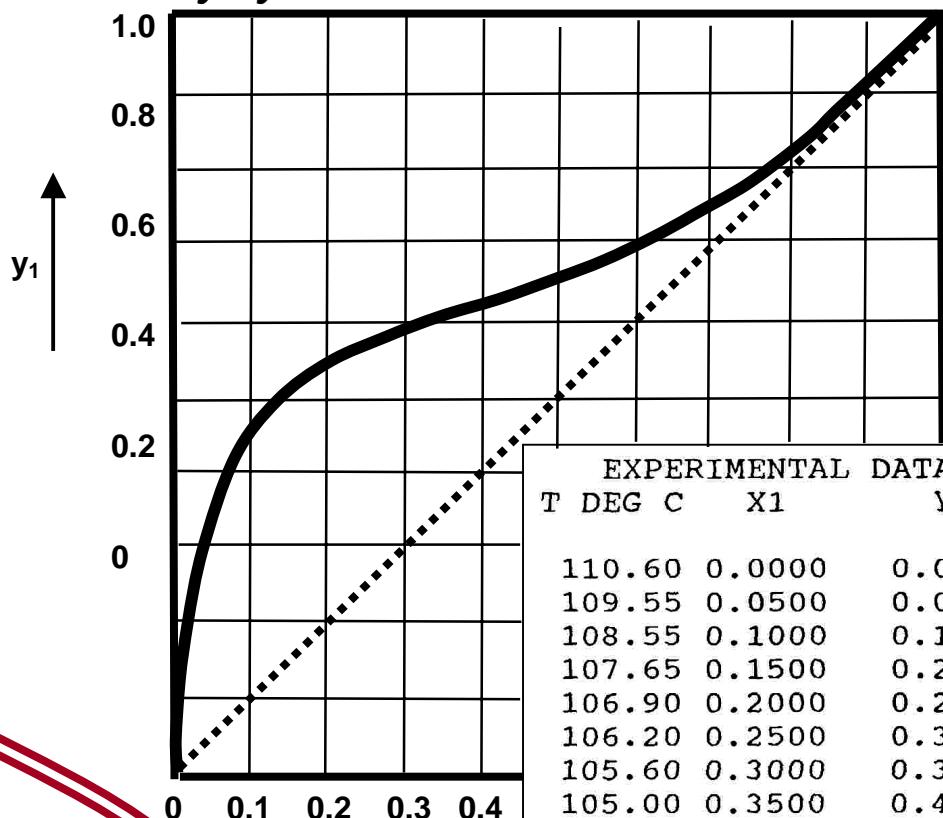
Messwerte zur Erstellung einer refraktometrischen Eichkurve

V_1 (Toluol)	V_2 (MCH)	n_D^{20}
50	0	1.49736
45	05	1.48948
40	10	1.48163
35	15	1.47401
30	20	1.46608
25	25	1.45884
20	30	1.45146
15	35	1.44432
10	40	1.43702
05	45	1.42969
0	50	1.42312

	ρ (g/m^3)
Toluol	0.8669
Methylcyclohexan	0.7694

Nach der Konstruktion des Gleichgewichtsdiagramms (DIN A3, oberer Bereich vergrößert) lässt sich aus den gemessenen Daten die Anzahl der jeweiligen theoretischen Trennstufen nach McCabe-Thiele grafisch ermitteln.

VLE von Methylcyclohexan/Toluol



EXPERIMENTAL DATA		
T DEG C	X1	Y1
110.60	0.0000	0.0000
109.55	0.0500	0.0750
108.55	0.1000	0.1430
107.65	0.1500	0.2100
106.90	0.2000	0.2700
106.20	0.2500	0.3260
105.60	0.3000	0.3780
105.00	0.3500	0.4240
104.50	0.4000	0.4700
104.00	0.4500	0.5150
103.55	0.5000	0.5600
103.15	0.5500	0.6040
102.75	0.6000	0.6500
102.45	0.6500	0.6940
102.15	0.7000	0.7370
101.90	0.7500	0.7780
101.65	0.8000	0.8180
101.40	0.8500	0.8600
101.20	0.9000	0.9060
101.00	0.9500	0.9540
100.85	1.0000	1.0000

Grafik zur Aufgabe 3

