

Destillieren und Rektifizieren (Therm. Trennverfahren für
fluide Phasen I)

- 1 Einleitung
- 2 Einfache Destillation und Kondensation
- 3 Kontinuierliche Rektifikation von Zweistoffgemischen
 - 3.1 Gleichgewichte zwischen gasförmigen und kondensierten Phasen
 - 3.1.1 Gleichgewichtsbeziehungen
 - 3.1.1.1 Ideales Verhalten
 - 3.1.1.2 Reales Verhalten
 - 3.1.1.2.1 Phasendiagramme
 - 3.1.1.2.2 Berechnung von Aktivitätskoeffizienten
 - 3.2 Gegenstromtrennprozesse
 - 3.2.1 Theorie der Trennstufen
 - 3.2.2 kinetische Theorie der Gegenstromtrennung (Methode der Übertragungseinheiten, HTU-Methode)
 - 3.3 Vereinfachte Berechnung ohne Wärmebilanzen
 - 3.3.1 Voraussetzungen
 - 3.3.2 Bilanzlinien (Arbeitslinien)
 - 3.3.3 Mc Cabe - Thiele - Diagramm
 - 3.4 Berechnung unter Berücksichtigung der Wärmebilanzen
 - 4 Chargenweise Rektifikation (Blasendestillation) von Zweistoffgemischen
 - 5 Hochgeschwindigkeits-Gleichstrom-Rektifikation
 - 6 Rektifikation mit Hilfsstoffen
 - 6.1 Grundlagen
 - 6.2 Azeotrop-Rektifikation
 - 6.3 Extraktiv-Rektifikation
 - 7 Rektifizierapparate
 - 7.1 Bodenkolonnen
 - 7.2 Füllkörperkolonnen

1 Einleitung

- Thermische Trennverfahren:

für fluide Phasen:

- Destillation und Rektifikation.....
 - Absorption → TC II/12.....
 - Flüssigextraktion → TC II/13
- } am häufigsten angewandt

mit festen Phasen

- Kristallisation
- Trocknung → TC II/14
- Feststoffextraktion

an Grenzflächen

- Adsorption
- Ionenaustausch
- Membranverfahren

Charakterisiert durch:

- koexistierende Phasen in Stoffgemischen unterschiedlicher Zusammensetzung
- Phasengleichgewichtslage und Geschwindigkeit ihrer Einstellung
- Stofftransport innerhalb einer Phase und Stoffübergang zwischen zwei Phasen

Phasenumkehr: an den beiden Enden einer Rektifizierapparatur wird aus den dort ankommenden Stoffströmen die zweite Phase allein durch Wärmeenergie (Wärmez- oder-abfuhr) erzeugt. Dadurch entsteht jeweils ein Gegenstrom mit Phasenumkehr: z.B. in der Blase durch Verdampfen der ankommenden flüssigen Phase in die Dampfphase.

Bei der Rektifikation wird also i.a. kein Hilfsstoff zur Erzeugung der 2. Phase benötigt ⇒ wirtschaftliches Verfahren.

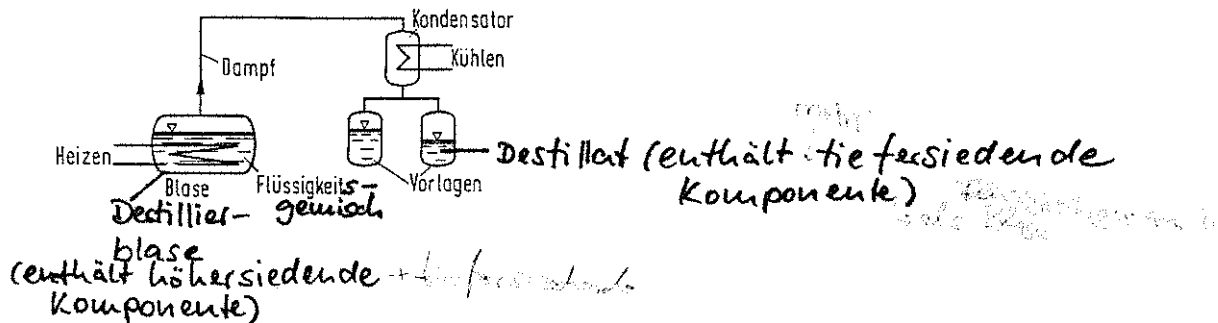


Abb. 1 Einstufige (einfache, einmalige) Destillation

Aus einem siedenden Flüssigkeitsgemisch verdampfen eine oder mehrere Komponenten, wobei der abgeführte (leichter flüchtige) Dampf als Destillat kondensiert. Bei einem idealen Zweistoffgemisch verdampft 1 Komponente. Voraussetzung einer Trennung: der Dampf hat eine andere Zusammensetzung als das Flüssigkeitsgemisch: er ist z.B. mit tiefer siedender Komponente angereichert. Läuft dieser Destillationsvorgang nur einmal ab, dann liegt eine einstufige (einfache) Destillation vor.

■ Anwendungen der einstufigen Destillation:

zum Eindampfen von Lösungen, bei denen $p_{LM} \gg p_{\text{Restkomp.}}$ ist; wird in Verdampfern durchgeführt: (\rightarrow TC II/9) (LM=Lösungsmittel)

- einstufige Verdampfer oder zur Energieeinsparung durch
- mehrstufige Verdampfung
- Brüdenkompression

■ Destillationen temp.empfindl. Stoffgemische: bei Unterdruck und entsprechend erniedrigter Destillationstemp.; durchgeführt in

- Dünnschichtverdampfern (\rightarrow TC II/9) oder als
- Molekulardestillation: bei Drücken < 0.1 mbar bis $\approx 10^{-4}$ mbar

■ Trägerdampfdestillation: Erniedrigung der Destillationstemp. durch Einleitung von Wasserdampf in das Flüssigkeitsgemisch der Destillierblase, wobei sich der Wasserdampf mit den auszutreibenden Produkten

möglichst gut sättigen soll. Die Trennung des Destillats in die wässrige und organische Phase erfolgt durch Kondensation in einem Abscheider. Die zu destillierenden Stoffe dürfen sich nicht mit Wasserdampf mischen oder darin löslich sein.

■ partielle Kondensation (Teilkondensation): aus einem Dampfgemisch wird durch Kühlung ein Kondensat erzeugt, das mit höher siedenden Anteilen (d.h. schwerer flüchtigen Komponente) angereichert ist:

- in manchen Fällen bei der Rektifikation, zur Erzeugung des flüssigen Rücklaufs, insbesondere bei der Tieftemperaturrektifikation
- Rückgewinnung von Lösungsmitteln aus Luft durch Adsorption

3 Kontinuierliche Rektifikation von Zweistoffgemischen

3.1 Gleichgewichte zwischen gasförmigen und kondensierten Phasen

Rektifizieren : wiederholtes Verdampfen und Kondensieren, d.h. (mehrfaches Destillieren) Zweiphasenstrom-Destillation

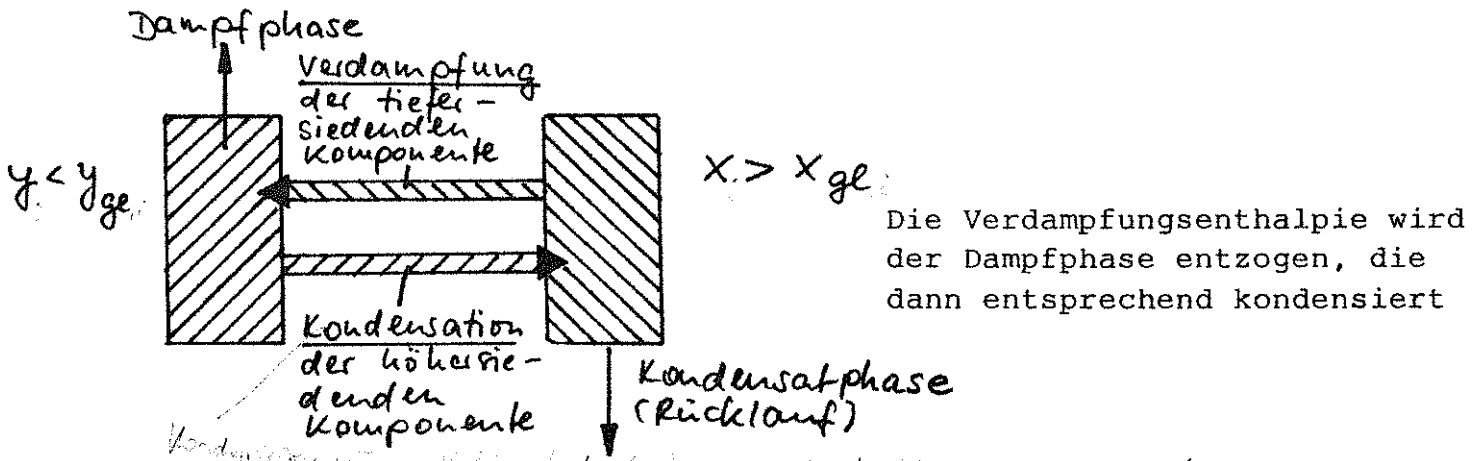


Abb. 2 Stoffaustauschströme bei der Gegenstrom-Rektifikation zwischen der Dampf- und Kondensatphase, die sich jeweils nicht im Phasengleichgewicht befinden

Der Rücklauf nimmt immer mehr höhersiedende Anteile aus dem Dampfstrom auf und gibt dafür tiefer siedende Anteile an den Dampfstrom ab. Dadurch kommt es (im Idealfall) zu einer vollständigen Trennung der höhersiedenden Komponente (gelangt in Rücklauf) von der tiefer-siedenden Komponente (gelangt in Dampfstrom).

$$p_2 = x_2 p_{2,0} = (1-x_1) p_{2,0} \quad (1c)$$

Bei idealem Verhalten der gas- bzw. dampfförmigen Phase gilt hierfür das Dalton'sche Gesetz:

$\sum_i p_i = p_\Sigma$	mit	(2a)
$p_i = y_i p_\Sigma$		

oder für binäres Gemisch:

$$p_1 = y_1 p_\Sigma = y_1 (p_1 + p_2) \quad (2c)$$

worin p_Σ nach Gln. (1b), (1c) ist:

$$p_\Sigma = p_1 + p_2 = x_1 p_{1,0} + (1-x_1) p_{2,0} \quad (2d)$$

- p_1 Partialdruck der leichter_siedenden Komponente im Gasraum über der Mischung
- $p_{1,0}$ Dampfdruck der reinen Flüssigkeit 1
- p_2 Partialdruck der schwerer_siedenden Komponente im Gasraum über der Mischung
- $p_{2,0}$ Dampfdruck der reinen Flüssigkeit 2
- x_1 Molanteil der leichter_flüchtigen Komponente in der flüssigen Phase
- x_2 *Molanteil der schwererflüchtigen Komponente in d. fl. Phase*
- y_1 Molanteil der leichter_flüchtigen Komponente in der Dampfphase
- y_2 *Molanteil der schwererflüchtigen Komponente in der Dampfphase*
- p_Σ Gesamtdruck
- α relative Flüchtigkeit (Trennfaktor)

Dampfdruckdiagramme

Die Indices 1,2 bei x,y werden weggelassen.

Nach dem Raoult'schen Gesetz hängen die Partialdrücke p_i linear von der Flüssigkeitszusammensetzung x ab:

$$p_i(x) = x p_{i,0} \quad (1d)$$

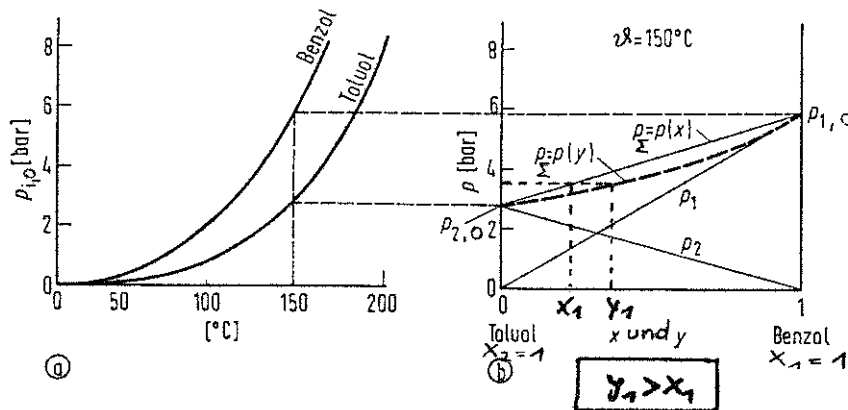
Ebenso hängt der Gesamtdruck p_Σ linear von x ab; d.h. aus Gl. (2d) folgt:

$$p_\Sigma(x) = p_{2,0} + (p_{1,0} - p_{2,0}) x \quad (2e)$$

Dagegen hängt der Gesamtdruck p_{Σ} nicht-linear von der Dampfzusammensetzung y ab, d.h. aus Gln. (2c), (1d) und (2e):

$$p_{\Sigma}(y) = \frac{p_1}{y} = \frac{p_{1,0}}{y} x = \frac{p_{2,0}}{1 - \frac{p_{1,0} - p_{2,0}}{p_{1,0}} y} \quad (2f)$$

Abb. 4 a Dampfdruckkurven von Benzol und Toluol; b Partial- und Gesamtdruck abhängig vom Molenbruch x oder y im Gemisch bei konstanter Siedetemperatur von 150°C



Bei konstantem p_{Σ} ist also der Dampf stets mit der tiefer_siedenden (leichter flüchtigen) Komponente ^{hier Benzol} angereichert: wegen $y_1 > x_1$ (Abb. 4b)

Relative Flüchtigkeit α (Trennfaktor):

für binäres Gemisch:

$$\alpha \equiv \frac{p_{1,0}}{p_{2,0}} \quad (3)$$

$\alpha \approx \text{const.}$ über den ganzen Konz.bereich: bei vielen idealen Gasgemischen

wenn $\alpha \neq \text{const.}$, dann geom. Mittelwert:

$$\alpha = \sqrt[n]{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n} = f(\vartheta) \quad (4a)$$

mit $\alpha_1(\vartheta_1)$: rel. Flüchtigkeit bei der Temp. ϑ_1

i.a. nimmt α mit $\Delta\vartheta \equiv \vartheta_2 - \vartheta_1$ (Differenz der Siedetem. zwischen zwei Komponenten) zu (\rightarrow Tab. 1):

Gemisch	$\alpha = \sqrt{\alpha_1 \alpha_2}$	ϑ_1 °C	$\alpha_1(\vartheta_1) = \frac{p_{1,0}}{p_{2,0}}$	ϑ_2 °C	$\alpha_2(\vartheta_2) = \frac{p_{1,0}}{p_{2,0}}$
Benzol – Ethylendichlorid		80,1	1,113	83,5	1,109
Benzol – Toluol		80,1	2,61	110,7	2,315
n-Butylchlorid – n-Butylbromid		77,5	2,08	101,6	1,87
Chloroform – Tetrachlorkohlenstoff		61,1	1,71	76,6	1,60
Ethanol – Isopropanol		78,3	1,18	82,3	1,17
Ethanol – Propanol		78,3	2,18	97,2	2,03
Ethylchlorid – Ethylbromid		12,5	3,23	38,4	2,79
Ethyläther – Benzol		34,6	5,16	80,2	3,95
Ethylendibromid – Propylendibromid		131,7	1,30	141,5	1,30
Ethylendichlorid – Trichlorethan		83,5	2,52	113,7	2,33
n-Heptan – Methylcyclohexan		98,4	1,058	100,3	1,056
n-Hexan – n-Heptan		69,0	2,613	98,4	2,33
Methanol – Ethanol		64,7	1,73	78,1	1,64
Methanol – Isobutanol		64,6	6,1	107,5	4,4
Methanol – Propanol		64,6	3,89	97,2	3,15
Methylacetone – Ethylacetone		56,8	2,036	77,1	1,923
Phenol – o-Kresol		181,2	1,30	190,6	1,275
Phenol – m-Kresol		181,2	1,768	201,5	1,699
Toluol – Benzylchlorid		110,7	7,75	178,0	4,45
Toluol – Chlortoluol		110,7	4,76	162,0	3,65
Wasser – Ethylenglykol (200 mbar)		60,1	98	150,2	21
Wasser – Glycerin (66,8 mbar)		38,1	76400	202,0	244

Tab. 1 Relative Flüchtigkeiten $\alpha_1(\vartheta_1)$ für die Siedetemp. ϑ_1 der tiefersiedenden Komponente 1 und $\alpha_2(\vartheta_2)$ für die höhersiedende Komponente 2 für ideale binäre Gemische.

Gleichgewichtskurve $y(x)$

gibt die Zusammensetzung y in der Dampfphase in Abhängigkeit der Zusammensetzung x in der Flüssigphase im Gleichgewichtszustand an, wenn gilt:

$$x_1 = \frac{\text{kmol Tiefersiedendes in der Flüssigkeit}}{\text{kmol Tiefer- und Höhersiedendes in der Fl.}} = \frac{\dot{n}_{1,l}}{\dot{N}_{l,l}} \quad (5a)$$

$$y_1 = \frac{\text{kmol Tiefersiedendes im Dampf}}{\text{kmol Tiefer- und Höhersiedendes im Dampf}} = \frac{\dot{n}_{1,g}}{\dot{N}_{g,g}} \quad (5b)$$

Aus Gln.(2c), (1b), (1c) folgt, wenn die Indices 1,2 bei x,y weggelassen werden:

$$y(x) = \frac{p_1}{p_1 + p_2} = \frac{x p_{1,0}}{x p_{1,0} + (1-x) p_{2,0}} \quad (6a)$$

(ideale Gleichgewichtskurve)

oder mit Gl.(3):

$$y(x, \alpha) = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1) x} \quad (6b)$$

(ideale Gleichgewichtskurve)

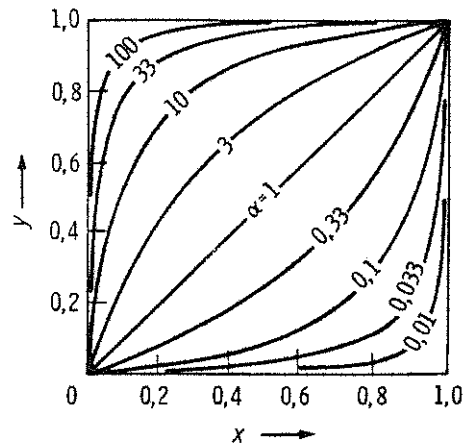


Abb. 5 Gleichgewichtskurven nach Gl. (6b) mit α als Parameter

Bemerkungen zu Gl. (6b):

1. Ändert sich α über den gesamten Konzentrationsbereich erheblich, dann kann die Gleichgewichtskurve $y(x)$ aus dem Siedediagramm $\vartheta(x,y)$ für $\vartheta = \text{const.}$ konstruiert werden:

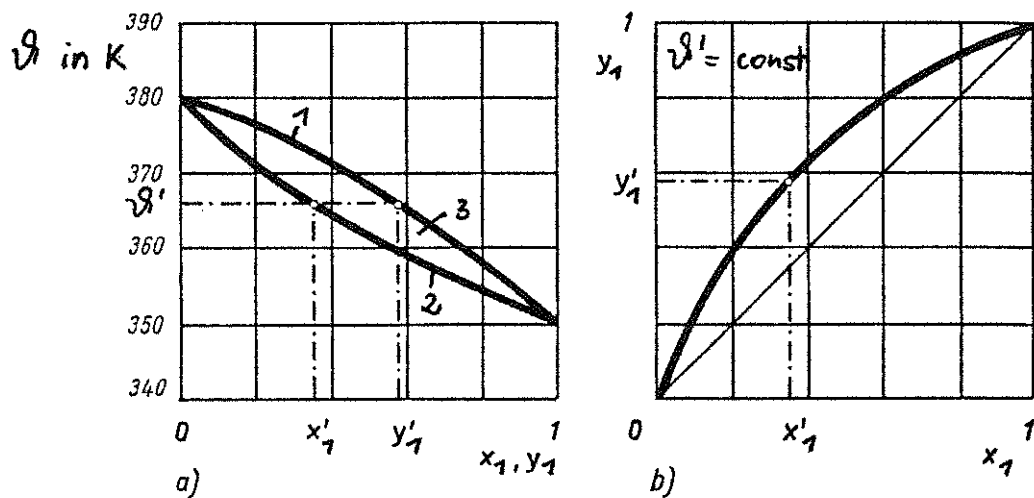


Abb 6 Siedediagramm (a) und Gleichgewichtsdiagramm (b) des idealen Zweistoffgemischs Benzol-Toluol bei 101,3 kPa

ϑ Siedetemperatur; x_1, y_1 Molanteile der tiefsiedenden Komponente Benzol in der Flüssig- und Dampfphase

- 1 Kondensationskurve (Taufkurve)
- 2 Siedekurve
- 3 zwei Phasengebiet (Dampf/flüssig)

2. für $\alpha=1$: $y=x$, d.h. keine destillative Trennung möglich.
3. je mehr α von 1 abweicht, umso größer werden die Unterschiede zwischen der im Gleichgewicht stehenden Dampf- und Flüssigkeitszusammensetzung an tiefsiedender Komponente \rightarrow Erleichterung des destillativen Trennens.

4. Gln. (6a) oder (6b) gelten auf jedem der (idealen) Böden einer Kolonne

Mit dem idealen Flüssigkeitsverhalten kann angenähert nur gerechnet werden, wenn:

- Moleküle unpolar und klein sind (z.B. N_2 , Ar, O_2)
- Isomere (z.B. i-Butan, n-Butan) vorliegen
- Moleküle in einer homologen Reihe dicht nebeneinander liegen (z.B. Methanol, Ethanol), dann auch bei polaren Molekülen erfüllt
- Moleküle chemisch verwandt sind und wenn ΔT der Siedetemp. nicht zu groß ist (z.B. Benzol, Toluol; n-Hexan, Methylcyclohexan).

3.1.1.2 Reales Verhalten

3.1.1.2.1 Phasendiagramme

Abweichungen vom idealen Verhalten der Mischungen werden berücksichtigt durch:

- Korrekturen in der flüssigen Phase (Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz, Aktivitätskoeff.): oft ausreichend bis $p_{\Sigma} \approx$ einige bar.
- Korrekturen in der Dampfphase (Abweichung vom Dalton'schen Gesetz, Fugazitätskoeff.).

Der Partialdruck p_i bei realen Flüssigkeitsgemischen läßt sich nicht mehr nach dem Raoult'schen Gesetz Gl.(1a) berechnen, sondern muß mit einem Aktivitätskoeff. $\gamma_i(x, p_{\Sigma}, T)$ der Flüssigphase korrigiert werden:

$$p_i = \gamma_i p_{i,0} x_i \equiv H_i x_i \quad (7a)$$

mit $H_i \equiv \gamma_i p_{i,0}$: Henry'sche Konstante (7b)

worin

$\gamma_i = 1$: ideale Flüssigkeits-Mischungen: Raoult'sches Gesetz: WW zwischen den Molekülen der Mischung \approx gleich groß wie zwischen den Molekülen der reinen Komponenten; beim Mischen der Komponenten keine Volumenänderung, keine Enthalpieänderung

$\alpha_0 \equiv \frac{p_{1,0}}{p_{2,0}} \neq f(p_{\Sigma})$ oder näherungsweise $\neq f(p_{\Sigma})$

$\gamma_i > 1$: positive Abweichung vom Raoult'schen Gesetz: am häufigsten:

$\alpha = \frac{\gamma_1^{p_{1,0}}}{\gamma_2^{p_{2,0}}} \equiv \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \alpha_0$ WW (d.h. Anziehungskräfte) zwischen den Molekülen der Mischung sind geringer als zwischen Molekülen der reinen Komponenten \Rightarrow Abnahme der Löslichkeit relativ zum Idealgemisch bzw. Verminderung der Verdampfungswärme \Rightarrow Partialdruck wird größer als nach Raoult; Mischungsvorgang verläuft unter Volumenzunahme und Wärmeaufnahme ("endotherm").

γ_i und α sind $f(x, T, p_\Sigma)$

$\gamma_i < 1$: negative Abweichung vom Raoult'schen Gesetz: seltener:

γ_i und α sind $f(x, T, p_\Sigma)$ WW (d.h. Anziehungskräfte) zwischen den Molekülen der Mischung größer als zwischen den Molekülen der reinen Komponenten \Rightarrow Löslichkeitserhöhung bzw. Erhöhung der Verdampfungswärme \Rightarrow Partialdruck p_i nimmt stärker ab als nach Raoult; Mischvorgang verläuft volumenvermindernd und unter Wärmeabgabe ("exotherm").

$\alpha = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \alpha_0$

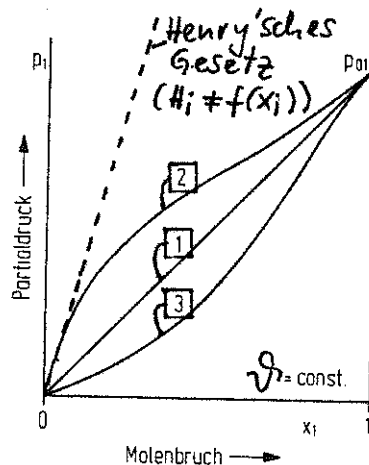


Abb. 7 Raoult'sches und Henry'sches Gesetz als Grenzgeraden beim Phasendiagramm $p_1(x_1)$

① : $\gamma_i = 1$: Raoult'sche Gerade = Henry'sche Gerade ($H_i \equiv p_{i,0}$),

d.h. $p_i = p_{i,0} x_i$ bzw. für binäres Gemisch:

$$p_1 = H_1 x_1 = p_{1,0} x_1; \quad H_1 \neq f(x_1).$$

2 : $\gamma_i > 1$: positive Abweichung vom Raoult'schen Gesetz:

a) für ideal verdünnte Lösungen ($x_1 \rightarrow 0$) gilt

$H_i = \text{const.} \cdot f(x_i)$, also $\gamma_i \neq 1$: Komponente 1 in großer Verdünnung

$p_1 = H_1 x_1$: Henry'sches Gesetz

(7c)

Gl.(7c) gilt jedoch auch noch ausreichend genau für Konzentrationen x_1 von einigen Mol% Gas in der Flüssigkeit. Bei Gasabsorptionen treten selten höhere Konz. auf als $x_1 \approx$ einige Mol% \Rightarrow Gasabsorptionen lassen sich mit dem Henry'schen Gesetz berechnen, wenn chem. Absorption (zunächst) ausgeschlossen wird.

b) für fast vollständig reine Komponente 1 ($x_1 \rightarrow 1$) gilt, da hier $\gamma_1 \approx 1$, wieder das Raoult'sche Gesetz:

$$p_1 = p_{1,0} x_1 \quad (\text{wegen } H_1 = p_{1,0})$$

c) für Konzentrationen $0 < x_1 < 1$ wird dagegen nach Gln(7):

$$p_1(x_1) = \gamma_1(x, p_\Sigma) p_{1,0} x_1 \equiv H_1(x, p_\Sigma) x_1, \quad \text{d.h.}$$

$p_1(x_1)$ ist nicht-linear

3 : $\gamma_i < 1$: negative Abweichung vom Raoult'schen Gesetz; es gelten völlig analoge Überlegungen wie bei 2.

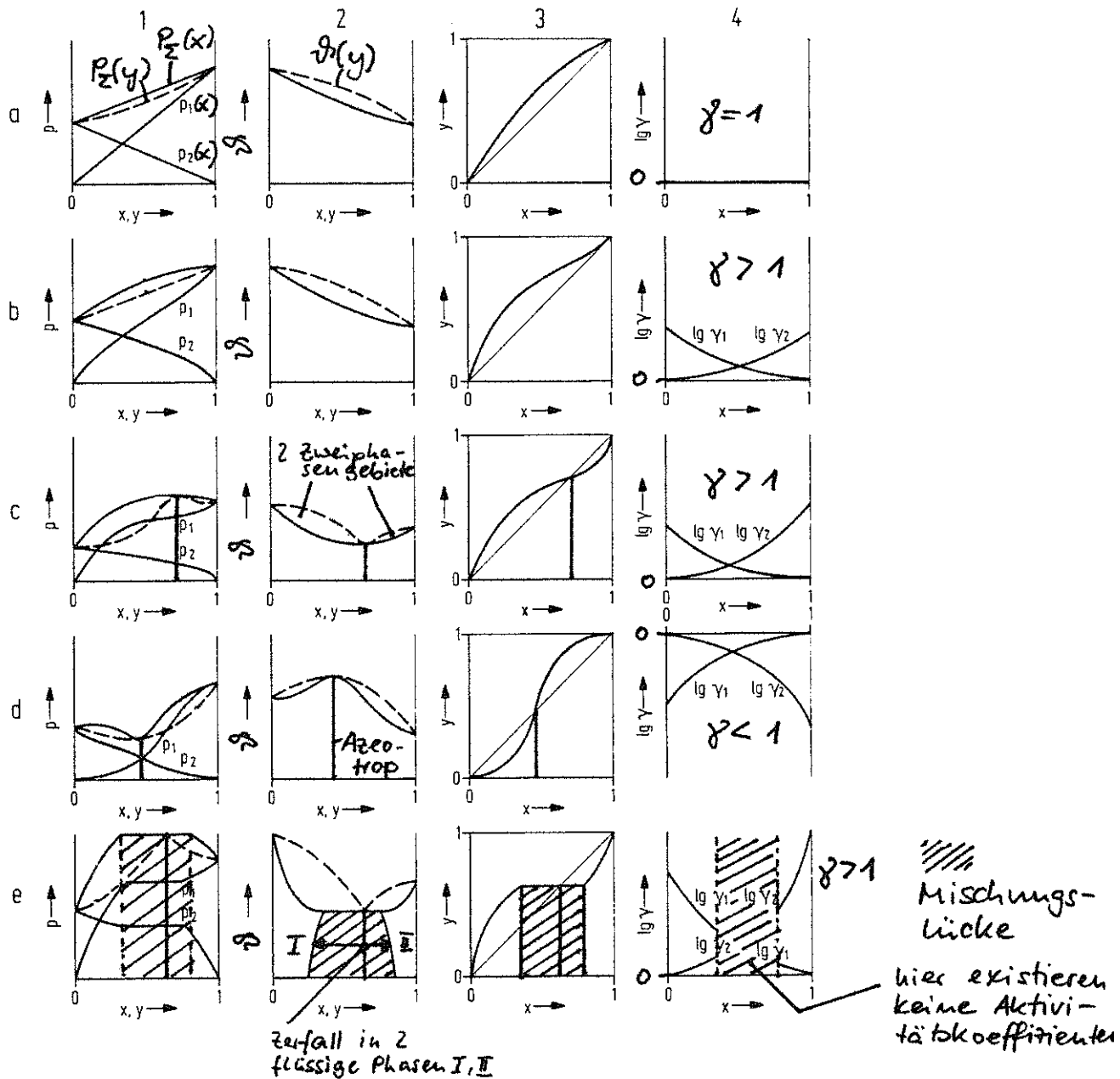


Abb. 8 Phasendiagramme für Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewichte

Spalte 1 : Dampfdruckdiagramme

Spalte 2 : Siedediagramme

Spalte 3 : Gleichgewichtsdiagramme

Spalte 4 : Aktivitätskoeffizienten (logarithmisch)

Zeile a: ideales Flüssigkeitsgemisch

Zeile b: reales Flüssigkeitsgemisch mit positiver Abweichung vom Raoult'schen Gesetz

Zeile c: reales Flüssigkeitsgemisch mit tiefsiedendem Azeotrop (Minimumazeotrop)

Zeile d: reales Flüssigkeitsgemisch mit hochsiedendem Azeotrop (Maximumazeotrop)

Zeile e: reales Flüssigkeitsgemisch mit Heteroazeotrop

Heteroazeotrop : Azeotropkonz. liegt im Bereich einer Mischungslücke; bei der Kondensation von Dampf azeotroper Zusammensetzung tritt Zerfall in zwei flüssige Phasen I,II, ein, d.h. es liegt insgesamt ein dreiphasiges Gleichgewicht vor. Dies bedeutet, daß sich die Dampfzusammensetzung – sie entspricht der Azeotropkonz. – innerhalb der Mischungslücke nicht ändert. Falls die beiden Komponenten praktisch ineinander unlöslich sind (z.B. H₂O + org. Verbindungen) hat sich die Mischungslücke über den gesamten Konz.bereich ausgedehnt; d.h. die Abstoßungskräfte zwischen den Molekülen der Mischung sind besonders groß.

Korrektur des Dalton'schen Gesetzes

Der Dampf wird – für genauere Betrachtungen – nicht mehr als ideales Gas sondern als reales Gas aufgefaßt, d.h. der Partialdruck nach Dalton, Gl.(2b) wird mit dem einen Fugazitätskoeff. f_i korrigiert:

$$f_i p_i \equiv p_i^* = Y_i p_{\Sigma} \quad (8)$$

p_i^* : Fugazität des Dampfes

worin

p_{Σ} mit der Zustandsgleichung für reale Gase formuliert wird.

3.1.1.2.2 Berechnung von Aktivitätskoeffizienten

Es sollen folgende Berechnungsmöglichkeiten für γ_i kurz erwähnt werden:

1. wenn die freie Exzeßenthalpie ΔG_E ($\Delta G = \Delta G_{ideal} + \Delta G_E$) der Mischung in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Mischung bekannt ist, dann lassen sich analytische Ausdrücke für $\gamma_i = f(x_i)$ aus

$$\left(\frac{\partial \Delta G_E}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i} = R T \ln \gamma_i \quad \text{ermitteln}$$

2. Konzept der sog. "lokalen Zusammensetzung", d.h. es gibt lokale Vorzugsorientierungen der Moleküle, die sich von der statistischen Verteilung der Moleküle unterscheiden. Es treten hier nur WW zwischen jeweils 2 Molekülen auf, so daß die Ansätze auch bei Mehrstoffsystemen nur Zweistoff-Parameter enthalten \Rightarrow es sind allein Daten binärer Systeme erforderlich (\rightarrow Wilson-Gleichung)

3. UNIQUAC-Gleichung (Universal Quasi-Chemical) beschreibt auch Mischungslücken und besitzt pro binäres Gemisch zwei anpaßbare Konstanten. Sie beruht ebenfalls auf dem Prinzip der lokalen Zusammensetzung
4. Liegen für einige binäre Gemische (Stoffpaar) innerhalb eines Mehrstoffsystems keine experimentellen Daten vor, dann lassen sich die f_i der fehlenden Systeme theoretisch mit der Inkrementen-Methode berechnen. Hier werden die binären Systeme als Mischungen aus bestimmten Strukturgruppen der beteiligten Moleküle betrachtet. Breite Anwendung hat die UNIFAC-Methode (Uniquac Functional-group Activity Coefficients) gefunden für die umfangreiche Parameter-tabellen vorliegen, die laufend ergänzt werden. Mit der UNIFAC-Methode lassen sich auch f_i für andere Arten von Phasengleichgewichten, flüssig/fest, flüssig/flüssig und gasförmig/flüssig abschätzen.

3.2 Gegenstromtrennprozesse

Bei allen thermischen Trennverfahren reicht i.a. der Trenneffekt durch einen Gleichgewichtsschritt (d.h. Stoffaustausch zwischen zwei fluiden Phasen) nicht aus, genügend reine Stoffe zu erhalten
 ⇒ Vervielfachung des Trenneffekts durch Gegenstrom-Kaskade:

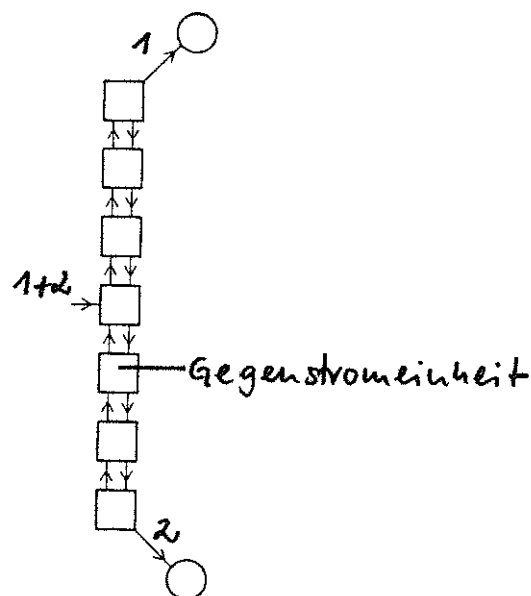


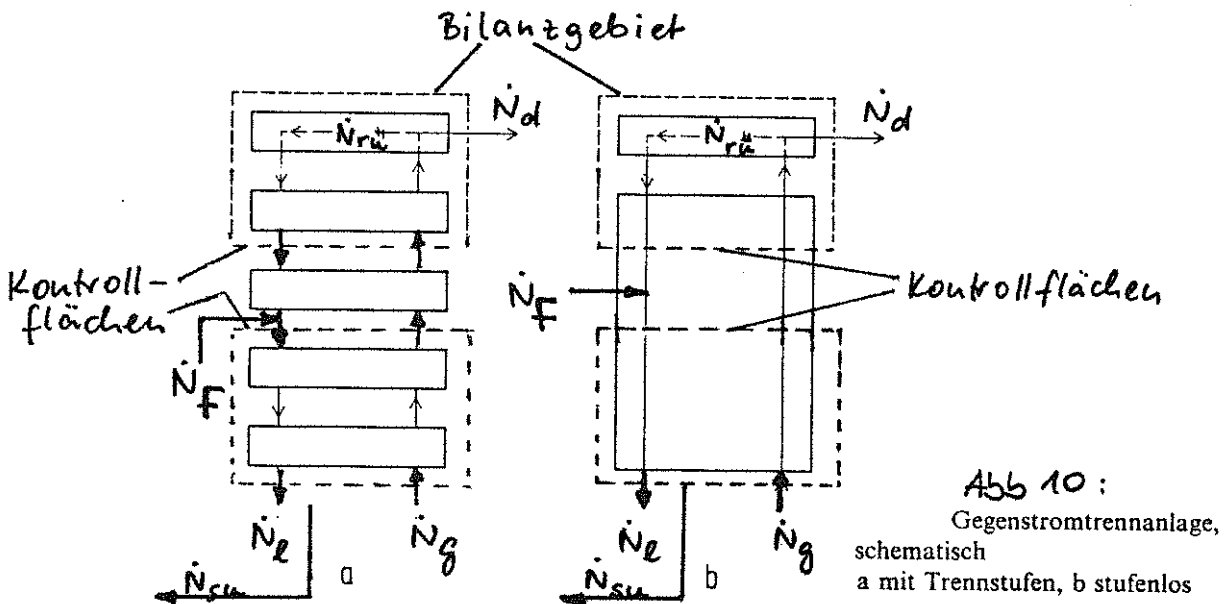
Abb. 9 Fraktionierprozeß durch Gegenstromkaskade: die beiden Phasen 1,2 durchströmen das Trennsystem im Gegenstrom

3.2.1 Theorie der Trennstufen

Bei dieser Theorie wird angenommen:

- auf jeder Trennstufe (theoretischer Boden) stellt sich das Phasengleichgewicht zwischen der aufströmenden und abströmenden Phase vollständig ein, wobei Stoff- und Wärmetransportvorgänge ablaufen
- zwischen den Stufen besteht kein Gleichgewicht: es laufen ebenfalls Stoff- und Wärmetransportvorgänge ab, die jedoch nicht bis zum Gleichgewicht führen
- auf realen Böden stellt sich das Phasengleichgewicht i.a. nur unvollständig ein.

Methode der Stoffbilanz innerhalb von Bilanzgebieten:



Es gilt folgende Stoffmengenstrombilanz für die gesamte Stoffmenge (oberes Bilanzgebiet)

$$\underbrace{\dot{N}_g}_{\text{ins obere Bilanzgebiet}} = \underbrace{\dot{N}_d + \dot{N}_l}_{\text{aus oberem Bilanzgebiet}} \quad (9a)$$

oder mit Gln.(5), wenn die Indices 1,2 weggelassen werden, für die Bilanz der tiefersiedenden Komponente: $\dot{n}_g = \dot{n}_d + \dot{n}_l$ oder:

$$y \dot{N}_g = x_d \dot{N}_d + x \dot{N}_l \quad (9b)$$

Analoge Stoffmengenstrombilanzen gelten für das untere Bilanzgebiet:

$$\boxed{\dot{N}_F + \dot{N}_\ell = \dot{N}_g + \dot{N}_{Su}} \quad (9c)$$

ins untere Bilanzgebiet aus unterem Bilanzgebiet

oder für die Bilanz der tiefersiedenden Komponente:

$$\boxed{x_F \dot{N}_F + x \dot{N}_\ell = y \dot{N}_g + x_{Su} \dot{N}_{Su}} \quad (9d)$$

Es bedeuten:

$\dot{N}_F, \dot{N}_g, \dot{N}_d, \dot{N}_{r\ddot{u}}, \dot{N}_{Su}, \dot{N}_\ell$: Gesamt-Stoffmengenströme (Molenströme) des Feeds, Dampfes, Destillats, Rückstroms, der Flüssigkeit *des Sumpfer*

$x_F, y, x_d, x_{r\ddot{u}}, x_{Su}, x$: Stoffmengenanteile (Molanteile) der tiefersiedenden Komponente im Feed, Dampf, Destillat, Rückstrom, Sumpf, in der Flüssigk.

$$x_F \equiv \frac{\dot{n}_F}{\dot{N}_F}; \quad y \equiv \frac{\dot{n}_g}{\dot{N}_g}; \quad x_d \equiv \frac{\dot{n}_d}{\dot{N}_d}; \quad x_{r\ddot{u}} \equiv \frac{\dot{n}_{r\ddot{u}}}{\dot{N}_{r\ddot{u}}}$$

$$x_{Su} \equiv \frac{\dot{n}_{Su}}{\dot{N}_{Su}}; \quad x \equiv \frac{\dot{n}_\ell}{\dot{N}_\ell}$$

$\dot{n}_F, \dot{n}_g, \dot{n}_d, \dot{n}_{r\ddot{u}}, \dot{n}_{Su}, \dot{n}_\ell$: Stoffmengenströme (Molenströme) – der tiefersiedenden Komponente – im Feed, Dampf, Destillat, Rückstrom, Sumpf, Flüssigkeit

Die Trennstufentheorie läßt sich insbesondere anwenden auf die Rektifikation (→ Abschnitt 3.3), Absorption (→ TC II/12) und Extraktion (→ TC II/13).

3.2.2 Kinetische Theorie der Gegenstromtrennung

(Methode der Übertragungseinheiten, HTU-Methode)

Ausgangspunkt:

kinetische Theorie des Stofftransports (Stoffdurchgang).

Probleme:

- Ermittlung des Stoffdurchgangskoeff. k_c
- Ermittlung der spezifischen Stoffaustauschfläche A_V

Anwendung insbesondere bei Stoffaustauschapparaten, die nicht mit Böden arbeiten:

1. Füllkörperkolonnen, Sprühkolonnen
2. Absorption (→ TC II/12)
3. Extraktion (→ TC II/13)

Beide Theorien auch anwendbar auf:

- Kristallisationsverfahren
- chromatografische Verfahren (z.B. Gaschromatografie)
- Adsorption
- Ionenaustausch

3.3 Vereinfachte Berechnung ohne Wärmebilanzen

3.3.1 Voraussetzungen

1. Die molaren Verdampfungswärmen der tiefer- und höhersiedenden Komponente sind näherungsweise gleich
2. Änderung der Enthalpie der Flüssigkeit in der Kolonne sehr klein im Vergleich zur Verdampfungswärme
3. Mischungswärmen klein gegenüber Verdampfungswärmern
4. Kolonne hat kaum Wärmeverluste (d.h. sie arbeitet adiabat)

Folgerungen aus 1. bis 4.: die gesamte Kondensationswärme, die - infolge des Stoffaustauschs - bei der Kondensation der höhersiedenden Dampfphase mit dem tiefersiedenden Rücklauf frei wird, dient zur Verdampfung der tiefersiedenden Komponente im Rücklauf. Oder: in jedem Kolonnenabschnitt ist der Molenstrom an höhersiedendem Kondensat gleich dem Dampf-Molenstrom an tiefersiedender Komponente, die verdampft.

5. Zulaufendes Gemisch ist auf Siedetemperatur vorerhitzt und wird an der Stelle der Kolonne zugeführt, an der die Flüssigkeit die gleiche Zusammensetzung wie der Zulauf hat.
6. Es hat sich ein stationärer Zustand in der unter konstant bleibenden Bedingungen kontinuierlich betriebenen Kolonne eingestellt.

7. Auf den einzelnen Böden der Kolonne stellt sich wegen einem durch eine große Austauschfläche bedingten guten Stoff- und ~~Wärme~~^{Wärme}austausch das Phasengleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit ein.
8. Durch aufsteigende Gasblasen wird die Flüssigkeit so gut durchmischt, daß auf keinem der Kolonnenböden in der flüssigen Phase Konzentrationsunterschiede auftreten.
9. Vom strömenden Dampf werden keine Flüssigkeitstropfen zum nächst höheren Boden mitgerissen.

3.3.2 Bilanzlinien (Arbeitslinien)

Bilanzlinie im Verstärkungsteil (Verstärkungsgerade)

Aus der Stoffmengenbilanz Gl.(9b) folgt:

$$y(x) = \frac{\dot{N}_l}{\dot{N}_g} x + \frac{\dot{N}_d}{\dot{N}_g} x_d \quad (10a)$$

oder

$$y(x) = \frac{\beta}{\beta+1} x + \frac{x_d}{\beta+1} : \text{Verstärkungsgerade} \quad (10b)$$

worin β das Rücklaufverhältnis ist:

$$\beta = \frac{\dot{N}_l}{\dot{N}_d} \quad (10c)$$

Bemerkungen zu Gl.(10b)

1. für $\beta = \text{const.}$: Verstärkungsgerade, Arbeitsgerade, Bilanzgerade
2. Steigung der Gerade : $\beta/(\beta+1) \leq 1$.
3. Gl.(10b) gibt die Konzentration x, y zwischen den Böden an, d.h. in jedem Kolonnenquerschnitt, jedoch nicht auf den Böden (→ Abschnitt 3.3.3)
4. $x=0$: Ordinatenabschnitt $\equiv \frac{x_d}{\beta+1}$

$x=x_d$: $y = x_d$ (Schnittpunkt auf der Diagonalen $y=x$ im McCabe-Thiele-Diagramm)

Bilanzlinie im Abtriebsteil (Abtriebsgerade)

aus der Stoffmengenbilanz Gl.(9d) für den Abtriebsteil einer Kolonne folgt, wenn das Feedgemisch Siedetemp. hat und dort eingespeist wird, wo $x_F = x$ vorliegt:

$$x \dot{N}_F + x \dot{N}_L = y \dot{N}_g + x_{Su} \dot{N}_{Su} \quad \text{oder}$$

$$y(x) = \frac{\dot{N}_L + \dot{N}_F}{\dot{N}_g} x - \frac{\dot{N}_{Su}}{\dot{N}_g} x_{Su} \equiv \frac{\dot{N}_L'}{\dot{N}_g'} x - \frac{\dot{N}_{Su}'}{\dot{N}_g'} x_{Su} \quad (11a)$$

Abtriebsgerade

Bemerkungen zu Gl.(11)^a

1. für $\frac{\dot{N}_L + \dot{N}_F}{\dot{N}_g} = \text{const.}$: Abtriebsgerade

2. Steigung $\frac{\dot{N}_L + \dot{N}_F}{\dot{N}_g} \geq 1$

3. Schnittpunkt (x_{Su}/y) mit der Diagonalen $(y=x)$ des McCabe-Thiele-Diagramms:

$$x = x_{Su} : y = \frac{\dot{N}_L + \dot{N}_F}{\dot{N}_g} x_{Su} - \frac{\dot{N}_{Su}}{\dot{N}_g} x_{Su} = x_{Su} \quad (11b)$$

↑
Gl.(9c)

4. $\dot{N}_L' \equiv \dot{N}_L + \dot{N}_F$, d.h. die Stoffmengenströme im Abtriebsteil werden durch (') von den Stoffmengenströmen im Verstärkungsteil unterschieden; entspr. gilt für \dot{N}_g' , \dot{N}_{Su}' .
5. Schnittpunkt $S(x_q/y_q)$ zwischen Verstärkungs- und Abtriebsgerade.
(→ Abb. 13)

3.3.3 Mc Cabe-Thiele-Diagramm

Mc Cabe-Thiele-Diagramm allein mit Verstärkungsteil:

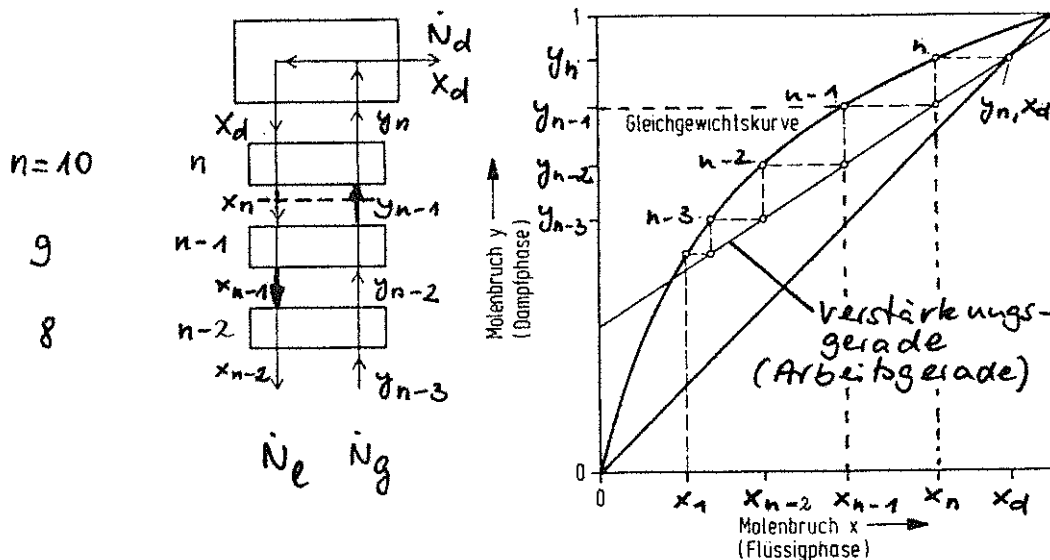


Abb. 11 Zweistoffrektifikation

links: Trennkolonne (schematisch) (n = Nummer des Bodens)

rechts: Mc Cabe-Thiele-Diagramm mit Verstärkungsteil

1. Die Numerierung der Böden (n) erfolgt i.a. von unten nach oben
2. Die Konzentrationen zwischen den Böden, z.B. x_n und y_{n-1} (oder x_{n-1} und y_{n-2}) im Verstärkungsteil wird durch die Verstärkungsgerade, Gl.(10b), beschrieben:

$$y_{n-1} = \frac{\beta}{\beta+1} x_n + \frac{x_d}{\beta+1} \quad (10c)$$

⇒ Alle Zusammensetzungen z.B. von Dampf y_{n-1} und Flüssigkeit x_n zwischen den Böden liegen auf der Verstärkungsgeraden.

3. Ebenso gilt völlig analog zu 2. für die Konzentrationen zwischen den Böden im Abtriebsteil die Abtriebsgerade Gl.(11a) in der Form:

$$y_{n-1} = \frac{\dot{N}_L + \dot{N}_F}{\dot{N}_G} x_n - \frac{\dot{N}_{Su}}{\dot{N}_G} x_{Su} \quad (11c)$$

4. Bei den Konzentrationen x, y , erfolgt die Indizierung durch die Nummern n des Bodens, d.h. Konzentrationen mit gleicher Indizierung stehen miteinander im Gleichgewicht, z.B. stehen der

aufsteigende Dampf y_{n-1} und die rückströmende Flüssigkeit x_{n-1} des Bodens $n-1$ miteinander im Gleichgewicht \implies diese Konzentrationen y_{n-1} , x_{n-1} mit gleicher Indizierung liegen auf der Gleichgewichtskurve.

5.

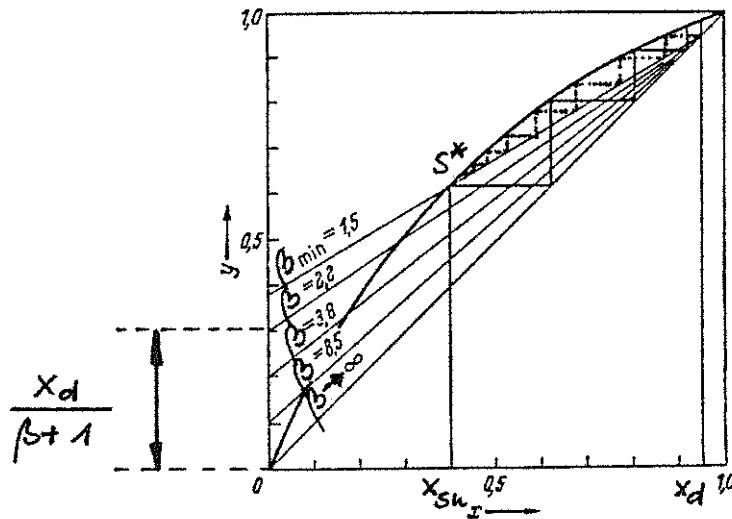


Abb. 12 Gleichgewichtskurve: Benzol-Toluol mit Verstärkungsgeraden bei unterschiedl. Rücklaufverhältnis β

Aus Gl. (10b) und der Abb. 12 folgt:

$$a) \beta \rightarrow \infty : y = \frac{1}{1 + \underbrace{1/\beta}_{\rightarrow 0}} x + \frac{x_d}{\underbrace{\beta + 1}_{\rightarrow 0}} \implies \underline{y=x} \quad (\text{Diagonale})$$

hier arbeitet also die Kolonne diskontinuierlich, da das gesamte Destillat als Rücklauf kondensiert wird, die Kolonne benötigt die kleinste Anzahl $n_{th, min}$ von Böden, d.h. ihre Trennwirkung ist maximal.

b) $\beta \rightarrow \beta_{min}$: Mindest-Rücklaufverhältnis

Wird das Rücklaufverhältnis β verkleinert, dann wird nach Gl. (10b) die Steigung der Verstärkungsgerade immer kleiner und ihre Ordinate immer größer. Gleichzeitig nimmt die Anzahl n_{th} der theoretischen Böden ständig zu (Treppenzug, vom Kolonnenkopf an einzuzeichnen) \implies

für $\beta = \beta_{\min}$ ist $n_{th} \rightarrow \infty$ erreicht: die Abszisse des Schnittpunktes S^* stimmt mit der Sumpfzusammensetzung x_{Su} überein. In der Praxis muß also stets $\beta > \beta_{\min}$ sein.

McCabe-Thiele-Diagramm mit Verstärkungs- und Abtriebsteil

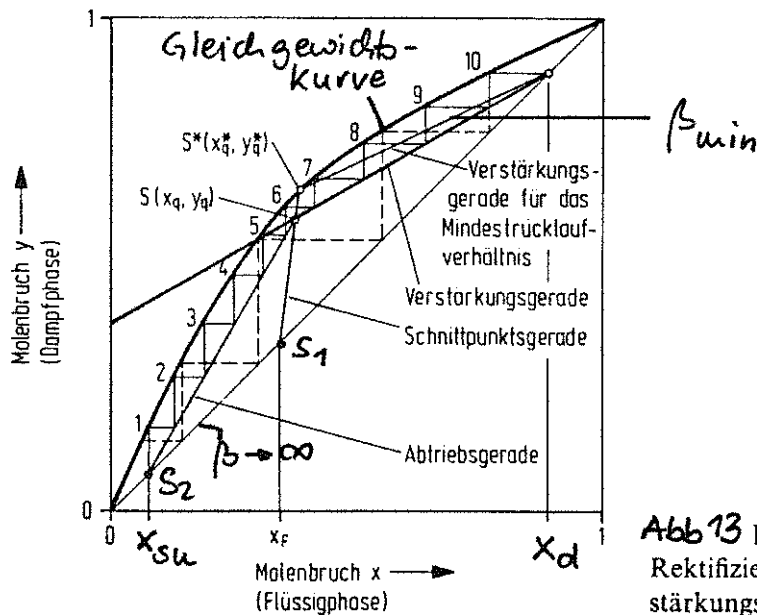


Abb 13 McCabe-Thiele-Diagramm einer Rektifizierkolonne mit Abtriebs- und Verstärkungsteil

- für eine optimale Auslegung muß der Schnittpunkt $S(x_q, y_q)$ der beiden Arbeitsgeraden mögl. nahe mit dem Zulaufboden zusammenfallen. Die Lage von S hängt von den Zulaufbedingungen, d.h. von Konzentration und thermischem Zustand ^{des Feeds} ab. Aus einer Stoff- und Wärmebilanz bezügl. des Zulaufbodens ergibt sich für die Schnittpunktsgerade:

$$y(x) = \frac{q}{q-1} x - \frac{x_F}{q-1} \quad (12a)$$

$$q \equiv 1 + \frac{\Delta H_f}{\Delta H_v} \quad (12b)$$

z.B. $q=1$: Feed hat Siedetemp. $\vartheta_S \Rightarrow$ Gl.(12a) ist Parallelele zur y-Achse!

$q > 1$: Feedtemp. $<$ Siedetemp. $\vartheta_S \Rightarrow$ Steigung $\frac{q}{q-1} > 0$ (\rightarrow Abb. 13)

$\#_F \vartheta_S - \#_F \vartheta_{in} \equiv \Delta H_f$: Differenz der Feed-Molenthalpien $\#_F$ bei ϑ_S und Eintrittstemp. ϑ_{in}

ΔH_v : Verdampfungsenthalpie des Feeds

Die Schnittpunktgerade Gl.(12a) hat den Schnittpunkt $S_1(x_f, y)$ mit der Diagonalen $y=x$.

Als Zulaufboden wird der Boden gewählt (hier der 6. Boden), dessen Punkt auf der Gleichgewichtskurve dem Schnittpunkt S^* am nächsten liegt. $S^*(x_q^*, y_q^*)$ ist der Schnittpunkt der Schnittpunktgeraden mit der Gleichgewichtskurve.

2. Mindestrücklaufverhältnis β_{\min} und Mindestbodenzahl $n_{th, \min}$

β_{\min} läßt sich aus den Koordinaten von S^* berechnen nach:

$$\frac{\beta_{\min}}{\beta_{\min} + 1} = \frac{x_d - y_q^*}{x_d - x_q^*} \quad (13)$$

Für ein ideales, binäres Gemisch mit $\alpha = \text{const.}$ oder $\bar{\alpha} = \text{const.}$ gelten die Fenske-Underwood-Gleichungen:

$$\beta_{\min} = \frac{1}{\alpha - 1} \left(\frac{x_d}{x_F} - \alpha \frac{1 - x_d}{1 - x_F} \right) \quad (14a)$$

und entsprechend für die minimale Bodenzahl $n_{th, \min}$, die bei $\beta \rightarrow \infty$ erreicht wird :

$$n_{th, \min} = \frac{\log \frac{x_d(1 - x_{Su})}{x_{Su}(1 - x_d)}}{\log \alpha} - 1 \quad (14b)$$

3. Graphische Ermittlung der theoretischen Bodenzahl n_{th}

- mit bekanntem x_d und β wird nach Gl.(10b) die Verstärkungsgerade (über Ordinatenabschnitt und Steigung) in McCabe-Thiele-Diagramm eingezeichnet.
- mit bekanntem x_F und q (näherungsweise $q=1$) wird Schnittpunktgerade nach Gl.(12a) eingezeichnet. Es ergeben sich S und S^* .
- mit bekanntem x_{Su} wird, entsprechend Gl.(11b) Schnittpunkt S_2 eingezeichnet $\Rightarrow \overline{S_2S}$ ist die Abtriebsgerade.
- ausgehend von S_2 (oder S) wird die Stufenkonstruktion zwischen Abtriebs- bzw. Verstärkungsgeraden und Gleichgewichtskurve eingezeichnet. Abzählen der senkrechten Striche ergibt n_{th} .

4. Je kleiner der Abstand zwischen den Bilanzgeraden und der Gleichgewichtskurve ist, umso höher ist n_{th} .

5. Verstärkungsverhältnis (Bodenwirkungsgrad)

In realen Rektifikationskolonnen steht der von einem Boden (z.B. n. Boden) aufsteigende Dampf (der Zusammensetzung y_n) i.a. nicht im Gleichgewicht mit der von ihm abfließenden Flüssigkeit (der Zusammensetzung x_n). Dies bedeutet, daß der Zustandspunkt $E'(x_n/y_n)$ unterhalb der Gleichgewichtskurve liegt:

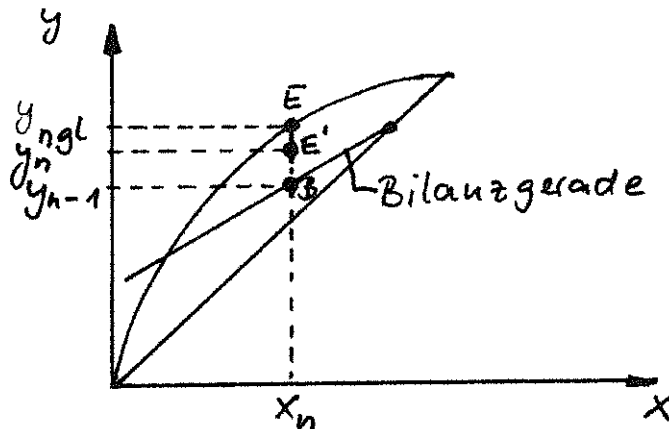


Abb. 14 Zur Definition des Verstärkungsverhältnisses S bei einem realen Boden

Man definiert für einen realen Boden das Verstärkungsverhältnis S:

$$S = \frac{\text{reale Anreicherung der tiefersiedenden Komp. im Dampf beim Durchströmen eines Bodens}}{\text{Anreicherung auf einem theoretischen Boden}}$$

$$= \frac{y_n - y_{n-1}}{y_{n,gl} - y_{n-1}} \quad (14c)$$

Theoretischer Boden: $S=1$

reale Böden: $S \approx 0.6$ bis 0.8

Ursachen:

1. Kurze Berührungszeiten (\approx einige $1/10$ s) zwischen Dampf und Flüssigkeit verhindern vollkommene Gleichgewichtseinstellung
2. Mitreißen von Flüssigkeitstropfen durch den Dampfstrom
3. Flüssigkeit auf einem Boden – besonders bei größeren Durchmesser – ist stets unvollständig durchmisch \Rightarrow Konz.gefälle in der Flüssigkeit in radialer Richtung des Bodens.

Für die Anzahl n_{eff} der praktischen Böden ergibt sich folglich:

$$n_{eff} = b \frac{n_{th}}{S} \quad (14d)$$

worin

$b=1$: nur wenn Gleichgew.kurve und Verstärkungskurve
parallele Geraden wären

$b= 1.5$ bis 2 (Sicherheitsfaktor)

6. praktisches Rücklaufverhältnis β_{real} (wirtschaftl. Gesichtspunkte)

für eine gegebene Trennaufgabe, d.h. für ein bestimmtes $x_{\text{Su}}=\text{const.}$
und für ein bestimmtes $x_{\text{d}}=\text{const.}$ sowie für $x_{\text{F}}=\text{const.}$ läßt sich
aus dem McCabe-Thiele-Diagramm die Abhängigkeit $n_{\text{th}}=f(\beta)$ er-
mitteln:

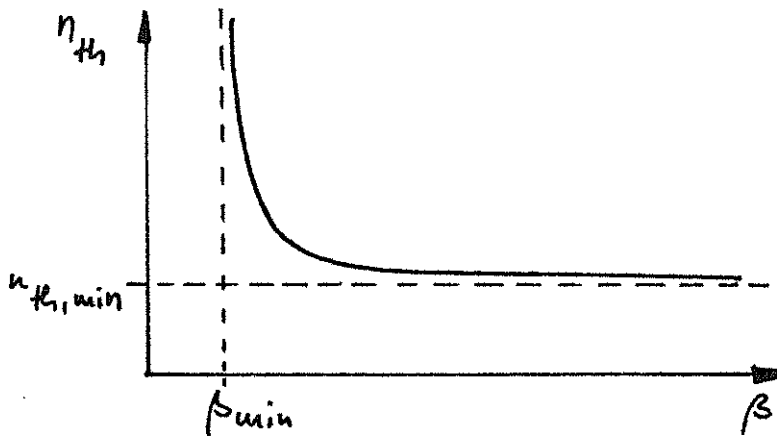


Abb. 15 Zusammenhang $n_{\text{th}}=f(\beta)$ für konstante Trennaufgabe, d.h. für
 $x_{\text{Su}}=\text{const.}$, $x_{\text{d}}=\text{const.}$, $x_{\text{F}}=\text{const.}$

($\beta \rightarrow \infty$: technisch keine kontinuierliche Trennung möglich)

Entscheidend für die Wirtschaftlichkeit einer Rektifikation sind:

a) β : beeinflusst den Energieverbrauch (Dampf, Kühlwasser) \rightarrow
Energiekosten groß wenn β groß

b) n_{th} : beeinflusst Apparategröße, d.h. insbesondere die Bauhöhe
einer Kolonne \rightarrow Investitionskosten groß, wenn n_{th} groß

Eine Auswertung von 58 Mehrstoffrektifikationen ergab folgende
Korrelation, die zum orientierenden Abschätzen von β und n_{th}
dienen kann, wenn β_{min} und $n_{\text{th,min}}$ aus den Gln. (13), (14b) bzw.
grafisch ermittelt wurden:

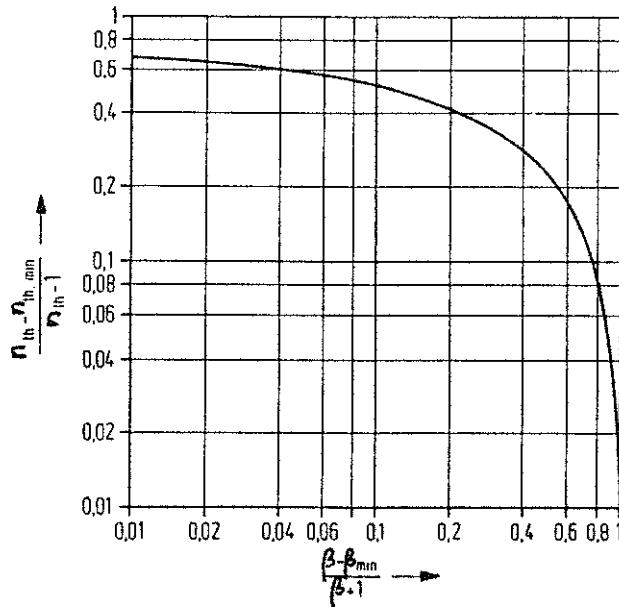


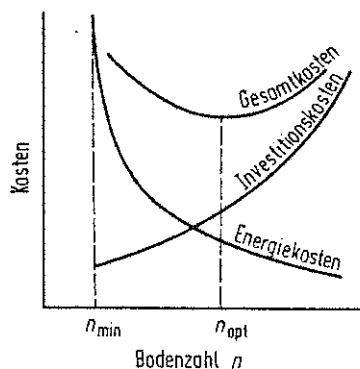
Abb. 16 Korrelation zwischen Rücklaufverhältnis β und der Zahl der theoretischen Trennstufen n_{th} nach Gilliland

β klein : geringe Energiekosten, jedoch größere Investitionskosten weil n_{th} relativ groß ist.

Erhöhung von β : zunächst geringere Investitionskosten, da n_{th} relativ klein; bei weiterer Erhöhung von β unterschreitet jedoch die Bodenzahl eine bestimmte Grenze, unterhalb der der Kolonnen Durchmesser vergrößert werden muß, infolge der vermehrten Dampf- und Rücklaufmengen (bewirken erhöhte Energiekosten).

Optimales β bzw. optimales n :

Es ist notwendig, mehrere Varianten für verschiedene β und n durchzurechnen und die zugehörigen Energie- und Investitionskosten zu ermitteln. Die Variante mit den minimalen Gesamtkosten ist der Auslegung zugrunde zu legen:



$$n_{opt} > n_{min}$$

Abb. 17 Investitions-, Energie- und Gesamtkosten einer Kolonne abhängig von der Bodenzahl

für erste Abschätzungen gilt:

$$\beta_{\text{real}} \approx 1.3 \beta_{\text{min}} \quad (\hat{=} n_{\text{real}} > n_{\text{th,min}})$$

infolge stark gestiegener Energiepreise gilt heute (β mögl. klein):

$$\boxed{\beta_{\text{real}} \approx 1.1 \beta_{\text{min}}} \quad (15)$$

Nachteil: durch betriebl. Schwankungen, z.B. im Feed (Konz., Temp., v.Gl.(15) Zusammensetzung) kann Kolonne in einen Arbeitsbereich kommen, in dem die erwünschte Trennung nicht mehr erreicht wird \implies detaillierte Daten, insbesondere auch für die Dampf/Flüssigkeit-Gleichgew., müssen vorliegen.

weitere Senkung des Energiebedarfs bei der Rektifikation:

durch Brüdenkompression: Kompression des Kopfdampfes zur Beheizung des Sumpfes über die Kondensationswärme.

3.4

Berechnung unter Berücksichtigung der Wärmebilanzen

Annahme konstanter Stoffmengenströme $\dot{N}=\text{const.}$ ist vor allem bei vielen Gemischen org. Verb. mit nicht zu großen $\Delta \mathcal{V}_S$ eine tragbare Vereinfachung.

Wenn die Voraussetzungen 1. bis 4. des Abschnitts 3.3.1 nicht mehr erfüllt sind, z.B. bei Gemischen mit Wasser (ΔH_V groß) und bei hohen Mischungswärmen, dann müssen zusätzlich zu den Stoffmengenbilanzen auch die Wärmebilanzen berücksichtigt werden:

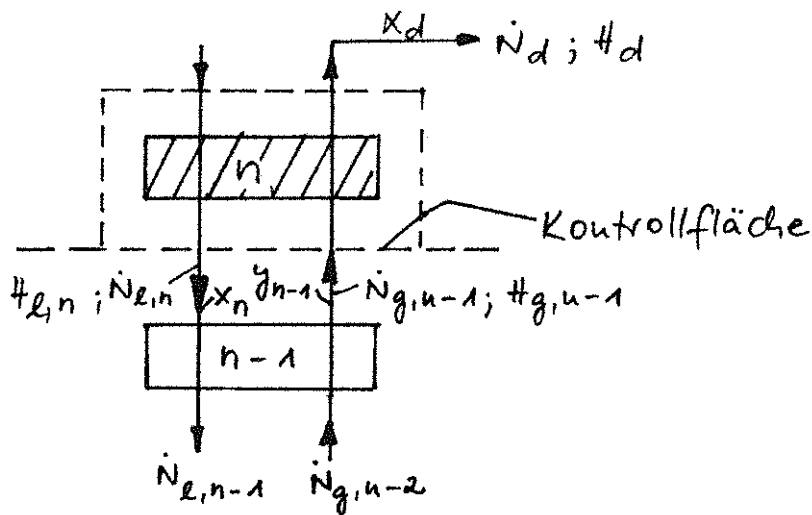


Abb. 18 zur Aufstellung von Stoffmengen- und Wärmebilanzen für den Boden n im Verstärkungsteil
Der Index n bezieht sich auf den Boden, aus dem der Strom kommt.

Die Stoffmengenbilanz für die Gesamt-Stoffmengenströme ist, entsprechend Gl.(9a):

$$\underbrace{\dot{N}_{g,n-1}}_{\text{EIN}} = \underbrace{\dot{N}_{l,n} + \dot{N}_d}_{\text{AUS}} \quad (16a)$$

entsprechend gilt für die Stoffmengenbilanz für die tiefersiedende Komponente analog Gl.(9b):

$$y_{n-1} \dot{N}_{g,n-1} = x_n \dot{N}_{l,n} + x_d \dot{N}_d \quad (16b)$$

Für die Enthalpiebilanz gilt:

$$\underbrace{\dot{N}_{g,n-1} H_{g,n-1}}_{\text{ein}} = \underbrace{\dot{N}_{l,n} H_{l,n} + \dot{N}_d H_d + \dot{Q}_d}_{\text{aus}} \quad (16c)$$

$H_{g,n-1}; H_{l,n}; H_{d,n}$: molare Enthalpien des Dampfes von Boden n-1, der Flüssigk. und des Destillats von Boden n

\dot{Q}_d : im Rücklaufkondensator abgeführter Wärmestrom (Kondensationswärme des Destillatdampfes) [W]

Entsprechende Bilanzen gelten für jeden Boden, auch für die Böden im Abtriebsteil.

Am Zulaufboden sind zusätzlich die Stoffmengen- und Wärmeströme des Feeds zu berücksichtigen.

Mit diesen Gleichungen wird die Kolonne in einer Richtung von Boden zu Boden durchgerechnet. Für jeden einzelnen Boden erfolgt eine iterative Näherung, wobei β und Gleichgewichtskonzentrationen so lange variiert werden, bis die Bilanzgleichungen erfüllt sind.

4 Chargenweise Rektifikation (Blasendestillation) von Zweistoffgemischen

4.1 McCabe - Thiele - Diagramme

Chargenweise (diskontinuierliche) Rektifikation im Vergleich zur Kontinuierl. Rektifikation

- apparativ einfacher
- gesamte Kolonne arbeitet als Verstärkersäule, da kein Feedstrom
- durch kontinuierl. Abnahme von Destillatstrom $\dot{N}_d \neq 0$ (d.h. es ist $\beta < \infty$)
- ⇒ Zusammensetzung im Sumpf und auf den Böden ändern sich ständig, also zeitlicher Rektifikationsverlauf
- genaue theoret. Behandlung komplizierter

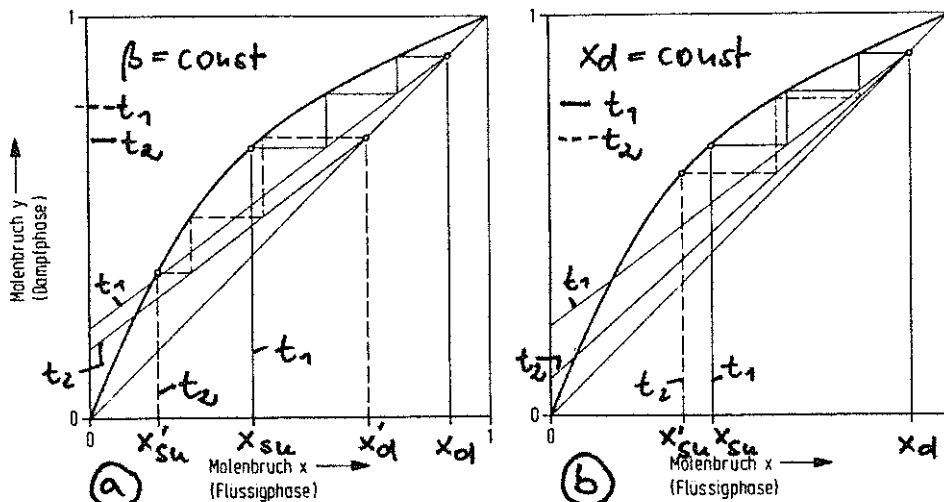


Abb 19 McCabe-Thiele-Diagramme für eine absatzweise Zweistoffrektifikation zu zwei verschiedenen Zeitpunkten t_1, t_2 links: konstantes Rücklaufverhältnis β , rechts: konstante Destillatkonzentration x_d jeweils

Fall a : $\beta = \text{const.}$

Zeitpunkt t_1 : $\beta ; x_{Su}, x_d$

Zeitpunkt t_2 : Entnahme von Destillat, d.h. x_d wird kleiner für $\beta = \text{const.} : x'_d < x_d \Rightarrow x'_{Su} < x_{Su}$

⇒ es ändert sich die Zusammensetzung von Sumpf und Destillat.

Fall b : $\underline{x_d = \text{const.}}$; β wird größer: dann wird auch $\Delta x = x_d - x'_{Su}$ größer.
(t_2)

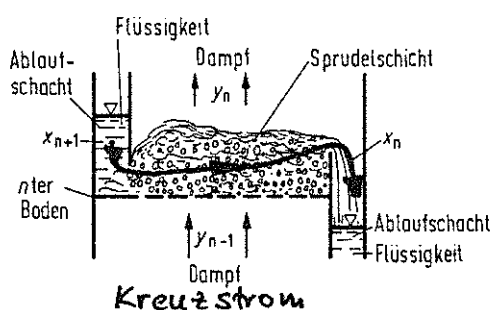
Soll bei Entnahme von Destillat $x_d = \text{const.}$ bleiben, dann muß die Kolonne mit den vorhandenen Böden so arbeiten, daß die Trennwirkung besser wird, d.h. β muß erhöht werden. Dann wird die größer gewordene Konzentrationsdifferenz $\Delta x = x_d - x'_{Su}$ so ausgeglichen, daß $x_d = \text{const.}$ bleibt. Die maximal mögliche Konzentrationsdifferenz Δx_{max} wird bei $\beta \rightarrow \infty$ (totaler Rücklauf, keine Entnahme) erreicht und legt damit die untere Grenze für x_{Su} und damit auch die maximale Ausbeute an tiefersiedender Komponente fest.

5 Hochgeschwindigkeits-Gleichstrom-Rektifikation

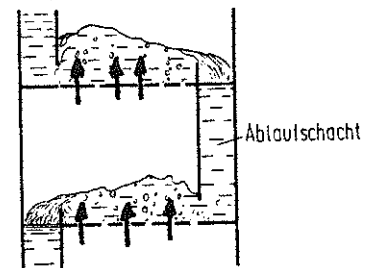
Gegenstromkolonnen haben eine obere Belastungsgrenze, die bedingt ist durch:

- Fluten: Aufstauen der Flüssigkeit im Ablaufschacht
- Mitreißen von Flüssigkeitströpfchen: zum nächst höheren Boden

⇒ Dampfgeschwindigkeit $u_g < 1$ bis 3 m/s, sonst nimmt β stark ab, d.h. die Trennwirkung wird schlechter



Arbeitender Boden einer Kolonne
(siehe auch Abb. 11)



Fluten einer Kolonne

Abb. 20 Zur Erklärung von Fluten und Mitreißen einer Kolonne
(obere Belastungsgrenze)

Eine bedeutende Leistungssteigerung kann durch eine parallele Führung von Dampfstrom und Rücklaufstrom erreicht werden:

$$u_g \approx 10 \text{ bis } 50 \text{ m/s}$$

Allerdings sind die Hochgeschwindigkeits-Gleichstromkolonnen (HGK) noch stark in der Entwicklung.

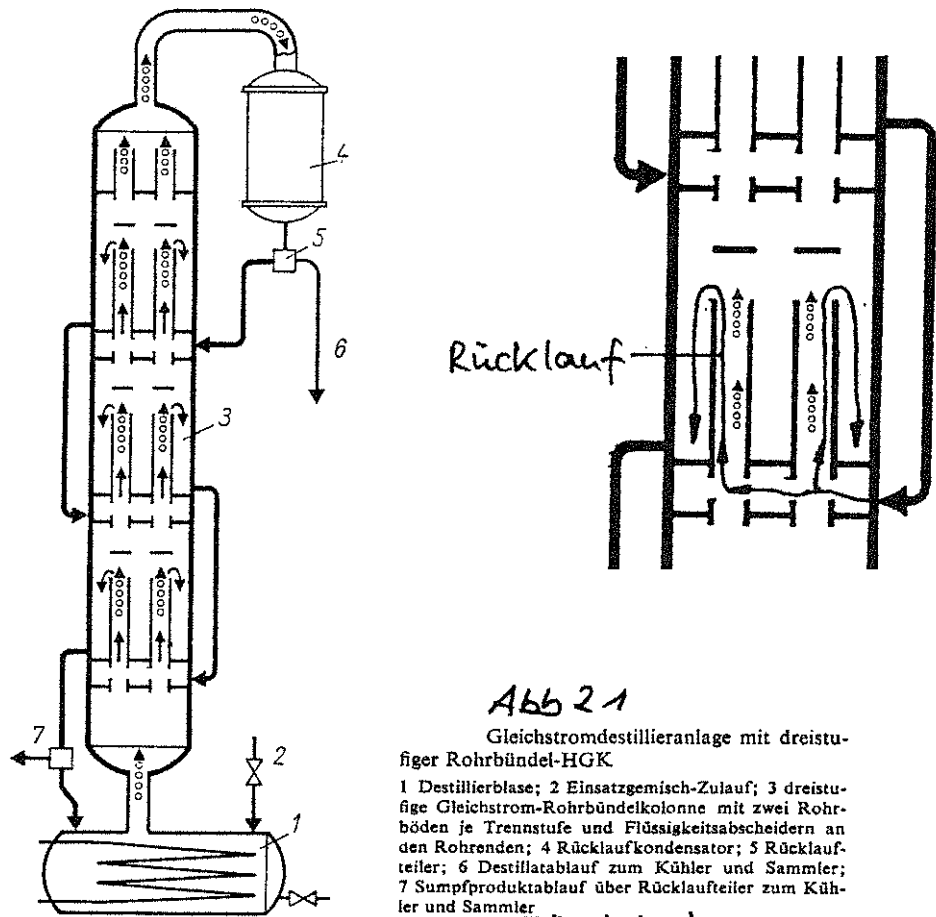


Abb 21

Gleichstromdestillieranlage mit dreistufiger Rohrbündel-HGK

1 Destillierblase; 2 Einsatzgemisch-Zulauf; 3 dreistufige Gleichstrom-Rohrbündelkolonne mit zwei Rohrböden je Trennstufe und Flüssigkeitsabscheidern an den Rohrenden; 4 Rücklaufkondensator; 5 Rücklauf-teiler; 6 Destillatablauf zum Kühler und Sammler; 7 Sumpfproduktablauf über Rücklauf-teiler zum Kühler und Sammler

→ Flüssigkeit
 oooo▶ Dampf

6 Rektifikation mit Hilfsstoffen

6.1 Grundlagen

Die Trennbarkeit zweier Stoffe durch Destillation ist festgelegt durch den Trennfaktor α für reale Gemische (→ Abschnitt 3.1.1.2.1):

$$\alpha \equiv \frac{\gamma_1 p_{1,0}}{\gamma_2 p_{2,0}} : \text{relative Flüchtigkeit} \quad (17)$$

$\alpha \gg 1$
 $\alpha \ll 1$ } : gute Trennung

$\alpha \approx 1$: schwierige oder keine Trennung

Abhilfe:

- Variation von γ bzw. p_{Σ} : i.a. geringe Wirkung, da α nur gering von γ bzw. p_{Σ} abhängt

2. γ_1/γ_2 so ändern – durch Hilfsstoffe – daß $\alpha \gg 1$ wird ^{oder $\alpha \ll 1$}
- ⇒ Hilfsstoffe sollen folgende Eigenschaften haben:
- γ_i der zu trennenden Komponenten müssen unterschiedlich beeinflußt werden
 - Hilfsstoffe bilden mit den zu trennenden Stoffen nicht-ideale Systeme
 - da $\gamma_i = f(x_i)$: Hilfsstoffe-Konzentrationen dürfen nicht zu ^{gering sein} und dürfen auch nicht wesentlich tiefer siedend als das Gemisch
 - billig und thermisch stabil

Azeotrop-Rektifikation : Hilfsstoffe (Schleppmittel) siedend im gleichen Temperaturbereich wie die zu trennenden Komponenten und bilden mit ihnen ein Azeotrop.

Extraktiv-Rektifikation : Hilfsstoffe (Lösungsmittel) haben höheren Siedepunkt, d.h. sind schwerer siedend als die zu trennenden Komponenten. Nur eine flüssige Phase: keine Kombination von Rektifikation und Extraktion!

Auffinden von Hilfsstoffen

Hauptproblem; Hinweise können sein:

- empirische Regeln
- halbquantitative Methoden (unterschiedl. Polarität der Moleküle, oder Fähigkeit zur H-Brückenbindung)
- Vorausberechnung von γ_i bestimmter Gemische mit der UNIFAC-Methode

6.2 Azeotrop-Rektifikation

Siehe Abb. 22

1. Der Zulauf des Ethanol/Wasser (E/W)-Gemisches erfolgt – je nach Zusammensetzung – bei (K) oder (L). Es ist wasserreicher als das Azeotrop I ($\hat{=}$ 96 % Ethanol, 4% Wasser, $T_S = 78^\circ\text{C}$)

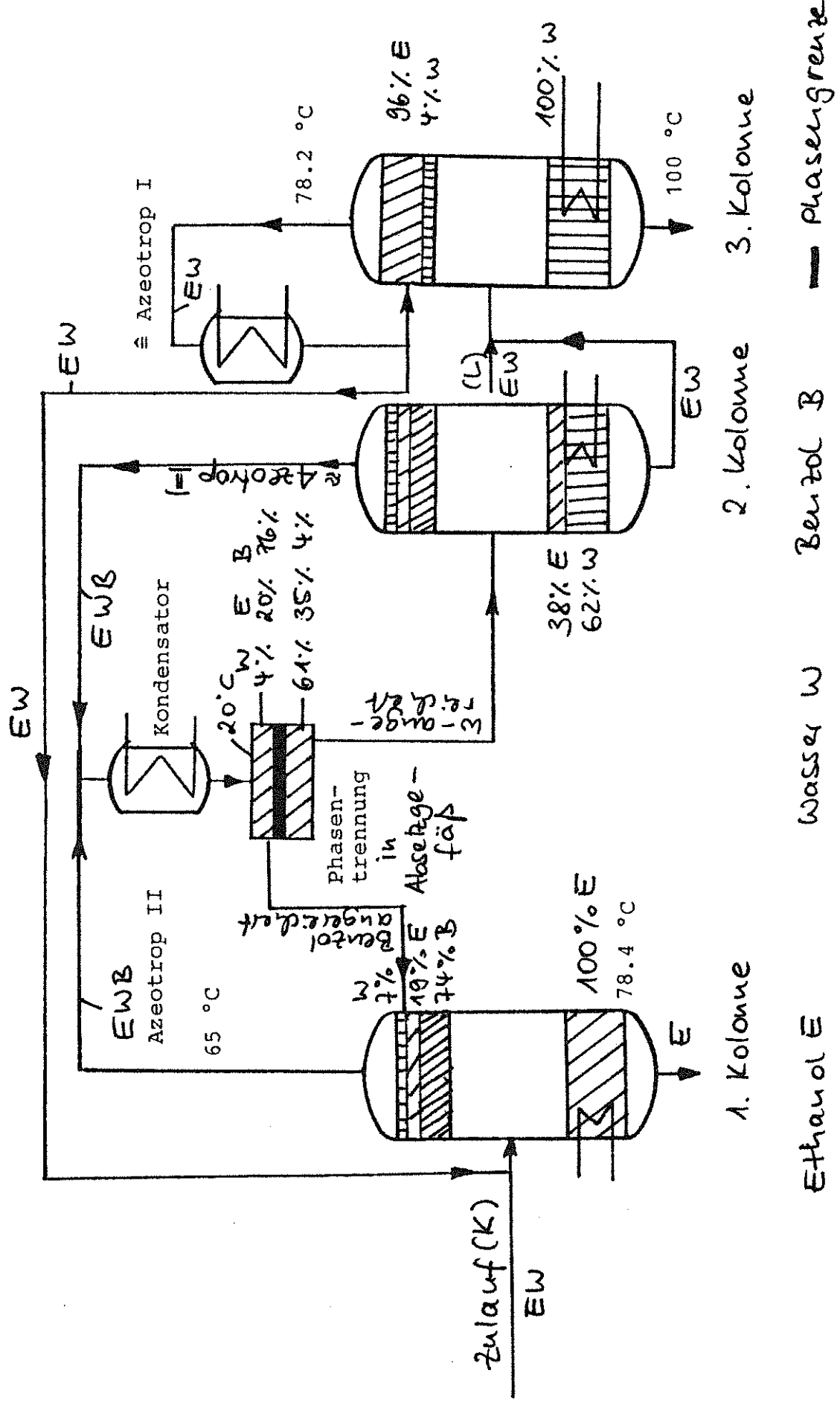


Abb. 22 Azeotrope Rektifikation eines Ethanol/Wasser/Benzol-Gemisches zur Herstellung von wasserfreiem Ethanol

(Heteroazeotrop)

2. Am Kopf der Kolonne 1 geht ein Azeotrop II: $\approx 19\%$ Ethanol, 7% Wasser und 74% Benzol (B), $\vartheta_s = 65^\circ\text{C}$, über.
Dieses Heteroazeotrop II destilliert so lange ab, bis praktisch das gesamte Wasser entfernt ist.
Im Sumpf der Kolonne \uparrow bleibt praktisch 100% Ethanol zurück.
3. Das Heteroazeotrop II gelangt über einen Kondensator in ein Absetzgefäß, in dem eine Phasentrennung auftritt:
 - obere (leichte) Phase : 4 % W; 20% E, 76% B
 - untere (schwerere) Phase: 61% W, 35% E, 4% B
4. Die obere Phase (benzolreich) wird als Rückfluß oben in Kolonne 1 aufgegeben
5. Die leichtere Phase (wasserangereichert) gelangt als Feed in die 2. Kolonne . Am Kopf entsteht ein Gemisch etwa der Zusammensetzung des Heteroazeotrops II. Es wird der Phasentrennung zugeführt.
6. Im Sumpf fällt ein Wasser/Ethanol-Gemisch an: 62% W, 38% E, das in der 3. Kolonne in das Azeotrop I und in reines Wasser (Sumpf) zerlegt wird.
7. Anstelle von Benzol lassen sich auch n-Hexan, Trichlorethylen als Schleppmittel verwenden
8. Weitere Anwendungen:
 - Essigsäureentwässerung: mit z.B. Ethylendichlorid als Schleppmittel; Essigsäure/Wasser bildet zwar kein Azeotrop, hat a ber nur ein sehr kleines $\alpha \approx 14$.

6.3 Extraktiv-Rektifikation

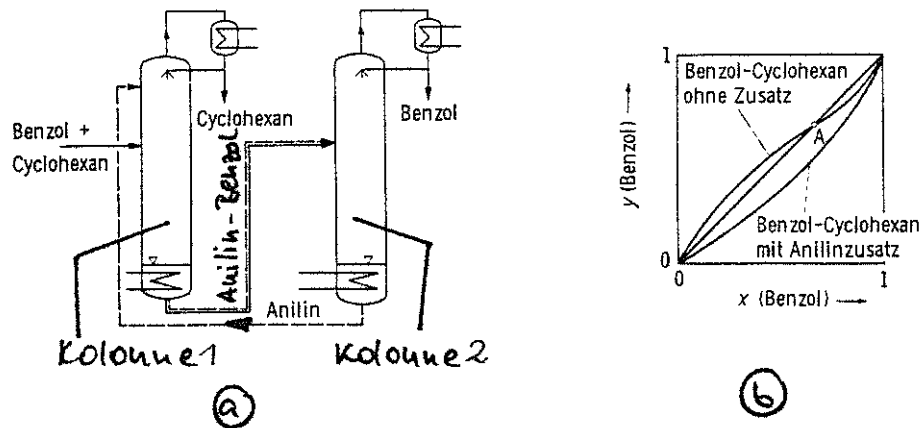


Abb. 23 (a) Extraktive Rektifikation von Benzol/Cyclohexan mit
 hochsiedendem Anilin als Zusatzkomponente,
 (b) Gleichgewichtsdiagramm mit und ohne Anilinzusatz.

1. $T_{S, \text{Benzol}} = 80,1^\circ\text{C}$; $T_{S, \text{Cyclohexan}} = 80,8^\circ\text{C}$; ohne Zusatzkomp. Anilin
 azeotroper Punkt bei A. Azeotrope Rektifikation zu aufwendig, da n_{th} zu groß wäre.
2. durch Zusatz von Anilin wird der Partialdruck von Benzol stark erniedrigt \implies rel. Flüchtigkeit $\alpha \ll 1 \implies$ Gleichgew.kurve erhält Ausbauchung unterhalb der Diagonalen, d.h. der azeotrope Punkt A verschwindet.
3. Der Feed besteht aus dem Ausgangsgemisch Benzol/Cyclohexan, etwas darüber wird Anilin eingespeist.
 Im Sumpf der 1. Kolonne reichert sich ein Benzol/Anilin-Gemisch an, infolge der starken Partialdruck-Erniedrigung des Benzols durch Anilin. Am Kopf kann das tiefersiedende Cyclohexan gewonnen werden, bzw. ein Teil wird in die Kolonne 1 zurückgeführt.
4. das Sumpfproduktgemisch Anilin/Benzol von Kolonne 1 wird als Feed in Kolonne 2 eingespeist. Dort erfolgt Auftrennung in das tiefersiedende Kopfprodukt Benzol und in das höhersiedende Anilin, das in Kolonne 1 zurückgeführt wird. Da das Anilin im Kreislauf geführt wird – ähnlich wie ein Extraktionsmittel – wird das Verfahren als extraktive Rektifikation bezeichnet.

5. i.a. wird die extraktive Rektifikation der Azeotrop-Rektifikation vorgezogen, da bei ersterer der Zusatzstoff nicht verdampft wird
 ⇒ niedrigerer Energieverbrauch
6. Breite Anwendung, z.B. bei der Trennung von Aromaten und Nichtaromaten mit den Trennungsmitteln:
 Anilin, Phenol, Furfural, N-Methylpyrrolidon, Wasser u.a.
7. Konkurrenz: Flüssig/Flüssig Extraktion, bei temperaturempfindlichen Gemischen.

7 Rektifizierapparate

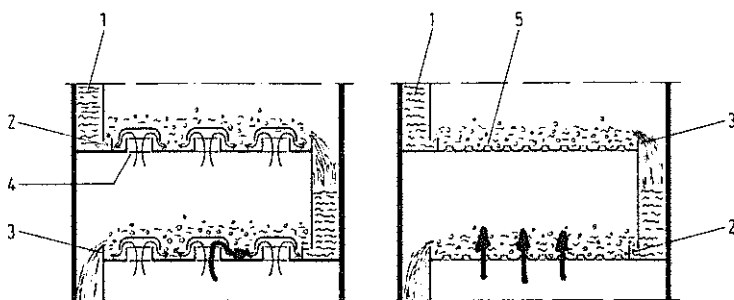
Rektifizierapparat besteht aus :

- Trennkolonne
- Verdampfer und Kondensator für Phasenumkehr
- Wärmeaustauscher zum Aufheizen und Abkühlen der Produktströme

Trennkolonnen :

- Bodenkolonnen: am häufigsten eingesetzt
- Kolonnen mit Packungen (Füllkörperkolonnen): vor allem bei geringen Drücken eingesetzt.

7.1 Bodenkolonnen



45524 a

Schematische Darstellung eines Glockenbodens (a) und eines Siebbodens (b)
 1 Zulauf, 2 Zulaufwehr, 3 Ablaufwehr, 4 Glocke mit Kamin, 5 Löcher

Flüssigkeit wird durch Ablaufwehr gestaut.

Glockenböden : Flüssigkeit kann bei niedrigen Dampfgeschw. u_g nicht durchregnen, wegen der *Deckel* \Rightarrow großer Belastungsspielraum, Druckverlust Δp jedoch rel. groß.

Siebböden: u_g muß Mindestwert haben, sonst regnet Flüssigkeit durch die Löcher und läuft nicht mehr über die Wehre ab;
 Δp rel. gering

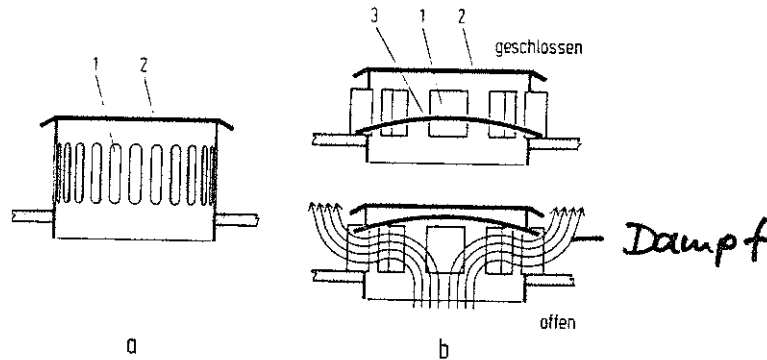


Abb 25 a) Flachglocke (Bauart Stahl), b) Ventilteller (Bauart Stahl, VarioFlex VV 12)
 1 Dampfaustrittsschlitze, 2 Deckel, 3 Ventilteller

Ventilböden: Δp ebenfalls gering wie bei Siebböden. Durch Anpassungsmöglichkeit des Ventiltellers (Vertikalbewegung) an die Dampfbelastung gibt es auch bei kleinerem u_g kein Herabregnen von Flüssigkeit \Rightarrow großer Belastungsspielraum und Δp klein.

7.2 Füllkörperkolonnen

■ regellose Schüttungen

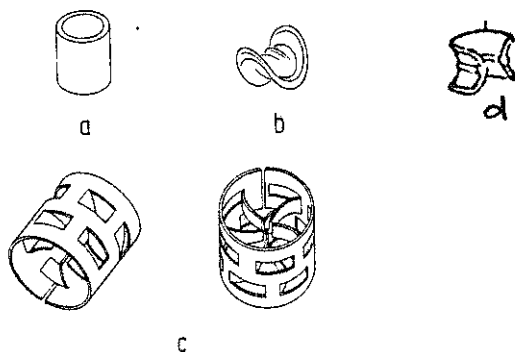


Abb. 26 Häufige Füllkörperarten (regellose Schüttungen)

- a) Raschig-Ring (Keramik, Metall)
- b) Berl-Sattel (Keramik)
- c) Pall-Ring (Kunststoff, Metall)
- d) Intalox-Sattel (Keramik, Kunststoff)

Füllkörper sollen mögl. große Grenzfläche zum Dampfstrom bilden:
die Flüssigkeit rieselt über die Formkörper dem Dampf entgegen und bildet einen Film. Füllkörperkolonnen heißen auch Rieselkolonnen.
Füllkörperschüttungen ruhen auf Rosten.

Bachbildung: Zusammenlaufen der Flüssigkeit innerhalb der Schüttung

Randgängigkeit: vermehrter Flüssigkeitsstrom an Kolonnenwand

obere Belastungsgrenze (Fluten): u_g so groß, daß Flüssigkeit staut und nicht mehr nach unten fließen kann.

Auswahl von Füllkörpern:

- Kosten pro Schichthöhe
- Durchsatz
- Druckverlust bzw. Schichthöhe
- $d_{\text{Kolonne}}/d_{\text{Füllkörper}} \geq 8$ bis 12 : sonst Hohlräume am Rand, welche Randgängigkeit vergrößern
- Anpassung an Flüssigkeitsbelastung (nicht zu gering, sonst keine gleichmäßige Berieselung).

■ Geordnete Packungen:

- gleichmäßige Verteilung von Flüssigkeit und Dampf über den Kolonnenquerschnitt
- keine Randgängigkeit oder Bachbildung
- gute Trennwirkung bei geringem Druckverlust
(z.B. Trennstufenzahlen von 4 bis 7 pro m bei $\Delta p \approx 0.1$ bis 1 mbar pro Trennstufe (Sulzer-Packung BX)):

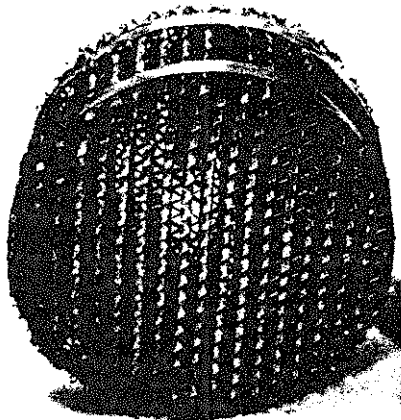


Abb 27

Gewebepackung (Fa. Sulzer)