



Institut für chemische
Verfahrenstechnik
und Umwelttechnik



Technische
Universität
Graz

Diplomarbeit

Reaktivrektifikation

Heterogen katalysierte Reaktivrektifikation am

**System: Essigsäure - Methanol
Methylacetat - Wasser**

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Diplom-Ingenieurs
der Studienrichtung Verfahrenstechnik

Erstellt von:
Peter Zorn

Unter der Leitung von:
Univ. - Prof. Dipl. - Ing. Dr. techn. Matthäus Siebenhofer
Mag. rer. nat. Dr. techn. Peter Letonja

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

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

Ort, Datum

Unterschrift

STATUTORY DECLARATION

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

Place, Date

Signature

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinen Betreuern Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Matthäus Siebenhofer und Mag.rer.nat. Dr. techn. Peter Letonja, für die Ermöglichung der Durchführung meiner Diplomarbeit am Institut für chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik sowie die hervorragende Betreuung, bedanken.

Ebenso möchte ich mich bei dem gesamten Team des Institutes für chemische Verfahrenstechnik bedanken die mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen.

Besonderer Dank gilt meiner Familie die mir mein Studium ermöglichen, sowie meiner Freundin die mich immer in jeder erdenklichen Weise unterstützt hat.

Überdies möchte ich mich bei allen meinen Freunden bedanken, durch die ich im Leben neben dem Studium Kraft und Motivation tanken konnte.

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war es, eine heterogen katalysierte Reaktivrektifikation in einem modularen Aufbau zu entwickeln, die die Adaption einer vorhandenen Praktikumskolonne ermöglicht. Der modulare Aufbau sollte die Möglichkeit eröffnen, verschiedene Katalysatoren in einfacher Weise vergleichen zu können. Als Grundlage für die Adaption der Praktikumskolonne wurde eine thermische und eine hydraulische Charakterisierung, im System Methanol Wasser, der Praktikumskolonne durchgeführt.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit war die Ermittlung der Stoffdaten, im Besonderen in Bezug auf die binären Teilsysteme des quaternären Systems Essigsäure Methanol Methylacetat Wasser. Über Aktivitätskoeffizienten Modelle, Dampf-Flüssig- (VLE) und Flüssig-Flüssig- (LLE) Gleichgewichtsdaten berechnet. Dieses System ist das Modellsystem für die Verifizierung des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten modularen Aufbaus. Der Entwurf der Reaktoren stellte eine besondere Herausforderung dar, wodurch es notwendig war fünf Entwicklungsstufen des Reaktors zu entwerfen und zu testen. In den Versuchen konnte gezeigt werden, dass mit diesem modularen heterogen katalytischen Aufbau ein Umsatz von ~70% erreicht.

Im Ausblick wurde ein Konzept für eine Optimierung, des in dieser Arbeit entworfenen und untersuchten Reaktors erstellt, dass zu einer erleichterten Prozesskontrolle führen sollte.

Abstract

The aim of this work is to develop a heterogeneously catalysed reactive rectification with a modular design, which enables the adaption of an available internship column. A modular assembly should provide a simple comparison of various catalysts. The basis for the adaption of the internship column was a thermal and a hydraulic characterization in the system methanol water of the internship column.

An additional focus of this thesis is the investigation of substance property data, especially in terms of the binary subsystem of the quaternary system acetic acid, methanol, methyl acetate, water. Thereby vapour-liquid-equilibrium (VLE) and liquid-liquid-equilibrium (LLE) data were generated with activity coefficient models. In order to verify the modular design, which was developed within the frame of this work, this system was used as a basis. A major challenge was to find a design concept for the reactors. It was necessary to construct and test five different design principles of the reactor. The tests showed that with this modular heterogeneous catalytic design a conversion of ~70% could be yielded.

As future prospect a concept was prepared for optimizing the reactor designed to obtain facilitated process control.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|----------|
| 1 | EINLEITUNG | 1 |
| 2 | GRUNDLAGEN | 2 |
| 2.1 | DESTILLATION, REKTIFIKATION | 2 |
| 2.1.1 | <i>Destillation</i> | 2 |
| 2.1.2 | <i>Rektifikation</i> | 3 |
| 2.2 | GLEICHGEWICHTSREAKTION | 4 |
| 2.3 | REAKTION IM BETRACHTETEN SYSTEM | 5 |
| 2.4 | KATALYSE | 6 |
| 2.5 | UMSATZ UND AUSBEUTE | 7 |
| 2.5.1 | <i>Umsatz</i> | 7 |
| 2.5.2 | <i>Ausbeute</i> | 8 |
| 2.5.3 | <i>Selektivität</i> | 9 |
| 2.6 | REAKTIVREKTIFIKATION | 10 |
| 2.7 | DAMPF-FLÜSSIGKEITSGLEICHGEWICHT (VLE) | 11 |
| 2.8 | AZEOTROPE | 17 |
| 2.9 | FLÜSSIG-FLÜSSIGGLEICHGEWICHT (LLE) | 22 |
| 2.10 | DIE THEORETISCHE STUFENZAHL NACH MCCABE-THIELE | 25 |
| 2.10.1 | <i>Vereinfachungen des McCabe-Thiele Verfahrens</i> | 26 |
| 2.10.2 | <i>Arbeitslinien</i> | 27 |
| 2.10.3 | <i>Graphische und mathematische Ermittlung der Stufenzahl</i> | 32 |
| 2.11 | HYDRAULISCHE CHARAKTERISIERUNG | 34 |
| 2.11.1 | <i>Belastungsberechnung nach TSB-Modell</i> | 34 |
| 2.11.2 | <i>Druckverlust in der Kolonne</i> | 40 |
| 2.12 | STOFFDATEN | 44 |
| 2.12.1 | <i>Reinstoffdaten</i> | 44 |
| 2.12.2 | <i>Binäre Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichtsdaten</i> | 49 |
| 2.12.3 | <i>Azeotrope im System</i> | 65 |
| 2.12.4 | <i>Mischungslücken im System Methylacetat Wasser</i> | 66 |
| 2.12.5 | <i>Darstellung des quaternären Gesamtsystems</i> | 71 |
| 2.13 | REAKTORKONZEPT | 72 |
| 2.13.1 | <i>Reaktor Entwicklungsstufe 1</i> | 72 |
| 2.13.2 | <i>Reaktor Entwicklungsstufe 2</i> | 73 |
| 2.13.3 | <i>Reaktor Entwicklungsstufe 3</i> | 74 |
| 2.13.4 | <i>Reaktor Entwicklungsstufe 4</i> | 75 |
| 2.13.5 | <i>Reaktor Entwicklungsstufe 5</i> | 76 |
| 2.13.6 | <i>Reaktor Entwicklungsstufe 6 (Ausblick)</i> | 77 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3 | VERSUCHE | 78 |
| 3.1 | VERSUCHE ZUR KOLONNENCHARAKTERISIERUNG | 78 |
| 3.1.2 | <i>Versuchsdurchführung</i> | 80 |
| 3.1.3 | <i>Versuchsauswertung</i> | 81 |
| 3.1.4 | <i>Interpretation der Ergebnisse</i> | 87 |
| 3.2 | VORVERSUCHE REAKTIVREKTIFIKATION | 88 |
| 3.2.1 | <i>Versuchsaufbau</i> | 88 |
| 3.2.2 | <i>Versuchsdurchführung</i> | 89 |
| 3.2.3 | <i>Versuchsauswertung</i> | 89 |
| 3.2.4 | <i>Interpretation der Ergebnisse</i> | 90 |
| 3.3 | VERSUCHE REAKTIVREKTIFIKATION | 91 |
| 3.3.1 | <i>Versuchsaufbau</i> | 91 |
| 3.3.2 | <i>Versuchsdurchführung</i> | 93 |
| 3.3.3 | <i>Versuchsauswertung</i> | 94 |
| 3.3.4 | <i>Interpretation der Ergebnisse</i> | 95 |
| 4 | GRUNDLEGENDE BERECHNUNGEN | 97 |
| 4.1 | BERECHNUNGEN ZU KAPITEL 3.1 DEN VERSUCHEN ZUR KOLONNENCHARAKTERISIERUNG | 97 |
| 4.1.1 | <i>Berechnung der theoretischen Stufenzahl nach McCabe-Thiele für ein Binärgemisch</i> | 97 |
| 4.1.2 | <i>Hydraulische Charakterisierung der Kolonne für ein Methanol -Wasser Gemisch</i> | 107 |
| 4.2 | BERECHNUNGEN ZU KAPITEL 3.3 DEN VERSUCHEN DER REAKTIVREKTIFIKATION | 124 |
| 5 | ZUSAMMENFASSUNG | 128 |
| 5.1 | KOLONNENCHARAKTERISIERUNG | 128 |
| 5.2 | REAKTIVREKTIFIKATION | 128 |
| 6 | LITERATURVERZEICHNIS | 129 |
| 7 | ANHANG | 131 |
| 7.1 | ABBILDUNGSVERZEICHNIS | 131 |
| 7.2 | TABELLENVERZEICHNIS | 134 |

1 Einleitung

Das Ziel der Arbeit „Heterogen katalysierte Reaktivrektifikation am System: Essigsäure - Methanol - Methylacetat – Wasser“ ist zum einen die Charakterisierung der sich am Institut befindlichen Praktikumskolonne, als Vorbereitung für eine spätere Adaptierung zu einer Reaktivrektifikationskolonne und zum anderen der Entwurf eines Reaktormoduls mit dem eine heterogen katalysierte Reaktivrektifikation in einer modular aufgebauten Kolonne möglich ist.

Die hydraulische Charakterisierung der Praktikumskolonne soll über Versuche mit dem System Methanol – Wasser erfolgen, die die Ausgangswerte für die thermische Charakterisierung in Form einer Stufenzahlbestimmung nach McCabe-Thiele und die hydraulische Charakterisierung mittels einer Belastungs- und Druckverlustberechnung liefern.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Beschreibung der binären Teilsysteme im quaternären System Essigsäure Methanol Methylacetat Wasser. Dieses quaternäre System beinhaltet die Edukte und Produkte des für die Verifizierung der Funktion des Reaktormoduls gewählten Prozesses zur Erzeugung von Methylacetat durch die Veresterung von Methanol mit Essigsäure.

Die Untersuchungen des Reaktormoduls in einer modular aufgebauten heterogen katalysierten Reaktivrektifikationskolonne sollen in einem Maßstab erfolgen, der einen späteren Einsatz der Module in der Praktikumskolonne erlaubt. Die Verifizierung der Funktion dieser modularen Bauweise soll über den in Versuchen erzielten Umsatz erfolgen.

Der Zweck dieser modularen Bauweise ist eine einfache Möglichkeit für die Durchführung von Katalysatorscreenings bei heterogenen Katalysatoren mit kleinen Partikelgrößen für die Reaktivrektifikation zu schaffen.

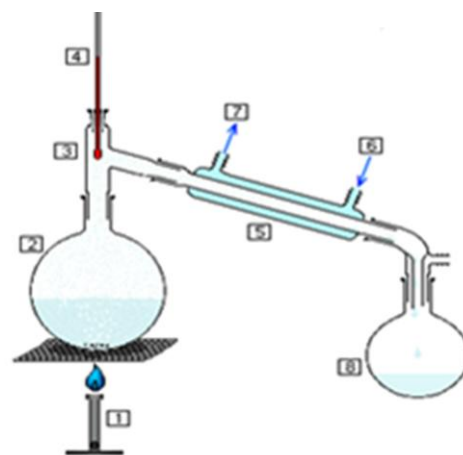
2 Grundlagen

2.1 Destillation, Rektifikation

Die Destillation und die Rektifikation sind sehr ähnliche thermische Trennverfahren. Im Grunde genommen ist die Rektifikation die Weiterentwicklung der Destillation. Sie sind die wichtigsten thermischen Trennverfahren und finden Anwendung in vielen Industriesparten wie zum Beispiel in der Erdölbranche und in der chemischen Industrie. Die Verfahren dienen dazu Flüssigkeitsgemische auf Basis unterschiedlicher relativer Flüchtigkeit der Komponenten zu trennen.^[1]

2.1.1 Destillation

Bei der Destillation wird ein Flüssigkeitsgemisch durch partielle Verdampfung und anschließende Kondensation der Gasphase in zwei Fraktionen unterschiedlicher Zusammensetzung zerlegt. Eine einfache Destillation ist wie in Abbildung 2.1 dargestellt aufgebaut. Hierbei liegt im Destillierkolben (2) das Flüssigkeitsgemisch vor, dieses wird durch eine Wärmequelle (1) erhitzt und beginnt zu sieden. Der dabei entstehende Dampf wird kontinuierlich über den Destillieraufsatz (3) abgezogen und im Kühler (5) kondensiert. Das kondensierte Destillat wird im Destillatsammelbehälter (8) aufgefangen. Da die Konzentration der leichter siedenden Komponente im Dampf höher ist, wird die Konzentration dieser Komponente im Sumpf (2) immer geringer wodurch die Konzentration der schwerer siedenden Komponente ansteigt, somit erfolgt eine Trennung des Ausgangsgemisches. Im Destillatsammelbehälter (8) herrscht die leichter siedende Komponente vor und im Sumpf (2) hat zudem eine Anreicherung der schwerer siedenden Komponente stattgefunden. Aus dem Ausgangsgemisch sind durch die Destillation zwei Flüssigkeitsgemische unterschiedlicher Konzentration entstanden.^{[1], [2]}

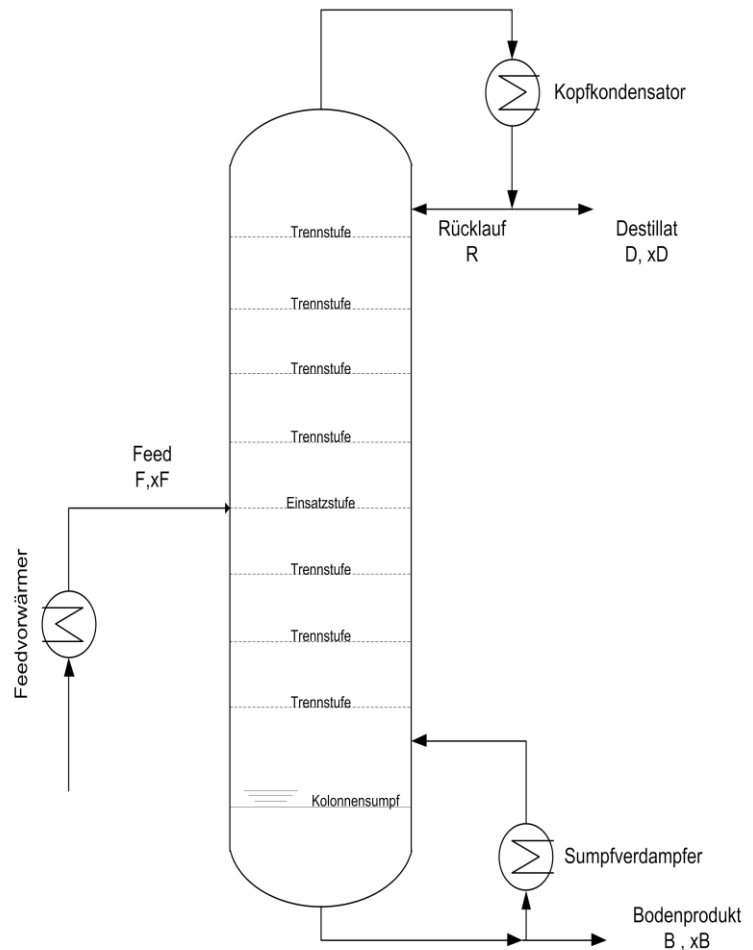


- (1) Wärmequelle (Bunsenbrenner)
- (2) Destillierkolben (Sumpf)
- (3) Destillieraufsatz
- (4) Thermometer
- (5) Kühler
- (6) Kühlwassereingang
- (7) Kühlwasserausgang
- (8) Rundkolben für Destillat

Abbildung 2.1: Prinzip Einfache Destillation^[23]

2.1.2 Rektifikation

Bei der Rektifikation werden im Prinzip mehrere Destillationsstufen in Serie geschaltet, wobei die Heizung der Kolonne ausschließlich im Sumpf und im Feedvorwärmer erfolgt (siehe Abbildung 2.2). Der aufsteigende Dampfstrom übernimmt das Heizen der übrigen Trennstufen. Im Kopf der Kolonne wird der Dampf im Kopfproduktkühler kondensiert. Ein Teil des Kopfproduktes wird als flüssiger Rücklauf wieder in die Kolonne geführt. Der Vorteil dieser Prozessführung liegt im Wesentlichen darin, dass sich in dem erzeugten Dampf die leichter siedende Komponente in größerem Ausmaß anreichert als in der rückfließenden Flüssigkeit. Diese Anreicherung findet auf den sogenannten Trennstufen statt. Die Trennstufen sind Einbauten in der Kolonne um Dampf und Flüssigkeit in intensiven Kontakt zu bringen. Die Einbauten, die die Kontaktflächen bereitstellen,



| | |
|-------|-------------------------------|
| F | Einsatzstrom (Feed) |
| D | Destillat(Kopfprodukt) |
| B | Bodenprodukt (Sumpfprodukt) |
| x_F | Molenbruch des Einsatzstromes |
| x_D | Molenbruch des Destillats |
| x_B | Molenbruch des Bodenproduktes |

Abbildung 2.2: Prinzip Rektifikationkolonne

können in 3 Typen unterteilt werden. Böden, Füllkörper und strukturierte Packungen. Auf jeder dieser Trennstufen wird im Idealfall das Dampf-Flüssiggleichgewicht erreicht. Somit kann eine höhere Reinheit der Produktströme erreicht werden als bei einer einfachen Destillation. Ein weiterer großer Vorteil besteht in der Minimierung des thermischen Aufwandes um ein Produkt mit der gewünschten Reinheit zu erzeugen, da nicht nach jeder Stufe neu aufgeheizt werden muss. ^{[1], [2]}

2.2 Gleichgewichtsreaktion

Der Ablauf einer chemischen Reaktion wird in einer Reaktionsgleichung dargestellt. Dabei befinden sich auf der linken Seite die Ausgangsstoffe(Edukte) und auf der rechten Seite die Produkte. Die stöchiometrischen Koeffizienten geben jeweils an wie viele Mole einer Substanz an der Reaktion beteiligt sind. Die Trennung der Edukte und Produkte wird über einen Pfeil dargestellt, der die Ablaufrichtung der Reaktion darstellt. Der allgemeine Fall einer Gleichgewichtsreaktion Gleichung (2.1) ist eine Reaktion die in beide Richtungen abläuft.



| | | |
|--------------|-------|--------------------------------|
| A, B | | Edukte |
| C, D | | Produkte |
| a, b, c, d | | stöchiometrische Koeffizienten |

Es gibt also eine Hin- und eine Rückreaktion. Diese beiden Reaktionen laufen zunächst mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist die Änderung der Konzentration über die Zeit Gleichung (2.2).

$$r = -\frac{dc}{dt} \quad (2.2)$$

| | | |
|------|-------|----------------------------|
| r | | Reaktionsgeschwindigkeit |
| dc | | Änderung der Konzentration |
| dt | | Änderung der Zeit |

Anfangs liegt beispielsweise nur A und B vor, wodurch die Hinreaktion mit großer Geschwindigkeit abläuft. Die Rückreaktion kann jedoch noch nicht stattfinden, da weder C noch D vorhanden ist. Zu einem differentiell späteren Zeitpunkt steigt die Geschwindigkeit der Rückreaktion leicht an, da nun bereits C und D gebildet wurden. Die Geschwindigkeit der Hinreaktion nimmt im Gegensatz dazu leicht ab, weil zu diesem Zeitpunkt die Konzentrationen der Edukte leicht gefallen ist. Diese Zu- bzw. Abnahme der

Reaktionsgeschwindigkeit findet so lange statt bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, bei dem Hin- und Rückreaktion dieselbe Geschwindigkeit besitzen. ^{[3][4]}

2.3 Reaktion im betrachteten System

Die Reaktion im System ist eine Gleichgewichtsreaktion wie in Kapitel 2.2 beschrieben. Die Hinreaktion wird als Veresterung bezeichnet und die Rückreaktion als Verseifung (Abbildung 2.3). Die Reaktion wird wegen der Abspaltung von Wasser auch als Kondensationsreaktion bezeichnet.

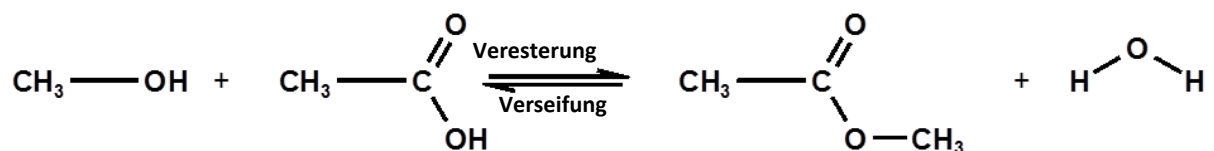


Abbildung 2.3: Reaktionsgleichung

Die Reaktion ist eine verhältnismäßig langsame Reaktion. Die Gleichgewichtskonzentration würde ohne Katalysator erst nach einem Zeitraum von 49 Tagen erreicht werden, daher wird die Reaktion mit einem Katalysator beschleunigt ^{[5], [6]}

2.4 Katalyse

Die Katalyse ist eine Beschleunigung einer Reaktion durch einen Katalysator. Der Katalysator ist ein Stoff der die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, ohne dass der Stoff selbst verbraucht wird. Durch den Einsatz des Katalysators kann der Weg der Reaktion geändert werden. Durch die Änderung des Weges wird die Reaktionsenergie zwar nicht verändert, jedoch die Aktivierungsenergie.

Dies kann anhand eines einfachen Beispiels erklärt werden. Angenommen eine nicht katalysierte Reaktion läuft nach dem Prinzip (2.3) und die katalysierte Reaktion, über ein Zwischenprodukt, nach dem Prinzip (2.4).



A, B Edukte
C Produkt



A, B Edukte
Kat Katalysator
AKat Zwischenprodukt
C Produkt

Wie in Abbildung 2.4 ersichtlich ist, ist die Reaktionsenergie (Gibbssche Energie) in beiden Fällen identisch ist. Die Aktivierungsenergie der katalysierten Reaktion ist jedoch deutlich geringer, als die der nicht katalysierten Reaktion. Dies führt zu einer Beschleunigung der Reaktion. Die Rückreaktion wird ebenfalls katalysiert (Abbildung 2.4).

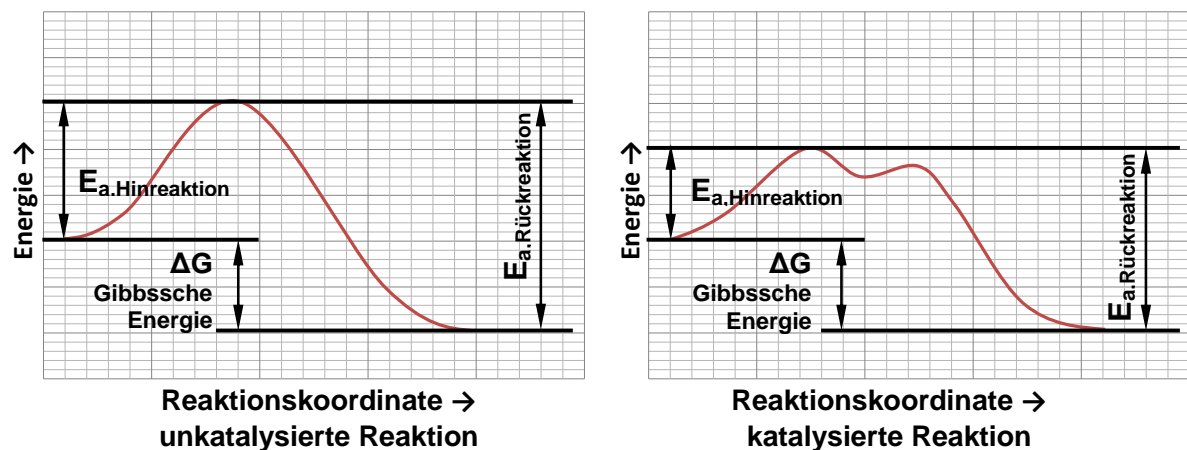


Abbildung 2.4: Vergleich unkatysierte Reaktion mit katalysierter Reaktion

Die Katalyse kann in homogene Katalyse und in heterogene Katalyse unterteilt werden. Bei der homogenen Katalyse liegen Katalysator und Reaktanden in der gleichen Phase vor (mischbar) und bei der heterogenen in verschiedenen Phasen (nicht mischbar). In der Regel handelt es sich bei der heterogenen Katalyse um Katalysatoren in Form von Feststoffen, an deren Oberfläche die Reaktanden adsorbiert werden. ^{[4], [7]}

2.5 Umsatz und Ausbeute

Die Aufgabe der Reaktion im System ist es gemäß der Reaktionsgleichung die Edukte in Produkte umzuwandeln. Um eine solche Reaktion bewerten zu können ist eine Maßeinheit notwendig, aus der ersichtlich ist, in welchem Maß dies geschehen ist. So ist es möglich, verschiedene Verfahren bezüglich der eingesetzten Edukte zum Erzeugen der benötigten Produkte zu bewerten. Der Umsatz ist hierbei die maßgebliche Größe. Wenn des Weiteren noch Nebenreaktionen auftreten in denen unerwünschte Nebenprodukte erzeugt werden, ist eine weitere Größe zur Quantifizierung notwendig. ^{[3], [7]}

2.5.1 Umsatz

Der Umsatz (2.5) gibt das Verhältnis der umgesetzten zur eingesetzten Menge eines Stoffes an.

$$X_i = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}} \quad (2.5)$$

| | | |
|-----------|-------|---|
| X_i | | Umsatz der Spezies i |
| $n_{i,0}$ | | eingesetzte Menge der Spezies i (Eduktseite) |
| n_i | | nach der Reaktion noch vorhandene Menge der Spezies i (Produktseite) |

Aus der Definition des Umsatzes (2.5) geht hervor das sich der Umsatz zwischen 0, wenn nichts umgesetzt wird, und 1 wenn die gesamte eingesetzte Stoffmenge verbraucht wird bewegt ($0 \leq X_i \leq 1$). Der Umsatz wird des Öfteren auch als Prozentzahl ($0\% \leq X_i \leq 100\%$) angegeben.^{[3], [7]}

2.5.2 Ausbeute

Die Ausbeute (2.6) gibt an in wie weit ein bestimmtes Edukt zu einem bestimmten Produkt reagiert und bezieht sich somit auf Stoffpaarungen.

$$Y_i = \frac{n_k - n_{k,0}}{n_{i,0}} * \frac{|v_i|}{v_k} \quad (2.6)$$

| | | |
|-----------|-------|--|
| Y_{ki} | | Ausbeute der Spezies k bezogen auf die Leitspezies i |
| $n_{k,0}$ | | eingesetzte Menge der Spezies k (Eduktseite) |
| n_k | | nach der Reaktion vorhandene Menge der Spezies k (Produktseite) |
| $n_{i,0}$ | | eingesetzte Menge der Leitspezies i (Eduktseite) |
| v_k | | Stöchiometrischer Koeffizient der Spezies k (Produktseite) |
| v_i | | Stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i (Eduktseite) |

Wie schon beim Umsatz geht aus der Definitionsgleichung (2.6) hervor, dass sich die Ausbeute zwischen ($0 \leq Y_{ki} \leq 1$) bewegt. Auch in diesem Fall ist eine Angabe in [%] üblich.^{[3], [7]}

2.5.3 Selektivität

Alternativ zur Ausbeute kann auch durch die Selektivität beschrieben werden wie viel Produkt aus einem bestimmten Edukt umgesetzt wird.

$$S_{ki} = \frac{n_k - n_{k,0}}{n_{i,0} - n_i} * \frac{|v_i|}{v_k} = \frac{Y_{ki}}{X_i} \quad (2.7)$$

| | | |
|-----------|-------|---|
| S_{ki} | | Selektivität der Spezies k bezogen auf die Leitspezies i |
| $n_{k,0}$ | | eingesetzte Menge der Spezies k (Eduktseite) |
| n_k | | nach der Reaktion vorhandene Menge der Spezies k (Produktseite) |
| $n_{i,0}$ | | eingesetzte Menge der Leitspezies i (Eduktseite) |
| n_i | | nach der Reaktion noch vorhandene Menge der Spezies i (Produktseite) |
| v_k | | Stöchiometrischer Koeffizient der Spezies k (Produktseite) |
| v_i | | Stöchiometrischer Koeffizient der Spezies i (Eduktseite) |
| Y_{ki} | | Ausbeute der Spezies k bezogen auf die Leitspezies i |
| X_i | | Umsatz der Spezies i |

Aus der Definitionsgleichung (2.7) hervor, dass sich die Selektivität zwischen ($0 \leq S_{ki} \leq 1$) bewegt. Auch in diesem Fall ist eine Angabe in [%] üblich. ^{[3], [7]}

2.6 Reaktivrektifikation

Die Reaktivrektifikation (Abbildung 2.5) ist eine Kombination von zwei Prozessschritten die klassischer Weise getrennt voneinander umgesetzt werden (Abbildung 2.6). Diese Prozessschritte sind die Rektifikation (Kapitel 2.1.2) und die Gleichgewichtsreaktion (Kapitel 2.2).

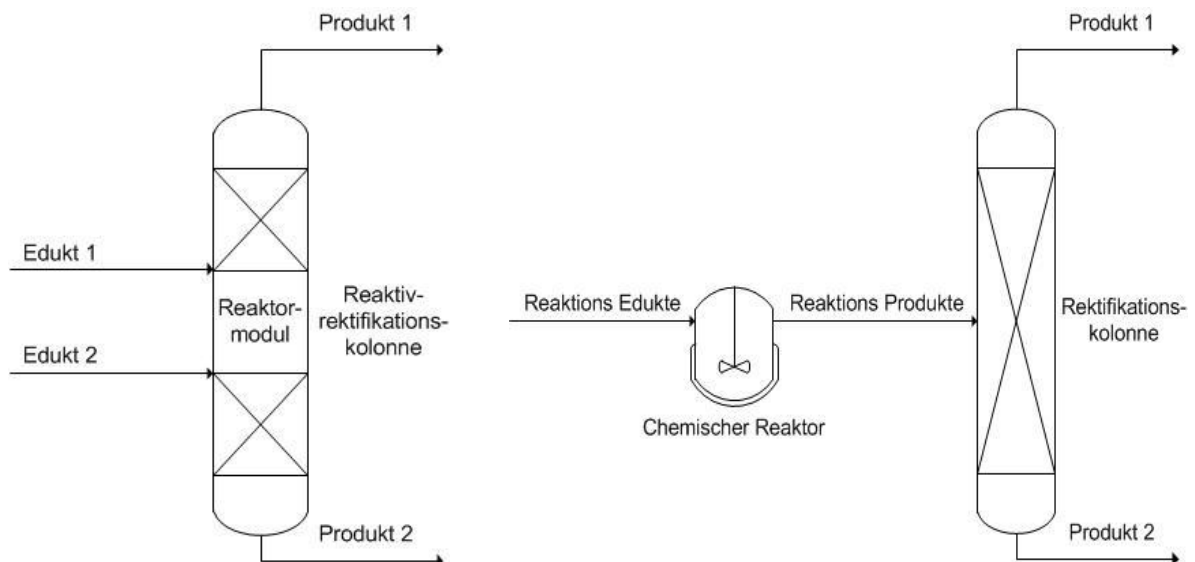


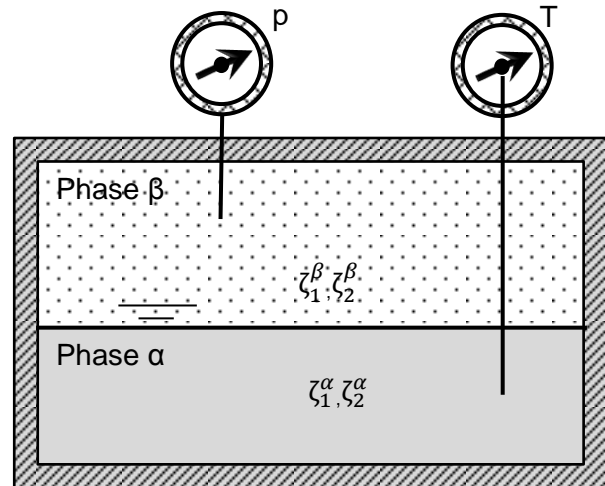
Abbildung 2.5: Reaktivrektifikation

Abbildung 2.6: klassisch Reaktion und Rektifikation

Durch diese Verfahrenskombination ergibt sich eine Reihe von Vorteilen für den Gesamtprozess. Der Grundgedanke der Reaktivdestillation liegt darin, bei einer Gleichgewichtsreaktion Gleichung (2.1) das Gleichgewicht möglichst weit auf die rechte Seite zu schieben. Dies wird durch die Abtrennung der Produkte, die somit nicht mehr für die Rückreaktion zu Verfügung stehen, erreicht. Weitere prozessintensivierende Aspekte dieser Kombination der Prozessschritte können das Umgehen von Azeotropen, die Beschleunigung der Reaktion durch die erhöhte Temperatur oder die Nutzung der Reaktionswärme bei exothermen Reaktionen darstellen. ^[8]

2.7 Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht (VLE)

Bei der Berechnung von Phasengleichgewichten wird im Allgemeinen dem Zusammenhang zwischen Druck, Temperatur und Zusammensetzung von miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen nachgegangen. Zur Veranschaulichung wird dieser in Form von Gleichgewichtsdiagrammen dargestellt. Bei der Rektifikation ist dies wichtig, da auf den theoretischen Trennstufen idealerweise das Phasengleichgewicht erreicht wird. Somit ist jede theoretische Trennstufe eine Gleichgewichtsstufe, wie in Abbildung 2.7 dargestellt. Die Trennung erfolgt aufgrund der unterschiedlichen Konzentration der einzelnen Komponenten in der Flüssig- und in der Dampfphase eines Gemisches bei gegebenem thermodynamischem Zustand. Für dieses Phasengleichgewicht auf den theoretischen Trennstufen müssen folgende, in den Gleichungen (2.8), (2.9), (2.10) und (2.11) angegebenen Bedingungen erfüllt werden.



- α Flüssigphase
- β Dampfphase
- ζ_i^β Konzentrationsmaß Komponente i in der Dampfphase
- ζ_i^α Konzentrationsmaß Komponente i in der Flüssigphase
- p Druck
- T Temperatur

Abbildung 2.7: Gleichgewichtsstufe

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\varphi \tag{2.8}$$

T Temperatur

$\alpha, \beta, \varphi,$ Phasen

$$p^\alpha = p^\beta = \dots = p^\varphi \tag{2.9}$$

p Druck

$\alpha, \beta, \varphi,$ Phasen

$$\mu^\alpha = \mu^\beta = \dots = \mu^\varphi \quad (2.10)$$

μ Chemisches Potential

$\alpha, \beta, \varphi,$ Phasen

$$f^\alpha = f^\beta = \dots = f^\varphi \quad (2.11)$$

f Fugazität

$\alpha, \beta, \varphi,$ Phasen

Um die Bedingung in Gleichung (2.11) ausnützen zu können mussten Hilfsgrößen wie Aktivitätskoeffizient (2.12) und Fugazitätskoeffizient eingeführt werden. Durch diese ist es möglich die Fugazität mit den messbaren Größen Druck, Temperatur und Konzentration auszudrücken. Das Konzentrationsmaß kann willkürlich gewählt werden, jedoch wird es in der Regel mit Molenbrüchen in der Dampf- (y_i) und in der Flüssigphase (x_i) angegeben.

$$\gamma_i \equiv \frac{f_i}{\zeta_i * f_i^0} \quad (2.12)$$

γ_i Aktivitätskoeffizient der Komponente i

f_i Fugazität der Komponente i

f_i^0 Standardfugazität der Komponente i

ζ_i Konzentrationsmaß der Komponente i

$$\varphi_i \equiv \frac{f_i}{\zeta_i * P} \quad (2.13)$$

φ_i Fugazitätskoeffizient der Komponente i

f_i Fugazität der Komponente i

P Gesamtdruck

ζ_i Konzentrationsmaß der Komponente i

Die Fugazität kann mit diesen Hilfsgrößen auf zwei unterschiedliche Arten berechnet werden. Bei kondensierten Phasen wird vorzugsweise der Weg in Gleichung (2.14) beschritten und der in Gleichung (2.15) beschriebene Weg wird überwiegend für die Gasphase gewählt.

$$f_i = x_i * \gamma_i * f_i^0 \quad (2.14)$$

| | | |
|------------|-------|---|
| f_i | | Fugazität der Komponente i |
| x_i | | Molenbruch der Komponente i in der Flüssigphase |
| γ_i | | Aktivitätskoeffizient der Komponente i |
| f_i^0 | | Standardfugazität der Komponente i |

$$f_i = y_i * \varphi_i^V * P \quad (2.15)$$

| | | |
|---------------|-------|--|
| f_i | | Fugazität der Komponente i |
| y_i | | Molenbruch der Komponente i in der Dampfphase |
| φ_i^V | | Fugazitätskoeffizient der Komponente i in der Dampfphase |
| P | | Gesamtdruck |

Als Standardzustand wird bei der Berechnung von Dampf-Flüssiggleichgewichten meistens die reine Flüssigkeit bei Systemdruck und Systemtemperatur gewählt. Für diesen Standardzustand kann die Standardfugazität mit Gleichung (2.16) bestimmt werden.

$$f_i^0 = \varphi_i^S * P_i^S * e^{\frac{v_i * (P - P_i^S)}{R * T}} = \varphi_i^S * P_i^S * P \phi_i \quad (2.16)$$

| | | |
|---------------|-------|--|
| f_i^0 | | Standardfugazität der Komponente i |
| φ_i^S | | Fugazitätskoeffizient der Komponente i bei Sättigung |
| v_i | | Molares Volumen der Komponente i |
| P | | Gesamtdruck |

| | | |
|---------|-------|---------------------------------------|
| P_i^S | | Sättigungsdampfdruck der Komponente i |
| R | | Allgemeine Gaskonstante |
| T | | Temperatur |
| Poy_i | | Poynting Faktor |

Zur Vereinfachung wird eine weitere Hilfsgröße (2.17) eingeführt.

$$\phi_i = \frac{\varphi_i^S * Poy_i}{\varphi_i^V} \quad (2.17)$$

| | | |
|---------------|-------|--|
| ϕ_i | | Hilfsvariable der Komponente i |
| φ_i^S | | Fugazitätskoeffizient der Komponente i bei Sättigung |
| φ_i^V | | Fugazitätskoeffizient der Komponente i in der Dampfphase |

Wenn ein nicht stark assoziierendes System vorliegt und der Systemdruck nicht zu sehr vom Sättigungsdampfdruck abweicht, darf die Gleichgewichtsbeziehung (2.11) näherungsweise zur Gleichung (2.18) vereinfacht werden, da die Hilfsgröße (2.17) mit näherungsweise 1 angenommen werden kann.

$$y_i * P = x_i * \gamma_i * P_i^S \quad (2.18)$$

| | | |
|------------|-------|---|
| y_i | | Molenbruch der Komponente i in der Dampfphase |
| P | | Gesamtdruck |
| x_i | | Molenbruch der Komponente i in der Flüssigphase |
| γ_i | | Aktivitätskoeffizient der Komponente i |
| P_i^S | | Sättigungsdampfdruck der Komponente i |

Für die Berechnung der Gleichgewichtsdaten wird noch eine Beziehung für den Sättigungsdampfdruck benötigt und das Dalton-Gesetz wonach der Gesamtdruck durch aufsummieren der Partialdrücke berechnet wird. Dafür kommt meist mit der Antoine – Beziehung (2.19) zur Anwendung, da die für die Berechnung benötigten Daten meist

bekannt oder in der Literatur, z.B. Dechema Chemistry Data Series ^[9], zu finden sind. Bei der Antoine Beziehung muss auf die Einheiten geachtet werden, denn diese Beziehung stellt Zahlenwertgleichungen dar.

$$\log(P_i^S) = A - \frac{B}{t + C} \quad (2.19)$$

| | | |
|-----------|-------|--|
| P_i^S | | Sättigungsdampfdruck der Komponente i in [Torr, hPa, ...] |
| A, B, C | | Antoine Konstanten |
| t | | Temperatur in [°C, °K, ...] |

$$P = \sum P_i = \sum y_i * P = \sum x_i * \gamma_i * P_i^S \quad (2.20)$$

| | | |
|-------|-------|--------------|
| P_i | | Partialdruck |
|-------|-------|--------------|

Zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten stehen mehrere Modelle zur Verfügung, deren Genauigkeit von dem betrachteten System abhängt.

Ein für das System Methanol - Wasser sehr gut geeignetes Modell ist das Modell nach Margules (2.21).

$$\begin{aligned} \ln(\gamma_1) &= x_2^2 * (A_{12} + 2(A_{21} - A_{12}) * x_1) \\ \ln(\gamma_2) &= x_1^2 * (A_{21} + 2(A_{12} - A_{21}) * x_2) \end{aligned} \quad (2.21)$$

| | | |
|------------------|-------|---|
| γ_i | | Aktivitätskoeffizient der Komponente i |
| x_i | | Molenbruch der Komponente i in der Flüssigphase |
| A_{12}, A_{21} | | Margules Parameter |

Weitere Modelle, die in dieser Arbeit verwendet werden sind, das Modell nach Wilson (2.22) oder das NRTL Modell (2.23).

$$\ln(\gamma_1) = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} * x_2) + x_2 * \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} * x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} * x_1 + x_2} \right)$$

$$\ln(\gamma_2) = -\ln(x_2 + \Lambda_{21} * x_1) + x_1 * \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} * x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} * x_1 + x_2} \right)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} * e^{\left(\frac{-\Delta\lambda_{ij}}{T} \right)} \quad (2.22)$$

| | | |
|----------------------|-------|--|
| γ_i | | Aktivitätskoeffizient der Komponente i |
| x_i | | Molenbruch der Komponente i in der Flüssigphase |
| Λ_{ij} | | Wilson Parameter |
| $\Delta\lambda_{ij}$ | | Wechselwirkungsparameter zwischen den Komponenten i und j |
| v_i, v_j | | molares Volumen der reinen Flüssigkeit der Komponente i und j |

$$\ln(\gamma_1) = x_2^2 * \left(\tau_{21} * \left(\frac{G_{21}}{x_1 + G_{21} * x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{12} * G_{12}}{(x_2 + G_{12} * x_1)^2} \right)$$

$$\ln(\gamma_2) = x_1^2 * \left(\tau_{12} * \left(\frac{G_{12}}{x_2 + G_{12} * x_1} \right)^2 + \frac{\tau_{21} * G_{21}}{(x_1 + G_{21} * x_2)^2} \right)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT}$$

$$G_{ij} = e^{(-\alpha_{ij} * \tau_{ij})} \quad (2.23)$$

| | | |
|-----------------|-------|--|
| γ_i | | Aktivitätskoeffizient der Komponente i |
| x_i | | Molenbruch der Komponente i in der Flüssigphase |
| Δg_{ij} | | Anpassbare NRTL Parameter |
| α_{ij} | | Nonrandomness Parameter |
| G_{ij} | | Temperaturabhängige NRTL Parameter der Komponente i und j |
| τ_{ij} | | Temperaturabhängige NRTL Parameter der Komponente i und j |

Ein Vorteil bei der Generierung der Gleichgewichtsdaten mit dieser Methode ist die Möglichkeit der Bestimmung der Temperaturen auf der jeweiligen Gleichgewichtsstufe. Die die Temperatur auf der Gleichgewichtsstufe entspricht der Siedetemperatur des dort vorherrschenden Gemisches. Dieser Umstand ermöglicht es ein theoretisches Temperaturprofil über die Kolonne zu erstellen.^{[10] [9]}

2.8 Azeotrope

Azeotrope sind Gemische, die sich in der Zusammensetzung der Flüssigphase und der Dampfphase nicht unterscheiden ($x=y$). Sie verhalten sich beim Sieden als wären sie Reinstoffe. Deshalb können azeotrope Gemische durch eine einfache Rektifikation nicht mehr in ihre Komponenten zerlegt werden. Azeotrope können in diverse Typen unterteilt werden, welche in Tabelle 1 dargestellt sind.

Tabelle 1: Typen von Azeotropen in Binären Systemen^[11]

| Typ des Azeotropes | | Systeme mit diesem Typ | schematische Abbildung des Typ | |
|--------------------|--|--|-----------------------------------|--|
| 1 | homogenes Druckmaximum (tiefsiede) | 1-Propanol – Wasser | x-y | Abbildung 2.8 |
| | | Ethanol – Benzen | p x-y | Abbildung 2.9 |
| | | Ethanol – 1,4-Dioxan | T x-y | Abbildung 2.10 |
| 2 | heterogenes Druckmaximum (tiefsiede) | 1-Butanol – Wasser | x-y | Abbildung 2.11 |
| | | Benzen – Wasser | p x-y | Abbildung 2.12 |
| | | Methanol - Cyclohexan | T x-y | Abbildung 2.13 |
| 3 | homogenes Druckminimum (hochsiede) | Chloroform – Ethylacetat Chloroform .-2-Butanon | x-y p x-y T x-y | Abbildung 2.14 Abbildung 2.15 Abbildung 2.16 |
| 4 | Druckmaximum (tiefsiede) Azeotrop in einem System mit Mischungslücke | 2-Butanon – Wasser | x-y | Abbildung 2.17 |
| | | 2-Butanol Wasser | p x-y | Abbildung 2.18 |
| | | Methylacetat Wasser | T x-y | Abbildung 2.19 |
| 5 | Doppelazeotrop | Benzen – Hexaflourbenzen | x-y | Abbildung 2.20 |
| | | Methylacetat – 1,2- Epoxybutan | p x-y | Abbildung 2.21 |
| | | Diethylamin - Methanol | T x-y | Abbildung 2.22 |
| 6 | Druckminimum (hochsiede) Azeotrop in einem System mit Mischungslücke | Triethylamine – Essigsäure | x-y | Abbildung 2.23 |
| | | Hydrogenchlorid-Wasser | p x-y | Abbildung 2.24 |
| | | Hydrogenbromid - Wasser | T x-y | Abbildung 2.25 |

Bei den Hochsiede-Typen liegt die Siedetemperatur des azeotropen Gemisches über den Siedetemperaturen der Reinstoffe und bei den tiefsiedenden Typen liegt sie unterhalb der Siedetemperatur der Reinstoffe ^{[10], [11], [12], [13]}

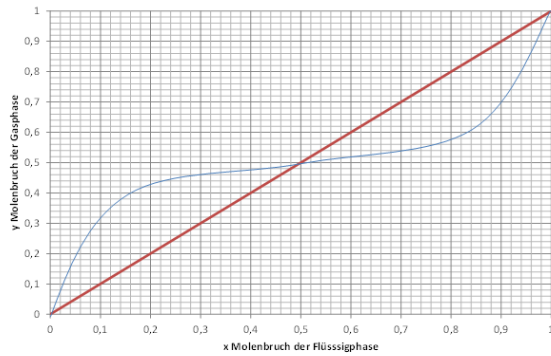


Abbildung 2.8: x-y Diagramm Azeotrop Typ 1 [11]

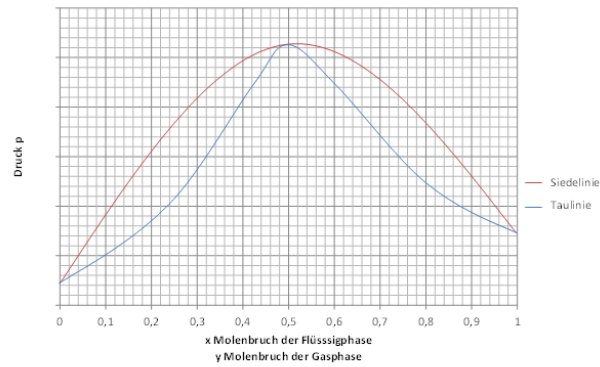


Abbildung 2.9: p x-y Diagramm Azeotrop Typ 1 [11]

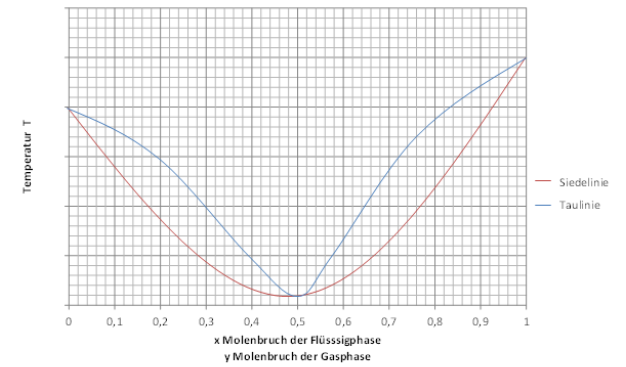


Abbildung 2.10: T x-y Diagramm Azeotrop Typ 1 [11]

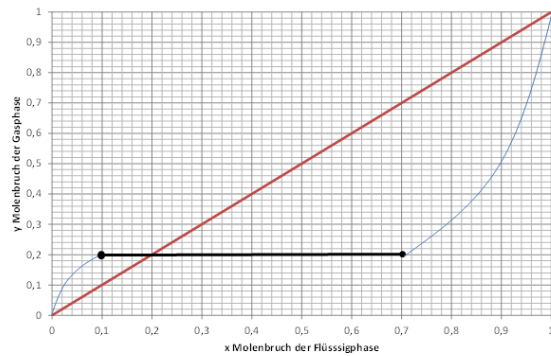


Abbildung 2.11: x-y Diagramm Azeotrop Typ 2 [11]

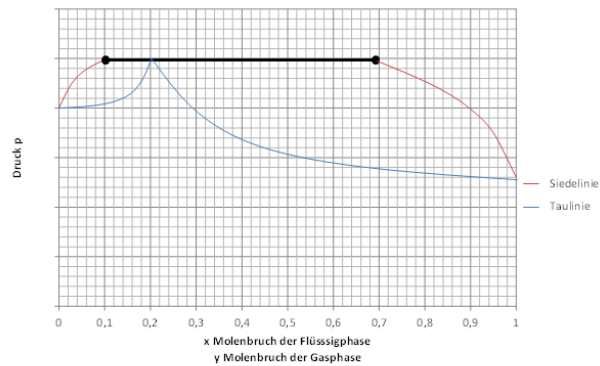


Abbildung 2.12: p x-y Diagramm Azeotrop Typ 2 [11]

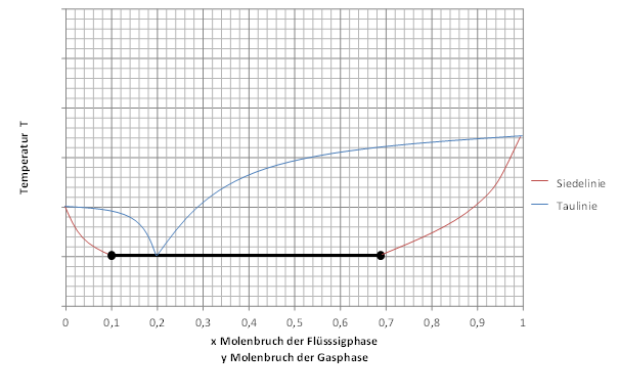


Abbildung 2.13: T x-y Diagramm Azeotrop Typ 2 [11]

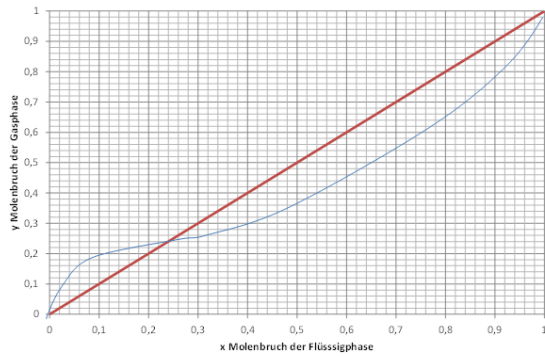


Abbildung 2.14: x-y Diagramm Azeotrop Typ 3 ^[11]

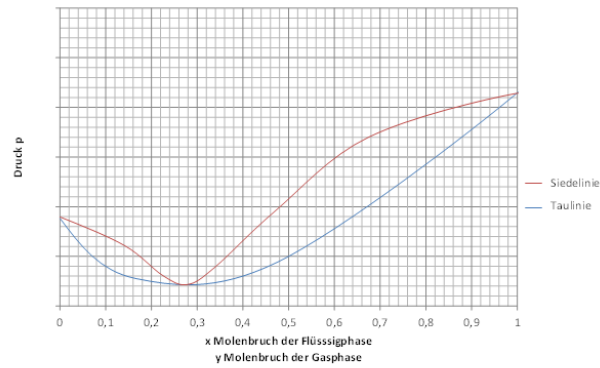


Abbildung 2.15: p x-y Diagramm Azeotrop Typ 3 ^[11]

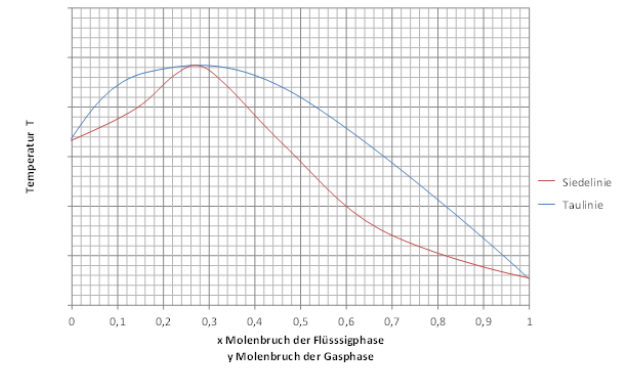


Abbildung 2.16: T x-y Diagramm Azeotrop Typ 3 ^[11]

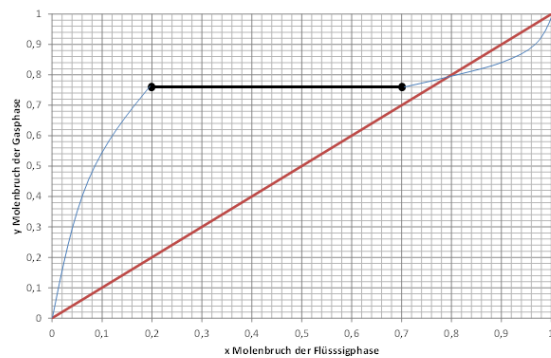


Abbildung 2.17: x-y Diagramm Azeotrop Typ 4 ^[11]

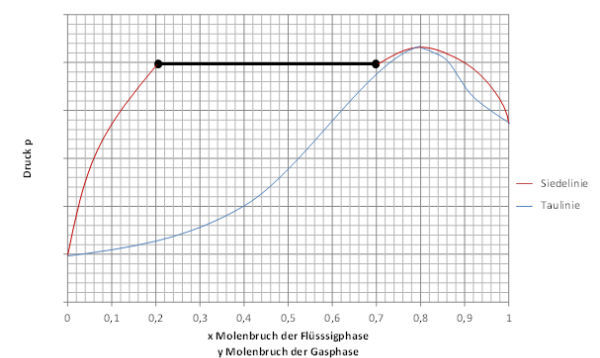


Abbildung 2.18: p x-y Diagramm Azeotrop Typ 4 ^[11]

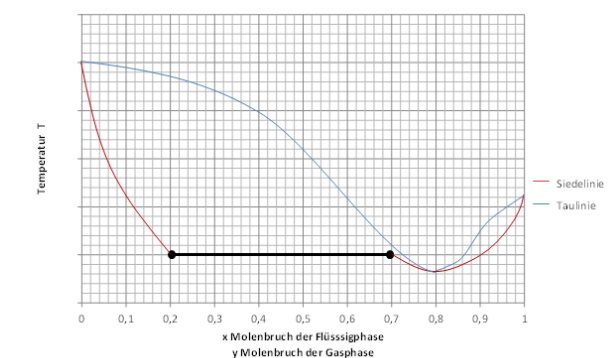


Abbildung 2.19: T x-y Diagramm Azeotrop Typ 4 ^[11]

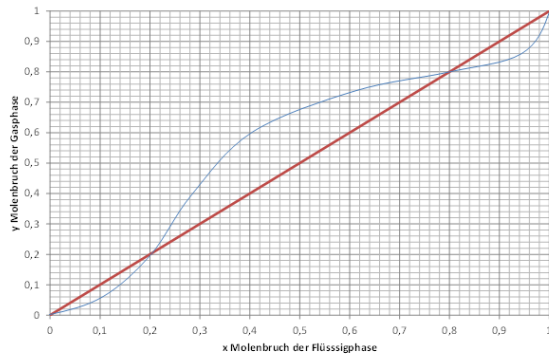


Abbildung 2.20: x-y Diagramm Azeotrop Typ 5 ^[11]

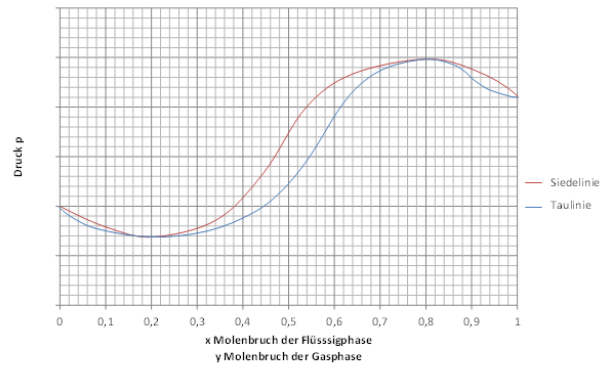


Abbildung 2.21: p x-y Diagramm Azeotrop Typ 5 ^[11]

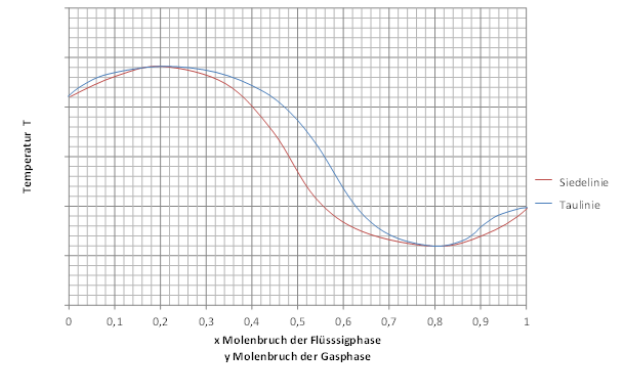


Abbildung 2.22: T x-y Diagramm Azeotrop Typ 5 ^[11]

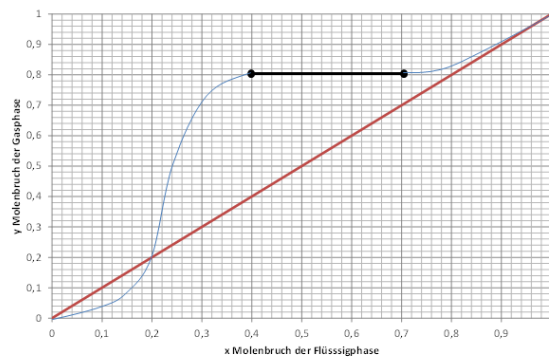


Abbildung 2.23: x-y Diagramm Azeotrop Typ 6 ^[11]

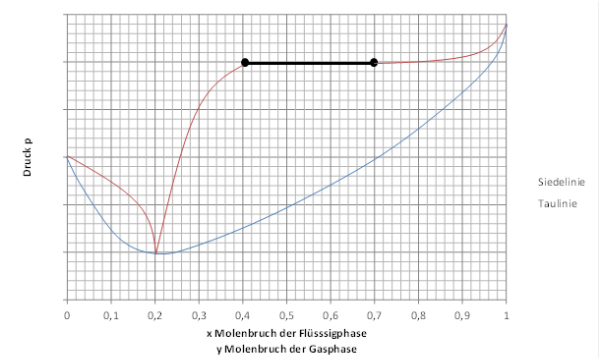


Abbildung 2.24: p x-y Diagramm Azeotrop Typ 6 ^[11]

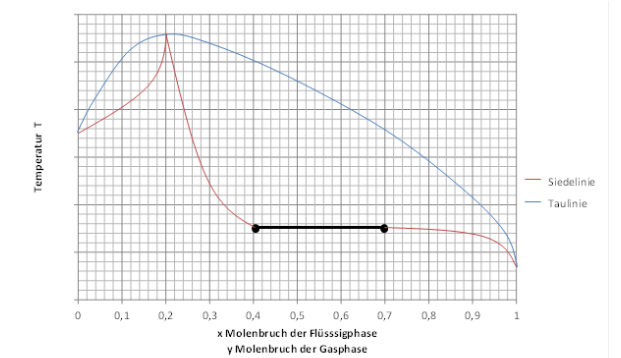


Abbildung 2.25: T x-y Diagramm Azeotrop Typ 6 ^[11]

2.9 Flüssig-Flüssiggleichgewicht (LLE)

Bei stark realen Systemen kann es zu einem Gleichgewicht zwischen 2 flüssigen Phasen kommen, so dass sich kein homogenes Gemisch, sondern ein Gemisch aus zwei Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Konzentrationen ausbildet. Wie bereits in Kapitel 2.7 beschrieben muss für ein Gleichgewicht der beiden Phasen die Fugazität in beiden Phasen gleich groß sein wobei jetzt beide Phasen flüssig sind.

nach

$$f^{\alpha} = f^{\beta} \quad (2.11)$$

Durch die Bezugnahme auf einen Standardzustand wird die Hilfsgröße der Aktivität (2.24) eingeführt (vgl. (2.12)).

$$a_i \equiv \frac{f_i}{f_i^0} \quad (2.24)$$

| | | |
|---------|-------|------------------------------------|
| a_i | | Aktivität der Komponente i |
| f_i | | Fugazität der Komponente i |
| f_i^0 | | Standardfugazität der Komponente i |

Aus der Kombination der beiden Gleichungen (2.11) (2.24) geht hervor, dass die Mischung bei gleicher Aktivität in beiden Phasen im Gleichgewicht steht. Als physikalischer Grund für diese partielle Entmischung ist das Prinzip vom Energieminimum. Dies kann durch die Darstellung der Gibbsschen Mischungsenthalpien (2.29) bzw. der dimensionslosen Gibbsschen Mischungsenthalpien über den Konzentrationsverlauf Abbildung 2.26 sehr gut verdeutlicht werden. Die Gibbssche Mischungsenthalpie wird über die Gibbssche Enthalpie der idealen Mischung und der Gibbsschen Exzessenthalpie berechnet. Die Gibbsschen Exzessenthalpie beschreibt die Abweichung der realen Mischung von der idealen Mischung.

$$\Delta g = \Delta g^{id} + g^E \quad (2.25)$$

| | | |
|-----------------|-------|--|
| Δg | | Gibbssche Mischungsenthalpie |
| Δg^{id} | | Gibbssche Enthalpie der idealen Mischung |
| Δg^E | | Gibbssche Exzessenthalpie |

Die Gibbssche Enthalpie der idealen Mischung (2.30) und die Gibbssche Exzessenthalpie (2.31) können über die Aktivitätskoeffizienten berechnet werden.

$$\Delta g^{id} = R * T * \sum_i x_i * \ln x_i \quad (2.26)$$

| | | |
|-----------------|-------|---|
| Δg^{id} | | Gibbssche Enthalpie der idealen Mischung |
| R | | Allgemeine Gaskonstante |
| T | | Temperatur |
| x_i | | Molenbruch der Komponente i in der Flüssigphase |

$$g^E = R * T * \sum_i x_i * \ln \gamma_i \quad (2.27)$$

| | | |
|------------|-------|--|
| g^E | | Gibbssche Exzessenthalpie |
| R | | Allgemeine Gaskonstante |
| T | | Temperatur |
| γ_i | | Aktivitätskoeffizient der Komponente i |

Aus diesen Gleichungen ergibt sich die dimensionslose Gibbsschen Mischungsenthalpie nach

$$\left(\frac{\Delta g}{RT} \right) = \sum_i x_i * \ln(x_i * \gamma_i) \quad (2.29), (2.30), (2.31)$$

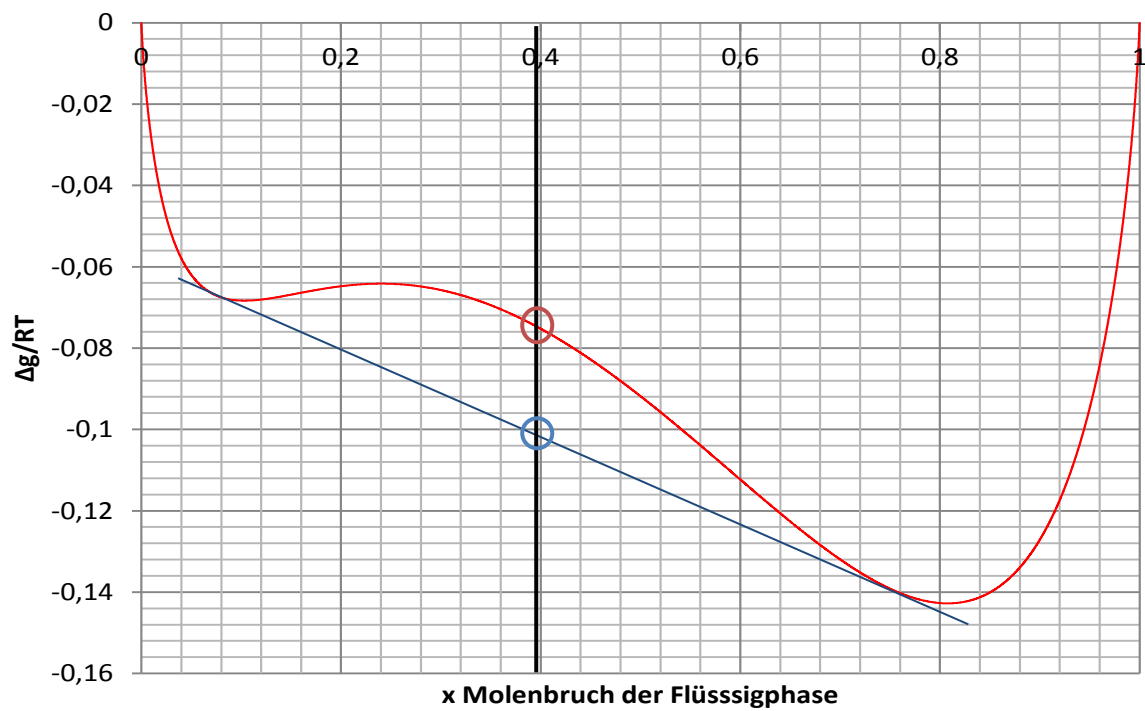
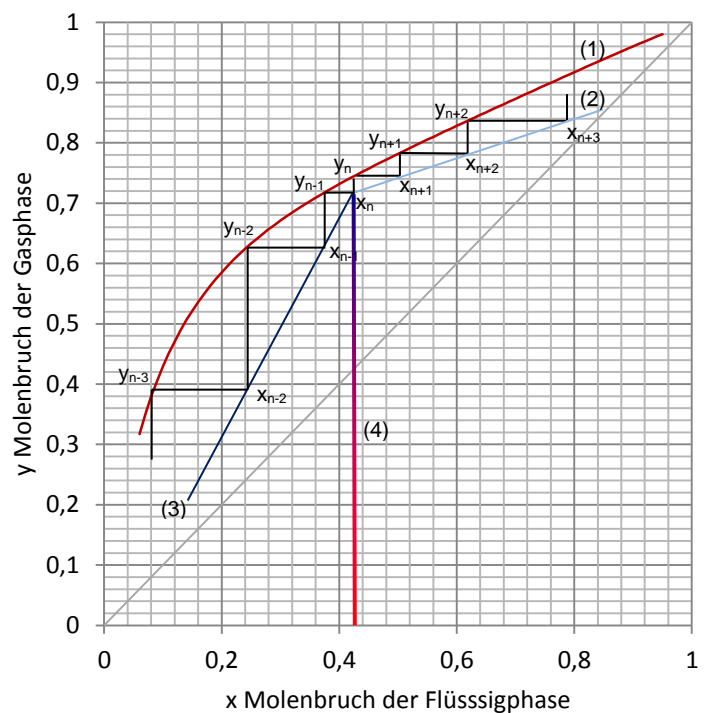
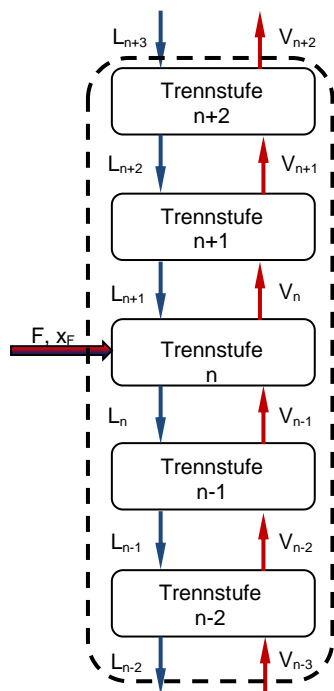


Abbildung 2.26: Schematischer Verlauf der dimensionslosen Gibbsschen Mischungsenthalpie bei einer Mischungslücke^[10]

Der rote Kreis stellt in Abbildung 2.26 die Energie im Falle einer hypothetischen homogenen Mischung dar. Der blaue Kreis auf der Tangente die Energie für die heterogene Mischung. Die Energie für die Mischung aus zwei Flüssigphasen ist also bei einer vorhandenen Mischungslücke geringer, als die für eine hypothetische homogene Mischung.^{[10], [5], [14]}

2.10 Die theoretische Stufenzahl nach McCabe-Thiele

Bei der Methode nach McCabe – Thiele wird von dem Grundgedanken ausgegangen, dass eine Rektifikation, wie bereits in Kapitel 2.1.2 erwähnt, eine Aneinanderreihung von Destillationsapparaturen ist. In jeder dieser Apparaturen herrscht Gleichgewicht zwischen Dampf- und Flüssigphase. Die Trennwirkung wird dadurch erreicht, dass das System von dem Flüssigstrom der darüber liegenden Stufe und durch den Gasstrom der darunterliegenden Stufe beeinflusst wird (Abbildung 2.27). Um unter diesen Bedingungen das Gleichgewicht zu erhalten wird vom Flüssigstrom der darüber liegenden Stufe die leichter siedende Komponente partiell verdampft und aus dem Gasstrom der darunter liegenden Stufe die schwerer siedende Komponente partiell kondensiert. Somit reichert sich der aufsteigende Dampfstrom mit der leichter siedenden Komponente an und der herabfließende Flüssigkeitsstrom mit der schwerer siedenden Komponente. Diese Vorstellung lässt sich auch in einem graphischen Modell darstellen (Abbildung 2.28).



- (1) Gleichgewicht
- (2) Verstärkergerade
- (3) Abtriebsgerade
- (4) Feedkonzentration
- n Trennstufennummerierung

Abbildung 2.27:
Gleichgewichtsstufenkonzept

Abbildung 2.28: Stufenkonstruktion in einem
Gleichgewichtsdiagramm

In dieser graphischen Darstellung pendelt die Konzentration zwischen der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtskurve und einer Arbeitslinie. Die Arbeitslinie stellt eine Gerade dar die durch Abzug oder Zugabe von Flüssigkeits- bzw. Gasströmen beeinflusst wird. Eine solche Beeinflussung stellt beispielsweise die Einsatzstromzugabe dar. Diese Beeinflussung ist jedoch der Normalfall, da ein kontinuierlicher Betrieb einer Rektifikationskolonne ohne Einsatzstrom nicht möglich wäre. Dies wird auch in dem Berechnungsmodell durch Aufteilung der Arbeitslinie in Verstärkergerade und Abtriebsgerade berücksichtigt. ^{[1], [2]}

2.10.1 Vereinfachungen des McCabe-Thiele Verfahrens

- Die molaren Verdampfungsenthalpien aller Komponenten sind gleich (2.28).

$$\Delta h_V = konst. \tag{2.28}$$

Δh_V Molare Verdampfungsenthalpie

Dies trifft für viele homologe Substanzen, wie etwa für Kohlenwasserstoffe mit guter Näherung zu.

- Die Änderung der spezifischen Wärmen und damit die Änderung des Wärmeinhalts der Komponenten im Bereich zwischen Kopf- und Sumpftemperatur sind vernachlässigbar. Als Folge daraus ergibt sich, dass innerhalb eines betrachteten Kolonnenabschnittes, in dem keine Material- und Energiezufuhr bzw. (-abfuhr) vorstättengeht, die Mengen an Dampf und Flüssigkeit längs dieses Kolonnenabschnittes konstant sein müssen (2.29).

$$\dot{V}_n = konst. , \dot{L}_n = konst. \tag{2.29}$$

\dot{V}_n Dampfstrom der Stufe n

\dot{L}_n Flüssigstrom der Stufe n

- Die Mischungswärmen der Komponenten seien vernachlässigbar (2.30).

$$\Delta h_{mix} = 0 \tag{2.30}$$

Δh_{mix} Mischungswärme

- Die Wärmeverluste der Kolonne sind vernachlässigbar (2.31).

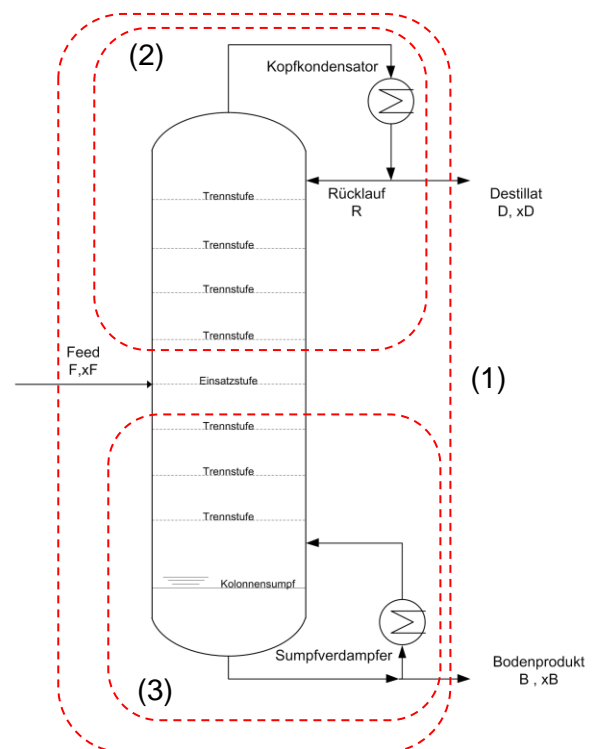
$$E_{vert} = 0 \tag{2.31}$$

E_{vert} Wärmeverluste über die Kolonne

Die Annahme konstanter Stoffströme ist im Grunde nur eine geringe Einschränkung auf die Anwendbarkeit, denn nur in sehr wenigen Systemen variieren die molaren Verdampfungsenthalpien mehr als zehn Prozent.^[1]

2.10.2 Arbeitslinien

Die Arbeitslinien stellen die Übergangszustände zwischen den einzelnen Gleichgewichtsstufen dar. Dieser Übergangszustand ist durch die Zusammensetzung des Dampfes der unterhalb liegenden Stufe, sowie der Zusammensetzung der Flüssigkeit der oberhalb liegenden Stufe charakterisiert. Abbildung 2.27. Arbeitslinien einer Rektifikationkolonne werden unter Berücksichtigung der in Kapitel 2.10.1 getroffenen Vereinfachungen, über die Gesamtstoffbilanz und über die



- (1) Bilanzgebiet 1 Gesamtbilanz
- (2) Bilanzgebiet 2 Bilanz über die Verstärkersäule
- (3) Bilanzgebiet 3 Bilanz über die Abtriebsäule

Abbildung 2.29: Bilanzgebiete Rektifikationkolonne

Für die Berechnung der Arbeitslinien werden jeweils die Bilanzen um den Arbeitsbereich (2),(3) sowie die Gesamtbilanz (1) Abbildung 2.29 benötigt. Über die Grenzen des Bilanzgebietes 1 können die Gesamtstoffbilanz (2.32) und die Komponentenbilanz (2.33) aufgestellt werden.

$$\dot{F} = \dot{D} + \dot{B} \quad (2.32)$$

- \dot{F} Einsatzstrom (Feed)
- \dot{D} Kopfproduktstrom (Destillat)
- \dot{B} Sumpfprodukt (Bodenproduktstrom)

$$\dot{F} * x_F = \dot{D} * x_D + \dot{B} * x_B \quad (2.33)$$

- x_F Molenbruch der Flüssigkeit im Einsatzstrom
- x_D Molenbruch der Flüssigkeit im Kopfproduktstrom
- x_B Molenbruch der Flüssigkeit im Sumpfprodukt

Aus den Gleichungen (2.32) und (2.33) folgt ein Zusammenhang (2.34) zwischen Kopfproduktstrom und Einsatzstrom.

$$\dot{D} = \frac{x_F - x_B}{x_D - x_B} * \dot{F} \quad (2.34)$$

Im Bilanzgebiet 2 wird über die Verstärkersäule bilanziert.

$$\dot{V}_n = \dot{L}_{n+1} + \dot{D} \quad (2.35)$$

- \dot{V}_n Dampfstrom des Bodens n
- \dot{L}_{n+1} Flüssigstrom des darüber liegenden Bodens
- \dot{D} Kopfproduktstrom (Destillat)

$$\dot{V}_n * y_n = L_{n+1} * x_{n+1} + \dot{D} * x_D \quad (2.36)$$

| | | |
|-----------|-------|---|
| y_n | | Molenbruch des Dampfes am Boden n |
| x_{n+1} | | Molenbruch der Flüssigkeit des darüber liegenden Bodens |
| x_D | | Molenbruch der Flüssigkeit im Kopfproduktstrom |

Mit den in Gleichung (2.29) getroffenen Vereinfachungen und den Gleichungen (2.35), (2.36) ergibt sich die Gleichung für die Betriebslinie in der Verstärkersäule

$$y_n = \frac{L}{\dot{V}} * x_{n+1} + \frac{\dot{D}}{\dot{V}} * x_D \quad (2.37)$$

Eine weitere Vereinfachung kann durch einführen des externen Rücklaufverhältnisses (2.38) und der Bilanz über den Kolonnenkopf (2.39) getroffen werden.

$$r = \frac{\dot{R}}{\dot{D}} \quad (2.38)$$

| | | |
|-----------|-------|--------------------------------|
| r | | Externes Rücklaufverhältnisses |
| \dot{R} | | Rücklaufstrom |
| \dot{D} | | Kopfproduktstrom |

$$\dot{V} = \dot{R} + \dot{D} \quad (2.39)$$

| | | |
|-----------|-------|----------------------------|
| \dot{V} | | Dampfstrom am Kolonnenkopf |
| \dot{R} | | Rücklaufstrom |
| \dot{D} | | Kopfproduktstrom |

Die Gleichungen (2.37) und (2.38) führen zur Gleichung der Betriebsgeraden in der Verstärkersäule in der Form (2.40).

$$y_n = \frac{r}{r+1} * x_{n+1} + \frac{x_D}{r+1} \quad (2.40)$$

Aus diesen Formen der Betriebsgeraden (2.37), (2.40) sind die Steigung (2.41) und der Ordinatenabschnitt (2.42) herauszulesen.

$$k = \frac{\dot{L}}{\dot{V}} = \frac{r}{r+1} \quad (2.41)$$

k Steigung der Betriebsgeraden in der Verstärkersäule

$$b = \frac{\dot{D}}{\dot{V}} * x_D = \frac{x_D}{r+1} \quad (2.42)$$

b Ordinatenabschnitt der Betriebsgeraden in der Verstärkersäule

Der Ordinatenabschnitt (2.42) ist von speziellen Interesse für die graphische Lösung des McCabe-Thiele Verfahrens, da sich dadurch die Betriebsgerade sehr leicht in das Gleichgewichtsdiagramm eintragen lässt (Kapitel 0.)

Im Bilanzgebiet 3 wird über die Abtriebssäule bilanziert.

$$\dot{L}_n = \dot{V}_{n-1} + \dot{B} \quad (2.43)$$

\dot{L}_n Flüssigstrom des Bodens n

\dot{V}_{n-1} Dampfstrom des darunter liegenden Bodens

\dot{B} Sumpfprodukt (Bodenproduktstrom)

$$L_n \cdot x_n = V_{n-1} \cdot y_{n-1} + \dot{B} \cdot x_B \quad (2.44)$$

- x_n Molenbruch der Flüssigkeit am Boden n
- y_{n-1} Molenbruch des Dampfes des darunter liegenden Bodens
- x_B Molenbruch der Flüssigkeit im Sumpfprodukt

Analog zur Vorgehensweise in der Verstärkersäule (2.37) ergibt sich mit den Gleichungen (2.43), (2.44) die Gleichung für die Betriebsgerade in der Abtriebssäule (2.45).

$$y_{n-1} = \frac{\dot{V} + \dot{B}}{\dot{V}} \cdot x_n - \frac{\dot{B}}{\dot{V}} \cdot x_B \quad (2.45)$$

Mit den Arbeitslinien und dem Dampf- Flüssiggleichgewicht (Kapitel 2.7) ist es möglich die theoretische Stufenzahl der Kolonne zu ermitteln.^[1]

2.10.3 Graphische und mathematische Ermittlung der Stufenzahl

Die Ermittlung der Stufenzahl kann sowohl graphisch als auch mathematisch erfolgen. Die graphische Ermittlung der Stufenzahl erfolgt wie in Abbildung 2.30 dargestellt.

Zuerst werden die geforderten Konzentrationen, sowie die Feed Zusammensetzung in das Gleichgewichtsdiagramm eingetragen. Als nächstes muss der Ordinatenabschnitt b der Verstärkersäule nach Gleichung (2.42) berechnet und in das Diagramm eingetragen werden. Mit dem Ordinatenabschnitt b und der Kopfkonzentration kann die Arbeitslinie der Verstärkersäule eingezeichnet werden. Die Verstärkergerade hat ihren Endpunkt an dem Schnittpunkt mit der Geraden, die die Feedkonzentration angibt. Jedoch ist Vorsicht geboten, da diese Gerade ab der $x=y$ Geraden je nach thermischen Zustand des Feed geneigt ist.

Die Abtriebsgerade wird durch Verbinden des Endpunktes der Verstärkergerade mit der Sumpfkonzentration konstruiert.

Die Stufen können ausgehend vom Sumpf in das Diagramm eingetragen werden. In dem gewählten Beispiel (Abbildung 2.30) wären 5 theoretische Stufen notwendig, um die geforderte Kopfkonzentration zu erreichen.

Bei der mathematischen Ermittlung der Stufenzahl wird der graphische Weg mathematisch nachvollzogen. Es wird von der Sumpfkonzentration ausgegangen und mittels der in Kapitel 2.7 beschriebenen Methoden wird die dazugehörige Dampfkonzentration im Gleichgewichtszustand ermittelt. Mit dieser Dampfkonzentration wird die dazugehörige Flüssigkonzentration auf der Arbeitslinie der Abtriebsäule ermittelt. Diese Konzentration wird mit der Flüssigkonzentration des Einsatzstromes verglichen. Liegt die berechnete Konzentration darunter, wird dieser Vorgang so lange wiederholt bis sie erreicht bzw. überschritten wird.

Ist dies der Fall so wird der Vorgang dahingehend abgewandelt, dass anstatt der Arbeitslinie der Abtriebssäule jene der Verstärkersäule verwendet wird und der Vergleich der berechneten Konzentration mit der Kopfkonzentration stattfindet. Bei Überschreiten der Kopfkonzentration ist die geforderte Reinheit erreicht.

Die Anzahl der Wiederholungen der Prozedur gibt die Anzahl der theoretischen Stufen an.^[1]

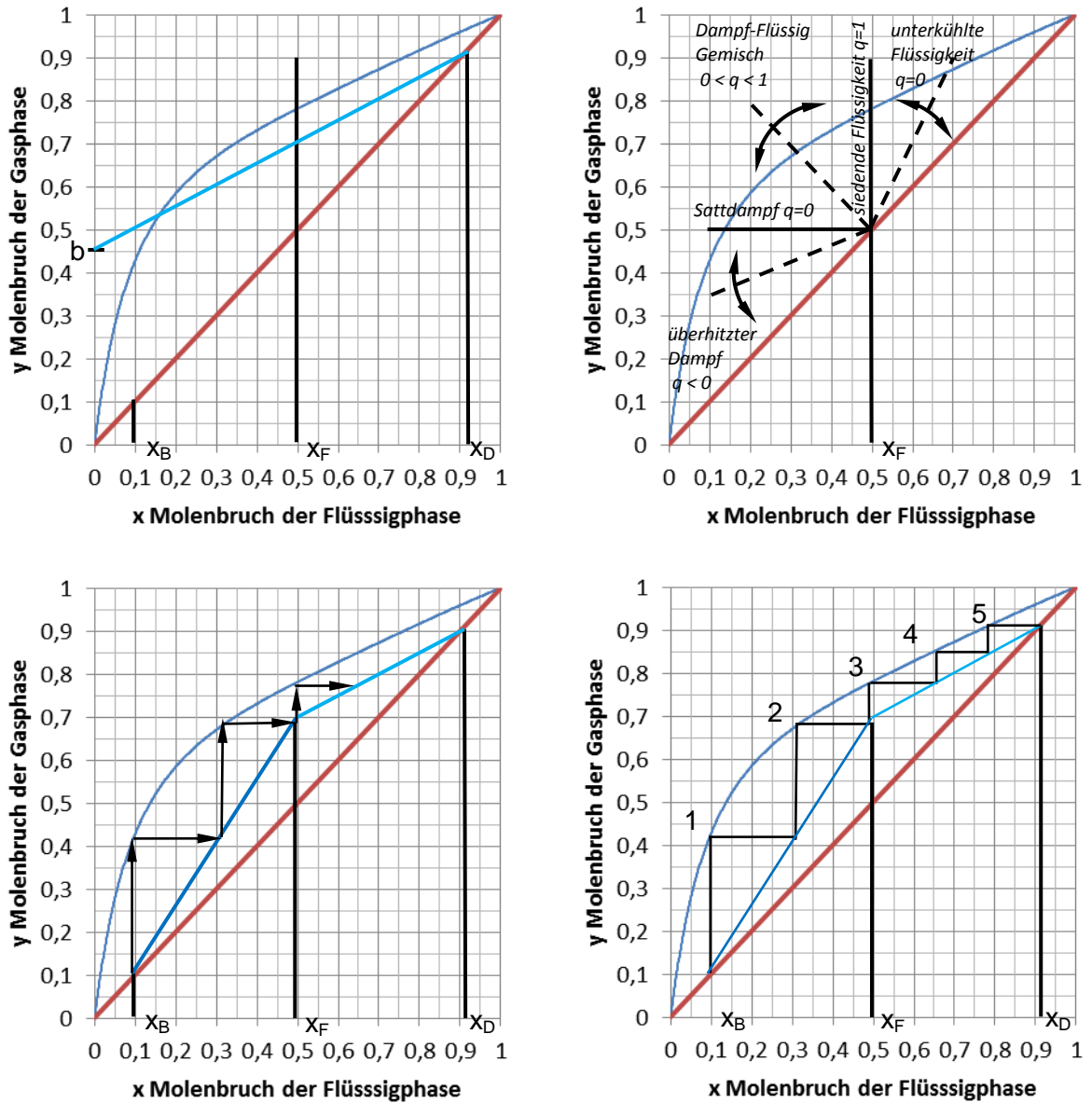


Abbildung 2.30: Schrittweise Stufenkonstruktion nach McCabe-Thiele

2.11 Hydraulische Charakterisierung

Die hydraulische Charakterisierung von Packungskolonnen beruht hauptsächlich auf Verfahren und Modellen, die durch Auswertung von Daten aus experimentellen Untersuchungen erstellt wurden. Daher muss man trotz sorgfältiger Berechnung häufig relativ große Fehler in Kauf nehmen. Diese Fehlertoleranz bewegt sich z.B. beim Tropfen Schwebebett Modell (TSB-Modell 2.11.1) in einer Größenordnung um $\pm 15\%$. Die hydraulische Charakterisierung sollte daher nicht als genaue Berechnung sondern als gute Näherung angesehen werden.^[15]

2.11.1 Belastungsberechnung nach TSB-Modell

Das Tropfen Schwebebett Modell geht von der Vorstellung aus, dass ein schwebendes Bett aus Flüssigkeitströpfchen von einer Gasphase durchströmt wird. Dabei ist zu beachten, dass ein Tröpfchenschwarm betrachtet wird und nicht ein Einzeltropfen. Das Fluten wird in dieser Modellvorstellung so beschrieben, dass der Flutpunkt erreicht ist, wenn die effektive Dampfgeschwindigkeit gleich der effektiven Fallgeschwindigkeit der Tröpfchen ist.

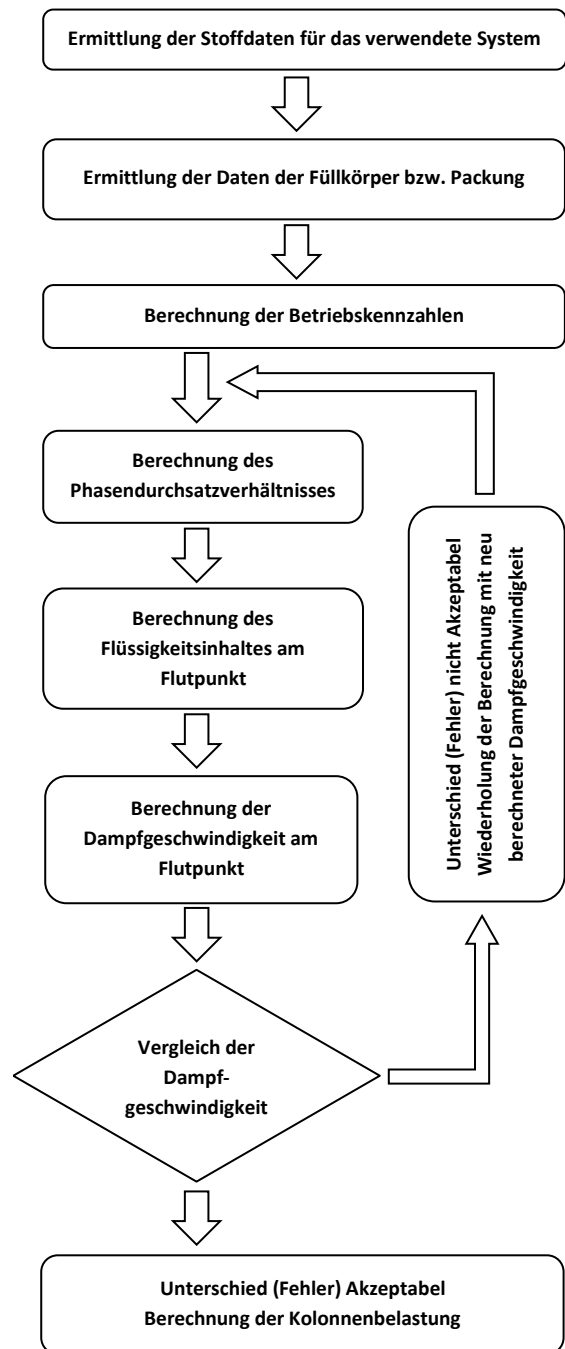


Abbildung 2.31: Belastungsberechnung nach TSB Modell

Gültig ist das TSB Modell für Füllkörperschichten, geordnete Schichten und strukturierte Packungen in Rohrkolonnen mit fluchtend angeordneten Füllkörpern. Für kleine, mäßige und große Phasendurchsatzverhältnisse im Vakuum, im Normaldruckbereich und bei hohen Drücken bis etwa 100 bar. Die Vorgehensweise bei dieser Berechnung wird in Abbildung 2.31 dargestellt. Im Detail würde die Berechnung folgende Daten bzw. Berechnungsschritte benötigen.

Die Berechnung sollte grundsätzlich in Abschnitte für Verstärkersäule und Abtriebssäule aufgeteilt werden, da sich die Flüssigströme durch die Feed Zugabe stark unterscheiden. Auch der Kolonnendurchmesser kann in Abtriebs und Verstärkersäule differieren. Wie in Abbildung 2.31 ersichtlich ist müssen zunächst die Betriebskennzahlen der Kolonne berechnet werden. Die in der Kolonne vorherrschende Dampfgeschwindigkeit und Flüssigphasengeschwindigkeit wird über den Volumenstrom nach (2.46) berechnet.

$$u = \frac{\dot{V}}{A_K} = \frac{\dot{V} * 4}{d_S^2 * \pi} \quad (2.46)$$

| | | |
|-----------|-------|--|
| u | | Dampfgeschwindigkeit bzw. Flüssigphasengeschwindigkeit |
| \dot{V} | | Volumenstrom der Dampfphase bzw. Flüssigphase |
| A_K | | Querschnittsfläche der Kolonne |
| d_S | | Kolonneninnendurchmesser |

Nachfolgend werden der mittlere Tropfendurchmesser (2.47),

$$d_T = \sqrt{\frac{\sigma_L}{(\rho_L - \rho_V) * g}} \quad (2.47)$$

| | | |
|------------------|-------|--|
| d_T | | mittlerer Tropfendurchmesser |
| σ_L | | Oberflächenspannung der Flüssigphase |
| ρ_L, ρ_V | | Dichte der Flüssigphase, Dichte der Dampfphase |
| g | | Erdbeschleunigung |

der hydraulische Kanaldurchmesser der Packung,

$$d_h = 4 * \frac{\varepsilon}{a} \quad (2.48)$$

| | | |
|-------|-------|--|
| d_h | | hydraulischer Kanaldurchmesser der Packung |
|-------|-------|--|

ε relatives Lückenvolumen der Packung
 a spezifische Austauschfläche der Packung

die Reynoldszahl der Flüssigphase (2.49),

$$Re_L = \frac{u_L * \rho_L}{\eta_L * a} \quad (2.49)$$

Re_L Reynoldszahl der Flüssigphase
 u_L Geschwindigkeit der Flüssigphase
 ρ_L Dichte der Flüssigphase
 η_L dynamische Viskosität der Flüssigkeit
 a spezifische Austauschfläche der Packung

der Partikeldurchmesser (2.50),

$$d_p = 6 * \frac{(1 - \varepsilon)}{a} \quad (2.50)$$

d_p Partikeldurchmesser
 ε relatives Lückenvolumen der Packung
 a spezifische Austauschfläche der Packung

der Wandfaktor (2.51)

$$K = \left(1 + \frac{4}{d_s * a} \right)^{-1} \quad (2.51)$$

K Wandfaktor
 d_s Kolonneninnendurchmesser
 a spezifische Austauschfläche der Packung

die Reynoldszahl der Dampfphase (2.52)

$$Re_V = \frac{u_V * d_p}{(1 - \varepsilon) * \nu_V} * K \quad (2.52)$$

| | | |
|---------------|-------|--|
| Re_V | | Reynoldszahl der Dampfphase |
| u_V | | Geschwindigkeit der Dampfphase |
| d_p | | Partikeldurchmesser |
| ε | | relatives Lückenvolumen der Packung |
| ν_V | | kinematische Viskosität der Dampfphase |
| K | | Wandfaktor |

und der Korrekturfaktor der Dampfdichte (2.53) berechnet.

$$K_{\rho_V} = \left(\frac{\rho_V}{\rho_{Luft}} \right)^{0,18} \quad \text{wenn } \rho_V > \rho_{Luft} \quad \text{mit } \rho_{Luft} = 1,165 * \left[\frac{kg}{m^3} \right]$$

$$K_{\rho_V} = 1 \quad \text{wenn } \rho_V \leq \rho_{Luft} \quad \text{mit } \rho_{Luft} = 1,165 * \left[\frac{kg}{m^3} \right] \quad (2.53)$$

| | | |
|---------------|-------|---------------------------------|
| K_{ρ_V} | | Korrekturfaktor der Dampfdichte |
| ρ_V | | Dampfdichte |
| ρ_{Luft} | | Dichte der Luft |

Da die Betriebsdaten wie in Abbildung 2.31 gefordert berechnet wurden, kann mit dem iterativen Berechnungsteil fortgesetzt werden, angefangen mit der Berechnung des Phasendurchsatzverhältnisses (2.54).

$$\lambda_0 = \frac{u_L}{u_V} \quad (2.54)$$

| | | |
|-------------|-------|--------------------------------|
| λ_0 | | Phasendurchsatzverhältnis |
| u_L | | Geschwindigkeit der Dampfphase |

u_V Geschwindigkeit der Dampfphase

Bei einem neuerlichen Durchlauf der Iterationsschleife muss für die Geschwindigkeit der Dampfphase die in (2.57) berechnete Geschwindigkeit der Dampfphase am Flutpunkt eingesetzt werden.

Für die Berechnung des Flüssigkeitsinhalts am Flutpunkt der Kolonne bezogen auf das Volumen der leeren Kolonne (2.56) wird zunächst der Modellparameter m (2.55) benötigt.

$$m = -0,82 + \frac{\lambda_0}{\lambda_0 + 0,5} \quad (2.55)$$

m Modellparameter

λ_0 Phasendurchsatzverhältnis

Als Nächstes wird der bereits erwähnte Flüssigkeitsinhalts am Flutpunkt der Kolonne bezogen auf das Volumen der leeren Kolonne (2.56) berechnet.

$$h_{L,Fl}^0 = \frac{\sqrt{\lambda_0^2(m+2)^2 + 4\lambda_0(m+1)(1-\lambda_0)} - (m+2)\lambda_0}{2(m+1)(1-\lambda_0)} \quad (2.56)$$

$h_{L,Fl}^0$ Flüssigkeitsinhalts am Flutpunkt der Kolonne bezogen auf das Volumen der leeren Kolonne (Hold up)

m Modellparameter

λ_0 Phasendurchsatzverhältnis

Nun kann die Dampfgeschwindigkeit am Flutpunkt (2.57) berechnet werden.

$$u_{V,Fl} = 0,80 * \cos(\alpha) * \varepsilon^{\frac{6}{5}} * \Psi_{Fl}^{-\frac{1}{6}} * \left(\frac{d_T * \Delta\rho * g}{\rho_V} \right)^{\frac{1}{2}} * \left(\frac{d_h}{d_T} \right)^{\frac{1}{4}} * (1 - h_{L,Fl}^0)^{\frac{7}{2}} * K_{\rho V} \quad (2.57)$$

$u_{V,Fl}$ Dampfgeschwindigkeit am Flutpunkt

| | | |
|---------------|-------|--|
| α | | Neigungswinkel der Strömungskanäle in der Packungsschicht |
| ε | | relatives Lückenvolumen der Packung |
| Ψ_{Fl} | | Widerstandsbeiwert für die Einphasenströmung der Dampfphase für die Betriebsbedingungen am Flutpunkt |
| d_T | | mittlerer Tropfendurchmesser |
| $\Delta\rho$ | | Dichtdifferenz (Flüssigphasendichte-Dampfdichte) |
| g | | Erdbeschleunigung |
| ρ_V | | Dampfdichte |
| d_h | | hydraulischer Kanaldurchmesser der Packung |
| d_T | | mittlerer Tropfendurchmesser |
| $h_{L,Fl}^0$ | | Flüssigkeitsinhalts am Flutpunkt der Kolonne bezogen auf das Volumen der leeren Kolonne |
| $K_{\rho V}$ | | Korrekturfaktor der Dampfdichte |

Zum Abschluss des iterativen Berechnungsteils muss überprüft werden, ob die berechnete Dampfgeschwindigkeit am Flutpunkt (2.57) bereits den Anforderungen (2.58) der Anwendung entspricht.

$$u_{V,Fl} - (u_{V,Fl})_{n-1} \leq \Delta u_{erlaubt} \quad (2.58)$$

| | | |
|----------------------|-------|--|
| $u_{V,Fl}$ | | Dampfgeschwindigkeit am Flutpunkt |
| $(u_{V,Fl})_{n-1}$ | | Dampfgeschwindigkeit am Flutpunkt der vorangegangenen Iterationsschleife |
| $\Delta u_{erlaubt}$ | | kleinster noch erlaubte Abweichung |

Ist dies der Fall, so kann nun (Abbildung 2.31) die Flutbelastung B nach (2.59) berechnet werden.

$$B = \frac{u_V}{u_{V,Fl}} \quad (2.59)$$

| | | |
|------------|-------|---------------------------------------|
| B | | Flutbelastung |
| u_V | | Dampfgeschwindigkeit am Betriebspunkt |
| $u_{V,Fl}$ | | Dampfgeschwindigkeit am Flutpunkt |

Der angestrebte Arbeitsbereich einer Kolonne liegt knapp unter der Flutgrenze, da aufgrund hoher Stoffaustauschflächen und guter Phasendurchmischung die optimale Trennleistung erreicht wird.^{[15], [16], [17]}

2.11.2 Druckverlust in der Kolonne

Der angestrebte Arbeitsbereich einer Rektifikationskolonne liegt zwischen Stau- und Flutgrenze, daher wird sich die Berechnung des Druckverlustes an diesen beiden Betriebsfällen orientieren. Das gewählte Berechnungsmodell beschreibt den Druckverlust mit unterschiedlichen Modellgleichungen in diesen Betriebsfällen.

Ab der Staugrenze kann der Dampfstrom nicht mehr ungehindert durch den Kolonnenquerschnitt strömen, da die entgegenfallenden bzw. fließenden Tropfenschwärme temporär partiell aufgestaut werden. Die Dampfphase dispergiert in diesen Phasen in der aufgestauten Flüssigkeit und erzeugt somit optimale Bedingungen für den Stoffaustausch bzw. für die Trennleistung der Kolonne.

Bei einem Überschreiten der Flutgrenze werden dann Flüssigkeitströpfchen vom Dampfstrom mitgerissen. Wie bereits in 2.11.1 beschrieben ist, ist es sinnvoll die Berechnung in die Bereiche für Verstärkersäule und Abtriebssäule aufzuteilen.^[17]

2.11.2.1 Druckverlustberechnung unterhalb der Staugrenze

Die so berechneten Druckverluste sind gültig für einen Bereich bis zu der unteren Grenze des angestrebten Arbeitsbereiches, in dem gerade noch keine Flüssigkeit vom Dampfstrom aufgestaut wird. Die Staugrenze befindet sich in etwa bei einer Flutbelastung von 65%. Ausgegangen wird von der bereits in 2.11.1 beschriebenen Berechnung.

Zunächst müssen der Widerstandsbeiwert (2.60),

$$\begin{aligned} \Psi &= K_1 * Re_V^{K_2} && \text{bei } Re_V < 2100 \\ \Psi &= K_3 * Re_V^{K_4} && \text{bei } Re_V \geq 2100 \end{aligned} \quad (2.60)$$

| | | |
|---------------|-------|---|
| Ψ | | Widerstandsbeiwert |
| $K_{1,2,3,4}$ | | Konstanten zur Bestimmung des Widerstandbeiwertes ^[15] |
| Re_V | | Reynoldszahl der Dampfphase |

Dampfbelastungsfaktor (2.61)

$$F_V = u_V \sqrt{\rho_V} \quad (2.61)$$

| | | |
|----------|-------|---------------------------------------|
| F_V | | Dampfbelastungsfaktor |
| u_V | | Dampfgeschwindigkeit am Betriebspunkt |
| ρ_V | | Dampfdichte |

und der für Packungstypen spezifische Modellparameter (2.62) für die Kolonne berechnet werden.

$$\begin{aligned} C_B &= 0,4 && \text{bei } \textit{Sulzer Typ Y} \\ C_B &= 0,325 && \text{bei } \textit{Sulzer Typ X} \end{aligned} \quad (2.62)$$

| | | |
|-------|-------|---|
| C_B | | Packungstypen spezifische Modellparameter ^[15] |
|-------|-------|---|

Mit diesen Parametern kann der Druckverlust pro Packungshöhe (2.63) kalkuliert werden.

$$\frac{\Delta p}{H} = \Psi * \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} * \frac{F_V^2}{d_P * K} * \left(1 - C_B * \frac{a^{1/3}}{\varepsilon} * u_L^{2/3}\right)^{-5} \quad \text{bei } Re_L \geq 2$$

$$\frac{\Delta p}{H} = \Psi * \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} * \frac{F_V^2}{d_P * K} * \left(1 - \left(\frac{3}{g}\right)^{1/3} * \frac{a^{1/3}}{\varepsilon} * (v_L * u_L)^{2/3}\right)^{-5} \quad \text{bei } Re_L < 2 \quad (2.63)$$

| | | |
|----------------------|-------|---|
| $\frac{\Delta p}{H}$ | | Druckverlust pro Packungshöhe |
| Ψ | | Widerstandsbeiwert |
| ε | | relatives Lückenvolumen der Packung |
| F_V | | Dampfbelastungsfaktor |
| d_P | | Partikeldurchmesser |
| K | | Wandfaktor |
| g | | Erdbeschleunigung |
| C_B | | Packungstypen spezifische Modellparameter ^[15] |
| v_L | | kinematische Viskosität der Flüssigkeit |
| u_L | | Geschwindigkeit der Flüssigphase |

Der gesamte Druckverlust für die Kolonne (2.64) ergibt sich aus der Anzahl und der Höhe der Einzelpackung, sowie den Verlusten der Verstärker- und der Abtriebssäule.

$$\Delta p_{Kolonne} = \left(\frac{\Delta p}{H}\right)_{VS} * h_{VS} * n_{VS} + \left(\frac{\Delta p}{H}\right)_{AS} * h_{AS} * n_{AS} \quad (2.64)$$

| | | |
|---|-------|--|
| $\Delta p_{Kolonne}$ | | Gesamtdruckverlust der Kolonne |
| $\left(\frac{\Delta p}{H}\right)_{VS,AS}$ | | Druckverlust pro Packungshöhe in der Verstärkersäule bzw. in der Abtriebssäule |
| $h_{VS,AS}$ | | Höhe der Einzelpackung in der Verstärkersäule bzw. in der Abtriebssäule |
| $n_{VS,AS}$ | | Anzahl der Einzelpackungen in der Verstärkersäule bzw. in der Abtriebssäule |

2.11.2.2 Druckverlustberechnung am Flutpunkt

Für die Druckverlustberechnung am Flutpunkt wird zunächst der Dampfbelastungsfaktor am Flutpunkt (2.65) berechnet (vgl. (2.61)).

$$F_{V,Fl} = u_{V,Fl} \sqrt{\rho_V} \tag{ 2.65 }$$

| | | |
|------------|-------|------------------------------------|
| $F_{V,Fl}$ | | Dampfbelastungsfaktor am Flutpunkt |
| $u_{V,Fl}$ | | Dampfgeschwindigkeit am Flutpunkt |
| ρ_V | | Dampfdichte |

Mit den bereits aus der Belastungsberechnung Kapitel 2.11.1 bekannten Werten, wird der Druckverlust pro Packungshöhe nach (2.66) berechnet

$$\frac{\Delta p}{H} = \Psi_{Fl} * \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} * \frac{F_{V,Fl}^2}{d_P * K} * \left(1 - 0,407 * \lambda_{0,Fl}^{-0,16} * \frac{a^{1/3}}{\varepsilon} * u_L^{\frac{2}{3}} \right)^{-5} \tag{ 2.66 }$$

| | | |
|----------------------|-------|---|
| $\frac{\Delta p}{H}$ | | Druckverlust pro Packungshöhe |
| Ψ_{Fl} | | Widerstandsbeiwert am Flutpunkt |
| $F_{V,Fl}$ | | Dampfbelastungsfaktor am Flutpunkt |
| d_P | | Partikeldurchmesser |
| K | | Wandfaktor |
| λ_0 | | Phasendurchsatzverhältnis am Flutpunkt |
| a | | spezifische Austauschfläche der Packung |
| ε | | relatives Lückenvolumen der Packung |
| u_L | | Geschwindigkeit der Flüssigphase |

Analog zu Kapitel 2.11.2.1 ergibt sich der gesamte Druckverlust der Kolonne aus Gleichung (2.64).

2.12 Stoffdaten

2.12.1 Reinstoffdaten

Die Reinstoffe im betrachteten System sind Essigsäure, Methanol, Methylacetat und Wasser. Ferner werden die verfügbaren Daten des Katalysators in diesem Kapitel angegeben.

2.12.1.1 Essigsäure

Tabelle 2: Reinstoffdaten Essigsäure^[18]

| Stoffdaten Essigsäure | | | |
|--------------------------------------|---|--|----------------------|
| ZVG-Nummer | CAS-Nummer | INDEX-Nummer | EG-Nummer |
| 11400 | 64-19-7 | 607-002-00-6 | 200-580-7 |
| Charakterisierung | Entzündliche Flüssigkeit. Dämpfe können mit Luft beim Erhitzen des Stoffes über seinen Flammpunkt ein explosionsfähiges Gemisch bilden. Mit Wasser mischbar. Hygroskopisch. Flüchtig. Von dem Stoff gehen akute oder chronische Gesundheitsgefahren aus. | | |
| Formel | C ₂ H ₄ O ₂ | $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ | |
| PHYSIKALISCH CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN | | | |
| Benennung | | Zahlenwert | Einheit |
| Schmelzpunkt | | 17 | [°C] |
| Siedepunkt | | 118 | [°C] |
| Dichte bei 20°C | | 1,05 | [g/cm ³] |
| Molmasse | | 60,05 | [g/mol] |
| Dampfdruck bei 20°C | | 16 | [mbar] |
| Flammpunkt | | 38,5 | [°C] |
| Zündtemperatur | | 485 | [°C] |
| dynamische Viskosität bei 20°C | | 1,22 | [mPa*s] |
| kinematische Viskosität bei 20°C | | 1,17 | [mm ² /s] |
| pH – Wert | | 2,5 | [-] |
| Leitfähigkeit bei 25°C | | 6*10 ⁻⁷ | [S/m] |

2.12.1.2 *Methanol*Tabelle 3: Reinstoffdaten Methanol^[18]

| Stoffdaten Methanol | | | |
|---|--|--|------------------|
| ZVG-Nummer | CAS-Nummer | INDEX-Nummer | EG-Nummer |
| 11240 | 67-56-1 | 603-001-00-X | 200-659-6 |
| Charakterisierung | <p>Leicht entzündliche Flüssigkeit. Dämpfe bilden mit Luft explosionsfähiges Gemisch. Mit Wasser mischbar. Leicht flüchtig. Von dem Stoff gehen akute oder chronische Gesundheitsgefahren aus.</p> | | |
| Formel | C1-H4-O1 | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | |
| PHYSIKALISCH CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN | | | |
| Benennung | Zahlenwert | Einheit | |
| Schmelzpunkt | -98 | [°C] | |
| Siedepunkt | 65 | [°C] | |
| Dichte bei 20°C | 0,79 | [g/cm ³] | |
| Molmasse | 32,04 | [g/mol] | |
| Dampfdruck bei 20°C | 129 | [mbar] | |
| Flammpunkt | 9 | [°C] | |
| Zündtemperatur | 440 | [°C] | |
| dynamische Viskosität bei 20°C | - | [mPa*s] | |
| kinematische Viskosität bei 20°C | - | [mm ² /s] | |
| pH – Wert | - | [-] | |
| Leitfähigkeit bei 25°C | 1,5*10 ⁻⁷ | [S/m] | |

2.12.1.3 *Methylacetat*Tabelle 4: Reinstoffdaten Methylacetat ^[18]

| Stoffdaten Methylacetat | | | |
|--------------------------------------|---|---|-----------|
| ZVG-Nummer | CAS-Nummer | INDEX-Nummer | EG-Nummer |
| 13310 | 79-20-9 | 607-021-00-X | 201-185-2 |
| Charakterisierung | <p>Leicht entzündliche Flüssigkeit. Dämpfe bilden mit Luft explosionsfähiges Gemisch. Leicht löslich in Wasser. Leicht flüchtig. Von dem Stoff gehen akute oder chronische Gesundheitsgefahren aus.</p> | | |
| Formel | C3-H6-O2 | $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$ | |
| PHYSIKALISCH CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN | | | |
| Benennung | Zahlenwert | Einheit | |
| Schmelzpunkt | -99 | [°C] | |
| Siedepunkt | 57 | [°C] | |
| Dichte bei 20°C | 0,93 | [g/cm ³] | |
| Molmasse | 74,08 | [g/mol] | |
| Dampfdruck bei 20°C | 228 | [mbar] | |
| Flammpunkt | -13 | [°C] | |
| Zündtemperatur | 505 | [°C] | |
| dynamische Viskosität bei 20°C | - | [mPa*s] | |
| kinematische Viskosität bei 20°C | - | [mm ² /s] | |
| pH – Wert | - | [-] | |
| Leitfähigkeit bei 25°C | 3,4*10 ⁻⁷ | [S/m] | |

2.12.1.4 Wasser

Tabelle 5: Reinstoffdaten Wasser ^[18]

| Stoffdaten Wasser | | | |
|---|--|----------------------|------------------|
| ZVG-Nummer | CAS-Nummer | INDEX-Nummer | EG-Nummer |
| 1140 | 7732-18-5 | - | 231-791-2 |
| Charakterisierung | <p>Reines Wasser ist geschmacklos, geruchlos und farblos, in dicker Schicht schimmert es jedoch bläulich.</p> <p>Eis kommt in sieben Modifikationen vor.</p> <p>Gesundheitliche Gefahren gehen von Wasser nur unter bestimmten Bedingungen aus, z.B. bei ständigem Hautkontakt (Feuchtarbeit) oder beim Umgang mit verdichtetem Dampf.</p> | | |
| Formel | H ₂ O | H—O—H | |
| PHYSIKALISCH CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN | | | |
| Benennung | Zahlenwert | Einheit | |
| Schmelzpunkt | 0 | [°C] | |
| Siedepunkt | 100 | [°C] | |
| Dichte bei 3,98°C | 1,0000 | [g/cm ³] | |
| Molmasse | 18,02 | [g/mol] | |
| Dampfdruck bei 20°C | 129 | [mbar] | |
| Flammpunkt | 9 | [°C] | |
| Zündtemperatur | 440 | [°C] | |
| dynamische Viskosität bei 20°C | - | [mPa*s] | |
| kinematische Viskosität bei 20°C | - | [mm ² /s] | |
| pH – Wert | - | [-] | |
| Leitfähigkeit bei 25°C | 1,5*10 ⁻⁷ | [S/m] | |

2.12.1.5 Katalysator Amberlyst 15 wet

Tabelle 6: Katalysator Amberlyst 15 (wet)^[19]

| Stoffdaten Amberlyst 15 hydrogen form | | | |
|--|--|----------------------|------------------|
| ZVG-Nummer | CAS-Nummer | INDEX-Nummer | EG-Nummer |
| - | 39389-20-3 | - | - |
| Charakterisierung | Reizt die Augen Pellets hellgelb Im Brandfall können gefährliche Zersetzungsprodukte entstehen Ethenylbenzensulfonic acid polymer with diethenylbenzene | | |
| Formel | - | - | - |
| PHYSIKALISCH CHEMISCHE EIGENSCHAFTEN | | | |
| Benennung | Zahlenwert | Einheit | |
| Schmelzpunkt | - | [°C] | |
| Siedepunkt | - | [°C] | |
| Dichte | 1,2 | [g/cm ³] | |
| Molmasse | - | [g/mol] | |
| Dampfdruck bei 20°C | 23 | [mbar] | |
| Flammpunkt | - | [°C] | |
| Zündtemperatur | 427 | [°C] | |
| dynamische Viskosität bei 20°C | - | [mPa*s] | |
| kinematische Viskosität bei 20°C | - | [mm ² /s] | |
| pH – Wert | - | [-] | |
| Leitfähigkeit bei 25°C | - | [S/m] | |

Da der Katalysator in einer feuchten Form für die Versuche eingewogen wurde. Ist die Feuchte des Wassers über eine Thermowaage Ma30 von Satorius bestimmt worden.

Tabelle 7: Feuchte des Katalysators

| Messung | Konzentration des Wassers im Katalysator [w%] |
|----------------|--|
| Messung 1 | 53,86 |
| Messung 2 | 53,84 |
| Messung 3 | 53,81 |
| Messung 4 | 53,83 |

2.12.2 Binäre Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichtsdaten

Die Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichtsdaten werden mit den in Kapitel 2.7 gezeigten Methoden berechnet. Dies wird in Kapitel 2.12.2.1 exemplarisch für 3 Punkte gezeigt.

Die Daten für die gesamten Systeme in diesem Kapitel liegen in digitaler Form vor und wurden für 1000 Punkte über den gesamten Konzentrationsbereich ermittelt. Diese werden nur in Form von Diagrammen für einen isobaren Zustand bei einem Systemdruck von 1,013 [bar] (759,812 [torr]) dargestellt.

2.12.2.1 Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichtsdaten System Methanol - Essigsäure

Nachfolgend wird exemplarisch die Berechnung der Gleichgewichtsdaten mit der Methode nach Margules und den Parameter aus Tabelle 8 und Tabelle 9 für 3 Punkte gezeigt.

Tabelle 8: Antoine Parameter System Methanol - Essigsäure^[9]

| Parameter | A | B | C |
|------------|---------|----------|---------|
| Methanol | 8,08097 | 1582,271 | 239,726 |
| Essigsäure | 7,5596 | 1644,048 | 233,524 |

Tabelle 9: Aktivitätskoeffizienten Parameter System Methanol - Essigsäure^[9]

| A_{12} | A_{21} |
|----------|----------|
| -0,0842 | 0,0224 |

Berechnung des Flüssigphasenmolenbruchs der zweiten Komponente :

$$\sum x_i = 1 \tag{2.67}$$

x_i Flüssigphasenmolenbruch der jeweiligen Komponente

Datenpunkt $x_{Methanol} = x_1 = 0$

nach

$$x_2 = 1 - x_1 \tag{2.67}$$

$$x_2 = 1 - 0$$

$$x_{\text{Essigsäure}} = x_2 = 1$$

Datenpunkt $x_{\text{Methanol}} = x_1 = 0,5$

nach

$$x_2 = 1 - 0,5$$

(2.67)

$$x_{\text{Essigsäure}} = x_2 = 0,5$$

Datenpunkt $x_{\text{Methanol}} = x_1 = 1$

nach

$$x_2 = 1 - 1$$

(2.67)

$$x_{\text{Essigsäure}} = x_2 = 0$$

Berechnung der Aktivitätskoeffizienten:

Datenpunkt $x_{\text{Methanol}} = x_1 = 0$

nach

$$\ln(\gamma_1) = x_2^2 * (A_{12} + 2(A_{21} - A_{12}) * x_1)$$

(2.21)

$$\ln(\gamma_2) = x_1^2 * (A_{21} + 2(A_{12} - A_{21}) * x_2)$$

$$\ln(\gamma_1) = 1^2 * ((-0,0842) + 2(0,0224 - (-0,0842)) * 0)$$

$$\ln(\gamma_2) = 0^2 * (0,0224 + 2(-0,0842 - 0,0224) * 1)$$

$$\gamma_1 = 0,919247$$

$$\gamma_2 = 1$$

Datenpunkt $x_{\text{Methanol}} = x_1 = 0,5$

nach

$$\ln(\gamma_1) = 0,5^2 * ((-0,0842) + 2(0,0224 - (-0,0842)) * 0,5)$$

(2.21)

$$\ln(\gamma_2) = 0,5^2 * (0,0224 + 2(-0,0842 - 0,0224) * 0,5)$$

$$\gamma_1 = 0,994416$$

$$\gamma_2 = 0,97917$$

Datenpunkt $x_{Methanol} = x_1 = 1$

nach

$$\ln(\gamma_1) = 0^2 * ((-0,0842) + 2(0,0224 - (-0,0842)) * 1) \quad (2.21)$$

$$\ln(\gamma_2) = 1^2 * (0,0224 + 2(-0,0842 - 0,0224) * 0)$$

$$\gamma_1 = 1$$

$$\gamma_2 = 0.977849$$

Durch einsetzen der Gleichung (2.19) in Gleichung (2.20) kann nun mit numerischen Lösungsverfahren die Siedetemperatur (Gleichgewichtszustand) ermittelt werden.

Datenpunkt $x_{Methanol} = x_1 = 0$

nach

$$0 = x_1 * \gamma_1 * 10^{(A_1 - \frac{B_1}{t+C_1})} + x_2 * \gamma_2 * 10^{(A_2 - \frac{B_2}{t+C_2})} - P \quad (2.19), (2.20)$$

$$0 = 0 * 0.919247 * 10^{(8.08097 - \frac{1582.271}{t+239.726})} + 1 * 1 * 10^{(7.5596 - \frac{1644.048}{t+233.524})} - 759.812485$$

$$t = 117.851378 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

Datenpunkt $x_{Methanol} = x_1 = 0,5$

nach

$$(2.19), (2.20)$$

$$0 = 0,5 * 0.994416 * 10^{(8.08097 - \frac{1582.271}{t+239.726})} + 0,5 * 0.97917 * 10^{(7.5596 - \frac{1644.048}{t+233.524})} - 759.812485$$

$$t = 79.439548 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

Datenpunkt $x_{Methanol} = x_1 = 1$

nach

(2.19), (2.20)

$$0 = 1 * 1 * 10^{(8.08097 - \frac{1582.271}{t+239.726})} + 0 * 0.977849 * 10^{(7.5596 - \frac{1644.048}{t+233.524})} - 759.812485$$

$t = 64.541462$ [°C]

Nun kann über die Beziehungen in Gleichung (2.20) und (2.19) der Molenbruch in der Dampfphase berechnet werden.

Datenpunkt $x_{Methanol} = x_1 = 0$

nach

$$y_1 = \frac{x_1 * \gamma_1 * 10^{(A_1 - \frac{B_1}{t+C_1})}}{P} \quad (2.19), (2.20)$$

$$y_1 = \frac{0 * 0.919247 * 10^{(8.08097 - \frac{1582.271}{117.851378+239.726})}}{759.812485}$$

$y_{Methanol} = y_1 = 0$

Datenpunkt $x_{Methanol} = x_1 = 0,5$

nach

$$y_1 = \frac{0,5 * 0.994416 * 10^{(8.08097 - \frac{1582.271}{79.439548+239.726})}}{759.812485} \quad (2.19), (2.20)$$

$y_{Methanol} = y_1 = 0.869515$

Datenpunkt $x_{Methanol} = x_1 = 1$

nach

$$y_1 = \frac{1 * 1 * 10^{(8.08097 - \frac{1582.271}{64.541462 + 239.726})}}{759.812485} \quad (2.19), (2.20)$$

$y_{Methanol} = y_1 = 1$

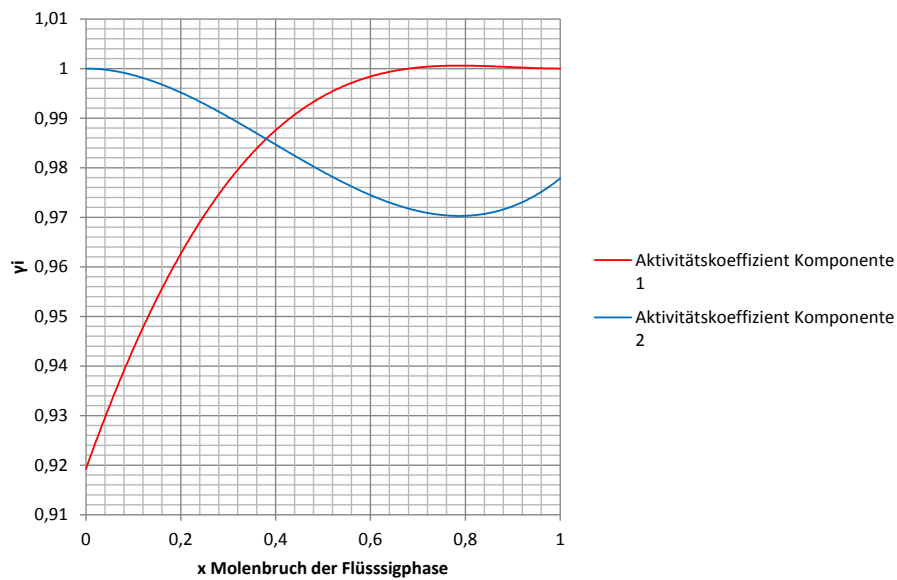


Abbildung 2.32: Verlauf der Aktivitätskoeffizienten über den Konzentrationsbereich im System Methanol - Essigsäure

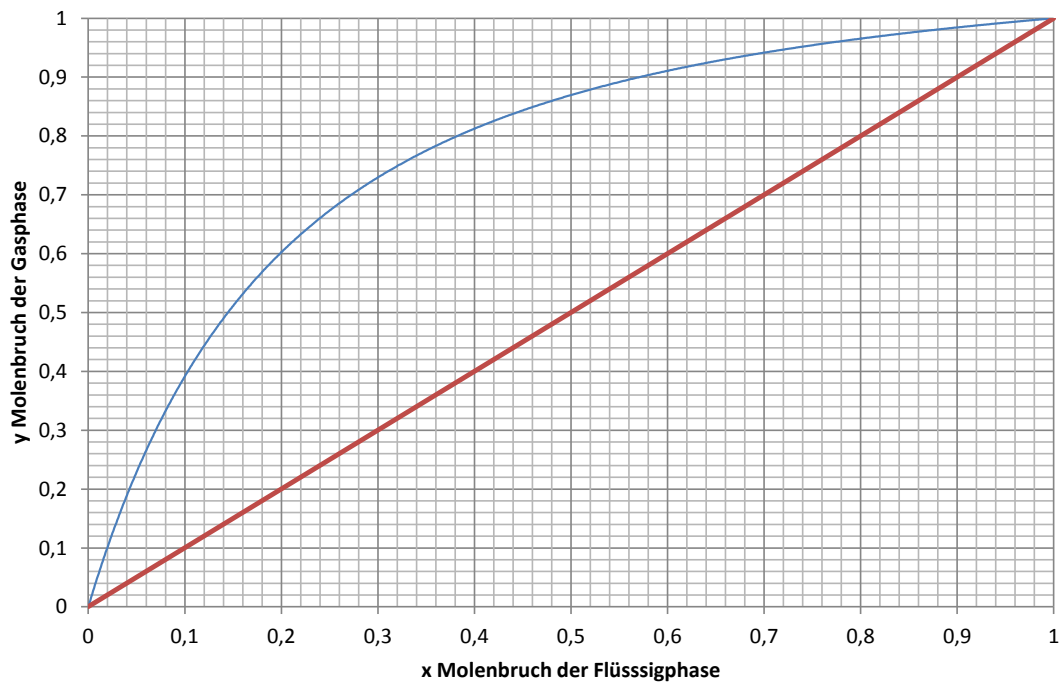


Abbildung 2.33: xy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Methanol - Essigsäure

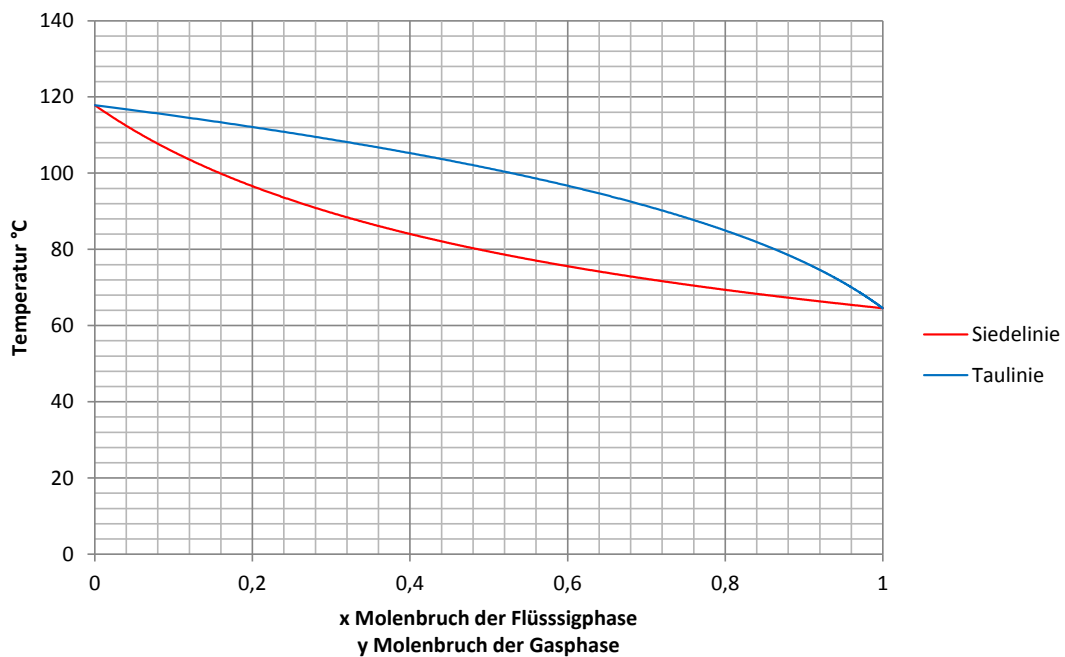


Abbildung 2.34: Txy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Methanol - Essigsäure

2.12.2.2 Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichtsdaten

System Methanol - Wasser

Die Daten für die dargestellten Diagramme wurden mit der Methode nach Margules, analog zu Kapitel 2.12.2.1, mit den Parameter aus Tabelle 10 und Tabelle 11 berechnet.

Tabelle 10: Antoine Parameter System Methanol - Wasser ^[9]

| Parameter | A | B | C |
|-----------|---------|---------|---------|
| Methanol | 7,76879 | 1408,36 | 223,6 |
| Wasser | 8,07131 | 1730,63 | 233,426 |

Tabelle 11: Aktivitätskoeffizienten Parameter System Methanol - Wasser ^[9]

| A_{12} | A_{21} |
|----------|----------|
| 0,8517 | 0,4648 |

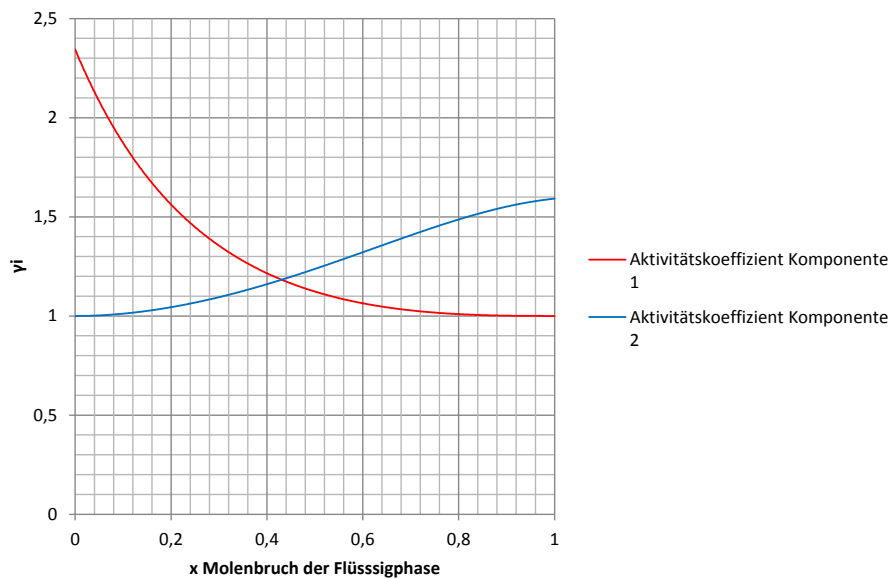


Abbildung 2.35: Verlauf der Aktivitätskoeffizienten über den Konzentrationsbereich im System Methanol - Wasser

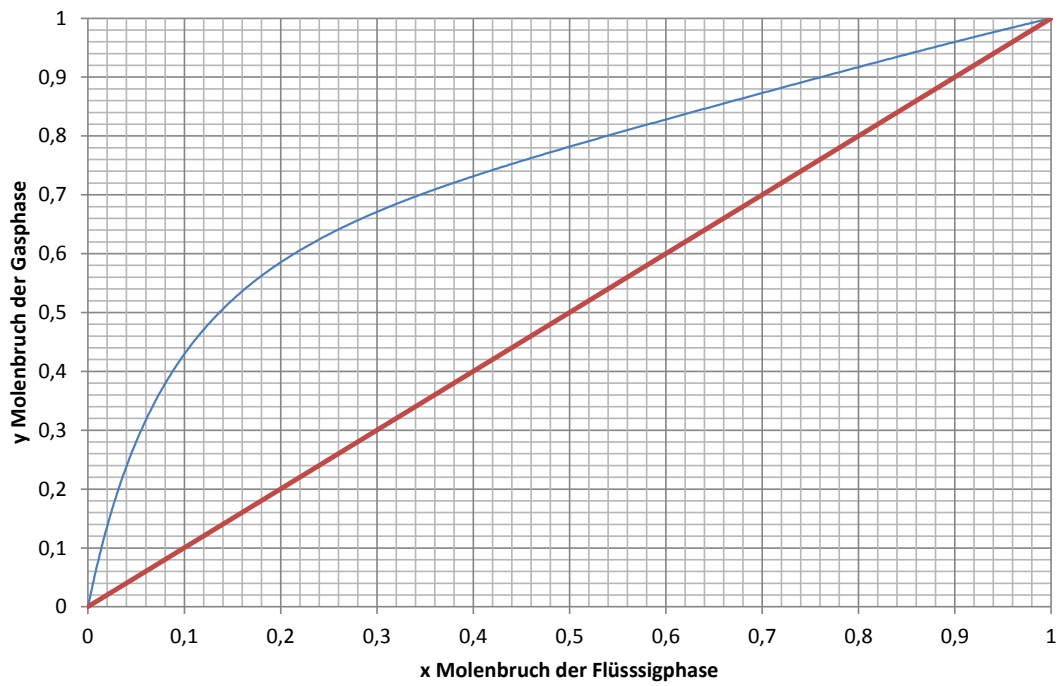


Abbildung 2.36: xy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Methanol - Wasser

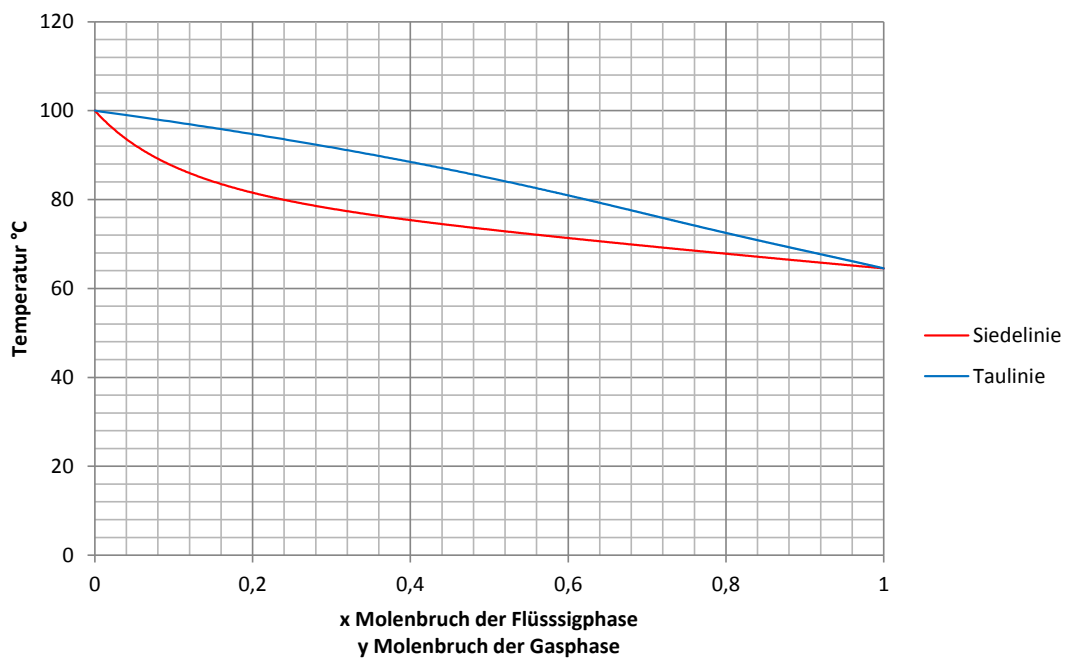


Abbildung 2.37: Txy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Methanol - Wasser

2.12.2.3 Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichtsdaten System Methylacetat - Methanol

Die Daten für die dargestellten Diagramme wurden mit der Methode nach Margules, analog zu Kapitel 2.12.2.1, mit den Parameter aus Tabelle 12 und Tabelle 13 berechnet.

Tabelle 12: Antoine Parameter System Methylacetat - Methanol ^[9]

| Parameter | A | B | C |
|--------------|---------|----------|---------|
| Methylacetat | 7,06524 | 1157,63 | 219,726 |
| Methanol | 8,08097 | 1582,271 | 239,726 |

Tabelle 13: Aktivitätskoeffizienten Parameter System Methylacetat - Methanol ^[9]

| A_{12} | A_{21} |
|----------|----------|
| 1,0168 | 0,8359 |

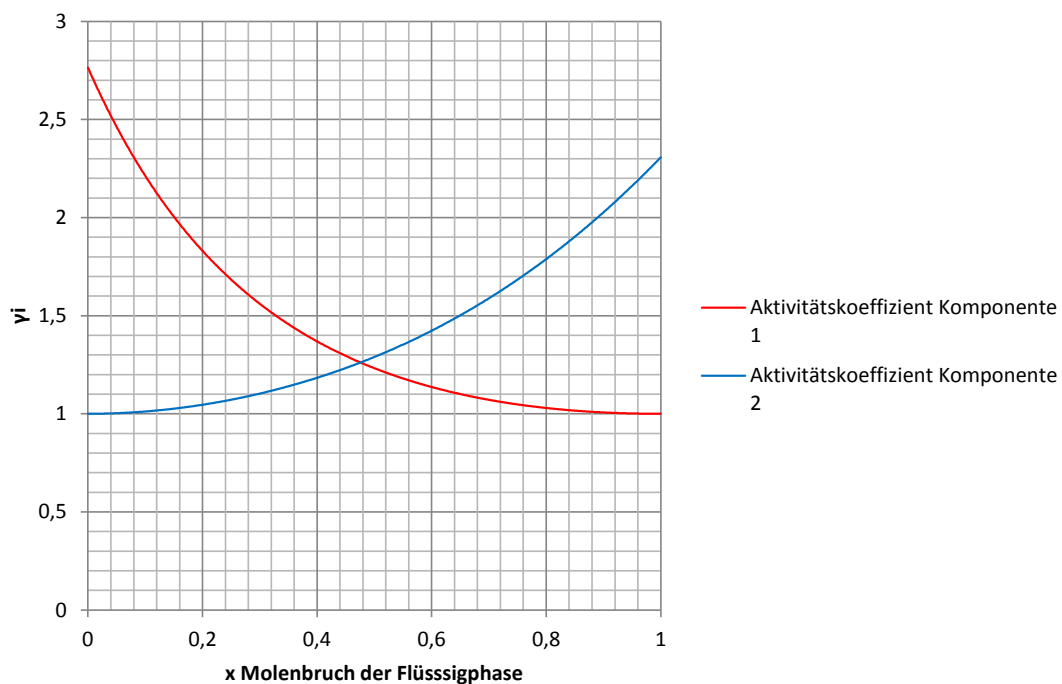


Abbildung 2.38: Verlauf der Aktivitätskoeffizienten über den Konzentrationsbereich im System Methylacetat - Methanol

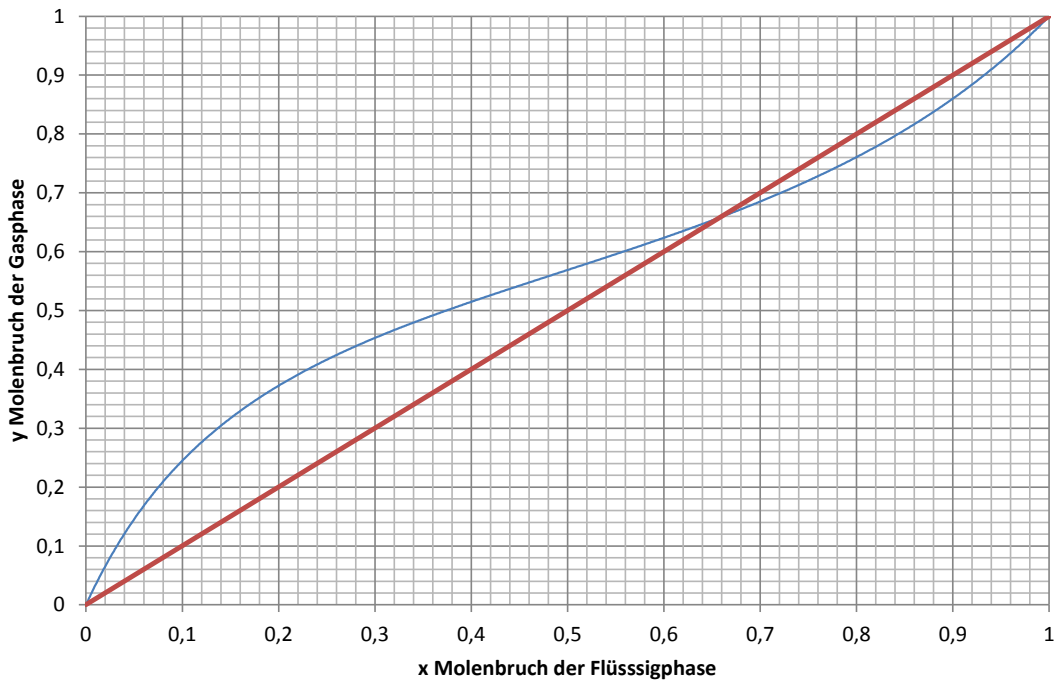


Abbildung 2.39: xy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Methylacetat - Methanol

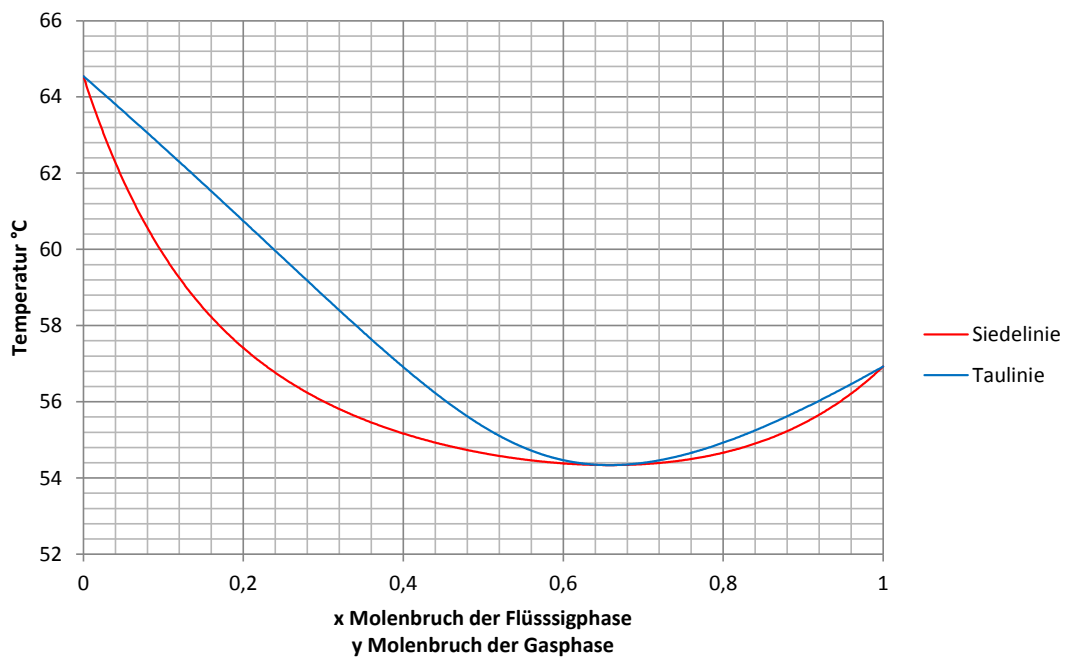


Abbildung 2.40: Txy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Methylacetat - Methanol

2.12.2.4 Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichtsdaten

System Methylacetat - Essigsäure

Die Daten für die dargestellten Diagramme wurden mit der Methode nach Margules, analog zu Kapitel 2.12.2.1, mit den Parameter aus Tabelle 12 und Tabelle 13 berechnet.

Tabelle 14: Antoine Parameter System Methylacetat - Essigsäure ^[9]

| Parameter | A | B | C |
|--------------|---------|----------|---------|
| Methylacetat | 7,41791 | 1386,51 | 247,853 |
| Essigsäure | 7,5596 | 1644,048 | 233,524 |

Tabelle 15: Aktivitätskoeffizienten Parameter System Methylacetat - Essigsäure ^[9]

| A_{12} | A_{21} |
|----------|----------|
| 0,0031 | 0,4074 |

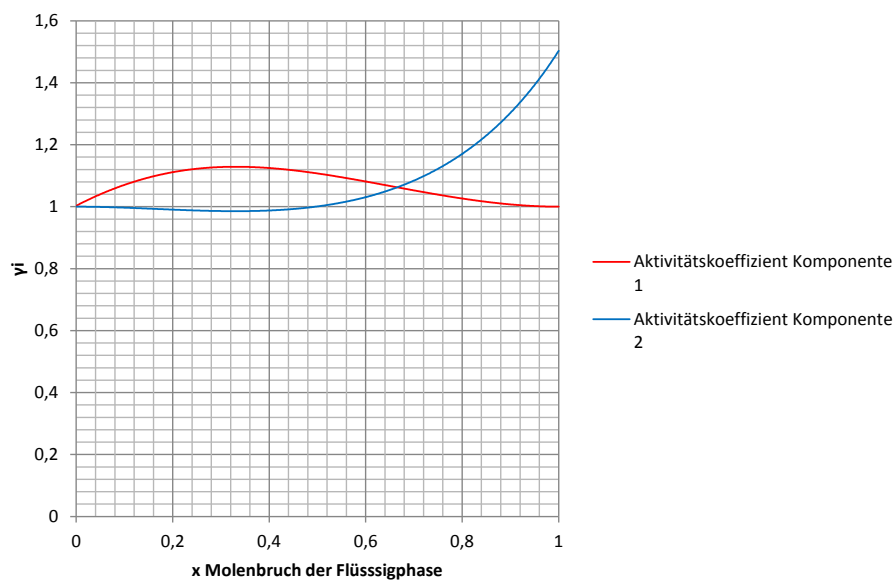


Abbildung 2.41: Verlauf der Aktivitätskoeffizienten über den Konzentrationsbereich im System Methylacetat - Essigsäure

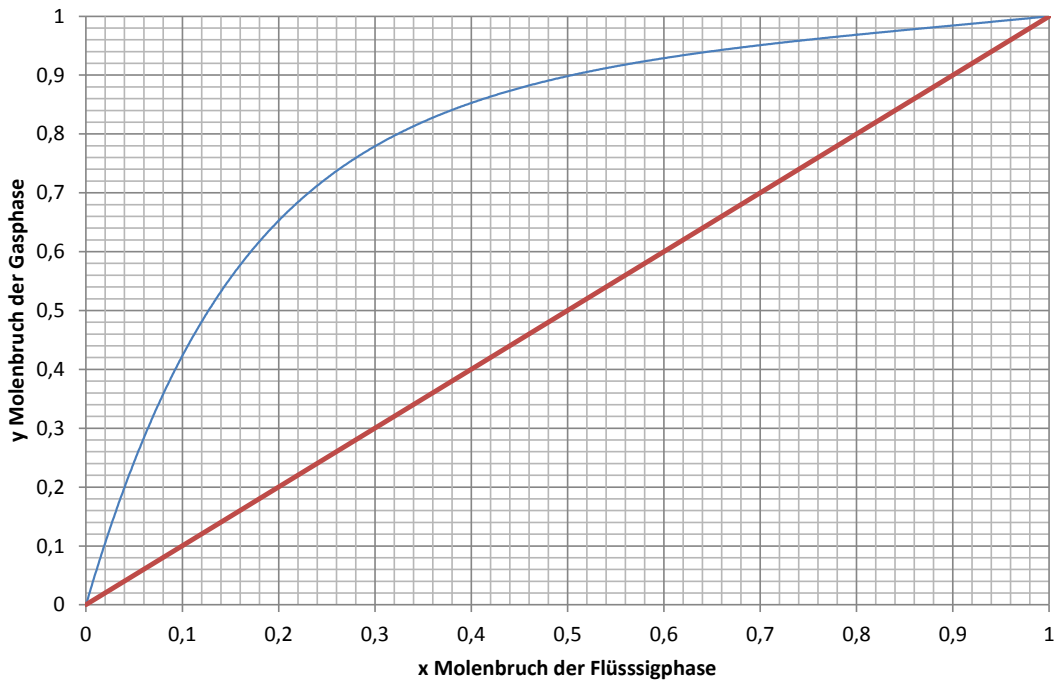


Abbildung 2.42: xy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Methylacetat - Essigsäure

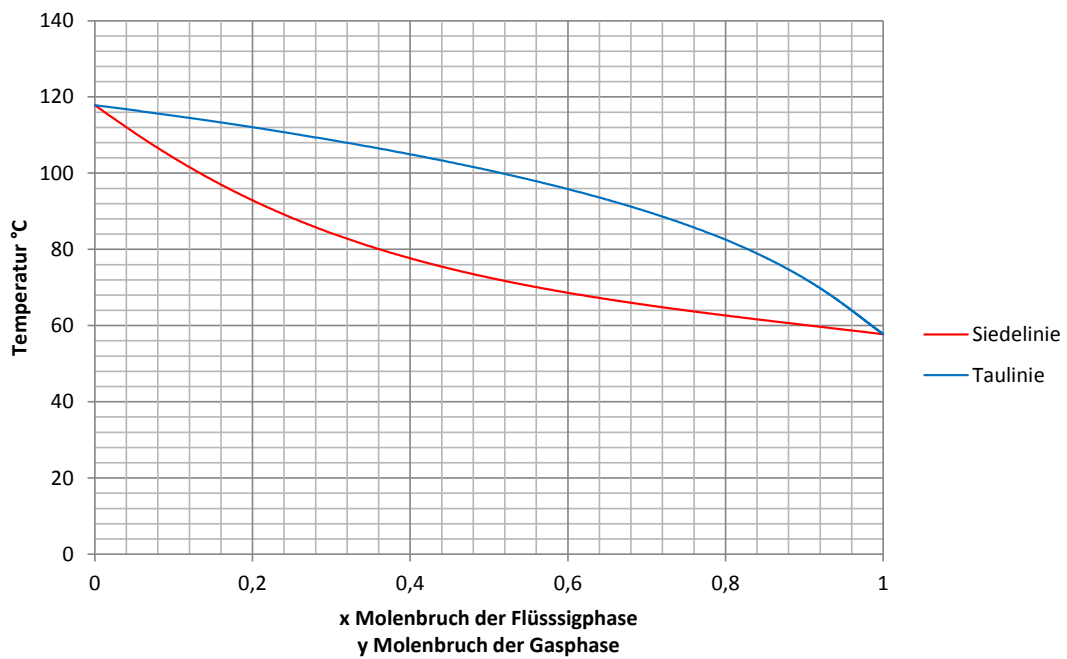


Abbildung 2.43: Txy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Methylacetat - Essigsäure

2.12.2.5 Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichtsdaten

System Methylacetat - Wasser

Die Daten für die dargestellten Diagramme wurden mit der Methode nach Wilson, mit den Gleichungen aus (2.22), ansonsten analog zu Kapitel 2.12.2.1, mit den Parameter aus Tabelle 16 und Tabelle 17 berechnet.

Tabelle 16: Antoine Parameter System Methylacetat - Wasser ^[9]

| Parameter | A | B | C |
|--------------|---------|---------|---------|
| Methylacetat | 7,06524 | 1157,63 | 219,726 |
| Wasser | 8,07131 | 1730,63 | 233,426 |

Tabelle 17: Aktivitätskoeffizienten Parameter System Methylacetat - Wasser ^[9]

| $\Delta\lambda_{12}$ | $\Delta\lambda_{21}$ | $\nu_{Methylacetat}$ | ν_{Wasser} |
|----------------------|----------------------|----------------------|----------------|
| 645,7225 | 1918,232 | 79,84 | 18,07 |

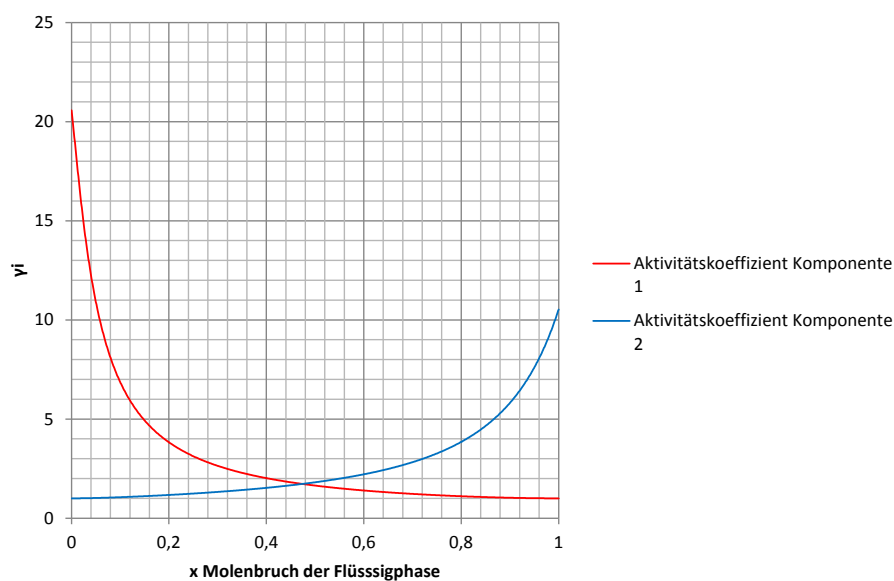


Abbildung 2.44: Verlauf der Aktivitätskoeffizienten über den Konzentrationsbereich im System Methylacetat - Wasser

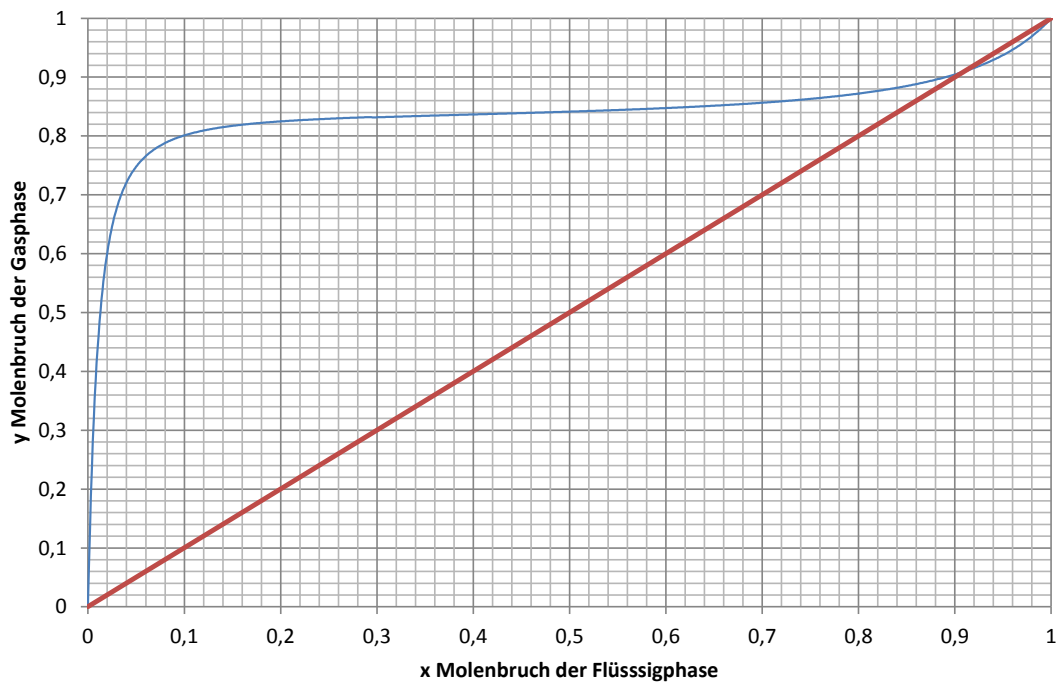


Abbildung 2.45: xy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Methylacetat - Wasser

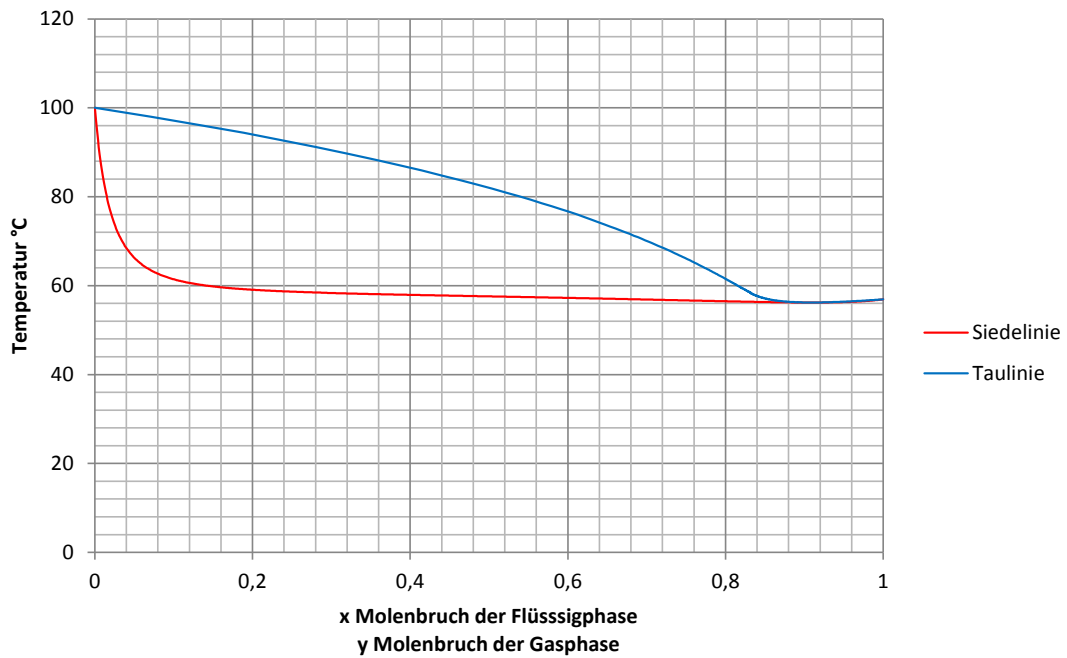


Abbildung 2.46: Txy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Methylacetat - Wasser

2.12.2.6 Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichtsdaten

System Wasser - Essigsäure

Die Daten für die dargestellten Diagramme wurden mit der Methode nach Wilson, mit den Gleichungen aus (2.22), ansonsten analog zu Kapitel 2.12.2.1, mit den Parameter aus Tabelle 18: Antoine Parameter System Wasser - Essigsäure Tabelle 18 und Tabelle 19 berechnet. In den Abbildung 2.48 und Abbildung 2.49 ist auch ersichtlich, dass die Modelle zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten keine exakten Lösungen liefern. Es ist aus der Literatur^[9] bekannt, dass in diesem System kein Azeotrop vorliegt

Tabelle 18: Antoine Parameter System Wasser - Essigsäure^[9]

| Parameter | A | B | C |
|------------|---------|----------|---------|
| Essigsäure | 8,07131 | 1730,63 | 233,426 |
| Wasser | 7,5596 | 1644,048 | 233,524 |

Tabelle 19: Aktivitätskoeffizienten Parameter System Wasser - Essigsäure^[9]

| $\Delta\lambda_{12}$ | $\Delta\lambda_{21}$ | v_{Wasser} | $v_{Essigsäure}$ |
|----------------------|----------------------|--------------|------------------|
| 622,7661 | 147,838 | 18,07 | 57,54 |

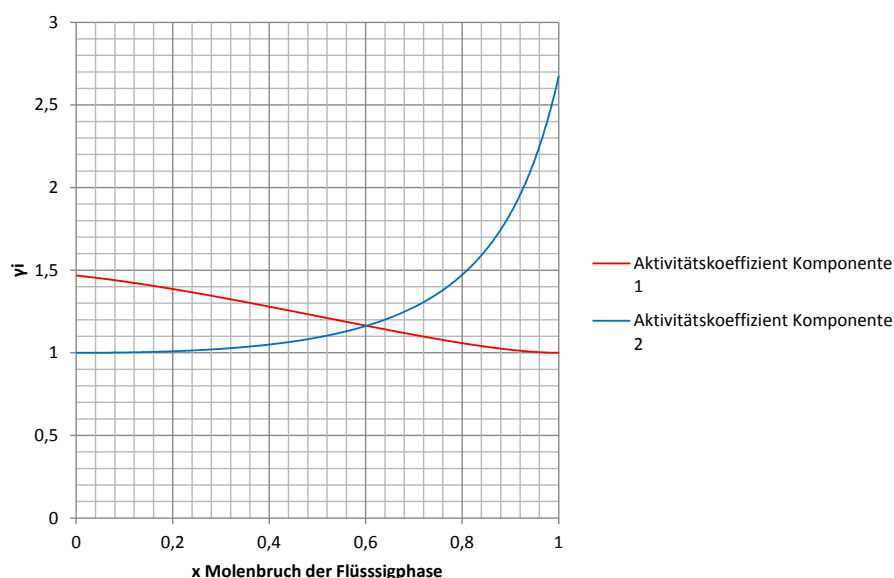


Abbildung 2.47: Verlauf der Aktivitätskoeffizienten über den Konzentrationsbereich im System Wasser - Essigsäure

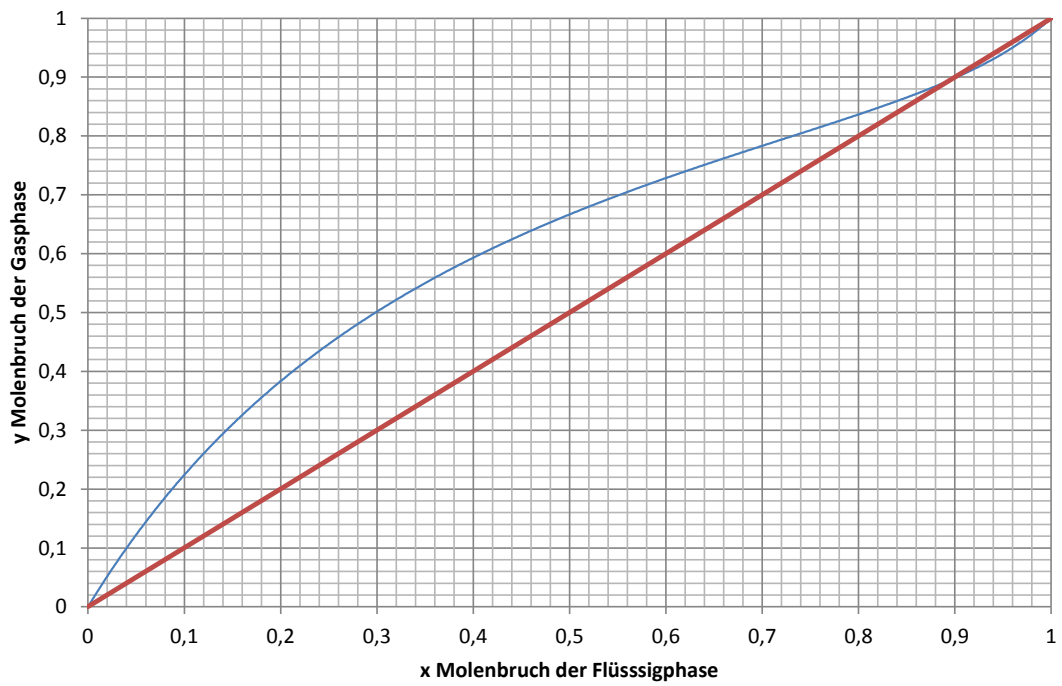


Abbildung 2.48: xy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Wasser - Essigsäure

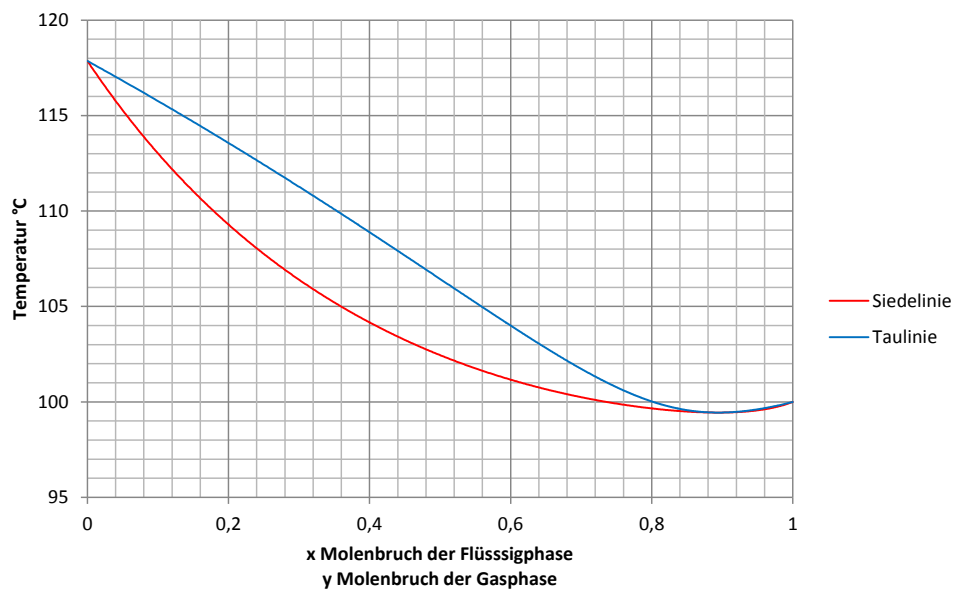


Abbildung 2.49: Txy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Wasser - Essigsäure

2.12.3 Azeotrope im System

Aus den xy Diagrammen im Kapitel 2.12.2 ist ersichtlich, dass es in dem quaternären System Essigsäure – Methanol – Wasser – Methylacetat 2 binäre Azeotrope (Tabelle 20) gibt.

Tabelle 20: Reihung der Azeotrope und Reinstoffe nach Siedetemperaturen ^{[20] Kapitel 2.12.2}

| System | Konzentration x_1[mol/mol] | Siedetemperatur [°C] |
|-------------------------|--|---------------------------------|
| Methylacetat - Methanol | 0,658 | 54,34 |
| Methylacetat - Wasser | 0,909 | 56,21 |
| Methylacetat | 1 | 56,8 |
| Methanol | 1 | 64,6 |
| Wasser | 1 | 100 |
| Essigsäure | 1 | 117,9 |

Das Azeotrop Methylacetat – Methanol ist ein Azeotrop vom Typ 1 (Abbildung 2.8). Das Azeotrop im System Methylacetat- Wasser ist ein Azeotrop vom Typ 4 (Abbildung 2.17) siehe Kapitel 2.8.

2.12.4 Mischungslücken im System Methylacetat Wasser

Aus der in Kapitel 2.9 beschriebenen Theorie und den analog zu Kapitel 2.12.2 berechneten Aktivitätskoeffizienten sollte die Mischungslücke berechnet werden. Die Aktivitätskoeffizienten mussten für das System jedoch neuerlich berechnet werden, da eine Berechnung der Mischungslücke mit der Wilson-Gleichung (2.22) nicht zielführend ist. Dies hat den Hintergrund, dass bei dieser Gleichung jede Parameterkombination ein stabiles Verhalten der Mischung beschreibt.

Für die Neuberechnung der Aktivitätskoeffizienten wurde die NRTL-Methode gewählt. Ausgehend von den Aktivitätskoeffizienten wird die Berechnung der Mischungslücke exemplarisch für einen Punkt in der Mitte des Konzentrationsbereiches durchgeführt. Die Daten für die gesamte System liegen in digitaler Form vor und wurden für 10000 Punkte über den gesamten Konzentrationsbereich ermittelt. Um festzustellen ob eine Mischungslücke vorhanden ist werden zuerst die Daten für die dimensionslose Gibbssche Mischungsenthalpie berechnet. Nachfolgend wird dies für die exemplarische Berechnung schrittweise durchgeführt.

dimensionslose Gibbssche Enthalpie der idealen Mischung

Datenpunkt $x_{Methylacetat} = x_1 = 0,5$

nach

$$\frac{\Delta g^{id}}{RT} = (0,5 * \ln 0,5) + (0,5 * \ln 0,5) \quad (2.27)$$

$$\frac{\Delta g^{id}}{RT} = -0,69314718$$

dimensionslose Gibbssche Exzessenthalpie

Datenpunkt $x_{Methylacetat} = x_1 = 0,5$

nach

$$\frac{g^E}{RT} = 0,5 * \ln 1,66230071 + 0,5 * \ln 2,00261285 \quad (2.27)$$

$$\frac{g^E}{RT} = 0,601337$$

dimensionslose Gibbssche Mischungsenthalpie

Datenpunkt $x_{Methylacetat} = x_1 = 0,5$

nach

$$\frac{\Delta g}{RT} = -0,69314718 + 0,601337 \quad (2.27)$$

$$\frac{\Delta g}{RT} = -0,09181018$$

Wird diese Berechnung für den ganzen Konzentrationsbereich durchgeführt, ergibt sich Abbildung 2.50. An den Wendepunkten ist erkennbar, dass eine Mischungslücke vorhanden ist. Um zu berechnen in welchen Bereich sich die Mischungslücke genau befindet, wird die Tatsache zu Nutze gemacht, dass die Aktivität in diesen Wendepunkten der Gibbsschen Enthalpie gleich groß ist. Auf Grund dessen werden die einzelnen Aktivitäten (2.68) berechnet und die Differenz daraus gebildet. Die Differenz muss an den Wendepunkten (Grenzen der Mischungslücke) 0 ergeben.

$$a_i = x_i * \gamma_i \quad (2.68)$$

- a_i Aktivität der Komponente i
- x_i Molenbruch der Komponente i in der Flüssigphase
- γ_i Aktivitätskoeffizient der Komponente i

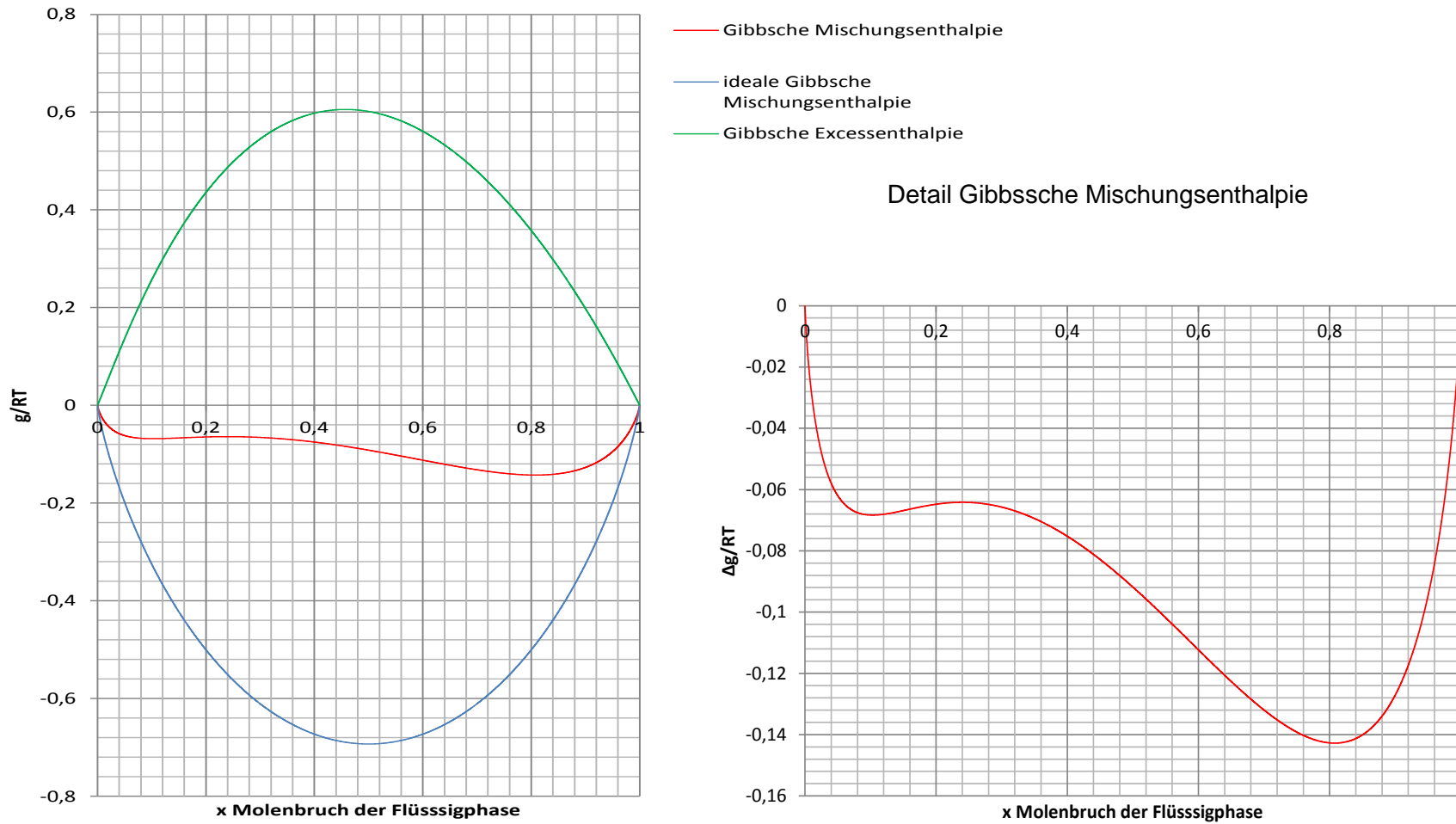


Abbildung 2.50: dimensionslose Gibbssche Enthalpien im System Methylacetat - Wasser

Aktivitäten der Mischung

Datenpunkt $x_{Methylacetat} = x_1 = 0,5$

nach

$$a_1 = 0,5 * 1,6623071 \quad (2.68)$$

$$a_1 = 0,83106723$$

$$a_2 = 0,5 * 2,00261285$$

$$a_2 = 1,00140656$$

$$a_1 - a_2 =$$

Differenz der Aktivitäten der Mischung

Datenpunkt $x_{Methylacetat} = x_1 = 0,5$

$$\Delta a = a_1 - a_2 \quad (2.69)$$

$$\Delta a = 0,83106723 - 1,00140656$$

$$\Delta a = -0,17033933$$

Da die Differenz ungleich 0 ist, ist dies keine Grenze der Mischungslücke. Die Berechnung für den gesamten Konzentrationsbereich ist in Abbildung 2.51 dargestellt. Die Begrenzungen der Mischungslücke werden über eine Nullstellensuche gefunden.

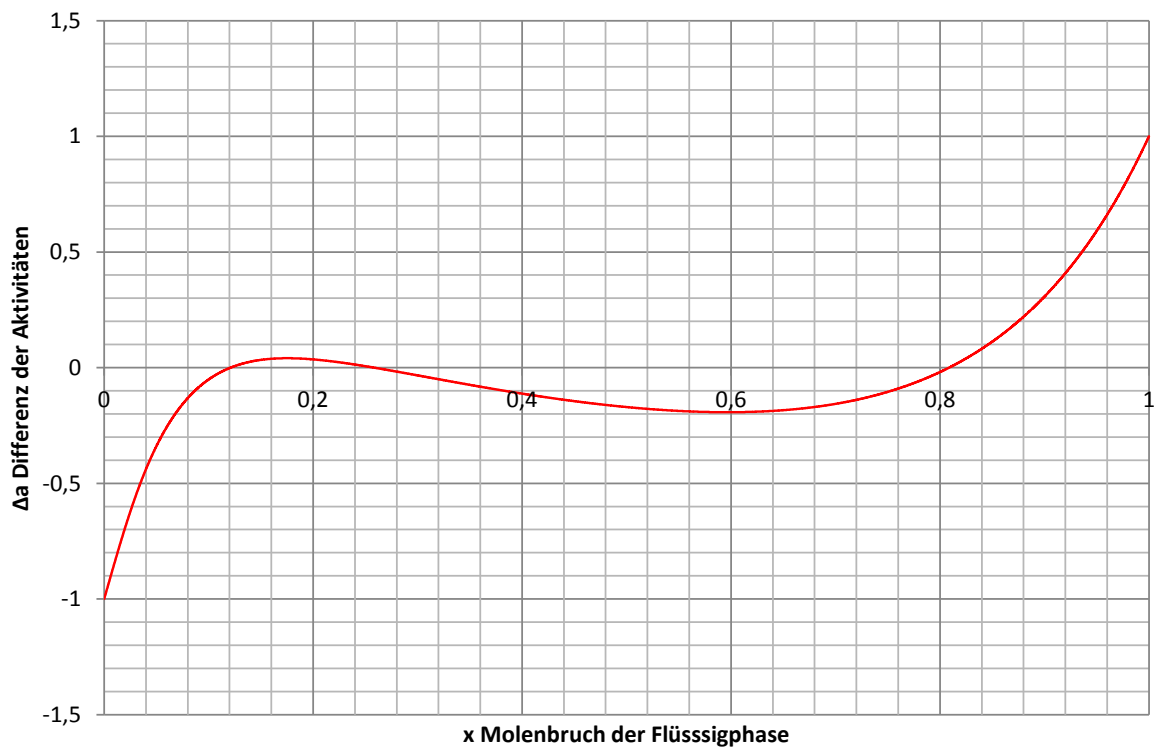


Abbildung 2.51: Differenz der Aktivitäten im System Methylacetat - Wasser

Das Ergebnis der Nullstellensuche ist in Tabelle 21 zusammengefasst.

Tabelle 21: Mischungslücke im System Methylacetat - Wasser

| Ergebnisse der Nullstellensuche | | |
|--|------------|--------------------------------|
| Art des Wendepunktes | x_1 | Aktivitätsdifferenz Δa |
| Randstelle der Mischungslücke | 0,1210121 | $7,7673 \cdot 10^{-5}$ |
| Lokales Energiemaximum einer hypothetischen homogenen Mischung | 0,25832583 | $3,3027 \cdot 10^{-5}$ |
| Randstelle der Mischungslücke | 0,80868087 | $4,4507 \cdot 10^{-5}$ |

2.12.5 Darstellung des quaternären Gesamtsystems

Das Diagramm mit der Darstellung der Rückstandskurven und der Mischungslücke (Abbildung 2.52) wurde der Literatur ^[21] entnommen. Der graue Bereich stellt darin die Mischungslücke dar. Die Rückstandskurven lassen sich als stationäre Konzentrationsprofile von gepackten Kolonnen mit totalem Rücklauf interpretieren. Die Sattel, instabilen Knoten und stabilen Knoten stellen die in Tabelle 20 aufgezählten Azeotrope bzw. Reinstoffe dar.

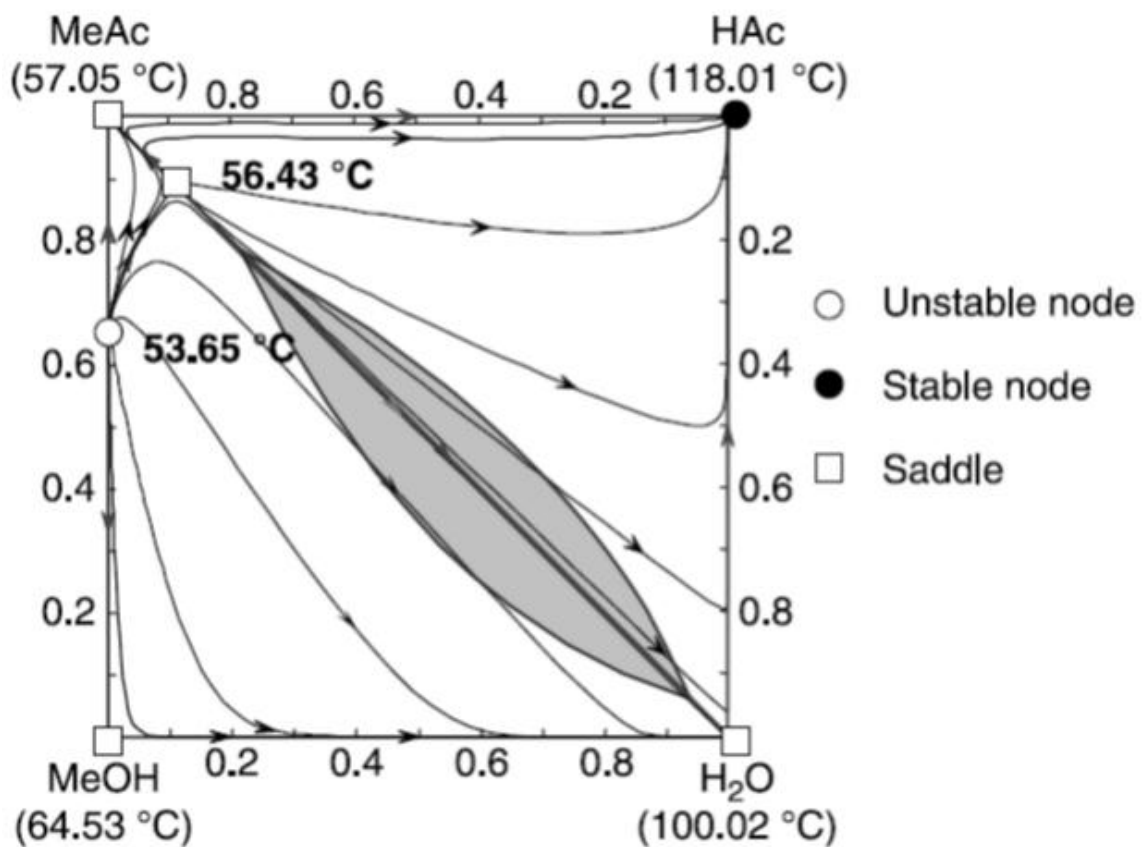


Abbildung 2.52: Diagramm Rückstandskurven und Mischungslücke im System Methanol - Essigsäure, Methylacetat - Wasser

2.13 Reaktorkonzept

Die grundsätzlichen Vorgaben für die Entwicklung des Reaktormoduls waren der Außendurchmesser mit DN 50, da so die Bestückung, sowohl der Versuchskolonne, als auch der Praktikumskolonne möglich ist. Außerdem sollte eine Flüssigkeitsführung durch das Katalysatorbett gewährleistet werden.

2.13.1 Reaktor Entwicklungsstufe 1

In der ersten Entwicklungsstufe (Abbildung 2.53) des Reaktormoduls wurden die grundsätzlichen Vorgaben erfüllt.

Der herabfließende Flüssigkeitsstrom (Rücklauf) in der Kolonne wird über einen Trichter aufgefangen und über ein Sammelrohr in das Katalysatorbett geführt. Bei der Durchströmung des Katalysatorbettes findet die heterogen katalysierte Gleichgewichtsreaktion statt.

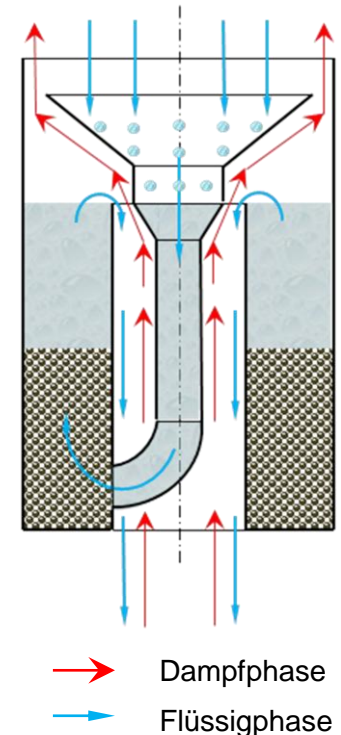


Abbildung 2.53: Reaktor Entwicklungsstufe 1

Das Produkt-Edukt- Gemisch wird mittels eines Überlaufes in den Dampfschacht abgeführt und kann somit das Reaktormodul verlassen. Der Dampfstrom wird über den Dampfschacht am Katalysatorbett vorbei geführt und kann am Überlauf in den Reaktormantel strömen, wo er durch den Spalt zwischen Trichter und Reaktormantel das Reaktormodul verlässt.

Bei ersten Versuchen zeigten sich bereits Schwächen der ersten Entwicklungsstufe hinsichtlich der Durchströmung des Katalysatorbettes, als auch bei der Dampfabfuhr im Bereich Trichter-Überlauf. Außerdem kam es zu Eruptionen im Katalysatorbett. Diese wurden wahrscheinlich durch das schlagartige Verdampfen des durch die Reaktion entstehenden Methylacetats hervorgerufen, wodurch die Katalysatormasse über den Überlauf durch das Dampfrohr aus dem Reaktormodul gefördert wurde.

2.13.2 Reaktor Entwicklungsstufe 2

In der zweiten Entwicklungsstufe des Reaktormoduls wurde versucht, die Schwächen, die bei der ersten Entwicklungsstufe aufgetreten sind, auszumerzen (siehe Abbildung 2.54).

Das Sammelrohr wurde so ausgeführt, dass der Flüssigstrom an zwei gegenüberliegenden Seiten in das Katalysatorbett geführt wird. Durch diese Änderungen wurde eine etwas bessere Durchströmung des Katalysatorbettes erreicht.

Des Weiteren wurden der Überlauf und der Dampfauflass in den Reaktormantel konstruktiv getrennt. So wurde auch Volumen geschaffen, um die kinetische Energie des durch die Verdampfung des Methylacetats nach oben geschleuderten Katalysators abzubauen.

Die Förderung der Katalysatormasse durch das Dampfrohr aus dem Reaktormodul, konnte durch diese konstruktiven Änderungen nicht verhindert werden. Durch die Verlängerung des Dampfrohres entsteht bei dieser Ausführung ein schmaler Spalt, durch den der Dampf strömen muss. Dieser Spalt führt zu hohen Dampfgeschwindigkeiten und somit möglicherweise zum Mitreißen von Flüssigkeit.

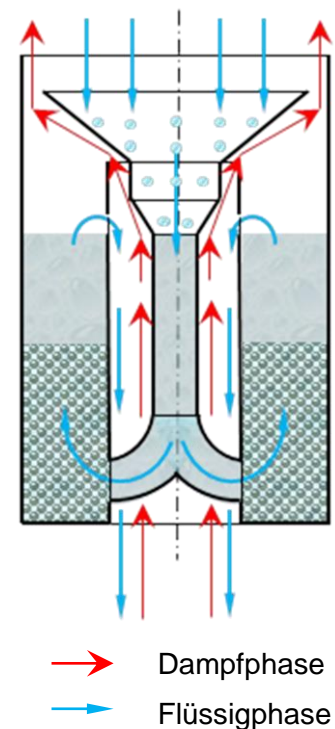


Abbildung 2.54: Reaktor Entwicklungsstufe 2

2.13.3 Reaktor Entwicklungsstufe 3

Aufgrund der in Entwicklungsstufe 2 beschriebenen Probleme wurde eine grundlegende Überarbeitung des Reaktormoduls notwendig. Bei dem neuen Ansatz für das Reaktormodul wurde darauf geachtet, die Dampfphase möglichst unbeeinflusst durch das Reaktormodul zu führen.

In dieser dritten Entwicklungsstufe (Abbildung 2.55) erfolgt das Sammeln der Flüssigphase direkt im Reaktormantel indem, sich auch das Katalysatorbett befindet. Am Grund des Katalysatorbettes wird das Reaktionsgemisch über das Prinzip der kommunizierenden Gefäße in einem Steigrohr abgezogen. Zur Verbesserung der Durchströmung des Katalysatorbettes wird die Flüssigphase, dem Ansatz von Entwicklungsstufe 2 folgend, von 3 um 120° versetzten Stellen am Umfang des Dampfrohres aus dem Katalysatorbett abgezogen.

Im Inneren des Dampfrohres wird die Flüssigphase aus dem Reaktormodul geführt. Am oberen Ende wurde das Dampfrohr mit einer Kuppel geschlossen in der es 4 Dampföcher gibt. Dies soll gewährleisten, dass möglichst keine Flüssigphase direkt, ohne den Umweg über das Katalysatorbett, in das Dampfrohr tropft. Der Dampfstrom strömt direkt durch das Dampfrohr und wird durch die Dampföcher aus dem Reaktormodul abgeführt.

Das Konzept von Entwicklungsstufe 3 wirkte anfangs sehr schlüssig, jedoch kam es bei ersten Versuchen zu hydraulischen Problemen. Durch den Druckverlust im Katalysatorbett war die Flüssigkeitshöhe im Reaktormantel höher als das Steigrohr, dies ist durch erweiterten Bernoulli'schen Energiegleichung in Höhenform (2.70) erklärbar. So konnte die Flüssigkeit im Reaktormantel über die Dampföcher ablaufen und es wurde somit ein hydraulischer Kurzschluss erzeugt.

Es stellte sich bei den Vorversuchen zur Entwicklungsstufe 4 heraus, dass die hohe Druckverlusthöhe zu einem großen Anteil durch eindringen von Katalysatormasse in den unteren Bereich des Steigrohres verursacht wurde.

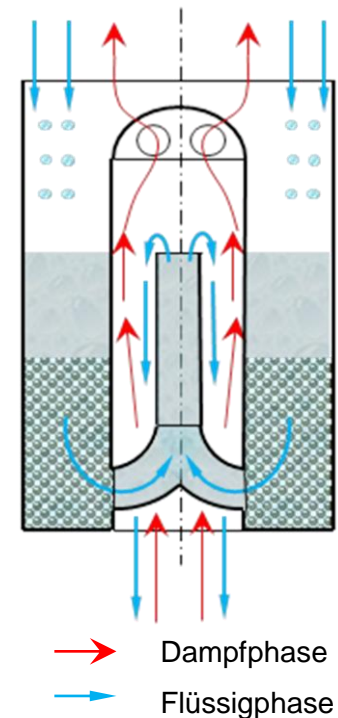


Abbildung 2.55: Reaktor Entwicklungsstufe 3

$$\frac{p}{\rho \cdot g} + H + \frac{v^2}{2 \cdot g} + H_v = konst. \quad (2.70)$$

| | | |
|--------|-------|-------------------|
| ρ | | Dichte |
| g | | Erdbeschleunigung |
| p | | Druck |
| H | | Ortshöhe |
| v | | Geschwindigkeit |
| H_v | | Druckverlusthöhe |

2.13.4 Reaktor Entwicklungsstufe 4

In Entwicklungsstufe 4 (Abbildung 2.56) des Reaktors wurde das Konzept aus Entwicklungsstufe 3 dahingehend verändert, dass sowohl der Reaktormantel als auch das Dampfrohr verlängert wurden.

Bei den Vorversuchen stellte sich heraus, dass durch die Veränderungen, Katalysatormasse aus dem Katalysatorbett mit der Flüssigphase durch das Steigrohr in das Dampfrohr und über das Dampfrohr aus dem Reaktormodul ausgefragt wurde. Dies geschah in einem solchen Ausmaß, dass sich die Katalysatorbetthöhe drastisch verringerte. Der Katalysator wurde während des Vorversuchs fast vollständig aus dem Reaktormodul gefördert

Außerdem wurde festgestellt, dass die in Kapitel 2.13.3 beschriebenen Effekte durch die Förderung der Katalysatormasse verringert wurden, sodass Flüssigkeitsstand im Reaktormantel nur leicht über der Steigrohrhöhe liegt. Die Erklärung dafür liegt darin, dass der Hauptwiderstand durch Verstopfen des Steigrohres mit dem Katalysator erzeugt wurde.

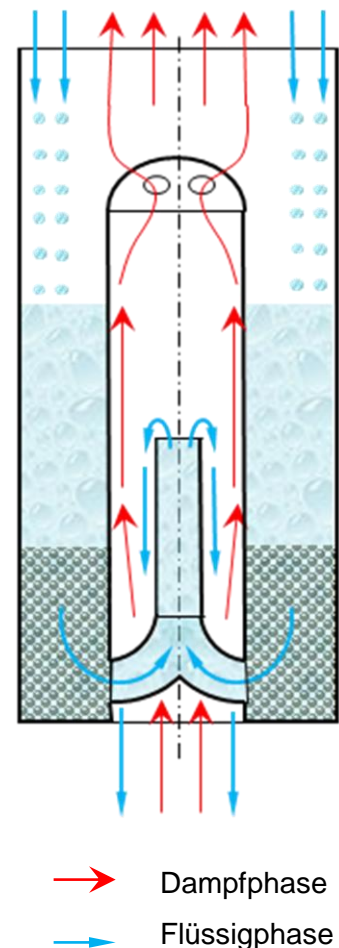


Abbildung 2.56: Reaktor Entwicklungsstufe 4

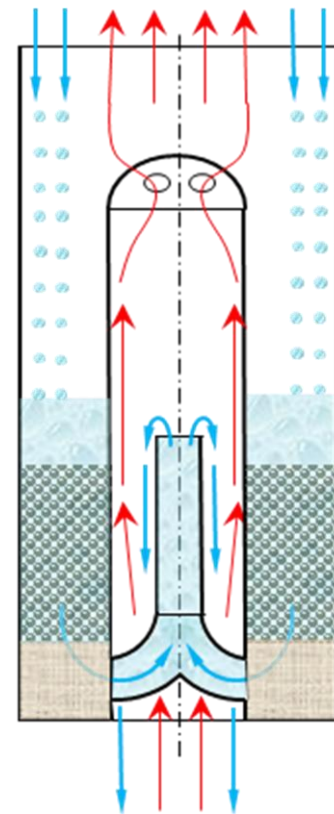
2.13.5 Reaktor Entwicklungsstufe 5

Aus den Erkenntnissen, die durch die Versuche an Entwicklungsstufe 4 (2.13.4) gewonnen wurden, musste die Konstruktion des Reaktors dahingehend überarbeitet werden, dass ein Eindringen des Katalysators in das Steigrohr verhindert wird.

Wie in Abbildung 2.57 ersichtlich, wurde dies durch Einbringen von Glaswolle als Stützkörper für das Katalysatorbett im Bereich des Steigrohrenlaufes gewährleistet. Durch die Glaswolle kann nun die Flüssigkeit in das Steigrohr fließen, ohne dass Katalysatormasse mitgefördert wird oder ein hoher Druckverlust auftritt.

Da sich in ersten Versuchen keine weiteren Probleme mit diesem Reaktor ergaben, wurde die Entwicklungsstufe 5 als Standard Reaktor für die in Kapitel 3.3 beschriebenen Versuche gewählt. Beim Einbau der Reaktoren in die Kolonne ist darauf zu achten, dass eine sorgfältige Abdichtung zwischen Reaktor und Kolonnenwand vorzusehen ist. In der Versuchsanlage wurde diese Abdichtung mit einem Polytetrafluorethylenband (Teflonband) ausgeführt. Ohne diese Abdichtung würde ein Teil der Flüssigkeit am Reaktor vorbeigeführt werden und somit die darin enthaltenen Edukte nicht für die katalysierte Reaktion zur Verfügung stehen.

Bei den Versuchen zur Reaktivrektifikation 3.3 wurde ein Problem des Reaktors im Zusammenhang mit der im System vorhandenen Mischungslücke deutlich. Der Reaktor muss vor jedem erneuten Anfahren geleert werden, da sonst durch eine physikalische Explosion der Reaktorinhalt, im speziellen die Glaswolle, aus dem Reaktor geschossen wird. Die Glaswolle kann die Kolonne an der über dem Reaktor liegenden Gewebepackung verstopfen. Die Verstopfung erzeugt einen gefährlichen Druckanstieg in der Kolonne.



- Dampfphase
- Flüssigphase

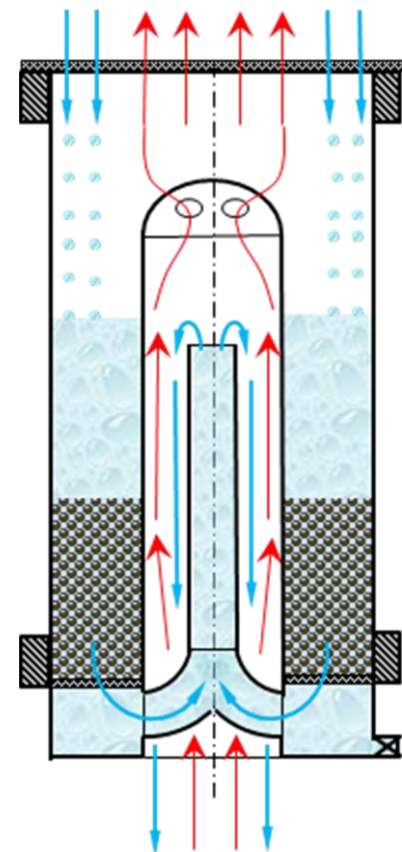
Abbildung 2.57: Reaktor Entwicklungsstufe 5

2.13.6 Reaktor Entwicklungsstufe 6 (Ausblick)

Durch die in Entwicklungsstufe 5 (2.13.5) bei den Versuchen zur Reaktivrektifikation 3.3 beobachteten Probleme, wurde der Entwurf einer weiteren Entwicklungsstufe angeregt, die als ein Entwurf für weiterführende Arbeiten gedacht ist.

Da sich die Glaswolle zur Verhinderung der Förderung des Katalysators über das Steigrohr als problematisch erwiesen hat, wird das Katalysatorbett in diesem Entwurf durch eine Art Siebboden gestützt. Ein weiterer Siebboden sollte über den Reaktor angebracht werden, um eine Austragung des Katalysators nach oben zu verhindern. Dieser zweite Siebboden könnte lose aufgesetzt werden, da er zwischen Reaktormodul und der darüber liegenden Gewebepackung eingeklemmt wird.

Eine weitere Änderung an Reaktor Entwicklungsstufe 5 sollte eine Möglichkeit der Reaktorentleerung für die flüssigen Phasen sein ohne die Module ausbauen zu müssen. Möglicherweise könnte dies durch ein magnetisch betätigtes Ventil im Bereich unterhalb des Reaktorsiebbodens erreicht werden. Dies würde die Kontrolle der Kolonne beim wiederholten Anfahren erleichtern.



- Dampfphase
- Flüssigphase

Abbildung 2.58: Reaktor Entwicklungsstufe 6

3 Versuche

Die Versuche wurden in verschiedenen Versuchsanlagen durchgeführt und in 3 Kategorien unterteilt.

3.1 Versuche zur Kolonnencharakterisierung

Diese Versuche dienen als Vorbereitung für eine spätere Implementierung der Reaktivrektifikationsmodule in die vorhandene Praktikumsanlage (Abbildung 3.1). Hierfür wurde die Auftrennung eines Methanol-Wasser Gemisches durchgeführt, um die Ausgangsdaten für die Ermittlung der Stufenzahl und der hydraulischen Charakterisierung zu bestimmen. Der Versuchsaufbau wird in die wesentlichen Kolonnenteile aufgeteilt und kurz beschrieben. Genauere Beschreibungen zum Aufbau der Kolonne sind ^[16] zu entnehmen, wobei in dieser Arbeit eine andere Pumpe zur Förderung des Einsatzstromes benutzt wurde (vgl. 3.1.1.2).



Abbildung 3.1:
Praktikumskolonnen ^[16]

3.1.1.1 Kolonnensumpf

Der Kolonnensumpf ist mit einem „Kettle Reboiler“ (Abbildung 3.2 Rohrwendel direkt im flüssigen Sumpf) ausgeführt, der über das Temperiergerät LTH 303 S von Lauda beheizt wird. Der Flüssigkeitsinhalt des Sumpfes beträgt in etwa 2,5 Liter. Dieser wird über ein Überlaufrohr konstant gehalten.



Abbildung 3.2: Praktikumskolonne
Kettle Reboiler ^[16]

3.1.1.2 Kolonnenfeed

Die Förderung des Einsatzstromes erfolgt durch die Schlauchquetschpumpe Ecoline VC-Easy-Load ISM1077A von Ismatec aus einem Vorlagebehälter in den Feedvorwärmer. Im Feedvorwärmer wird das Einsatzgemisch (Methanol-Wasser ~50[w%]) auf Siedetemperatur erhitzt und im 4. Kolonnenschuss (beim Sumpf beginnend) der Kolonne aufgegeben.

3.1.1.3 *Kolonnenkopf*

Der Kolonnenkopf Abbildung 3.3 ist mit einem Dampfteiler ausgeführt, über den das Rücklaufverhältnis der Kolonne bestimmt wird. Durch das hohe Arbeitsvolumen ist dieser genauer als ein Flüssigkeitsteiler. Der Kopfkondensator ist als Liebigkühler ausgeführt.



Abbildung 3.3: Praktikumskolonne Kolonnenkopf^[16]

3.1.1.4 *Kolonne*

Die Kolonne hat eine Gesamthöhe von etwa 7,5 [m] und besteht aus neun innen verspiegelten Doppelrohrschüssen mit einem Nenndurchmesser DN 50 (Abbildung 3.5). Der Zwischenraum zwischen Innen- und Außenrohr wurde zur Wärmeisolation evakuiert.

3.1.1.5 *Kolonneneinbauten*

Die Kolonne ist mit der Gewebepackungen vom Typ Laborpack DX (Abbildung 3.4) von Sulzer bestückt. Diese Gewebepackungen haben einen Durchmesser von 50 [mm] eine Höhe von 170 [mm] und einen Neigungswinkel der Strömungskanäle in der Packungsschicht von 30°. Es befinden sich sowohl in der Abtriebsäule, als auch in der Verstärkersäule 6 Gewebepackungen. Dadurch ergibt sich eine gesamte aktive Kolonnenhöhe von 2040 [mm].



Abbildung 3.4: Gewebepackung Laborpack DX^[16]

3.1.1.6 *Messstellen der Kolonne*

In der Kolonne befinden sich 5 Temperaturmessstellen die mit Temperaturfühlern vom Typ PT100 ausgeführt sind und zur Erstellung des Temperaturprofils der Kolonne erforderlich waren. Die Lage der Temperaturfühler ist Tabelle 22 zu entnehmen. Die Messstellen sind so ausgeführt, dass die Temperatur im Dampfstrom gemessen wird (Abbildung 3.5), und der flüssige Rücklauf wird über einen Teflon-Bypass am Temperaturfühler vorbei geführt.



Abbildung 3.5: Praktikumskolonne Temperaturmessstelle^[16]

Tabelle 22: Lage der Temperaturfühler in Praktikumskolonne

| Bezeichnung | Lage | bei aktiver Höhe [mm] |
|----------------|-----------------|-----------------------|
| T ₁ | Sumpf | 0 |
| T ₂ | Abtriebssäule | 510 |
| T ₃ | Kolonneneinsatz | 1020 |
| T ₄ | Verstärkersäule | 1530 |
| T ₅ | Kopf | 2040 |

Der Temperaturfühler am Kolonneneinsatz bezieht sich nicht direkt auf den Einsatzstrom, sondern befindet sich kolonnenintern bei der Einsatzaufgabe.

3.1.2 Versuchsdurchführung

Es sind mehrere Versuchsreihen durchgeführt worden, wobei sich die Auswertung auf eine Versuchsreihe mit 5 Versuchen bezieht. Die Daten für die weiteren Versuchsreihen liegen in digitaler Form bei.

3.1.2.1 Vorbereiten des Einsatzstroms

Der Feed wurde in einem Vorlagebehälter 50 [L] gemischt. Es wurde ein Gemisch mit ~50 [w%] hergestellt. Zur Kontrolle wurde die Dichte des Gemisches gemessen um die Konzentration nach (4.1) für die Versuchsreihe möglichst exakt bestimmen zu können.

3.1.2.2 Anfahren der Praktikumskolonne

Die Kolonne wurde unter Berücksichtigung des Anfahrplans^[16] angefahren.

- Kühlwasser Versorgung herstellen
- Füllen der Anlage
- Aktivieren des Prozessleitsystems
- Aufheizen der Kolonne und des Einsatzstromvorwärmers
- Einstellen des Rücklaufverhältnisses und Beginn der Einsatzstromförderung
- Starten der Versuchsreihe bei stationärem Betrieb

3.1.2.3 Versuchsreihe

Das Temperaturprofil der Versuchsreihe ist über die Versuchsdauer in Abbildung 3.6 dargestellt. Das Temperaturprofil gibt Aufschluss über den Verlauf der Versuchsreihe. Die Aufheizphase ist am Beginn des Profils gut erkennbar, sowie der Einbruch des Profils durch

die Einsatzstromaufnahme bzw. durch die Aufgabe des Rücklaufes am Kolonnenkopf nach etwa 1600 [s]. Der zweite Einbruch im Temperaturprofil bei etwa 8000[s] ist auf ein Problem mit dem Rücklaufteiler zurückzuführen.

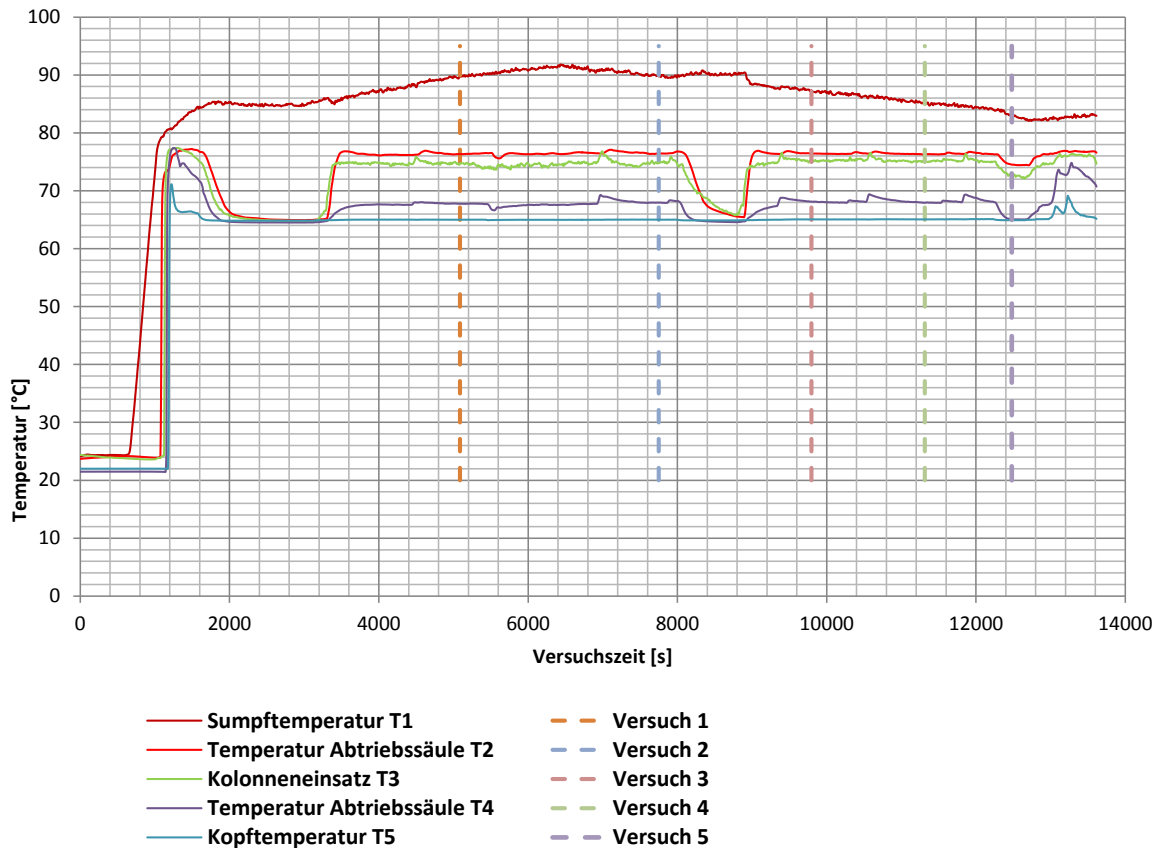


Abbildung 3.6: Aufzeichnung der Versuchsreihe zur Kolonnencharakterisierung

Die Versuche wurden zu den in Abbildung 3.6 ersichtlichen Zeitpunkten durchgeführt. Dieser Zeitpunkt bezieht sich auf die Probenahme. Die Proben wurden bei den Temperaturmessstellen aus dem Teflon-Bypass (Abbildung 3.5) entnommen. Die Bestimmung der Konzentration erfolgte wie in 3.1.2.1 über eine Dichtemessung. Zur Bestimmung des Massenstromes wurde die Gewichtsabnahme des Vorlagebehälters für einen Zeitraum von 15 [min] vor Probenahme aufgenommen und über diesen Zeitraum gemittelt.

3.1.3 Versuchsauswertung

Die Versuchsreihe wurde wie in 3.1.2 beschrieben durchgeführt. Mit den in 4.1 durchgeführten Berechnungen ergaben sich die in Tabelle 23 abgebildeten Daten.

Tabelle 23: Versuchsreihe Kolonnencharakterisierung

| Versuche 1-5 Kolonnencharakterisierung | | | | |
|--|-------------------|------------------|-------------------|----------------------|
| Versuch 1 | | m = 5,31 [kg/h] | | r=1 |
| Lage | Temperatur | [°C] | Dichte | [g/cm ³] |
| Sumpf | T ₁ | 89,8 | ρ ₁ | |
| Abtriebssäule | T ₂ | 76,4 | ρ ₂ | 0,890 |
| Kolonneneinsatz | T ₃ | 74,5 | ρ ₃ | 0,840 |
| Verstärkersäule | T ₄ | 67,8 | ρ ₄ | 0,800 |
| Kopf | T ₅ | 65 | ρ ₅ | |
| Feedstrom | T _{Feed} | 78,5 | ρ _{Feed} | 0,911 |
| theoretische Stufenzahl nach McCabe Thiele | | | | 14 |
| | Verstärkersäule | Einheit | Abtriebssäule | Einheit |
| Belastung | 87 | [%] | 99 | [%] |
| Druckverlust(uSTG) | 16,324 | [Pa] | 31,289 | [Pa] |
| Druckverlust(aFl) | 19,504 | [Pa] | 33,947 | [Pa] |
| Versuch 2 | | m = 7,76 [kg/h] | | r=1 |
| Lage | Temperatur | [°C] | Dichte | [g/cm ³] |
| Sumpf | T ₁ | 89,9 | ρ ₁ | |
| Abtriebssäule | T ₂ | 76,5 | ρ ₂ | 0,910 |
| Kolonneneinsatz | T ₃ | 74,6 | ρ ₃ | 0,870 |
| Verstärkersäule | T ₄ | 67,9 | ρ ₄ | 0,808 |
| Kopf | T ₅ | 65 | ρ ₅ | |
| Feedstrom | T _{Feed} | 77,8 | ρ _{Feed} | 0,911 |
| theoretische Stufenzahl nach McCabe Thiele | | | | 10 |
| | Verstärkersäule | Einheit | Abtriebssäule | Einheit |
| Belastung | 177 | [%] | 200 | [%] |
| Druckverlust(uSTG) | 51,669 | [Pa] | 105,222 | [Pa] |
| Druckverlust(aFl) | 18,167 | [Pa] | 33,122 | [Pa] |
| Versuch 3 | | m = 10,38 [kg/h] | | r=1 |

| | | | | |
|--|-------------------|------------------|-------------------|----------------------|
| Lage | Temperatur | [°C] | Dichte | [g/cm ³] |
| Sumpf | T ₁ | 87,2 | ρ ₁ | |
| Abtriebssäule | T ₂ | 76,4 | ρ ₂ | 0,908 |
| Kolonneneinsatz | T ₃ | 75,1 | ρ ₃ | 0,87 |
| Verstärkersäule | T ₄ | 67,9 | ρ ₄ | 0,808 |
| Kopf | T ₅ | 65,1 | ρ ₅ | |
| Feedstrom | T _{Feed} | 77,6 | ρ _{Feed} | 0,911 |
| theoretische Stufenzahl nach McCabe Thiele | | | | 9 |
| | Verstärkersäule | Einheit | Abtriebssäule | Einheit |
| Belastung | 214 | [%] | 247 | [%] |
| Druckverlust(uSTG) | 70,128 | [Pa] | 145,833 | [Pa] |
| Druckverlust(aFl) | 17,728 | [Pa] | 32,361 | [Pa] |
| Versuch 4 | | | | |
| | | m = 13,2 [kg/h] | r=1 | |
| Lage | Temperatur | [°C] | Dichte | [g/cm ³] |
| Sumpf | T ₁ | 85,1 | ρ ₁ | |
| Abtriebssäule | T ₂ | 76,3 | ρ ₂ | 0,909 |
| Kolonneneinsatz | T ₃ | 75,1 | ρ ₃ | 0,869 |
| Verstärkersäule | T ₄ | 67,9 | ρ ₄ | 0,809 |
| Kopf | T ₅ | 65,1 | ρ ₅ | |
| Feedstrom | T _{Feed} | 77,1 | ρ _{Feed} | 0,911 |
| theoretische Stufenzahl nach McCabe Thiele | | | | 9 |
| | Verstärkersäule | Einheit | Abtriebssäule | Einheit |
| Belastung | 244 | [%] | 292 | [%] |
| Druckverlust(uSTG) | 87,147 | [Pa] | 185,31 | [Pa] |
| Druckverlust(aFl) | 17,386 | [Pa] | 31,53 | [Pa] |
| Versuch 5 | | | | |
| | | m = 15,11 [kg/h] | r=1 | |
| Lage | Temperatur | [°C] | Dichte | [g/cm ³] |
| Sumpf | T ₁ | 82,9 | ρ ₁ | |
| Abtriebssäule | T ₂ | 76,8 | ρ ₂ | 0,852 |

| | | | | |
|--|-----------------|---------|---------------|---------|
| Kolonneneinsatz | T_3 | 76,3 | ρ_3 | 0,895 |
| Verstärkersäule | T_4 | 74,1 | ρ_4 | 0,852 |
| Kopf | T_5 | 66,8 | ρ_5 | |
| Feedstrom | T_{Feed} | 76,4 | ρ_{Feed} | 0,911 |
| theoretische Stufenzahl nach McCabe Thiele | | | | 13 |
| | Verstärkersäule | Einheit | Abtriebssäule | Einheit |
| Belastung | 212 | [%] | 266 | [%] |
| Druckverlust(uSTG) | 69,412 | [Pa] | 151,154 | [Pa] |
| Druckverlust(aFl) | 17,744 | [Pa] | 31,111 | [Pa] |

Zur Auswertung wurden die Ergebnisse visualisiert. Aus dem Konzentrationsprofil (Abbildung 3.7) oder aus dem Temperaturprofil (Abbildung 3.8) ist ersichtlich, dass die Zuführung des Einsatzstromes zu hoch erfolgt. Diese Erkenntnis konnte auch bei den weiteren Versuchen gewonnen werden. Deren Visualisierungen der Konzentrations- und Temperaturprofile liegen in digitaler Form der Arbeit bei.

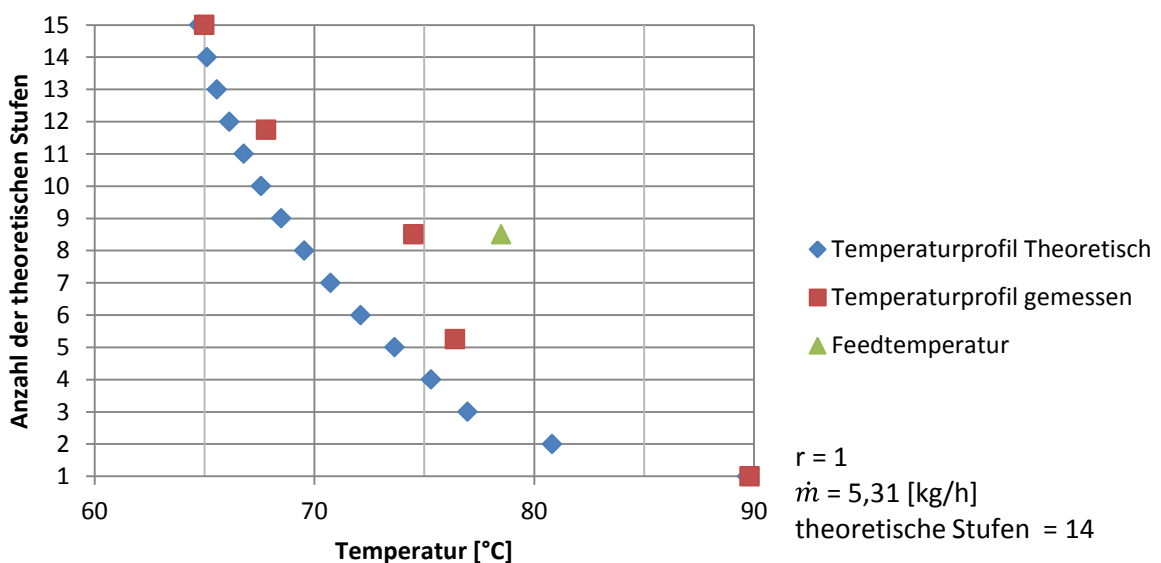


Abbildung 3.7: Konzentrationsprofil Versuch 1 Kolonnencharakterisierung

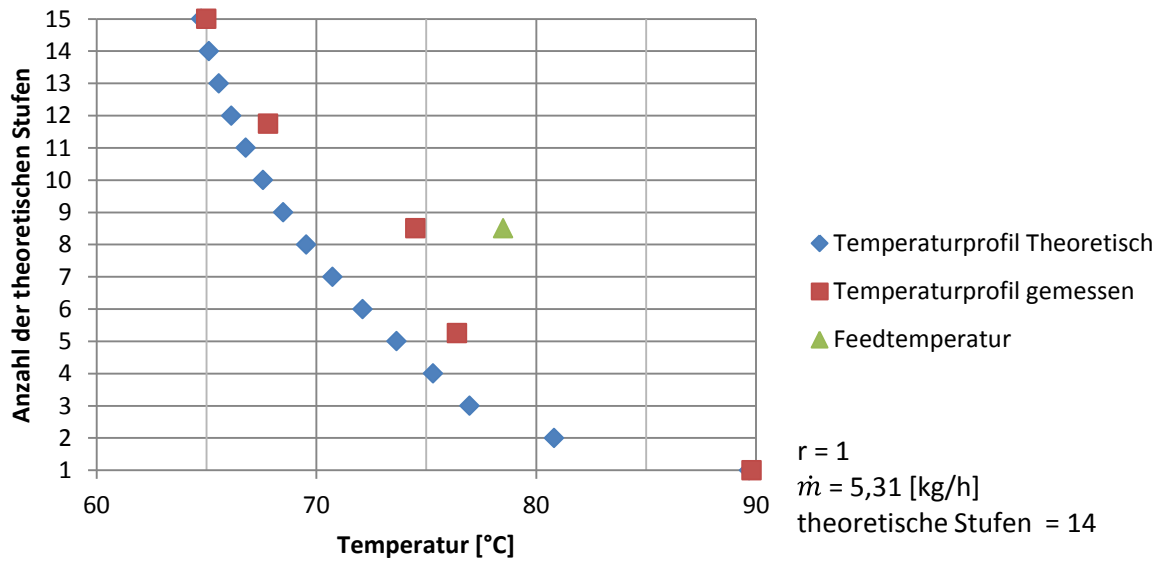


Abbildung 3.8: Temperaturprofil Versuch 1 Kolonnencharakterisierung

Der Einfluss des Feed Massenstromes auf die Produktqualität ist in Abbildung 3.9 am Verlauf der Kopfkonzentration ersichtlich. Mit steigendem Massenstrom fällt die Kopfkonzentration des Methanol (Abbildung 3.9) durch Mitreißen von Flüssigkeitströpfchen. Das Problem mit dem Rücklaufteiler macht sich im Versuchspunkt 5 bemerkbar. Es erfolgt ein Anstieg der Kopfkonzentration durch Hängenbleiben des Rücklaufteilers (totaler Rücklauf). Dieses Problem bildet sich auch in der Anzahl der theoretischen Stufen über den Feed Massenstrom ab.

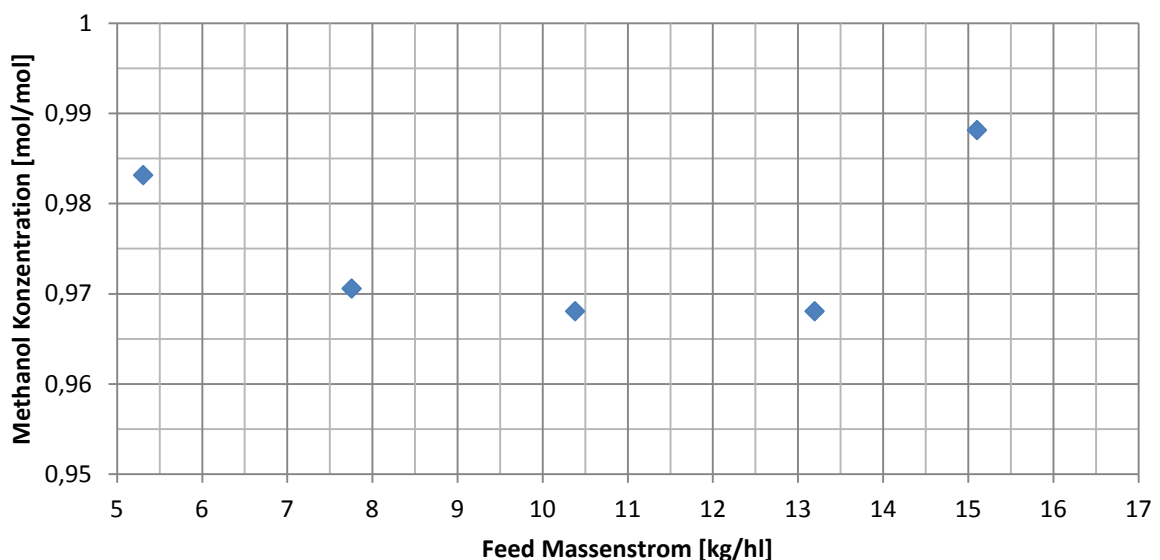


Abbildung 3.9: Kopfkonzentration Versuchsreihe Kolonnencharakterisierung

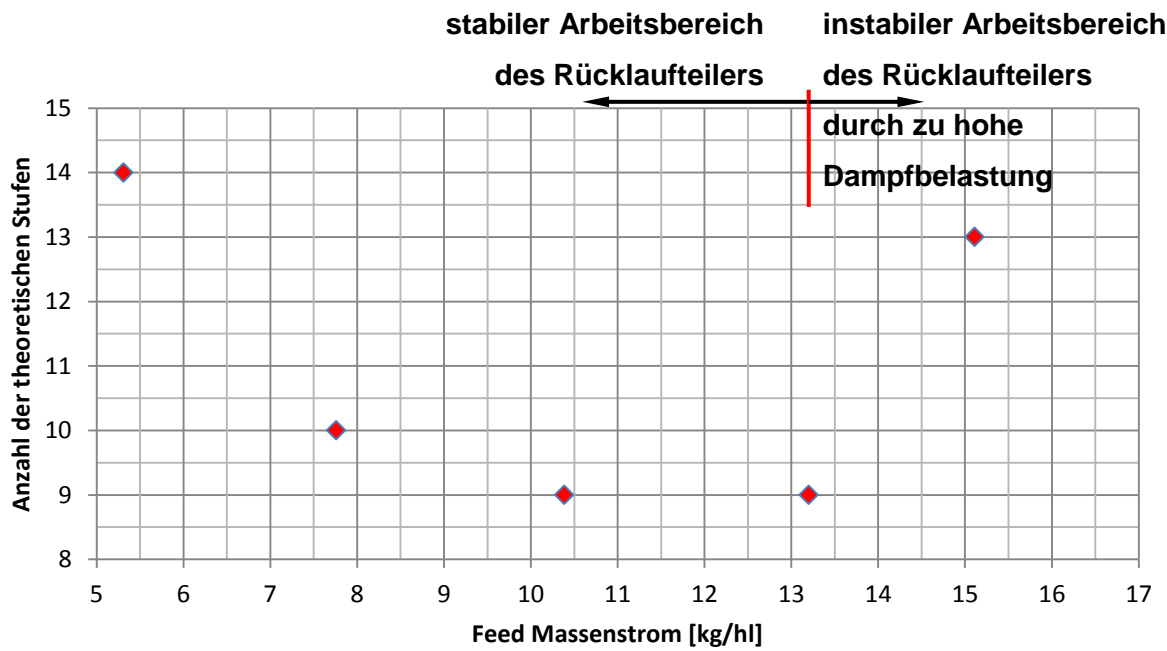


Abbildung 3.10: theoretische Stufenanzahl Versuchsreihe Kolonnencharakterisierung

Aus der hydraulischen Auslegung mit der Packung BX wurde eine maximale Belastung von 5,5 [kg/h] berechnet (Abbildung 3.11). Für den gewählten Packungstyp DX konnte eine maximale Belastung von ca. [13 kg/h] erreicht werden. Die Belastungsgrenze wurde aber nicht von der Bodenhydraulik, sondern vom Rücklaufteilener verursacht. Dadurch wurde die Kolonne bei $r = \infty$ betrieben. Dies erklärt auch die größere Anzahl der theoretischen Stufen (Abbildung 3.10) bei hoher Belastung.

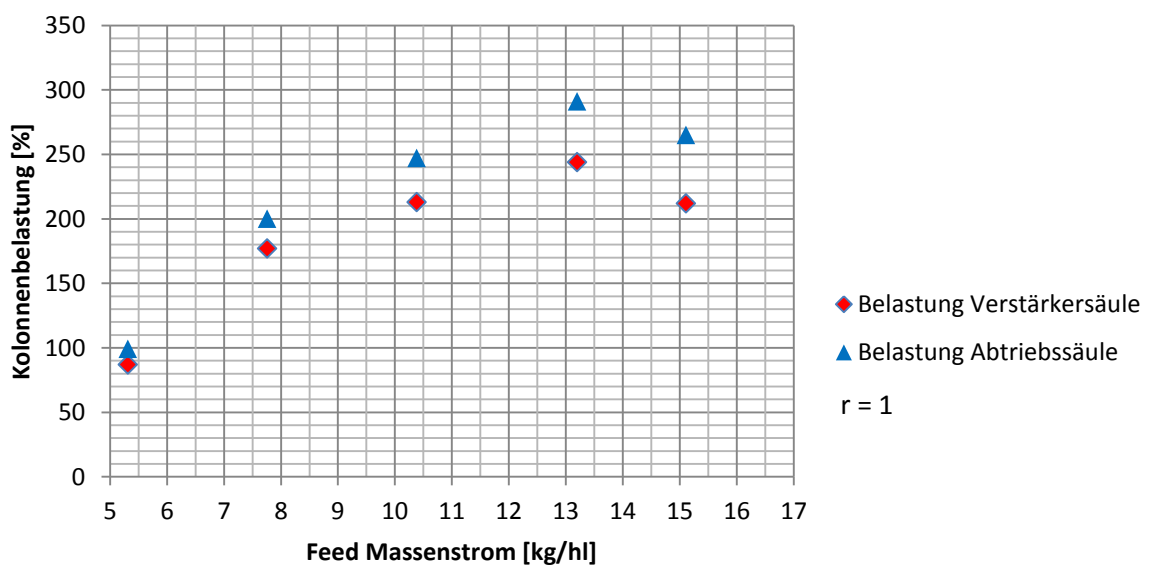


Abbildung 3.11: Belastung / Feed Massenstrom Kolonnencharakterisierung

Der Belastungsrückgang zwischen Versuch 4 und 5 ist durch die Probleme mit dem Rücklaufteiler zu erklären, der durch die hohe Dampfbelastung hängen geblieben ist. Dieses betriebsbedingte Problem trat im Verlauf weiterer Versuchsreihen regelmäßig bei hoher Dampfbelastung auf und hängt direkt mit der Kolonnenbelastung zusammen.

3.1.4 Interpretation der Ergebnisse

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Zuführung des Einsatzstromes tiefer erfolgen sollte.

Der Feed Massenstrom soll 13 [kg/h], bei einem Rücklaufverhältnis von $r = 1$, nicht übersteigen da sonst die Funktion des Rücklaufteilers durch die hohe Dampfbelastung beeinträchtigt wird.

Die Ergebnisse der hydraulischen Berechnungen stellen die Belastungsgrenze der Kolonne für die Gewebepackung BX dar. Da die Kolonne bei einer Belastung von annähernd 100 [%] (Versuch 1) betrieben wurde, kann der Druckverlust am Flutpunkt als Druckverlust der Kolonne betrachtet werden. Daraus geht hervor, dass der Gesamtdruckverlust in der Kolonne sehr gering ist. Die experimentelle Belegung dieser Überlegung konnte aufgrund des Aufbaus des Rücklaufteilers nicht erbracht werden. Der Rücklaufteiler verursachte Druckstöße in der Kolonne die eine Druckmessung nicht zuließen.

3.2 Vorversuche Reaktivrektifikation

Die Vorversuche zur Reaktivrektifikation wurden durchgeführt, um die grundsätzliche Funktion der Reaktoren zu bestimmen und Schwächen der Reaktormodule zu erkennen. Die Vorversuche werden anhand von dem Versuch zu Reaktorentwicklungsstufe 3 (Kapitel 2.13.3) dargestellt. Weitere Versuchsdaten liegen in digitaler Form der Arbeit bei.

3.2.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau für die Vorversuche der Reaktivrektifikation ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Wie abgebildet entspricht der Aufbau nicht ganz dem grundlegenden Aufbau einer Reaktivrektifikationsanlage (Abbildung 2.5). Im Detail wird darauf in den jeweiligen Hauptkomponenten der Anlage eingegangen.

3.2.1.1 Kolonnensumpf

Der Kolonnensumpf war ein Mehrhalsrundkolben auf einem Heizrührer mit Magnetantrieb. Einen Hals des Kolbens wurde so ausgeführt, dass er als Sumpfprobenahmestelle benutzt werden konnte.

3.2.1.2 Kolonnenfeed

Der Kolonnenfeed wurde nicht wie bei der Reaktivrektifikation üblich (Abbildung 2.3), als Essigsäure Feed am oberen Ende der Reaktionszone und als Methanol Feed am unteren Ende der Reaktionszone ausgeführt. Er wurde in einem Tropftrichter vorgelegt und als Feed Gemisch der Kolonne aufgegeben (Abbildung 3.12).

3.2.1.3 Kolonnenkopf

Der Kolonnenkopf bestand aus einem Glasgerät in dem Kolonnenkopf, Intensivkühler und Rücklaufteiler zusammengefasst sind.

3.2.1.4 Kolonneneinbauten

Die Kolonneneinbauten waren vom Sumpf ausgehend eine Gewebepackung, ein Reaktormodul (vgl. 2.13) und zwei weitere Gewebepackungen zwischen denen der Feed

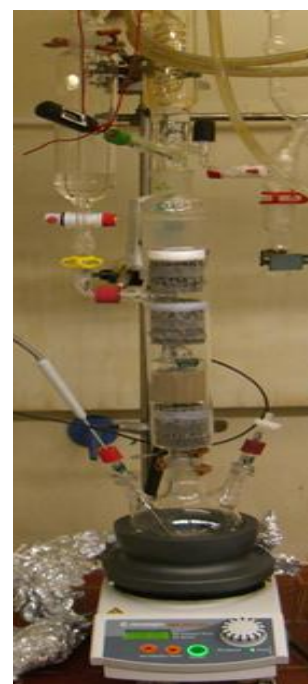


Abbildung 3.12: Vorversuch Reaktivrektifikation

aufgegeben wurde. Die Gewebepackungen entsprachen den Gewebepackungen, die in Kapitel 3.1.1.5 beschrieben wurden hatten jedoch nur eine Höhe von ~57 [mm].

3.2.1.5 Messstellen der Kolonne

Die Messstellen der Kolonne beschränkten sich auf Temperaturfühler und Probenahmestellen (zur Konzentrationsbestimmung) am Kopf und am Sumpf.

3.2.2 Versuchsdurchführung

Im Sumpf wurden 279 [g] Methylacetat vorgelegt und das Reaktormodul mit 50 [g] des Katalysators Amberlyst 15 (wet) bestückt. Die Feedvorlage im Tropftrichter war ein äquimolares Gemisch aus Methanol (32,02 [g]) und Essigsäure (60,05 [g]). Nach den getroffenen Vorbereitungen und der Herstellung der Kühlwasserversorgung wurde die Laborkolonne bei totalem Rücklauf angefahren. Als eine konstante Kopftemperatur erreicht war, wurde mit der Probenahme gestartet.

Die erste Probe entsprach der Ausgangssituation bei totalem Rücklauf. Für die weiteren Proben wurde die Feedaufgabe gestartet und ein Rücklauf eingestellt. Die weiteren Proben wurden in einem 5 [min] Intervall gezogen bis die Feedvorlage aufgebraucht war. Dabei wurden jeweils Kopf und Sumpftemperatur, sowie die Probenmasse der einzelnen Proben dokumentiert.

3.2.3 Versuchsauswertung

Die Versuche wurden hauptsächlich visuell ausgewertet und die Beobachtungen wurden direkt in der Entwicklung der Reaktoren umgesetzt. Aus diesem Grund werden die Beobachtungen bei den einzelnen Reaktorentwicklungsstufen beschrieben.

Zur weiteren Auswertung wurde eine Karl-Fischer Titration der Proben durchgeführt, um die Konzentration des Wassers in den Proben zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.13 dargestellt. Die protokollierten Temperaturverläufe während des Versuchs sind in Abbildung 3.14 dargestellt.

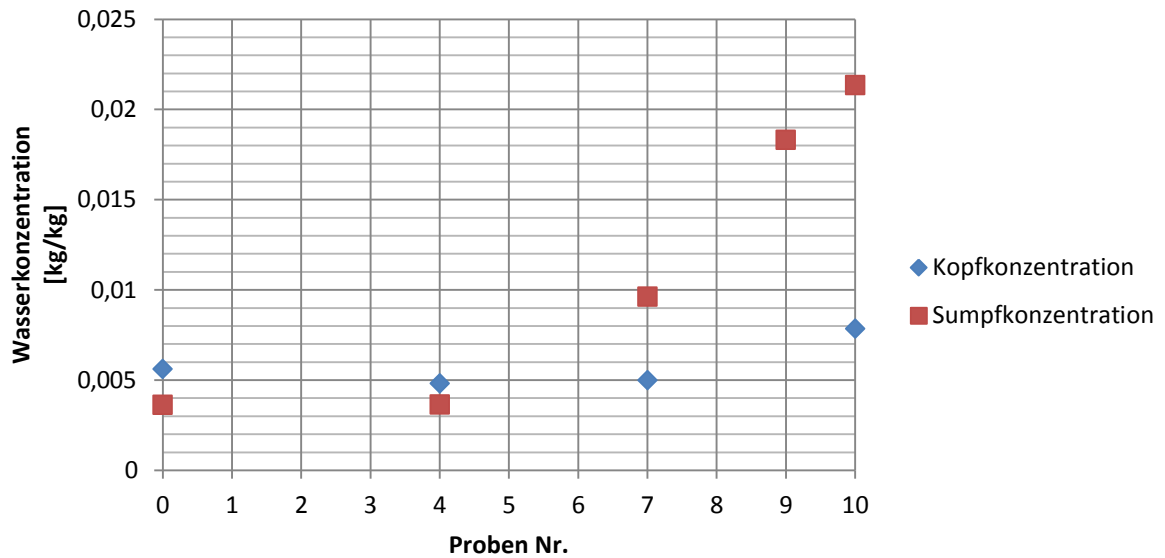


Abbildung 3.13: Wasserkonzentration Vorversuche Reaktivrektifikation Entwicklungsstufe 3

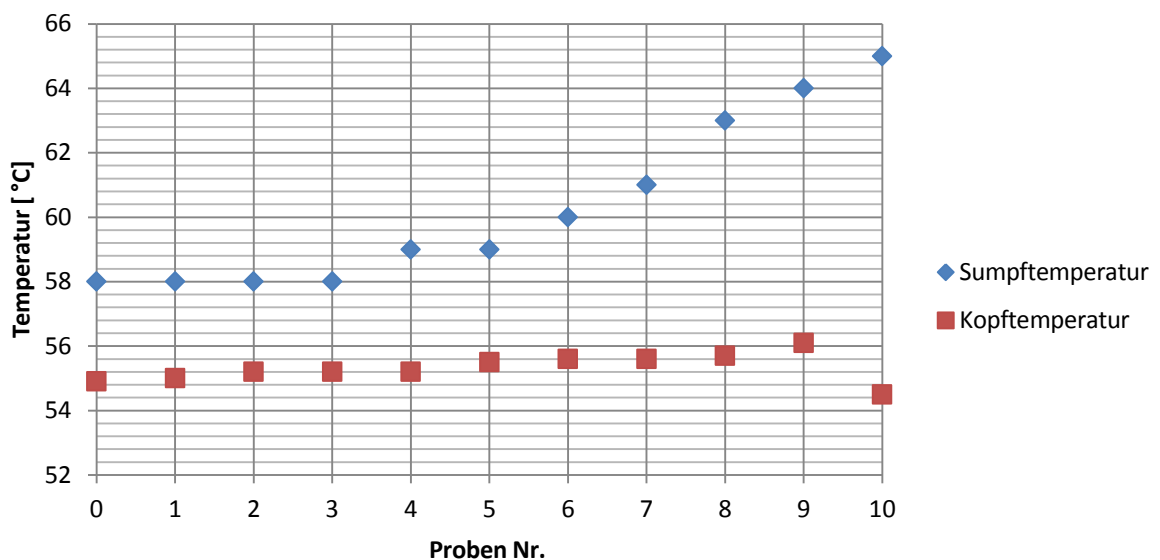


Abbildung 3.14: Temperaturverlauf Vorversuche Reaktivrektifikation Entwicklungsstufe 3

3.2.4 Interpretation der Ergebnisse

Für die Interpretation der Ergebnisse, kann auf das Kapitel 2.13 verwiesen werden. Aus den Ergebnissen der Wasserkonzentrationsbestimmung ist ersichtlich, dass eine Reaktion

stattfindet, da ein Anstieg der Wasserkonzentration nachgewiesen wurde und dieses Wasser nur aus der Reaktion stammen kann.

3.3 Versuche Reaktivrektifikation

Bei den Versuchen zur Reaktivrektifikation wurde das Verhalten des entwickelten Reaktormoduls 2.13.5 in einer kontinuierlich gefahrenen Reaktivrektifikationsanlage getestet.

3.3.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau wurde von der Dimensionierung so gewählt, dass eine spätere Adaption der Praktikumskolonne (vgl. 3.1) mit den Einbauten dieser Kolonne möglich ist. Der Aufbau der Anlage wird in Abbildung 3.15 dargestellt.

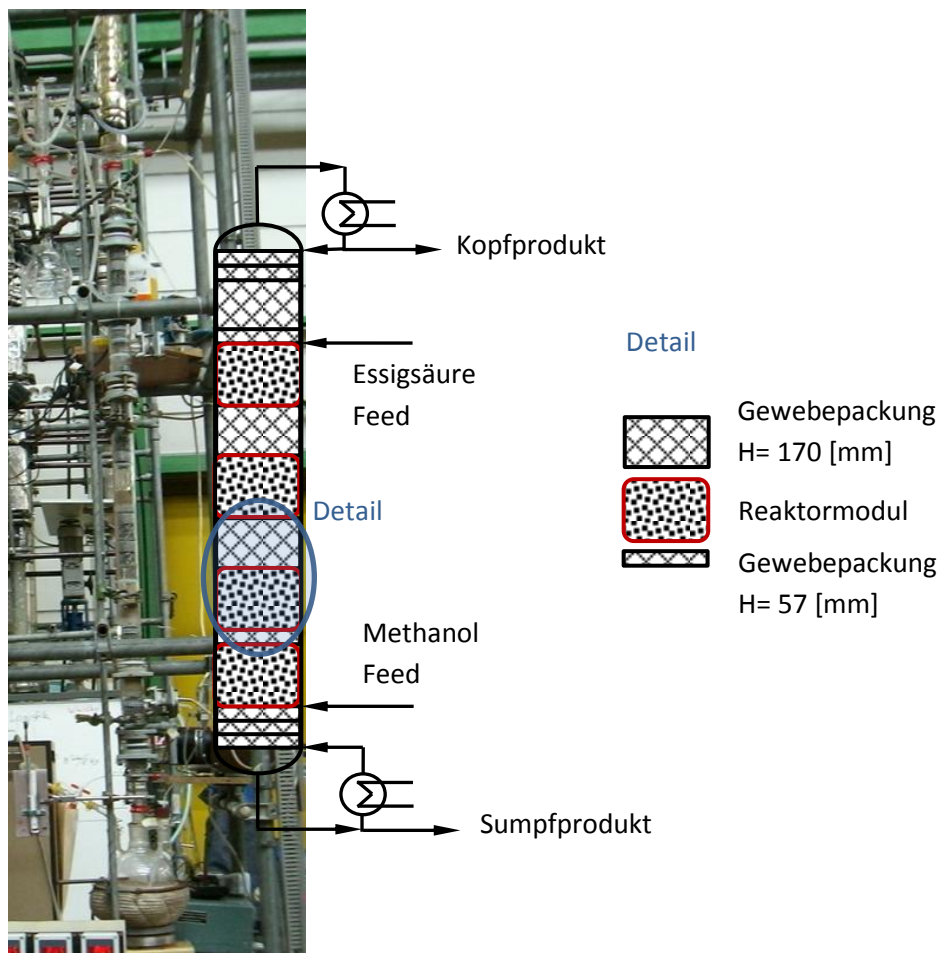


Abbildung 3.15: Versuchsanlage Reaktivrektifikation

3.3.1.1 Kolonnensumpf

Der Kolonnensumpf wurde als Mehrhalsrundkolben (2 [L]) in einem Heizpilz auf einem Rührer mit Magnetantrieb ausgeführt. Ein Hals des Kolbens wurde so ausgeführt, dass er als Sumpfproduktablauf fungierte.

3.3.1.2 Kolonnenfeed

Die Feedaufgabe erfolgte wie bei der Reaktivrektifikation üblich (Abbildung 2.5) über zwei voneinander getrennten Feedströme. Die Essigsäure wurde am oberen Ende der Reaktionszone aufgegeben und das Methanol am unteren Ende (Abbildung 3.15).

Der Essigsäure-Feed wurde durch eine Schlauchquetschpumpe der Ms-Ca Serie von Ismatec und der Methanol-Feed von einer Schlauchquetschpumpe MPK Serie von Bühler gefördert. Die Aufgabe erfolgte in einem äquimolaren Verhältnis.

3.3.1.3 Kolonnenkopf

Der Kolonnenkopf bestand aus einem Glasgerät, in dem Kolonnenkopf, einen Intensivkühler und einen magnetisch betätigten Rücklaufteiler. Der Rücklaufteiler war ein Flüssigphasenteiler, der bei allen Reaktivrektifikationsversuchen mit einem Rücklaufverhältnis von $r = 2$ betrieben wurde.

3.3.1.4 Kolonneneinbauten

Die Kolonneneinbauten bestanden aus den Reaktoren die in Kapitel 2.13.5 beschrieben wurden und aus den Gewebepackungen Laborpack DX, mit einer Höhe von 170 [mm] bzw. einer Höhe von 57 [mm]. Diese Gewebepackungen wurden bereits bei den vorangegangenen Versuchen verwendet (vgl. 3.1.1.5 und 3.2.1.4). Die interne Anordnung der Kolonneneinbauten geht aus Abbildung 3.15 hervor. Daraus resultiert eine aktive Gesamthöhe der Gewebepackungen von 907 [mm].

3.3.1.5 Messstellen der Kolonne

In der Kolonne befinden sich vier Temperaturmessstellen, die mit Temperaturfühler vom Typ PT100 ausgeführt sind und zur Erstellung des Temperaturprofils der Kolonne ausgewertet wurden. Die Lage der Temperaturfühler ist Tabelle 24 zu entnehmen.

Tabelle 24: Lage der Temperaturfühler in Reaktivrektifikation

| Bezeichnung | Lage | aktiver Höhe der Gewebepackungen [mm] |
|----------------|-----------------|---------------------------------------|
| T ₁ | Sumpf | 0 |
| T ₂ | Methanol-Feed | 170 |
| T ₃ | Essigsäure-Feed | 567 |
| T ₄ | Kopf | 907 |

Die Temperaturfühler für die Kolonneneinsatzströme beziehen sich nicht direkt auf die Einsatzströme, sondern befinden sich kolonnenintern bei der Einsatzaufgabe.

3.3.2 Versuchsdurchführung

Es sind mehrere Versuchsreihen durchgeführt worden, wobei sich die Auswertung auf eine Versuchsreihe mit vier Versuchen bezieht. Die Daten für die weiteren Versuchsreihen liegen in digitaler Form bei.

3.3.2.1 Vorbereiten des Kolonnensumpfes

Im Kolonnensumpf wurde ein äquimolares Gemisch aus Methylacetat und Wasser vorgelegt. Hierzu wurde eine Mischung aus 550 [g] Methylacetat und 133,7 [g] Wasser in den Sumpf gefüllt.

3.3.2.2 Anfahren der Reaktivrektifikationskolonne

Die Kolonne wurde unter Berücksichtigung des Anfahrplans angefahren.

- Kühlwasser Versorgung herstellen
- Temperaturaufzeichnung starten
- Magnetrührer und Sumpfheizung aktivieren
- Aufheizen der Kolonne
- Einstellen des Rücklaufverhältnisses und Beginn der Einsatzstromförderung
- Starten der Versuchsreihe bei stationärem Betrieb

3.3.2.3 Versuchsreihe

Das Temperaturprofil der Versuchsreihe über die Versuchsdauer ist in Abbildung 3.16 dargestellt. Das Temperaturprofil gibt Aufschluss über den Verlauf der Versuchsreihe. Es wird angemerkt, dass die Förderung des Einsatzstromes erst nach Versuch 1 (Abbildung 3.16) gestartet wurde, um mit diesem Versuch Daten über die Ausgangssituation zu erhalten.

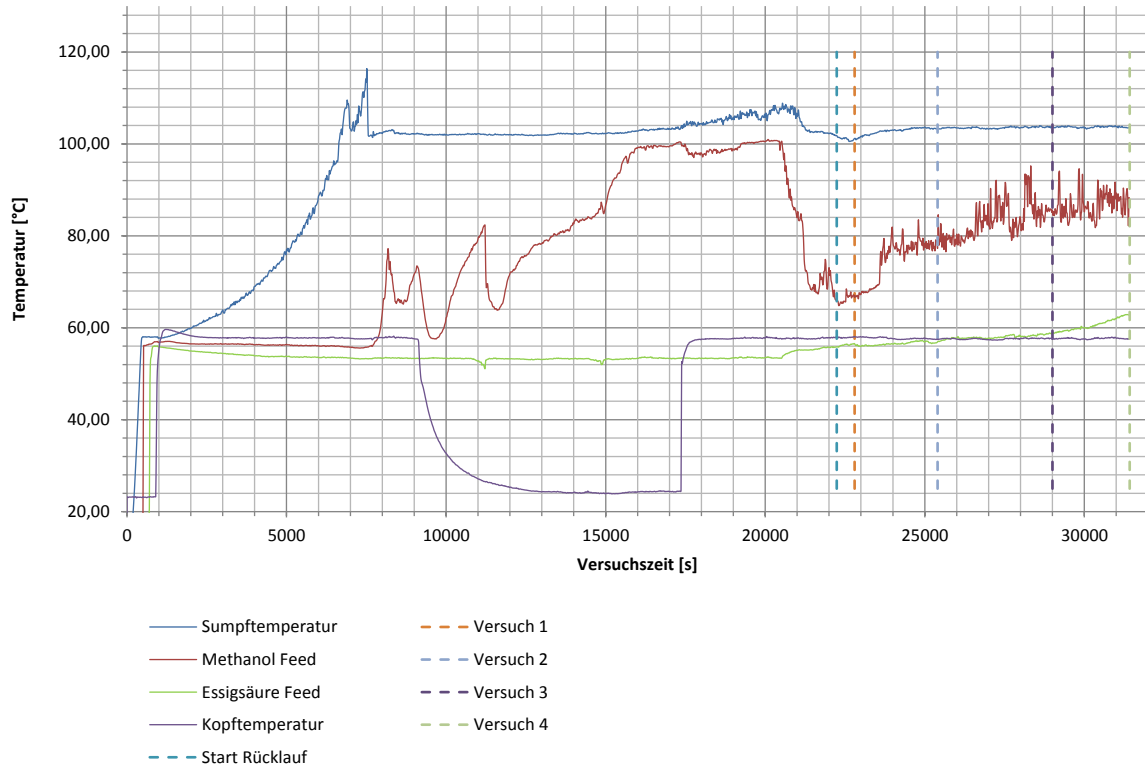


Abbildung 3.16: Aufzeichnung der Versuchsreihe zur Reaktivrektifikation

Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass das Anfahren bzw. die Kontrolle der Kolonne bei der Reaktivrektifikation eine sehr schwierige Aufgabe darstellt. Das Protokoll der zum Anfahren bzw. während des Versuches gewählten Heizeinstellungen liegt der Arbeit in digitaler Form bei. Die Versuche wurden zu den in Abbildung 3.16 ersichtlichen Zeitpunkten durchgeführt.

Die Proben zur Konzentrationsbestimmung wurden am Kopf und am Sumpf von der Produktentnahme abgezweigt. Sie stellen die Konzentration des Kopf und des Sumpfproduktes zum angegebenen Zeitpunkt dar.

3.3.3 Versuchsauswertung

Die Versuchsreihe wurde wie in 3.3.2 beschrieben durchgeführt. Die Konzentrationsbestimmung der im Versuch gezogenen Proben wurde mit GC-WLD durchgeführt und in Abbildung 3.17 dargestellt. Mit den in 4.2 durchgeführten Berechnungen ergaben sich ein Methanol Umsatz für Versuch 4 von $X_{MeOH} = 0,701$ bzw. eine Ausbeute von $Y_{MeAc,MeOH} = 0,694$.

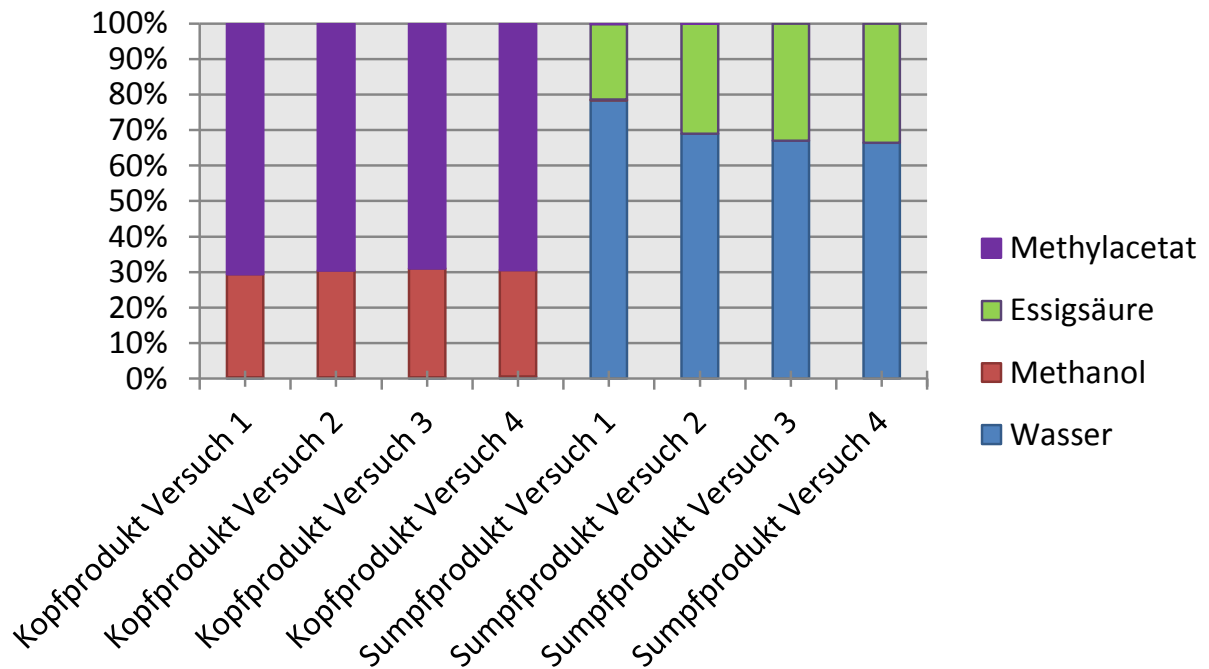


Abbildung 3.17: Konzentrationen der Proben aus der Versuchsreihe zur Reaktivrektifikation

3.3.4 Interpretation der Ergebnisse

Die Kopfproduktzusammensetzung entspricht dem in Kapitel 2.12.3 erwähnten Azeotrop zwischen Methylacetat und Methanol. Dies stellt die Grenze der Rektifikation dar.

Die Prozesskontrolle während der Versuche war besonders schwierig, insbesondere da die Einsatzströme nicht vorgeheizt wurden und die Kolonne nicht isoliert war. Der erzielte Umsatz stellte die Erwartungen zufrieden.

Probleme ergaben sich bei weiteren Versuchsreihen, wenn der Reaktor nicht entleert wurde. Dies lag daran, dass sich durch die Mischungslücke im System zwei flüssige Phasen im Reaktor befinden. Die eine geringere Siedetemperatur besitzen als die Reinstoffe, diese Gegebenheiten führen beim Anfahren der Kolonne zu einer physikalischen Explosion.

Aus diesem Grund ist besondere Vorsicht bei Systemen mit Mischungslücken geboten.

Es konnte gezeigt werden, dass der entworfene Reaktor der Entwicklungsstufe 5 funktionstüchtig ist. Um den erzielten Umsatz einschätzen zu können, wird ein Vergleich verschiedener Prozesse zur Herstellung von Methylacetat in Abbildung 3.18 dargestellt. Die

Daten für die weiteren Prozesse stammen der am Institut verfassten Dissertation Prozessentwicklung zur Herstellung von reinem Methylacetat^[5]

Daraus ist ersichtlich, dass die mit der in dieser Arbeit untersuchten modularen Bauweise der heterogen katalysierten Reaktivrektifikation (rot) die Umsätze aus einem diskontinuierlichem Rührkessel und einer dynamischen Gleichgewichtsapparatur übertroffen wurden. Der Umsatz der homogen katalysierten Reaktivrektifikation wurde fast erreicht.

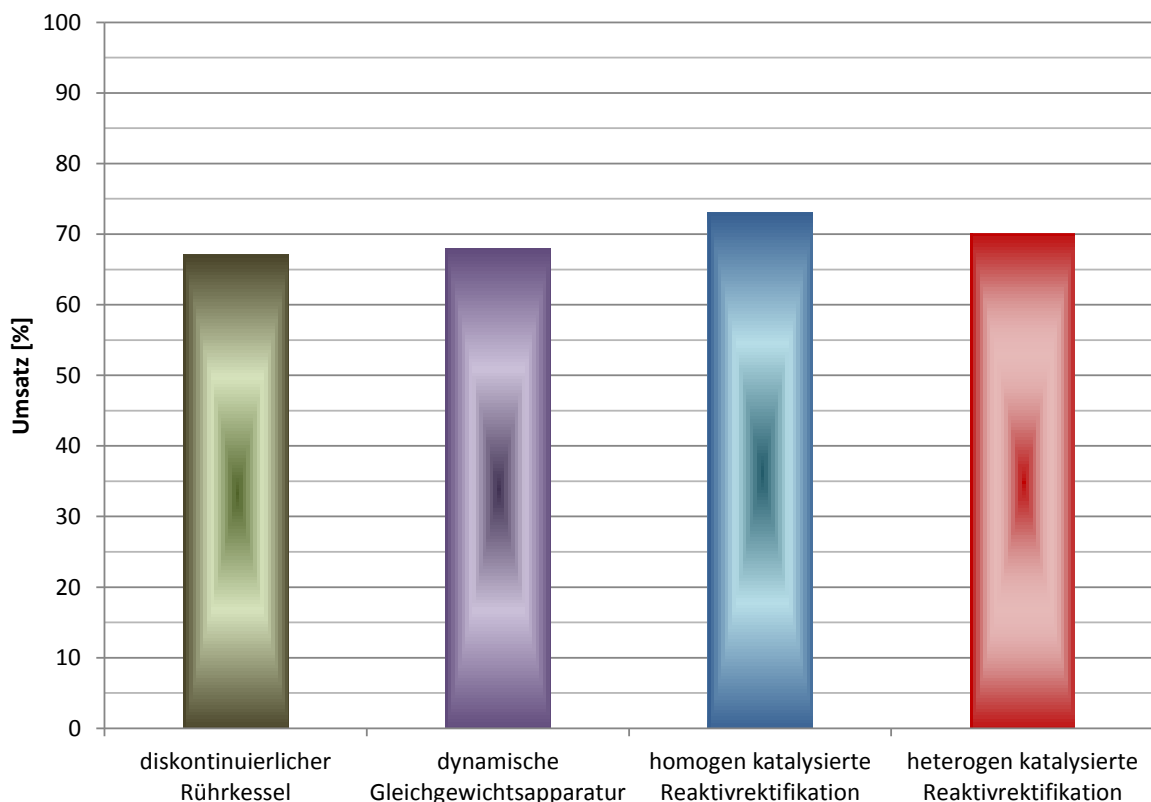


Abbildung 3.18: Verfahrensvergleich für die Herstellung von Methylacetat

Dieses Ergebnis konnte trotz nicht optimalen Betriebsbedingungen an der Versuchsanlage erreicht werden. Die Betriebsbedingungen lassen sich beispielsweise durch Beheizen der Einsatzströme oder durch Isolieren der Kolonne verbessern.

4 Grundlegende Berechnungen

4.1 Berechnungen zu Kapitel 3.1 den Versuchen zur Kolonnencharakterisierung

Die Berechnungen werden exemplarisch an Versuch 1 durchgeführt. Die weiteren Berechnungen liegen der Arbeit in digitaler Form bei.

4.1.1 Berechnung der theoretischen Stufenzahl nach McCabe-Thiele für ein Binärgemisch

Die Theorie zur Berechnung der Stufenzahl wurde bereits in Kapitel 2.10 beschrieben. Als Ausgang für die Berechnung dienen die Daten aus Tabelle 25.

Tabelle 25: benötigte Stoff und Stromdaten für die Stufenzahlberechnung Versuch 1

| Symbol | Benennung | Wert | Einheit |
|--------------------|------------------------------------|-------|----------------------|
| Angaben Reinstoffe | | | |
| $M_{G_{MeOH}}$ | molare Masse Methanol | 32,04 | [g/mol] |
| $M_{G_{H2O}}$ | molare Masse Wasser | 18,02 | [g/mol] |
| ρ_{MeOH} | Dichte Methanol | 790 | [kg/m ³] |
| ρ_{H2O} | Dichte Wasser | 998 | [kg/m ³] |
| Angaben zu Versuch | | | |
| r | externes Rücklaufverhältnis | 1 | [-] |
| \dot{m}_F | Massenstrom des Feed | 5,31 | [kg/h] |
| ρ_F | Dichte des Feed | 910,9 | [kg/m ³] |
| $x_{F_{MeOH}}$ | Molenbruch des Methanols im Feed | 0,373 | [mol/mol] |
| ρ_D | mittlere Dichte des Kopfproduktes | 791,5 | [kg/m ³] |
| ρ_B | mittlere Dichte des Sumpfproduktes | 955 | [kg/m ³] |
| q | thermischer Zustand des Feed | 1 | [-] |
| p_{ges} | Systemdruck | 1,013 | [bar] |

Berechnung der Konzentrationen des produzierten Kopf und Sumpfproduktes

Hierfür wird die Dichte des erzeugten Produktes nach (4.1)^[22] in den Massenbruch

$$w_{MeOH} = -9,7052 * \left(\frac{\rho}{1000}\right)^2 + 12,517 * \frac{\rho}{1000} - 2,8353 \quad (4.1)$$

w_{MeOH} Massenbruch Methanol

ρ Gemischdichte

Kopfprodukt

nach

$$w_{MeOH} = -9,7052 * \left(\frac{791,5}{1000}\right)^2 + 12,517 * \frac{791,5}{1000} - 2,8353 \quad (4.1)$$

$$w_{MeOH} = 0,992$$

Sumpfprodukt

nach

$$w_{MeOH} = -9,7052 * \left(\frac{955}{1000}\right)^2 + 12,517 * \frac{955}{1000} - 2,8353 \quad (4.1)$$

$$w_{MeOH} = 0,267$$

und nachfolgend in den Molenbruch (4.2) umgerechnet.

$$x_{MeOH} = \frac{\frac{w_{MeOH}}{MG_{MeOH}}}{\frac{w_{MeOH}}{MG_{MeOH}} + \frac{1-w_{MeOH}}{MG_{H2O}}} \quad (4.2)$$

x_{MeOH} Molenbruch Methanol

w_{MeOH} Massenbruch Methanol

MG_{MeOH} molare Masse Methanol

MG_{H2O} molare Masse Wasser

Kopfprodukt

nach

$$x_{MeOH} = \frac{\frac{0,992}{32,04}}{\frac{0,992}{32,04} + \frac{1 - 0,922}{18,02}} \quad (4.1)$$

$$x_{MeOH} = 0,986$$

Sumpfprodukt

nach

$$x_{MeOH} = \frac{\frac{0,267}{32,04}}{\frac{0,267}{32,04} + \frac{1 - 0,267}{18,02}} \quad (4.1)$$

$$x_{MeOH} = 0,17$$

Zur Berechnung der Ströme wird die molare Masse des Gemisches näherungsweise aus den Reinstoffdaten nach (4.3) interpoliert

$$MG_{Gemisch} = \sum_i x_i * MG_i \quad (4.3)$$

$MG_{Gemisch}$ molare Masse des Gemisches

x_i Molenbruch der Komponente i

MG_i molare Masse der Komponente i

Feed

nach

$$MG_F = MG_{MeOH} * x_{FMeOH} + MG_{H_2O} * (1 - x_{FMeOH}) \quad (4.3)$$

$$MG_F = 32,04 * 0,373 + 18,02 * (1 - 0,373)$$

$$MG_F = 23,245 \text{ [g/mol]}$$

Kopfprodukt

nach

$$MG_D = 32,04 * 0,986 + 18,02 * (1 - 0,986) \quad (4.3)$$

$$MG_D = 31,839 \text{ [g/mol]}$$

Sumpfprodukt

nach

$$MG_B = 32,04 * 0,17 + 18,02 * (1 - 0,17) \quad (4.3)$$

$$MG_B = 20,404 \text{ [g/mol]}$$

Berechnen der Ströme

$$\dot{V} = \frac{\dot{m}}{\rho} \quad (4.4)$$

$$\dot{M} = \frac{\dot{m}}{MG} \quad (4.5)$$

\dot{V} Volumenstrom

\dot{M} Molenstrom

\dot{m} Massenstrom

ρ Dichte

MG molare Masse

Feed

nach

$$V_F = \frac{\dot{m}_F}{\rho_F} \quad (4.4)$$

$$V_F = \frac{5,31 * [1000]}{910,9}$$

$$V_F = 5,829 \text{ [L/h]}$$

nach

$$\dot{F} = \frac{\dot{m}_F}{MG_F} \quad (4.5)$$

$$\dot{F} = \frac{5,31 * [1000]}{23,245}$$

$$\dot{F} = 228,441 \text{ [mol/h]}$$

Kopfprodukt

nach

$$\dot{D} = \frac{0,373 - 0,17}{0,986 - 0,17} * 228,441 \quad (2.34)$$

$$\dot{D} = 56,743 \text{ [mol/h]}$$

nach

$$m_D = \dot{D} * MG_D \quad (4.5)$$

$$m_D = \frac{56,743 * 31,839}{[1000]}$$

$$m_D = 1,807 \text{ [kg/h]}$$

nach

$$\dot{V}_D = \frac{1,807 * [1000]}{791,5} \quad (4.4)$$

$$\dot{V}_D = 2,283 \text{ [L/h]}$$

Sumpfprodukt

nach

$$\dot{B} = \frac{0,373 - 0,986}{0,17 - 0,986} * 228,441 \quad (2.33)$$

$$\dot{B} = 171,698 \text{ [mol/h]}$$

nach

$$\dot{m}_B = \frac{171,698 * 20,404}{[1000]} \quad (4.5)$$

$$\dot{m}_B = 3,503 \text{ [kg/h]}$$

nach

$$\dot{V}_B = \frac{3,505 * [1000]}{955} \quad (4.4)$$

$$\dot{V}_B = 3,668 \text{ [L/h]}$$

Rücklauf

nach

$$\dot{R} = 1 * 56,743 \quad (2.38)$$

$$\dot{R} = 56,743 \text{ [mol/h]}$$

Die Dampf- und Flüssigströme können für die Verstärkersäule über einfache Bilanzen berechnet werden.

$$\dot{L}_{VS} = \dot{R} \quad (4.6)$$

$$\dot{V}_{VS} = \dot{R} + \dot{D} \quad (4.7)$$

| | | |
|----------------|-------|-------------------------------------|
| \dot{L}_{VS} | | Flüssigstrom in der Verstärkersäule |
| \dot{V}_{VS} | | Dampfstrom in der Verstärkersäule |
| \dot{R} | | Rücklauf |
| \dot{D} | | Kopfproduktstrom |

In der Abtriebssäule ist diese Berechnung etwas schwieriger, da der thermische Zustand des Feedstromes berücksichtigt werden muss. Der thermische Zustand wird durch q (4.8), das eine kalorische Größe ist. Alternativ ist q außerdem als Verhältnis des Flüssigphasenstromes zur gesamten Strommenge des Feeds definiert (4.9).^[2]

$$q = \frac{h_V - h_F}{\Delta h_V} \quad (4.8)$$

$$q = \frac{\dot{L}_F}{\dot{F}} \quad (4.9)$$

| | | |
|--------------|-------|--|
| q | | thermischer Zustand des Feed |
| h_V | | spezifische Enthalpie des Dampfstromes |
| h_F | | spezifische Enthalpie des Feed |
| Δh_V | | spezifische Verdampfungsenthalpie |
| \dot{L}_F | | Flüssigphasenanteil des Feed |

Mit der in (4.9) gewonnenen Kenntnis lassen sich die Ströme der Abtriebssäule bilanzieren.

$$\dot{L}_{AS} = \dot{F} * q + \dot{L}_{VS} \quad (4.10)$$

$$\dot{V}_{AS} = \dot{L}_{AS} - \dot{B} \quad (4.11)$$

| | | |
|----------------|-------|-------------------------------------|
| \dot{L}_{AS} | | Flüssigstrom in der Abtriebssäule |
| \dot{F} | | Feedstrom |
| q | | thermischer Zustand des Feed |
| \dot{L}_{VS} | | Flüssigstrom in der Verstärkersäule |
| \dot{L}_{AS} | | Flüssigstrom in der Abtriebssäule |
| \dot{V}_{AS} | | Dampfstrom in der Abtriebssäule |
| \dot{B} | | Bodenproduktstrom |

Verstärkersäule

nach

$$\dot{L}_{VS} = 56,743 \quad (4.6)$$

$$\dot{L}_{VS} = 56,743 \text{ [mol/h]}$$

nach

$$\dot{V}_{VS} = 56,743 + 56,743 \quad (4.7)$$

$$\dot{V}_{VS} = 113,486 \text{ [mol/h]}$$

Abtriebssäule

nach

$$\dot{L}_{AS} = 228,441 * 1 + 56,743 \quad (4.6)$$

$$\dot{L}_{AS} = 285,184 \text{ [mol/h]}$$

nach

$$\dot{V}_{AS} = 285,184 - 171,698 \quad (4.7)$$

$$\dot{V}_{AS} = 113,486 \text{ [mol/h]}$$

In Tabelle 26 sind die berechneten Ströme zusammengefasst

Tabelle 26: Stoffströme Versuch 1

| Symbol | Benennung | Wert | Einheit |
|----------------|---------------------------------------|---------|---------|
| \dot{F} | Feed (Einsatzstrom) | 228,441 | [mol/h] |
| \dot{D} | Kopfproduktstrom | 56,743 | [mol/h] |
| \dot{B} | Sumpfproduktstrom | 171,698 | [mol/h] |
| \dot{R} | externer Rücklaufstrom | 56,743 | [mol/h] |
| \dot{L}_{VS} | Flüssigkeitsstrom der Verstärkersäule | 56,743 | [mol/h] |
| \dot{V}_{VS} | Dampfstrom der Verstärkersäule | 113,486 | [mol/h] |
| \dot{L}_{AS} | Flüssigkeitsstrom der Abtriebssäule | 285,184 | [mol/h] |
| \dot{V}_{AS} | Dampfstrom der Abtriebssäule | 113,486 | [mol/h] |

Die Stufenzahl Berechnung wird im Sumpf gestartet. Es wird die zur gemessenen Sumpfkonzentration gehörige Gleichgewichtskonzentration in der Dampfphase berechnet. Dies geschieht analog zu der in Kapitel 2.12.2.1 bereits exemplarisch dargestellten Methode zur Berechnung von Dampf-Flüssiggleichgewichten, mit den in Tabelle 10 und Tabelle 11 gegebenen Parametern für das betrachtete System.

Die so ermittelte Gleichgewichtskonzentration wird in die Gleichung der Betriebslinie für die Abtriebssäule (2.45) eingesetzt und die so korrespondierende Konzentration in der Flüssigphase ermittelt. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis die korrespondierende Flüssigphasenkonzentration die Feedkonzentration überschreitet (optimale Einsatzstufe). Ist dies der Fall, wird in die Gleichung der Verstärkersäule (2.40) eingesetzt und das Berechnungsschema mit dieser Gleichung fortgesetzt.

Die Anzahl der Punkte auf der Gleichgewichtskurve gibt die Anzahl der theoretischen Gleichgewichtsstufen an. Bei 0 zu zählen begonnen, da der Sumpf ebenso wie der

Kopfkondensator eine Stufe darstellt. Die Ergebnisse dieser Berechnung werden in Tabelle 27 dargestellt.

Tabelle 27: Ergebnisse Stufenzahlberechnung Versuch 1

| Stufe | y Molenbruch der Dampfphase im Gleichgewicht | x Molenbruch der Flüssigphase auf der Arbeitslinie | Temperatur der Gleichgewichtsstufe [°C] |
|-----------------------|---|---|--|
| 0 | 0,550 | 0,170 | 82,961 |
| optimale Einsatzstufe | 0,685 | 0,321 | 77,353 |
| 2 | 0,723 | 0,385 | 75,728 |
| 3 | 0,763 | 0,461 | 74,045 |
| 4 | 0,801 | 0,54 | 72,467 |
| 5 | 0,835 | 0,616 | 71,056 |
| 6 | 0,866 | 0,685 | 69,815 |
| 7 | 0,894 | 0,747 | 68,730 |
| 8 | 0,918 | 0,802 | 67,786 |
| 9 | 0,939 | 0,85 | 66,970 |
| 10 | 0,956 | 0,892 | 66,275 |
| 11 | 0,971 | 0,927 | 65,694 |
| 12 | 0,983 | 0,956 | 65,218 |
| 13 | 0,992 | 0,980 | 64,837 |

Wie aus der Tabelle 27 ersichtlich, wurde die auf jeder Gleichgewichtsstufe herrschende Gleichgewichtstemperatur berechnet. Daraus ergibt sich ein theoretisches Temperaturprofil über die Gleichgewichtsstufen Abbildung 4.1.

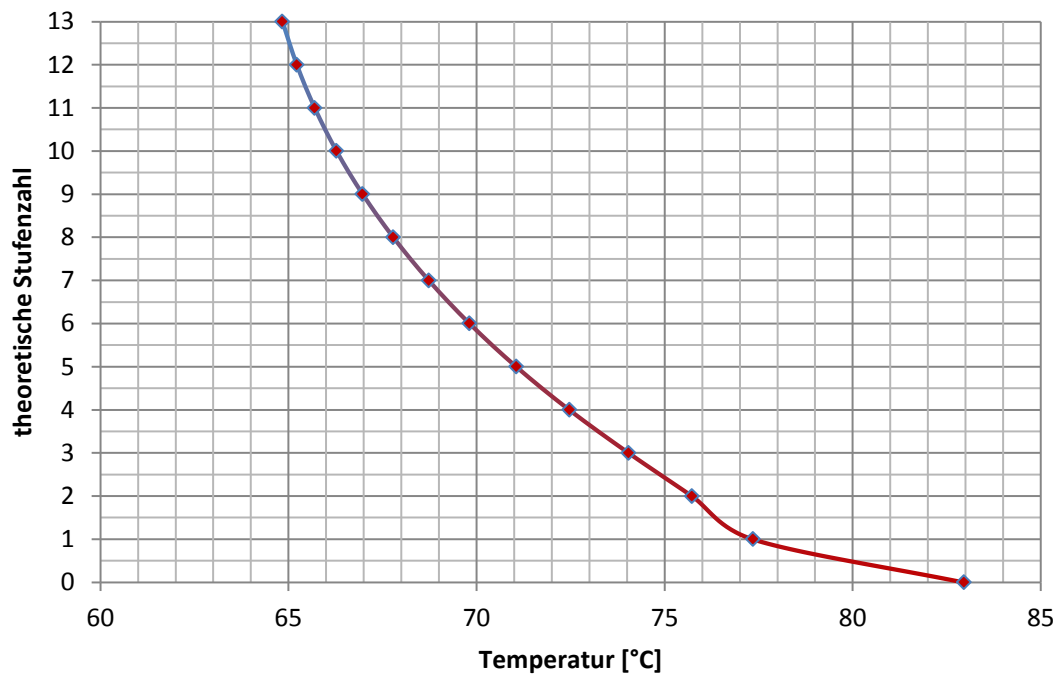


Abbildung 4.1: theoretisches Gleichgewichtsstufen Temperaturprofil Versuch 1

4.1.2 Hydraulische Charakterisierung der Kolonne für ein Methanol - Wasser Gemisch

Die Theorie zur Berechnung der Belastung und des Druckverlustes unterhalb der Staugrenze bzw. am Flutpunkt wurde bereits in Kapitel 2.11.2 beschrieben.

Als Grundlage für die Berechnung dienen die Daten aus Tabelle 28. Diese Daten stammen aus der Literatur, aus den in Kapitel 3.1 beschriebenen Versuchen und aus den vorangegangenen Berechnungen (Kapitel 4).

Tabelle 28: Stoff und Stromdaten für die hydraulische Charakterisierung Versuch 1 ^[15]

| Symbol | Benennung | Wert | Einheit |
|-------------------|---|------------------------|----------------------|
| Verstärkersäule | | | |
| ρ_{VVS} | Dampfdichte | 1,1 | [kg/m ³] |
| ρ_{LVS} | Flüssigkeitsdichte | 760 | [kg/m ³] |
| $\Delta\rho_{VS}$ | Dichtedifferenz | 758,9 | [kg/m ³] |
| η_{LVS} | dynamische Viskosität der Flüssigkeit | 0,33*10 ⁻³ | [Pa*s] |
| ν_{LVS} | kinematische Viskosität der Flüssigkeit | 4,342*10 ⁻⁷ | [m ² /s] |

| | | | |
|-------------------------------|--|-----------------------|-----------------------------------|
| η_{VVS} | dynamische Viskosität des Dampfes | $11,6 \cdot 10^{-7}$ | [Pa*s] |
| ν_{VVS} | kinematische Viskosität des Dampfes | $1,055 \cdot 10^{-5}$ | [m ² /s] |
| σ_{LVS} | Oberflächenspannung der Flüssigkeit | $19,8 \cdot 10^{-3}$ | [N/m] |
| MG_{VS} | Molare Masse des Gemisches | 31,839 | [g/mol] |
| L_{VS} | Flüssigkeitsstrom | 56,743 | [mol/h] |
| V_{VS} | Dampfstrom | 113,486 | [mol/h] |
| h_{VS} | Höhe der Einzelpackung | 0,17 | [m] |
| n_{VS} | Anzahl der Einzelpackungen | 6 | [Stk.] |
| d_{SVS} | Kolonnendurchmesser | 0,05 | [m] |
| Abtriebssäule | | | |
| ρ_{VAS} | Dampfdichte | 0,598 | [kg/m ³] |
| ρ_{LAS} | Flüssigkeitsdichte | 958,3 | [kg/m ³] |
| $\Delta\rho_{AS}$ | Dichtedifferenz | 957,702 | [kg/m ³] |
| η_{LAS} | dynamische Viskosität der Flüssigkeit | $0,282 \cdot 10^{-3}$ | [Pa*s] |
| ν_{LAS} | kinematische Viskosität der Flüssigkeit | $2,943 \cdot 10^{-7}$ | [m ² /s] |
| η_{VAS} | dynamische Viskosität des Dampfes | $15 \cdot 10^{-6}$ | [Pa*s] |
| ν_{VAS} | kinematische Viskosität des Dampfes | $2,508 \cdot 10^{-5}$ | [m ² /s] |
| σ_{LAS} | Oberflächenspannung der Flüssigkeit | $58,8 \cdot 10^{-3}$ | [N/m] |
| MG_{AS} | Molare Masse des Gemisches | 20,404 | [g/mol] |
| L_{AS} | Flüssigkeitsstrom | 258,184 | [mol/h] |
| V_{AS} | Dampfstrom | 113,486 | [mol/h] |
| h_{AS} | Höhe der Einzelpackung | 0,17 | [m] |
| n_{AS} | Anzahl der Einzelpackungen | 6 | [Stk.] |
| d_{SAS} | Kolonnendurchmesser | 0,05 | [m] |
| Daten zu der Gewebepackung BX | | | |
| a | spezifische Oberfläche | 500 | [m ² /m ³] |
| ε | Lückengrad, Porosität | 0,95 | [m ³ /m ³] |
| α | Neigungswinkel der Strömungskanäle | 30 | [°] |
| K_1 | Konstante zur Bestimmung des Strömungsbeiwertes für $Re_V < 2100$ | 1,25 | [-] |
| K_1 | Exponent zur Bestimmung des Strömungsbeiwertes für $Re_V < 2100$ | -0,14 | [-] |
| K_3 | Konstante zur Bestimmung des Strömungsbeiwertes für $Re_V \geq 2100$ | 0,7043 | [-] |
| K_4 | Exponent zur Bestimmung des | -0,065 | [-] |

| | | | |
|-------------|---|--------|----------------------------|
| | Strömungsbeiwertes für $Re_V \geq 2100$ | | |
| Ψ_{Fl} | Widerstandsbeiwert am Flutpunkt | 0,4080 | [-] |
| C_B | Packungstypen spezifische Modellparameter | 0,325 | $[s^{2/3} \cdot m^{-1/3}]$ |

Es ist Anzumerken, dass die Daten für die Gewebepackung BX anstatt der Gewebepackung DX für die Rechnung verwendet wurden. Für die Abtriebssäule wurden Stoffdaten für Wasser und Wasserdampf verwendet und für die Verstärkersäule Stoffdaten für eine 90 [mol%] Mischung aus Methanol und Wasser.

Die gesamte Berechnung wurde in Bereiche für die Verstärker- und die Abtriebssäule geteilt. Als erstes wird die in Abbildung 2.31 dargestellte und in Kapitel 2.11.1 beschriebene Belastungsrechnung durchgeführt.

Berechnungsteil Betriebskennzahlen mit den Berechnungsschritten Volumenströme in der Kolonne, Dampfgeschwindigkeiten, Flüssigkeitsgeschwindigkeiten, Tropfendurchmesser, Hydraulischerdurchmesser, Reynoldszahl der flüssigen Phase, Partikeldurchmesser, Wandfaktor, Reynoldszahl der Dampfphase und die Korrekturfaktoren der Dampfdichte.

Volumenströme in der Verstärkersäule

nach

$$\dot{m}_{LVS} = L_{VS} * MG_{VS} \tag{4.5}$$

$$\dot{m}_{LVS} = \frac{56,743 * 31,839}{[1000]}$$

$$\dot{m}_{LVS} = 1,807 \text{ [kg/h]}$$

nach

$$V_{LVS}^{\cdot} = \frac{1,807}{760} \tag{4.4}$$

$$V_{LVS}^{\cdot} = 2,377 * 10^{-3} \text{ [m}^3\text{/h]}$$

nach

$$\dot{m}_{VVS} = \frac{113,486 * 31,839}{[1000]} \quad (4.5)$$

$$\dot{m}_{VVS} = 3,613 \text{ [kg/h]}$$

nach

$$\dot{V}_{VVS} = \frac{3,613}{1,1} \quad (4.4)$$

$$\dot{V}_{VVS} = 3,285 \text{ [m}^3\text{/h]}$$

Volumenströme in der Abtriebssäule

nach

$$\dot{m}_{LAS} = \frac{285,184 * 31,839}{[1000]} \quad (4.5)$$

$$\dot{m}_{LAS} = 5,819 \text{ [kg/h]}$$

nach

$$\dot{V}_{LAS} = \frac{5,819}{958,3} \quad (4.4)$$

$$\dot{V}_{LAS} = 6,072 * 10^{-3} \text{ [m}^3\text{/h]}$$

nach

$$\dot{m}_{VAS} = \frac{113,486 * 31,839}{[1000]} \quad (4.5)$$

$$\dot{m}_{VAS} = 3,613 \text{ [kg/h]}$$

nach

$$\dot{V}_{VAS} = \frac{3,613}{0,598} \quad (4.4)$$

$$\dot{V}_{VAS} = 6,042 \text{ [m}^3\text{/h]}$$

Dampfgeschwindigkeit in der Verstärkersäule

nach

$$u_{VVS} = \frac{3,285 * 4}{0,05^2 * \pi * [3600]} \quad (2.46)$$

$$u_{VVS} = 0,465 \text{ [m/s]}$$

Dampfgeschwindigkeit in der Abtriebssäule

nach

$$u_{VAS} = \frac{6,042 * 4}{0,05^2 * \pi * [3600]} \quad (2.46)$$

$$u_{VAS} = 0,855 \text{ [m/s]}$$

Flüssigkeitgeschwindigkeit in der Verstärkersäule

nach

$$u_{LVS} = \frac{2,377 * 10^{-3} * 4}{0,05^2 * \pi * [3600]} \quad (2.46)$$

$$u_{LVS} = 3,363 * 10^{-4} \text{ [m/s]}$$

Flüssigkeitgeschwindigkeit in der Abtriebssäule

nach

$$u_{LAS} = \frac{6,072 * 10^{-3} * 4}{0,05^2 * \pi * [3600]} \quad (2.46)$$

$$u_{LAS} = 8,59 * 10^{-4} \text{ [m/s]}$$

Tropfendurchmesser in der Verstärkersäule

nach

$$d_{TVS} = \sqrt{\frac{19,8 * 10^{-3}}{(758,9) * g}} \quad (2.47)$$

$$d_{TVS} = 1,631 * 10^{-3} \text{ [m]}$$

Tropfendurchmesser in der Abtriebssäule

nach

$$d_{TAS} = \sqrt{\frac{58,8 * 10^{-3}}{(957,702) * g}} \quad (2.47)$$

$$d_{TAS} = 2,502 * 10^{-3} \text{ [m]}$$

Der hydraulische Durchmesser ist sowohl für die Verstärker, als auch für die Abtriebssäule gültig, da sich nur eine Packungsart in der Kolonne befindet.

Hydraulischerdurchmesser

nach

$$d_h = 4 * \frac{0,95}{500} \quad (2.48)$$

$$d_h = 7,6 * 10^{-3} \text{ [m]}$$

Reynoldszahl der flüssigen Phase in der Verstärkersäule

nach

$$Re_{LVS} = \frac{3,363 * 10^{-4} * 760}{0,33 * 10^{-3} * 500} \quad (2.49)$$

$$Re_{LVS} = 1,549$$

Reynoldszahl der flüssigen Phase in der Abtriebssäule

nach

$$Re_{LAS} = \frac{8,59 * 10^{-4} * 958,3}{2,28 * 10^{-4} * 500} \quad (2.49)$$

$$Re_{LAS} = 5,838$$

Der Partikeldurchmesser ist sowohl für die Verstärker, als auch für die Abtriebssäule gültig, da sich nur eine Packungsart in der Kolonne befindet.

Partikeldurchmesser

nach

$$d_p = 6 * \frac{(1 - 0,95)}{500} \quad (2.50)$$

$$d_p = 6 * 10^{-4} \text{ [m]}$$

Wandfaktor in der Verstärkersäule

nach

$$K_{VS} = \left(1 + \frac{4}{0,05 * 500}\right)^{-1} \quad (2.51)$$

$$K_{VS} = 0,862$$

Wandfaktor in der Abtriebssäule

nach

$$K_{AS} = \left(1 + \frac{4}{0,05 * 500}\right)^{-1} \quad (2.51)$$

$$K_{AS} = 0,862$$

Reynoldszahl der Dampfphase in der Verstärkersäule

nach

$$Re_{VVS} = \frac{0,465 * 6 * 10^{-4}}{(1 - 0,95) * 1,055 * 10^{-5}} * 0,862 \quad (2.52)$$

$$Re_{VVS} = 455,863$$

Reynoldszahl der Dampfphase in der Abtriebssäule

nach

$$Re_{VAS} = \frac{0,855 * 6 * 10^{-4}}{(1 - 0,95) * 2,508 * 10^{-5}} * 0,862 \quad (2.52)$$

$$Re_{VAS} = 352,534$$

Korrekturfaktor der Dampfdichte in der Verstärkersäule

nach

$$K_{\rho V} = 1 \quad (2.53)$$

Korrekturfaktor der Dampfdichte in der Abtriebssäule

nach

$$K_{\rho V} = 1 \quad (2.53)$$

Der nächste Berechnungsteil ist iterativ, daher wird eine Berechnungsschleife exemplarisch durchgerechnet und die weiteren Schleifen in Form der Ergebnisse dargestellt.

Iterativer Berechnungsteil Verstärkersäule

Phasendurchsatzverhältnis

nach

$$\lambda_{0VS} = \frac{3,363 * 10^{-4}}{0,465} \quad (2.54)$$

$$\lambda_{0VS} = 7,237 * 10^{-4}$$

Das berechnete Phasendurchsatzverhältnis in dieser ersten Berechnungsschleife entspricht dem Phasenverhältnis der Verstärkersäule bei Betriebsbedingungen.

Modellparameter m

nach

$$m_{VS} = -0,82 + \frac{7,237 * 10^{-4}}{7,237 * 10^{-4} + 0,5} \quad (2.55)$$

$$m_{VS} = -0,819$$

Flüssigkeitsinhalt am Flutpunkt bezogen auf die leere Kolonne (Hold up)

nach

$$h_{L,FL,VS}^0 = \frac{\sqrt{(7,237 * 10^{-4})^2(-0,819 + 2)^2 + 4 * 7,237 * 10^{-4}(-0,819 + 1)(1 - (7,237 * 10^{-4}))} - (-0,819 + 2) * (7,237 * 10^{-4})}{2(-0,819 + 1)(1 - (7,237 * 10^{-4}))} \quad (2.56)$$

$$h_{L,FL,VS}^0 = 0,061 \text{ [m}^3/\text{m}^3]$$

Dampfgeschwindigkeit am Flutpunkt

nach

$$u_{V,FL,VS} = 0,80 * \cos(30) * 0,95^{\frac{6}{5}} * 0,408^{\frac{-1}{6}} * \left(\frac{1,631 * 10^{-3} * 758,9 * g}{1,1} \right)^{\frac{1}{2}} * \left(\frac{7,6 * 10^{-3}}{1,631 * 10^{-3}} \right)^{\frac{1}{4}} * (1 - 0,061)^{\frac{7}{2}} * 1 \quad (2.56)$$

$$u_{V,FL,VS} = 0,528 \text{ [m/s]}$$

Veränderung der Dampfgeschwindigkeit

nach

$$\Delta u = 0,528 - 0,456 \quad (2.58)$$

$$\Delta u = 0,063 \text{ [m/s]} \leq \Delta u_{erlaubt} = 10^{-7} \text{ [m/s]}$$

Da der Fehler größer ist als die erlaubte Abweichung (Anm. angenommener Wert sehr klein), muss die Iterationsschleife wiederholt werden bis die Bedingung erfüllt ist. Die Ergebnisse der vollständigen Berechnung werden in Tabelle 29 angegeben.

Iterativer Berechnungsteil Abtriebssäule

Phasendurchsatzverhältnis

nach

$$\lambda_{0VS} = \frac{8,59 * 10^{-4}}{0,855} \quad (2.54)$$

$$\lambda_{0VS} = 1,005 * 10^{-3}$$

Das berechnete Phasendurchsatzverhältnis in dieser ersten Berechnungsschleife entspricht dem Phasenverhältnis der Abtriebssäule bei Betriebsbedingungen.

Modellparameter m

nach

$$m_{VS} = -0,82 + \frac{1,005 * 10^{-3}}{1,005 * 10^{-3} + 0,5} \quad (2.55)$$

$$m_{VS} = -0,818$$

Flüssigkeitsinhalt am Flutpunkt bezogen auf die leere Kolonne (Hold up)

nach

$$h_{L,FL,VS}^0 = \frac{\sqrt{(1,005 * 10^{-3})^2(-0,818 + 2)^2 + 4 * 1,005 * 10^{-3}(-0,818 + 1)(1 - (1,005 * 10^{-3}))} - (-0,818 + 2) * (1,005 * 10^{-3})}{2(-0,818 + 1)(1 - (1,005 * 10^{-3}))} \quad (2.56)$$

$$h_{L,FL,VS}^0 = 0,071 \text{ [m}^3\text{/m}^3\text{]}$$

Dampfgeschwindigkeit am Flutpunkt

nach

$$u_{V,FL,VS} = 0,80 * \cos(30) * 0,95^{\frac{6}{5}} 0,408^{\frac{-1}{6}} * \left(\frac{2,502 * 10^{-3} * 757,702 * g}{0,598} \right)^{\frac{1}{2}} * \left(\frac{7,6 * 10^{-3}}{2,502 * 10^{-3}} \right)^{\frac{1}{4}} * (1 - 0,071)^{\frac{7}{2}} * 1 \quad (2.56)$$

$$u_{V,FL,VS} = 0,861 \text{ [m/s]}$$

Veränderung der Dampfgeschwindigkeit

nach

$$\Delta u = 0,861 - 0,855 \quad (2.58)$$

$$\Delta u = 6,375 * 10^{-3} \text{ [m/s]} \leq \Delta u_{erlaubt} = 10^{-7} \text{ [m/s]}$$

Da der Fehler größer ist als die erlaubte Abweichung (Anm. angenommener Wert sehr klein), muss die Iterationsschleife wiederholt werden bis die Bedingung erfüllt ist. Die Ergebnisse der vollständigen Berechnung werden in Tabelle 29 angegeben.

Tabelle 29: Ergebnisse des iterativen Berechnungsteils zur Ermittlung der Dampfgeschwindigkeit am Flutpunkt Versuch 1

| Schleife [Anzahl] | λ_{0VS} [-] | m_{VS} [-] | $h_{L,FLVS}^0$ [m ³ /m ³] | $u_{V,FLVS}$ [m/s] | Δu [m/s] |
|----------------------|---------------------------|-----------------|---|-----------------------|---------------------------|
| Verstärkersäule | | | | | |
| 1 | 7,236842*10 ⁻⁷ | -0,818555 | 0,060863 | 0,527847 | 0,063143 |
| 2 | 6,371145*10 ⁻⁴ | -0,818727 | 0,057263 | 0,534964 | 7,116794*10 ⁻³ |
| 3 | 6,286388*10 ⁻⁴ | -0,818744 | 0,056896 | 0,535692 | 7,283013*10 ⁻⁴ |
| 4 | 6,277841*10 ⁻⁴ | -0,818746 | 0,056859 | 0,535766 | 7,377531*10 ⁻⁵ |
| 5 | 6,276977*10 ⁻⁴ | -0,818746 | 0,056855 | 0,535774 | 7,465539*10 ⁻⁶ |
| 6 | 6,276889*10 ⁻⁴ | -0,818746 | 0,056855 | 0,535774 | 7,553804*10 ⁻⁷ |
| 7 | 6,276881*10 ⁻⁴ | -0,818746 | 0,056855 | 0,535774 | 7,643031*10 ⁻⁸ |
| Abtriebssäule | | | | | |
| 1 | 1,004936*10 ⁻³ | -0,817994 | 0,071149 | 0,861183 | 6,37544*10 ⁻³ |
| 2 | 9,974965*10 ⁻⁴ | -0,818009 | 0,070899 | 0,861993 | 8,107657*10 ⁻⁴ |
| 3 | 9,965582*10 ⁻⁴ | -0,818011 | 0,070868 | 0,862096 | 1,025244*10 ⁻⁴ |
| 4 | 9,964397*10 ⁻⁴ | -0,818011 | 0,070864 | 0,862109 | 1,295532*10 ⁻⁵ |
| 5 | 9,964248*10 ⁻⁴ | -0,818011 | 0,070863 | 0,86211 | 1,636929*10 ⁻⁶ |
| 6 | 9,964229*10 ⁻⁴ | -0,818011 | 0,070863 | 0,862111 | 2,068266*10 ⁻⁷ |
| 7 | 9,964226*10 ⁻⁴ | -0,818011 | 0,070863 | 0,862111 | 2,61326*10 ⁻⁸ |

Dampfgeschwindigkeit am Flutpunkt in der Verstärkersäule

nach

$$u_{V,Fl,VS} = 0,536 \text{ [m/s]}$$

Tabelle 29

Dampfgeschwindigkeit am Flutpunkt in der Abtriebssäule

nach

$$u_{V,Fl,AS} = 0,862 \text{ [m/s]}$$

Tabelle 29

Berechnungsteil Kolonnenbelastung

Kolonnenbelastung in der Verstärkersäule

nach

$$B = \frac{0,465}{0,536}$$

(2.59)

$$B = 0,867 = 86,735 \text{ [%]}$$

Kolonnenbelastung in der Abtriebssäule

nach

$$B = \frac{0,862}{0,855}$$

(2.59)

$$B = 0,922 = 99,153 \text{ [%]}$$

Berechnungsteil Druckverlust unterhalb der Staugrenze

Widerstandsbeiwert in der Verstärkersäule

nach

$$\Psi_{VS} = 1,25 * 455,863^{-0,14}$$

da $Re_V < 2100$ (2.60)

$$\Psi_{VS} = 0,53$$

Widerstandsbeiwert in der Abtriebssäule

nach

$$\Psi_{VS} = 1,25 * 352,534^{-0,14} \quad \text{da } Re_V < 2100 \quad (2.60)$$

$$\Psi_{VS} = 0,55$$

Dampfbelastungsfaktor in der Verstärkersäule

nach

$$F_{VVS} = 0,465\sqrt{1,1} \quad (2.61)$$

$$F_{VVS} = 0,487 \text{ [m}^{-1/2}\text{*kg}^{1/2}\text{*s}^{-1}\text{]}$$

Dampfbelastungsfaktor in der Abtriebssäule

nach

$$F_{VAS} = 0,855\sqrt{0,598} \quad (2.61)$$

$$F_{VAS} = 0,661 \text{ [m}^{-1/2}\text{*kg}^{1/2}\text{*s}^{-1}\text{]}$$

Packungstypen spezifische Modellparameter

nach

$$C_B = 0,325 \quad (2.62)$$

Druckverlust pro Packungshöhe in der Verstärkersäule

nach

$$\left(\frac{\Delta p}{H}\right)_{VS} = 0,53 * \frac{1-0,95}{0,95^3} * \frac{0,487^2}{6*10^{-4}*0,862} * \left(1 - \left(\frac{3}{g}\right)^{1/3} * \frac{500^{2/3}}{0,95} * (4,342 * 10^{-7} * 3,363 * 10^{-4})^{1/3}\right)^{-5} \quad (2.63)$$

da $Re_L < 2$

$$\left(\frac{\Delta p}{H}\right)_{VS} = 16,004 \text{ [Pa/m]}$$

Druckverlust pro Packungshöhe in der Abtriebssäule

nach

$$\left(\frac{\Delta p}{H}\right)_{AS} = 0,55 * \frac{1-0,95}{0,95^3} * \frac{0,661^2}{6*10^{-4}*0,862} * \left(1 - 0,325 * \frac{500^{1/3}}{0,95} * (0,859 * 10^{-4})^{2/3}\right)^{-5} \quad (2.63)$$

da $Re_L \geq 2$

$$\left(\frac{\Delta p}{H}\right)_{AS} = 30,675 \text{ [Pa/m]}$$

Gesamtdruckverlust in der Kolonne unterhalb der Staugrenze

nach

$$\Delta p_{Kolonne} = 16,004 * 0,17 * 6 + 30,675 * 0,17 * 6 \quad (2.64)$$

$$\Delta p_{Kolonne} = 47,613 \text{ [Pa]}$$

Berechnungsteil Druckverlust am Flutpunkt

Dampfbelastungsfaktor in der Verstärkersäule am Flutpunkt

nach

$$F_{V,FL,VS} = 0,536\sqrt{1,1} \quad (2.65)$$

$$F_{V,FL,VS} = 0,562 \text{ [m}^{-1/2} * \text{kg}^{1/2} * \text{s}^{-1}\text{]}$$

Dampfbelastungsfaktor in der Abtriebssäule am Flutpunkt

nach

$$F_{V,FL,AS} = 0,862 \sqrt{0,598} \quad (2.65)$$

$$F_{V,FL,AS} = 0,667 \text{ [m}^{-1/2} \cdot \text{kg}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$$

Druckverlust pro Packungshöhe in der Verstärkersäule

nach

$$\left(\frac{\Delta p}{H}\right)_{VS} = 0,408 * \frac{1-0,95}{0,95^3} * \frac{0,487^2}{6 \cdot 10^{-4} * 0,862} * \left(1 - 0,407 * (6,277 * 10^{-4})^{-0,16} * \frac{500^{1/3}}{0,95} * (3,363 * 10^{-4})^{2/3}\right)^{-5} \quad (2.66)$$

$$\left(\frac{\Delta p}{H}\right)_{VS} = 19,122 \text{ [Pa/m]}$$

Druckverlust pro Packungshöhe in der Abtriebssäule

nach

$$\left(\frac{\Delta p}{H}\right)_{AS} = 0,408 * \frac{1-0,95}{0,95^3} * \frac{0,667^2}{6 \cdot 10^{-4} * 0,862} * \left(1 - 0,407 * (9,964 * 10^{-4})^{-0,16} * \frac{500^{1/3}}{0,95} * (8,59 * 10^{-4})^{2/3}\right)^{-5} \quad (2.66)$$

$$\left(\frac{\Delta p}{H}\right)_{AS} = 33,281 \text{ [Pa/m]}$$

Gesamtdruckverlust in der Kolonne am Flutpunkt

nach

$$\Delta p_{Kolonne} = 19,122 * 0,17 * 6 + 33,281 * 0,17 * 6 \quad (2.64)$$

$$\Delta p_{Kolonne} = 53,451 \text{ [Pa]}$$

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der hydraulischen Charakterisierung der Kolonne ist in Tabelle 30 dargestellt.

Tabelle 30: Ergebnisse hydraulische Charakterisierung Versuch 1

| Kolonne | | |
|--|--------|--------|
| Gesamtdruckverlust unterhalb der Staugrenze | 47,613 | [Pa] |
| Gesamtdruckverlust am Flutpunkt | 53,451 | [Pa] |
| Verstärkersäule | | |
| Dampfgeschwindigkeit am Flutpunkt | 5,36 | [m/s] |
| Dampfgeschwindigkeit am Betriebspunkt | 0,465 | [m/s] |
| Kolonnenbelastung | 86,735 | [%] |
| Druckverlust pro Packungshöhe unterhalb der Staugrenze | 16,004 | [Pa/m] |
| Druckverlust pro Packungshöhe am Flutpunkt | 19,122 | [Pa/m] |
| Abtriebsäule | | |
| Dampfgeschwindigkeit am Flutpunkt | 0,862 | [m/s] |
| Dampfgeschwindigkeit am Betriebspunkt | 0,855 | [m/s] |
| Kolonnenbelastung | 99,153 | [%] |
| Gesamtdruckverlust unterhalb der Staugrenze | 30,675 | [Pa/m] |
| Gesamtdruckverlust am Flutpunkt | 33,281 | [Pa/m] |

4.2 Berechnungen zu Kapitel 3.3 den Versuchen der Reaktivrektifikation

Die Berechnungen werden exemplarisch an Versuch 4 durchgeführt. Die weiteren Berechnungen liegen der Arbeit in digitaler Form bei. Die Ausgangsdaten für die Berechnung des Umsatzes, sowie der Ausbeute sind Tabelle 31 zu entnehmen.

Tabelle 31: Ausgangsdaten für die Berechnung des Umsatzes und der Ausbeute

| Symbol | Benennung | Wert | Einheit |
|--------------------|---|----------|-----------|
| MG_{HAc} | molare Masse Essigsäure | 60,05 | [g/mol] |
| MG_{MeOH} | molare Masse Methanol | 32,04 | [g/mol] |
| $x_{D,MeOH}$ | Konzentration von Methanol im Kopfprodukt | 0,2935 | [mol/mol] |
| $x_{D,MeAc}$ | Konzentration von Methylacetat im Kopfprodukt | 0,6940 | [mol/mol] |
| x_{D,H_2O} | Konzentration von Wasser im Kopfprodukt | 0,00658 | [mol/mol] |
| $x_{B,HAc}$ | Konzentration von Essigsäure im Sumpfprodukt | 0,3364 | [mol/mol] |
| x_{B,H_2O} | Konzentration von Wasser im Sumpfprodukt | 0,6636 | [mol/mol] |
| $\dot{m}_{F,MeOH}$ | Methanol Feedstrom | 0,070534 | [kg/h] |
| $\dot{m}_{F,HAc}$ | Essigsäure Feedstrom | 0,126488 | [kg/h] |

Umrechnung der Massenströme in Molenströme

nach

$$\dot{F}_{MeOH} = \frac{\dot{m}_{F,MeOH}}{MG_{MeOH}} \quad (4.5)$$

$$\dot{F} = \frac{0,070534 * [1000]}{32,04}$$

$$\dot{F} = 2,201 \text{ [mol/h]}$$

nach

$$\dot{F}_{HAc} = \frac{\dot{m}_{F,HAc}}{MG_{HAc}} \quad (4.5)$$

$$\dot{F} = \frac{0,126488 * [1000]}{60,05}$$

$$\dot{F} = 2,106 \text{ [mol/h]}$$

Überprüfung Äquimolarität

$$\frac{F_{MeOH}}{F_{HAc}} = \frac{2,201}{2,106} = 1,045 \approx 1$$

Die Einsatzströme sind annähernd äquimolar. Der Kopfproduktstrom (Wasser im Kopfstrom wird für diese Betrachtung vernachlässigt) besteht nur aus den leichter siedenden und der Sumpfproduktstrom nur aus den schwerer siedenden Komponenten. Außerdem geht aus der Reaktionsgleichung Abbildung 2.3 hervor, dass jedes reagierende Mol der Edukte wieder zu einem Mol der Produkte reagiert. Somit sollte der Molenstrom des Kopfproduktes dem Molenstrom des Methanol-Feed entsprechen und der Molenstrom des Sumpfproduktes dem Molenstrom des Essigsäure-Feed. Daraus ergeben sich der Kopf und der Sumpfproduktstrom.

$$F_{MeOH} = D$$

$$F_{HAc} = B$$

Über die Komponentenbilanzen (4.12) können die Stoffströme der jeweiligen Spezies in den Produktströmen berechnet werden.

$$\dot{M}_i = \dot{M} * x_i \tag{ 4.12 }$$

\dot{M}_i Komponentenmolenstrom der Komponente i

\dot{M} Gesamtmolenstrom

x_i Molenbruch der Komponente i

Komponentenströme Kopfprodukt

Komponentenströme Sumpfprodukt

nach

$$\dot{D}_{MeOH} = \dot{D} * x_{MeOH}$$

$$\dot{B}_{MeOH} = \dot{B} * x_{MeOH}$$

(4.12)

$$\dot{D}_{MeOH} = 2,201 * 0,2994$$

$$\dot{B}_{MeOH} = 2,106 * 0$$

$$\dot{D}_{MeOH} = 0,659 \text{ [mol/h]}$$

$$\dot{B}_{MeOH} = 0 \text{ [mol/h]}$$

nach

$$\dot{D}_{MeAc} = \dot{D} * x_{MeAc}$$

$$\dot{B}_{MeAc} = \dot{B} * x_{MeAc}$$

(4.12)

$$\dot{D}_{MeAc} = 2,201 * 0,6941$$

$$\dot{B}_{MeAc} = 2,106 * 0$$

$$\dot{D}_{MeAc} = 1,528 \text{ [mol/h]}$$

$$\dot{B}_{MeAc} = 0 \text{ [mol/h]}$$

nach

$$\dot{D}_{H2O} = \dot{D} * x_{H2O}$$

$$\dot{B}_{H2O} = \dot{B} * x_{H2O}$$

(4.12)

$$\dot{D}_{H2O} = 2,201 * 0,00658$$

$$\dot{B}_{H2O} = 2,106 * 0,6636$$

$$\dot{D}_{H2O} = 0,014 \text{ [mol/h]}$$

$$\dot{B}_{H2O} = 1,398 \text{ [mol/h]}$$

nach

$$\dot{D}_{HAc} = \dot{D} * x_{HAc}$$

$$\dot{B}_{HAc} = \dot{B} * x_{HAc}$$

(4.12)

$$\dot{D}_{HAc} = 2,201 * 0$$

$$\dot{B}_{HAc} = 2,106 * 0,3364$$

$$\dot{D}_{HAc} = 0 \text{ [mol/h]}$$

$$\dot{B}_{HAc} = 0,709 \text{ [mol/h]}$$

Die nach der Reaktion vorhandenen Gesamtstoffströme der jeweiligen Komponenten werden durch addieren der Komponentenströme der Kopf und der Sumpfproduktströme ermittelt.

Methanol nach der Reaktivrektifikation

$$RD_{MeOH} = D_{MeOH} + B_{MeOH}$$

$$RD_{MeOH} = 0,659 + 0$$

$$RD_{MeOH} = 0,659 \text{ [mol/h]}$$

Wasser nach der Reaktivrektifikation

$$RD_{H_2O} = D_{H_2O} + B_{H_2O}$$

$$RD_{H_2O} = 0,014 + 1,398$$

$$RD_{H_2O} = 1,412 \text{ [mol/h]}$$

Methylacetat nach der Reaktivrektifikation

$$RD_{MeAc} = D_{MeAc} + B_{MeAc}$$

$$RD_{MeAc} = 1,528 + 0$$

$$RD_{MeAc} = 1,528 \text{ [mol/h]}$$

Essigsäure nach der Reaktivrektifikation

$$RD_{HAc} = D_{HAc} + B_{HAc}$$

$$RD_{HAc} = 0 + 0,709$$

$$RD_{HAc} = 0,709 \text{ [mol/h]}$$

Methanol Umsatz bei der Reaktivrektifikation

nach

$$X_{MeOH} = \frac{F_{MeOH} - RD_{MeOH}}{F_{MeOH}} \quad (2.5)$$

$$X_{MeOH} = \frac{2,201 - 0,659}{2,201}$$

$$X_{MeOH} = 0,701$$

Ausbeute an Methylacetat bezogen auf die Leitkomponente Methanol bei der Reaktivrektifikation

nach

$$Y_{MeAc,MeOH} = \frac{RD_{MeAc} - F_{MeAc}}{F_{MeOH}} \quad (2.5)$$

$$Y_{MeAc,MeOH} = \frac{1,528 - 0}{2,201}$$

$$Y_{MeAc,MeOH} = 0,694$$

5 Zusammenfassung

5.1 Kolonnencharakterisierung

Für die Kolonnencharakterisierung konnte für die Praktikumskolonne bei der Wahl des Gewebepackungstyps BX eine maximale Belastung bei einem Feedmassenstrom von 5,5 [kg/h] rechnerisch bestimmt werden.

Bei dem Gewebepackungstyp DX wurde die Belastungsgrenze bei einem Feedmassenstrom von 13 [kg/h] ermittelt, wobei diese Belastungsgrenze nicht auf die Bodenhydraulik zurückzuführen ist, sondern auf die Dampfbelastung des Rücklaufteilers.

Der Druckverlust in der Praktikumskolonne ist sehr gering.

Die Wahl der Einsatzstufe sollte überdacht werden, da der Einsatz viel zu hoch erfolgt.

5.2 Reaktivrektifikation

Es konnte ein funktionstüchtiges Reaktormodul für eine heterogen katalysierte Reaktivrektifikation entworfen werden, das die Möglichkeit bietet in einfacher Weise Katalysatorscreenings durchzuführen.

Dieses Reaktormodul wurde so dimensioniert, dass eine spätere Adaptierung der Praktikumskolonne möglich ist.

Das Reaktormodul wurde mit dem System Essigsäure, Methanol, Methylacetat Wasser getestet und dabei konnten Umsätze aus einem diskontinuierlichem Rührkessel und einer dynamischen Gleichgewichtsapparatur übertroffen werden.

Als Ausblick wurde ein weiteres Reaktorkonzept entworfen, welches eine Optimierung des untersuchten Reaktormoduls darstellt und zu einer erleichterten Prozesskontrolle führen sollte.

6 Literaturverzeichnis

- [1] **Siebenhofer, Matthäus.** Destillation. *Skriptum Thermische Verfahrenstechnik 1.* Graz : Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, 2009.
- [2] **Mersmann, Alfons, Kind, Matthias und Stichlmair, Johann.** *Thermische Verfahrenstechnik Grundlagen und Methoden.* 2. s.l.: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. 2., wesentlich erweiterte und aktualisierte Auflage.
- [3] **Siebenhofer, Matthäus.** Reaktionstechnik 1. *Skriptum Reaktionstechnik.* Graz : Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, 2008.
- [4] **Mortimer, Charles E. und Müller, Ulrich.** *Chemie Das Basiswissen der Chemie.* Stuttgart : Thieme, 2007. 978-3-13-484309-5.
- [5] **Rohde, Christian.** Dissertation Prozessentwicklung zur Herstellung von reinem Methylacetat. Graz : Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der Technischen Universität Graz, 2004.
- [6] **Breitmaier, Eberhard und Jung, Günther.** *Organische Chemie Grundlagen, Stoffklassen, Reaktionen, Konzepte, Molekülstruktur.* Stuttgart : Georg Thieme Verlag, 2005. 3-13-541505-8.
- [7] **Müller-Erlwein, Erwin.** *Chemische Reaktionstechnik.* Wiesbaden : B.G.Teubner Verlag, 2007. 978-3-8351-0187-6.
- [8] **Sundmacher, Kai und Kienle, Achim.** *Reactive Distillation - Status and Future Directions.* Weinheim : Wiley-VCH, 2002. 3-527-30579-3.
- [9] **Dechema Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen.** *Chemistry Data Series.* Frankfurt : Dechema.
- [10] **Gmehling, Jürgen und Kolbe, Bärbel.** *Thermodynamik.* Stuttgart : Georg Thieme Verlag Stuttgart-New York, 1988.
- [11] **Gmehling, Jürgen, et al.** *Azeotropic Data.* Weinheim : VCH, 1994. 3-527-28671-3.
- [12] **Kortüm, Gustav.** *Einführung in die chemische Thermodynamik.* Göttingen : Vandenhoeck & Ruprecht, 1966.
- [13] **Atkins, Peter W. und de Paula, Julio.** *Physikalische Chemie.* Weinheim : Wiley-VCH, 2006. 3-527-31546-2.
- [14] **Huemer, Hans und Wallek, Thomas.** Skriptum chemische Thermodynamik 2. Graz : Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik und Anlagentechnik der Technischen Universität Graz, 2009.
- [15] **Mackowiak, Jerzy.** *Fluidodynamik von Füllkörpern und Packungen.* Heidelberg : Springer, 2003. 3-540-004939.
- [16] **Preihs, Andreas.** Diplomarbeit Aufbau und Inbetriebnahme einer Füllkörperrektifikationskolonne für hohe Trennleistung. Graz : Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der Technischen Universität Graz, 2009.

- [17] **Siebenhofer, Matthäus.** Thermische Verfahrenstechnik 2 Bodenhydraulik. *Skriptum Thermische Verfahrenstechnik 2 Teil 3 Bodenhydraulik*. Graz : Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, 2008.
- [18] **Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung.** GETIS Stoffdatenbank. [Online] [Zitat vom: 5. August 2010.] <http://www.dguv.de/ifa/de/gestis/stoffdb>.
- [19] **Sigma-Aldrich.** Amberlyst 15 hydrogen form. *Sicherheitsdatenblatt*. s.l. : Sigma-Aldrich, 28.03.2011. vom 24.07.2010.
- [20] **Scidex CLAKS.** Chemikalien Lager- und Kataster-System an der TU-Graz. September 2008.
- [21] **Luyben, William L. und YU, Cheng Ching.** *Reactive Distillation Design and Control*. Hoboken : John Wiley & Sons Inc., 2008. 978-0-470-22612-4.
- [22] **Siebenhofer, Matthäus.** Labor Thermische Verfahrenstechnik. *Laborskriptum Destillation*. Graz : Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, 2008.
- [23] **Pedlecas, H.** Wikimedia. [Online] [Zitat vom: 13. August 2010.] http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/0e/Simple_chem_distillation.PNG.

7 Anhang

7.1 Abbildungsverzeichnis

| | |
|---|----|
| Abbildung 2.1: Prinzip Einfache Destillation ^[23] | 2 |
| Abbildung 2.2: Prinzip Rektifikationkolonne | 3 |
| Abbildung 2.3: Reaktionsgleichung | 5 |
| Abbildung 2.4: Vergleich unkatalsierte Reaktion mit katalysierter Reaktion | 7 |
| Abbildung 2.5: Reaktivrektifikation | 10 |
| Abbildung 2.6: klassisch Reaktion und Rektifikation..... | 10 |
| Abbildung 2.7: Gleichgewichtsstufe | 11 |
| Abbildung 2.8: x-y Diagramm Azeotrop Typ 1 ^[11] | 19 |
| Abbildung 2.9: p x-y Diagramm Azeotrop Typ 1 ^[11] | 19 |
| Abbildung 2.10: T x-y Diagramm Azeotrop Typ 1 ^[11] | 19 |
| Abbildung 2.11: x-y Diagramm Azeotrop Typ 2 ^[11] | 19 |
| Abbildung 2.12: p x-y Diagramm Azeotrop Typ 2 ^[11] | 19 |
| Abbildung 2.13: T x-y Diagramm Azeotrop Typ 2 ^[11] | 19 |
| Abbildung 2.14: x-y Diagramm Azeotrop Typ 3 ^[11] | 20 |
| Abbildung 2.15: p x-y Diagramm Azeotrop Typ 3 ^[11] | 20 |
| Abbildung 2.16: T x-y Diagramm Azeotrop Typ 3 ^[11] | 20 |
| Abbildung 2.17: x-y Diagramm Azeotrop Typ 4 ^[11] | 20 |
| Abbildung 2.18: p x-y Diagramm Azeotrop Typ 4 ^[11] | 20 |
| Abbildung 2.19: T x-y Diagramm Azeotrop Typ 4 ^[11] | 20 |
| Abbildung 2.20: x-y Diagramm Azeotrop Typ 5 ^[11] | 21 |
| Abbildung 2.21: p x-y Diagramm Azeotrop Typ 5 ^[11] | 21 |
| Abbildung 2.22: T x-y Diagramm Azeotrop Typ 5 ^[11] | 21 |
| Abbildung 2.23: x-y Diagramm Azeotrop Typ 6 ^[11] | 21 |
| Abbildung 2.24: p x-y Diagramm Azeotrop Typ 6 ^[11] | 21 |
| Abbildung 2.25: T x-y Diagramm Azeotrop Typ 6 ^[11] | 21 |
| Abbildung 2.26: Schematischer Verlauf der dimensionslosen Gibbsschen Mischungsenthalpie bei einer Mischungslücke ^[10] | 24 |
| Abbildung 2.27: Gleichgewichtsstufenkonzept | 25 |
| Abbildung 2.28: Stufenkonstruktion in einem Gleichgewichtsdiagramm | 25 |
| Abbildung 2.29: Bilanzgebiete Rektifikationkolonne | 27 |
| Abbildung 2.30: Schrittweise Stufenkonstruktion nach McCabe-Thiele | 33 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 2.31: Belastungsberechnung nach TSB Modell | 34 |
| Abbildung 2.32: Verlauf der Aktivitätskoeffizienten über den Konzentrationsbereich im System Methanol - Essigsäure | 53 |
| Abbildung 2.33: xy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Methanol - Essigsäure | 54 |
| Abbildung 2.34: Txy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Methanol - Essigsäure | 54 |
| Abbildung 2.35: Verlauf der Aktivitätskoeffizienten über den Konzentrationsbereich im System Methanol - Wasser | 55 |
| Abbildung 2.36: xy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Methanol - Wasser | 56 |
| Abbildung 2.37: Txy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Methanol - Wasser | 56 |
| Abbildung 2.38: Verlauf der Aktivitätskoeffizienten über den Konzentrationsbereich im System Methylacetat - Methanol | 57 |
| Abbildung 2.39: xy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Methylacetat - Methanol | 58 |
| Abbildung 2.40: Txy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Methylacetat - Methanol | 58 |
| Abbildung 2.41: Verlauf der Aktivitätskoeffizienten über den Konzentrationsbereich im System Methylacetat - Essigsäure | 59 |
| Abbildung 2.42: xy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Methylacetat - Essigsäure | 60 |
| Abbildung 2.43: Txy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Methylacetat - Essigsäure | 60 |
| Abbildung 2.44: Verlauf der Aktivitätskoeffizienten über den Konzentrationsbereich im System Methylacetat - Wasser | 61 |
| Abbildung 2.45: xy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Methylacetat - Wasser | 62 |
| Abbildung 2.46: Txy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Methylacetat - Wasser | 62 |
| Abbildung 2.47: Verlauf der Aktivitätskoeffizienten über den Konzentrationsbereich im System Wasser - Essigsäure | 63 |
| Abbildung 2.48: xy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Wasser - Essigsäure | 64 |
| Abbildung 2.49: Txy Diagramm über den Konzentrationsbereich im System Wasser - Essigsäure | 64 |

| | |
|--|-----|
| Abbildung 2.50: dimensionslose Gibbssche Enthalpien im System Methylacetat - Wasser..... | 68 |
| Abbildung 2.51: Differenz der Aktivitäten im System Methylacetat - Wasser..... | 70 |
| Abbildung 2.52: Diagramm Rückstandskurven und Mischungslücke im System Methanol - Essigsäure, Methylacetat - Wasser | 71 |
| Abbildung 2.53: Reaktor Entwicklungsstufe 1 | 72 |
| Abbildung 2.54: Reaktor Entwicklungsstufe 2 | 73 |
| Abbildung 2.55: Reaktor Entwicklungsstufe 3 | 74 |
| Abbildung 2.56: Reaktor Entwicklungsstufe 4 | 75 |
| Abbildung 2.57: Reaktor Entwicklungsstufe 5 | 76 |
| Abbildung 2.58: Reaktor Entwicklungsstufe 6 | 77 |
| Abbildung 3.1: Praktikumskolonne ^[16] | 78 |
| Abbildung 3.2: Praktikumskolonne Kettle Reboiler ^[16] | 78 |
| Abbildung 3.3: Praktikumskolonne Kolonnenkopf ^[16] | 79 |
| Abbildung 3.4: Gewebepackung Laborpack DX ^[16] | 79 |
| Abbildung 3.5: Praktikumskolonne Temperaturmessstelle ^[16] | 79 |
| Abbildung 3.6: Aufzeichnung der Versuchsreihe zur Kolonnencharakterisierung | 81 |
| Abbildung 3.7: Konzentrationsprofil Versuch 1 Kolonnencharakterisierung | 84 |
| Abbildung 3.8: Temperaturprofil Versuch 1 Kolonnencharakterisierung | 85 |
| Abbildung 3.9: Kopfkonzentration Versuchsreihe Kolonnencharakterisierung | 85 |
| Abbildung 3.10: theoretische Stufenanzahl Versuchsreihe Kolonnencharakterisierung | 86 |
| Abbildung 3.11: Belastung / Feed Massenstrom Kolonnencharakterisierung | 86 |
| Abbildung 3.12: Vorversuch Reaktivrektifikation | 88 |
| Abbildung 3.13: Wasserkonzentration Vorversuche Reaktivrektifikation Entwicklungsstufe 3 | 90 |
| Abbildung 3.14: Temperaturverlauf Vorversuche Reaktivrektifikation Entwicklungsstufe 3 .. | 90 |
| Abbildung 3.15: Versuchsanlage Reaktivrektifikation | 91 |
| Abbildung 3.16: Aufzeichnung der Versuchsreihe zur Reaktivrektifikation | 94 |
| Abbildung 3.17: Konzentrationen der Proben aus der Versuchsreihe zur Reaktivrektifikation..... | 95 |
| Abbildung 3.18: Verfahrensvergleich für die Herstellung von Methylacetat | 96 |
| Abbildung 4.1: theoretisches Gleichgewichtsstufen Temperaturprofil Versuch 1 | 107 |

7.2 Tabellenverzeichnis

| | |
|--|-----|
| Tabelle 1: Typen von Azeotropen in Binären Systemen ^[11] | 17 |
| Tabelle 2: Reinstoffdaten Essigsäure ^[18] | 44 |
| Tabelle 3: Reinstoffdaten Methanol ^[18] | 45 |
| Tabelle 4: Reinstoffdaten Methylacetat ^[18] | 46 |
| Tabelle 5: Reinstoffdaten Wasser ^[18] | 47 |
| Tabelle 6: Katalysator Amberlyst 15 (wet) ^[19] | 48 |
| Tabelle 7: Feuchte des Katalysators | 48 |
| Tabelle 8: Antoine Parameter System Methanol - Essigsäure ^[9] | 49 |
| Tabelle 9: Aktivitätskoeffizienten Parameter System Methanol - Essigsäure ^[9] | 49 |
| Tabelle 10: Antoine Parameter System Methanol - Wasser ^[9] | 55 |
| Tabelle 11: Aktivitätskoeffizienten Parameter System Methanol - Wasser ^[9] | 55 |
| Tabelle 12: Antoine Parameter System Methylacetat - Methanol ^[9] | 57 |
| Tabelle 13: Aktivitätskoeffizienten Parameter System Methylacetat - Methanol ^[9] | 57 |
| Tabelle 14: Antoine Parameter System Methylacetat - Essigsäure ^[9] | 59 |
| Tabelle 15: Aktivitätskoeffizienten Parameter System Methylacetat - Essigsäure ^[9] | 59 |
| Tabelle 16: Antoine Parameter System Methylacetat - Wasser ^[9] | 61 |
| Tabelle 17: Aktivitätskoeffizienten Parameter System Methylacetat - Wasser ^[9] | 61 |
| Tabelle 18: Antoine Parameter System Wasser - Essigsäure ^[9] | 63 |
| Tabelle 19: Aktivitätskoeffizienten Parameter System Wasser - Essigsäure ^[9] | 63 |
| Tabelle 20: Reihung der Azeotrope und Reinstoffe nach Siedetemperaturen ^[20] Kapitel 2.12.2 ... | 65 |
| Tabelle 21: Mischungslücke im System Methylacetat - Wasser | 70 |
| Tabelle 22: Lage der Temperaturfühler in Praktikumskolonne | 80 |
| Tabelle 23: Versuchsreihe Kolonnencharakterisierung | 82 |
| Tabelle 24: Lage der Temperaturfühler in Reaktivrektifikation | 93 |
| Tabelle 25: benötigte Stoff und Stromdaten für die Stufenzahlberechnung Versuch 1 | 97 |
| Tabelle 26: Stoffströme Versuch 1 | 105 |
| Tabelle 27: Ergebnisse Stufenzahlberechnung Versuch 1 | 106 |
| Tabelle 28: Stoff und Stromdaten für die hydraulische Charakterisierung Versuch 1 ^[15] | 107 |
| Tabelle 29: Ergebnisse des iterativen Berechnungsteils zur Ermittlung der Dampfgeschwindigkeit am Flutpunkt Versuch 1 | 118 |
| Tabelle 30: Ergebnisse hydraulische Charakterisierung Versuch 1 | 123 |
| Tabelle 31: Ausgangsdaten für die Berechnung des Umsatzes und der Ausbeute | 124 |