



Dipl.-Ing. Peter Scherübel

Mysterium Methanol
Ein ständiger Begleiter im Obstbrand?

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der technischen Wissenschaften

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer

Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Fakultät für Technische Chemie, Verfahrenstechnik und Biotechnologie

Graz, Mai 2018

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 entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Dissertation identisch.

Datum

Unterschrift

Publikationen

Vorträge

- P. Scheruebel, P. Letonja, M. Siebenhofer, „Intensification of Batch-Distillation Processes for Production of Alcoholic Beverages“, AIChE Annual Meeting 2016, San Francisco, USA, 2016
- P. Scheruebel, P. Letonja, M. Siebenhofer, „Intensification of Batch-Distillation Processes for Production of Alcoholic Beverages“, ESS-HPT The European Summer School in High Pressure Technology 2016, Maribor, Slowenien, 2016
- P. Scheruebel, M. Schmidt, H. Loeffler M. Siebenhofer, „Das Dreistoffsystem Ethanol-Methanol-Wasser“, 41. Tief-Temperatur-Thermodynamik-Kolloquium TTTK 2015, Canazei, Italien.
- P. Scheruebel, H. Loeffler, M. Siebenhofer, „Prozessintensivierung von Batch-Destillationsverfahren zur Herstellung von Spirituosen“, 12. Minisymposium Verfahrenstechnik, Graz, 2016
- P. Scheruebel, A. Pfennig, „A new approach to coil-planet centrifuges for extraction and phase separation in downstream processing“, 20th International Solvent Extraction Conference 2014 – ISEC, Würzburg, Deutschland
- A. Bednarz, B. Rüngeler, P. Scheruebel, M. Schmidt, A. Pfennig, „Systematic Downstream Development, Optimization and Equipment Design for Biobased Products and Processes“, ProcessNet-Jahrestagung und 32. DECHEMA-Jahrestagung der Biotechnologie 2016, Aachen, Deutschland

Poster

- A. Bednarz, P. Scheruebel, A. Spieß, A. Pfennig, „Aerated Extraction Column for Reactive Extraction from Fermentation Broth“, ISEC 2017 - The 21st International Solvent Extraction Conference, Miyazaki, Japan, 2017
- P. Scheruebel, H. Loeffler, M. Siebenhofer, „Prozessintensivierung von Batch-Destillationsverfahren zur Herstellung von Spirituosen“, 12. Minisymposium Verfahrenstechnik, Graz, 2016

P. Pungsang, P. Chuttrakul, P. Scheruebel, T. Kangsadan, A. Pfennig, „Modeling of coalescence behavior in high-viscosity systems“, Postersitzung präsentiert bei Jahrestreffen der Fachgruppe Extraktion und Fluidverfahrenstechnik, Fulda, Deutschland, 2014

Fachzeitschriften

- A. Bednarz, P. Scheruebel, A. Spieß, A. Pfennig, „Aerated Extraction Column for Reactive Extraction from Fermentation Broth, Proceedings of ISEC2017, 181-186, 2017
- A. Bednarz, P. Scheruebel, A. Spieß, A. Pfennig, “Optimization of Settling Behavior for an Efficient Solvent-Extraction Process for Biobased Components”, Chem. Eng. Technol., 40: 1852–1860, 2017
- P. Scherübel, N. Gerzer, P. Letonja, „Prozessintensivierung von Batch-Destillationsverfahren zur Obstbranderzeugung, CEET Konkret 2016
- P. Scheruebel, P. Letonja, M. Siebenhofer, „Intensification of Batch-Distillation Processes for Production of Alcoholic Beverages“, Book of Abstracts ESS - HPT 2016 The European Summer School in High Pressure Technology, 5-8, 2016
- P. Scheruebel, P. Letonja, M. Siebenhofer, „Intensification of Batch-Distillation Processes for Production of Alcoholic Beverages“, Proceedings of AIChE Annual Meeting 2016, San Francisco, USA, 2016
- P. Scherübel, P. Letonja, „Methanol - Ein ständiger Begleiter im Schnaps?“, CEET Konkret 2015
- P. Scherübel, „Die Coil-Planetenzentrifuge als neuer Gegenstromextraktor“ CEET Konkret 2014
- P. Scherübel, „Prozessentwicklung zur Isolierung biotechnologisch synthetisierter Monomere für Hochleistungskunststoffe“, CEET Konkret 2013

Danksagung

Hiermit möchte ich meinen besonderen Dank an Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Matthäus Siebenhofer richten, der mir die Durchführung meiner Dissertation am Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik ermöglichte. Insbesondere möchte ich mich dafür bedanken, dass er mich in entscheidenden Momenten stets unterstützte und mit dem Angebot, die Betreuung meiner Arbeit zu übernehmen den Abschluss meines Doktoratsstudiums möglich machte. Danke Matthäus!

Ebenso möchte ich Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Josef Draxler für die Übernahme der Zweitbegutachtung und der Rolle des Zweitprüfers bei meinem Rigorosum danken. Dr.techn. Susanne Lux möchte ich für die Übernahme des Vorsitzes danken.

Weiters gilt mein Dank meinen Studenten, die mich bei der Durchführung der Arbeit unterstützten. Darüber hinaus möchte ich mich beim gesamten Personal des Institutes für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik für den angenehmen Arbeitsalltag und die schöne Zeit bedanken. Vor allem möchte ich der „Exilgruppe“ für viele unvergessliche Erlebnisse danken!

Zu guter Letzt möchte ich meiner Freundin Eva, meiner Familie, ganz besonders meinen Kindern danken, die mich in so mancher Situation den Fokus auf das wirklich Wesentliche im Leben legen ließen.

DANKE!

Kurzfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Methanolabtrennung bei der destillativen Erzeugung von Spirituosen anhand des ternären Modellsystems Methanol / Ethanol / Wasser zu untersuchen. Der Fokus der Arbeit wurde auf eine Optimierung der Methanolabtrennung im Vorlauf gelegt. Diese sollte unter Verwendung einfacher Ausrüstung möglich sein, um damit bestehende Brennaggregate, wie sie in der Landwirtschaft zum Einsatz kommen, zu erweitern. Neben der thermodynamischen Charakterisierung wurde das Trennverhalten des Systems in einer Labor-Batchrektifikationskolonne mit externem Rücklaufteiler untersucht. Zusätzlich wurden unter Verwendung der Softwarepakete *Aspen Properties* und *Aspen Batch Modeler* ergänzende Simulationen durchgeführt, um den Einfluss der Prozessparameter Heizleistung, Rücklaufverhältnis, Hold up, etc. zu ermitteln. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden apparative Adaptierungen entwickelt und untersucht, die unter den genannten Voraussetzungen eine Anreicherung von Methanol im Vorlauf ermöglichen. Dazu wurde eine Brennblase mit einem Volumen von 40 Litern mit einem in der Obstdestillation eingesetzten Geistrohr versehen. Neben dem Geistrohr wurde die Anlage mit einer mit Kupfergeflecht gepackten Kolonne ausgerüstet, über welche der aufsteigende Dampf im Betrieb optional geführt werden kann. Dadurch konnte im Vergleich zum Geistrohr eine Methanolanreicherung zu Beginn der Destillation erreicht werden. Des Weiteren wurde in einem simulierten Fallbeispiel ein Doppelbrand in einer einfachen Brennblase mit Helm, einem Einfachbrand in einer 4-stufigen Kolonne mit externem Rücklauf gegenübergestellt. Basierend auf den Ergebnissen der Untersuchungen wurden in weiterer Folge Empfehlungen für Kleinbrennereien abgegeben, um die Methanolabtrennung effizienter zu gestalten.

Abstract

The aim of this thesis was to investigate the methanol separation during the distillative production of spirits using the ternary model system methanol / ethanol / water. The focus was on optimizing the separation of methanol in the head fraction. This should be achieved by using simple equipment to extend existing distillation plants e.g. used in agriculture. In addition to the thermodynamic characterization, the separation behavior of the system was investigated in a laboratory batch rectification column with external reflux separator. Further additional simulations were performed using the software packages Aspen Properties and Aspen Batch Modeler to determine the influence of the process parameters heat duty, reflux ratio, hold up, etc. Based on these results, adaptations were developed and investigated which allow enrichment of methanol in the head fraction under the requirements mentioned. For this purpose, a pot still with a volume of 40 liters was equipped with a lyne arm used in the brandy distillation. Moreover, the plant was equipped with a column packed with a copper mesh, over which the rising vapor can optionally be routed by adjusting ball valves during operation. As a result, methanol enrichment at the beginning of the distillation could be achieved in comparison to the common lyne arm. Furthermore, a double distillation in a simple pot still and a single distillation in a 4-stage column with external reflux separator were compared in a simulated case study. Based on the results of the investigations, subsequent recommendations were given for small distilleries in order to make the separation of methanol more efficient.

Nomenklatur und Symbolverzeichnis

a	Aktivität
A	Helmholtz-Energie, NRTL-Parameter, Fläche A
ADH	Alkoholdehydrogenase
ALDH	Aldehyddehydrogenase
B	Fläche B, NRTL-Parameter
C	NRTL-Parameter
D	Destillat
f	Fugazität
F	Feed
g	molare freie Enthalpie
G	Freie Enthalpie
gew.-%	Gewichtsprozent
GGW	Gleichgewicht
H, h	Enthalpie, Hold up
i	Komponente
K	Gleichgewichtskonstante
L	Blaseninhalt, Flüssigphase
m, M	Mischungsgröße
n	Molzahl, Anzahl theoretischer Trennstufen
p, P	Druck
PME	Pektinmethylesterase
Poy	Poyntingfaktor
Q	Heizleistung

\dot{Q}	Wärmestrom
R	allgemeine Gaskonstante
r	externes Rücklaufverhältnis
R	Rücklauf
Rec	Recovery
T	Temperatur
U	innere Energie
V	Volumen
v	molares Volumen
V	Dampf
vol.-%	Volumsprozent
w	Gewichtsanteil
x	Molanteil in der Flüssigphase
y	Molanteil in der Dampfphase

Indizes hochgestellt

0	Bezugszustand
E	Exzess
id	ideal
L	auf die Flüssigphase bezogen
rein	Reinstoff
S	Sättigungszustand
V	auf die Dampfphase bezogen
α	Phase
β	Phase

γ Phase

ω Phase

Indizes tiefgestellt

a Komponente a

b Komponente b

c kritisch

B auf Bodenprodukt bezogen

D auf Destillat bezogen

EtOH, E Ethanol

F auf Feed bezogen

ges gesamt

i Laufvariable i

j Laufvariable j

L auf die Flüssigphase bezogen

MeOH Methanol

S Entropie

S am Siedepunkt

V auf die Dampfphase bezogen

W Wasser

Griechische Symbole

α	relative Flüchtigkeit
γ	Aktivitätskoeffizient
Δh_v	molare Verdampfungsenthalpie
ζ	beliebiges Konzentrationsmaß
μ	chemisches Potential
ρ	Dichte
φ	Fugazitätskoeffizient
ϕ	Realgasfaktor

Inhalt

1	Einleitung.....	1
1.1	Problemstellung und Motivation.....	1
2	Stand der Technik	5
2.1	Brennvorgang.....	5
2.1.1	Rohbrand (Raubrand).....	6
2.1.2	Feinbrand.....	6
2.2	Praxisübliche Brennaggregate	8
2.2.1	Aufbau von Brennaggregaten	8
2.3	Ansätze zur Methanolreduktion	17
2.3.1	Enzymatische Ansätze.....	18
2.3.2	Destillative Ansätze.....	19
3	Thermodynamische Grundlagen	25
3.1	Die Gibbssche Fundamentalgleichung.....	25
3.2	Beschreibung von Mischungen	27
3.2.1	Darstellung von Gemischeigenschaften.....	27
3.2.2	Fugazität und Fugazitätskoeffizient.....	29
3.2.3	Aktivität und Aktivitätskoeffizient	30
3.3	Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (VLE).....	31
3.3.1	VLE Zustandsgleichungen (EOS)	31
3.3.2	VLE Aktivitätskoeffizientenmodelle	32
3.3.3	Gruppenbeitrags-Zustandsgleichungen	34
3.3.4	Relative Flüchtigkeit.....	35
3.3.5	Thermodynamische Konsistenz	35
4	Destillation und Rektifikation	37

4.1.1	Diskontinuierliche einstufige Destillation	37
4.2	Batch-Destillation ternärer Gemische	37
4.3	Einfluss des Hold up	43
4.3.1	Das McCabe-Thiele-Verfahren	45
4.3.2	Die Fenske-Gleichung	49
5	Thermodynamisches Verhalten der Systeme	51
5.1	Thermodynamische Berechnungsmethode	51
5.2	Untersuchte Systeme	51
5.2.1	Methanol / Wasser	52
5.2.2	Ethanol / Wasser	55
5.2.3	Methanol / Ethanol	58
5.2.4	Einfluss des Druckes auf die Aktivitätskoeffizienten	61
5.2.5	Methanol / Ethanol / Wasser	62
6	Experimenteller Aufbau	74
6.1	Diskontinuierliche Labor-Rektifikationskolonne (2 L)	74
6.2	Diskontinuierliche Destillationsanlage (40 L)	75
7	Versuchsdurchführung und Simulationen	79
7.1	Durchgeführte Versuche (2 L)	79
7.1.1	Stufenbestimmung nach McCabe-Thiele	79
7.1.2	Einfluss des externen Rücklaufs	80
7.2	Ergänzende Simulationen	83
7.2.1	Basis-Simulation	84
7.2.2	Einfluss der Anzahl theoretischer Trennstufen	86
7.2.3	Einfluss des externen Rücklaufverhältnisses	88
7.2.4	Einfluss der Heizleistung	90
7.2.5	Einfluss des Hold up	92
7.2.6	Einfluss der Feedzusammensetzung	93

7.3	Durchgeführte Versuche (40 L)	99
7.3.1	Gepackte senkrechte Kolonne mit Doppelmantel	99
7.3.2	Geistrohr unter einem Winkel von 45 °	114
7.3.3	Senkrechtes gepacktes Geistrohr	118
7.3.4	Vergleich der unterschiedlichen apparativen Ausführungen	120
8	Energetische Betrachtung: Fallbeispiel Kolonne vs. Pot Still.....	122
8.1	Aufbau der Simulation	122
8.2	Durchführung und Vorlaufabtrennung	123
8.3	Ergebnisse	124
8.3.1	Pot Still - Rohbrand und Feinbrand.....	124
8.3.2	Einfachbrand in Kolonne	127
8.3.3	Spezifischer Energiebedarf und Methanolgehalt.....	129
9	Technische Empfehlungen für Kleinbrennereien	132
10	Zusammenfassung	134
	Abbildungsverzeichnis	137
	Literaturverzeichnis	145

1 Einleitung

1.1 Problemstellung und Motivation

Bei der Erzeugung von Spirituosen, insbesondere während der alkoholischen Gärung von pektinhaltigen Obstmaischnen, wird Methanol freigesetzt [1]–[4] und gelangt somit unter Verwendung gängiger Destillationsausrüstung zwangsläufig in das daraus erzeugte Destillat [5]–[7]. Entgegen des zum Teil weit verbreiteten Irrtums Methanol lasse sich im Vorlauf hinreichend abtrennen [8], verteilt sich dieses unter Verwendung herkömmlicher Brennaggregate gleichmäßig über Vorlauf, Mittellauf und Nachlauf [5], [9]–[11].

Die Entstehung von Methanol in Obstmaischnen ist durch den Aufbau der Pektine begründet, welche als Gerüstsubstanzen wesentliche Bestandteile von Früchten darstellen [12]. Diese bestehen aus teilweise oder vollständig methylierten, 1,4- α -glykosidisch verbundenen Galacturonsäuremolekülen (s. Abbildung 1-1) [12], von welchen Methanol durch fruchteigene pektolytische Enzyme, den Pektinmethylesterasen (PME) abgespalten wird [1], [13], [14]. Methanol ist somit im engeren Sinne kein Nebenprodukt der alkoholischen Gärung, sondern ein Begleitstoff, welcher auf den natürlichen Abbau der Pektine zurückzuführen ist [1], [4], [15]. Der Pektingehalt einer Frucht zeigt eine starke Abhängigkeit von Art, Gattung, Sorte sowie dem Reifegrad. Besonders dem Kern- und Beerenobst muss hinsichtlich des Methanolfreisetzungs-potenzials besondere Beachtung geschenkt werden, wobei auch Steinobst nicht außer Acht gelassen werden darf. [3], [16]–[18]

Die Toxizität von Methanol für den menschlichen Organismus wurde erstmals 1856 in der Literatur erwähnt [19]. 1904 wurde in einer Übersichtsarbeit von Wood und Buller [20] von Erblindungen und Todesfällen berichtet, welche auf den Konsum von methanolhaltigen Spirituosen zurückzuführen sind. Heutzutage ist die toxische Wirkung von Methanol hinreichend bekannt. Primär geht diese von den Metaboliten Formaldehyd, welches durch enzymatische Oxidation von Methanol entsteht, sowie Ameisensäure aus, die durch Oxidation von Formaldehyd gebildet wird (s. Abbildung 1-2) [19], [21]. Vorwiegend spielen bei der der Verstoffwechslung im menschlichen Körper Alkoholdehydrogenasen (ADH) und Aldehyddehydrogenasen (ALDH) eine Rolle [18]. Die Kinetik des enzymatischen Abbaus von Formaldehyd zu Ameisensäure

re verhindert für gewöhnlich einen starken Konzentrationsanstieg von Formaldehyd im Körper. Dadurch ist eine akute Toxizität durch Formaldehyd nicht zu erwarten. Der Abbau von Ameisensäure zu Kohlendioxid und Wasser durch Tetrahydrofolsäure (FH₄) [22] ist jedoch limitiert, wodurch eine Anreicherung von Ameisensäure im Körper erfolgt. Diese verursacht irreversible Schäden am Sehnerv und kann durch metabolische Acidose bis zum Tod führen. [18], [19], [23]

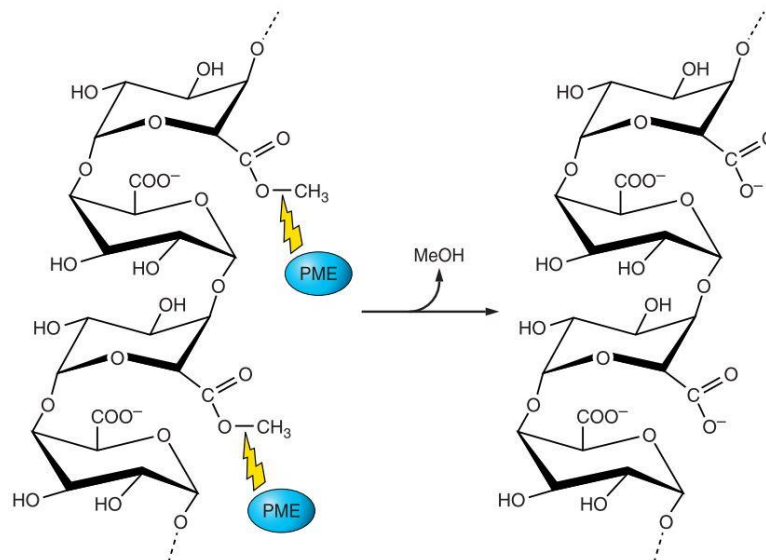


Abbildung 1-1: Aufbau und enzymatische Demethylierung von Pektin unter Abspaltung von Methanol [18]

Der Abbau von Ethanol erfolgt grundsätzlich analog zu jenem von Methanol, wobei die Stoffwechselprodukte Acetaldehyd und Essigsäure entstehen [18]. Essigsäure wird allerdings nicht von FH₄, sondern effizienter vom Acetylkoenzym A im Citratzyklus abgebaut, wodurch eine toxische Anreicherung von metabolischer Essigsäure im Organismus verhindert wird [24], [25]. Bei gleichzeitiger Einnahme von Ethanol und Methanol kommt es zur kompetitiven Hemmung der Alkoholdehydrogenase [26], welche verglichen mit Methanol eine 10- bis 20-fache Affinität zu Ethanol aufweist [22]. Methanol kann dadurch größtenteils unverändert ausgeschieden und eine metabolische Acidose verhindert werden. Somit ist es nach heutigem Wissenstand und sachgemäßer Vorgangsweise unwahrscheinlich, dass bei der Destillation von Obstbränden auf den Pektinabbau zurückzuführende Methanolkonzentrationen im Destillat erreicht werden, von welchen ernsthafte gesundheitliche Risiken ausgehen [27]. Der Vollständigkeit halber wird erwähnt, dass das bewusste Versetzen von Spirituosen mit Methanol hiervon selbstverständlich ausgenommen ist.

Um den Methanolgehalt von Spirituosen in der EU zu reglementieren wurde 1989 eine Verordnung erlassen, welche fruchtspezifische Höchstwerte von Methanol in Bezug auf Ethanol festlegt [28]. So wird dieser beispielsweise in der geltenden Fassung von 2008 für Williamsbirnenbrand auf 1350 mg/100 ml reinem Ethanol (mg/100 ml r.A.) festgelegt. Der höchste zulässige Methanolgrenzwert ist jener von Obsttresterbrand, der bei 1500 mg/100 ml r.A. liegt [29]. In der Literatur ist über den medizinischen Aspekt der Grenzwerte wenig zu finden. Paine und Dayan berichteten 2001 jedoch, dass bei Konsum von 10 cl 40 vol.-%-iger Spirituosen bei einem Grenzwert von 1000 mg Methanol/100 ml r.A. eine toxische Methanol-Konzentration im Blut unwahrscheinlich ist [27].

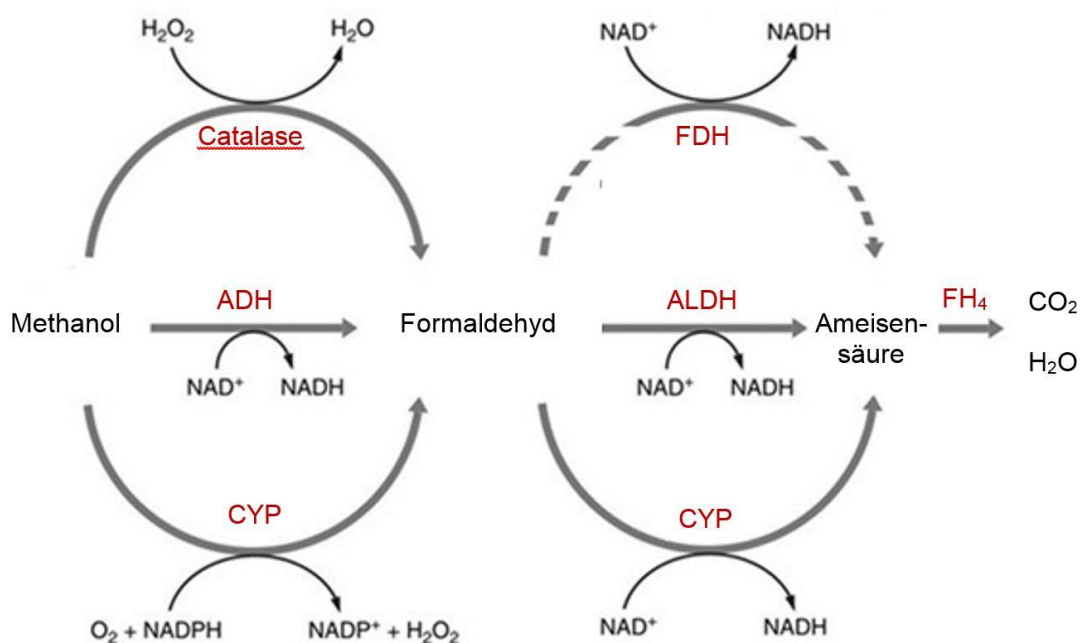


Abbildung 1-2: Enzymatischer Abbau von Methanol durch unterschiedliche Enzymsysteme [18], [19]

Allerdings werden klassische Symptome des „Katers“ – auch „Hangover“ genannt – dessen Ursache noch nicht vollständig geklärt ist [30], maßgeblich mit erhöhten Methanolkonzentrationen in Spirituosen in Zusammenhang gebracht [18]. Neben dem gesundheitlichen Standpunkt der Gefährlichkeit des Methanolgehalts von Spirituosen muss auch die wirtschaftliche Bedeutung der vorgegebenen Grenzwerte betrachtet werden. Niedrige Methanolgehalte stellen ein generelles Qualitätskriterium der Brän-

de dar und sind weiters für den Export unerlässlich [3].

Da in der Praxis immer wieder von Grenzwertüberschreitungen berichtet wird [2], [3], [15], und eine Senkung der Methanol-Grenzwerte nicht ausgeschlossen ist [31], sind Obstbrennereien stets bestrebt niedrige Methanolgehalte der erzeugten Destillate zu erreichen [5], [17], [28]. Meist wird hierfür auf Enzymbehandlungen der Obstmaische und Variationen der Gärbedingungen zurückgegriffen [3], [16]. Ebenso beschäftigen sich Forschungsgruppen sowohl experimentell als auch simulativ mit der Untersuchung der Betriebsweise bestehender Anlagen, um Aufschluss über den zu erreichenden Methanolgehalt des Destillats zu bekommen [7], [32], [33]. Jedoch sucht man in der Literatur vergebens nach neuen technologischen Ansätzen der apparativen Ausführung zur destillativen Reduktion des Methanolgehaltes.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Ansätze zur Reduktion des Methanolgehalts erzeugter Destillate zu untersuchen. Im Fokus stehen sowohl die Simulation als auch die experimentelle Untersuchung apparativer Adaptierungen bestehender Batchdestillationsanlagen. Hierzu soll das Siedeverhalten des ternären Modellsystems Methanol / Ethanol / Wasser untersucht werden. Mit dem Ziel der Implementierung apparativer Neuerungen in Kleinbrennereien soll insbesondere eine Anreicherung von Methanol im Vorlauf möglich sein. Somit soll eine effiziente Methanolabtrennung vom eigentlichen Zielprodukt – dem Mittellauf – erreicht werden. Das Hauptaugenmerk wird auf die einfache Umsetzung und Erweiterung bestehender Brennkessel gelegt, um hohe Investitionskosten zu vermeiden. Aus demselben Grund soll die Umsetzung ohne Prozessleitsystem und aufwändige elektrische Mess-, Steuer- und Regelungstechnik erfolgen.

2 Stand der Technik

2.1 Brennvorgang

Das Ziel des Brennvorganges ist die Destillation vergorener ethanolhaltiger Maische, um ein Destillat (auch Brand genannt) mit höherer Ethanolkonzentration zu erreichen. Neben Ethanol sollen bei Obstbränden ebenso wertvolle fruchtspezifische Aromastoffe, die das sensorische Erlebnis des Konsums positiv beeinflussen, in das Destillat übergehen. Gleichmaßen sollen qualitätsmindernde Begleitstoffe und Nebenprodukte der alkoholischen Gärung sowie unerwünschte Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen weitestgehend im Blasenrückstand verbleiben. Eine grobe Unterteilung der Maische kann in flüchtige und nichtflüchtige (schwerflüchtige) Bestandteile erfolgen und wird im Folgenden angeführt. [4] (Anm.: die Bezeichnung Flüchtigkeit steht bei dieser Unterteilung in direktem Bezug zu gewöhnlichen fraktionierenden Obstdestillationsprozessen).

Nichtflüchtige Bestandteile

- Steine und Kerne
- Stiele, Häute, Schalen
- Fruchtfleischreste
- Hefezellen
- Glycerin, Eiweiße
- Amino- und nichtflüchtige Fruchtsäuren
- Cellulose, Pektine, Mineralstoffe

Flüchtige Bestandteile

- Aldehyde
- Ester
- Methanol, Ethanol
- Höhere Alkohole (Fusel)
- Flüchtige organische Säuren
- Fruchtspezifische Aromakomponenten
- Wasser

Obstmaischen können vereinfacht als Ethanol-Wasser-Mischungen betrachtet werden, da diese Komponenten quantitativ stark überwiegen. Typische Ethanolkonzentrationen in Obstmaischen liegen zwischen 3 gew.-% und 9 gew.-%. Der restliche Anteil der Maischen besteht überwiegend aus Wasser. Aroma- und Begleitstoffe nehmen geringe Konzentrationen, zum Teil nur in Spuren ein, haben dadurch aber eine umso höhere Bedeutung. [4]

Je nach eingesetztem Brennapparat (vgl. Kapitel 2.2) werden die Maischen einfach oder mehrfach - meist doppelt - gebrannt. Im Falle des Doppelbrandes spricht man

beim ersten Brand vom Rohbrand, auch Raubrand genannt, der im Wesentlichen einer Trennung der flüchtigen und nichtflüchtigen Bestandteile entspricht. Der zweite Brand wird als Feinbrand bezeichnet.

2.1.1 Rohbrand (Raubrand)

Beim Rohbrand wird die zu destillierende Maische in die Brennblase gefüllt. Die Blase sollte je nach Maische und deren Tendenz zur Schaumbildung zu 2/3 bis 3/4, in seltenen Fällen auch nur bis zur Hälfte befüllt werden. Die Erhitzung der Maische sollte mit Bedacht erfolgen, um einerseits ein Überschäumen zu verhindern und andererseits eine aromaschonende Destillation durchzuführen. Der Rohbrand läuft je nach eingesetzter Fruchtsorte zwischen 45 vol.-% und 60 vol.-% an, wobei der Alkoholgehalt des Destillats verständlicherweise im Laufe des Abtriebs abnimmt. Wird im Destillatablauf eine Ethanolkonzentration von ca. 3 vol.-% erreicht, spricht man von praktisch vollständig entgeisteter Maische. Bei Erreichen dieses Wertes wird die Destillation des Rohbrandes abgebrochen. Im erzeugten Destillat werden durchschnittlich Alkoholgehalte zwischen 17 vol.-% bis 25 vol.-% erreicht. Da die minimal erforderliche Ethanolkonzentration für Obstbrände von 37,5 vol.-% [29] bei einfachem Brand oftmals nicht erreicht wird, muss der Rohbrand erneut destilliert werden. [4]

2.1.2 Feinbrand

Die erneute Destillation des Rohbrandes wird als Feinbrand bezeichnet. Ziel des Feinbrandes ist es einerseits den Ethanolgehalt des Destillates zu steigern und andererseits die Abtrennung des eigentlichen aromareichen Zielproduktes von gesundheitsschädlichen und aromanegativen Begleitstoffen zu realisieren. Diese Fraktionierung in Vorlauf, Mittellauf – auch Herzstück oder Edelbrand genannt – und Nachlauf erfolgt bei Qualitätsbränden bislang sensorisch. [4]

2.1.2.1 Vorlauf

Die erste Fraktion des Feinbrandes wird als Vorlauf bezeichnet und läuft je nach Obstmaische mit etwa 70 vol.-% bis 85 vol.-% Ethanol an. Der Vorlauf enthält neben Ethanol und Wasser vor allem die leichtflüchtigen Substanzen Acetaldehyd und Ethylacetat [34]. Letzteres erinnert durch seinen markanten Lösemittelgeruch an Klebstoff und ist ein eindeutiger olfaktorischer Indikator für die Vorlauf fraktion [9]. Für den Privatgebrauch werden Vorlauf tests angeboten, die eine Farbindikation in Ab-

hängigkeit der Acetaldehydkonzentration ermöglichen. In der Literatur werden zu erwartende Vorlaufmengen für diverse Maischen sowie Destillattemperaturen angeführt, bei deren Erreichen der Vorlauf als abgetrennt gilt [9]. Diese sind jedoch als Richtwerte zu verstehen und sollten jedenfalls einer sensorischen Überprüfung unterzogen werden [4]. Für gewöhnlich erfolgt diese, indem gegen zu erwartendes Ende der Vorlaufaktion in geeigneten Destillatvorlagen Subfraktionen gesammelt und sensorisch bewertet werden. Nach Identifikation der letzten dem Vorlauf zuzuordnenden Subfraktion, der Umschaltfraktion, wird die Fraktion des sogenannten Edelbrandes in einer weiteren Destillatvorlage gesammelt. [4]

2.1.2.2 Edelbrand (Mittellauf, Herzstück)

Nach der Vorlaufabtrennung wird das eigentliche Zielprodukt, der Edelbrand - auch Mittellauf oder Herzstück bezeichnet – gewonnen. Dieser soll neben Ethanol insbesondere die fruchtspezifischen Aromastoffe beinhalten. Durchschnittliche Ethanolkonzentrationen, die in Obstbränden erreicht werden, liegen bei 62 vol.-% bis 70 vol.-%. Nach Lagerung und Verdünnen auf Trinkstärke stellt der Edelbrand das fertige Zielprodukt dar. Die Destillationsrate darf im Sinne eines aromareichen Brandes analog zum Vorlauf nicht zu hoch gewählt werden. Als Richtwert für die zu erwartende Menge an Feinbrand wird in der Literatur etwa ein Drittel des Rohbrandvolumens angegeben. [4]

2.1.2.3 Nachlauf

Der Nachlauf stellt die dritte Fraktion des Feinbrandes dar. Typische Nachlaufkomponenten sind höhere Alkohole wie 1-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Isobutanol und 3-Methyl-1-Butanol bzw. 3-Methyl-2-Butanol, welche auch als Fusel oder Fuselalkohole bezeichnet werden [35], [36], [37]. Fuselalkohole, deren Hauptvertreter die Komponente 3-Methyl-1-Butanol (= Isoamylalkohol) darstellt, entstehen durch Verstoffwechslung von Aminosäuren durch Hefepilze [35]. Da diese ein für den Edelbrand unerwünschtes muffiges Aroma besitzen, sollte der Nachlauf rechtzeitig abgetrennt werden, um eine Kontamination des Edelbrandes mit störenden Fehlparfums zu vermeiden. Eine rechtzeitige Trennung von Mittellauf und Nachlauf erfordert viel Erfahrung. Allenfalls aber hat der Wechsel auf die Nachlaufdestillatvorlage zu erfolgen, bevor das Destillat trüb abläuft. Dies deutet auf eine Überschreitung der Löslichkeit der Nachlaufkomponenten im Destillat infolge zu niedriger Ethanolkonzentra-

tion hin und sollte tunlichst vermieden werden. Als grober Richtwert der zu erwartenden Nachlaufmenge werden in der Literatur ca. 25 % des Rohbrandvolumens angegeben. [4]

2.2 Praxisübliche Brennaggregate

Obstdestillate werden für gewöhnlich durch diskontinuierliche Destillation der Maische in Blasenbrennaggregaten gewonnen. In deren Aufbau wird grundsätzlich zwischen einfachen Brennblasen mit Helm – auch Hut genannt – und Brennblasen mit aufgesetzter Verstärkersäule unterschieden. Erstere werden im vor allem im englischen Sprachraum auch als „Pot Stills“ bezeichnet. Die unterschiedlichen Brennaggregate werden in den folgenden Kapiteln näher beschrieben. [4]

2.2.1 Aufbau von Brennaggregaten

Der schematische Aufbau einfacher Brennaggregate mit aufgesetztem Helm ist in Abbildung 2-1 dargestellt und umfasst für gewöhnlich Heizung (1), Brennblase (2), Helm (3) Geistrohr (4) sowie (Kühl-)Kondensator (5). [4], [9]

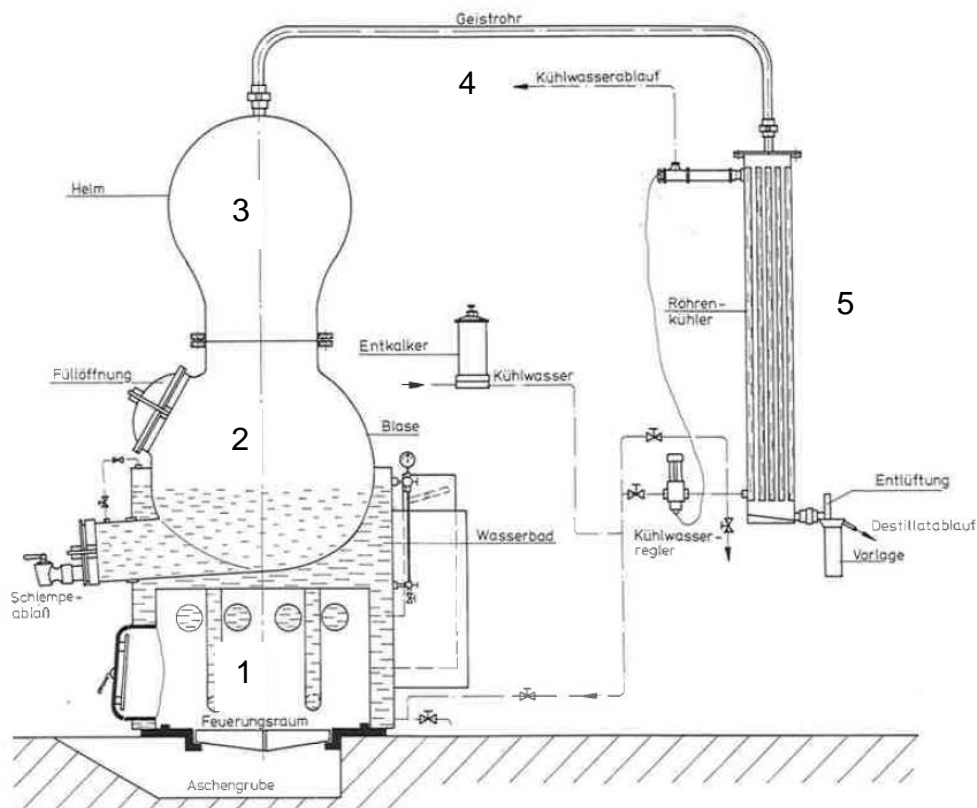


Abbildung 2-1: Schematischer Aufbau einer Brennblase mit Feuerung (Heizung), Helm, Geistrohr und Kühler (Kondensator) [4]

2.2.1.1 Brennblase

Die Brennblase ist jener Teil der Destillationsanlage, der die zu destillierende Maische beinhaltet. Bei der Beheizung der Brennblasen wird zwischen direkter und indirekter Beheizung unterschieden. Während bei der direkten Beheizung meist durch die Nutzung von Feuer die Außenseite der Brennblase erhitzt wird, kommt bei der indirekten Beheizung für gewöhnlich ein mit Wasser gefüllter Doppelmantel zum Einsatz (siehe Abbildung 2-1). Diese Wasserbadbrenngeräte werden entweder elektrisch, oder durch eine Feuerung beheizt. Die Schwierigkeit, die Maische durch direkte Beheizung gleichmäßig zu erwärmen ohne dass diese an der Blasenwand anbrennt, stellt einen wesentlichen Nachteil dar. Deswegen wird eine indirekt beheizte Doppelmantelausführung oftmals bevorzugt. Unter Nutzung dieser Beheizungsart wird ein Anbrennen und damit das Entstehen von störenden Aromen weitestgehend unterbunden. Die Maische wird mit derartigen Brennblasen zwar sorgsam erhitzt, jedoch ist eine genaue Regelung der Wärmezufuhr schwierig. [4], [9]

Um die Wärmezufuhr besser zu kontrollieren wurde eine weitere Form der indirekt beheizten Brennblasen entwickelt. Der Aufbau sogenannter Dampfbrenngeräte ähnelt jenem der Wasserbadbrenngeräte, mit dem Unterschied, dass der Doppelmantel über ein Regelventil mit Dampf aus einem Heizdampfaggregat gespeist wird. Die Energiezufuhr kann über ein Dampfventil genau geregelt werden. [4], [9]

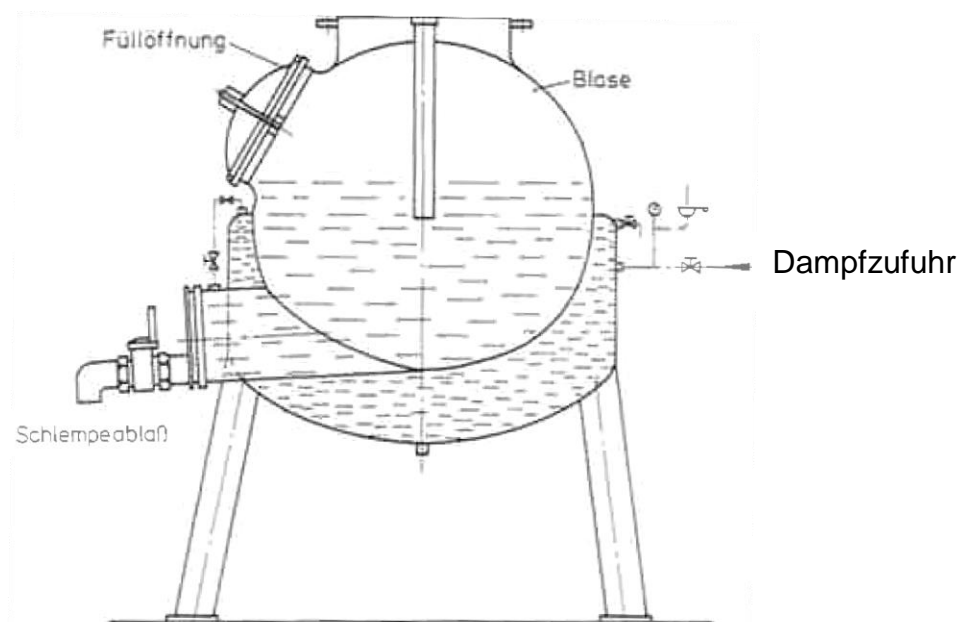


Abbildung 2-2: Skizze eines mit Heizdampf gespeisten Doppelmantels [4]

2.2.1.2 Helm

Der Helm (Hut, Alembik) wird auf die Brennblase aufgesetzt und verbindet diese mit dem Geistrohr (vgl. Abbildung 2-1). Die Funktion des Helmes, dessen Formen je nach Hersteller und bevorzugt gebrannter Obstsorte variieren kann (z.B. kugel-, birnen-, oder zylinderförmig), liegt darin, die Ethanolkonzentration der aufsteigenden Dämpfe zu erhöhen. Dies geschieht einerseits durch partielle Kondensation der aufsteigenden Dämpfe an der luftgekühlten Oberfläche des Helmes. Andererseits steigt durch den Diffusoreffekt der Helme der statische Druck, wodurch eine zusätzliche Kondensation der schwererflüchtigen Inhaltstoffe stattfindet [38]. Das Maß der Verstärkung hängt neben dem Diffusoreffekt vom Verhältnis von Oberfläche zu Volumen des Helmes ab, ist jedoch in den üblichen Ausführungen verglichen mit Verstärkern (siehe Kap. 2.2.1.3) gering. Hierin liegt auch der Grund, warum Obstdestillate in Brenngeräten mit Helm meist doppelt gebrannt werden müssen, um die minimal erforderliche Ethanolkonzentration von 37,5 vol.-% [29] zu erreichen. [4], [9]



Abbildung 2-3: Helm in Kugelform [38]



Abbildung 2-4: Helm in Birnenform [38]

2.2.1.3 Verstärker

Verstärker, auch Verstärkersäulen oder Kolonnen genannt, werden entweder analog zum Helm direkt auf die Brennblase aufgesetzt (s. Abbildung 2-5), oder neben der Blase stehend installiert (s. Abbildung 2-6) [4]. Bei letzterer Ausführung spricht man

von Kombinationsanlagen, bei welchen die Möglichkeit besteht, über einen Kugelhahn optional den Dampf über den Helm in die Kolonne oder direkt in den Kondensator zu führen [4].

Bodenkolonnen

In der Obstbrennerei werden als Verstärker üblicherweise Kolonnen mit zwei bis drei Glockenböden eingesetzt. Durch die daraus resultierende Rektifikation mit internem Rücklauf wird, verglichen mit Helmen, eine deutlich höhere Ethanolanreicherung in der Dampfphase erreicht. Der durchschnittliche Wirkungsgrad der eingesetzten Glockenböden liegt bei 60 % bis 80 %. Somit kann die geforderte Ethanolkonzentration prinzipiell durch einfaches, aromaschonendes Brennen erreicht werden. Die Glockenböden der Verstärker können bei Bedarf einzeln per Hebel deaktiviert werden, um eine möglichst flexible Prozessführung zu realisieren. Weiters können Verstärkeranlagen mit Vorkühlern ausgestattet sein, welche den aufsteigenden Dampf vor dem Stoffaustausch auf dem ersten Boden entsprechend der Kühlwassertemperatur partiell kondensieren. In Abbildung 2-7 sind Prinzipskizzen und mögliche Betriebszustände einer Glockenbodenkolonne dargestellt. Abbildung 2-7a zeigt die Skizze einer Glockenbodenkolonne mit Vorkühler und Röhrendephlegmator (vgl. Kap. 2.2.1.5). Der Vorkühler am ersten Boden sowie alle Böden sind aktiv. In Abbildung 2-7 b ist dieselbe Kolonne abgebildet, jedoch wurden die oberen beiden Glockenböden deaktiviert. [4]



Abbildung 2-5: Brennblase mit aufgesetzter Kolonne [1]



Abbildung 2-6: Kombinationsanlage [1]

Neben den häufig verwendeten Glockenbodenkolonnen [4], kommen seltener auch Siebbodenkolonnen zum Einsatz [1]. Ein erheblicher Nachteil dieser Böden ist allerdings durch die minimal erforderliche Dampfbelastung gegeben, welche nötig ist um Durchregnen zu vermeiden [39], [40].

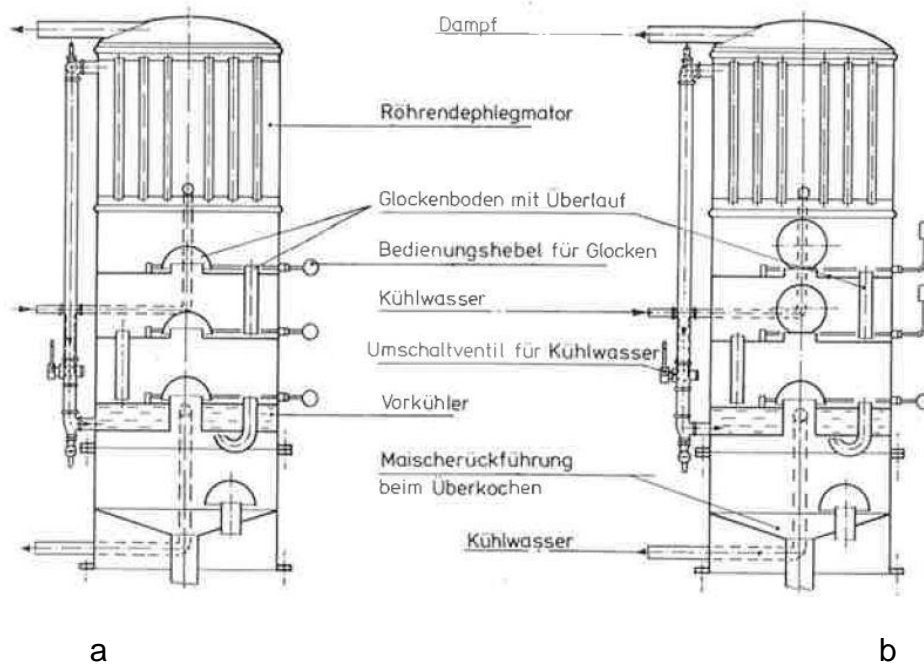


Abbildung 2-7 a: Glockenbodenkolonne mit Vorkühler und Röhrendephegmator, alle Glocken aktiv, b: Glockenbodenkolonne mit Vorkühler und Röhrendephegmator, nur unterste Glocke aktiv

Packungskolonnen

Über die die Anwendung von Packungskolonnen in der Obstdestillation ist im deutschen Sprachraum wenig bekannt. Carvallo et al. [7] beschäftigen sich mit der Simulation von Füllkörperkolonnen für die Destillation von Pisco, dem chilenischen und peruanischen Nationalgetränk. Pisco ist ein Traubenmostdestillat und wird in den Herkunftsländern bezüglich maximalem Methanolgehalt auf 1500 mg/100 ml r.A. limitiert. Traditionell wird Pisco in Bodenkolonnen hergestellt. Carvallo et al. bezeichnen jedoch gepackte Kolonnen zur Destillation von Weinbrand als am besten geeignet, da der stabile hydraulische Arbeitsbereich größer ist, als bei Bodenkolonnen [7]. Forschungen zur Destillation von Birnenbrand in gepackten Kolonnen werden von Arieta-Garay et al. [41] betrieben. Darin wird die Reproduzierbarkeit der Destillationen mit gepackten Kolonnen verglichen mit Helmen als geringer bezeichnet. Jedoch können unter Benutzung von Packungskolonnen aromareichere Destillate erzielt werden. Dies bestätigen auch Matias-Guiu et al. [42], deren Forschung sich auf die Anreicherung von Terpenen und somit mit der Aromaintensivierung im Mittellauf von Weinbränden aus Packungskolonnen bezieht. Im Fokus steht die Variation des internen Rücklaufes durch Variation des Kühlwasserstromes im eingesetzten partiellen

Kondensator (Dephlegmator vgl. Kapitel 2.2.1.5). García-Llobodanin et al. [11] stellen die Destillation von Birnenbrand in Brennblasen mit Helm und gepackten Kolonnen gegenüber. Das Resultat zeigt, dass durch Verwendung von gepackten Kolonnen eine etwas geringere Konzentration von Acetaldehyd und Methanol im Mittellauf erreicht werden konnte. Trotz der höheren Trennleistung von Verstärkersäulen kann allerdings eine zufriedenstellende Methanolabtrennung unabhängig von der Art des Verstärkers nicht erreicht werden [5], [11], [41], [42].

2.2.1.4 Geistrohr

Das Geistrohr wird auf den Helm resp. die Kolonne aufgesetzt und leitet die daraus austretenden Dämpfe in den Kondensator [4]. Durch die Neigung des Geistrohres kann ein weiterer Einfluss auf das Aroma des Destillates erzielt werden. So wird beispielsweise bei nach oben geneigtem Geistrohr (Austritt Helm liegt niedriger als Eintritt in den Kondensator) der darin kondensierende Dampf als interner Rücklauf in die Brennblase zurückgeführt. Ist das Geistrohr jedoch nach unten geneigt (Austritt Helm liegt höher als Eintritt Kondensator) wird das darin anfallende Kondensat der Destillatvorlage zugeführt. [38]

2.2.1.5 Dephlegmatoren

Neben dem Prinzip der Rektifikation lässt sich durch Dephlegmation eine Anreicherung der leichterflüchtigen Komponente(n) im Dampf erreichen. Dieser Vorgang beschreibt die Teilkondensation der schwererflüchtigen Komponente(n) im aufsteigenden Dampf. Partielle Kondensatoren, die der Erzeugung des Rücklaufes eines Verstärkers oder Helmes dienen, werden folglich als Dephlegmatoren bezeichnet [39]. Dephlegmatoren werden auf die Kolonnen über dem obersten Boden aufgesetzt. Sie werden apparativ in den folgenden drei Varianten nach Abbildung 2-8 ausgeführt [4]:

- Wasserkastendephlegmator
- Röhrendephlegmator
- Feinbrenndephlegmator (Kombination von Wasserkasten- und Röhrendephlegmator)

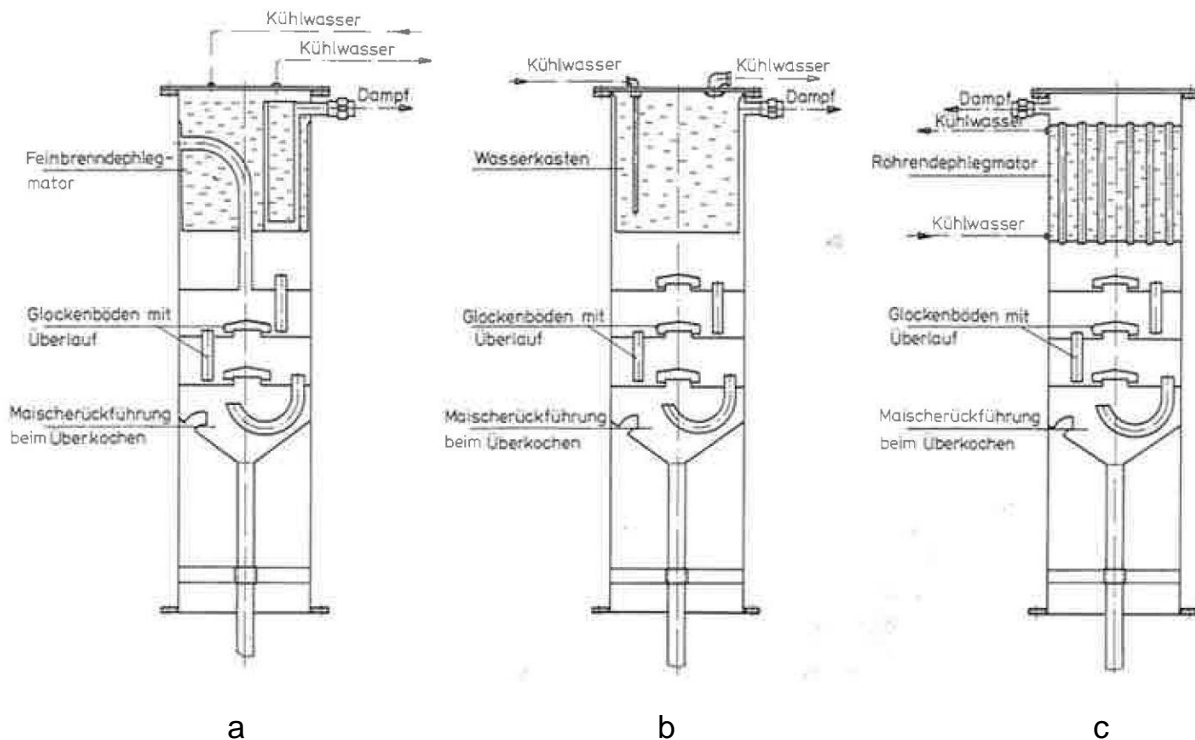


Abbildung 2-8a Glockenbodenkolonne mit Feinbrenndephegmator, b: Glockenbodenkolonne mit Wasserkastendephegmator, c: Glockenbodenkolonne mit Röhrendephegmator [4]

Die Dephegmatoren werden mit Kühlwasser betrieben, dessen Durchfluss und Temperatur variiert werden kann. Die dephegmierende Wirkung der unterschiedlichen Ausführungen hängt neben den Kühlwasserspezifikationen vor allem von der Wärmetauscherfläche ab. Der Wasserkastendephegmator besteht aus einem wasserdurchströmten Zylinder, dessen Außenmantel die Austauschfläche darstellt. Dieser besitzt von den Ausführungen die geringste Austauschfläche. Der Röhrendephegmator kann mit einem Rohrbündelwärmetauscher verglichen werden, bei welchem der aufsteigende Dampf rohrseitig geführt wird. Dieser besitzt die größte Austauschfläche und somit die größte Verstärkung. Der Feinbrenndephegmator kann baulich als Kombination der beiden anderen Ausführungen angesehen werden. [4]

2.2.1.6 Kühler

Der wasserdurchströmte Kühler hat die Aufgabe das dampfförmige Destillat zu kondensieren und in weiterer Folge zu kühlen, um Ethanolverluste durch Verdunstung des Destillats zu minimieren. Die am häufigsten eingesetzten, nach dem Gegenstromprinzip arbeitenden Kühler in der Obstbrennerei sind in Abbildung 2-9 dargestellt und werden wie folgt bezeichnet:

- Schlangenkühler
- Tellerkühler und
- Röhrenkühler

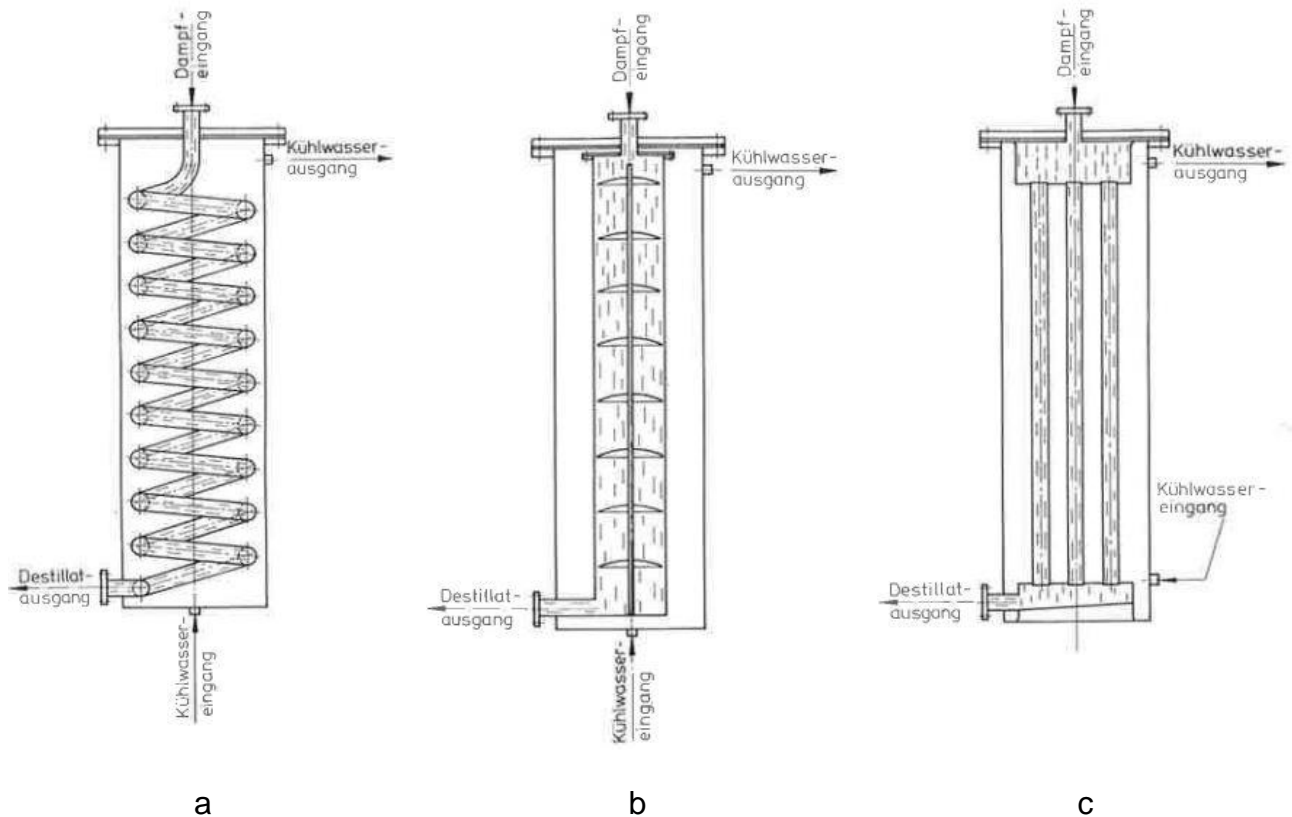


Abbildung 2-9 a: Schlangenkühler, b: Tellerkühler, c: Röhrenkühler [4]

Schlängenkühler bestehen aus einer Kupferschlange, welche von Kühlwasser umgeben ist. Die Kühlwirkung dieser Bauart ist verhältnismäßig groß, jedoch hat sie den Nachteil, dass eine mechanische Reinigung nicht möglich ist (diese Form der Kondensation wird in der verfahrenstechnischen Destillationstechnik grundsätzlich vermieden). Tellerkühler bestehen aus zwei konzentrischen Rohren, wobei das Kühlwasser zwischen äußerem und innerem Rohr strömt. Im inneren Rohr sind nach oben gewölbte Teller auf einem Gestänge montiert, welche das durchströmende dampfförmige resp. flüssige Destillat durch den entstehenden Ringspalt führen. Somit wird dieses an die wassergekühlte Wärmeaustauschfläche geführt. Die Effizienz ist verglichen mit Schlängenkühlern geringer, jedoch können Tellerkühler zerlegt und auch mechanisch gereinigt werden. Der Röhrenkühler ist analog zum Röhrendephlegmator aufgebaut. Dieser kann ebenso mechanisch gereinigt werden. Aufgrund der einfachen Reinigungsmöglichkeit und der Tatsache, dass Röhrenkühler meist aus Edelstahl bestehen, ist dieser Kühlerbauart in der Obstbrennerei der Vorzug zu

geben (vgl. Kapitel 2.2.1.7). [4]

2.2.1.7 Werkstoff

Brennblasen, Verstärker und Helme werden traditionell aus Kupfer hergestellt. Der Grund liegt einerseits in der relativ einfachen Bearbeitbarkeit von Kupfer, andererseits wird der Einsatz von Kupfer durch die hervorragende Wärmeleitfähigkeit gerechtfertigt [4], [43]. Ein weiterer Vorteil, welchen Kupfer mit sich bringt, ist die Fähigkeit Schwefelverbindungen zu binden. Während und nach der alkoholischen Gärung sterben Hefezellen ab, bei deren Abbauprozess schwefelhaltige Substanzen entstehen. Neben Dimethylsulfid und Ethylmercaptan wird auch Schwefelwasserstoff gebildet, welches sensorisch an den Geruch fauler Eier erinnert und somit unbedingt vermieden werden sollte [44]. Vor allem Schwefelwasserstoff reagiert mit Kupfer zu Kupfersulfid und gelangt somit nicht ins Destillat [38]. Diese aromapositive Wirkung kann durch Glas oder Edelstahl nicht erreicht werden. Der Vollständigkeit halber muss erwähnt werden, dass der Einsatz von Kupfer auch Nachteile haben kann. Insbesondere bei Geistrohr und Kühler sollte auf die Verwendung von Kupfer verzichtet werden, da unter Anwesenheit von Luftsauerstoff und Essigsäure Kupferacetat (Grünspan) entsteht. Dieses ist einerseits gesundheitsschädlich, andererseits wird durch die Reaktion die entsprechende Kupferoberfläche angegriffen bzw. abgetragen. Somit sollte für Anlagenteile, die schwer zu reinigen bzw. Luftsauerstoff ausgesetzt sind, wenn möglich Edelstahl als Werkstoff eingesetzt werden. [4]

2.3 Ansätze zur Methanolreduktion

Durch die EU-Reglementierung für den maximalen Methanolgehalt von Spirituosen [29] sind Brennereien gezwungen Maßnahmen zur Einhaltung dieses Grenzwertes zu treffen [31]. Großteils wird auf enzymatische Behandlung der Maische bzw. auf Fermentationsbedingungen während der Gärung der Obstmaische gesetzt. Ebenso beschäftigen sich Forschungsgruppen mit der Simulation der Destillationsprozesse, um die Einflüsse der Prozessparameter auf die Methanolkonzentration im Destillat zu untersuchen. Apparative Lösungen, mit welchen Methanol zufriedenstellend destillativ abgetrennt werden kann, sind zurzeit noch nicht im Einsatz [4], [5].

2.3.1 Enzymatische Ansätze

In der Literatur angeführte Ansätze zur Methanolreduktion beziehen sich meist auf die Behandlung der Obstmaische bzw. auf die Beeinflussung der Prozessparameter während der Gärung [3]–[6], [45], [46]. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wird während der alkoholischen Gärung Methanol enzymatisch durch die Demethylierung von Pektin durch fruchteigene Pektinmethylesterasen abgespalten [1], [13], [14]. Mit der Demethylierung geht allerdings auch der Vorteil der Maischeverflüssigung für die weitere Verarbeitung und das Brennen der Maische einher [16]. Um infolge der Maischeverflüssigung und somit der einfacheren Zugänglichkeit der Hefe zu den vergärbaren Zuckern die Ethanolausbeute zu steigern, werden den Maischen zusätzlich Enzyme aus der Gruppe der Pektinasen zugegeben. Die Verflüssigung wird im Wesentlichen neben Pektinmethylesterasen auch durch Polygalacturonasen bewirkt [16], [47]. Jedoch ist diese Enzymierung bezüglich Methanolfreisetzung aus oben genannten Gründen mit Vorsicht zu genießen [16]. Aus diesem Grund beschäftigen sich Forschungsgruppen mit der Untersuchung von Fermentationsbedingungen, mit dem Ziel die Ethanolausbeute zu steigern, die Methanolfreisetzung jedoch möglichst gering zu halten. Eine besondere Rolle spielt der pH-Wert bei welchem die Gärung abläuft. So werden beispielsweise durch Ansäuerung von Williams-Christbirnenmaische auf einen pH-Wert von 2,5 Methanolwerte von 757 mg/100 ml r.A. erreicht. Bei spontaner ungesäuerter Gärung wurden Werte bis 1500 mg/100 ml r.A. erzielt [5]. Dies bestätigen auch Glatthar et al. [6], welche unter einem Fermentations-pH von 2,5 eine Methanolreduktion um 50 % angeben, jedoch ebenso signifikante Einbußen in der Ethanolausbeute. Bei einem pH-Wert von 3,0 konnte bei gleichbleibender Ethanolausbeute die Methanolfreisetzung um 30 % reduziert werden. Beide Gruppen geben allerdings an, dass eine längere Lagerung der Maische zu einer vollständigen Methanolfreisetzung führt. Demnach ist es für eine erfolgreiche Reduktion des Methanolgehalts in der Maische notwendig, die Destillation ehestmöglich nach Gärende durchzuführen [5], [6].

Weitere Ansätze zur Reduktion von Methanol in Obstmaischen werden über die gezielte thermische Deaktivierung von PME durch Erhitzung der Maischen auf 80 °C bis 85 °C für eine Haltezeit von 30 Minuten realisiert [4], [28]. Die Methanolfreisetzung kann durch derartige Vorgehensweise in Abhängigkeit der Obstsorte um 40 % bis 90 % reduziert werden. Hohe Investitionskosten für derartige Maischeerhitzer

sind jedoch gerade für den Einsatz in Kleinbrennereien ein Nachteil. [4]

Neben den genannten Methoden zur Methanolreduktion wurde die Eignung anionischer Tenside wie Alkylarylsulfonat oder gerbstoffhaltiger, nichttoxischer Pflanzenpräparate wie Tannin oder Eichenholzextrakt hinsichtlich der Methanolreduktion in der Maische untersucht. In Kirschen-, Zwetschgen- und Williams-Christbirnenmaischen konnten durch die Tensidzugabe Methanolreduktionen von bis zu 70 % erreicht werden, allerdings werden diese Ansätze nicht weiterverfolgt, da starke Aromaverschlechterungen die Folge waren. Durch die Maischebehandlung mit Gerbstoffen konnte bereits 1979 ebenfalls eine Methanolreduktion auf bis zu 72 % für Zwetschgenmaische und bis zu 52 % bei Williamsbirnenmaische erzielt werden. [4] Aktuelle Publikationen zur Methanolreduktion durch Gerbstoffe sind nicht bekannt.

2.3.2 Destillative Ansätze

Neben der Untersuchung der enzymatischen Behandlung der Maische beschäftigten sich Forschungsgruppen mit der experimentellen und simulativen Untersuchung der Destillation. Im Fokus stehen dabei meist die Konzentrationsverläufe der Hauptkomponenten von Vorlauf, Mittellauf und Nachlauf in Abhängigkeit der Prozessparameter. Dabei werden sowohl Brennblasen mit Helm bzw. Alembiks als auch kontinuierliche und diskontinuierliche Destillationskolonnen untersucht.

Carvallo et al. [7] beschäftigten sich mit der Modellierung der Methanolabtrennung in der Pisco-Destillation in Kolonnen. Ziel der Forschung war die Entwicklung eines dynamischen, numerisch stabilen und effizienten Modells zur Simulation von Batch-Destillationen des vereinfachten ternären Modellsystems Methanol/Ethanol/Wasser. Darauf basierend ermöglichen Simulationen von möglichen Betriebszuständen der Kolonnen die Untersuchung der prozessbedingten Methanolreduktion im Mittellauf. Das Modell beruht auf folgenden Vereinfachungen:

- Der zu destillierende Wein wurde als ternäres System Methanol / Ethanol / Wasser dargestellt
- Der Einfluss von Methanol auf die physikalischen Eigenschaften der Mischung und des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts wurde aufgrund geringerer Konzentration vernachlässigt
- Zeitliche Ableitungen in der Kolonne wurden vernachlässigt
- Die Dampfphase wurde als ideal betrachtet

- Der Druckverlust in der Kolonne wurde vernachlässigt

Dabei wurden Bodenkolonnen und Packungskolonnen mit partiellem Kondensator berücksichtigt. Die aus der Simulation erhaltenen Daten wurden eigenen experimentellen Daten und auch jenen von Glatthar et al. [6] gegenübergestellt. Die Verläufe von Methanol und Ethanol wurden in Abhängigkeit des Rücklaufverhältnisses ($r = 0,7$ bis $r = 4,4$) simuliert und über die Destillationszeit resp. das Destillatvolumen dargestellt. Die experimentellen Daten zeigten für die Mittelfractionen eine relativ konstante Methanolkonzentration unabhängig vom Rücklaufverhältnis. Gegen Ende der Destillation konnte aufgrund der Abnahme von Ethanol ein Anstieg der Methanolkonzentration festgestellt werden, welcher auch durch das Modell erfasst wurde. Zu Beginn der Destillation wurde hingegen bei den experimentellen Daten ein Anstieg der Methanolkonzentration beobachtet, welcher durch die Simulation nicht abgebildet werden konnte. Eine weitere Untersuchung bezüglich effizienterer Methanolabtrennung ist weder experimentell noch simulativ durchgeführt bzw. veröffentlicht worden. [7]

Sacher et al. [32] veröffentlichten 2013 ein Modell der Destillation eines 17,9 vol.-%igen Birnenrohbrandes in einer 2-Liter-Charentails-Destille, welche in Abbildung 2-10 dargestellt ist, mit dem Ziel Begleit- und Aromastoffverläufe in Destillationen vorherzusagen. Experimentelle Daten wurden in Laborversuchen gewonnen und die Zusammensetzung von Vorlauf, Mittellauf und Nachlauf für die folgenden Begleitstoffe quantifiziert:

- | | | |
|----------------|-----------------------|----------------------|
| ▪ Acetaldehyd | ▪ 1-Propanol | ▪ 2-Methyl-1-Butanol |
| ▪ Methylacetat | ▪ 1-Butanol | ▪ 3-Methyl-1-Butanol |
| ▪ Acetal | ▪ 2-Butanol | ▪ Furfural |
| ▪ Ethylacetat | ▪ 2-Methyl-1-Propanol | ▪ Ethyldecanoat |
| ▪ Methanol | ▪ Ethylhexanoat | ▪ 2-Phenylethanol |

Sacher et al. nahmen für die Modellierung für die Blase und den Helm inklusive Geistrohr jeweils zwei theoretische Trennstufen an und trafen für die Modellierung folgende Annahmen:

- Die Destillation wurde mit zwei theor. Trennstufen modelliert (s. Abbildung 2-10)
- Der Hold up im Helm inkl. Geistrohr wurde vernachlässigt
- Der Einfluss der Begleitstoffe auf die Wärmebilanz wurde vernachlässigt – diese wurde auf Basis der binären Mischung Ethanol/Wasser modelliert

- Modellierung der Flüssigphase mit gE-Modell UNIFAC, die Dampfphase wurde als ideal betrachtet (vgl. Kapitel 3.3)
- Druckverlust wurde vernachlässigt

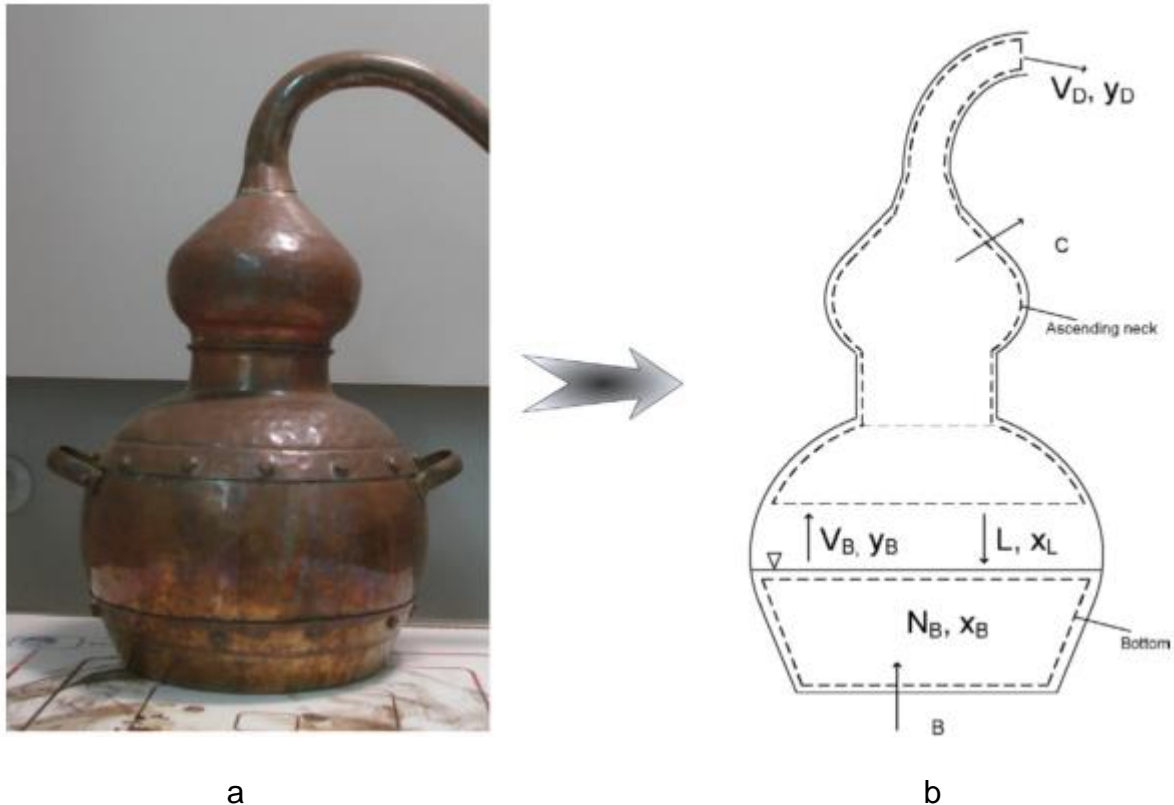


Abbildung 2-10 a: Kupfer-Charentais-Destille, Blaseninhalt: 2 Liter, b: Modellierung der zwei theoretischen Trennstufen [32]

Das entwickelte Modell enthält die Parameter Heizleistung und Verlustleistung, welche an die experimentellen Daten angepasst wurden, wobei für einige Komponenten, darunter auch Methanol eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erzielt werden konnte. Auffällig ist hingegen, dass die Modellierung des Mittellaufes und Nachlaufs tendenziell eine bessere Übereinstimmung lieferte, als jene des Vorlaufs. Die Autoren bildeten mit dem Modell eine konventionelle Destillation ab, allerdings wurden keine Bestrebungen genannt, durch Variation der Betriebsbedingungen Methanol effizienter abzutrennen. [32]

Scanivani et al. [48] veröffentlichten 2012 Ergebnisse zur Destillation von Cachaca in einer einfachen Brennblase ohne Verstärker. Die Forschungsgruppe verwendete als zu destillierenden Ausgangsstoff handelsüblichen Cachaca (brasilianischer Spirituose aus Zuckerrohrsaft), welcher auf 8-10 vol.-% Ethanol verdünnt wurde. Um den Verlauf der für gewöhnlich niedrigkonzentrierten Begleitstoffe genauer untersuchen zu

können, wurde die Konzentration dieser Begleitstoffe auf die in der Literatur veröffentlichten maximalen Konzentrationen erhöht und insbesondere der Verlauf folgender Komponenten beobachtet:

- Acetaldehyd
- Ethylacetat
- Essigsäure
- Methanol
- 1-Propanol
- 2-Butanol
- 3-Methyl-1-Butanol

Die Modellierung erfolgte unter der Annahme, es handle sich um eine einstufige Batch-Destillation ohne Rücklauf, da aufgrund der Isolation der Anlage Wärmeverluste vernachlässigt wurden. Das Dampf-Flüssiggleichgewicht erfolgte mit dem gE-Modell NRTL, wobei Nichtidealitäten der Dampfphase mittels Virialgleichung bzw. dem erweiterten empirischen Ansatz von Hayden O'Connell berechnet wurden (vgl. Kapitel 3.3). In der Publikation ist ersichtlich, dass der Verlauf von Sumpftemperatur, Destillationsrate und Ethanolkonzentration sowie jener der Begleitstoffe mit Ausnahme von Methanol gut abgebildet werden konnte. Die Autoren geben an, dass die starken Abweichungen der Methanolverläufe noch nicht geklärt werden können. [48]

García-Llobandin et al. [11] publizierten 2011 den Vergleich der Destillatzusammensetzung von Birnenbrand aus einer Charentais-Destillationsanlage und aus einer mit Kupfergewebe gepackten Kolonne. Der interne Rücklauf der Kolonne wurde mittels partiellen Kondensators erzielt. Im Fokus der Forschung stand die Reproduzierbarkeit der Destillationsversuche. Ausgehend von einem Rohbrand wurden drei Feinbrände in der Charentais-Destille und zwei Feinbrände in der gepackten Kolonne durchgeführt. Der Vorlauf der Destillate wurde organoleptisch vom Mittellauf getrennt und die folgenden Begleitstoffe analysiert

- Acetaldehyd
- Acetal
- Methanol
- Furfural
- 1-Propanol
- 2-Methyl-1-Propanol
- 1-Butanol
- 2-Butanol
- 2-Methyl-1Butanol
- 3-Methyl-1Butanol
- 2-Phenylethanol
- Methylacetat
- Ethylacetat
- Höhere Ester

Die Hauptaussage der Publikation liegt darin, dass die Reproduzierbarkeit der Destillationsversuche in der gepackten Kolonne geringer ausfällt, als in der Charentais-Destille. Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnis, wurde gezeigt, dass unter Verwendung der gepackten Kolonne, Mittelläufe destilliert wurden, deren Anteil an Me-

thanol bei gleicher Ethanolausbeute 10 % unter jenem der Charentais-Destillate lagen. Acetaldehyd konnte um 40 % reduziert werden. Für die höheren Alkohole wurde eine Steigerung um 20 % erzielt. Weitere Versuche unter Variation der Prozessparameter zur weiteren Senkung des Methanolgehalts im Mittellauf wurden nicht durchgeführt.

Dieselbe Forschungsgruppe veröffentlichte 2013 [41] Ergebnisse des Vergleichs von drei verschiedenen Birnensorten (Blanquilla, Conference, Williams-Christ), deren Maische wiederum in einer Charentais-Destille resp. in der Kolonne destilliert wurde. Bezüglich Methanol konnten für Blanquilla- und Conference-Birnen in der gepackten Kolonne erneut rund 10% geringere Methanolkonzentrationen erzielt werden, für Williams-Christbirnen wurde hingegen eine um 75 % geringere Methanolkonzentration in der Charentais-Destille erreicht. Hierzu ist anzumerken, dass die Methanolkonzentration in der Charentais-Destille für Williams-Christbirnen außergewöhnlich niedrig war.

Hernández-Gómez et al. [49] untersuchten den Einfluss der mechanischen Maischebereitung von Melonen auf die Konzentrationen der Hauptbegleitstoffe im daraus erzeugten Destillat. Die Experimente wurden wiederum in einer Destillationskolonne sowie in einer Charentais-Destille durchgeführt. Die Maische für die vergleichenden Untersuchungen wurde auf drei unterschiedliche Arten zubereitet.

- Melonen geschnitten, geschält und gepresst (Saft)
- Melonen geschnitten, zerkleinert und geschält (Maische ohne Schale)
- Melonen geschnitten und zerkleinert (Maische mit Schale)

Die Melonenmaische wurde doppelt gebrannt, wobei die Trennung von Vorlauf und Mittellauf nach definiertem Volumen erfolgte. Die Ergebnisse zeigten, dass der Methanolgehalt der Destillate von Maische mit Schale und Maische ohne Schale bei den Destillaten aus der Charentais-Destille und der Kolonne in der gleichen Größenordnung lagen. Für die Destillate aus Saft wurde verglichen mit der Charentais-Destille für den Mittellauf in der Kolonne eine um rund 50 % niedrigere Methanolkonzentration erreicht. Eine gezielte Methanolreduktion wurde auch in dieser Publikation nicht verfolgt.

Osorio et al. [33] entwickelten auf der Basis künstlicher neuronaler Netzwerke ein Modell für die dynamische Simulation von Batch-Destillationskolonnen mit partiellem Kondensator. Das Ziel der Forschungsgruppe war die Destillation von Pisco simulativ

abzubilden. Das Hauptaugenmerk wurde auf die Reduktion der Rechenleistung, im Vergleich zu vorhandenen Modellen gelegt. Die Autoren geben an, dass bei vergleichbarer Genauigkeit der Konzentrationsverläufe der untersuchten Begleitstoffe eine 40-%ige Effizienzsteigerung des Modells erreicht wurde. Die explizite Untersuchung der Methanolreduktion blieb auch in dieser Publikation aus.

Zusammenfassend wird festgehalten, dass sich zahlreiche Arbeitsgruppen mit der Destillation von Obstbränden sowohl experimentell als simulativ beschäftigen, allerdings kaum Forschungsarbeiten zu finden sind, die auf die destillative Reduktion von Methanol in erzeugten Destillaten abzielen.

3 Thermodynamische Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die thermodynamischen Grundlagen und die Beschreibung von Dampf-Flüssiggleichgewichten mit Aktivitätskoeffizientenmodellen bzw. Zustandsgleichungen erläutert, welche in der angeführten Literatur sowie in der vorliegenden Arbeit zum Einsatz kommen. Ausgehend von der Gibbsschen Fundamentalgleichung soll auf die Definition resp. die Bedingungen für thermodynamisches Gleichgewicht unter Einführung der relevanten Größen erläutert werden.

3.1 Die Gibbssche Fundamentalgleichung

Die Gibbssche Fundamentalgleichung

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (3-1)$$

welche auf dem ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik basiert, beinhaltet die gesamte Information über thermodynamische Gleichgewichte. So wird beispielsweise die thermodynamische Bedeutung der Temperatur als Veränderung der inneren Energie mit der Änderung der Entropie bei konstantem Volumen V und konstanter Molzahl n_i dargestellt. Analog wird der Druck als negative Änderung der inneren Energie mit der Änderung des Volumens bei konstanter Entropie und konstanter Molzahl beschrieben.

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} \quad (3-2)$$

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} \quad (3-3)$$

Der letzte Term der Gibbsschen Fundamentalgleichung berücksichtigt das chemische Potential μ_i der Komponente i , welches durch die Änderung der inneren Energie mit der Änderung der Molzahl der Komponente i bei konstantem Druck, konstanter Temperatur und konstanter Molzahl der übrigen Komponenten j definiert ist.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \quad (3-4)$$

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik laufen Prozesse ausschließlich freiwillig ab, wenn die Gesamtentropie steigt bzw. im Grenzfall reversibler Prozess-

führung konstant bleibt. Clausius und Gibbs postulierten unter dem Extremalprinzip, dass Gleichgewichtszustände demnach mit einem Maximum der Entropie $S = \max$ charakterisiert werden können. Gibbs konnte weiters zeigen, dass dies einem Minimum der inneren Energie $U = \min$ entspricht. Da die Gibbssche Fundamentalgleichung die innere Energie in Abhängigkeit nicht direkt messbarer Größen angibt, werden weitere thermodynamische Funktionen eingeführt. Die innere Energie U , die Enthalpie H , die freie Energie (auch Helmholtzsche Energie) A und die Gibbssche Enthalpie G werden im Vergleich zum chemischen Potential thermodynamische Potentiale genannt und sind wie folgt definiert: [50]

$$H \equiv U + PV \quad (3-5)$$

$$A \equiv U - TS \quad (3-6)$$

$$G \equiv H - TS \quad (3-7)$$

Bildet man das totale Differential der thermodynamischen Potentiale, erhält man:

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (3-8)$$

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (3-9)$$

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (3-10)$$

Werden die Gleichungen (3-8) bis (3-10) in Gleichung (3-1) rückeringesetzt ergibt sich

$$dH = TdS + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (3-11)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (3-12)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (3-13)$$

Weiters gilt

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (3-14)$$

Beachtet man die Gleichungen (3-11) bis (3-13), ist zu erkennen, dass die differentielle Darstellung der Gibbsschen Enthalpie ausschließlich von T , P und n_i abhängt. Diese Größen sind durch Messungen in der Regel leichter zugänglich, als jene in der

Beschreibung durch die innere Energie. Die Gleichungen (3-11) bis (3-13) werden aufgrund der Tatsache, dass durch die durchgeführte Legendre-Transformation die ursprüngliche thermodynamische Information vollständig erhalten bleibt, ebenso als Fundamentalgleichungen bezeichnet. Ferner ist in Gleichung (3-14) ersichtlich, dass das chemische Potential durch die Änderung der Gibbsschen Enthalpie mit Änderung der Molzahl bei konstanter Temperatur und konstantem Druck sowie konstanter Molzahl der Komponenten n_j beschrieben werden kann. Da Phasen- und Reaktionsgleichgewichte häufig bei konstantem Druck und konstanter Temperatur von Relevanz sind, eignet sich die direkte Minimierung der Gibbsschen Enthalpie. [50]

Zur Beschreibung von Phasengleichgewichten unter Berücksichtigung der Fundamentalgleichung und des Extremalprinzips können die Gibbsschen Gleichgewichtsbedingungen formuliert werden. Diese sagen aus, dass sich ein System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, wenn Temperatur und Druck aller Phasen sowie die chemischen Potentiale jeder Komponente in allen Phasen denselben Wert annehmen. [50]

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\omega \quad (3-15)$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\omega \quad (3-16)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\omega \quad (3-17)$$

3.2 Beschreibung von Mischungen

Bei der thermodynamischen Betrachtung von Mischungen muss im Gegensatz zu jener der Reinstoffe der Einfluss der Zusammensetzung der einzelnen Phasen berücksichtigt werden. Gemischeigenschaften können durch Mischungsgrößen, partielle molare Größen oder durch Exzessgrößen beschrieben werden. [50]

3.2.1 Darstellung von Gemischeigenschaften

3.2.1.1 Mischungsgrößen

Jede extensive Zustandsgröße, welche von Druck, Temperatur und der Zusammensetzung abhängt, kann als Mischungsgröße m betrachtet werden. Die Mischungsgröße Δm in Gleichung (3-18) beschreibt die Abweichung der realen Eigenschaft m

von der Summe der entsprechenden Anteile der Reinstoffeigenschaften. [50]

$$\Delta m = m - \sum x_i m_i \quad (3-18)$$

3.2.1.2 Partielle molare Größen

Partielle molare Größen werden durch Bildung des totalen Differentials von extensiven Zustandsgrößen beschrieben, wie in Gleichung (3-19) dargestellt. Die partiellen Differentiale, welche bei konstanter Temperatur, konstantem Druck und konstanter Molzahl n_j gebildet werden, entsprechen den partiellen molaren Größen m_i . Anhand Gleichung (3-21) wird deutlich, dass die partielle molare Größe der Gibbsschen Enthalpie das chemische Potential beschreibt. [50]

$$d(M) = d(n_{ges}m) = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum \left(\frac{\partial M}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} dn_i \quad (3-19)$$

$$\bar{m}_i \equiv \left(\frac{\partial n_{ges}m}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \quad (3-20)$$

$$d(n_{ges}g) = d(G) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} dn_i \quad (3-21)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial n_{ges}g}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \bar{g}_i \quad (3-22)$$

3.2.1.3 Exzessgrößen

Um die Abweichung einer realen Größe m von idealem Verhalten darzustellen wurden Exzessgrößen gemäß Gleichung (3-23) eingeführt. Der Exzessanteil m^E gibt ebendiese Abweichung der realen Größe m von der idealen Größe m^{id} an. [50]

$$m^E = m - m^{id} \quad (3-23)$$

Besondere Bedeutung der Exzessgrößen wird der Beschreibung von Phasengleichgewichten über die Aktivitätskoeffizientenmodelle, welche auf der Gibbsschen Exzessenthalpie beruhen, beigemessen. An dieser Stelle wird auf Kapitel 3.2.3 verwiesen. [50]

3.2.2 Fugazität und Fugazitätskoeffizient

Die für ideale Gase gültige Darstellung der Gibbsschen molaren Enthalpie bei konstanter Temperatur,

$$dg^{id} = v dP = \frac{RT}{P} dP = RT d \ln P \quad (3-24)$$

bzw. durch Integration

$$g^{id}(T, P) = g^{id}(T, P^0) + RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (3-25)$$

kann unter Verwendung der von Lewis eingeführten Fugazität f_i auch für reale Fluide angewendet werden. Die Fugazität berücksichtigt im Unterschied zum Druck beim idealen Gas Wechselwirkungen zwischen den Molekülen. Unter Annahme konstanter Temperatur ergibt sich wiederum:

$$dg = RT d \ln f \quad (3-26)$$

bzw. erneut durch Integration

$$g(T, P) = g(T, P^0) + RT \ln \frac{f}{f^0} \quad (3-27)$$

Die mit dem hochgestellten Index ⁰ gekennzeichneten Größen stellen dabei einen frei wählbaren Bezugszustand dar. [50]

Weiters wird der Fugazitätskoeffizient φ eingeführt:

$$\varphi \equiv \frac{f}{P} \quad (3-28)$$

Somit kann mit Hilfe der Fugazität der Realanteil der Gibbsschen Enthalpie wie folgt dargestellt werden:

$$(g - g^{id})_{T,P} = (g - g^{id})_{T,P^0} + RT \ln \left(\frac{f}{f^0} \frac{P^0}{P} \right) \quad (3-29)$$

Da für die Fugazität aber

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \quad (3-30)$$

und für

$$P^0 \rightarrow 0, \quad \frac{f^0}{P^0} \rightarrow 1, \quad (g - g^{id}) \rightarrow 0 \quad (3-31)$$

gelten muss, führt dies zu

$$(g - g^{id})_{T,P} = RT \ln \left(\frac{f}{P} \right) = RT \ln \varphi. \quad (3-32)$$

Analog zu Gleichung (3-27) kann die partielle molare Gibbs'sche Enthalpie beschrieben werden:

$$\bar{g}_i = g_i^{rein}(T, P^0) + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right). \quad (3-33)$$

Da die Referenzzustände auf den Reinstoff bezogen sind, hängen diese nur von Druck und Temperatur ab. Somit müssen diese im Gleichgewicht in allen beteiligten Phasen die gleichen Werte annehmen. Weiters gilt laut Gleichung (3-22), dass $\bar{g}_i = \mu_i$. Dies führt dazu, dass das chemische Potential einer Komponente über die Fugazität beschrieben werden kann, wodurch die Gleichgewichtsbedingungen wie folgt formuliert werden können:

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\omega \quad (3-34)$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\omega \quad (3-35)$$

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\omega \quad (3-36)$$

Diese Tatsache spielt für die Gleichgewichtsbetrachtungen in Kapitel 3.3 eine große Rolle. [50]

3.2.3 Aktivität und Aktivitätskoeffizient

Zur Beschreibung von Flüssigphasen ist es oft zweckmäßig die partielle molare Gibbs'sche Enthalpie in Idealteil und Exzessanteil zu teilen.

$$\bar{g}_i = \bar{g}_i^{id} + \bar{g}_i^E \quad (3-37)$$

Führt man zusätzlich die Aktivität a_i bzw. den Aktivitätskoeffizienten γ_i der Komponente i ein

$$a_i \equiv \frac{f_i}{f_i^0} \quad (3-38)$$

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{\zeta_i} \quad (3-39)$$

und wählt dabei für das Konzentrationsmaß ζ_i den Molanteil in der Flüssigphase, ergibt sich unter Berücksichtigung des Daltonschen Gesetzes:

$$\bar{g}_i = g_i^{rein}(T, P^0) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (3-40)$$

Wobei

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (3-41)$$

Der Standardzustand für die Fugazität f_i^0 kann wiederum frei gewählt werden, wobei die Temperatur dieses Zustandes jene der Mischung sein muss. [50]

3.3 Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (VLE)

Zur korrekten Beschreibung thermischer Trennverfahren ist die Kenntnis von Phasengleichgewichten von Bedeutung. Bei der Destillation stehen Dampf- und Flüssigphasen in Kontakt, wodurch zur Abbildung der thermodynamischen Vorgänge folglich Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (engl. VLE) relevant sind. Wie im vorigen Kapitel beschrieben, befindet sich ein System im Gleichgewicht, wenn Druck, Temperatur und Fugazität den gleichen Wert aufweisen. Somit gilt:

$$f_i^V = f_i^L. \quad (3-42)$$

Das Dampf-Flüssiggleichgewicht kann durch zwei Methoden beschrieben werden, welche in den nächsten Kapiteln näher erläutert werden.

3.3.1 VLE Zustandsgleichungen (EOS)

Bei der Beschreibung von VLE mittels Fugazitätskoeffizienten werden diese sowohl in der Dampf- als auch in der Flüssigphase mittels Zustandsgleichungen laut Gleichung (3-43) berechnet:

$$x_i \varphi_i^L = y_i \varphi_i^V. \quad (3-43)$$

Die Fugazitätskoeffizienten sind von Druck, Temperatur und Zusammensetzung ab-

hängig und können anhand von thermischen Zustandsgleichungen, welche das Verhalten von Druck, Temperatur und Volumen (pVT-Verhalten) beschreiben, ermittelt werden. [51] Die gängigsten Zustandsgleichungen sind Weiterentwicklungen der kubischen van der Waals-Gleichung - im Folgenden als vdW-Gleichung bezeichnet - wie beispielsweise die Redlich-Kwong (RK)-, Soave-Redlich-Kwong (SRK)-, oder Peng-Robinson-Gleichung. Ebenso Weiterentwicklungen der Virialgleichung, wie z.B. der empirische Ansatz von Hayden O'Connell finden Anwendung [52].

3.3.2 VLE Aktivitätskoeffizientenmodelle

Die Berechnung von VLE durch Zustandsgleichungen stößt an Grenzen, wenn Flüssigphasen polarer Komponenten beschrieben werden sollen. Oft ist es zweckmäßig in diesem Fall die Fugazität der flüssigen Phase über Aktivitätskoeffizienten zu beschreiben. Dies geschieht gemäß

$$x_i \gamma_i^L f_i^0 = y_i \varphi_i^V P. \quad (3-44)$$

Wie ersichtlich ist, wird für die korrekte Beschreibung der Flüssigphase neben dem Aktivitätskoeffizienten γ_i^L ebenso die Standardfugazität f_i^0 benötigt. Letztere ist wiederum frei wählbar, wobei eine zweckmäßige Wahl die Fugazität der reinen Flüssigkeit bei Systemdruck und -temperatur darstellt. [50]

Berücksichtigt man zunächst den Sättigungsdampfdruck der reinen Komponente i ergibt sich:

$$f_i^0(p_i^S) = f_i^S = \varphi_i^S p_i^S. \quad (3-45)$$

Weiters wird die Abweichung des Sättigungsdampfdruckes der reinen Komponente i vom Systemdruck, welcher als Standardzustand gewählt wurde, durch die sogenannte Poynting-Korrektur berücksichtigt:

$$Poy_i = \exp \frac{v_i(p - p_i^S)}{RT} \quad (3-46)$$

Somit gilt für $f_i^0(p)$

$$f_i^0(p) = f_i^0(p_i^S) Poy_i. \quad (3-47)$$

Die Fugazität der Flüssigphase $f_{i,L}$ kann also folgendermaßen ausgedrückt werden.

$$f_{i,L} = x_i \gamma_i \varphi_i^S p_i^S P_o y_i \quad (3-48)$$

Werden weiters die Fugazitäten der Dampf- und der Flüssigphase gleichgesetzt, erhält man:

$$x_i \gamma_i \varphi_i^S p_i^S P_o y_i = y_i \varphi_i^V p \quad (3-49)$$

Nach Einführung des Realfaktors Φ_i ,

$$\Phi_i \equiv \frac{\varphi_i^S P_o y_i}{\varphi_i^V} \quad (3-50)$$

lässt sich die Gleichgewichtsbeziehung zu

$$x_i \gamma_i p_i^S \Phi_i = y_i p \quad (3-51)$$

vereinfachen.

Zur Berechnung des Phasengleichgewichts nach Gleichung (3-51) werden neben den Fugazitätskoeffizienten φ_i^S und φ_i^V auch die Sättigungsdampfdrücke p_i^S , der Poyntingfaktor sowie der entsprechende Aktivitätskoeffizient γ_i benötigt. Der Poynting-Faktor nimmt für geringe Druckdifferenzen $p - p_i^S$ im Bereich von 1 bar Werte an, welche von 1 nur gering abweichen. Die Fugazitäten φ_i^V und φ_i^S weichen für Komponenten, die nicht zu stark zur Assoziation neigen nur gering voneinander ab. Diese Voraussetzungen sind oftmals insbesondere bei der atmosphärischen Destillation zutreffend, wodurch der Realfaktor in der Gleichgewichtsbeziehung vernachlässigt werden kann.

Somit gilt es neben dem messbaren Sättigungsdampfdruck die Aktivitätskoeffizienten zu ermitteln. Dies geschieht häufig über Aktivitätskoeffizientenmodelle, welche auf einem Ansatz der Gibbsschen Exzessenthalpie beruhen.

$$\frac{g^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i \quad (3-52)$$

Die einfachste Methode zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten mittels g^E -Modellen stellt der Portersche Ansatz dar. Umfassendere und häufig eingesetzte g^E -Modelle sind beispielsweise die Wilson-, die NRTL- (Non-Random, Two Liquid) und die UNIQUAC-Gleichung (universal quasichemical) [50], [53], [54], [55]. Zur korrekten Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten ist es notwendig, für jedes Binärpaar

die entsprechenden Modellparameter an experimentelle Daten anzupassen [53]. Dies stellt einen eindeutigen Nachteil der genannten g^E -Modelle und den Grund für die Entwicklung von Gruppenbeitragsmethoden zur Abschätzung von Aktivitätskoeffizienten, dar. Der Vorteil dieser Methoden besteht darin, dass flüssige Mischungen nicht mehr auf Basis unterschiedlicher Moleküle, sondern bezogen auf einzelne Strukturgruppen – üblicherweise die funktionellen Gruppen von Molekülen - betrachtet werden. Die Anzahl der Strukturgruppen, auf welche das thermodynamische Verhalten zurückgeführt werden soll, ist viel geringer, als jene der verschiedenen Moleküle [53]. Als Vertreter werden hier die UNIFAC- Gleichung (universal quasichemical functional group activity coefficient) [53], [56] bzw. die ASOG-Gleichung (Analytical solution of groups) angeführt [57]. Für die ausführliche Darstellung der entsprechenden Gleichungen wird an dieser Stelle auf die Fachliteratur verwiesen.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Simulationen wurden, wenn nicht anders erwähnt, unter Verwendung der NRTL-Gleichung durchgeführt, wobei die Nichtidealität der Dampfphase mittels Zustandsgleichung von Redlich-Kwong berücksichtigt wurde. Die entsprechenden Modellparameter wurden durch Regression experimenteller VLE-Daten angepasst, welche in den Dechema Chemistry Data Series [58] publiziert sind. Zur genauen Erläuterung der Simulationen wird auf 7.2 verwiesen.

3.3.3 Gruppenbeitrags-Zustandsgleichungen

Neben den angeführten Zustandsgleichungen sollen in diesem Kapitel der Vollständigkeit halber die Gruppenbeitrags-Zustandsgleichungen (GC-EOS) erwähnt werden. Diese kombinieren die Vorteile von Zustandsgleichungen, mit jenen der Gruppenbeitragsmethoden bzw. g^E -Modelle. Zustandsgleichungen können im Gegensatz zu g^E -Modellen bzw. Gruppenbeitragsmethoden auch auf superkritische Komponenten angewandt werden [59]. Dabei hängt die Güte der Gleichgewichtsberechnung stark von den angewendeten Mischungsregeln ab [50]. Durch die Ableitung der g^E -Mischungsregel können Gleichgewichte deutlich besser beschrieben werden [60].

Vertreter der GC-EOS sind die VTPR-Gleichung (volume translated Peng-Robinson) und die PSRK-Gleichung (predictive Soave-Redlich-Kwong).

3.3.4 Relative Flüchtigkeit

Die relative Flüchtigkeit α zweier Schlüsselkomponenten eines Gemisches kann als Maß der Trenneffizienz bzw. des nötigen Energieaufwandes zur Trennung des Gemisches gesehen werden. Sie wird als Verhältnis der K-Werte ($K_i = y_i/x_i$) der leichtsiedenden und der schwersiedenden Schlüsselkomponente definiert und ist in Gleichung (3-53) dargestellt. Der Energieaufwand zur Trennung des Gemisches sinkt mit steigender relativer Flüchtigkeit. Erreicht der Wert $\alpha = 1$, so kann das Gemisch destillativ nicht getrennt werden, da dies den azeotropen Punkt beschreibt. (Anm.: Sonderfälle der Azeotroprektifikation etc. sind hier ausgenommen). [39], [61], [62],

$$\alpha_{1,2} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{y_1 x_2}{y_2 x_1} \quad (3-53)$$

3.3.5 Thermodynamische Konsistenz

Um die Güte von thermodynamischen Messdaten abschätzen zu können, werden sogenannten Konsistenztests durchgeführt. Diese beruhen auf der Gibbs-Duhem-Gleichung bzw. sind von dieser abgeleitet. Eine häufig verwendete Methode für Konsistenztest stellt der Flächen- oder Redlich-Kister-Test dar. Dieser vergleicht die Flächen, welche durch das Integral des natürlichen Logarithmus vom Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten γ_1/γ_2 über den gesamten Konzentrationsbereich einer Komponente beschrieben werden (siehe Gleichung (3-54)). Weisen die Messdaten thermodynamische Konsistenz auf, so sind die Flächen ober- und unterhalb der Abszisse in etwa gleich groß. Dies wird in Abbildung 3-1 veranschaulicht. In der Realität werden jedoch gewisse Abweichungen auftreten. Das bedeutet, dass ein Konsistenzkriterium festgelegt wird, dessen Grenzwert in der Literatur beispielsweise gemäß Gleichung (3-55) mit $D < 10$ definiert wird.

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \quad (3-54)$$

$$D = 100 \frac{|A - B|}{A + B} < 10 \quad (3-55)$$

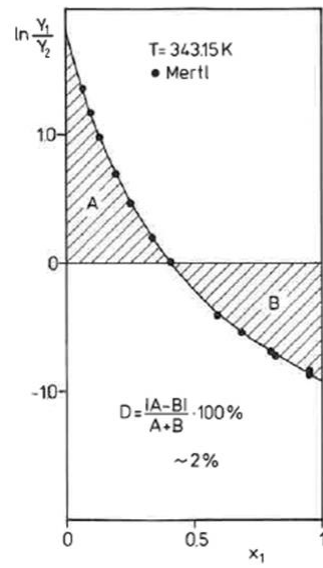


Abbildung 3-1: Thermodynamischer Konsistenztest nach Redlich-Kister (Flächentest) [50]

4 Destillation und Rektifikation

In diesem Kapitel werden nach einer kurzen Erläuterung der Destillation jene Verfahren beschrieben, die zur Charakterisierung der verwendeten Destillationsanlagen eingesetzt wurden.

4.1.1 Diskontinuierliche einstufige Destillation

Bei der diskontinuierlichen einstufigen Destillation wird ein zu trennendes Flüssigkeitsgemisch (F) in einer Destillierblase bis zum Siedepunkt erhitzt und in weiterer Folge verdampft. Der aufsteigende Dampf (V) ist dabei verglichen mit dem Einsatzgemisch für gewöhnlich reicher an den leichtersiedenden Komponenten. Der Blasenrückstand L verarmt im Gegenzug an jenen Komponenten. Der Dampf wird kondensiert und das flüssige Destillat (D) in einer Destillatvorlage gesammelt. [39]

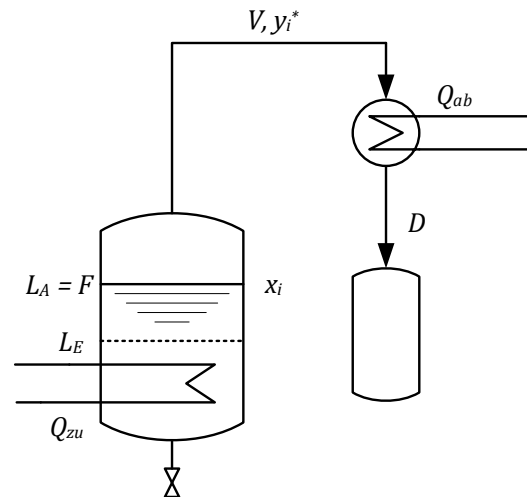


Abbildung 4-1: Schema der diskontinuierlichen einstufigen Destillation

Sowohl Blasen- als auch Destillattemperatur steigen im Laufe der Destillation, durch den Abzug der leichtersiedenden Komponenten. Im Falle der fraktionierten Destillation wird das Destillat durch Wechsel der Destillatvorlagebehälter in verschiedene Fraktionen unterteilt. [39], [62] Im Falle des Brennens von alkoholhaltigen Maischen werden die ebengenannten Fraktionen Vorlauf, Mittellauf und Nachlauf bezeichnet, wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben.

4.2 Batch-Destillation ternärer Gemische

Die differentielle Stoffbilanz der diskontinuierlichen Destillation (Batch-Destillation) kann durch die Rayleigh-Gleichung (4-1) beschrieben werden [63].

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx_i}{y_i^* - x_i} \quad (4-1)$$

Da die Rayleigh-Gleichung für jede Komponente i gilt, können neben binären Mischungen auch Multikomponentengemische, wie sie in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, beschrieben werden.

Setzt man bei ternären Systemen für zwei beliebige Komponenten die Stoffbilanz gleich

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx_a}{y_a^* - x_a} = \frac{dx_b}{y_b^* - x_b}, \quad (4-2)$$

so ergibt sich nach Umformung

$$\frac{dx_a}{dx_b} = \frac{y_a^* - x_a}{y_b^* - x_b}, \quad (4-3)$$

welche die in Abbildung 4-2 schematisch im Dreiecksdiagramm veranschaulichte Residuumslinie für zeotrope Gemische darstellt. Diese beschreibt nach Kenntnis des Phasengleichgewichts die Zusammensetzung des Blaseninhalts in Abhängigkeit des Destillationsfortschrittes. Entsprechende Gleichgewichtszustände der Dampfphase liegen auf Tangenten an die korrespondierenden Punkte auf der Residuumslinie. Eine weitere aus der Rayleigh-Gleichung abgeleitete Darstellung des Destillationsverlaufes wird durch Auftragen der Konzentration der jeweiligen Komponente über das Verhältnis von Destillat zu Feed (= relative Destillatmenge) erreicht, wie beispielhaft in Abbildung (4-4) dargestellt. [63], [61]

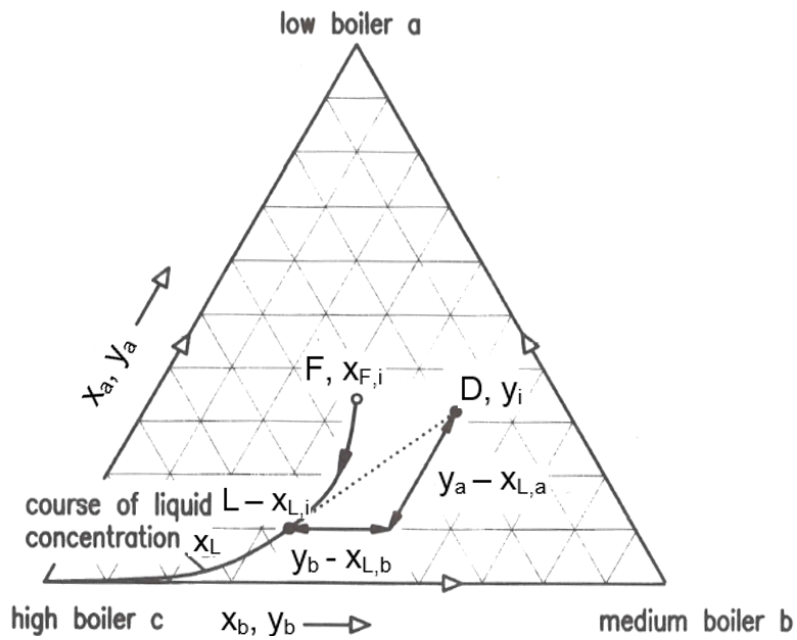


Abbildung 4-2: Residuumslinie zur diskontinuierlichen Destillation eines ternären zeotropen Gemisches [61]

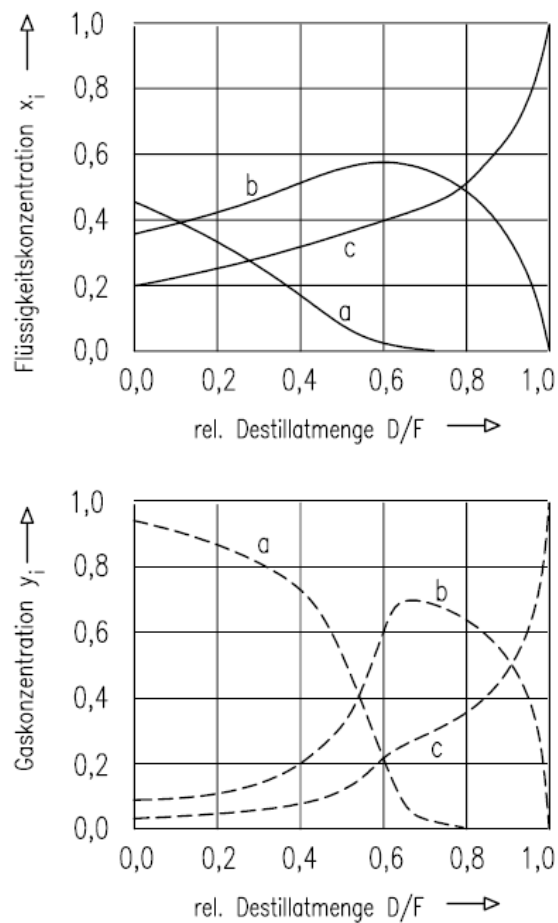


Abbildung 4-3: Verlauf der Konzentrationen in Destillat und Blasenrückstand [63]

Die Darstellung der Dampf- und Flüssigphasen-Konzentrationen in Abhängigkeit der

relativen Destillatmenge ermöglicht die einfache Veranschaulichung des Einflusses von Prozessparametern auf den Destillationsverlauf. Dies soll exemplarisch für das ternäre System Methanol/Ethanol/n-Propanol in Abbildung 4-4 bis Abbildung 4-7 gezeigt werden. In ersterer wird deutlich, dass das ternäre Gemisch durch die Erhöhung des Rücklaufverhältnisses schärfer getrennt werden kann, in Abbildung 4-5 ist ein ähnlicher Effekt durch die Anzahl der theoretischen Trennstufen zu erkennen, jedoch in abgeschwächter Form.

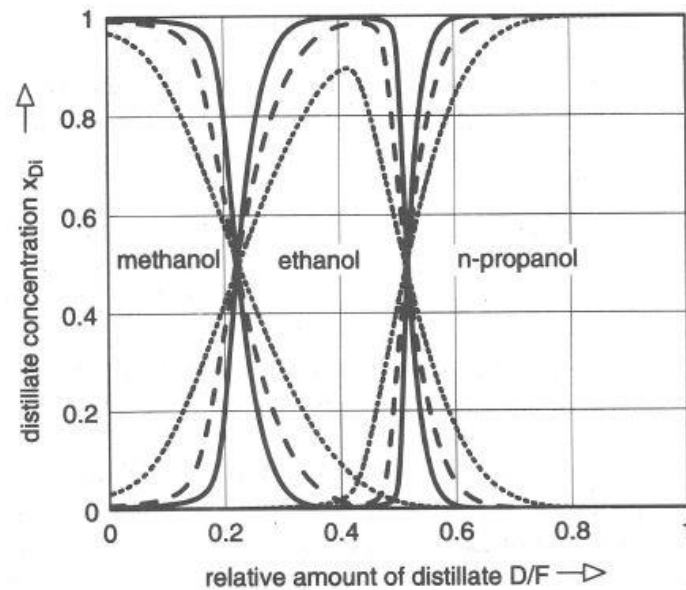


Abbildung 4-4: Einfluss des Rücklaufverhältnisses auf die Destillatzusammensetzung: $r = 5$; --- $r = 10$, — $r = 20$ [61]

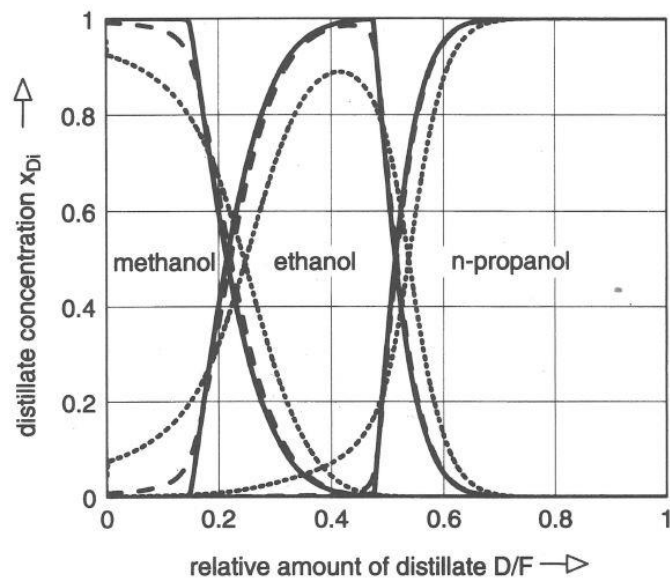


Abbildung 4-5: Einfluss des Gleichgewichtsstufen auf die Destillatzusammensetzung bei Rücklauf $r = 10$: $n = 5$; --- $n = 10$, — $n = 20$ [61]

Für den Fall azeotroper Mischungen wird die Residuumslinie exemplarisch für das System Benzol/Aceton/Chloroform in Abbildung 4-6 dargestellt werden.

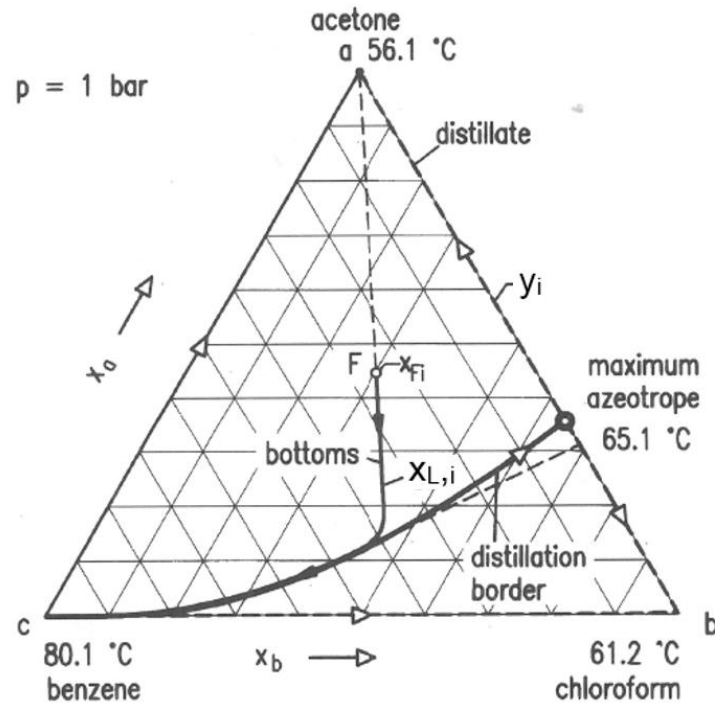


Abbildung 4-6: Residuumslinie zur diskontinuierlichen Destillation eines ternären azeotropen Gemisches – Destillationsfeld 1 [61]

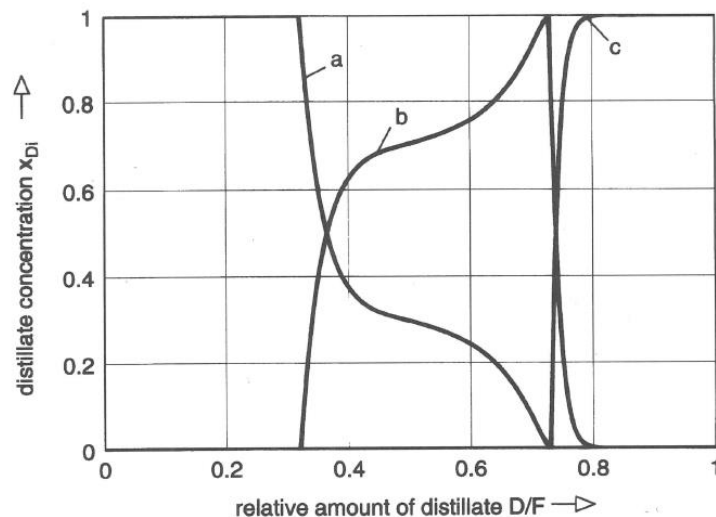


Abbildung 4-7: Verlauf der Destillatzusammensetzung vs. relative Destillatmenge für das azeotrope Gemisch Benzol/Aceton/Chloroform [61] – korrespondierend mit Abbildung 4-6

In den Abbildungen ist zu erkennen, dass ausgehend vom Gemisch F die Komponente a als reines Kopfprodukt abgezogen wird. Dies wird durch die strichlierte Linie von F zum Eckpunkt a im Dreiecksdiagramm ersichtlich. Im Gegenzug verarmt der

Blasenrückstand entsprechend der Residuumslinie an dieser Komponente. Die Residuumslinie folgt nach Abzug der reinen Komponenten a der Grenzdestillationslinie zwischen dem Schwersieder c und dem binären Hochsiedeazeotrop (a, b). Das entsprechende Destillat setzt sich aus dem binären Gemisch (a, b) zusammen, wobei die azeotrope Zusammensetzung überschritten wird, bis die reine Komponente b abgezogen wird. Wenn der gesamte Leichtsieder a abgezogen ist, wird das binäre Gemisch (b, c) abgezogen, bis der gesamte Mittelsieder b abdestilliert wurde und nur mehr die reine Komponente c im Blaseninhalt und somit auch im Destillat vorhanden ist. [61]

Die Grenzdestillationslinie teilt im angeführten Beispiel den gesamten Mischungsbereich in zwei Destillationsfelder, wobei die Residuumslinie die Grenzdestillationslinie nicht überschreiten kann. Dies bedeutet für zu trennende Gemische, deren Zusammensetzung sich unterhalb der Grenzdestillationslinie befindet, dass zu Beginn nicht der Leichtsieder a als Destillat abgezogen werden kann, sondern lediglich der Mittelsieder b. Die Destillatzusammensetzung liegt wiederum auf einer Tangente an den korrespondierenden Punkten auf der Residuumslinie. Nach der reinen Komponente b wird die binäre Mischung (a, b) abgezogen.

Der Verlauf der entsprechenden Residuumslinie und der Destillatzusammensetzungen sind in Abbildung 4-8 und Abbildung 4-9 dargestellt.

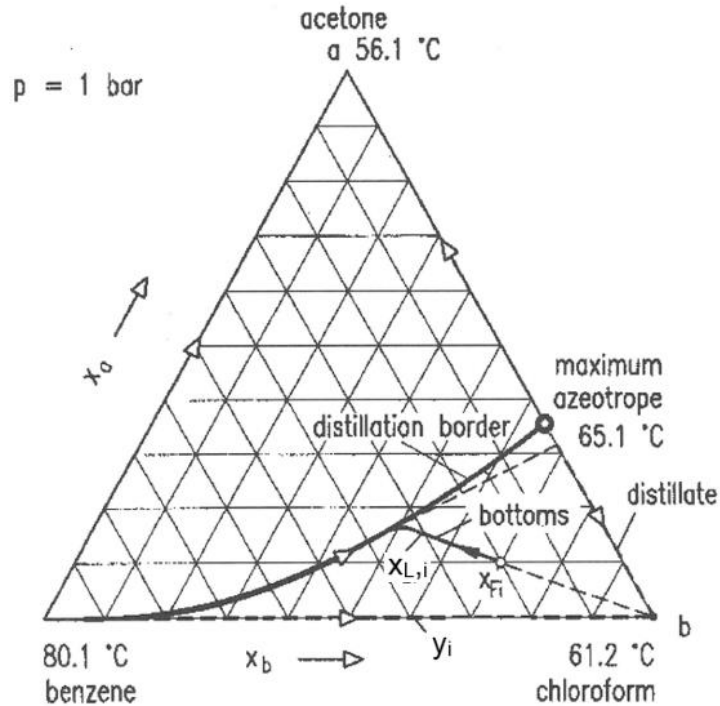


Abbildung 4-8: Residuumslinie zur diskontinuierlichen Destillation eines ternären azeotropen Gemisches – Destillationsfeld 2 [61]

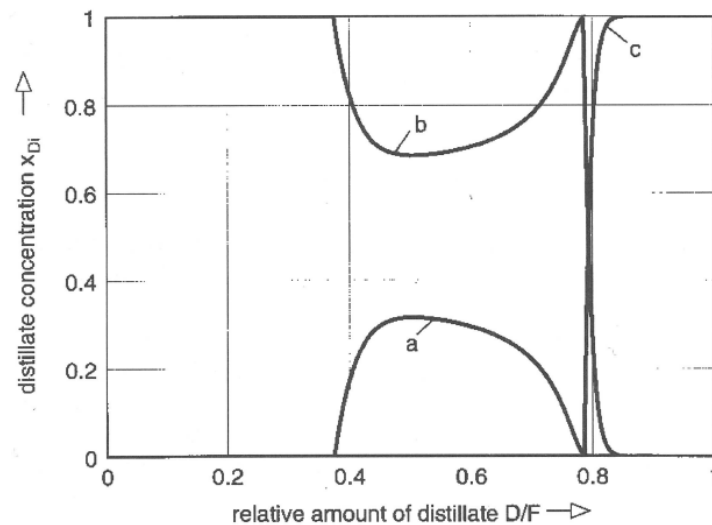


Abbildung 4-9: Verlauf der Destillatzusammensetzung vs. relative Destillatmenge für das azeotrope Gemisch Benzol/Aceton/Chloroform [61] – korrespondierend mit Abbildung 4-8

4.3 Einfluss des Hold up

In Abbildung 4-10 wird der Einfluss des Hold up h_L in der Kolonne auf die Destillatzusammensetzung dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass die Trennschärfe und somit die Produktausbeute bei Batch-Destillationen deutlich vom Hold up beeinflusst wird. Dies ist dadurch zu erklären, dass der starke Anstieg bzw. das starke Absinken der

Konzentration mit höherem Hold up verhindert wird. Der Einfluss des Hold up auf die Produktreinheit wird in der Literatur widersprüchlich diskutiert. Mayur und Jackson [64] konnten sowohl positive als auch negative Aspekte bezüglich Hold up erkennen, während von Zuiderweg [65] ein positiver Einfluss auf die Destillatreinheit festgestellt wurde. Um den Einfluss des Hold up zu bestimmen, können die MESH-Gleichungen (Material-Equilibria-Summation-Heat), siehe Formel (4-4) bis (4-8)) angewandt werden. [61]

Stoffbilanz:

$$L_{n-1} \cdot x_{i,n-1} + V_{n+1} \cdot y_{i,n+1} + F_n \cdot z_{i,n} - (L_n + S_{L,n}) \cdot x_{i,n} - (V_n + S_{V,n}) \cdot y_{i,n} = \frac{dH_{L,n} \cdot x_{i,n}}{dT} \quad (4-4)$$

Gleichgewichtsbedingung:

$$y_{i,n} - K_{i,n} \cdot x_{i,n} = 0 \quad (4-5)$$

Summation:

$$\sum_{i=1}^k x_{i,n} - 1 = 0 \quad (4-6)$$

$$\sum_{i=1}^k y_{i,n} - 1 = 0 \quad (4-7)$$

Energiebilanz:

$$L_{n-1} \cdot h_{L,n-1} + h_{V,n+1} \cdot y_{i,n+1} + F_n \cdot h_{F,n} - (L_n + S_{L,n}) \cdot h_{L,n} - (V_n + S_{V,n}) \cdot h_{V,n} + Q_n = \frac{dH_{L,n} \cdot h_{L,n}}{dT} \quad (4-8)$$

Die angeführten Gleichungen unterscheiden sich von den MESH-Gleichungen für die kontinuierliche Destillation lediglich in der differentiellen Form der Stoff- bzw. Energiebilanz, welche den instationären Hold up berücksichtigt. Für deren Lösung wurden

diverse Verfahren entwickelt, welche in 2 unterschiedliche Kategorien unterteilt werden können. [61]

- Rigorose Lösung der Differentialgleichungen (Verfahren: Euler, Runge-Kutta, etc.)
- Abbildung der instationären Vorgänge durch Sequenz von stationären Zuständen für kurze Zeitintervalle dT

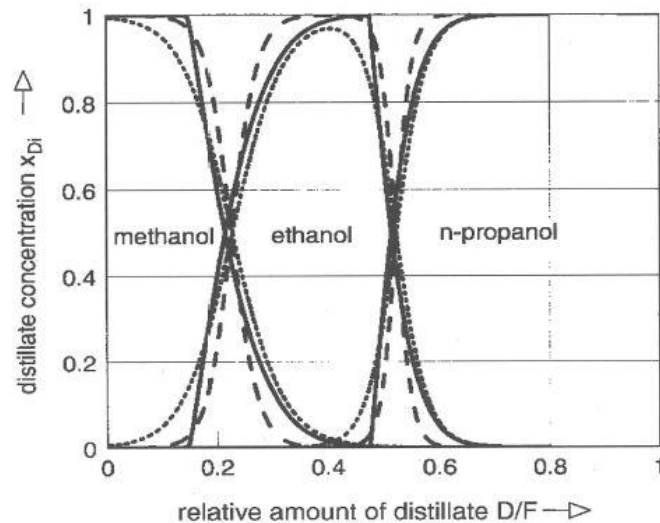


Abbildung 4-10: Einfluss des Kolonnen hold up hL auf die Destillatzusammensetzung: $H = 20\%$; - - - $H = 10\%$, — $H = 0\%$ [61]

4.3.1 Das McCabe-Thiele-Verfahren

Zur Bestimmung der Anzahl theoretischer Trennstufen einer Gegenstromkolonne kann das Verfahren von McCabe-Thiele angewendet werden. Es basiert auf der Lösung der stationären Stoffmengenbilanzen und der Beschreibung des Dampf-Flüssiggleichgewichts binärer Gemische. Für die Anwendung des Verfahrens sind zunächst folgende Annahmen zu treffen [39]:

- Die molaren Verdampfungsenthalpien beider Komponenten sind in erster Näherung gleich groß:

$$\Delta h_{V,a} \approx \Delta h_{V,a} \approx \Delta h_V \quad (4-9)$$

- Die Mischungsenthalpie ist vernachlässigbar klein im Vergleich zur molaren Verdampfungsenthalpie:

$$\Delta h_m \ll \Delta h_V \quad (4-10)$$

- Die Verdampfungsenthalpien sind im Bereich des Kolonnendruckverlusts von diesem unabhängig.

$$\Delta h_V(p) \approx \text{const.} \quad (4-11)$$

- Die Enthalpien von Dampf und Flüssigkeit sind konstant

$$h_V \approx \text{const.} \quad (4-12)$$

$$h_L \approx \text{const.} \quad (4-13)$$

- Die Verlustwärme über die Kolonne ist zu vernachlässigen

$$\dot{Q}_{\text{Verl}} \approx 0 \quad (4-14)$$

Genannte Vereinfachungen und Annahmen führen dazu, dass die durch partielle Kondensation der schwererflüchtigen Komponente aus dem aufsteigenden Dampfstrom freiwerdende Energie die gleiche Stoffmenge aus dem flüssigen Rücklaufstrom verdampft. Betrachtet man nun die Bilanzräume einer Kolonne in welchen weder Stoffströme entnommen noch zugegeben werden, führt dies zu konstanten Flüssigkeits- und Dampfströmen in den entsprechenden Abschnitten. Da in der vorliegenden Arbeit lediglich Batch-Rektifikationen mit Verstärkersäulen betrachtet werden, soll das McCabe-Thiele-Verfahren auf die Ermittlung der entsprechenden Betriebsgeraden reduziert werden. Die zugrundeliegenden Bilanzräume der Verstärkersäule und des Kopfkondensators sind in Abbildung 4-11 dargestellt. [39], [62]

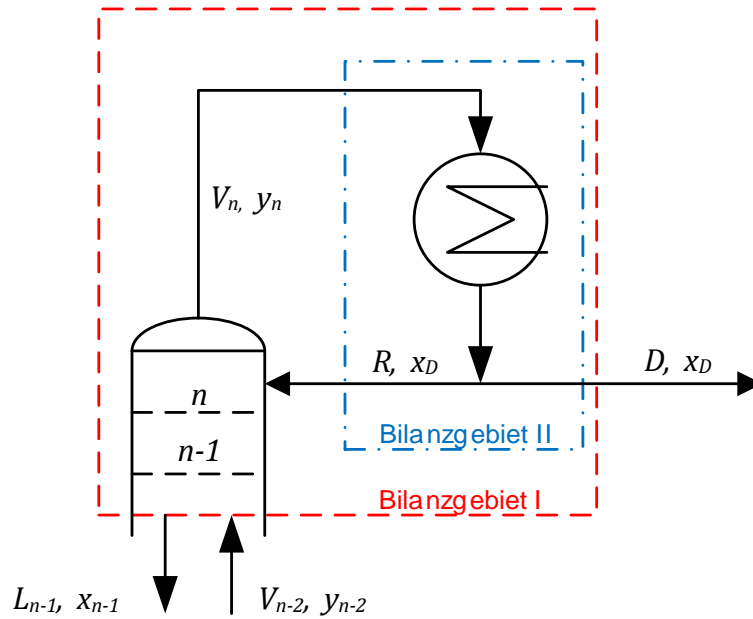


Abbildung 4-11: Batch-Rektifikationskolonne – Bilanzraum Verstärkersäule (I) und Kopfkondensator (II)

Betrachtet man den Bilanzraum der Verstärkersäule (I) erhält man

$$V_{n-2} \cdot y_{n-2} = L_{n-1} \cdot x_{n-1} + D \cdot x_D \quad (4-15)$$

Unter Berücksichtigung der Gesamtbilanz um den Kondensator (II)

$$V = D + R, \quad (4-16)$$

sowie der Annahme, dass die Dampf- und Flüssigkeitsströme in der Verstärkersäule konstant sind

$$L_{n-1} = L_{VS} = \text{const.} \quad (4-17)$$

$$V_{n-2} = V_{VS} = \text{const.} \quad (4-18)$$

Kann die Verstärkersäule durch Gleichung (4-19) beschrieben werden.

$$y_{VS} \cdot V_{VS} = L_{VS} \cdot x + D \cdot x_D \quad (4-19)$$

Nach Umformung und Einführung des externen Rücklaufverhältnisses

$$r \equiv \frac{R}{D} \quad (4-20)$$

folgt unter der Annahme, dass der Rücklauf der Kolonne flüssig siedend zugegeben wird und somit

$$L = R \quad (4-21)$$

die Gleichung für die Verstärkersäule in Abhängigkeit des Rücklaufverhältnisses:

$$y_{VS} = \frac{r}{r+1} \cdot x + \frac{x_D}{r+1} \quad (4-22)$$

Die Betriebsgerade der Verstärkersäule kann wie in Abbildung 4-12 exemplarisch skizziert dargestellt werden. Ordinatenabschnitt und Steigung der Verstärkersäule werden wie in Formel (4-22) zu sehen, maßgeblich vom Rücklaufverhältnis beeinflusst. Die Anzahl der theoretischen Stufen einer Rektifikationskolonne wird ausgehend von der erreichten resp. zu erreichenden Destillatzusammensetzung x_D auf der $x = y$ Geraden durch Konstruktion des Treppenzugs ermittelt. Dieser wird zwischen Gleichgewichtslinie (GGW) und der entsprechenden Betriebsgeraden bis zur Konzentration des Blaseninhalts x_B ausgeführt. Im Falle totalen Rücklaufs ($r = \infty$) vereinfacht sich die Betriebsgerade offensichtlich zur Diagonalen $y = x$. Dies bedeutet für eine bestehende Anlage, die größtmögliche Verstärkung, welche sich in der maximal erreichbaren Destillatkonzentration x_D niederschlägt. [39], [62]

In der vorliegenden Arbeit wurde die Anzahl theoretischer Trennstufen der verwendeten Batch-Rektifikationskolonne (DN30) anhand des beschriebenen Verfahrens mit dem binären Testsystem Ethanol/Wasser ermittelt (siehe Kap. 7.1.1).

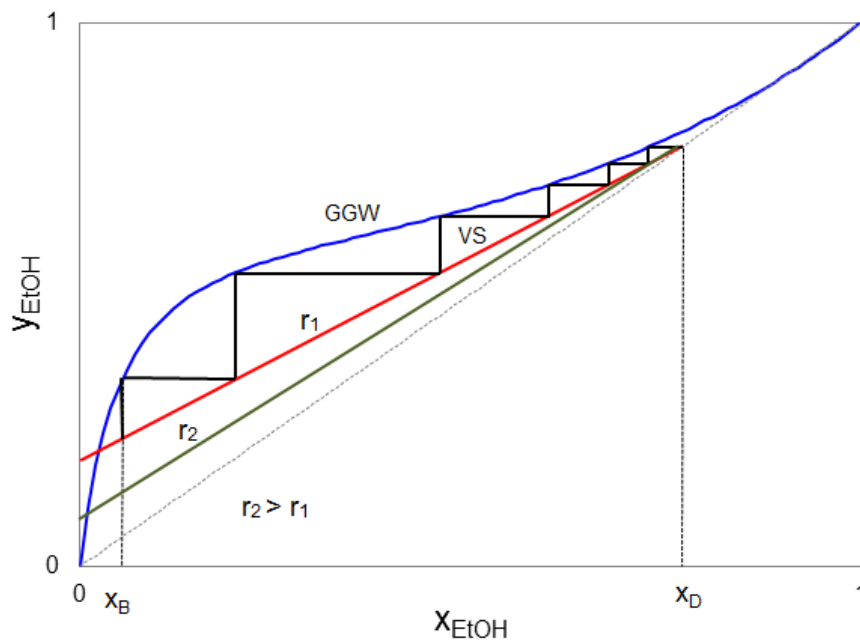


Abbildung 4-12: Exemplarische Stufenkonstruktion nach dem McCabe Thiele Verfahren

4.3.2 Die Fenske-Gleichung

Die Fenske-Gleichung dient als Short-Cut-Berechnungsmethode der theoretischen Trennstufen einer Gegenstromkolonne. Diese beruht auf einem Konzept, wonach die Destillation eines Multikomponentengemisches, mittels Trennung eines binären Gemisches der zwei Schlüsselkomponenten betrachtet wird. Für die Gültigkeit der Methode wird vorausgesetzt, dass analog zum McCabe-Thiele-Verfahren konstante Stoffmengenströme, sowie konstante relative Flüchtigkeiten $\alpha_{1,2}$ gegeben sind. Ebenso ist die Kolonne im totalen Rücklauf zu betreiben. [39] Die Berechnung der Stufenzahl erfolgt für die Schlüsselkomponenten Ethanol und Wasser nach Gleichung (4-23) [66].

$$N = \frac{\log \left[\left(\frac{y_E}{x_E} \right) \left(\frac{x_W}{y_W} \right) \right]}{\log \alpha_{E,W}} \quad (4-23)$$

Basierend auf dieser Gleichung haben Martín et al. 2009 [66] nach Abschätzung der theoretischen Trennstufen der verwendeten Labordestille eine Korrelation zwischen der relativen Flüchtigkeit und dem Molanteil von Ethanol veröffentlicht. Im Zuge dessen wurde Williamsbirnenmaische untersucht, welche zusätzlich mit Ethanol versetzt

wurde, um die Abhängigkeit der Ethanolkonzentration abbilden zu können. Die folgenden Begleitstoffe wurden berücksichtigt:

- Methanol
- n-Propanol
- Isobutanol
- 2-Methyl-1-Butanol
- 3-Methyl-1-Butanol
- Ethylacetat
- Ethylhexanoat
- Ethyllactat
- Ehtylsuccinat
- Diethylactal

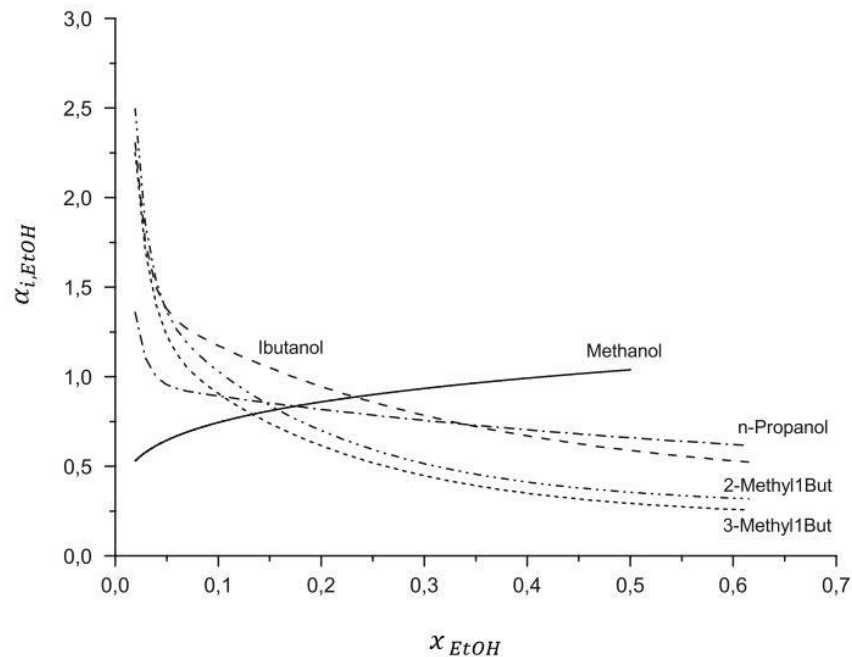


Abbildung 4-13: Verlauf der relativen Flüchtigkeiten $\alpha_{i,E}$ der Begleitstoffe bezogen auf Ethanol (nach [66])

Wie in Abbildung 4-13 zu sehen ist, nimmt die relative Flüchtigkeit $\alpha_{MeOH,EtOH}$ bis zu Ethanolkonzentrationen von 50 mol-% Werte kleiner 1 an. Um Methanol im Vorlauf abtrennen zu können, sollten folglich möglichst hohe Ethanolkonzentrationen in der verwendeten Destillationsapparatur erreicht werden. Dadurch kann im oberen Bereich der Kolone eine effizientere Trennung von Methanol und Ethanol durchgeführt werden. Der Verlauf der relativen Flüchtigkeiten von Methanol und Ethanol bestätigt erneut, dass Methanol unter Verwendung einfacher Destillationsanlagen nicht zufriedenstellend im Vorlauf abgetrennt werden kann. Weiters ist zu beachten, dass die relativen Flüchtigkeiten zwischen den höheren Alkoholen und Ethanol einen gegenläufigen Trend zeigen. Dieser Verlauf erklärt, warum man gegen Destillationsende, also bei geringeren Ethanolkonzentrationen im Destillat, der Nachlaufabtrennung besondere Beachtung schenken sollte. [66]

5 Thermodynamisches Verhalten der Systeme

In diesem Kapitel wird das thermodynamische Verhalten der betrachteten Systeme behandelt. Hauptaugenmerk wird auf den Verlauf der Aktivitätskoeffizienten der Substanzen in Abhängigkeit der Konzentration der Systemkomponenten gelegt. Sämtliche Simulationen und Regressionen der erforderlichen Modellparameter, welche in der vorliegenden Arbeit behandelt werden, wurden mit dem Programm Aspen Properties V8.4 durchgeführt.

5.1 Thermodynamische Berechnungsmethode

Zu Beschreibung der Dampf-Flüssiggleichgewichte wurde das Aktivitätskoeffizientenmodell NRTL verwendet. Die Wahl des Aktivitätskoeffizientenmodells NRTL basierte auf der geringsten mittleren Abweichung der Mischungszusammensetzung sowie der Temperatur der Gleichgewichtszustände des ternären Systems, welche verglichen mit der Wilson- und der UNIQUAC-Gleichung durch die NRTL-Gleichung gegeben war [58]. Das reale Verhalten der Dampfphase wurde mit der Zustandsgleichung nach Redlich und Kwong beschrieben, welche in Aspen Properties als thermodynamische Berechnungsmethode in Kombination mit der NRTL-Gleichung ausgewählt werden kann.

5.2 Untersuchte Systeme

Um die gegenseitigen Wechselwirkungen der Modellsubstanzen zu veranschaulichen werden neben dem ternären Modellsystem, ebenso die binären Teilsysteme behandelt. Zur Ermittlung der benötigten Modellparameter wurden für die binären Systeme publizierte Messdaten aus den Dechema Chemistry Data Series [58] verwendet, welche im Anhang angeführt sind. Die NRTL-Parameter wurden in ASPEN Properties V8.4 durch Regression ebendieser VLE-Messdaten ermittelt. Zur Bewertung thermodynamischer Konsistenz der Messdaten für die binären Systeme, wurden die regrestrierten Messdaten einem Flächen-Konsistenztest nach Redlich-Kister unterzogen, welcher in Kap. 3.3.5 beschrieben ist. Die NRTL-Parameter des ternären Systems wurden aus den in Aspen Properties V8.4 hinterlegten Datenbanken NIST84 bzw. APV84 entnommen.

Im Folgenden werden die T-x,y-Diagramme, die McCabe-Thiele-Diagramme sowie die Verläufe der relativen Flüchtigkeiten der binären Teilsysteme dargestellt. Dies soll einen Überblick geben, eine qualitative Bewertung des Trennaufwandes der entsprechenden Teilsysteme ermöglichen und den Einfluss der Wechselwirkungen zwischen den Komponenten im ternären System veranschaulichen. Ein weiteres Ziel dieser Untersuchung ist es, Aufschluss über das Verhalten des ternären Systems und ein Verständnis des in der Literatur dargestellten Siedeverlaufs von Methanol in Multi-komponentenmischungen zu erhalten. Hierzu werden die Verläufe der Aktivitätskoeffizienten der jeweiligen Komponenten des ternären Systems dargestellt. Neben dem Einfluss von Druck und Temperatur wird vor allem die Wechselwirkung der Komponenten resp. der Einfluss der Konzentration der Komponenten beschrieben.

5.2.1 Methanol / Wasser

Das T-x,y-Diagramm bzw. das McCabe-Thiele-Diagramm des Systems Methanol / Wasser sind bei einem Druck von $p = 1,013 \text{ bar}$ in Abbildung 5-1 und Abbildung 5-2 dargestellt. Dem T-x,y-Diagramm können neben dem Siedeverlauf des Gemisches weiters die Reinstoffsiededaten des regressierten Modelles entnommen werden, welche $T_{S, \text{MeOH}} = 64,53 \text{ °C}$ sowie $T_{S, \text{Wasser}} = 100,02 \text{ °C}$ betragen. Das Ergebnis des Redlich-Kister-Konsistenztests ergab eine Abweichung von 14,4 %, womit die festgelegte Toleranz von 15% eingehalten werden konnte. Die aus der Regression erhaltenen NRTL-Parameter sind in Tabelle 5-1 angeführt.

Tabelle 5-1: NRTL-Parameter aus Regression der Dechema-VLE Daten, Methanol/Wasser [58]

A_{ij}	A_{ji}	B_{ij}	B_{ji}	$C_{ij} = C_{ji}$
-0,90249	1,8946	-583,4914	587,7893	0,0324

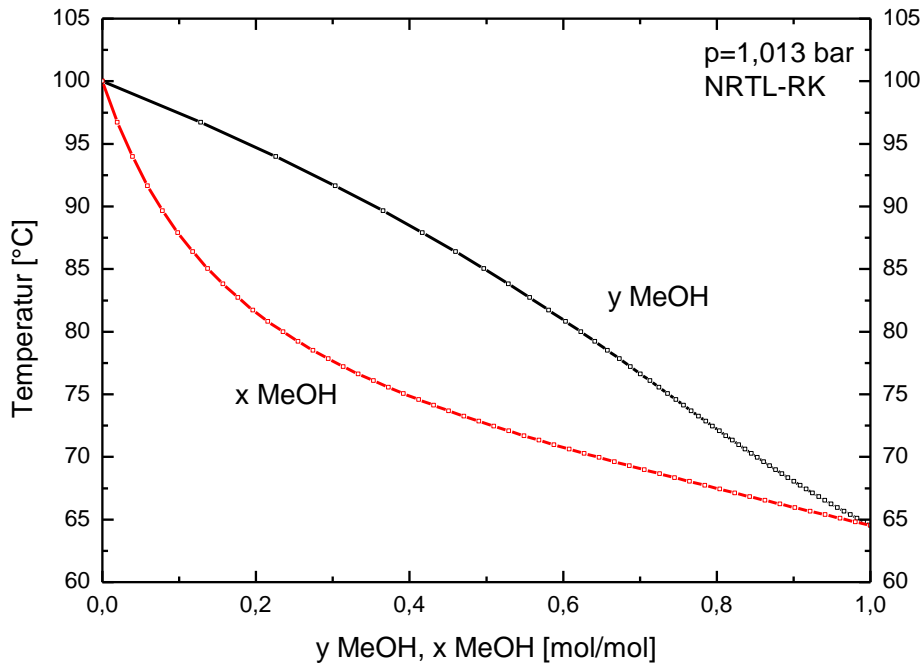


Abbildung 5-1: T-x,y-Diagramm des binären Systems Methanol/Wasser bei 1,013 bar (NRTL-RK)

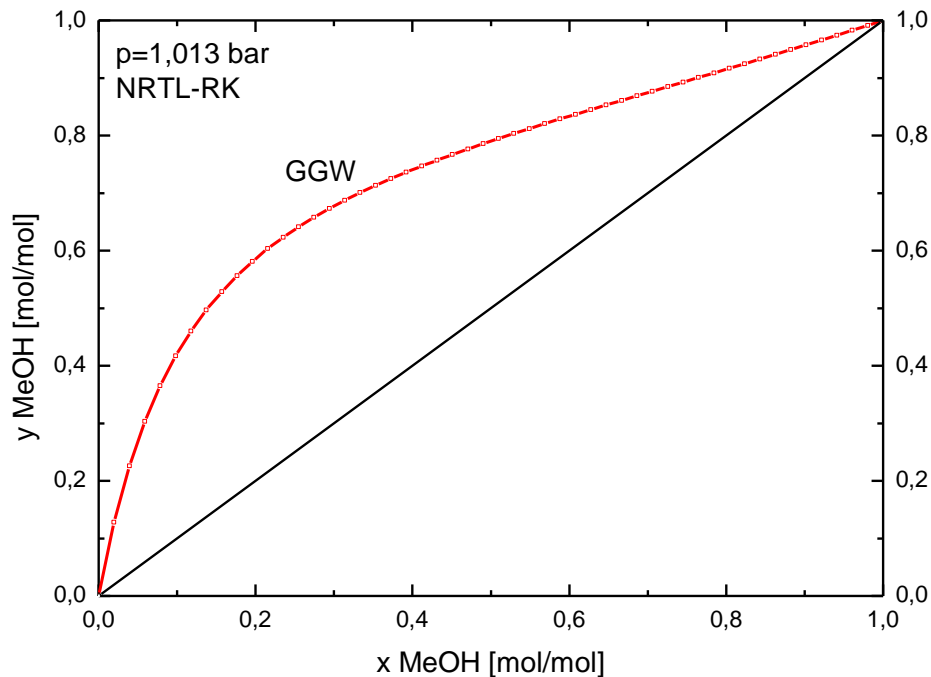


Abbildung 5-2: McCabe-Thiele-Diagramm, Methanol/Wasser, 1,013 bar, NRTL-RK

Anhand des Verlaufs der relativen Flüchtigkeit α , welche in Abbildung 5-3 dargestellt ist, ist zu erkennen, dass die destillative Trennung des Systems effizient durchgeführt werden kann, da der minimale Wert von $\alpha > 2$ ist. Dies wird durch den Verlauf der Gleichgewichtskurve bzw. der Siede- und Taulinie bestätigt.

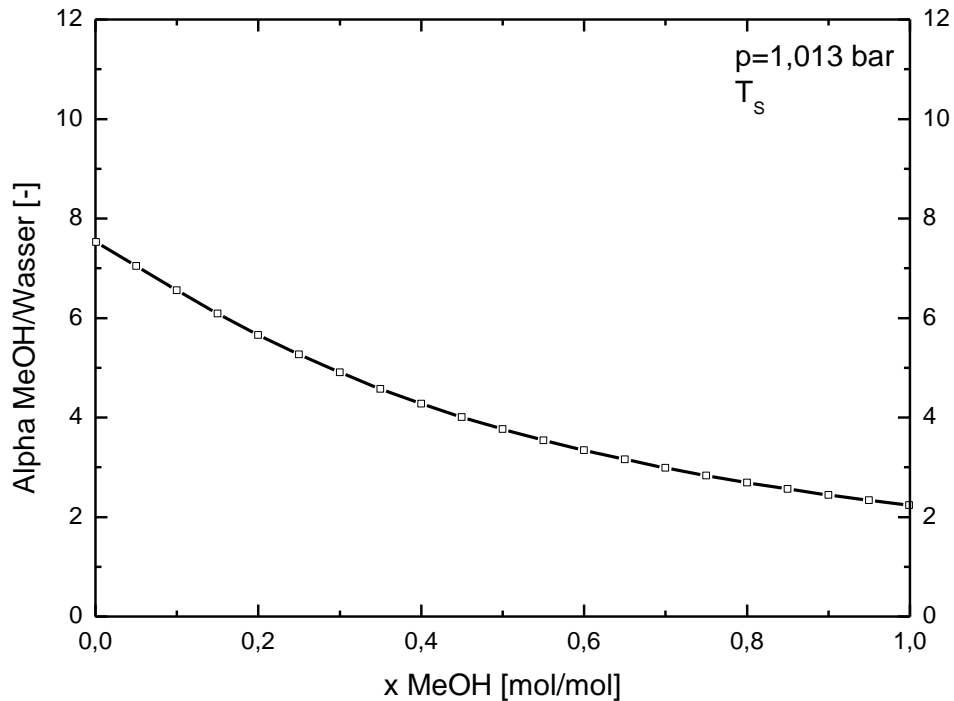


Abbildung 5-3: Verlauf der relativen Flüchtigkeiten, Methanol/Wasser, $p = 1,013 \text{ bar}$, T_s

In Abbildung 5-4 sind die Verläufe der Aktivitätskoeffizienten dargestellt. Um den Einfluss der Temperatur auf die Aktivitätskoeffizienten darzustellen, sind diese für die Temperaturen von 25 °C , 45 °C und 65 °C sowie am Siedepunkt T_s der Mischung gegen den Molanteil von Methanol aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Aktivitätskoeffizienten mit steigender Temperatur ebenfalls steigen, wobei die maximale Abweichung bei rund $8,6 \%$ ($\gamma_{\infty, \text{MeOH}, 25 \text{ °C}} = 2,04$, $\gamma_{\infty, \text{EtOH}, T_s} = 2,23$) liegt. Bei Konzentrationen $x_i > 50 \text{ mol-\%}$ ist der Einfluss der Temperatur auf den jeweiligen Aktivitätskoeffizienten γ_i vernachlässigbar klein.

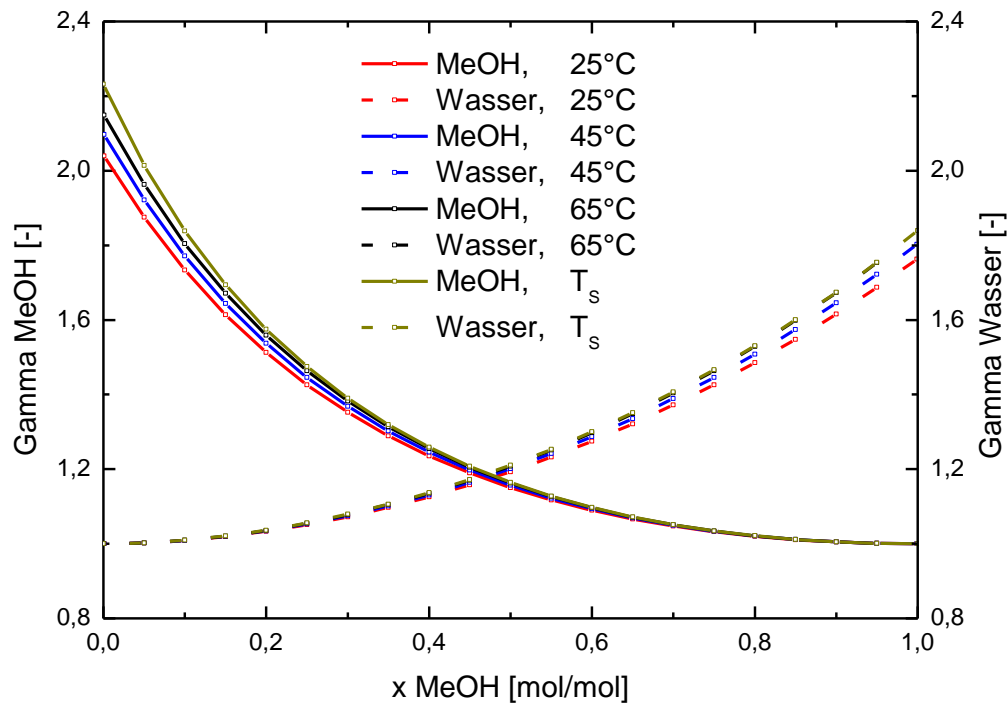


Abbildung 5-4: Temperatureinfluss auf den Verlauf der Aktivitätskoeffizienten, Methanol/Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$

5.2.2 Ethanol / Wasser

Für das System Ethanol/Wasser sind das T-x,y- und das McCabe-Thiele-Diagramm bei einem Druck von $p = 1,013 \text{ bar}$ in Abbildung 5-5 und Abbildung 5-6 dargestellt. Die aus dem NRTL-RK-Modell erhaltenen Reinstoffsiededaten betragen $T_{S,\text{EtOH}} = 78,31 \text{ °C}$ sowie $T_{S,\text{Wasser}} = 100,02 \text{ °C}$. Der durchgeführte Konsistenztest ergab eine Abweichung von 6,35 %, womit die entsprechende Toleranz von 15 % ebenfalls eingehalten wurde. Der Verlauf der relativen Flüchtigkeit $\alpha_{\text{Ethanol/Wasser}}$ ist in Abbildung 5-7 veranschaulicht, diese nimmt Werte zwischen 11,93 und 0,92 an. Die Verläufe zeigen, dass die destillative Trennung von Ethanol und Wasser im Bereich von 0 mol-% bis ca. 50 mol-% effizient möglich ist, was auch durch die relative Flüchtigkeit $\alpha > 2$ zu sehen ist. Über 60 mol-% Ethanol laufen die Kurven im T-x,y-Diagramm zu einem Zwickel zusammen, welcher eine effiziente destillative Trennung erschwert. Der azeotrope Punkt des Systems wird bei 90,2 mol-% und einer Temperatur von 78,2 °C erreicht. Die NRTL-Parameter, welche durch die Regression der Dechema-Daten erhalten wurden, sind in Tabelle 5-2 angeführt.

Tabelle 5-2: NRTL-Parameter aus Regression der Dechema-VLE Daten, Ethanol/Wasser [58]

A_{ij}	A_{ji}	B_{ij}	B_{ji}	$C_{ij} = C_{ji}$
-1,3576	0,9754	442,1845	341,3045	0,33441

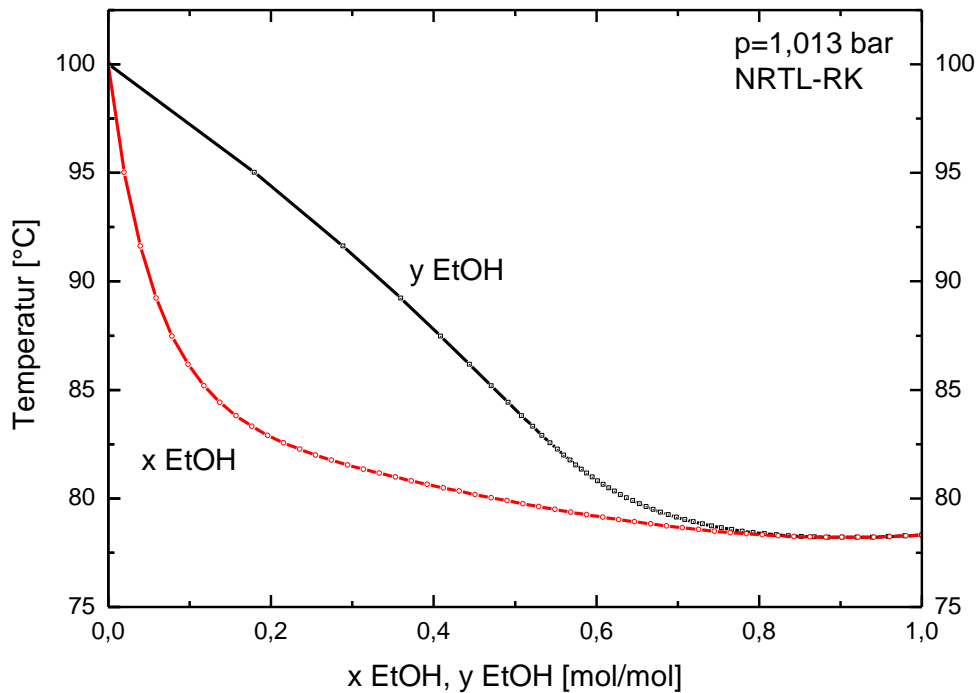


Abbildung 5-5: T-x,y-Diagramm des binären Systems Ethanol/Wasser bei 1,013 bar (NRTL-RK)

Die Aktivitätskoeffizienten, deren Temperaturabhängigkeit in Abbildung 5-8 zu erkennen ist, nehmen mit steigender Temperatur ab. Die maximale Abweichung der Aktivitätskoeffizienten von Ethanol zwischen 25 °C und Siedetemperatur beträgt ca. 37 % ($\gamma_{\infty,EtOH,Ts} = 5,52$, $\gamma_{\infty,EtOH,25^{\circ}C} = 8,7$) und ergibt sich bei minimaler Ethanolkonzentration. Verglichen mit dem System Methanol / Wasser wird festgestellt, dass der Aktivitätskoeffizient von Ethanol in unendlicher Verdünnung mehr als doppelt so groß ist. Erneut ist bei Konzentrationen $x_i > 50 \text{ mol-\%}$ der Einfluss der Temperatur auf den jeweiligen Aktivitätskoeffizienten γ_i vernachlässigbar klein.

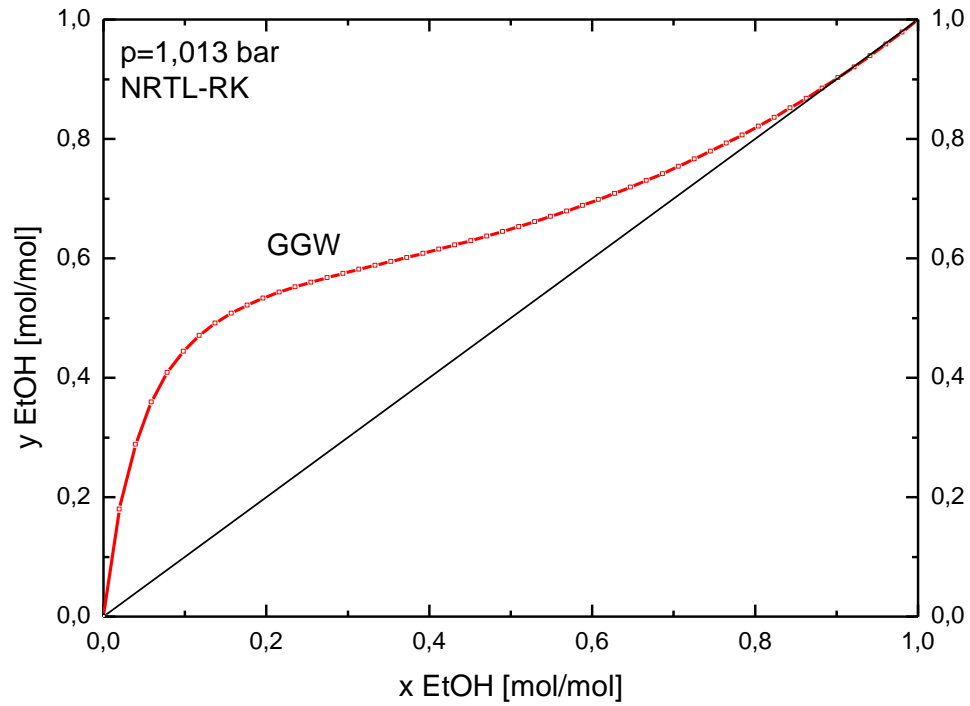


Abbildung 5-6: McCabe-Thiele-Diagramm, Ethanol/Wasser, 1,013 bar, NRTL-RK

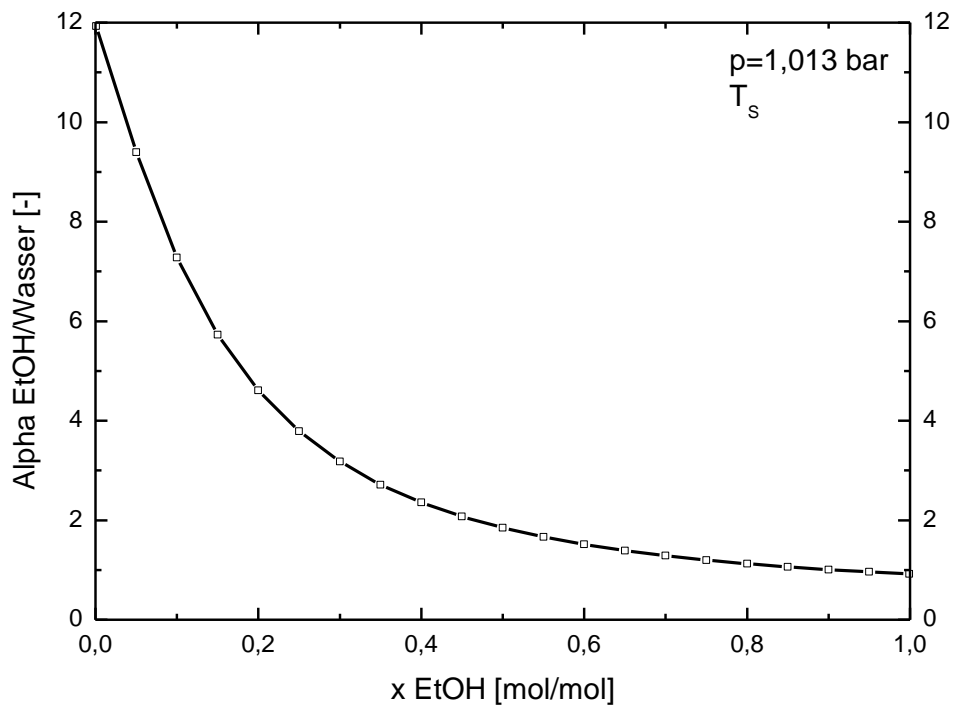


Abbildung 5-7: Verlauf der relativen Flüchtigkeiten, Ethanol/Wasser, $p = 1,013 \text{ bar}$, T_s

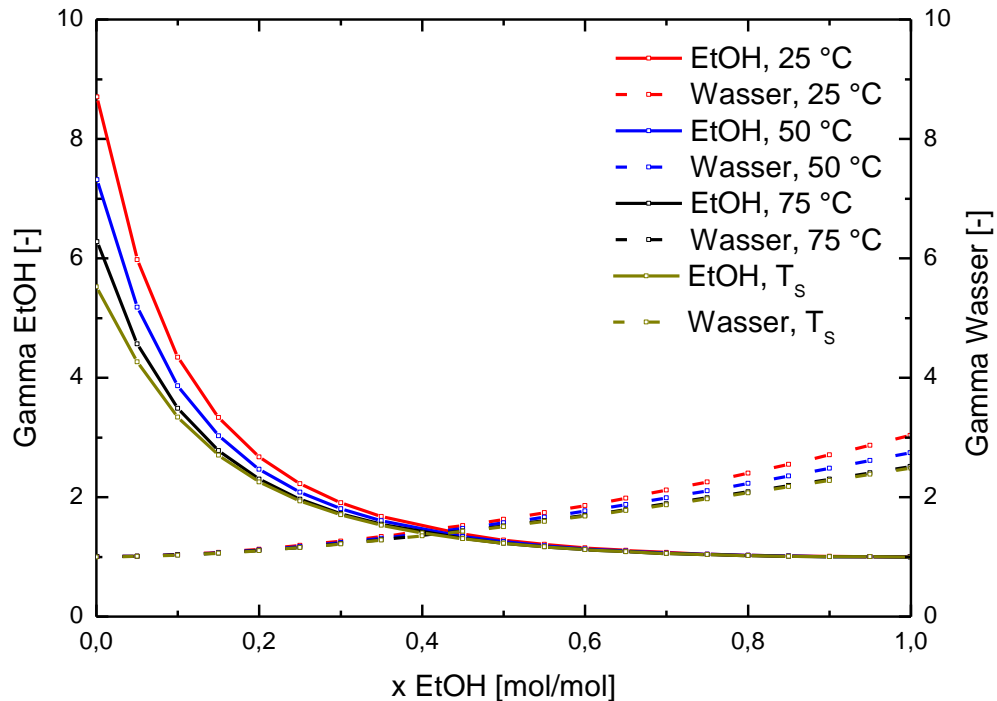


Abbildung 5-8: Temperatureinfluss auf den Verlauf der Aktivitätskoeff., Ethanol/Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$

5.2.3 Methanol / Ethanol

Das T-x,y-Diagramm sowie das McCabe-Thiele-Diagramm des Systems Methanol/Ethanol sind bei einem Druck von $p = 1,013 \text{ bar}$ in Abbildung 5-9 und Abbildung 5-10 dargestellt. Der Konsistenztest ergab unter der Verwendung des gesamten VLE-Datensatzes der Dechema Data Series eine Abweichung von 33 % und lag somit deutlich außerhalb der Toleranzgrenze von 15 %. Um einen gültigen Konsistenztest der Daten, welche im Anhang angeführt sind, zu erreichen, wurde ein Punkt des Datensatzes nicht in die Regression aufgenommen, wodurch eine Abweichung der Flächen von 3,33% erreicht werden konnte. Die ermittelten NRTL-Parameter sind in Tabelle 5-3 angeführt.

Tabelle 5-3: NRTL-Parameter aus der Regression der Dechema-VLE Daten, Methanol/Ethanol [58]

A_{ij}	A_{ji}	B_{ij}	B_{ji}	$C_{ij} = C_{ji}$
-2,4295	0,1128	489,4602	489,4602	0,3

Die relative Flüchtigkeit ist in Abhängigkeit der Methanol-Konzentration in Abbildung 5-11 dargestellt. Die aus dem NRTL-RK-Modell erhaltenen Reinstoffsiedetemperaturen betragen für dieses System $T_{S, \text{MeOH}} = 64,53 \text{ °C}$ sowie $T_{S, \text{EtOH}} = 78,31 \text{ °C}$. Die nahezu konstante relative Flüchtigkeit $\alpha_{\text{MeOH/EtOH}}$ ist in Abbildung 5-11 dargestellt und nimmt Werte zwischen 1,63 und 1,82 an, wodurch zu erkennen ist, dass die destillative Trennung von Methanol und Ethanol einen verhältnismäßig höheren destillativen Trennaufwand darstellt. Der Temperatureinfluss auf die Aktivitätskoeffizienten und deren Verlauf sind in Abbildung 5-12 dargestellt. Darin ist ersichtlich, dass die Aktivitätskoeffizienten bei zunehmender Temperatur ebenfalls geringere Werte annehmen und sich bei Methanol und unendlicher Verdünnung zwischen $\gamma_{\infty, \text{MeOH}, T_S} = 1,09$, $\gamma_{\infty, \text{MeOH}, 25^\circ\text{C}} = 2,12$ bewegen, was einer Abweichung von rund 49 % entspricht. Ein interessantes Detail beim Verlauf der Aktivitätskoeffizienten ist, dass bei Siedetemperatur jener von Ethanol ein Maximum und jener von Methanol ein Minimum bei rund 60 mol-% Ethanol durchläuft.

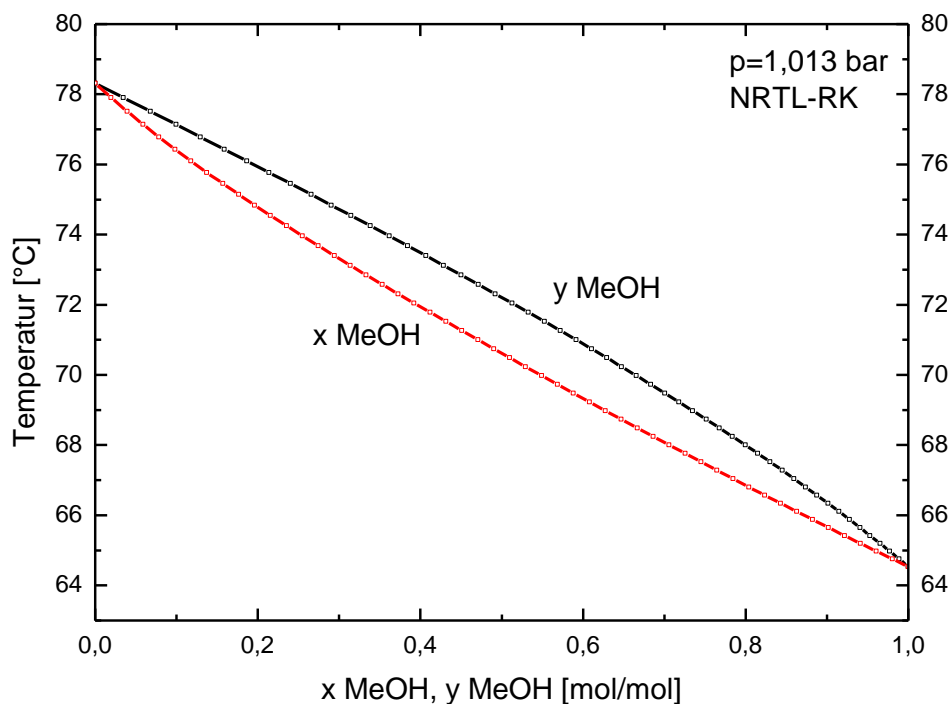


Abbildung 5-9: T-x,y-Diagramm des binären Systems Methanol/Ethanol bei 1,013 bar (NRTL-RK)

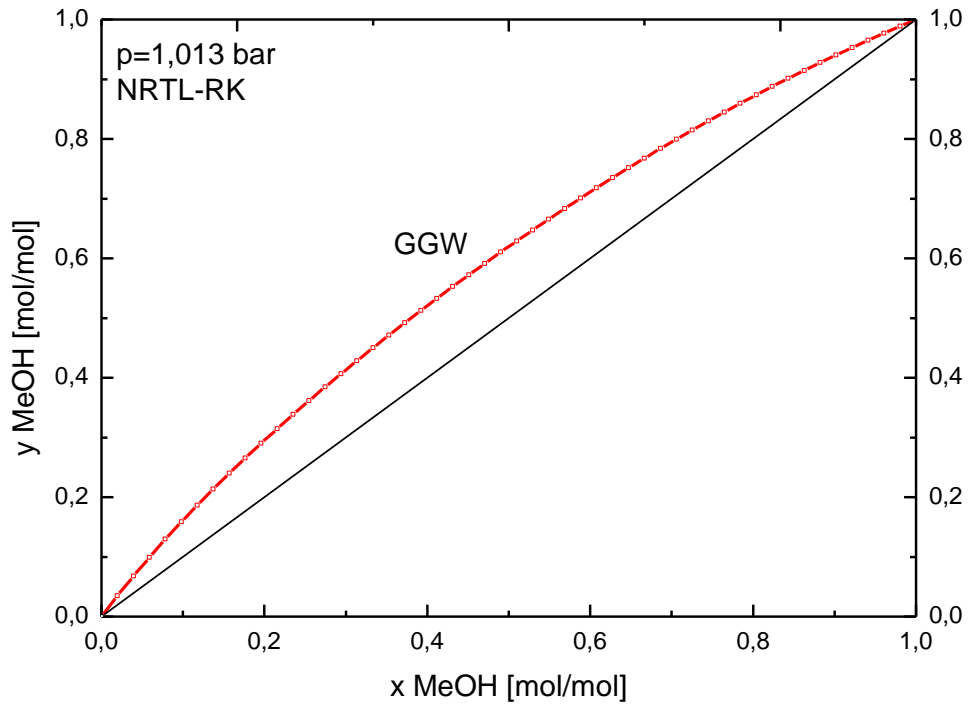


Abbildung 5-10: McCabe-Thiele-Diagramm, Methanol/Ethanol, 1,013 bar, NRTL-RK

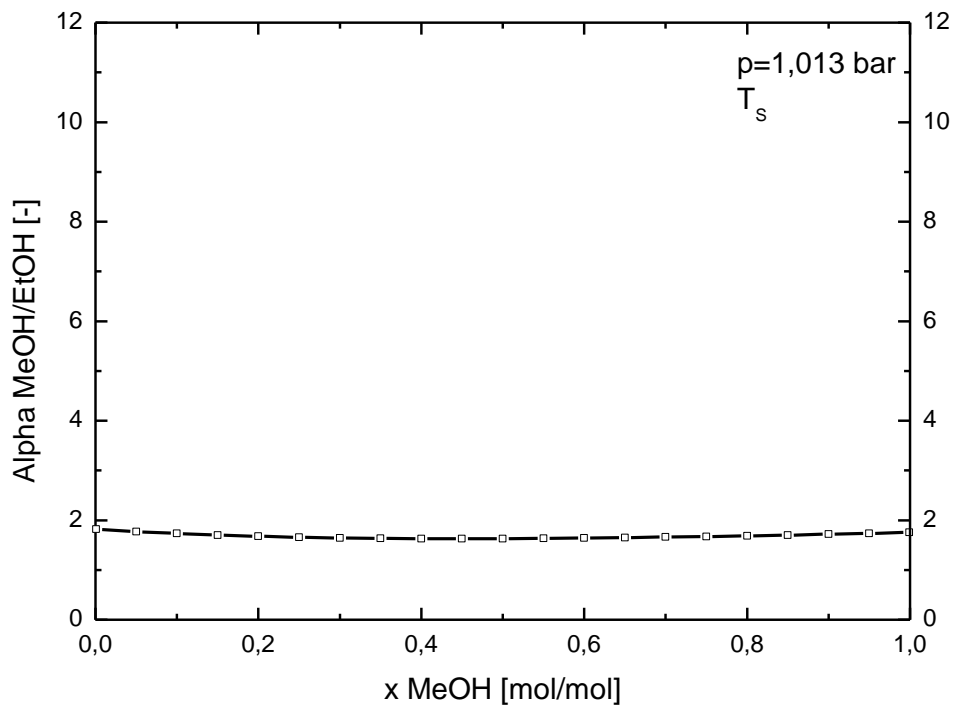


Abbildung 5-11: Verlauf der relativen Flüchtigkeiten, Methanol/Ethanol, $p = 1,013 \text{ bar}$, T_s

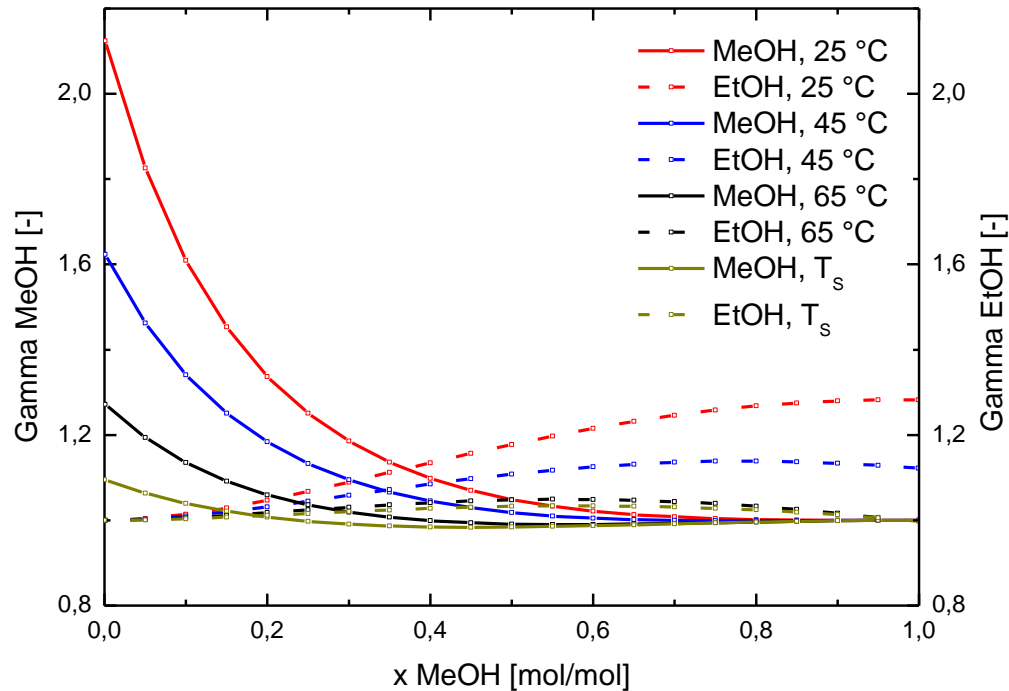


Abbildung 5-12: Temperatureinfluss auf den Verlauf der Aktivitätskoeff., Methanol/Ethanol, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$

5.2.4 Einfluss des Druckes auf die Aktivitätskoeffizienten

Der Einfluss des Druckes auf die Aktivitätskoeffizienten ist in Abbildung 5-13 ersichtlich. Darin sind die Aktivitätskoeffizienten jeder Komponente in allen drei Binärsystemen bei Siedetemperatur und $p = 1,013 \text{ bar}$ sowie bei $p = 0,973 \text{ bar}$ dargestellt. Der Grund für die Wahl dieser beiden Werte liegt darin, dass die Messdaten bei einem konstanten Druck von $p = 1,013 \text{ bar}$ aufgenommen wurden und somit die genaueste Beschreibung der Gleichgewichte bei diesem Druck möglich ist. Der reduzierte Druck von $p = 0,973 \text{ bar}$ entspricht dem mittleren Luftdruck, der am Ort, an welchem die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, gemessen wurde. Wie in Abbildung 5-13 zu erkennen ist, kommt es durch den reduzierten Luftdruck zu keiner nennenswerten Abweichung der Aktivitätskoeffizienten von jenen bei $p = 1,013 \text{ bar}$. Somit wird der Einfluss des Druckes in weiterer Folge als vernachlässigbar angenommen und sämtliche Simulationen bei $p = 1,013 \text{ bar}$ durchgeführt.

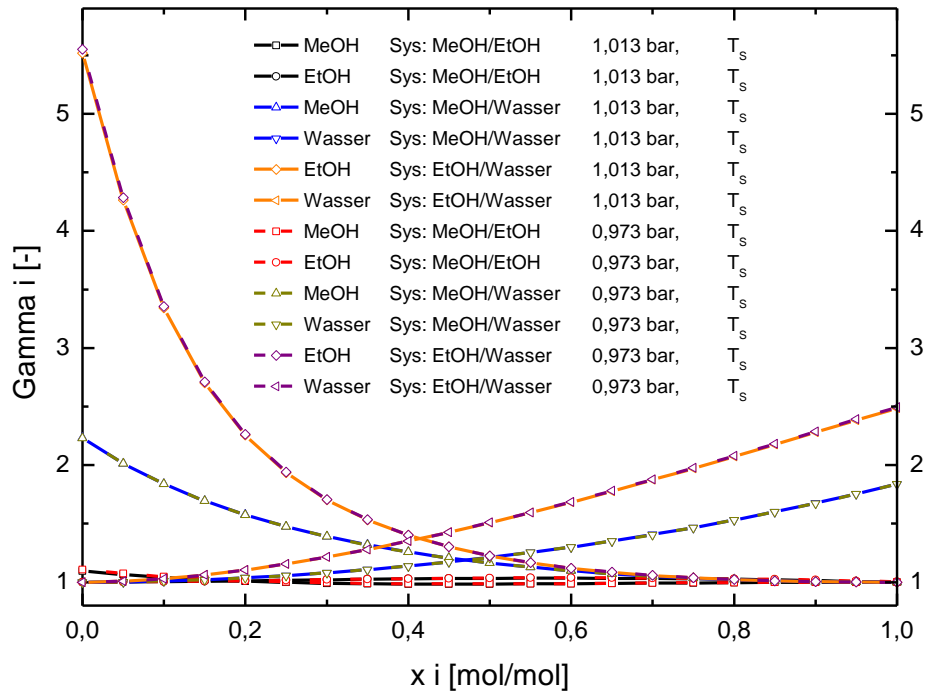


Abbildung 5-13: Druckeinfluss auf den Verlauf der Aktivitätskoeff., der binären Teilsysteme, NRTL-RK

5.2.5 Methanol / Ethanol / Wasser

Um den Siedeverlauf des ternären Gemisches Methanol/Ethanol/Wasser zu veranschaulichen ist in

Abbildung 5-14 der Verlauf der Destillationslinien dargestellt. Weiters sind der Abbildung die Reinstoffsiededaten, welche aus der Simulation erhalten wurden zu entnehmen. In der Darstellung wurde darauf verzichtet, das zweite Destillationsfeld, welches aus dem binären Tiefsiedeazeotrop von Ethanol und Wasser resultiert anzuführen, da es für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit nicht relevant ist. Der Vollständigkeit halber wird jedoch erwähnt, dass dieses existiert. Es wird durch die Grenzdestillationslinie zwischen dem binären Azeotrop und dem Tiefsieder Methanol gebildet. Die NRTL-Parameter des ternären Systems sind in Tabelle 5-4 angeführt und entstammen der in Aspen Properties hinterlegten Datenbanken NIST84 und APV84. Analog zur Untersuchung der binären Systeme wird in diesem Kapitel neben dem Siedeverlauf des ternären Systems auch das Verhalten der Aktivitätskoeffizienten und der relativen Flüchtigkeiten untersucht.

Tabelle 5-4: NRTL-Parameter, Methanol/Ethanol/Wasser , (*): NISTV84 NIST-RK, (**): APV84 VLE-RK)

	i: Methanol *	Methanol *	Ethanol **
	j: Ethanol	Wasser	Wasser
A_{ij}	-0,59326	-0,42177	-0,9223
A_{ji}	0,530587	2,43319	3,622
B_{ij}	-204,078	-1,3545	284,286
B_{ji}	281,28	-441,237	-636,726
C_{ij} = C_{ji}	0,1	0,1	0,3

Als Ausgangspunkt der untersuchten Aktivitätskoeffizienten und relativen Flüchtigkeiten wurde ein ternäres Modellsystem gewählt, welches auch in den experimentellen Untersuchungen verwendet wurde. Die Zusammensetzung des Gemisches ist in Tabelle 5-5 dargestellt und einem realen Gemisch, welches bei der Destillation von Obstbränden zum Einsatz kommt. Folgt man in Abbildung 5-14 dem Lauf der entsprechenden Destillationslinie, welche durch das Ausgangsgemisch läuft, in Richtung Leichtsieder Methanol, ist Folgendes zu erkennen. Unter der Voraussetzung, dass eine Trennkolonne mit unendlichem Rücklauf betrieben wird, wird über die Kolonnenhöhe vorerst weitestgehend die Trennung der Alkohole von Wasser geschehen. In der Nähe des azeotropen Punktes ändert sich der Verlauf der Destillationslinie in Richtung Methanol, wodurch die Trennung von Ethanol und Methanol beschrieben wird. Somit wird an dieser Stelle festgehalten, dass die Abtrennung von Methanol aus dem ternären Gemisch Methanol / Ethanol / Wasser im Destillationsfeld oberhalb der Grenzdestillationslinie prinzipiell möglich ist.

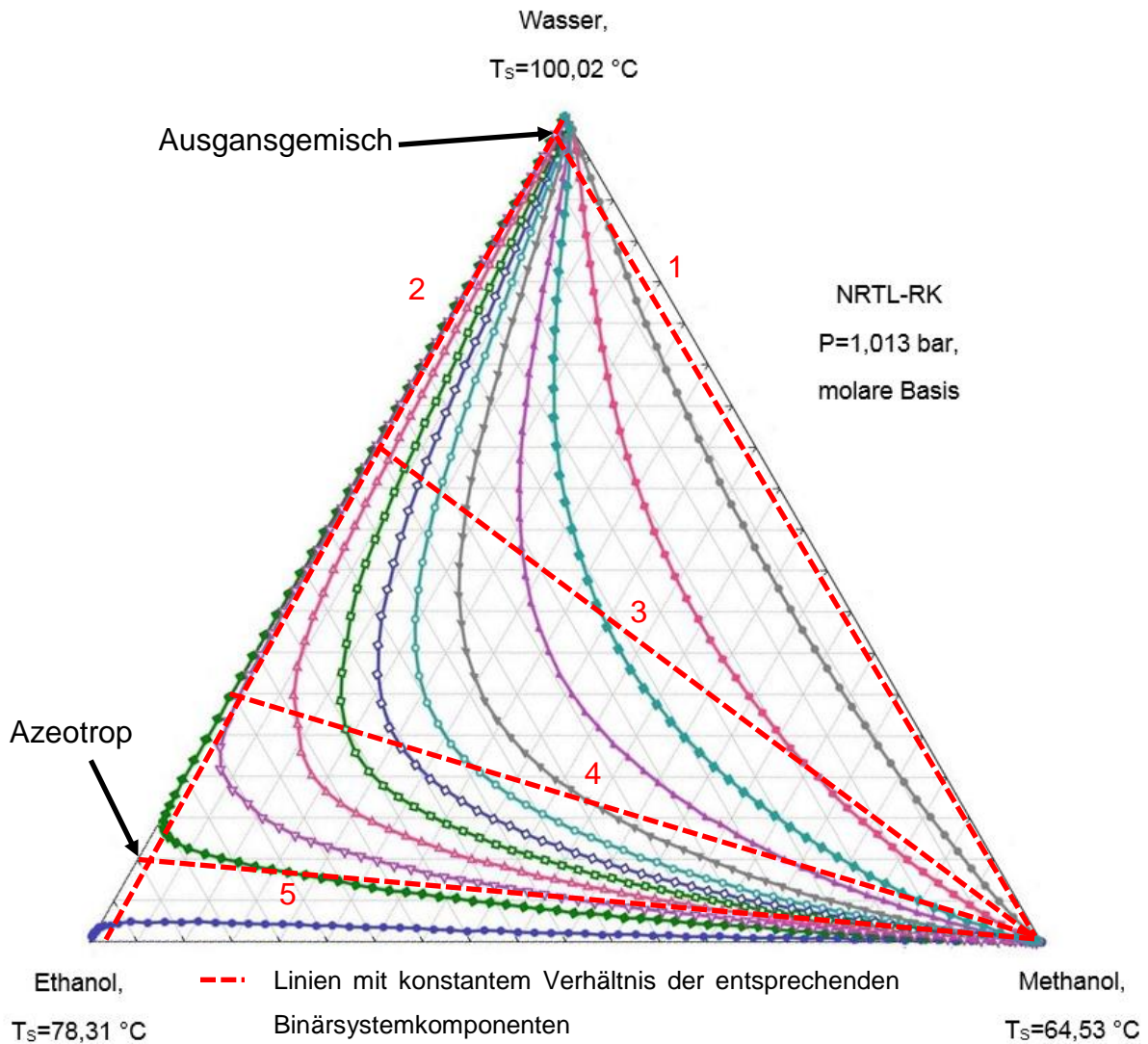


Abbildung 5-14: Verlauf der Destillationslinien des ternären Systems Methanol, Ethanol, Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013\text{ bar}$

Neben dem Ausgangsgemisch sind 5 weitere Mischungen angeführt, welche eine konstante Zusammensetzung zweier Komponenten besitzen, während die dritte Komponente den gesamten Konzentrationsbereich von 0-100 % durchläuft. Die Linien konstanter Zusammensetzung sind im Dreiecksdiagramm in Abbildung 5-14 eingetragen und entsprechend der Darstellung in Tabelle 5-5 nummeriert. Entlang dieser Linien wurden die Aktivitätskoeffizienten und die relativen Flüchtigkeiten berechnet und grafisch in Abbildung 5-15 bis Abbildung 5-19 dargestellt, um das Verhalten des ternären Systems bzw. die Wechselwirkungen der Komponenten zu veranschaulichen.

Tabelle 5-5: Molare und massenbezogene Ausgangszusammensetzung der analysierten Systeme und Darstellung der Laufvariable

Gemisch	Konz.	Methanol	Ethanol	Wasser	Konst. Verhältnis
Ausgang	Mol-%	0,06	2,02	97,92	keines
	Massen-%	0,1	5	94,9	
1	Mol-%	0 (bis 100)	5,00	97,98	Ethanol/Wasser
	Massen-%	0 (bis 100)	2,02	95,00	
2	Mol-%	2,8	97,2	0 (bis 100)	Methanol/Ethanol
	Massen-%	1,96	98,04	0 (bis 100)	
3	Mol-%	0 (bis 100)	40	60	Ethanol/Wasser
	Massen-%	0 (bis 100)	63,02	39,98	
4	Mol-%	0 (bis 100)	60	40	Ethanol/Wasser
	Massen-%	0 (bis 100)	79,32	20,68	
5	Mol-%	0 (bis 100)	80	20	Ethanol/Wasser
	Massen-%	0 (bis 100)	91,09	8,91	

Abbildung 5-15 zeigt die Aktivitätskoeffizienten für ein konstantes Verhältnis von Ethanol und Wasser entsprechend der Ausgangsmischung gemäß Linie 1. Es wird ersichtlich, dass bei geringeren Methanolkonzentrationen der Aktivitätskoeffizient von Ethanol am größten ist und den zweieinhalbfachen Wert dessen von Methanol annimmt. Das Verhältnis $\frac{\gamma_{MeOH}}{\gamma_{EtOH}}$ nimmt über den gesamten Konzentrationsbereich von Methanol Werte kleiner 1 an. In Abbildung 5-16 wurde das Verhältnis von Methanol zu Ethanol fixiert und die Wasserkonzentration entsprechend variiert. Wiederum ist zu erkennen, dass der Aktivitätskoeffizient von Ethanol jenen von Methanol deutlich übersteigt. Bei unendlicher Verdünnung nimmt er den 3-fachen Wert an. Das Verhältnis $\frac{\gamma_{MeOH}}{\gamma_{EtOH}}$ nimmt über den gesamten Konzentrationbereich von Wasser Werte kleiner 1 an. Die übrigen Darstellungen der Aktivitätskoeffizienten zeigen ebenso allesamt Verhältnisse von $\frac{\gamma_{MeOH}}{\gamma_{EtOH}} \leq 1$. Weiters fällt auf, dass erst bei Wasseranteilen von $x_{Wasser} \leq 0,6$ der Aktivitätskoeffizient von Ethanol kleiner 1,5 wird. Diese Werte deu-

ten bereits darauf hin, dass in ternären Mischungen, bei welchen der Wasseranteil $x_{Wasser} \leq 0,6$ ist, die Anreicherung von Methanol in der Dampfphase stark von der Idealität abweicht. Dies stellt einen ersten Hinweis auf die Problematik der Methanolabtrennung bei der herkömmlichen Destillation von Spirituosen dar.

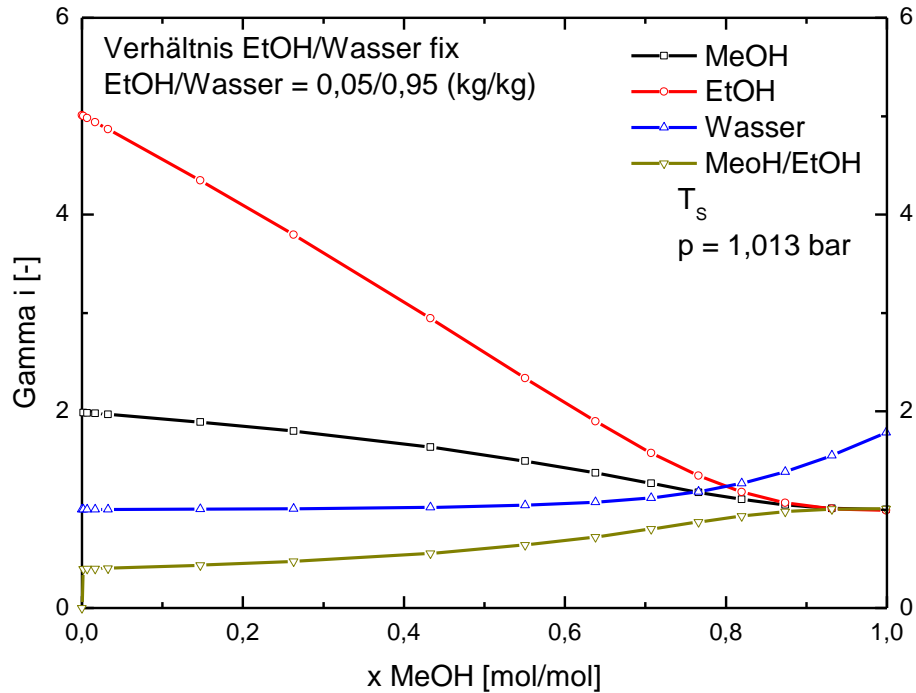


Abbildung 5-15: Verlauf der Aktivitätskoeffizienten bei konstantem Verhältnis von Ethanol/Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$, T_s , Mischung 1

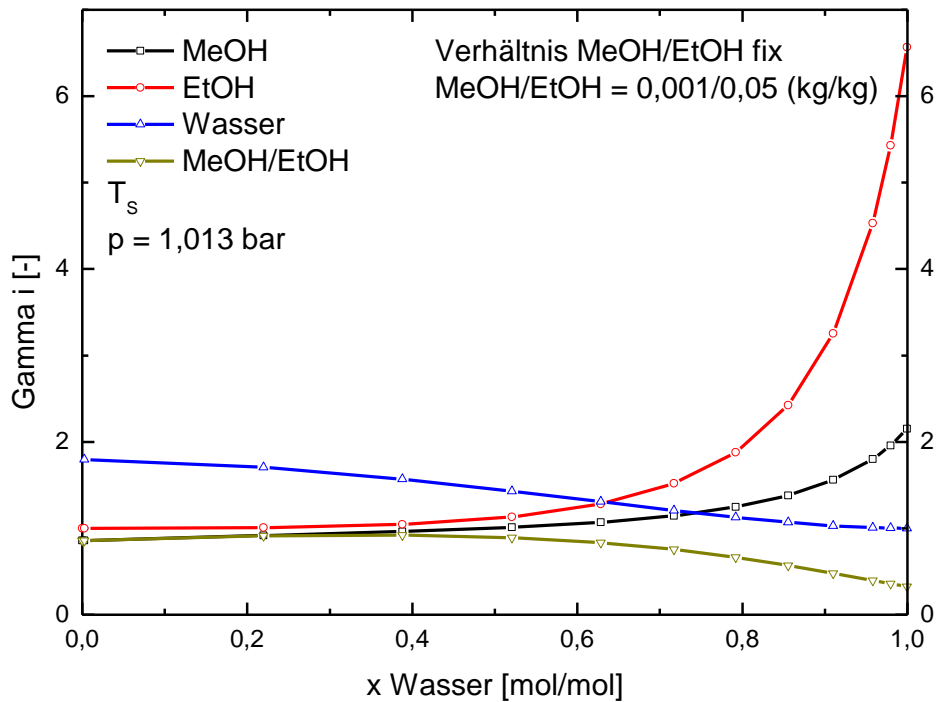


Abbildung 5-16: Verlauf der Aktivitätskoeffizienten bei konstantem Verhältnis von Methanol/Ethanol, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$, T_s , Mischung 2

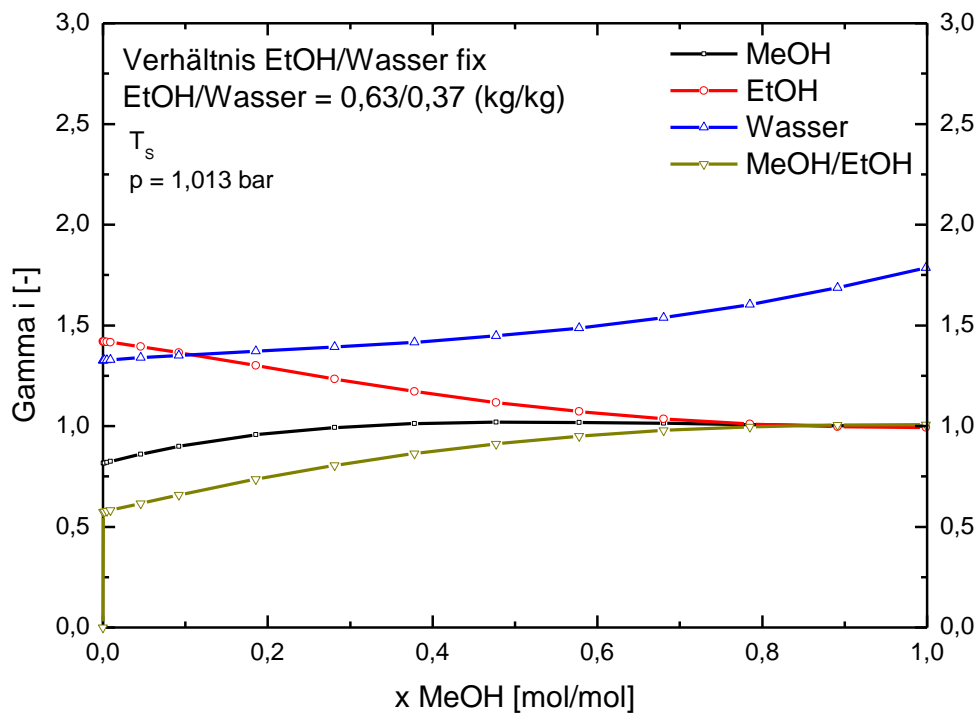


Abbildung 5-17: Verlauf der Aktivitätskoeffizienten bei konstantem Verhältnis von Ethanol/Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$, T_s , Mischung 3

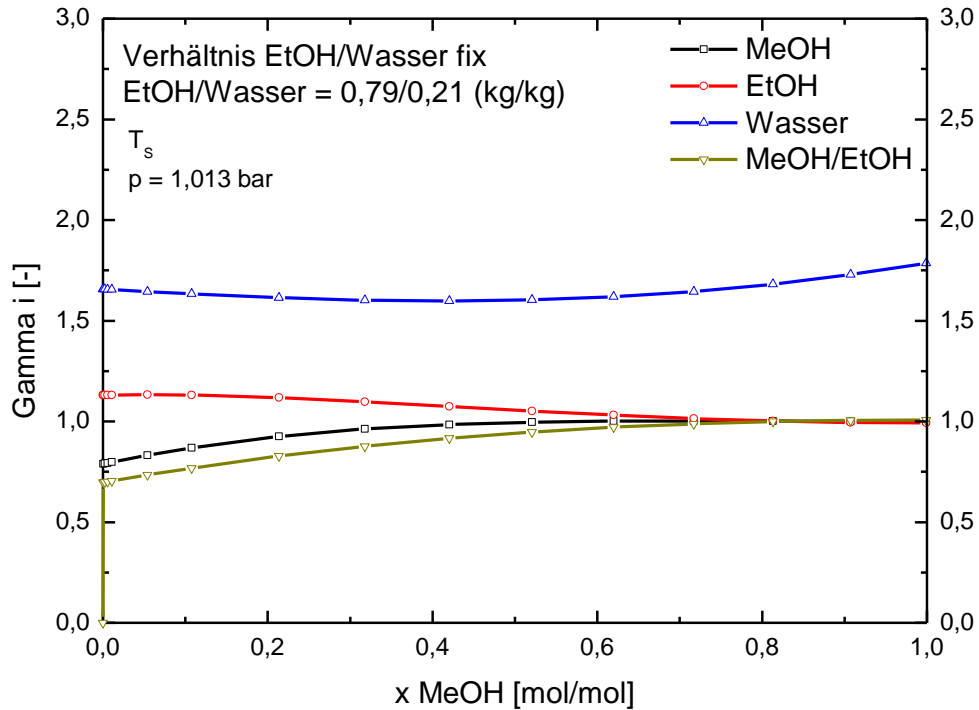


Abbildung 5-18: Verlauf der Aktivitätskoeffizienten bei konstantem Verhältnis von Ethanol/Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$, T_s , Mischung 4

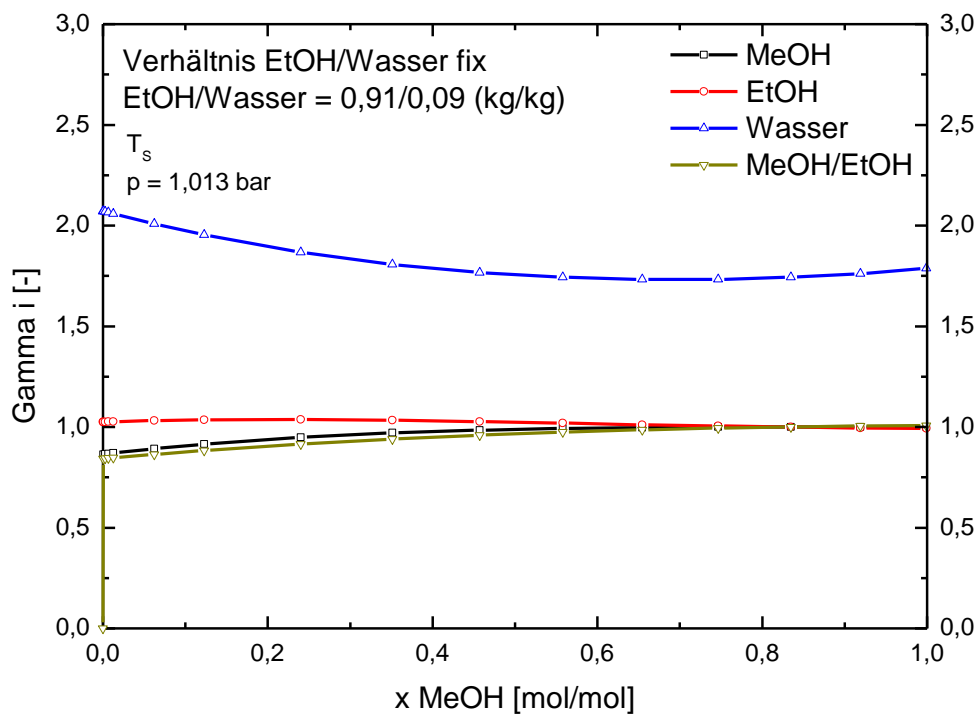


Abbildung 5-19: Verlauf der Aktivitätskoeffizienten bei konstantem Verhältnis von Ethanol/Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$, T_s , Mischung 5

Dies wird weiters verdeutlicht, wenn man den Verlauf der relativen Flüchtigkeiten, insbesondere jener von $\alpha_{MeOH,EtOH}$ in Abbildung 5-20 bis Abbildung 5-24 betrachtet. Für die Mischung 1 (Abbildung 5-20) ist zu erkennen, dass die relative Flüchtigkeit $\alpha_{EtOH,Wasser}$ bis zu einem Methanolanteil von $x_{MeOH} = 0,2$ deutlich größer ist als $\alpha_{MeOH,Wasser}$ und dass $\alpha_{MeOH,EtOH}$ in diesem Bereich kleiner als 1 ist. Dies bedeutet, dass die Anreicherung von Methanol im Dampf im betrachteten Bereich in geringerem Ausmaß geschieht als für Ethanol. Eine effiziente destillative Abtrennung von Methanol ist somit bei geringeren Ethanolkonzentrationen nicht möglich.

Ähnliches Verhalten ist für Mischung 2 zu sehen, deren Verlauf der relativen Flüchtigkeit in Abbildung 5-21 dargestellt ist. In dieser nimmt $\alpha_{MeOH,EtOH}$ bis zur einem Ethanolanteil von $x_{EtOH} = 0,18$ Werte kleiner als 1 an. Weiters nimmt die relative Flüchtigkeit $\alpha_{EtOH,Wasser}$ verglichen mit $\alpha_{MeOH,Wasser}$ vor allem im Bereich niedrigerer Ethanolanteile rund den doppelten Wert an. Somit kann auch in diesem Fall bestätigt werden, dass eine effiziente Abtrennung von Methanol bei Ethanolanteilen kleiner $x_{EtOH} = 0,18$ nicht durchgeführt werden kann.

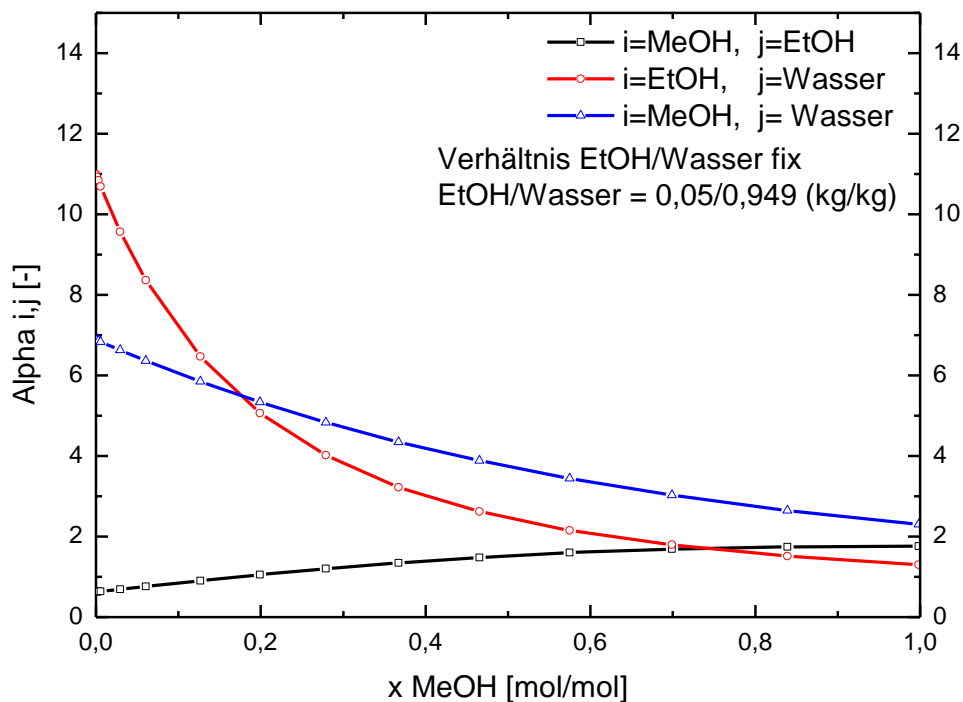


Abbildung 5-20: Verlauf der relativen Flüchtigkeiten bei konstantem Verhältnis von Ethanol/Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013$ bar, T_s , Mischung 1

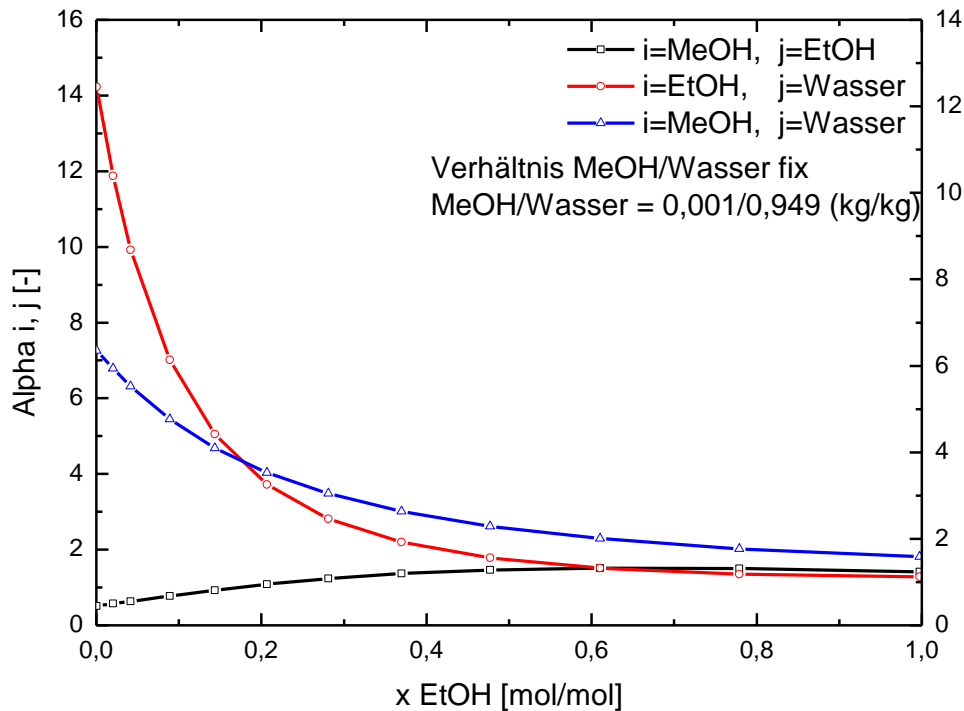


Abbildung 5-21: Verlauf der relativen Flüchtigkeiten bei konstantem Verhältnis von Methanol/Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$, T_s , Mischung 2

Wie in Abbildung 5-22 zu sehen ist, nimmt $\alpha_{MeOH,EtOH}$ bei Mischung 3 bereits bei geringen Methanolkonzentrationen von $x_{MeOH} = 0,01$ Werte größer 1 an. Das bedeutet, dass die Anreicherung von Methanol in der Dampfphase in stärkerem Ausmaß geschieht, als jene von Ethanol. Ebenso der Vergleich von $\alpha_{EtOH,Wasser}$ und $\alpha_{MeOH,Wasser}$ veranschaulicht dies.

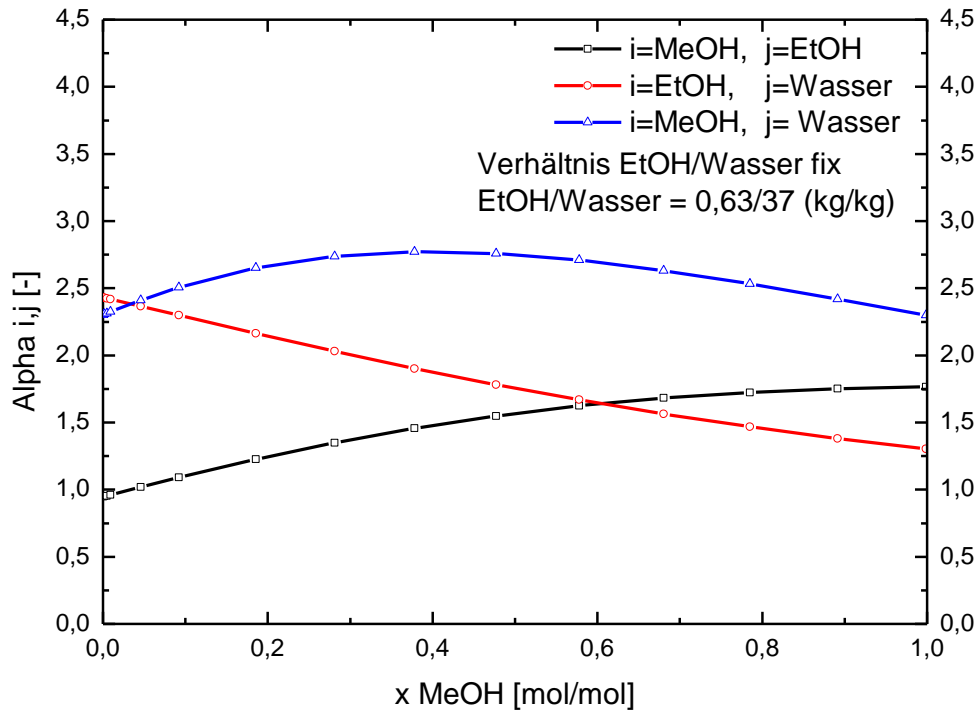


Abbildung 5-22: Verlauf der relativen Flüchtigkeiten bei konstantem Verhältnis von Ethanol/Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$, T_s , Mischung 3

Betrachtet man die Verläufe von Mischung 4 und 5 (Abbildung 5-23 und Abbildung 5-24) wird der Trend bestätigt, wonach die Methanolabtrennung mit zunehmendem Ethanolanteil effizienter durchgeführt werden kann. Bei beiden wird das Maximum der relativen Flüchtigkeit $\alpha_{MeOH,EtOH}$ mit einem Wert von 1,75 bei nahezu reinem Methanol erzielt.

Basierend auf den dargestellten Daten wird bestätigt, dass für eine sinnvolle destillative Methanolabtrennung aus dem ternären Gemisch hohe Ethanolkonzentrationen erforderlich sind, was auch durch die Betrachtung des Dreiecksdiagramms deutlich wird.

Nach der grundlegenden Betrachtung des Siedeverhaltens des ternären Stoffsystems wird im folgenden Kapitel die Simulation der Batch-Destillation behandelt.

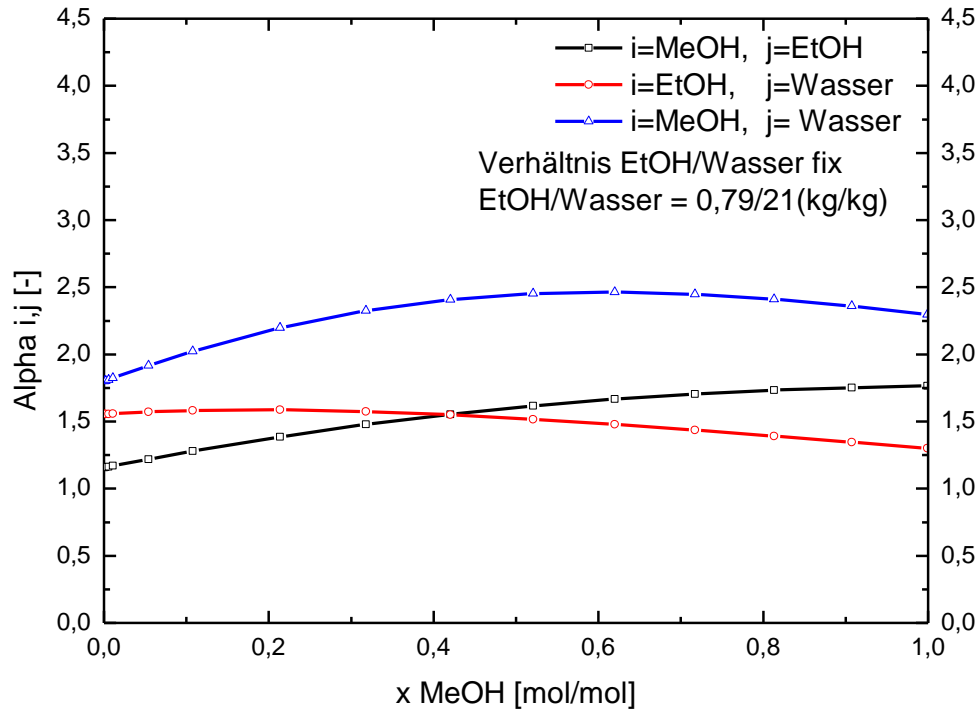


Abbildung 5-23: Verlauf der relativen Flüchtigkeiten bei konstantem Verhältnis von Ethanol/Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$, T_s , Mischung 4

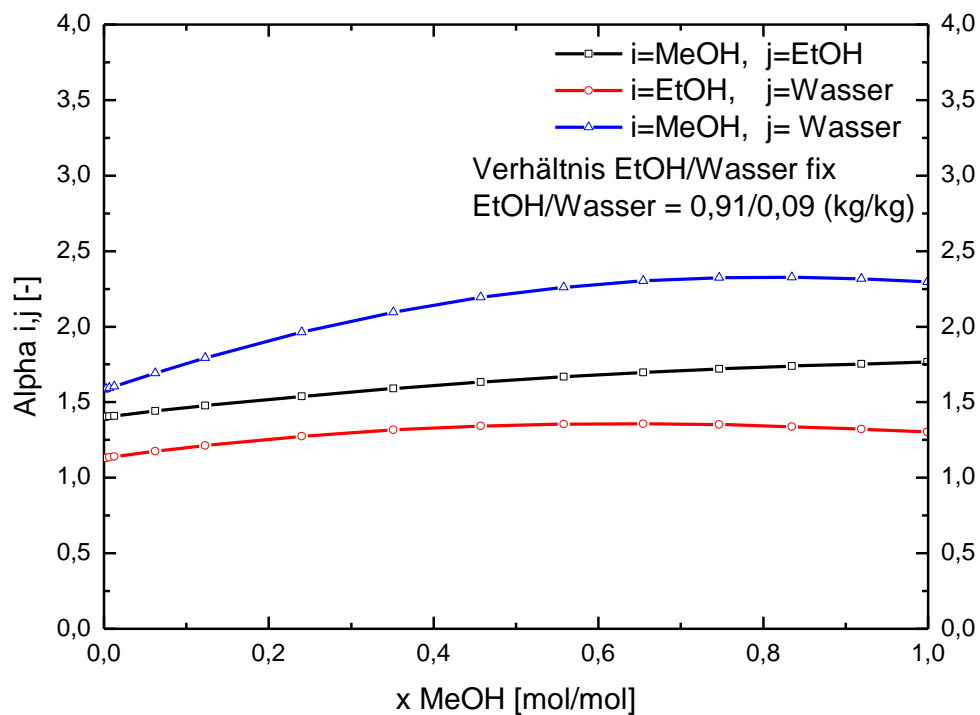


Abbildung 5-24: Verlauf der relativen Flüchtigkeiten bei konstantem Verhältnis von Ethanol/Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$, T_s , Mischung 5

6 Experimenteller Aufbau

Dieses Kapitel beschreibt den Aufbau zur experimentellen Untersuchung der destillativen Trennung des Systems Methanol/Ethanol/Wasser. Hierzu wurden zwei unterschiedliche Versuchsanlagen eingesetzt, deren Aufbau nachfolgend beschrieben wird.

6.1 Diskontinuierliche Labor-Rektifikationskolonne (2 L)

Die grundlegende Untersuchung der Trennbarkeit des ternären Systems wurde in einer diskontinuierlichen Glasrektifikationskolonne der Firma Normag durchgeführt. Ziel dieser Versuche war es, die Machbarkeit der destillativen Trennung in Abhängigkeit des externen Rücklaufverhältnisses zu untersuchen. Der Aufbau der Kolonne ist in Abbildung 6-1 zu sehen. Diese besteht aus einem Rundkolben mit einem Volumen von 2 Litern, einem Glasschuss mit versiegeltem Hochvakuummantel, einem Kopfkondensator mit externem Rücklaufteiler sowie einem Rundkolben als Destillatbehälter. Die Beheizung des Kolonnensumpfes erfolgt in diesem Aufbau durch eine Heizplatte der Firma Heidolph (Typ 159) mit integriertem Magnetrührer. Die Gesamtleistung beträgt 800 W. Die Heizung wird durch einen externen Temperaturfühler geregelt, welcher die Sumpftemperatur misst. Der Wärmeübergang an den Glaskolben erfolgt durch einen Aluminiumaufsatz (Heat-On Block, Heidolph). Der Glaskolben ist mit dem Kolonnenschuss verbunden, welcher einen Nenndurchmesser DN30 und eine aktive Höhe von 350 mm, sowie ein Sichtfenster entlang der Kolonnenachse aufweist. Dieser ist mit gläsernen Raschig-Ringen mit einem Durchmesser von 3mm gefüllt. Der Kopfkondensator ist als gläserner wassergekühlter Spiralwärmetauscher ausgeführt, an den ein externer Rücklaufteiler angeschlossen ist. Dieser wirkt folglich als Flüssigkeitsteiler und wird magnetisch betätigt. Das flüssige Kopfprodukt wird in einem Rundkolben aufgefangen, welcher durch einen Hahn an Ein- und Austrittsstutzen versperrbar ist. Die Messung der Kopftemperatur erfolgt am Eintritt des Dampfes in den Kondensator und wird an der Steuereinheit des Rücklaufteilers angezeigt.



Abbildung 6-1: Aufbau der Labor-Rektifikationskolonne Fa. Normag, DN 30: Rundkolben (1), Heizpilz mit Aluminiumaufsatz (2), Temperaturmessstellen (3), Glasschuss (4), Kopfkondensator (5), Rücklaufteiler (6) und Destillatbehälter (7)

6.2 Diskontinuierliche Destillationsanlage (40 L)

Die zweite eingesetzte Anlage besteht aus einem Glaskolben (Brennblase) mit einem Fassungsvermögen von 40 Litern, dessen Inhalt durch ein Rührorgan gerührt werden kann. Die Beheizung erfolgt elektrisch durch einen Heizpilz mit drei einzeln anzusteuernden Heizregistern. Die Leistungen der einzelnen Segmente betragen von unten beginnend 1555 W, 1075 W und 1370 W. Die Regelung der einzelnen Heizregister erfolgt durch je einen 10-stufigen Intervallschalter. Die den Einstellungen der Intervallschalter entsprechenden elektrische Leistungsaufnahmen wurden durch einen Netzanalysator (Schrack NA-35) ermittelt und sind im Anhang angeführt. An den Dampfauslass des Kolbens ist ein 3-Wege-Kugelhahn angeschlossen, der es ermög-

licht den aufsteigenden Dampf optional über zwei unterschiedliche Wege zu führen. Die erste Variante stellt ein kupfernes Geistrohr dar, dessen Steigung von ca. 45° , dessen Durchmesser von 2,5 cm und dessen Länge einer für den Obstbrand verwendeten Destillationsanlage nachempfunden wurde. Die Gesamtlänge des Geistrohrs beträgt inklusive Anschlussstücke an den Kugelhahn ca. 130 cm. Dadurch kann die Destillation des Einsatzgemisches mit einer realen, in der Praxis eingesetzten Destillationsapparatur verglichen werden. Die zweite Dampfroute, welche durch die entsprechende Stellung des Kugelhahns gewählt werden kann, führt über ein senkrecht, ebenfalls kupfernes Rohr mit einem Durchmesser von 2,5 cm und einer Länge von 88 cm. Um die Stoffaustauschfläche und somit die Trennleistung zu verbessern ist dieses mit einem litzenförmigen Kupferdrahtgeflecht gepackt (22,1g), sodass sich eine aktive Höhe von 60 cm ergibt. Im Folgenden wird dieser Anlagenteil als Kolonne bezeichnet. Des Weiteren ist der aktive Teil der Kolonne von einem Doppelmantel ($D = 42 \text{ mm}$) aus Edelstahl umgeben. Der Doppelmantel wird von Wasser durchströmt, das von einem Kompakt-Kältethermostat (Lauda RM6) temperiert wird, sodass dieser einem Dephlegmator entspricht. Somit kann der interne Rücklauf der Kolonne und damit deren Trennleistung maßgeblich durch die Temperatur des Kühl/-Heizmediums beeinflusst werden. Um die Kolonne auch ohne Doppelmantel betreiben zu können, ist es möglich die Kolonne durch ein vertikales Kupferrohr zu ersetzen. Über die Stellung der Kugelhähne ist es möglich die Dampfroute über das Geistrohr im Winkel von 45° oder über die Kolonne zu führen. Durch diese Schaltung wird die Option berücksichtigt, während der Destillation zwischen der gepackten Kolonne und dem herkömmlichen Geistrohr umzuschalten. Somit ist es möglich am Anfang der Destillation den Dampf über die trenneffiziente Kolonne zu führen, eine Anreicherung von Methanol im Vorlauf zu erreichen und nach Methanolabtrennung über das herkömmliche Geistrohr zu destillieren.

Der Kopf der Kolonne wird, wie auch das obere Ende des Geistrohres, über einen zweiten Drei-Wege-Hahn mit dem Kondensator verbunden. Dieser ist wiederum in Form eines Spiralkühlers aus Glas mit einer Länge von 40 cm ausgeführt und wird, um die entsprechende Kühlleistung bereitzustellen von Leitungswasser durchströmt. Um die Verluste durch Verdunstung bei der fraktionierten Probenahme, welche durch ein offenes Becherglas erfolgt, möglichst gering zu halten, wird dem Kondensator ein gläserner Spiral-Intensivkühler mit durchströmtem Doppelmantel nachgeschaltet.

Dieser kühlt das kondensierte Destillat auf eine Temperatur von 5° C. Zur Prozessüberwachung verfügt die Anlage über folgende Pt-100-Widerstandsthermometer und Druckmessumformer:

- Sumpftemperatur
- Kopftemperatur am Austritt des Geistrohres
- Kopftemperatur am Austritt aus der Kolonne
- Eintrittstemperatur in den Kondensator
- Differenzdruckmessumformer zwischen Blase und der Umgebung (Ausgangssignal 4-20 mA, Messbereich -60 bis +60 mbar, mit einstellbarer Auflösung des Signals)

Die Messsignale werden mittels AD-Wandlermodule der Firma National Instruments in einen Messrechner eingelesen und deren Verlauf in einer in LabVIEW programmierten Benutzeroberfläche visualisiert.

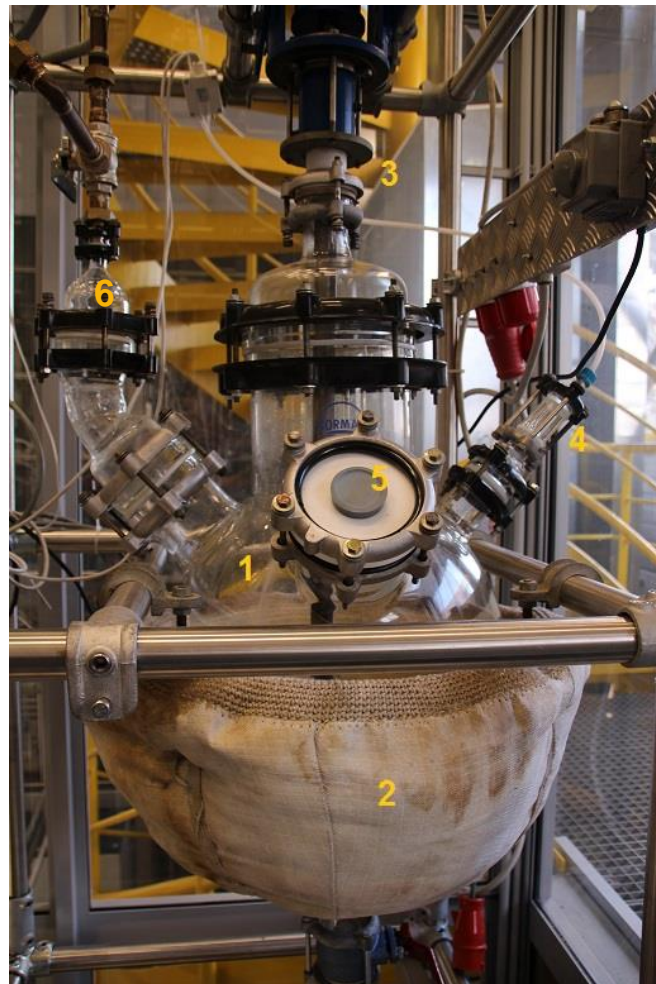


Abbildung 6-2: Aufbau der diskontinuierlichen Destillationsanlage: Brennblase (1) mit Heizpilz (2), Rührwerk (3) Anschluss für Differenzdruckmessumformer (4) und Einfüllstutzen (5) und Anschluss an den 3-Wege-Kugelhahn (6)

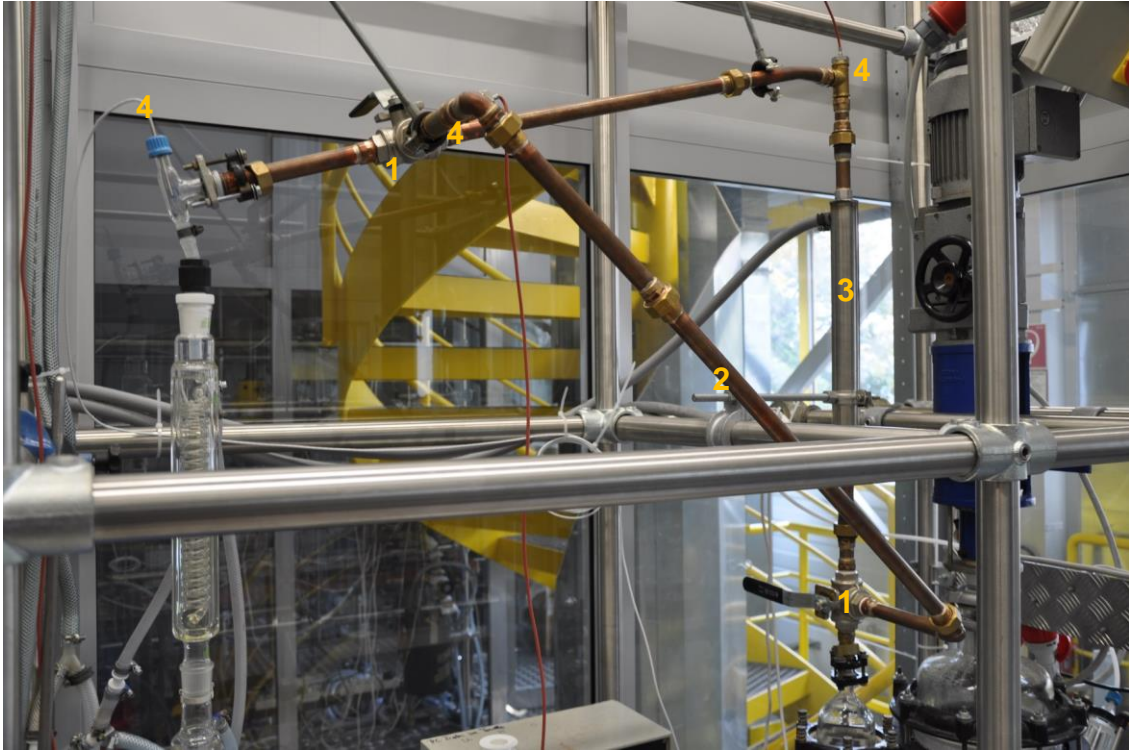


Abbildung 6-3: Aufbau der diskontinuierlichen Destillationsanlage: 3-Wege-Kugelhähne (1), Geistrohr (2), Trennkolonne (3), Temperaturmessstellen (4)

7 Versuchsdurchführung und Simulationen

In diesem Kapitel werden die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche und Simulationen der Destillationsprozesse behandelt. Zunächst werden die in der diskontinuierlichen Laborrektifikationskolonne durchgeführten Versuche behandelt und die darauf basierenden Simulationen. In weiterer Folge werden die Versuche erläutert, die in der diskontinuierlichen Destillationsanlage (70L) durchgeführt wurden. Die verwendeten Chemikalien sind im Anhang angeführt.

7.1 Durchgeführte Versuche (2 L)

In der Laborrektifikationskolonne wurden grundlegende Versuche durchgeführt, mit dem Ziel die Destillation des ternären Gemisches in Abhängigkeit des Rücklaufverhältnisses darzustellen und die prinzipielle Machbarkeit zu untersuchen. Um die Trennleistung der Kolonne charakterisieren zu können, wurden Vorversuche mit dem binären System Ethanol/Wasser durchgeführt.

7.1.1 Stufenbestimmung nach McCabe-Thiele

Zur Bestimmung der theoretischen Trennstufen nach McCabe und Thiele wurde das in Tabelle 7-1 angeführte Einsatzgemisch mit einem Ethanolgehalt von 2 mol-% unter totalem Rücklauf erhitzt. Die Heizleistung wurde vorgegeben, indem der Sollwert der Sumpftemperatur 5 °C über der aktuellen Siedetemperatur des Blaseninhalts gesetzt wurde. Diese Einstellung wurde so gewählt, dass die hydraulische Belastung der Kolonne im totalen Rücklauf qualitativ beurteilt in einem optimalen Bereich lag.

Tabelle 7-1: Zusammensetzung des Einsatzgemisches zur Stufenbestimmung nach McCabe-Thiele

Ethanol	Ethanol	Wasser	Wasser	Einsatzgemisch
[Mol-%]	[Gew-%]	[Mol-%]	[Gew-%]	[g]
2,12	5,25	97,88	94,75	1016,08

Die Dampffront erreichte beim Aufheizen der Kolonne den Kopftemperaturfühler nach 45 Minuten. Die Kopftemperatur betrug zunächst 77,8°C. Die Kolonne wurde weitere 10 Minuten im totalen Rücklauf betrieben, wodurch sich der Effekt des Rücklaufes auswirkte und die Kopftemperatur auf 77,5 °C sank. Im Anschluss wurde das Rück-

laufverhältnis auf $r = 20$ eingestellt und eine Kopf- und eine Sumpfproduktprobe gezogen. Die Dichten der Proben wurde bei 20°C analysiert (Anton Paar DSA48). Durch die im Anhang angeführte Fitgleichung wurden die Ethanolkonzentration im Destillat von 81,7 mol-%, bzw. 92 gew.-% ermittelt. Für die Sumpfproduktprobe wurde eine Konzentration von 0,9 mol-% bzw. 2,2 gew.-% gemessen. Die Auswertung nach McCabe-Thiele ist in Abbildung 7-1 dargestellt und ergibt für die Laborrektifikationskolonne 7,9 theoretische Trennstufen.

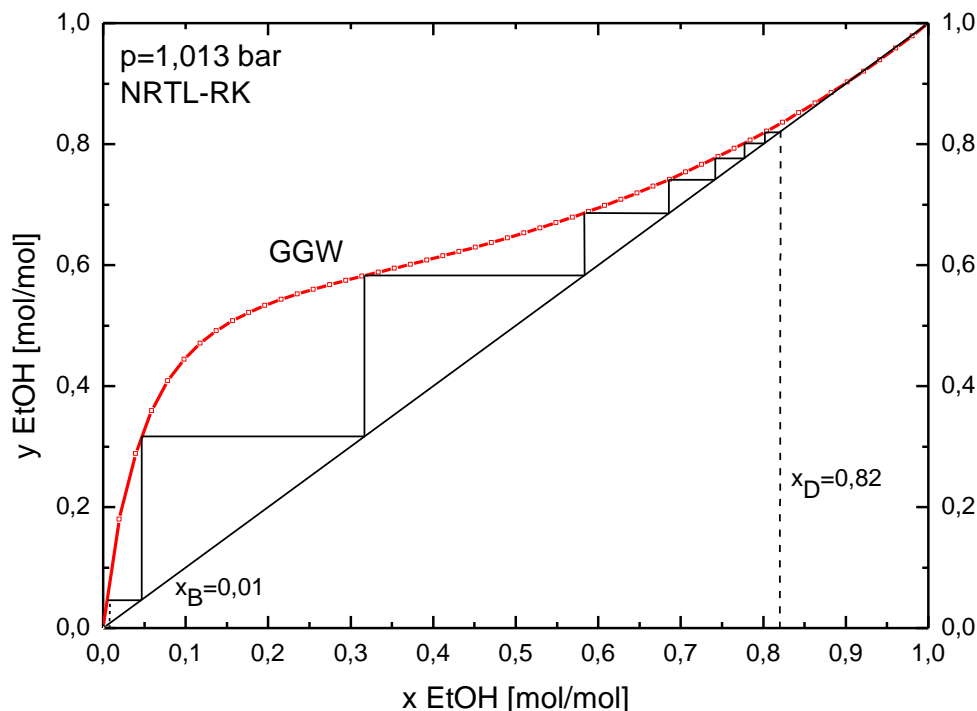


Abbildung 7-1: Ermittlung der theoretischen Trennstufen der disk. Laborrektifikationskolonne nach dem McCabe-Thiele-Verfahren, System Ethanol Wasser

7.1.2 Einfluss des externen Rücklaufs

Der Einfluss des externen Rücklaufverhältnisses auf die Kopfproduktzusammensetzung wurde experimentell für die in Tabelle 7-2 dargestellte Ausgangsmischung untersucht. Dazu wurden die Rücklaufverhältnisse $r = 1$ und $r = 10$ gegenübergestellt.

Tabelle 7-2: Zusammensetzung des Einsatzgemisches – Einfluss des externen Rücklaufverhältnisses

Methanol	Ethanol	Wasser	Einsatzgemisch
----------	---------	--------	----------------

[Gew-%]	[Gew-%]	[Gew-%]	[g]
0,1	5	94,91	1276,3

In Abbildung 7-2 sind die Verläufe der Methanol- und Ethanolkonzentration gegen die Destillationszeit sowie die massenbezogene relative Destillatmenge in Bezug auf die Einsatzmenge aufgetragen. Letzteres soll neben der Destillationszeit eine Beurteilung des gesamten Destillationsfortschrittes ermöglichen. Es ist zu erkennen, dass mit steigendem Rücklaufverhältnis die Methanolkonzentration der ersten Destillatprobe steigt. Das Rücklaufverhältnis $r = 10$ führt mit rund 35 g MeOH/kg gesamt zu einer um 15 % höheren Methanolkonzentration verglichen mit $r = 1$. Weiters ist zu erkennen, dass das externe Rücklaufverhältnis auf die Ethanolkonzentration der ersten Destillatfraktion eine geringere Auswirkung hat, als auf die Methanolkonzentration. Diese liegt für beide Rücklaufverhältnisse bei rund 90 gew.-%. Ferner wird ersichtlich, dass durch das höhere Rücklaufverhältnis die Ethanolkonzentration über einen Zeitraum von 50 Minuten nahezu konstant bleibt, während die Methanolkonzentration abnimmt. Letztere bleibt allerdings mit rund 0,2 gew.-% Methanol zwischen 20 und 45 Minuten annähernd konstant, und somit kann eine Anreicherung von Methanol im Kopfprodukt effizienter erreicht werden.

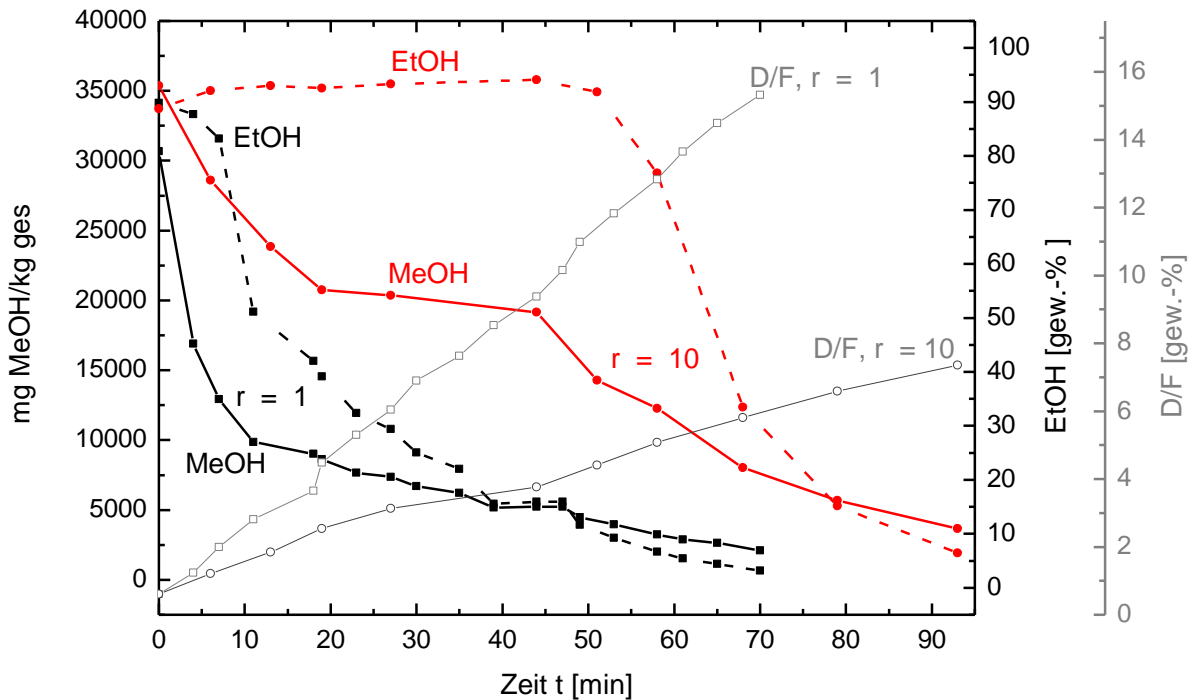


Abbildung 7-2: Verläufe der Kopfproduktkonzentrationen und der relativen Destillatmengen für Rücklaufverhältnis $r = 1$ und $r = 10$

Deutlicher wird dieser Effekt in Abbildung 7-3 veranschaulicht, in welcher die Methanolkonzentration nicht auf die Gesamtmenge sondern, wie beim Methanolkonzentration in Spirituosen, auf reines Ethanol bezogen wird. Dieser Wert wird wiederum gegen die Destillationszeit aufgetragen und für $r = 1$ und $r = 10$ gegenübergestellt. Zusätzlich zeigt die Abbildung die relative destillierte Menge an Methanol und Ethanol, welche analog zur relativen Destillatmenge berechnet wird, jedoch nicht auf die Gesamtmasse, sondern die entsprechende Komponente bezogen ist. Dieses Verhältnis wird in weiterer Folge als Ausbeute, in den Diagrammen auch als Recovery bezeichnet. Betrachtet man die auf Ethanol bezogene Methanolkonzentration zu Beginn der Destillation, ist zu erkennen, dass das Verhältnis von Methanol zu Ethanol für $r = 10$ höher ist und bis zu einer Destillationszeit von ca. 20 Minuten höher bleibt. Dies wird zusätzlich durch die Verläufe der Ausbeuten von Methanol und Ethanol veranschaulicht. Diese zeigen für Methanol für $r = 1$ und $r = 10$ bis 20 Minuten vergleichbare Werte, wohingegen jene von Ethanol bei höherem Rücklaufverhältnis deutlich geringere Werte annimmt. Dazu sei angemerkt, dass die Ausbeuten von Methanol in beiden und von Ethanol in einem der Versuche Werte größer 100% annehmen. Dies resultiert aus der Summation der Messfehler der GC-Analytik der Destillatproben.

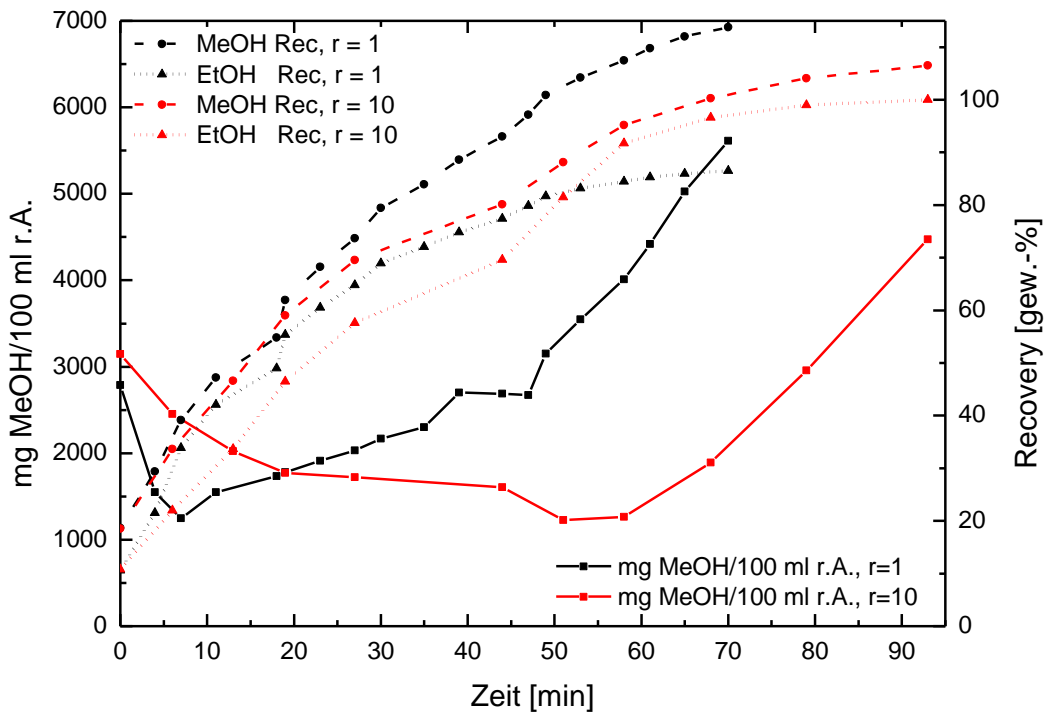


Abbildung 7-3: Verläufe der Methanol- und Ethanol-Recovery und der Methanolkonzentration für Rücklaufverhältnis $r = 1$ und $r = 10$

Unter Berücksichtigung der Analysengenauigkeit wurde gezeigt, dass die generelle Abtrennung von Methanol unter Reduktion der Ethanolverluste in der Laborrektifikationskolonne durch Erhöhung des Rücklaufverhältnisses maßgeblich beeinflusst und effizienter durchgeführt werden kann.

7.2 Ergänzende Simulationen

Im Folgenden werden die Simulationen beschrieben, die mit dem Ziel durchgeführt wurden, den Einfluss folgender Parameter auf die Destillatzusammensetzung zu untersuchen:

- Anzahl der theoretischen Trennstufen
- Externes Rücklaufverhältnis
- Heizleistung des Verdampfers
- Hold up H
- Feedzusammensetzung

7.2.1 Basis-Simulation

Die mit Aspen Batch Modeler 8.4 durchgeführten Simulation basieren auf der Implementierung der in Kapitel 5.2.5 ermittelten und beschriebenen NRTL-Parameter. Das Setup der in der Simulation verwendeten Batch-Rektifikationskolonne wurde bezüglich der zugänglichen Daten der Laborrektifikationskolonne entsprechend gewählt. Um die dynamische Simulation zu validieren, wird einleitend die Simulation den experimentellen Ergebnissen des durchgeführten Versuches mit $r = 10$ aus Kapitel 7.1.2 gegenübergestellt und diskutiert. Ausgehend von dieser Basis-Simulation werden die Einflüsse der oben angeführten Parameter untersucht. Zur Validierung der Simulation wurde die in Tabelle 7-2 angeführte Mischung untersucht, deren Zusammensetzung jener aus dem Experiment entspricht. Die Parameter der Basis-Simulation sind in Tabelle 7-3 angeführt.

Tabelle 7-3: Parameter der Basis-Simulation in Aspen Batch Modeler

Verdampfer	Kugelförmig, Durchmesser 15 cm ($V = 1,77$ l)
Kondensator	Vollständige Kondensation ohne Unterkühlung
Theoretische Trennstufen	9
Stufenwirkungsgrad	0,85 pro Stufe (Murphree)
Heizleistung	210 Watt, konstant
Druckverlust	Nicht berücksichtigt
Molarer Hold up, flüssig	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Stufe 2: 0,3 Mol ▪ Stufe 3 – 6: 0,1 Mol ▪ Stufe 7 – 8: 0,5 Mol
Initialer Betriebszustand	Totaler Rücklauf
Rücklaufverhältnis	10 (konstant)
Packung:	Spezifische Oberfläche: $1100 \text{ m}^2/\text{m}^3$ Freies Volumen: 85%

In Abbildung 7-4 sind die Verläufe der Methanol- und Ethanolkonzentrationen der Simulation resp. des Experimentes für das externe Rücklaufverhältnis $r = 10$ darge-

stellt. Weiters sind die relativen Destillatmengen D/F gegenübergestellt. Betrachtet man den Verlauf der Ethanolkonzentration im Destillat über die Destillationszeit, ist zu erkennen, dass sowohl Start- als auch Endwert in Versuch und Experiment in guter Näherung übereinstimmen, wobei die Abweichung für den Endpunkt größer ist. Im zeitlichen Verlauf ist zu sehen, dass die Ethanolkonzentration des Experiments mit ca. 90 gew.-% 50 Minuten nahezu konstant bleibt und die darauffolgende Konzentrationsabnahme etwas rascher geschieht. Die Destillatkonzentration an Methanol zeigt für Start- und Endpunkt ebenfalls eine gute Übereinstimmung. Der zeitliche Verlauf der Methanolkonzentration zeigt, dass die experimentell ermittelte Abnahme der Methanolkonzentration bis 20 Minuten langsamer geschieht, zwischen 20 und 50 Minuten annähernd konstant bleibt, während der simulierte Wert eine deutlich stärkere Abnahme aufweist. Die relative Destillatmenge veranschaulicht, dass die Zuführung der Heizleistung im Experiment durch die Regelung der Sumpftemperatur nicht konstant erfolgte. Dies äußert sich in der Abnahme der relativen Destillatmenge bei einer Destillationszeit von ca. 25 Minuten. Zwischen 40 und 70 Minuten sind die Werte praktisch identisch. Zu Beginn und am Ende der Destillationszeit ist zu erkennen, dass die Destillationsrate des Experiments höher liegt, als in der Simulation. Die angeführten Abweichungen können durch mehrere Faktoren begründet werden. Zum einen entspricht die höhere Destillationsrate einer höheren hydraulischen Belastung, welche aufgrund des intensiveren Stoffaustauschs zu einer höheren Trennleistung führen kann. Weiters muss der Einfluss des flüssigen Hold up auf die Kolonnendynamik berücksichtigt werden, welcher im folgenden Kapitel genauer diskutiert wird. Ebenso ist eine weitere Abweichung der experimentellen von der simulierten Kolonnendynamik durch die offensichtlich nicht konstant zugeführte Heizleistung zu erklären. Ferner muss der Wirkungsgrad der einzelnen Trennstufen berücksichtigt werden, welcher für den Fall der Basissimulation als konstant angenommen wurde, in der Realität aber für die jeweiligen Stufen unterschiedliche Werte annehmen kann.

Unter Berücksichtigung der angeführten Abweichungen, kann die Simulation mit den experimentellen Daten in hinreichender Genauigkeit validiert werden. Im nächsten Kapitel werden die bereits erwähnten Einflüsse auf die Kolonnendynamik näher erläutert und diskutiert.

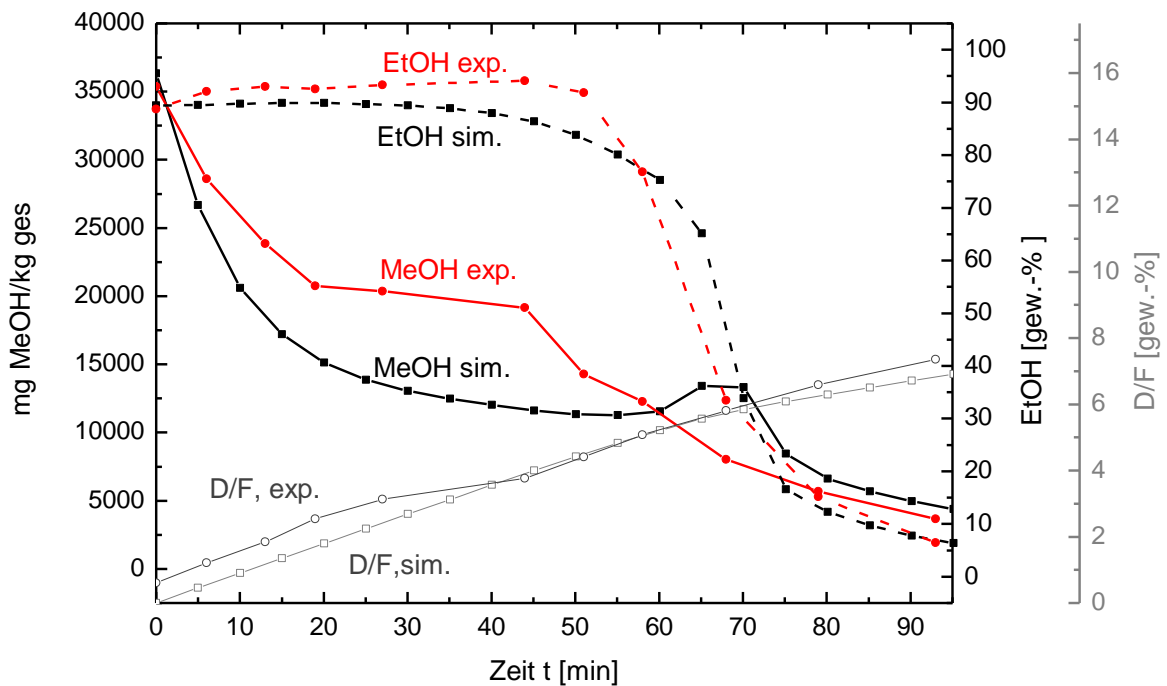


Abbildung 7-4: Gegenüberstellung der experimentellen und der simulierten Methanol- und Ethanolkonzentrationen im Destillat, sowie der relativen Destillatmengen, $r = 10$

7.2.2 Einfluss der Anzahl theoretischer Trennstufen

In diesem Kapitel wird die Auswirkung der Anzahl theoretischer Trennstufen auf die Destillatzusammensetzung behandelt. Dazu wird ausgehend von der Basissimulation im vorigen Kapitel die Stufenzahl der Kolonne variiert. Zusätzlich zum Basisfall wird eine Destillationsanlage, bestehend aus Brennblase und Kondensator ohne Trennkolonne sowie eine 15-stufige Kolonne simuliert. Alle übrigen Parameter entsprechen jenen der Basissimulation.

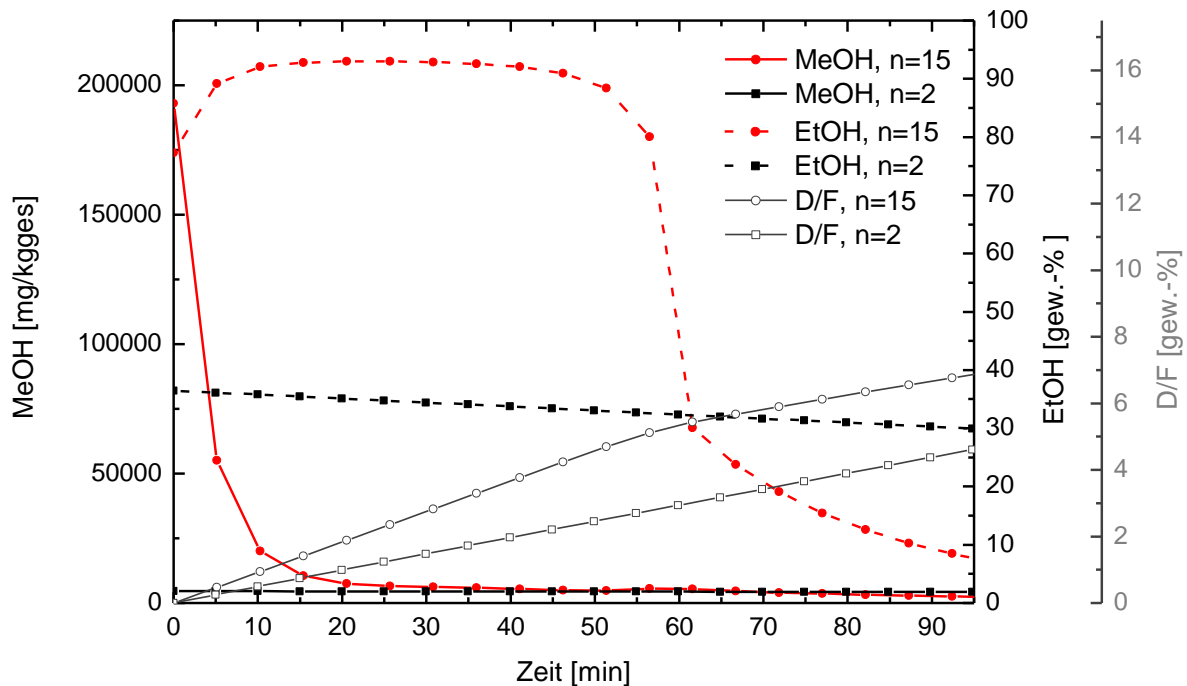


Abbildung 7-5: Verlauf der Ethanol- und der Methanolkonzentration im Destillat vs. Destillationszeit für $n = 2$ und $n = 15$, übrige Parameter analog zur Basissimulation

In Abbildung 7-5 sind die Verläufe der Methanol- und der Ethanolkonzentration auf den entsprechenden Ordinaten für die Brennblase mit Kondensator und die 15-stufige Kolonne gegen die Destillationszeit aufgetragen. Ferner ist die relative Destillatmenge D/F auf einer dritten Ordinate gegen die Destillationszeit aufgetragen. Darin wird veranschaulicht, dass die Anfangskonzentration beider Komponenten maßgeblich von der Stufenzahl beeinflusst wird. Der Methanolgehalt des Destillats zeigt für die 15-stufige Kolonne einen Wert von nahezu 20 gew.-%, während in der Brennblase mit Kondensator lediglich eine Konzentration von 0,45 gew.-% erreicht werden kann. Die Ethanolkonzentration weist für die 15-stufige Kolonne mit anfänglich rund 80 gew.-% ebenso deutlich höhere Werte auf als die einfache Brennblase, mit welcher ca. 36 gew.-% erreicht werden. Bezüglich relativer Destillatmenge wird verdeutlicht, dass durch die Anreicherung der leichtersiedenden Alkohole im Destillat in der Kolonne gegenüber der einfachen Brennblase eine höhere Destillatrate erzielt wird. Dies stellt einerseits zu Beginn der Destillation in Bezug auf die Vorlaufabtrennung ein höherer Verlust an Ethanol dar, beeinflusst jedoch die Methanolabtrennung positiv, wie in Abbildung 7-6 zu sehen ist. Darin ist die Methanolkonzentration bezogen

auf reines Ethanol sowie die Recoveries von Methanol und Ethanol gegen die Destillationszeit aufgetragen. Wie zu erkennen ist, erreicht die Methanolrecovery für die Kolonne zu Beginn deutlich höhere Werte als jene von Ethanol, wodurch eine stärkere Anreicherung von Methanol im Vorlauf erreicht werden kann.

In Bezug auf Methanolabtrennung wirkt sich die höhere Anzahl theoretischer Trennstufen positiv aus, wobei angemerkt wird, dass die Zusammensetzung des zu trennenden Einsatzgemisches von Methanolgehalten der Maische abgeleitet wurde und nicht von typischen Konzentrationen des Rohbrandes. Die Betrachtung der Methanolabtrennung in Abhängigkeit der Ausgangskonzentration von Ethanol erfolgt in einem späteren Kapitel.

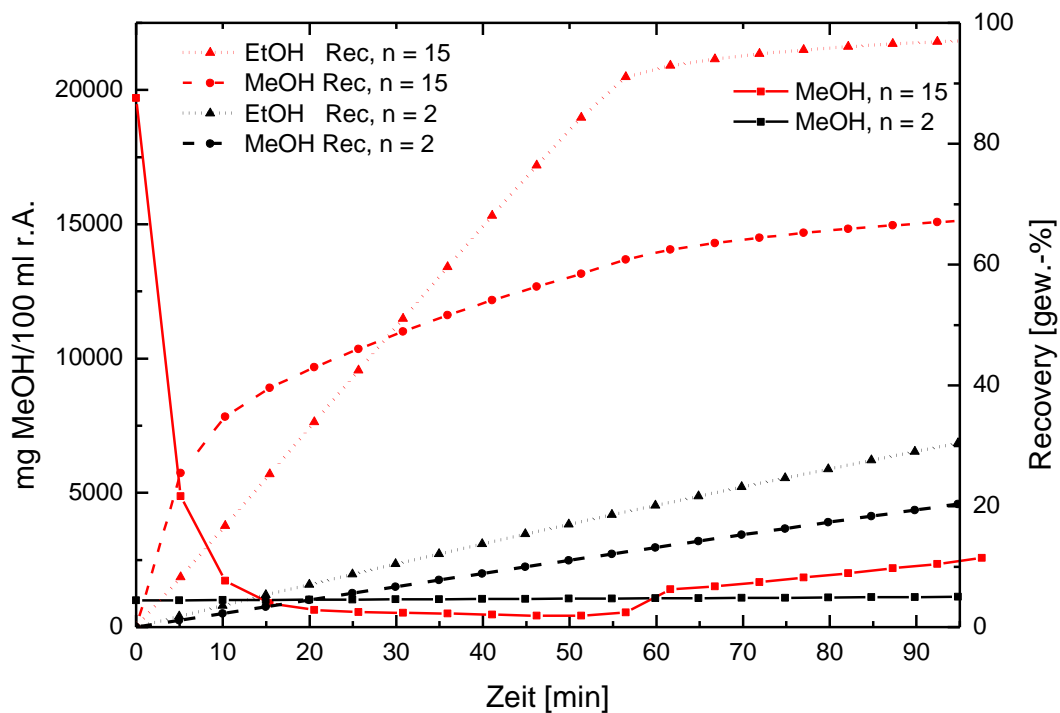


Abbildung 7-6: Verlauf der Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat sowie Verlauf der Ethanol- und der Methanolrecovery vs. Destillationszeit für $n = 2$ und $n = 15$, übrige Parameter analog zur Basissimulation

7.2.3 Einfluss des externen Rücklaufverhältnisses

Zusätzlich zu den durchgeführten Experimenten mit den Rücklaufverhältnissen $r = 1$ und $r = 10$ wurden die Rücklaufverhältnisse $r = 5$ und $r = 20$ simuliert. Die übrigen Parameter entsprechen wiederum der Basissimulation und sind in Kapitel 7.2.1 angeführt. Die Konzentrationsverläufe der Alkohole im Destillat, sowie die relative Destillatmenge sind in Abbildung 7-7 dargestellt. Als Startbedingung der Simulation wurde

der totale Rücklauf gewählt. Da als Startbedingung der Simulation totaler Rücklauf gewählt wurde, hat das zur Destillatabnahme gewählte Rücklaufverhältnis keinen Einfluss auf die Anfangszusammensetzung des Destillats zur Zeit $t = 0$. Während die Methanolkonzentration für $r = 5$ und $r = 20$ allerdings nur eine geringe Abweichung zeigt, sinkt die Ethanolkonzentration bei niedrigerem Rücklaufverhältnis zeitlich betrachtet deutlich rascher ab. Abbildung 7-8 zeigt die Auswirkung auf die Recoveries der Alkohole, sowie die Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol. Für $r = 5$ ist zu sehen, dass die ersten 10 Minuten die Recoveries nahezu identisch verlaufen, jene von Methanol einen minimal höheren Wert annimmt. Ab einer Destillationszeit von 10 Minuten ist zu sehen, dass die Methanolrecovery niedrigere Werte als die Ethanolrecovery annimmt. Die Simulation von $r = 20$ zeigt bereits zu Beginn der Destillationszeit höhere Werte für die Methanolrecovery, welche erst bei 85 Minuten unter jene von Ethanol fällt.

Dies bedeutet, dass durch ein höheres Rücklaufverhältnis die Methanolanreicherung im Destillat zu Beginn der Destillationszeit insbesondere in Bezug auf die Ethanolausbeute effizienter durchgeführt werden kann.

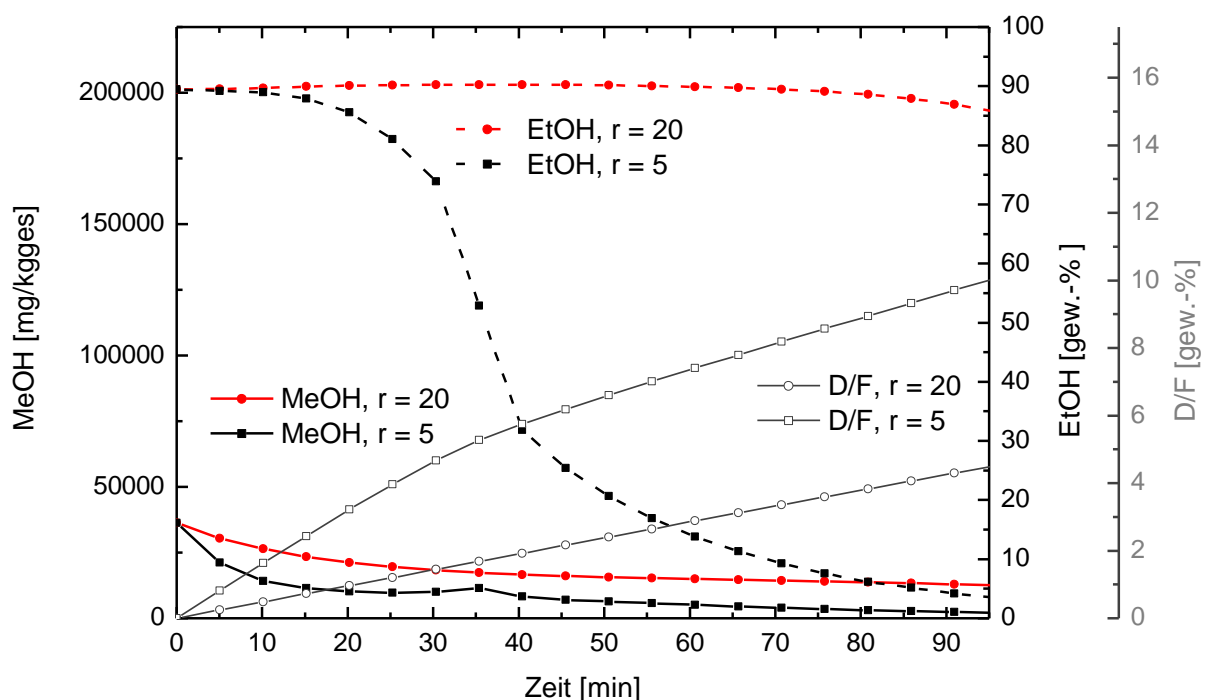


Abbildung 7-7: Verlauf der Ethanol- und der Methanolkonzentration im Destillat vs. Destillationszeit für $r = 20$ und $r = 5$, übrige Parameter analog zur Basissimulation

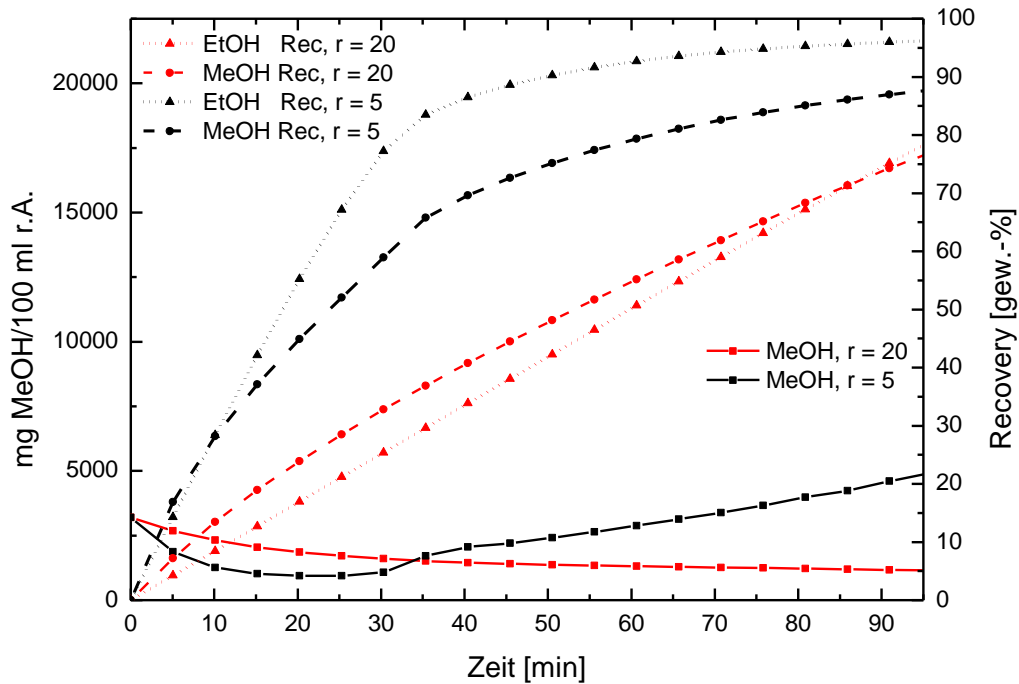


Abbildung 7-8: Verlauf der Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat sowie Verlauf der Ethanol- und der Methanolrecovery vs. Destillationszeit für $r = 20$ und $r = 5$, übrige Parameter analog zur Basissimulation

7.2.4 Einfluss der Heizleistung

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Heizleistung auf die Methanolanreicherung im Destillat behandelt. Dazu wurden die Destillatverläufe für die Heizleistungen von $Q = 100 \text{ W}$ und 400 W verglichen. Die übrigen Parameter wurden analog zu den vorigen Kapiteln der Basissimulation entsprechend gewählt. In Abbildung 7-9 und Abbildung 7-10 werden wiederum die Verläufe der Alkoholkonzentrationen im Destillat und die relative Destillatmenge bzw. die Recoveries und die Methanolkonzentration in Bezug auf reines Ethanol dargestellt. Werden die Diagramme dieses Kapitels jenen des vorigen gegenübergestellt, ist zu erkennen, dass diese für geringe Heizleistung verglichen mit hohem Rücklaufverhältnis die gleichen Tendenzen zeigen. Selbiges gilt für hohe Heizleistung und niedriges Rücklaufverhältnis.

Die Untersuchung der Heizleistung bezüglich der Methanolanreicherung in der Vorkolonne zeigt somit, dass diese mit geringerer Heizleistung effizienter geschieht, wobei angemerkt wird, dass eine minimale Belastung der Kolonne erreicht werden muss um einen entsprechenden Stoffaustausch zu gewährleisten. Um die Trennleistung der Kolonne zu steigern, müsste parallel mit der Heizleistung auch das Rücklaufverhältnis gesteigert werden. Durch diese Maßnahme würden die Konzentrationen

onsprofile von Wasser und Ethanol in der Kolonne in Richtung Sumpf verschoben werden. Die alleinige Erhöhung der Heizleistung zeigt somit einen negativen Einfluss hinsichtlich der Methanolanreicherung um Vorlauf.

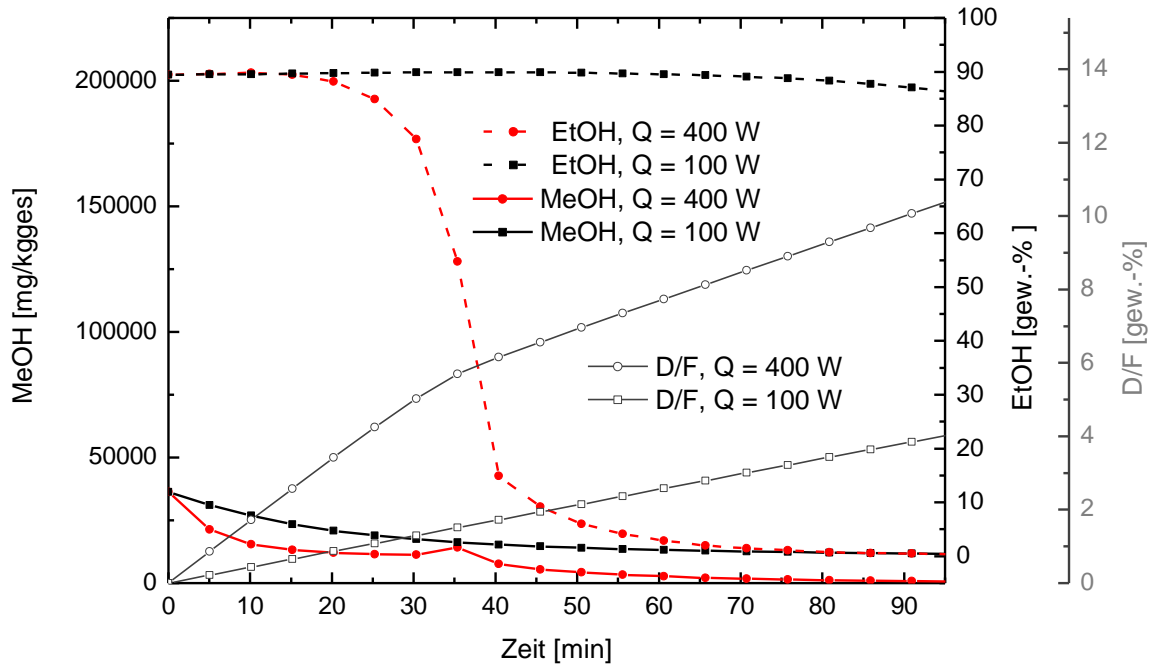


Abbildung 7-9: Verlauf der Ethanol- und der Methanolkonzentration im Destillat vs. Destillationszeit für $Q = 400 \text{ W}$ und $Q = 100 \text{ W}$, übrige Parameter analog zur Basissimulation

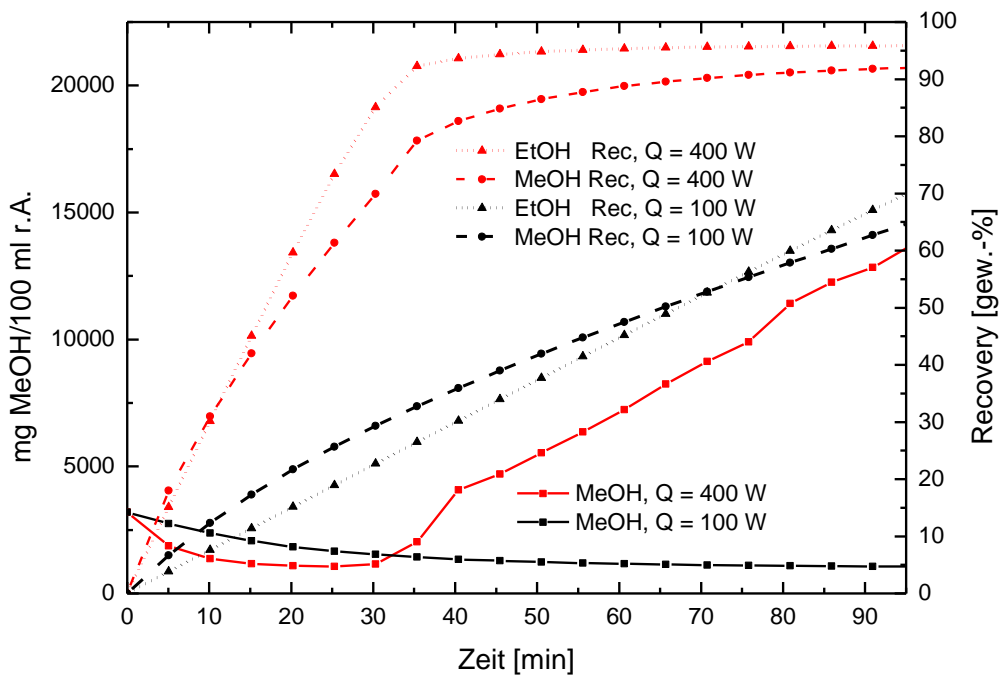


Abbildung 7-10: Verlauf der Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat sowie Verlauf der Ethanol- und der Methanolrecovery vs. Destillationszeit für $Q = 400 \text{ W}$ und $Q = 100 \text{ W}$, übrige Parameter analog zur Basissimulation

7.2.5 Einfluss des Hold up

Um den in der Literatur ambivalent diskutierten Einfluss des flüssigen Hold up der gesamten Kolonne auf die Trennleistung zu untersuchen, wurde dieser für Werte von 1 mol-% und 10 mol-% in Bezug auf die Einsatzmenge simuliert. Die Ergebnisse sind analog zu den vorigen Kapiteln in den folgenden beiden Abbildungen dargestellt. Die übrigen Kolonnenparameter entsprechen erneut der Basissimulation.

In Abbildung 7-11 wird deutlich, dass der Hold up einen positiven Einfluss auf die Methanolkonzentration zu Beginn der Destillation hat, da diese für den geringeren Hold up den doppelten Wert annimmt. Weiters ist zu erkennen, dass auch die Ethanolkonzentration mit höherem Hold up geringere Werte annimmt. Dies beruht auf der mit höherem Hold up einhergehenden Durchmischung der Flüssigkeiten, welche wiederum zu einer Reduktion der Trennschärfe der Komponenten führt. Dadurch wird das Konzentrationsprofil über die Zeit generell geglättet. Die relative Destillatmenge D/F bleibt innerhalb der ersten 60 Minuten für die unterschiedlichen Werte des Hold up nahezu unbeeinflusst.

Die auf reines Ethanol bezogenen Methanolkonzentration, welche in Abbildung 7-12 dargestellt ist, wird durch den Hold up analog zur Gesamtkonzentration von Methanol, ebenfalls negativ beeinflusst.

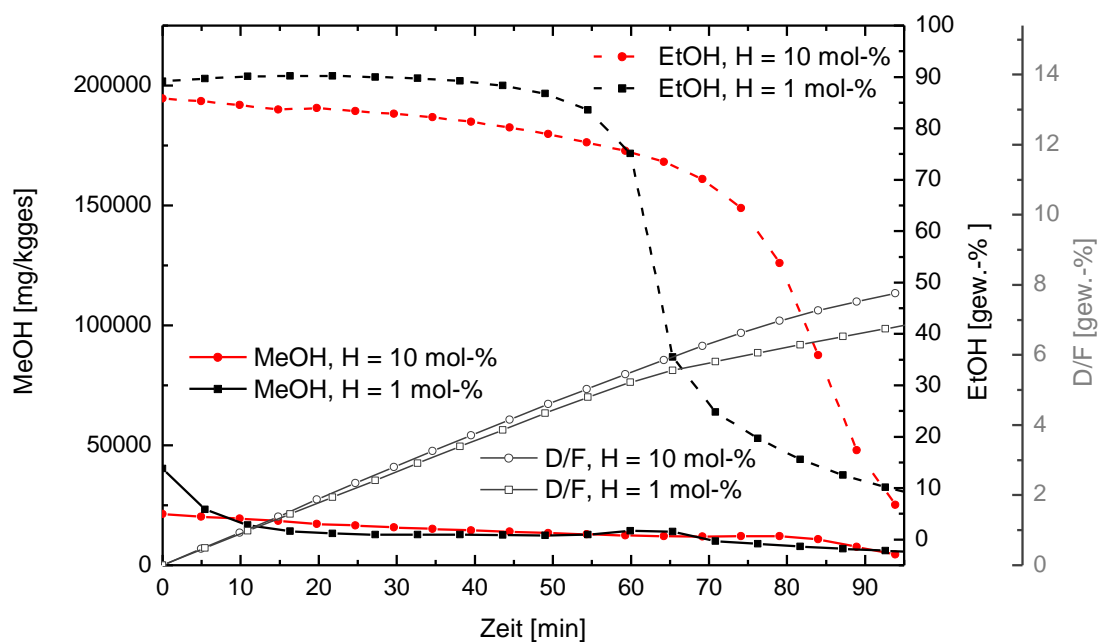


Abbildung 7-11: Verlauf der Ethanol- und der Methanolkonzentration im Destillat vs. Destillationszeit für H = 10 mol-% und für H = 1 mol-%, übrige Parameter analog zur Basissimulation

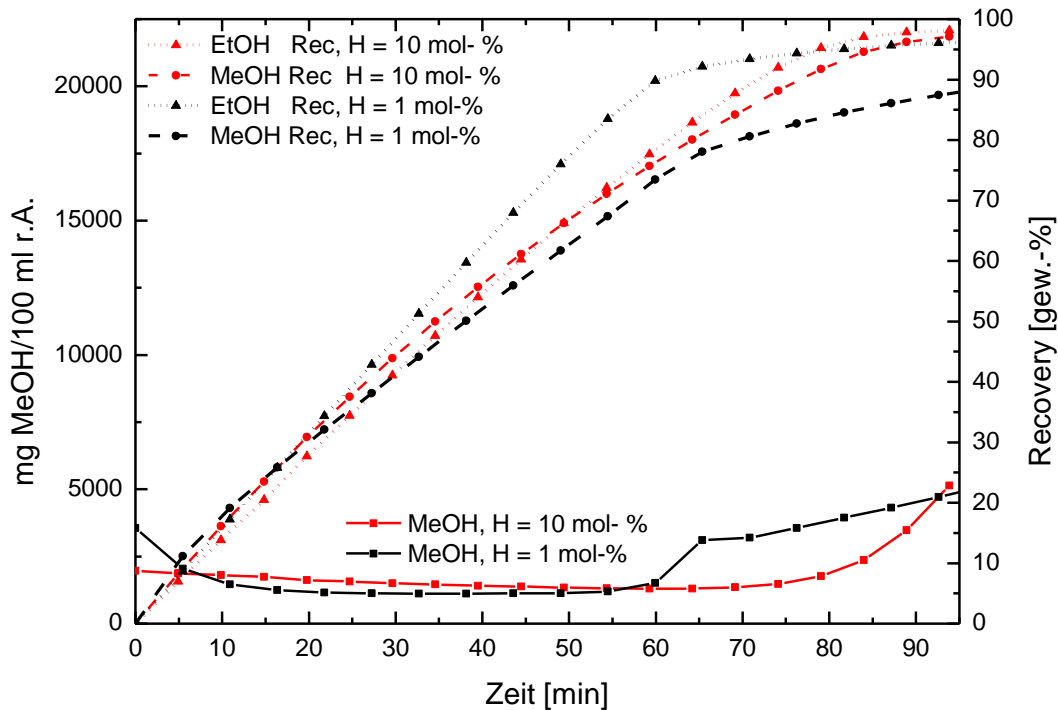


Abbildung 7-12: Verlauf der Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat sowie Verlauf der Ethanol- und der Methanolrecovery vs. Destillationszeit für $H = 10 \text{ mol-}\%$ und $H = 1 \text{ mol-}\%$, übrige Parameter analog zur Basissimulation

7.2.6 Einfluss der Feedzusammensetzung

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Zusammensetzung des Feedgemisches auf die Trennleistung der Kolonne beschrieben. Der Grund der durchgeführten Untersuchung liegt in der Fragestellung, ab welcher Ethanolkonzentration eine Anreicherung von Methanol im Destillat möglich ist. Hierzu wurden Simulationen für fünf unterschiedliche Ausgangsgemische durchgeführt, bei welchen das Verhältnis von Methanol zu Ethanol konstant gehalten wurde. Die Zusammensetzung dieser Mischungen sind in Tabelle 7-4 angeführt. Die Ergebnisse der Simulation sind in Abbildung 7-13 bis Abbildung 7-19 dargestellt. Wird der Verlauf der Ethanolkonzentration betrachtet, fällt zunächst auf, dass diese zugunsten der steigenden Methanolkonzentration zu Beginn der Destillation mit zunehmendem Anteil an Alkoholen im Feed abnimmt. Dieser Effekt wird mit zunehmendem Ethanol-Anteil größer. Weiters ist zu erkennen, dass die Ethanolkonzentration im Destillat ab einer Destillationszeit von 20 Minuten unabhängig von der Feedzusammensetzung bei rund 90 gew.-% liegt. Die Methanolkonzentration im Destillat wird hingegen nicht nur zu Beginn der Destillation von der Feedzusammensetzung beeinflusst.

Tabelle 7-4: Mischungszusammensetzungen zur simulativen Untersuchung des Einflusses auf die Trennleistung der Kolonne

Mischung	Methanol	Ethanol	Wasser
Nr.	[gew.-%]	[gew.-%]	[gew.-%]
1	0,4	20	79,6
2	0,8	40	59,2
3	1,2	60	38,8
4	1,6	80	18,4
5	1,8	90	8,2

Diese liegt für die Mischung 1 aus Tabelle 7-4 zu Beginn der Destillation bei 6,8 gew.-% Methanol nach 95 Minuten bei 1,67 gew.-% im Destillat. Mischung 2 mit einem Ethanolanteil von 40 gew.-% im Feed liegt zu Beginn bei 9,8 gew.-% Methanol nach 95 Minuten bei 2,4 %. Für die höchste Ethanolkonzentration von 90 gew.-% im Feed beläuft sich die im Destillat erzielte Methanolkonzentration auf 31,5 gew.-% nach 95 Minuten auf 6 gew.-%. Setzt man die jeweils erreichten Methanolkonzentrationen am Anfang der Destillation und nach 95 Minuten ins Verhältnis, ist folgendes zu erkennen. Dieses Verhältnis der Methanolkonzentrationen nimmt mit zunehmendem Anteil an Ethanol resp. Methanol (konstantes Verhältnis im Feed MeOH/EtOH = 1/50) zu. Der beobachtete Verlauf deckt sich mit dem Trend der relativen Flüchtigkeiten von Methanol und Ethanol, welche in Kapitel 5.2.5 dargestellt sind. Die Methanol- bzw. Ethanol-Recoveries in Abbildung 7-16 und Abbildung 7-18 verdeutlichen diesen Verlauf, da das Verhältnis von Methanol- zu Ethanol-Recovery – im Folgenden auch als relative Methanolrecovery bezeichnet – mit zunehmendem Anteil an Alkoholen steigt. Dieses Verhältnis ist für die untersuchten Feedzusammensetzungen in Abbildung 7-19 dargestellt. Für die Ausgangsmischung mit einem Ethanolanteil von 90 gew.-% liegt dieser Wert Beginn der Destillation bei 11, für die 20%-ige Mischung bei 2,1.

Wird die relative Destillatmenge betrachtet, ist in Abbildung 7-13 bis Abbildung 7-17 zu sehen, dass diese mit zunehmender Ethanolkonzentration steigt und sich zwischen den Werten 8,7 und 9,08 bewegt. Somit wird mit zunehmender Konzentration an Leichtsiedern im Feed bei sonst analogen Parametern die Destillationsrate und

somit auch die relative Destillatmenge gesteigert, was zu erwarten war.

Zusammenfassend wird festgestellt, dass ein höherer Anteil an Ethanol und Methanol im Feed prinzipiell zu einer effizienteren destillativen Trennung dieser Alkohole führt. Dies bedeutet, dass die bestmögliche Abtrennung von Methanol im Vorlauf des Feinbrandes durchzuführen ist.

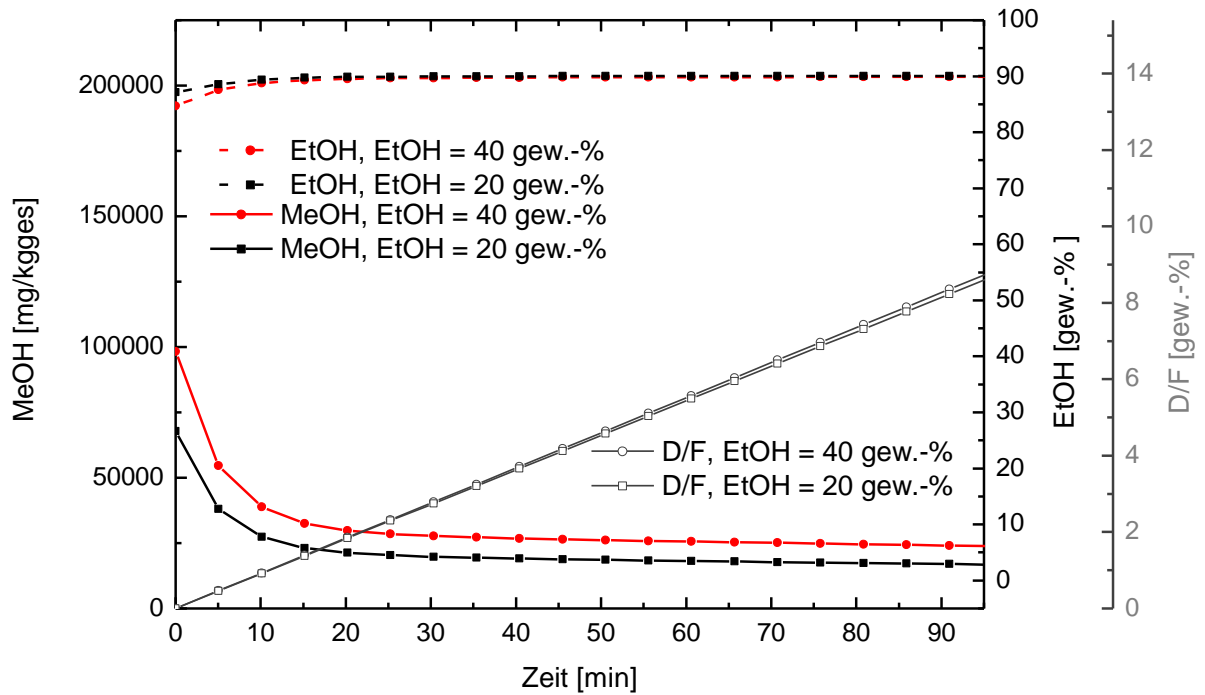


Abbildung 7-13: Verlauf der Ethanol- und der Methankonzentration im Destillat vs. Destillationszeit für 20 gew.-% und 40 gew.-% Ethanol im Feed, MeOH/EtOH = 1/50, übrige Parameter analog zur Basissimulation

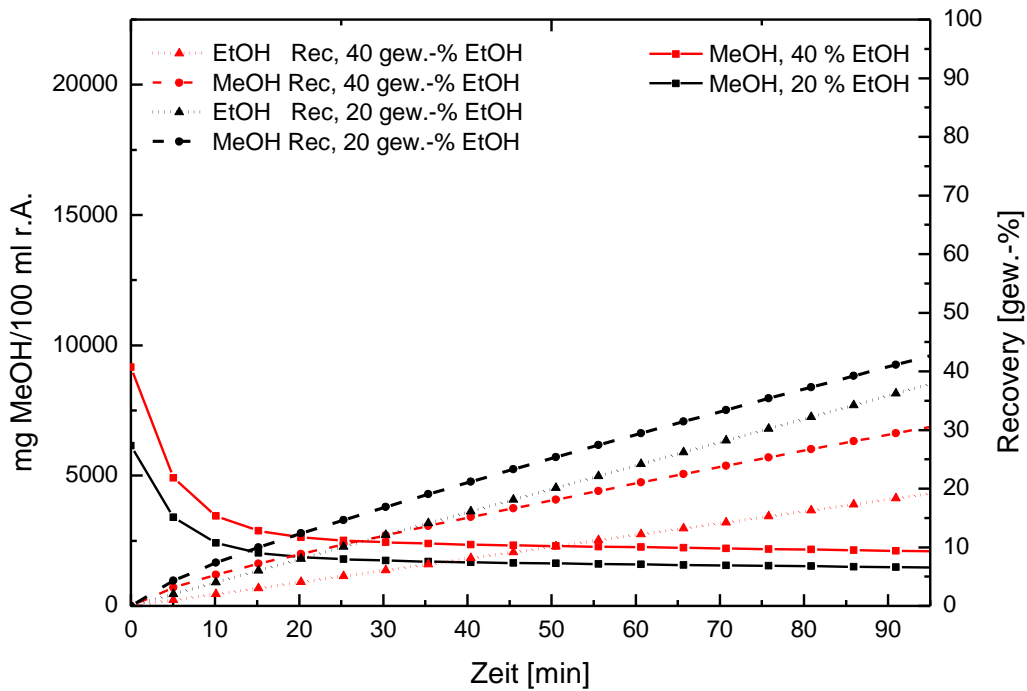


Abbildung 7-14: Verlauf der Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat sowie Verlauf der Ethanol- und der Methanolrecovery vs. Destillationszeit für 20 gew.-% und 40 gew.-% Ethanol im Feed, MeOH/EtOH = 1/50, übrige Parameter analog zur Basissimulation

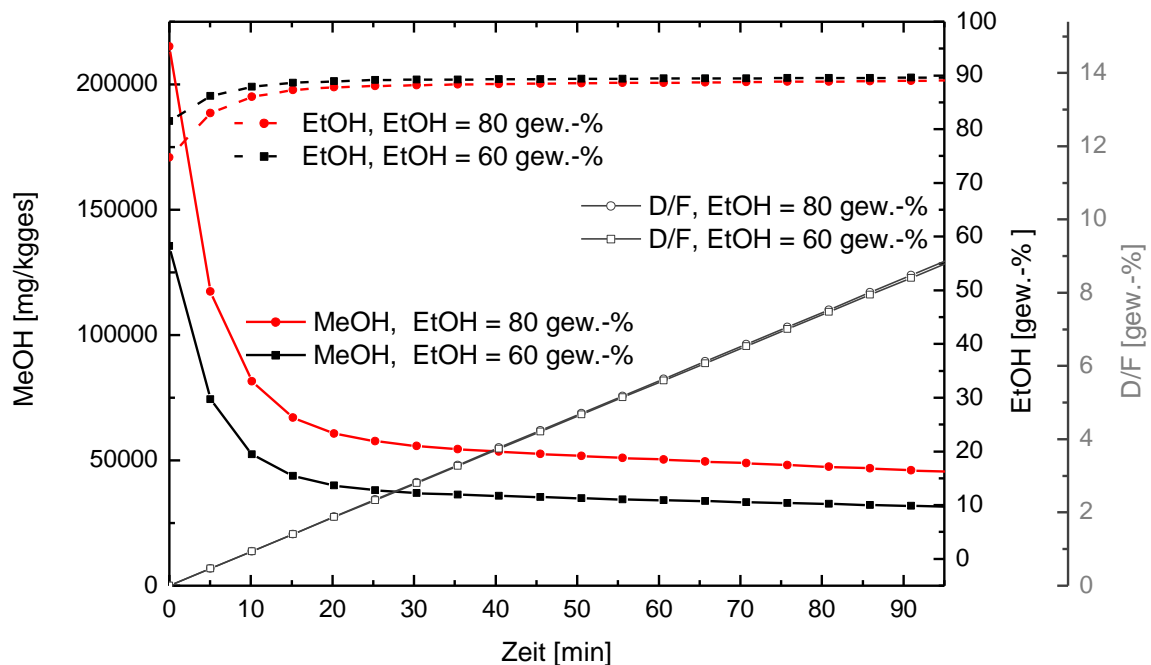


Abbildung 7-15: Verlauf der Ethanol- und der Methanolkonzentration im Destillat vs. Destillationszeit für 60 gew.-% und 80 gew.-% Ethanol im Feed, MeOH/EtOH = 1/50 übrige Parameter analog zur Basissimulation

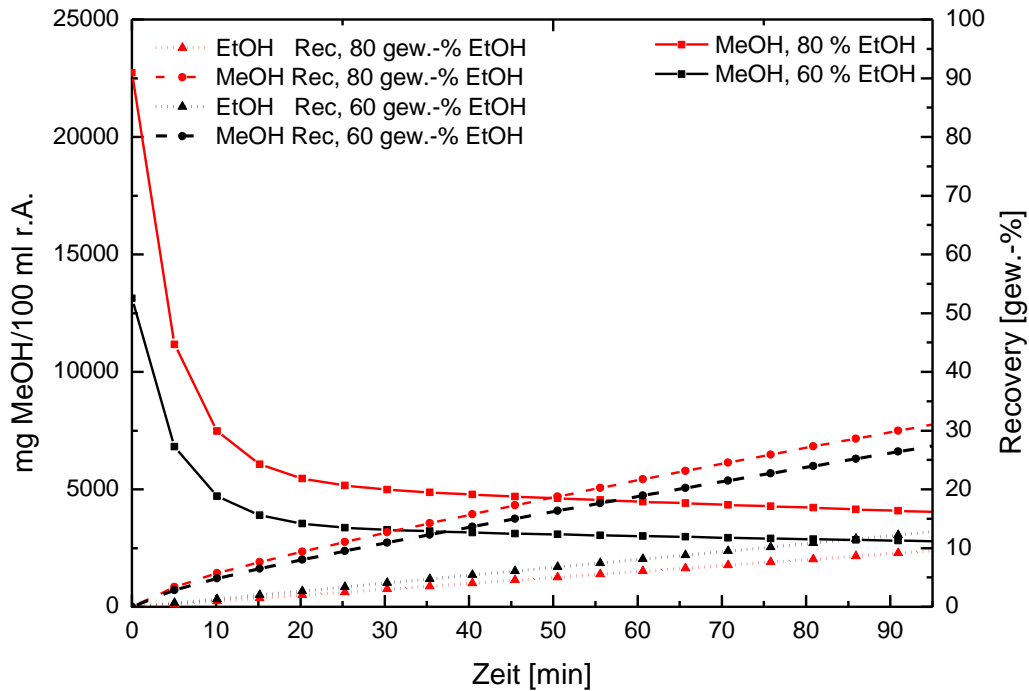


Abbildung 7-16: Verlauf der Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat sowie Verlauf der Ethanol- und der Methanolrecovery vs. Destillationszeit für 60 gew.-% und 80 gew.-% Ethanol im Feed, MeOH/EtOH = 1/50, übrige Parameter analog zur Basissimulation

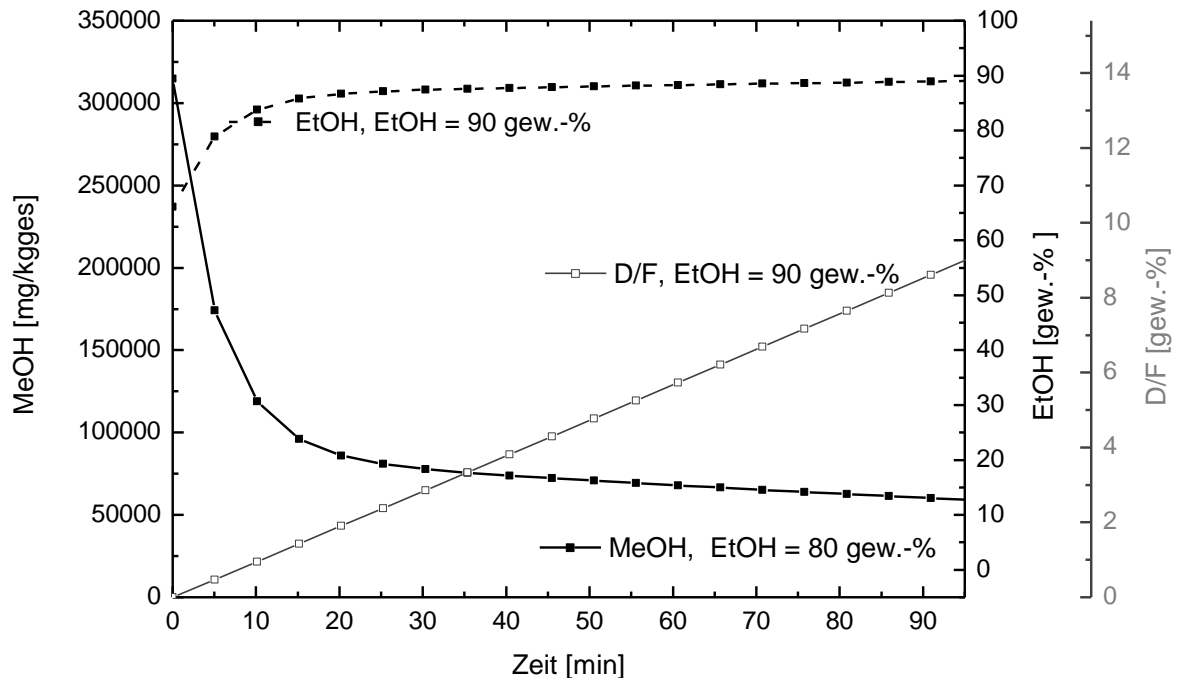


Abbildung 7-17: Verlauf der Ethanol- und der Methanolkonzentration im Destillat vs. Destillationszeit für 90 gew.-% Ethanol im Feed, MeOH/EtOH = 1/50 übrige Parameter analog zur Basissimulation

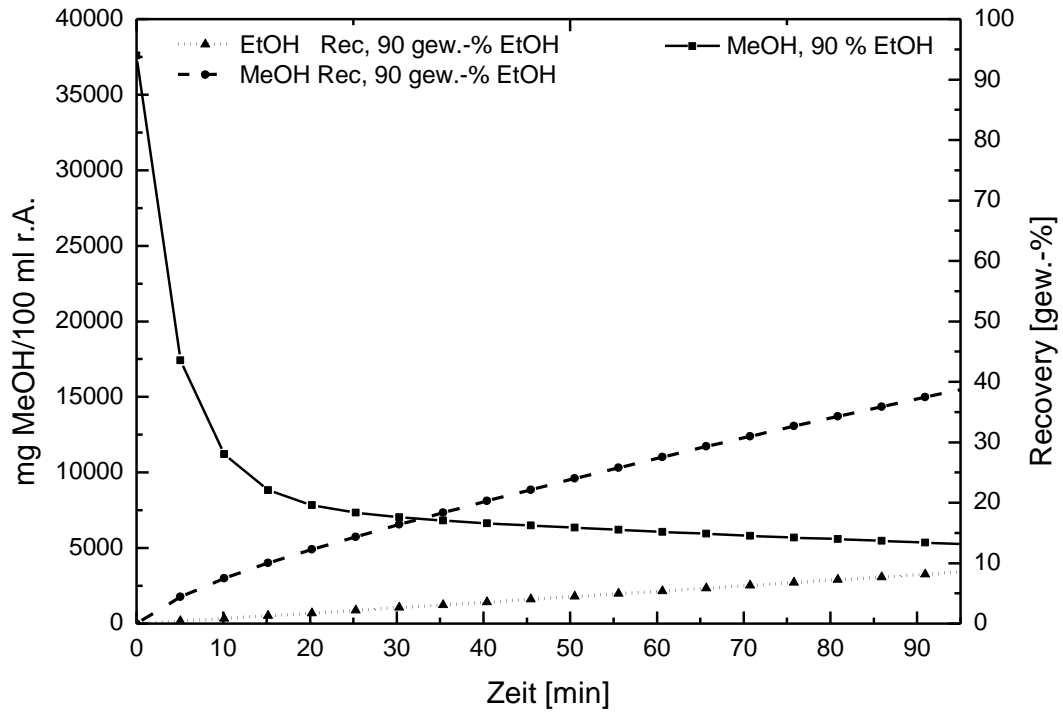


Abbildung 7-18: Verlauf der Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat sowie Verlauf der Ethanol- und der Methanolrecovery vs. Destillationszeit für 90 gew.-% Ethanol im Feed, MeOH/EtOH = 1/50, übrige Parameter analog zur Basissimulation

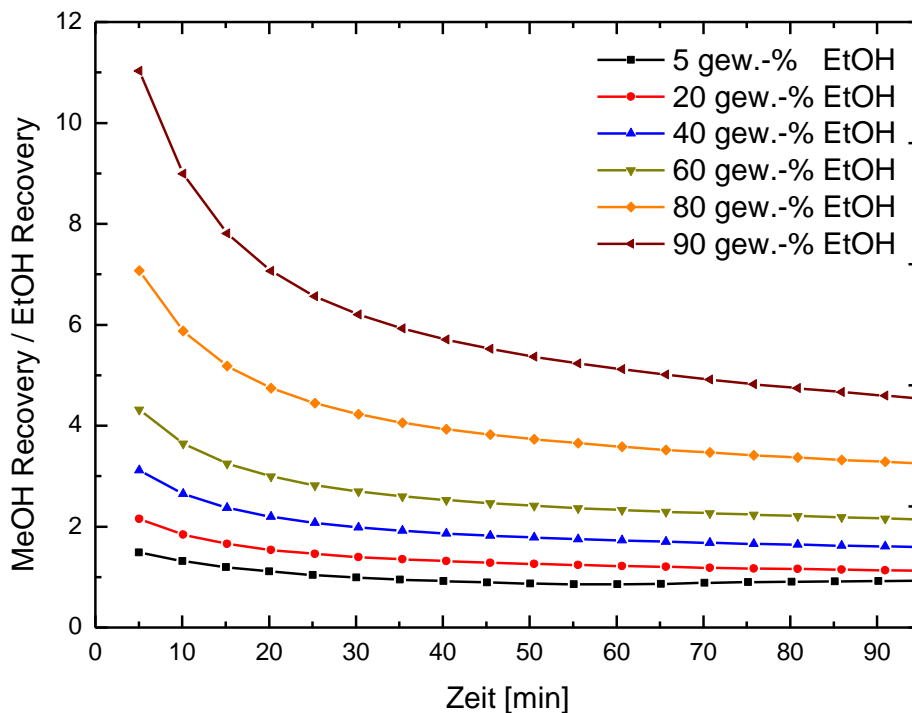


Abbildung 7-19: Verhältnis des MeOH/EtOH Recoveries für 5 gew.-% bis 90 gew.-% EtOH, MeOH/EtOH = 1/50

7.3 Durchgeführte Versuche (40 L)

Nach den grundlegenden Untersuchungen des Trennverhaltens des ternären Systems in der 2 L-Laborkolonne werden in diesem Kapitel die experimentellen Untersuchungen in der 40 L-Destillationsanlage ohne externen Rücklaufteiler behandelt. Die Experimente zielten darauf ab, die Methanolabtrennung im Vorlauf einer herkömmlichen, in der Landwirtschaft eingesetzten Destillationsapparatur durch die in Kapitel 6.2 beschriebenen Adaptierungen zu verbessern. Dazu wurden drei apparativ unterschiedliche Konzepte untersucht. Im ersten Aufbau wurde der Dampf durch die gepackte Kolonne mit Doppelmantel geführt und der Einfluss der Temperatur des Wassers, welches den Doppelmantel durchströmt - im Folgenden als Manteltemperatur bezeichnet - auf die Trennleistung untersucht. Die zweite Ausführung beruhte darauf, den aufsteigenden Dampf über das Geistrohr unter einem Winkel von 45° zu führen. Im dritten Ansatz wurde das Geistrohr senkrecht montiert und mit einem Kupfergeflecht gepackt. Die aktive Höhe des senkrechten Geistrohres und der gepackten Kolonne mit Doppelmantel wiesen den gleichen Wert von 60 cm auf.

Zur experimentellen Untersuchung wurden je 7 kg des zu trennenden Ausgangsgemisches in der Brennblase vorgelegt und erhitzt.

In den vorigen Kapiteln wurde gezeigt, dass die Trennung der Alkohole bei höheren Konzentrationen im Ausgangsgemisch effizienter durchgeführt werden kann. Die Gegenüberstellung der Trennleistungen unterschiedlicher Ansätze soll jedoch zur Bewertung bzw. zum Vergleich der Effizienz auch bei niedrigeren Alkoholkonzentrationen im Ausgangsgemisch erfolgen. Dadurch soll neben der generellen Trenneffizienz weiters die grundsätzliche Möglichkeit in Betracht gezogen werden, entgegen der üblichen Praxis die Destillation von Obstbränden ohne Doppelbrand (Roh- und Feinbrand) durchzuführen. Diese Prozessführung würde eine Schonung temperaturempfindlicher Aromastoffe ermöglichen.

7.3.1 Gepackte senkrechte Kolonne mit Doppelmantel

Zunächst wurde die gepackte Kolonne mit Doppelmantel untersucht. Dazu wurde das in Tabelle 7-5 angeführte Ausgangsgemisch verwendet, welches von typischen Maischekonzentrationen abgeleitet wurde und somit dem Einsatzgemisch eines Rohbrandes entspricht.

Tabelle 7-5. Zusammensetzung des Eingangsgemisches zur Untersuchung des Arbeitsbereichs der gepackten Kolonne mit Doppelmantel

Methanol	Ethanol	Wasser	Einsatzgemisch
[gew.-%]	[gew.-%]	[gew.-%]	[kg]
0,1	5	94,9	7,00

Zur Ermittlung des optimalen Betriebspunktes der Kolonne wurden die Heizleistung und die Manteltemperatur variiert. Ziel dieser Untersuchung war es, die Dampfbelastung bzw. den internen Rücklauf der Kolonne hinsichtlich Trennleistung zu optimieren. Dadurch sollte der maximale Stoffaustausch und somit die beste Trennleistung der Kolonne erreicht werden. Im Zuge dessen wurde eine Versuchsmatrix aus folgenden Heizleistungen und Manteltemperaturen aufgestellt.

Heizleistungen

- 950 W, 1300 W, 1540 W, 2630 W

Manteltemperaturen

- 60 °C, 65 °C, 69 °C, 72 °C, 76 °C, 80 °C (nur bei 2630 W)

Es wird angemerkt, dass nicht alle Elemente der Matrix untersucht wurden. Dies wird in den folgenden Kapiteln gesondert begründet und kommentiert.

7.3.1.1 Einfluss der Heizleistung und des internen Rücklaufs - 950 Watt

Bei den Versuchen mit einer Heizleistung von 950W, führten geringere Kolonnen-temperaturen dazu, dass über einen Zeitraum von zweieinhalb Stunden keine Destillatabnahme erfolgte, woraufhin der entsprechende Versuch abgebrochen wurde. Für Manteltemperaturen bis 76 °C wurde folglich der aufsteigende Dampf vollständig kondensiert, wodurch sich der Betriebszustand totalen Rücklaufs einstellte. Lediglich die Manteltemperatur von 80 °C ermöglichte eine Destillatabnahme. Die Ergebnisse dieses Versuches sind in Abbildung 7-20 dargestellt. Darin ist ersichtlich, dass die Ethanolkonzentration im Destillat ab der zweiten Fraktion über 90 gew.-% und nach einer Destillatmenge von 270 g bei rund 92 gew.-% und somit nahe am azeotropen Punkt von Ethanol und Wasser liegt. Der Ethanolgehalt im Destillat steigt offensichtlich im Verlauf der Destillation. Der Verlauf der Methanolkonzentration im Destillat, welche im untersuchten Zeitraum stetig steigt, zeigt diesen Effekt noch deutlicher. Dieses Verhalten entspricht zunächst nicht den Erwartungen, kann aber durch die

konstante Manteltemperatur erklärt werden. Zu Beginn der Destillation wirkte das temperierte Wasser im Mantel als Begleitheizung, wodurch die Trennleistung im oberen Teil der Kolonne reduziert wurde. Zusätzlich zur dadurch erzielten Verminderung der theoretischen Trennstufen wurde durch die Begleitheizung der interne Rücklauf verringert, und dadurch eine weitere Reduktion der Trennleistung erzeugt. Durch die stetige Abnahme der Leichtsieder im Blaseninhalt stieg mit zunehmender Destillationszeit die Siedetemperatur der Mischung. Dies führte zur Umkehr der Wirkung des temperierten Kolonnenmantels, welcher in weiterer Folge als partieller Kondensator fungierte. Dadurch wurden wiederum der interne Rücklauf und die Trennleistung der Kolonne erhöht. Demzufolge konnte die Trennleistung der Kolonne mit zunehmender Destillationszeit, bzw. durch Reduzierung des Leichtsiederanteils in der Kolonne, folglich die Konzentration von Methanol im Destillat erhöht werden. Das beobachtete Verhalten korreliert mit dem Verlauf der relativen Destillatmenge, da die Destillationsrate durch Erhöhung des internen Rücklaufs abnimmt. Die relative Destillatmenge erreichte am Ende der Destillationszeit einen Wert von rund 3,9 gew.-%. Dies ist in Abbildung 7-21 dargestellt, in welcher neben der Methanol- und der Ethanolkonzentration die relative Destillatmenge gegen die Destillationszeit aufgetragen ist. In Abbildung 7-22 sind die Methanolkonzentration im Destillat bezogen auf reines Ethanol und die Verläufe der Methanol- und der Ethanol-Recoveries gegen die Destillatmenge aufgetragen. Nach einer Destillatmenge von 270 g, dies entspricht einer Destillationszeit von 280 Minuten, wurden 70 gew.-% des eingesetzten Ethanols und 67 gew.-% des eingesetzten Methanols im Destillat abgezogen. Die relative Methanolrecovery nimmt zu Beginn den Wert 0,86 an, am Ende der betrachteten Destillationszeit 0,97. Dies bedeutet, dass in diesem Zeitraum Methanol verglichen mit Ethanol im geringeren Maße abgetrennt wurde und dadurch eine effiziente Anreicherung von Methanol zu Beginn der Destillation durch diese Betriebsweise nicht möglich ist. Jedoch wird hervorgehoben, dass die Trennschärfe bezüglich der Abtrennung der Alkohole von Wasser auf eine sehr effiziente Destillationsanlage schließen lässt, da Ethanolkonzentrationen in der Nähe des azeotropen Punktes erreicht wurden.

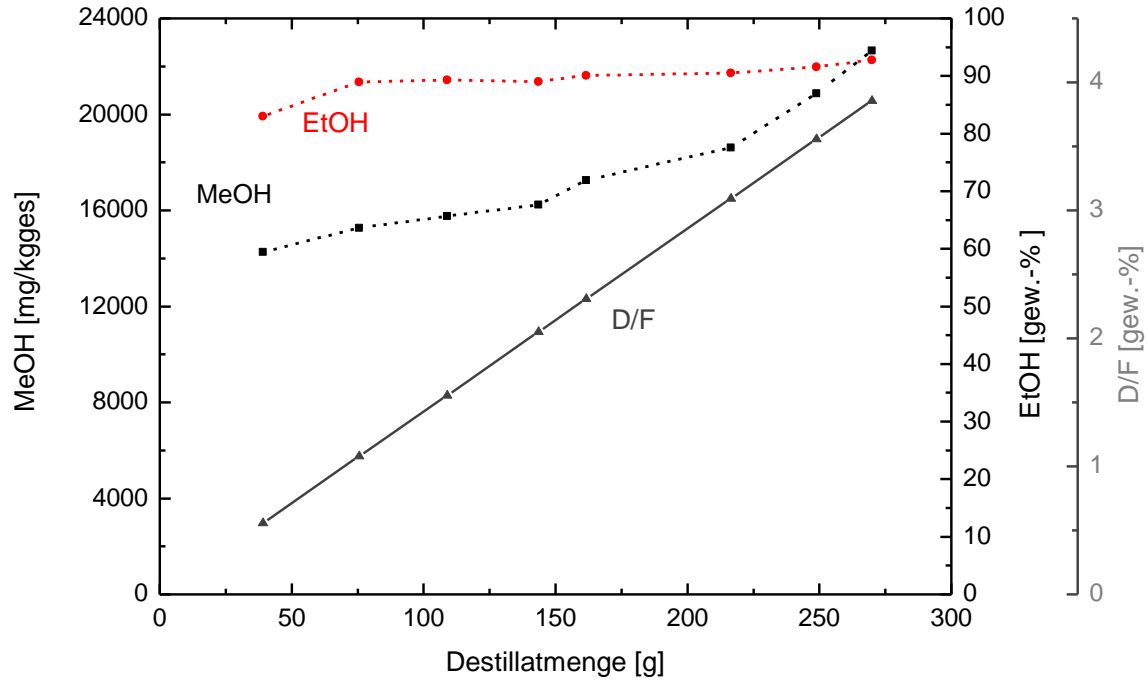


Abbildung 7-20: Verlauf der Ethanol- und der Methanolkonzentration im Destillat vs. Destillatmenge, gepackte Kolonne mit Doppelmantel, $Q = 950 \text{ W}$, Manteltemperatur = $80 \text{ }^\circ\text{C}$

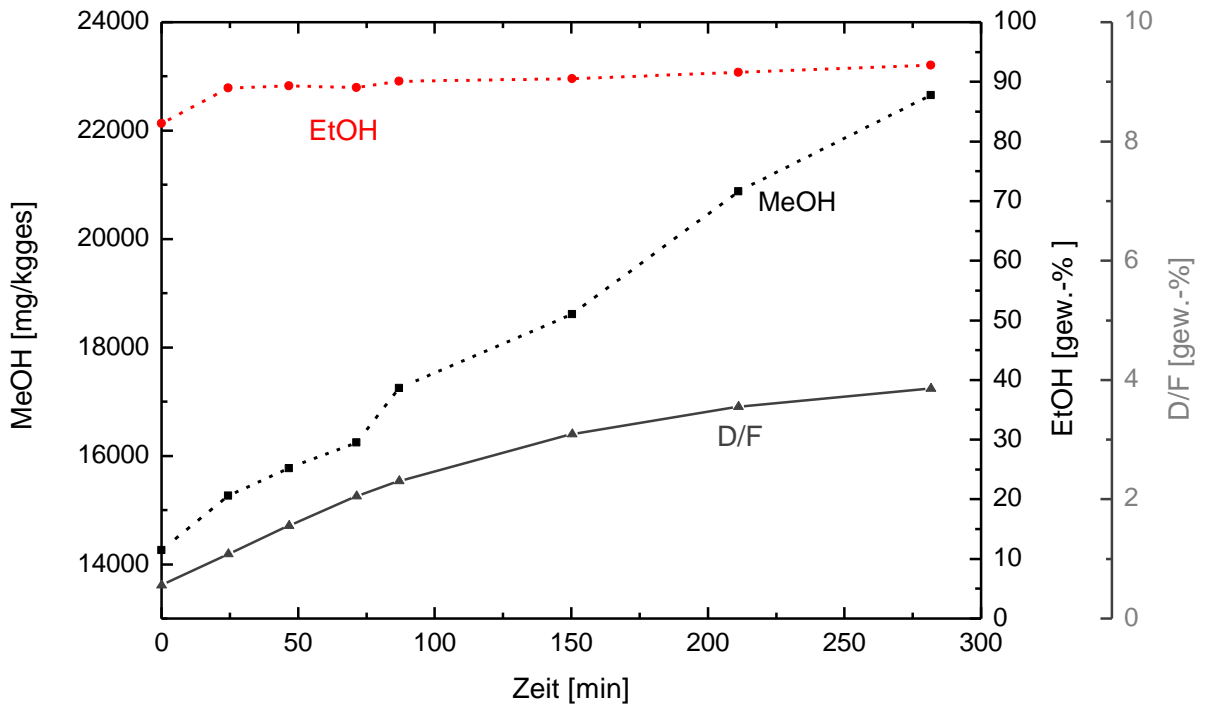


Abbildung 7-21: Verlauf der Ethanol- und der Methanolkonzentration im Destillat vs. Destillationszeit, gepackte Kolonne mit Doppelmantel, $Q = 950 \text{ W}$, Manteltemperatur = $80 \text{ }^\circ\text{C}$

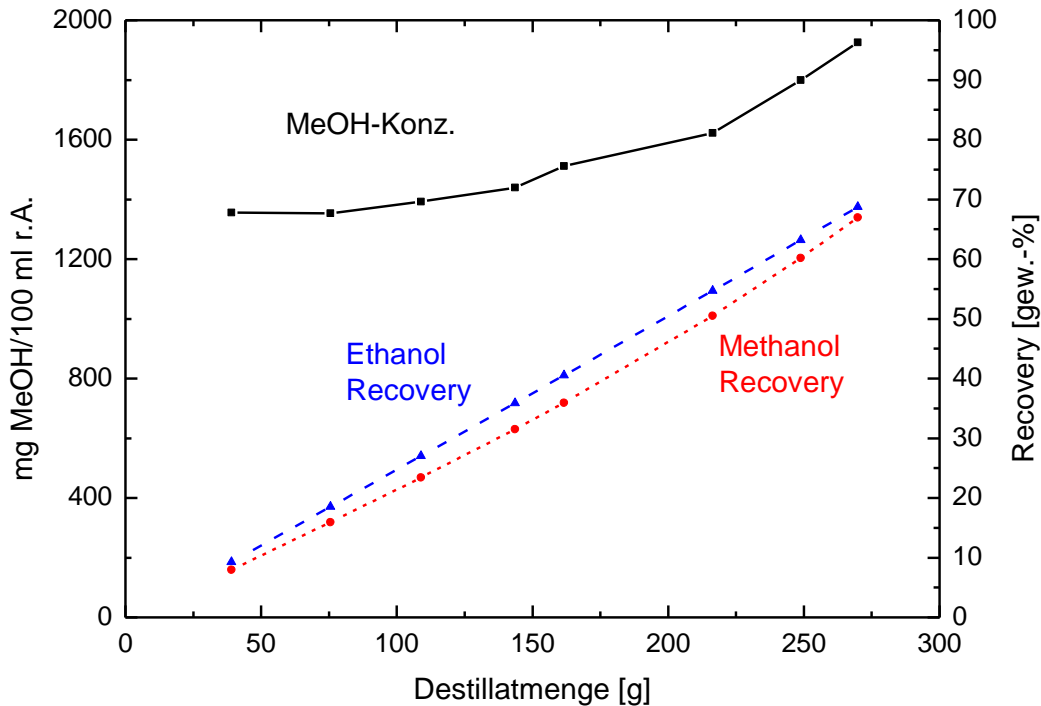


Abbildung 7-22: Verlauf der Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat sowie Verlauf der Ethanol- und der Methanolrecovery vs. Destillationszeit, gepackte Kolonne mit Doppelmantel, $Q = 950 \text{ W}$, Manteltemperatur = $80 \text{ }^\circ\text{C}$

7.3.1.2 Einfluss der Heizleistung und des internen Rücklaufs - 1300 W

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse mit einer Heizleistung von 1300 W dargestellt. Zu Beginn der Versuchsreihe stellte sich heraus, dass eine Manteltemperatur von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ bei einer Heizleistung von 1300 W dazu führte, dass die Kolonne aufgrund zu hoher Belastung flutete, woraufhin das Experiment beendet wurde. Im Folgenden werden daher ausschließlich die Ergebnisse der Experimente mit den verbleibenden untersuchten Manteltemperaturen diskutiert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Diagramme in zwei Bereiche unterteilt. In Abbildung 7-23 sind die Methanol- und die Ethanolkonzentrationen gegen die Destillatmenge aufgetragen. Abbildung 7-24 zeigt im oberen Diagrammbereich die Methanolkonzentration im Destillat bezogen auf reines Ethanol über die Destillatmenge aufgetragen. Im unteren Bereich ist die relative Destillatmenge D/F dargestellt, welche Auskunft über den Destillationsfortschritt geben soll. In Abbildung 7-25 sind die Methanolrecovery und die relative Methanolrecovery gegen die Destillatmenge aufgetragen.

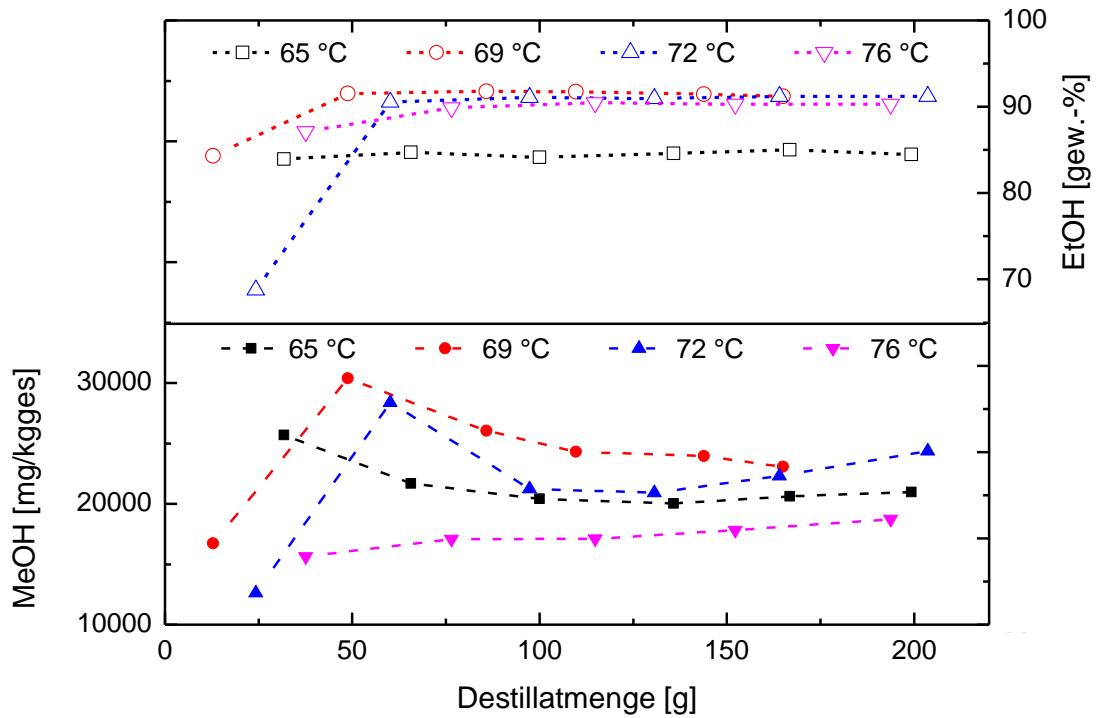


Abbildung 7-23: Methanol- und Ethanolkonzentration im Destillat bei Manteltemperaturen von 65 °C, 69 °C, 72 °C und 76 °C vs. Destillatmenge, Heizleistung 1300 W

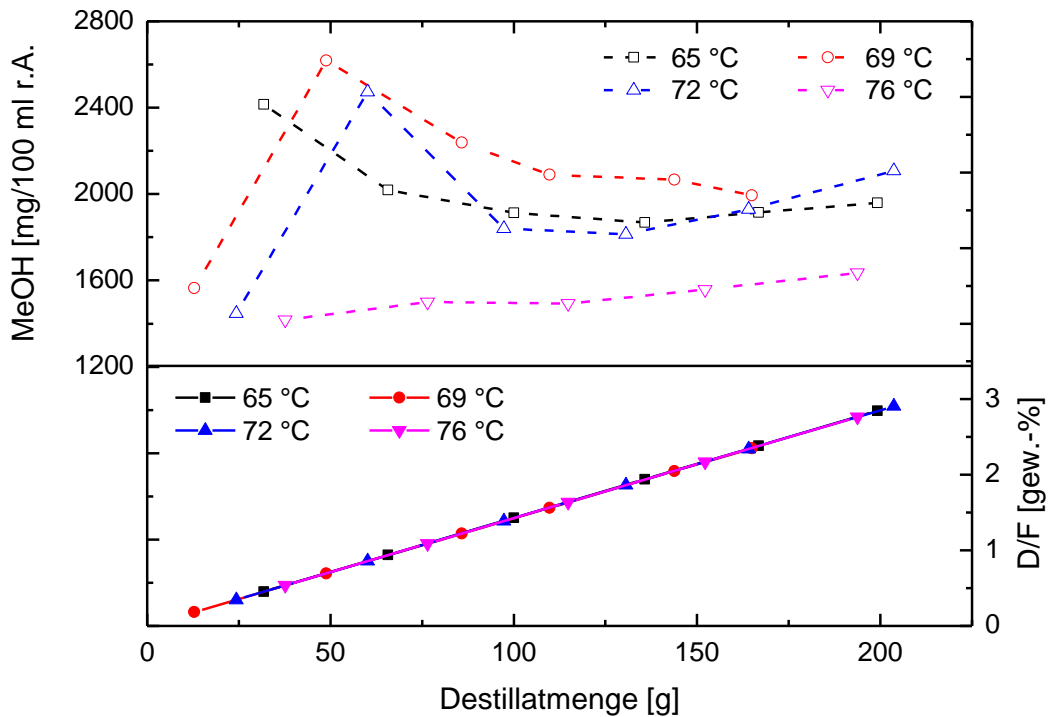


Abbildung 7-24: Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat und relative Destillatmenge bei Manteltemperaturen von 65 °C, 69 °C, 72 °C und 76 °C vs. Destillatmenge, Heizleistung 1300 W

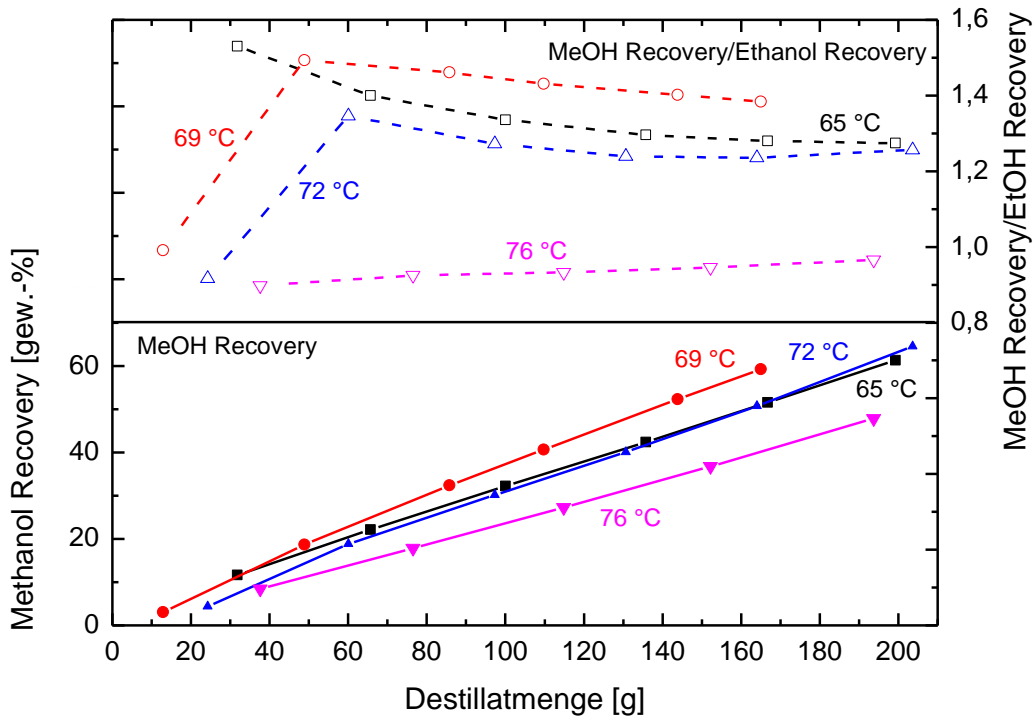


Abbildung 7-25: Methanolrecovery und Verhältnis von Methanol- zu Ethanolrecovery bei Manteltemperaturen von 65 °C, 69 °C, 72 °C und 76 °C vs. Destillatmenge, Heizleistung 1300 W

Betrachtet man zunächst die Ethanolkonzentrationen im Destillat, welche im oberen Diagrammbereich dargestellt sind, ist folgendes zu erkennen. Bei der Manteltemperatur von 65°C wird bereits bei der ersten Probe eine annähernd konstante Ethanolkonzentration von 84 gew.-% Ethanol erreicht. Bei den übrigen Manteltemperaturen von 69 °C, 72 °C und 76 °C steigt die Ethanolkonzentration im Destillat an und erreicht ab der zweiten Probe Werte von rund 91 gew.-%. Werden die Methanolkonzentrationen im Destillat betrachtet, ist zu sehen, dass diese sowohl absolut als auch auf reines Ethanol bezogen bei 65 °C zu Beginn die höchsten Werte annehmen. Im weiteren Destillationsverlauf nehmen diese ab. Für die Manteltemperaturen von 69 °C und 72 °C werden die höchsten Methanolkonzentrationen in der zweiten Fraktion erreicht und sinken im weiteren Verlauf wieder ab. Die Manteltemperatur von 76 °C liefert insgesamt die niedrigsten Methanolkonzentrationen, wobei diese mit zunehmendem Destillationsfortschritt tendenziell steigen. In Bezug auf das eigentliche Ziel, Methanol zu Beginn der Destillation unter möglichstem geringem Ethanolabzug im Destillat anzureichern, werden die Recoveries in Abbildung 7-25 dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass die relative Methanolrecovery für die Manteltemperatur von

65 °C zu Beginn am höchsten ist, und einen Wert von 1,53 annimmt, und im Bereich der untersuchten Fraktionen auf einen Wert von 1,27 absinkt. Die Manteltemperatur von 69 °C liefert bei der zweiten Fraktion ebenso ein vergleichbares Verhältnis der Recoveries von 1,5, welches in weiterer Folge auf einen Wert von 1,3 absinkt. Bei der Manteltemperatur von 72 °C und 76 °C liegen die maximal erreichten Verhältnisse der Methanol- zur Ethanolrecovery tiefer mit 1,35 resp. 0,97. Im letzten Fall wird somit in der berücksichtigten Destillatmenge in Relation mehr Ethanol als Methanol abgezogen.

Das Verhalten kann für die Manteltemperatur von 65 °C dadurch beschrieben werden, dass zu Beginn der Destillation die Temperaturdifferenz zwischen Mantel und Temperaturprofil im oberen Teil der Kolonne geringe Werte annimmt. Mit zunehmendem Destillationsverlauf steigt dieses bei konstanter Manteltemperatur an, wodurch die partielle Kondensation und somit der interne Rücklauf gesteigert und in weiterer Folge unterkühlt wird. Die durch Unterkühlung des Rücklaufs unter den Siedepunkt abgezogene Energie führt bei konstanter Heizleistung folglich zu einer geringeren Dampfbelastung der Kolonne. Die minimal erforderliche Dampfbelastung für einen effizienten Stoffaustausch wird nicht erreicht, worauf die Trennleistung der Kolonne abnimmt. Für die Manteltemperatur von 69 °C und 72 °C erkennt man, dass die Trennleistung der Kolonne nach der ersten Probe ein Maximum erreicht, danach wieder abnimmt. Dies deutet darauf hin, dass zu Beginn der Destillation die Trennleistung aufgrund zu hoher Manteltemperatur insbesondere im oberen Teil der Kolonne zu gering war. Aufgrund der höheren Manteltemperatur wurde ein geringerer interner Rücklauf und somit geringerer Stoffaustausch zu Beginn erreicht. Nach Abzug der ersten Fraktion stellte sich offensichtlich ein Betriebszustand ein, bei welchem die Trennleistung stieg. Nach weiterem Abzug der Leicht- bzw. Mittelsieder im Destillat sank die Trennleistung erneut, da wie bereits bei der Manteltemperatur von 65 °C der interne Rücklauf zu einer Unterkühlung und geringerer Trennleistung der Kolonne führte. Die relative Methanolrecovery bei einer Manteltemperatur von 76 °C verdeutlicht, dass die Trennleistung bezüglich Methanol und Ethanol im untersuchten Bereich den geringsten Wert annimmt. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Manteltemperatur für die Trennung von Methanol und Ethanol zu hoch liegt. Wird die erreichte Ethanolkonzentration verfolgt, wird ersichtlich, dass selbst die Trennung der Alkohole von Wasser in geringerem Ausmaß erfolgte, als bei den niedrigeren Mantel-

temperaturen.

Zusammenfassend wird festgehalten, dass die Manteltemperatur von 65° zu Beginn die höchste Methanolanreicherung im Destillat unter geringstem Ethanolabzug lieferte. Die maximale Methanolkonzentration im Destillat wurde zu Beginn der Destillation mit 2,5 gew.-% erreicht. Die Manteltemperatur von 69 °C lieferte in Bezug auf das erreichte Verhältnis von Methanol- zu Ethanolrecovery vergleichbare Ergebnisse, wobei die maximal erreichte Methanolkonzentration im Destillat bei 3 gew.-% lag.

7.3.1.3 Einfluss der Heizleistung und des internen Rücklaufs - 1540 W

In diesem Kapitel werden die Versuchsergebnisse der untersuchten Heizleistung von 1540 W beschrieben. Die Versuche wurden analog zu den Versuchen mit der Heizleistung von 1300 W durchgeführt. Die Manteltemperatur von 60 °C führte in dieser Versuchsreihe ebenfalls zum Fluten der Kolonne, was zu erwarten war. In Abbildung 7-26 sind wiederum die Methanol- und die Ethanolkonzentrationen im Destillat gegen die Destillatmenge aufgetragen. Abbildung 7-27 zeigt die Methanolkonzentration im Destillat in Bezug auf reines Ethanol, sowie die relative Destillatmenge über die Destillatmenge aufgetragen. Die Methanolrecovery und das Verhältnis der Methanol- zu Ethanolrecovery sind in Abbildung 7-28 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Ethanolkonzentration bei einer Manteltemperatur von 65 °C zu Beginn bei 85 gew.-% liegt, in weiterer Folge auf 88 gew.-% steigt und wieder auf in etwa 85 gew.-% sinkt. Bei einer Manteltemperatur von 69 °C steigt die Ethanolkonzentration im Destillat nach der ersten Probe ebenso auf etwa 90 gew.-%. Sowohl die absoluten als auch die auf Ethanol bezogenen Methanolkonzentrationen zeigen verglichen mit den äquivalenten Versuchen bei einer Heizleistung von 1300 W niedrigere Werte. Diese erreichen in beiden Fällen zu Beginn der Destillation den maximalen Wert von 2 gew.-% Methanol resp. 1700 mg Methanol/100 ml r.A. Weiters ist zu sehen, dass die maximale relative Methanolrecovery bei 1,1 und somit deutlich unter den bei einer Heizleistung von 1300 W erreichten Werten liegt. Aus diesem Grund wird bereits nach den Manteltemperaturen von 65 °C und 69 °C festgestellt, dass die Heizleistung von 1300 W eine effizientere Methanolabtrennung zu Beginn der Destillation ermöglicht. Da eine höhere Manteltemperatur in Kombination mit höherer Heizleistung keine höhere Trennleistung im oberen Bereich der Kolonne erwarten lässt, wurden diese nicht weiter untersucht.

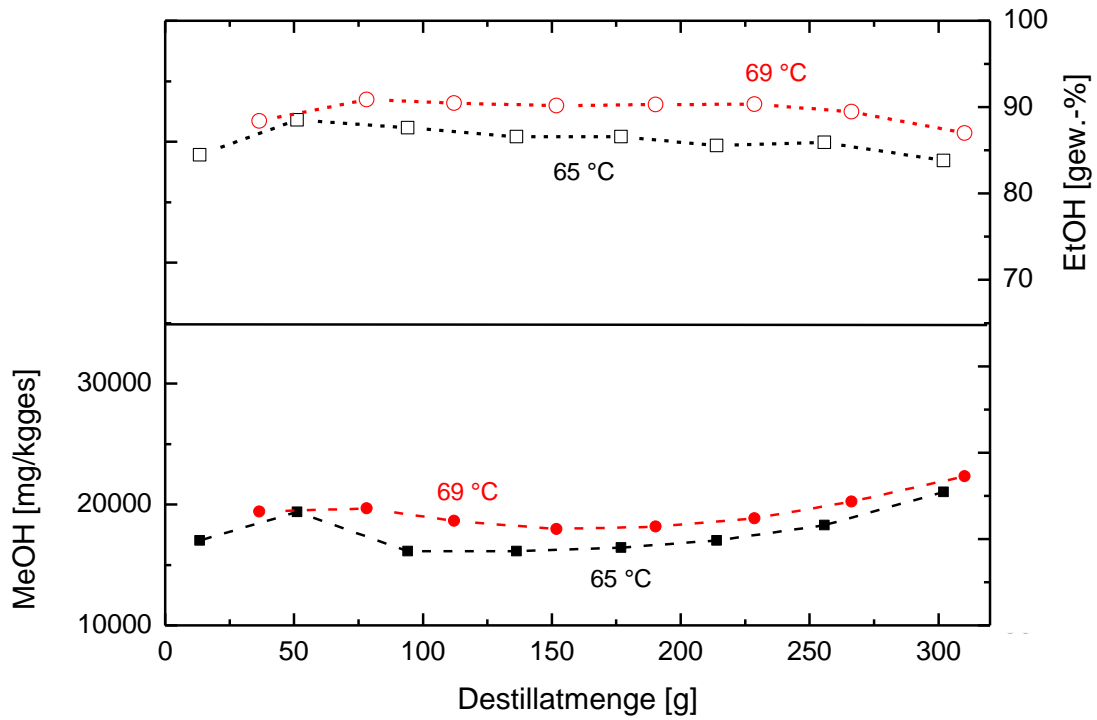


Abbildung 7-26: Methanol- und Ethanolkonzentration im Destillat bei Manteltemperaturen von 65 °C, 69 °C, vs. Destillatmenge, Heizleistung 1540 W

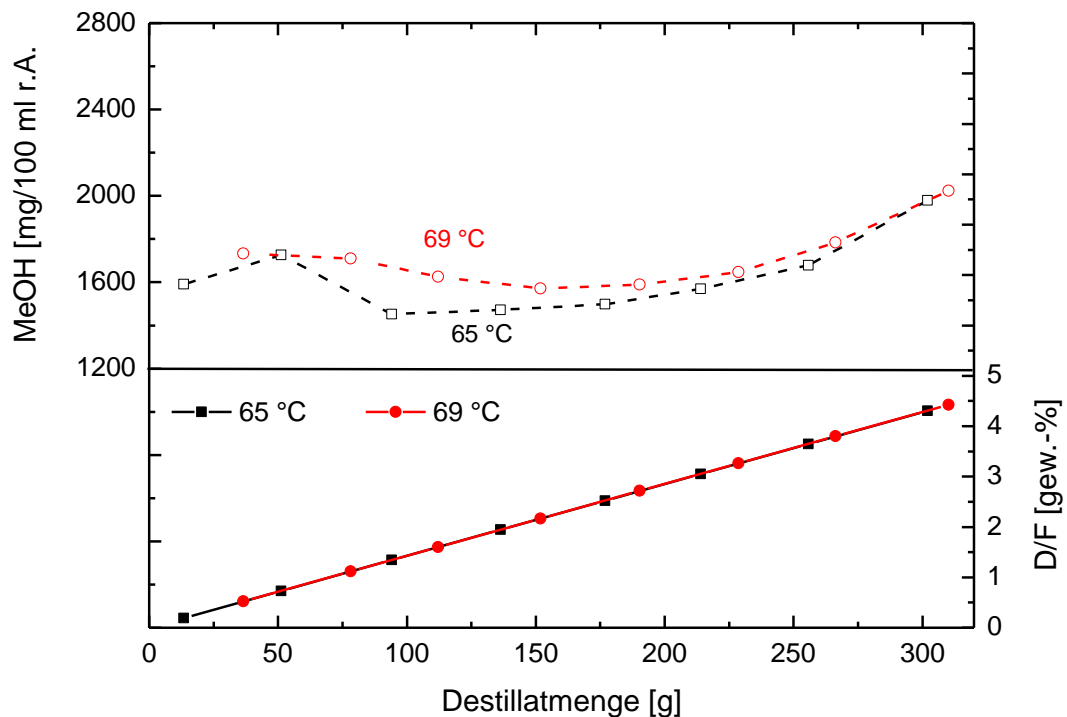


Abbildung 7-27: Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat und relative Destillatmenge bei Manteltemperaturen von 65 °C, 69 °C vs. Destillatmenge, Heizleistung 1540 W

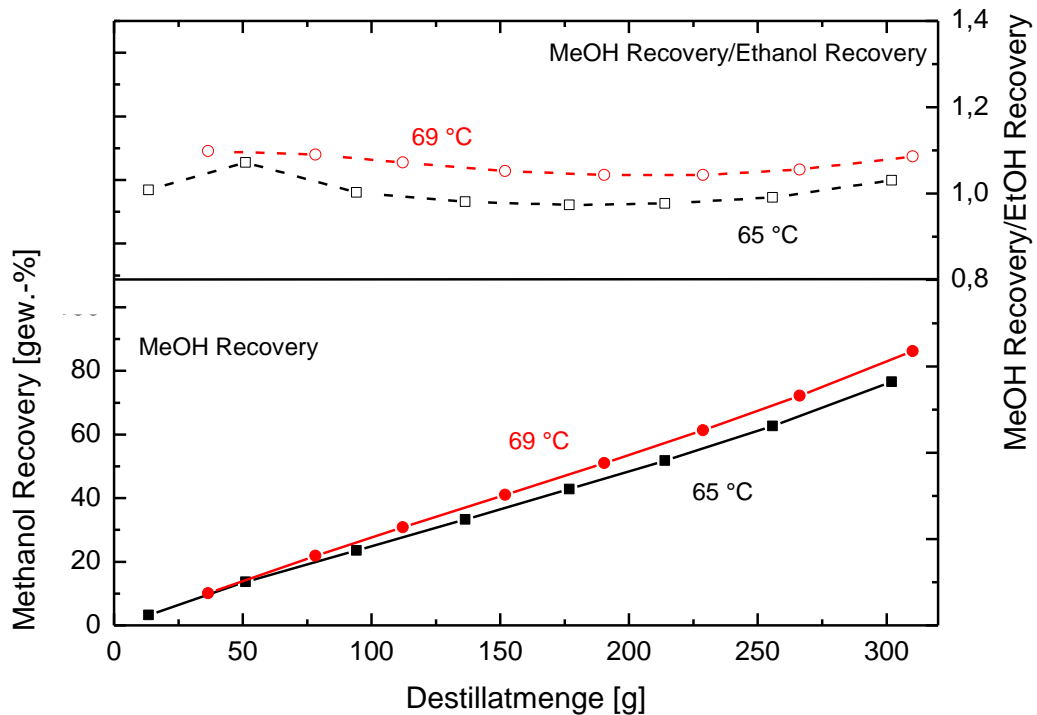


Abbildung 7-28: Methanolrecovery und Verhältnis von Methanol- zu Ethanolrecovery bei Manteltemperaturen von 65 °C, 69 °C, 72 °C und 76 °C vs. Destillatmenge, Heizleistung 1540 W

7.3.1.4 Einfluss der Heizleistung und des internen Rücklaufs - 2630 W

Die letzte Versuchsreihe der gepackten Kolonne wurde bei einer Heizleistung von 2630 W durchgeführt. Die Manteltemperatur von 60 °C wurde nicht untersucht, da die Kolonne bereits bei geringeren Heizleistungen von 1300 W und 1540 W flutete. In Abbildung 7-29 wird erneut die absolute Methanolkonzentration und die Ethanolkonzentration im Destillat gegen die Destillatmenge aufgetragen. Abbildung 7-30 zeigt die auf Ethanol bezogene Methanolkonzentration und die relative Destillatmenge. In Abbildung 7-31 sind die Methanolrecovery und das Verhältnis von Methanol- zu Ethanolrecovery gegen die Destillatmenge aufgetragen.

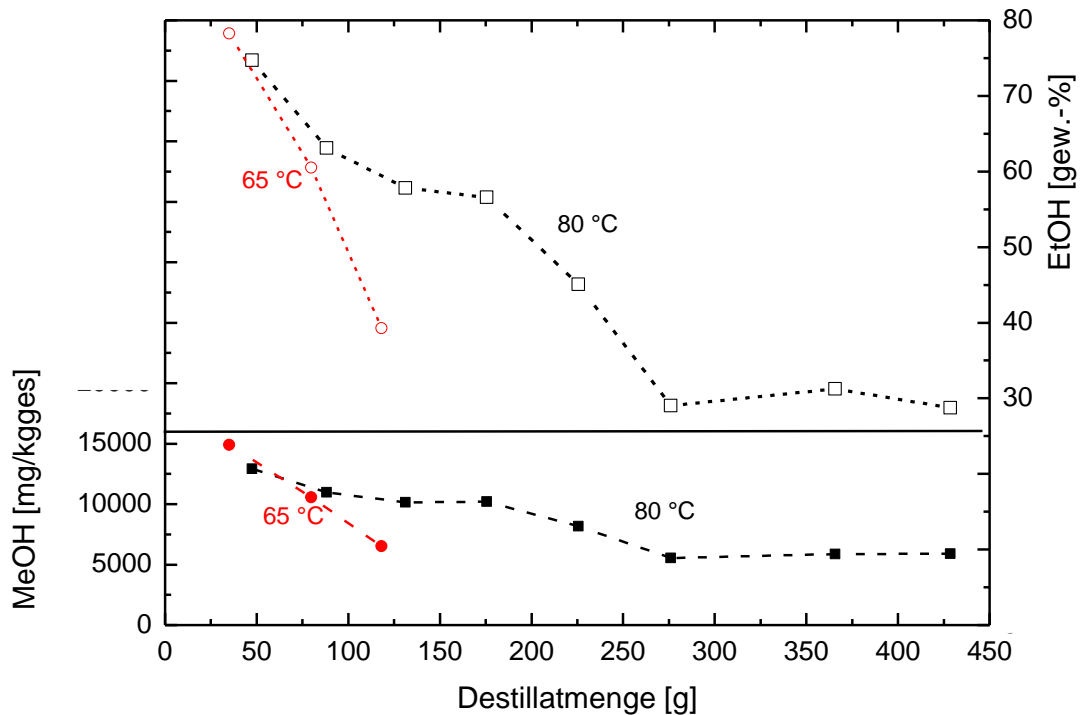


Abbildung 7-29: Methanol- und Ethanolkonzentration im Destillat bei Manteltemperaturen von 65 °C, 80 °C, vs. Destillatmenge, Heizleistung 2630 W

An dieser Stelle wird angemerkt, dass die Manteltemperatur von 65 °C dazu führte, dass nach der dritten Probe der Flutpunkt der Kolone überschritten wurde, worauf der Versuch abgebrochen wurde. Die Ethanolkonzentration nahm für die Manteltemperaturen von 65 °C und 80 °C zu Beginn der Destillation die Werte von 75 gew.-% resp. 78 gew.-% an, die gleichzeitig das erreichte Maximum darstellen. Mit zunehmendem Destillationsfortschritt nahmen diese weiter ab.

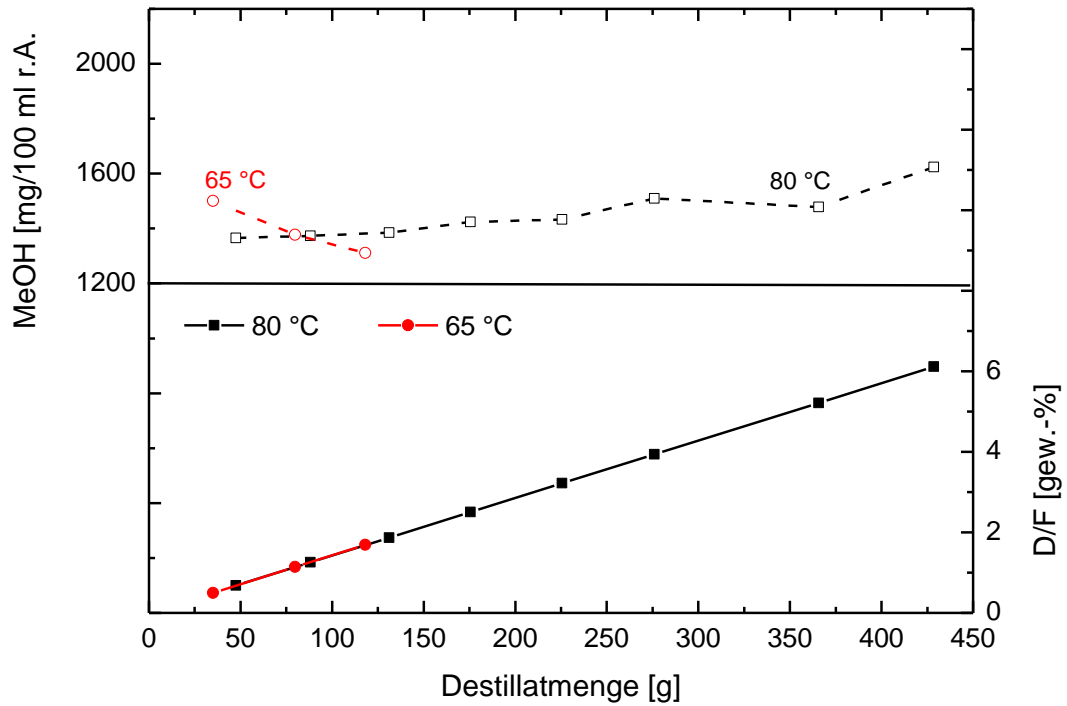


Abbildung 7-30: Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat und relative Destillatmenge bei Manteltemperaturen von 65 °C, 80 °C vs. Destillatmenge, Heizleistung 2630 W

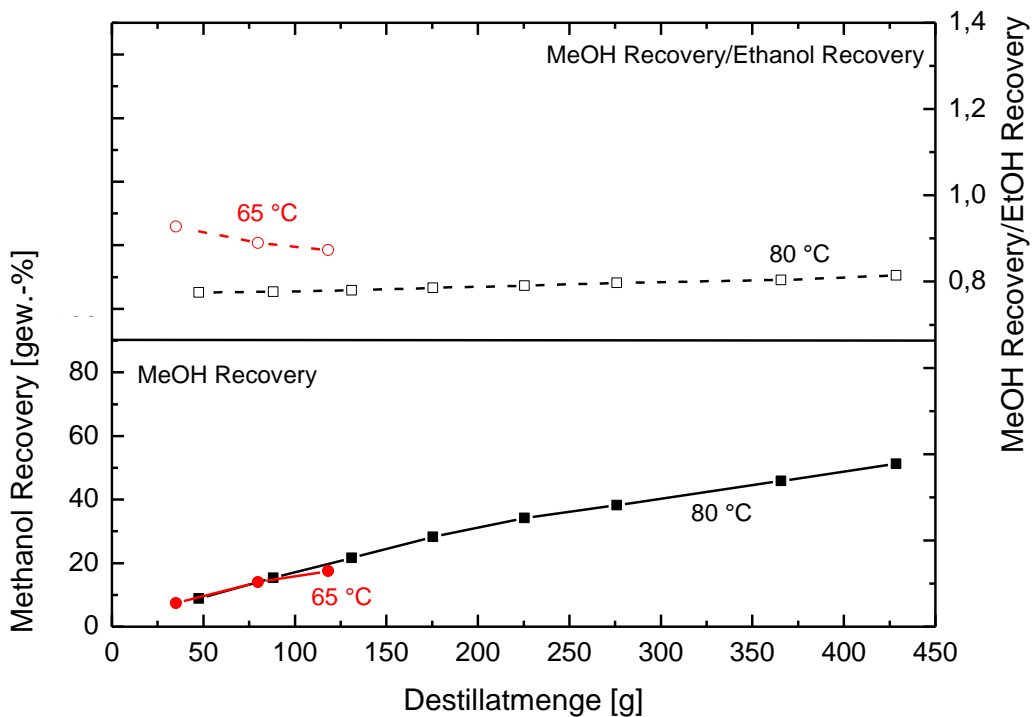


Abbildung 7-31: Methanolrecovery und Verhältnis von Methanol- zu Ethanolrecovery bei Manteltemperaturen von 65 °C, 69 °C, 72 °C und 76 °C vs. Destillatmenge, Heizleistung 2630 W

Während die rasche Abnahme der Ethanolkonzentration im Destillat bei der Mantel-

temperatur durch darauffolgendes Erreichen des Flutpunktes zu erklären ist, wird bei der Manteltemperatur von 80 °C die geringere Trennleistung durch die erhöhte Dampfbelastung erklärt. Dies spiegelt sich auch in den verhältnismäßig geringen erreichten Methanolkonzentrationen wider. Weiters konnte für beide Manteltemperaturen im untersuchten Bereich die relative Methanolrecovery nicht über den Wert 0,95 gesteigert werden.

Zusammenfassung - Einfluss der Heizleistung und des internen Rücklaufs

Die durchgeführten Untersuchungen sind in Tabelle 7-6 in Form einer Matrix angeführt, in welcher in den Zeilen die Heizleistung und in den Spalten die Manteltemperaturen aufgetragen sind. Die einzelnen Versuche wurden in 4 Bewertungskategorien unterteilt. Zusammenfassend wird folgendes festgestellt: Unabhängig von den untersuchten Manteltemperaturen konnte bei einer Heizleistung von 950 W aufgrund totalen Rücklaufs kein Destillat abgezogen werden.

Bei einer Heizleistung von 1300 W wurden sowohl hinsichtlich der Methanolkonzentration im Destillat, als auch in Bezug auf die relative Methanolrecovery die besten Ergebnisse erzielt. Bei einer Manteltemperatur von 65 °C wurde das Maximum der relativen Methanolrecovery von 1,53 erreicht. Die maximal erreichte Methanolkonzentration lag bei 2,6 gew.-%. Die Manteltemperatur von 69 °C lieferte mit einem Wert von 1,49 ähnliche Ergebnisse hinsichtlich der relativen Methanolrecovery. Weiters wurde unter diesen Parametern in der gesamten Versuchsreihe die maximale Methanolkonzentration von 3,0 gew.-% im Destillat erreicht. Die Manteltemperatur von 72 °C führte mit einer relativen Methanol-Recovery von 1,35 und einer maximalen Methanolkonzentration ebenso zu verhältnismäßig hohen Werten. Bei 76 °C Manteltemperatur konnte bereits eine deutliche Abnahme dieser charakteristischen Werte festgestellt werden. Die relative Methanolrecovery lag unter dem Wert 1, die maximal erreichte Methanolkonzentration im Destillat bei rund 1,6 gew.-%. Da die höhere Manteltemperatur auf die Trennung von Methanol und Ethanol einen negativen Einfluss hat, wurde die Variante 80 °C Manteltemperatur nicht untersucht. In Bezug auf die Ethanolabtrennung wurden bei dieser Heizleistung die höchsten Konzentrationen erzielt.

Die Heizleistung von 1540 W lieferte für Manteltemperatur von 65 °C und 69 °C eine

maximale relative Methanolrecovery von 1,1 und eine maximale Methanolkonzentration von 1,6 gew.-% und somit deutlich niedrigere Werte. Da durch die Steigerung der Manteltemperatur keine Steigerung der Trennleistung zu erwarten ist, wurden die Versuche mit 72 °C, 76 °C und 80 °C Manteltemperatur nicht durchgeführt.

Bei der Heizleistung von 2630 W wurde festgestellt, dass mit Ausnahme der Kolonnen-temperatur von 80 °C die Kolonne aufgrund zu hoher Belastung flutete. Die im entsprechenden Versuch erreichte Trennleistung lag mit einer max. erreichten Methanolkonzentration von 1,3 gew.-% und einer maximalen relativen Methanolrecovery von 0,8 unter den bei niedrigeren Heizleistungen erreichten Werten.

Das Fazit der durchgeführten Untersuchungen lautet, dass mit der gepackten senkrechten Kolonne mit Doppelmantel unter richtig gewählten Betriebsbedingungen eine hohe Trennleistung erzielt werden kann. Die hinsichtlich Trennleistung beste untersuchte Heizleistung für den gewählten Aufbau lag bei 1300 W, bei welcher die höchsten Methanolkonzentrationen im Destillat zu Beginn der Destillation erreicht werden konnten. Weiters zeigte sich, dass eine zunehmende Manteltemperatur in Kombination mit den untersuchten Heizleistungen einen nachteiligen Effekt auf die Trennung der Alkohole hat. Es wird jedoch angemerkt, dass man die beste Trennleistung dadurch erreichte, dass man die Manteltemperatur dem Temperaturprofil in der Kolonne anpasste. Dadurch ließe sich die Trennleistung der Kolonne weiter steigern. Es wird betont, dass die generelle Trennleistung der Kolonne beachtlich ist, mit einfachen Mitteln erreicht werden kann, und diese bei jedem herkömmlichen Brennaggregat nachgerüstet werden können. Dies wird auch durch den Vergleich der maximalen Trennleistung mit den Simulationsdaten der diskontinuierlichen 2 L-Laborrektifikationskolonne bestätigt. Wie in Kap. 7.2.3 zu sehen ist, liegen die erzielten Methanol- und Ethanolkonzentrationen in der Größenordnung jener Ergebnisse, welche mit einer 9-stufigen Kolonne mit einem externen Rücklaufverhältnis von $r = 20$ erreicht wurden.

Tabelle 7-6: Bewertung des Arbeitsbereichs der gepackten Kolonne mit Doppelmantel in Abhängigkeit der Heizleistung und der Wassertemperatur im Doppelmantel

	60 °C	65 °C	69 °C	72 °C	76 °C	80 °C
950 W	1	1	1	1	1	n. u.
1300 W	3	4	4	4	2	n. u.
1540 W	3	2	2	n. u.	n. u.	n. u.
2630 W	3	3	3	3	3	2

Bereich 1: Heizleistung zu niedrig, keine Destillatabnahme möglich - totaler Rücklauf

Bereich 2: Geringe Trennleistung, Temperatur in Kolonnenmantel zu hoch

Bereich 3: Heizleistung zu hoch, Druckanstieg/Fluten der Kolonne

Bereich 4: Methanolanreicherung im Destillat maximal, geeignete Kolonnenbelastung

Bereich n. u.: nicht untersucht

7.3.2 Geistrohr unter einem Winkel von 45 °

Im vorigen Kapitel wurden die Ergebnisse der Trennleistung von Methanol, Ethanol und Wasser unter Verwendung der gepackten Kolonne mit temperiertem Doppelmantel beschrieben. Um eine Referenz für die Bewertung der erreichten Trennleistung zu schaffen, wurden Versuche durchgeführt, bei welchen der Dampf über das herkömmliche Geistrohr geführt wurde. Dieses wurde unter einem Winkel von 45 ° zwischen Brennblase und Kondensator installiert. Die eingesetzte Menge und die Zusammensetzung des zu trennenden Gemischs wurden analog zum vorigen Kapitel, wie in Tabelle 7-5 dargestellt, gewählt. Zunächst wurde die Trennung bei einer Heizleistung von 1300 W untersucht. In Abbildung 7-31 sind wiederum die Methanolkonzentration und die Ethanolkonzentration im Destillat gegen die Destillatmenge aufgetragen.

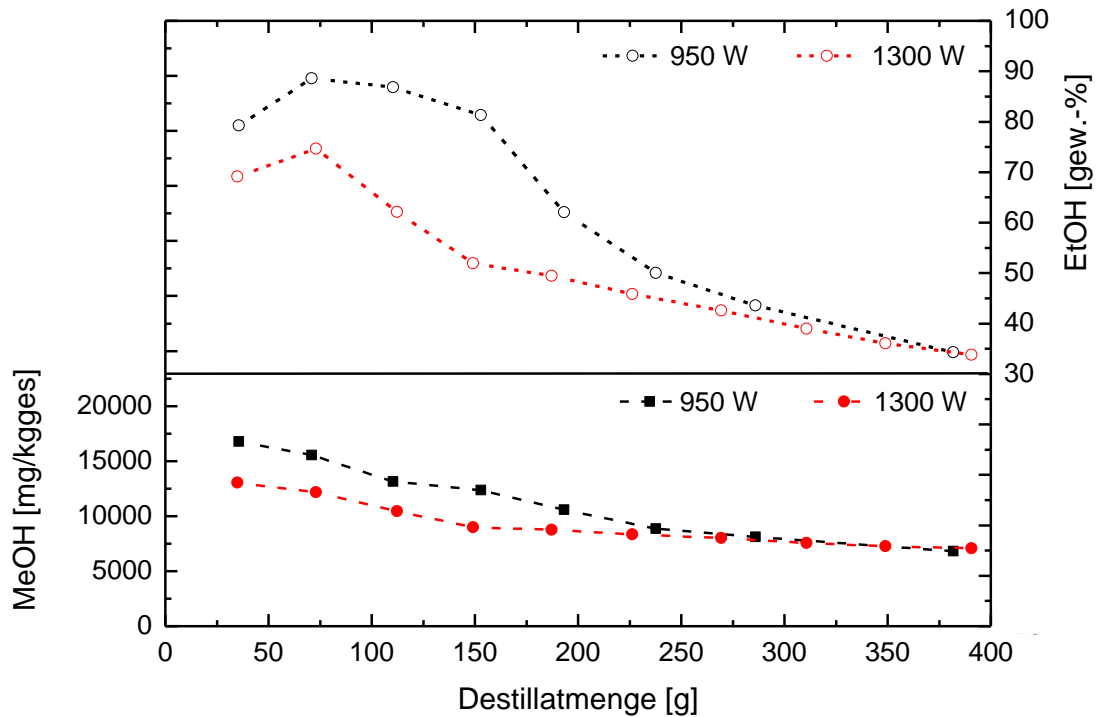


Abbildung 7-32: Methanol- und Ethanolkonzentration im Destillat vs. Destillatmenge, Geistrohr 45 °, Heizleistung 950 W und 1300 W

Abbildung 7-32 zeigt die Methanolkonzentration in Bezug auf reines Ethanol, sowie die relative Destillatmenge, aufgetragen über die Zeit. Abbildung 7-33 beinhaltet die Methanolrecovery und das Verhältnis der Methanol- zur Ethanolrecovery, gegen die Destillatmenge aufgetragen. Sowohl der Verlauf der Ethanol- als auch der Methanolkonzentrationen zeigen, dass die Trennleistung des Geistrohres bei der geringeren untersuchten Heizleistung besser ist. Die maximal erreichten Methanolkonzentrationen liegen für die Heizleistung von 950 W bei rund 1,7 gew.-%, bei 1300 W beträgt der maximale Wert 1,3 gew.-%. Die maximal erreichten relativen Methanolrecoveries in Abbildung 7-34 nehmen bei einer Heizleistung von 950 W den Wert 1,05 an. Für die Heizleistung von 1300 W konnte lediglich der Wert 0,95 erreicht werden. Dies verdeutlicht, dass mit zunehmender Heizleistung die Trennleistung des Geistrohres abnimmt. Dieses Verhalten wird wie folgt erklärt. Bei höherer Heizleistung steigt die Dampfbelastung des Geistrohres. Der Wärmeübergang zwischen Geistrohr und Umgebung ändert sich nur marginal. Dadurch kondensiert an der Innenwand des Geistrohres weniger Dampf. Dies führt wiederum zu geringerem internen Rücklauf und somit zu reduziertem Stoffaustausch.

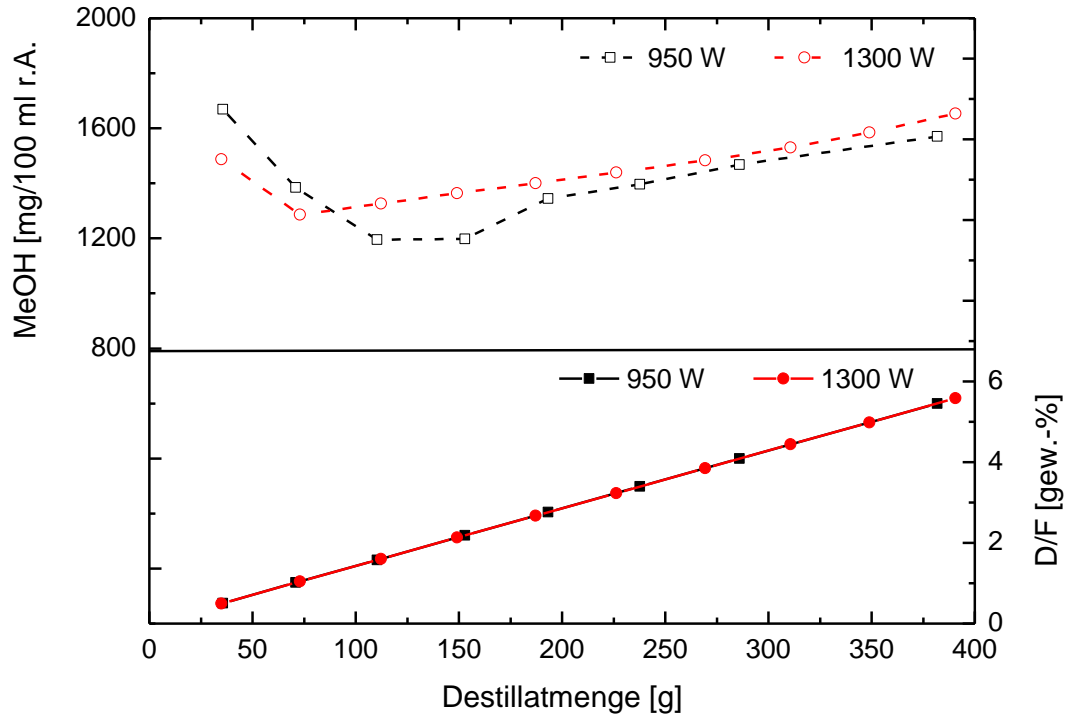


Abbildung 7-33: Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat und relative Destillatmenge vs. Destillatmenge, Geistrohr 45 °, Heizleistung 950 W und 1300 W

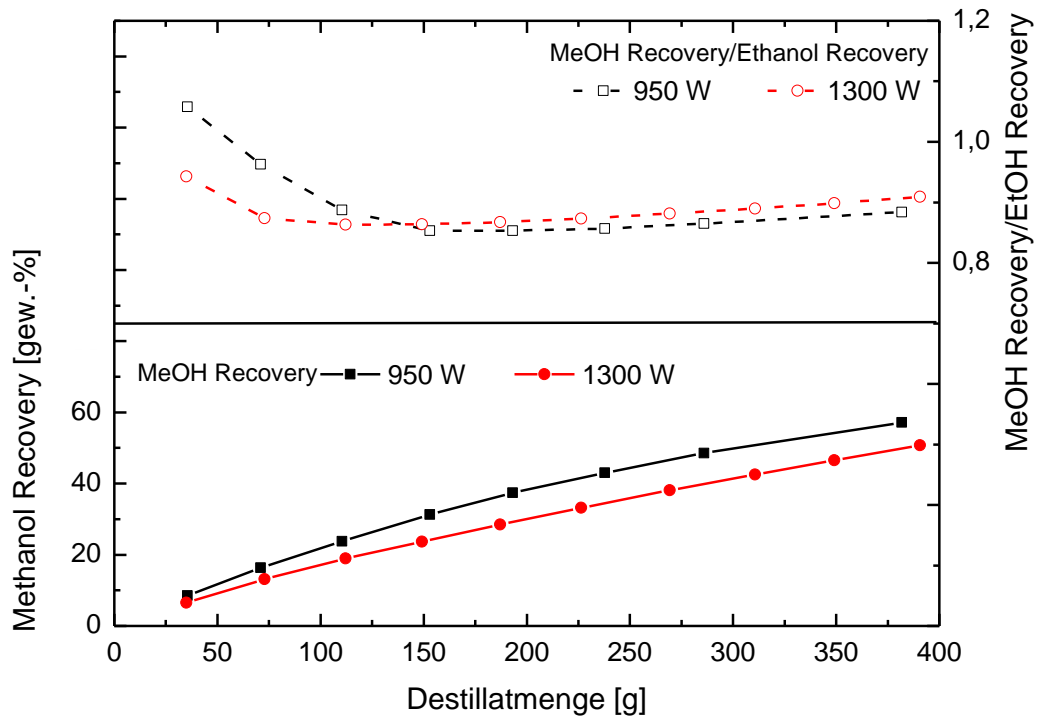


Abbildung 7-34: Methanolrecovery und Verhältnis von Methanol- zu Ethanolrecovery vs. Destillatmenge, Geistrohr 45 °, Heizleistung 950 W und 1300 W

Reproduzierbarkeit

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu untersuchen, wurden die Versuche bei einer Heizleistung von 950 W dreimal durchgeführt. Die Ergebnisse der erreichten Methanolkonzentrationen sind in Abbildung 7-35 dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass diese Ergebnisse hinreichend genau reproduziert werden können.

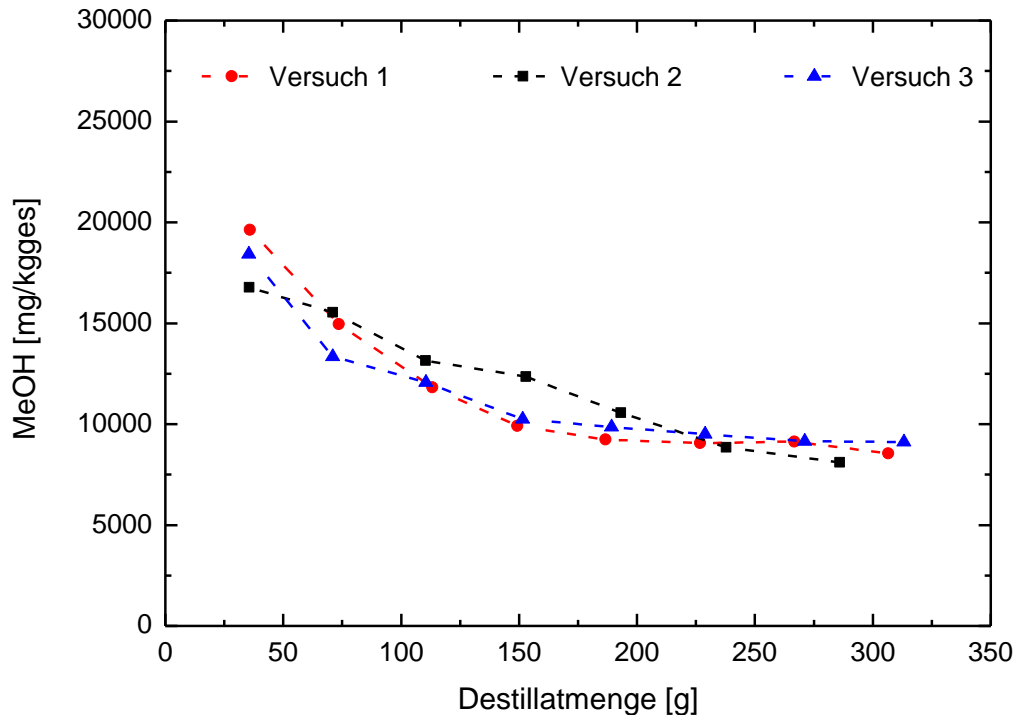


Abbildung 7-35: Reproduzierbarkeit der Methanolkonzentrationen im Destillat, Geistrohr 45°, Heizleistung 950 W

7.3.3 Senkrechtes gepacktes Geistrohr

Der dritte untersuchte Aufbau bestand aus einem mit Kupfergeflecht gepackten Kupferrohr, welches anstelle der gepackten Kolonne mit Doppelmantel installiert wurde. Um die Trennleistung insbesondere mit dem Geistrohr vergleichen zu können, wurden erneut unter Verwendung des in Tabelle 7-5 angeführten Gemisches Versuche bei Heizleistungen von 950 W und 1300 W durchgeführt. Abbildung 7-36 beinhaltet die Methanol- und die Ethanolkonzentrationen im Destillat, gegen die Destillatmenge aufgetragen. In Abbildung 7-37 sind die Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat und die relative Destillatmenge gegen die Destillatmenge aufgetragen. Abbildung 7-38 stellt die Methanolrecovery und das Verhältnis der Methanol- zur Ethanolrecovery, gegen die Destillatmenge aufgetragen, dar. Die Methanol- und die Ethanolkonzentrationen zeigen für 950 W und 1300 W bis zu einer Destillatmenge von 300 g nahezu den gleichen Verlauf. Die maximalen Konzentrationen an Ethanol und Methanol wurden zu Beginn der Destillation erreicht und betragen rund 75 gew.-% Ethanol und 1,25 gew.-% Methanol.

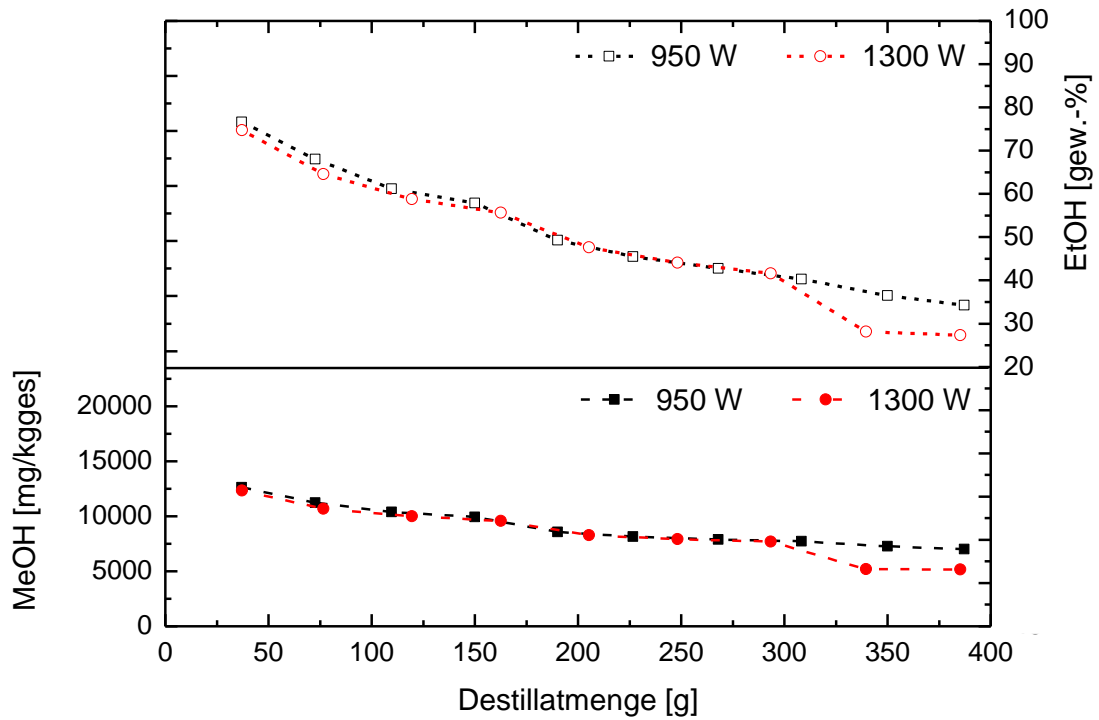


Abbildung 7-36: Methanol- und Ethanolkonzentration im Destillat vs. Destillatmenge, senkrechtes Geistrohr gepackt, Heizleistung 950 W und 1300 W

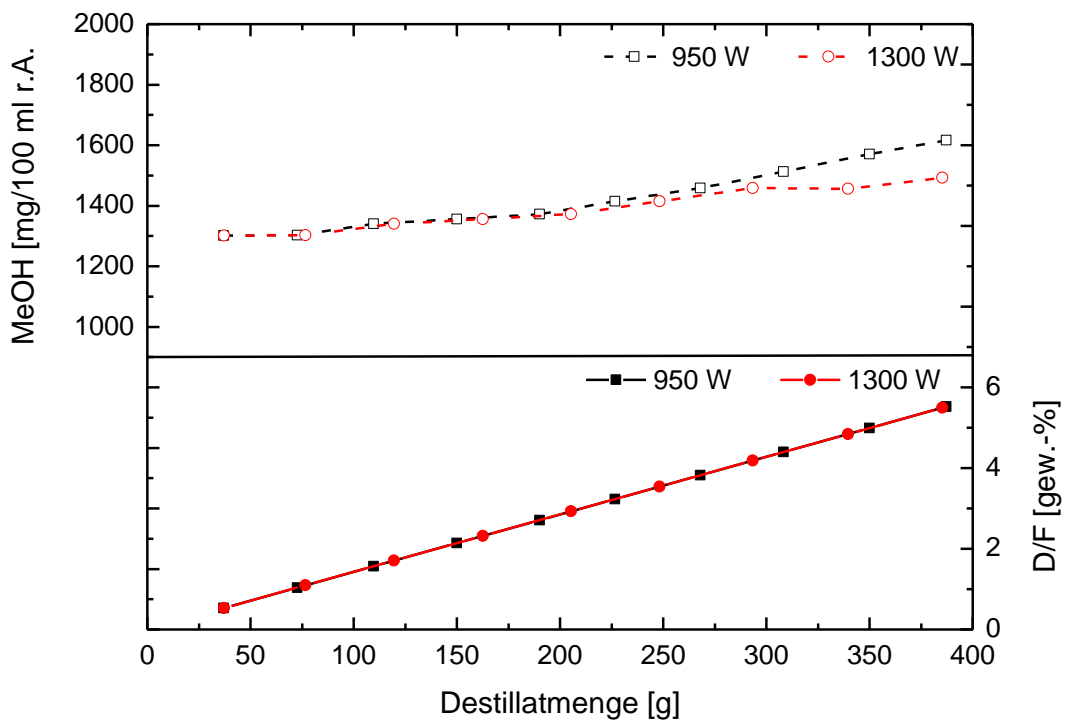


Abbildung 7-37: Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat und relative Destillatmenge vs. Destillatmenge, senkrechtes Geistrohr gepackt, Heizleistung 950 W und 1300 W

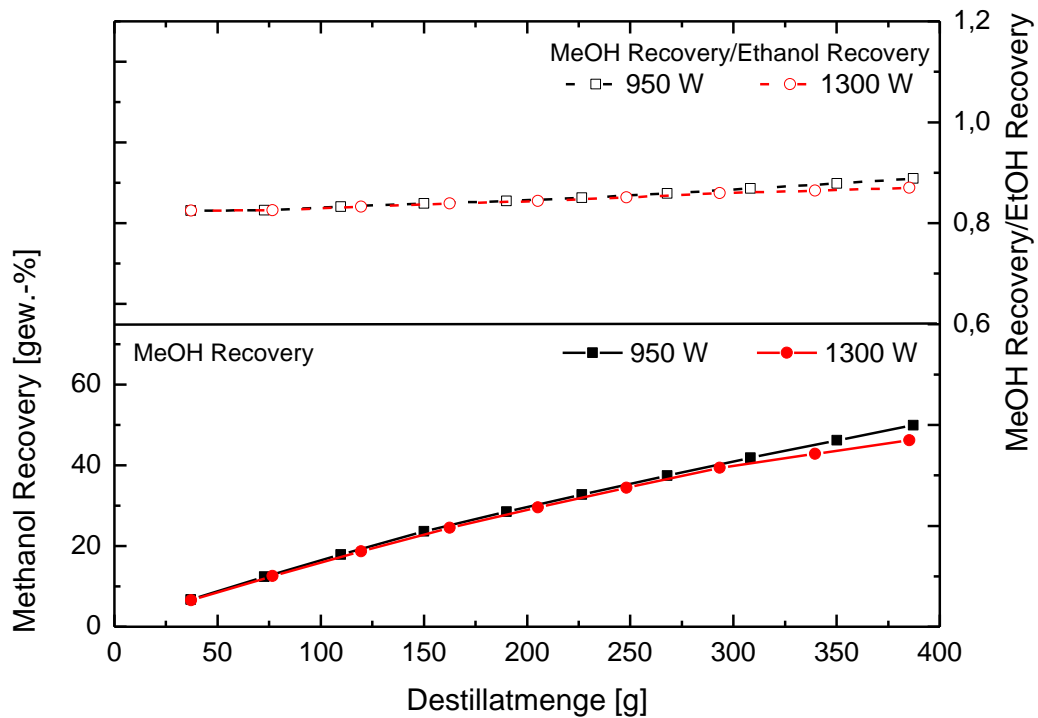


Abbildung 7-38: Methanolrecovery und Verhältnis von Methanol- zu Ethanolrecovery vs. Destillatmenge, senkrecht geistrohr gepackt, Heizleistung 950 W und 1300 W

Durch den ähnlichen Verlauf der Alkoholkonzentrationen zeigen folglich auch die Methanolrecovery und das Verhältnis von Methanol- zu Ethanolrecovery für beide Heizleistungen einen ähnlichen Verlauf, wobei der Wert zu Beginn der Destillation bei 0,83 liegt und im Lauf der Destillation stetig zunimmt.

7.3.4 Vergleich der unterschiedlichen apparativen Ausführungen

Werden die Trennleistungen der drei apparativen Ausführungen verglichen, ist zu erkennen, dass die besten Ergebnisse hinsichtlich Methanolkonzentrationen in der gepackten Kolonne mit temperiertem Doppelmantel erzielt wurden. Die damit maximal erreichten Methanolkonzentrationen im Destillat betragen 3 gew.-%. Die maximal erreichte relative Methanolrecovery zu Beginn der Destillation beträgt 1,53. Im Geistrohr unter einem Winkel von 45° konnten die zweithöchsten Methanolkonzentrationen von 1,7 gew.-% erreicht werden sowie eine maximale relative Methanolrecovery von 1,05. Unter Verwendung der senkrechten gepackten Kolonne ohne Doppelmantel konnten maximale Methanolkonzentrationen im Destillat von 1,25 gew.-% erzielt werden. Die maximale relative Methanolrecovery liegt bei 0,83. Werden die Trennleistungen des Geistrohres und der stehenden gepackten Kolonne ohne Doppelman-

tel verglichen, ist zu erkennen, dass bei der Destillation mit Geistrohr sowohl in Bezug auf die Methanolkonzentration als auch auf die relative Methanolrecovery höhere Werte erreicht werden. Dies entspricht zunächst nicht den Erwartungen, da aufgrund der Kupferpackung eine höhere Anzahl theoretischer Trennstufen und damit eine höhere Trennleistung zu erwarten wäre. Die bessere Trennleistung kann durch die Länge des Geistrohres erklärt werden, welches aufgrund des Aufbaus die ca. 1,5 fache Länge der stehenden Kolonne aufweist.

8 Energetische Betrachtung: Fallbeispiel Kolonne vs. Pot Still

In den vorigen Kapiteln wurden die untersuchten Aufbauten ausschließlich in Bezug auf deren Trenneffizienz im Destillat untersucht. Der Fokus lag insbesondere auf der effizienten Methanolabtrennung zu Beginn der Destillation. Im vorliegenden Kapitel wird ein Doppelbrand - d.h. Rohbrand und anschließender Feinbrand - einem Einfachbrand in einer Kolonne gegenübergestellt. Ziel ist es, den spezifischen Energiebedarf pro kg Ethanol zu ermitteln, wobei neben dem Energiebedarf auch der auf Ethanol bezogene Methanolgehalt im Destillat ermittelt wird.

8.1 Aufbau der Simulation

Zur Gegenüberstellung der Verstärkerkolonne und der Pot Still wurden erneut dynamische Simulationen in Aspen Batch Modeler unter Verwendung der in Kapitel 5.2.5 angeführten NRTL Parameter durchgeführt. Die Parameter der Brennaggregate sind in Tabelle 8-1 angeführt.

Tabelle 8-1: Simulationsparameter der Kolonne und der Pot Still

Verdampfer	Kugelboden $D = 40$ cm, zyl. Mantel mit $H = 40$ cm ($V = 84$ l)
Kondensator	Vollständige Kondensation ohne Unterkühlung
Theoretische Trennstufen	Kolonne: $n = 4$ Pot Still: $n = 1$
Stufenwirkungsgrad	Ideal
Heizleistung	4000 W, konstant
Druckverlust	Nicht berücksichtigt
Molarer Hold up, flüssig	0,1 mol / Stufe
Initialer Betriebszustand	Totaler Rücklauf

Feed	EtOH: 5 gew.-%,
	MeOH: 0,1 gew.-%
	Wasser: 94,9 gew.-%
	Menge: 40 kg
Rücklaufverhältnis	Kolonnen: $r = 5$ bzw. $r = 20$
	Pot Still $r = 0$

8.2 Durchführung und Vorlaufabtrennung

Zunächst wurde der Doppelbrand in der Pot Still durchgeführt. Der Initialzustand der Simulation des Rohbrandes wurde mit totalem Rücklauf gewählt. Zur Startzeit der Destillatabnahme wurde das Rücklaufverhältnis auf $r = 0$ gesetzt. Das Ende des Rohbrandes wurde anhand der Temperatur des in den Kondensator eintretenden Dampfes festgelegt und mit in der Literatur [9] empfohlenen Werten von 93 °C gewählt. Das gesamte Destillat wurde anschließend dem Feinbrand zugeführt. Als Startbedingung der Simulation wurde erneut der totale Rücklauf festgelegt. Zur Vorlaufabtrennung wurde eine pauschale Menge von 1 gew.-% des Rohbrandes festgelegt. Dieser Wert richtet sich wiederum nach in der Literatur [4], [9] empfohlenen Werten. Nach Erreichen der definierten Vorlaufmenge wurde der Destillatbehälter gewechselt und der Mittellauf bis zu einer Destillattemperatur von 91 °C [9] destilliert.

Die Simulation der Kolonne wurde ausgehend vom Einsatzgemisch für den Rohbrand durchgeführt, wobei die gleiche Vorlaufmenge abgetrennt wurde, wie beim Feinbrand in der Pot Still. Der Mittellauf wurde erneut in einem gesonderten Destillatbehälter gesammelt. Das Ende des Mittellaufes richtete sich nach der Ethanolkonzentration, welche am Ende des in der Pot Still durchgeführten Feinbrandes im Destillatbehälter erreicht wurde. Um die erzielte Destillatqualität und den spezifischen Energiebedarf für unterschiedliche Rücklaufverhältnisse zu untersuchen, wurde die Simulation in der Kolonne für externe Rücklaufverhältnisse von $r = 5$ und $r = 20$ durchgeführt.

8.3 Ergebnisse

8.3.1 Pot Still - Rohbrand und Feinbrand

Die in der Pot Still erzielten Verläufe von Ethanol- und Methanolkonzentration im Rohbrand sind in Abbildung 8-1 gegen die Destillationsdauer aufgetragen. In Abbildung 8-2 ist der Methanol- und Ethanolverlauf im Destillatbehälter gegen die Destillationsdauer dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sowohl die Ethanol- als auch die Methanolkonzentration im Kondensator über die Zeit kontinuierlich abnehmen. Die Gesamtausbeute des Rohbrandes beträgt 8,63 kg, wobei im Destillat eine Ethanolkonzentration von 20,8 gew.-% erreicht wurde. Diese Werte entsprechen den in der Literatur [9] angeführten zu erwartenden Ausbeuten eines Rohbrandes, bei der Verwendung von Brennblasen mit Helm. Weiters ist ersichtlich, dass der Methanolgehalt im Destillatbehälter stetig abnimmt und am Ende des Rohbrandes rund 3500 mg/kg erreicht. Dies entspricht ausgehend von der Maische, welche 5 gew.-% Ethanol und 0,1 gew.-% Methanol beinhaltet eine vierfach höhere Konzentration an Ethanol. Die Konzentration von Methanol im Destillatbehälter erreichte am Ende des Rohbrandes einen 3,5-fach höheren Wert als in der Maische.

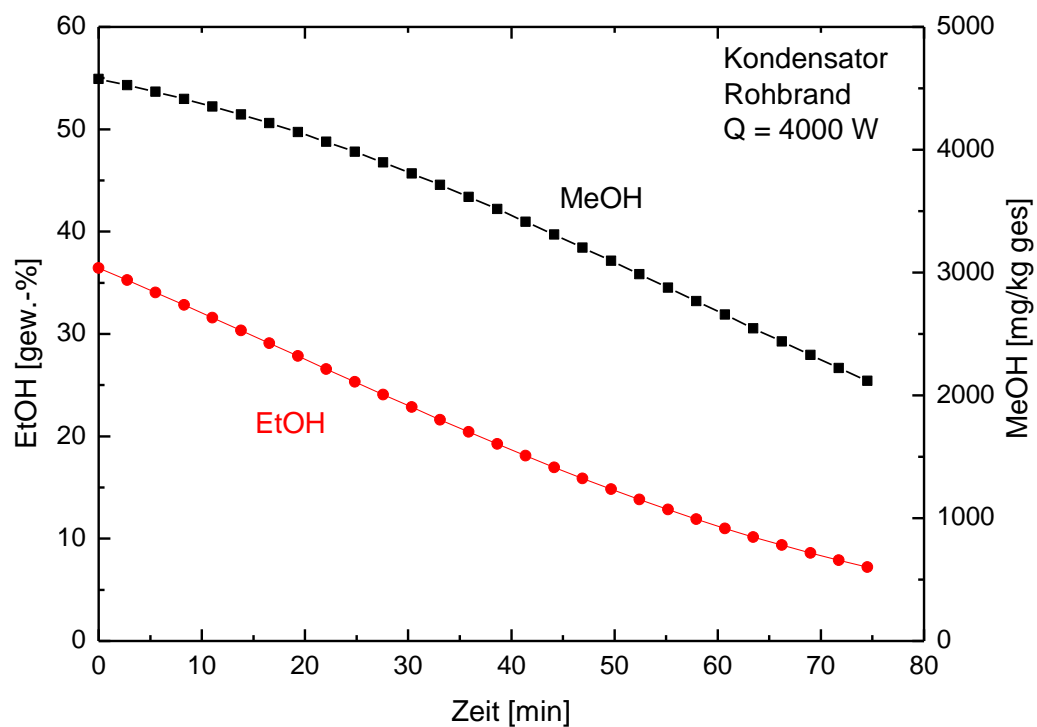


Abbildung 8-1: Verlauf der Methanol- und der Ethanolkonzentration im Kondensator - Rohbrand in Pot Still

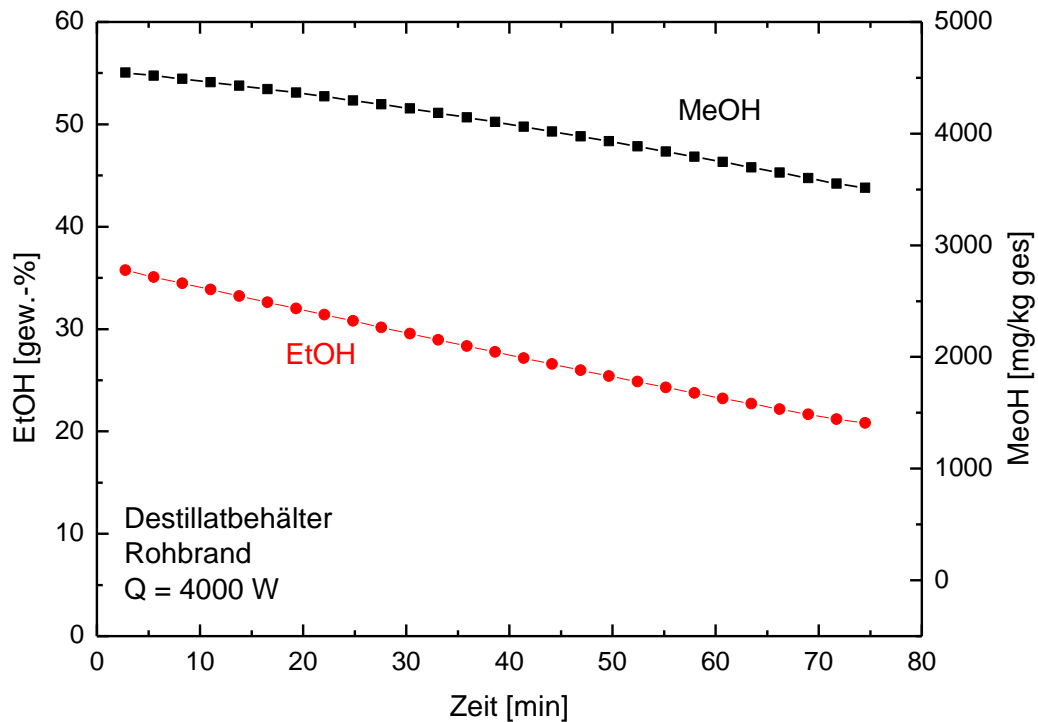


Abbildung 8-2: Verlauf der Methanol- und der Ethanolkonzentration im Destillatbehälter - Rohbrand in Pot Still

In Abbildung 8-3 und Abbildung 8-4 sind die analogen Diagramme für den Feinbrand dargestellt. Es wird an dieser Stelle angemerkt, dass die Heizleistung für den Feinbrand wiederum mit 4000 W gewählt wurde. Die Ethanolkonzentration nimmt über die Destillationszeit sowohl im Kondensator als auch im Destillatbehälter stetig ab. Die nach Ende des Feinbrandes erreichte Ethanolkonzentration im Destillatbehälter beträgt ca. 45 gew.-% Ethanol. Der Verlauf der Methanolkonzentration weist im Kondensator und im Destillatbehälter ein Maximum bei rund der Hälfte der Destillationszeit auf. Das Auftreten dieser Maxima kann durch den Verlauf der Aktivitätskoeffizienten bzw. der relativen Flüchtigkeiten, welche in Kapitel 5.2.5 dargestellt sind, erklärt werden. Die Endkonzentration von Methanol im Feinbrand beträgt 7121 mg/kg. In Bezug auf die Konzentrationen konnte im simulierten Feinbrand eine Verstärkung von Ethanol von 5 gew.-% auf 45 gew.-% erzielt werden. Methanol wurde von 1000 mg/kg auf 7121 mg/kg angereichert. Somit konnte Ethanol um einen Faktor von 1,26 stärker angereichert werden, als Methanol. Die Menge an Feinbrand betrug 3,77 kg.

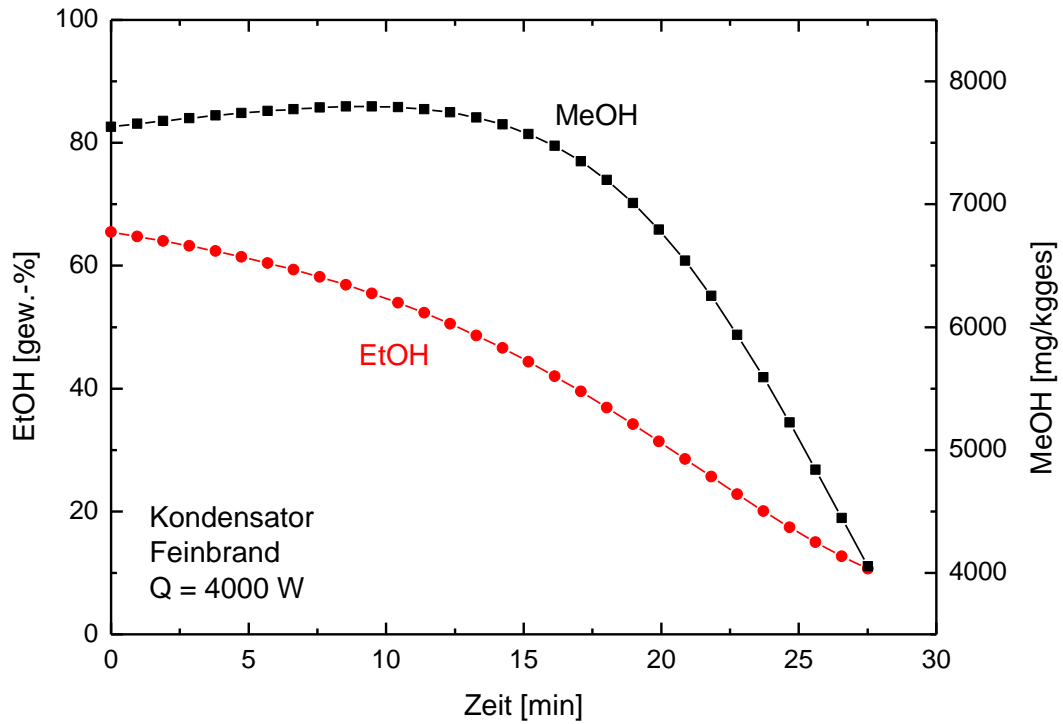


Abbildung 8-3: Verlauf der Methanol- und der Ethanolkonzentration im Kondensator- Feinbrand in Pot Still

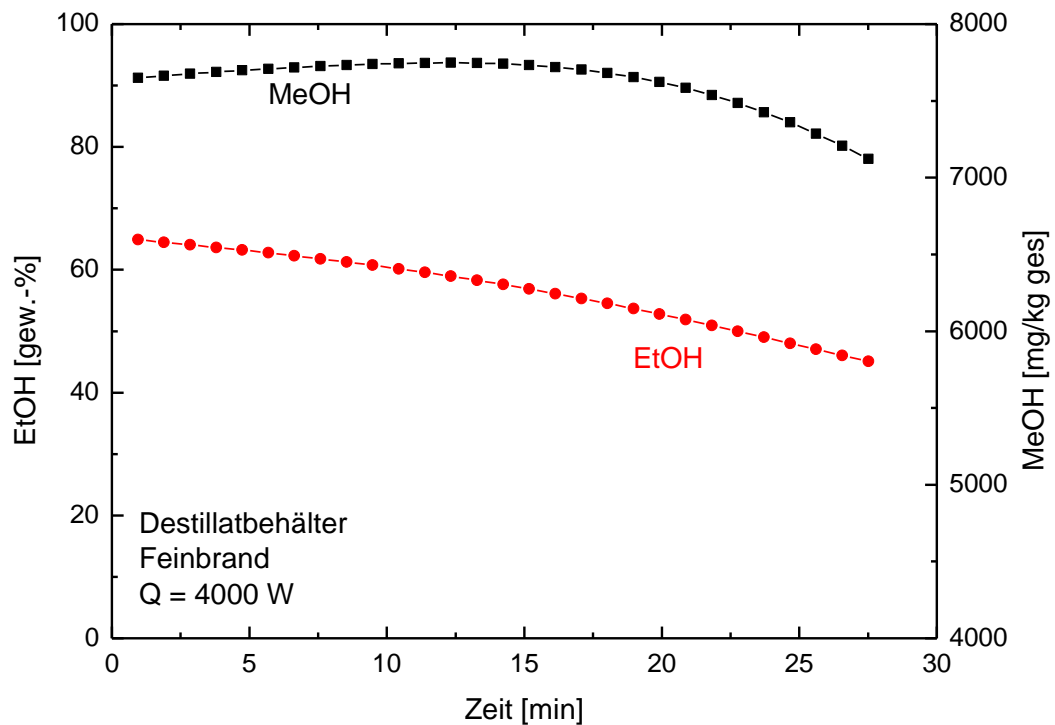


Abbildung 8-4: Verlauf der Methanol- und der Ethanolkonzentration im Destillatbehälter - Feinbrand in Pot Still

8.3.2 Einfachbrand in Kolonne

Im Folgenden sind die Ergebnisse eines einfachen Brandes in einer 4-stufigen Kolonne mit einem externen Rücklaufverhältnis von $r = 5$ dargestellt. Es wird angemerkt, dass die in der Obstbrennerei eingesetzten Kolonnen für gewöhnlich nicht über einen externen Rücklaufteiler verfügen. Somit sind die in der Realität zu erwartenden erzielbaren Ergebnisse insbesondere in Bezug auf den Methanolgehalt niedriger. In Abbildung 8-5 und Abbildung 8-6 sind wiederum die Konzentrationsverläufe von Methanol und Ethanol im Kondensator bzw. im Destillatbehälter gegen die Destillationszeit aufgetragen. Die Ethanolkonzentration nimmt auch beim einfachen Brand sowohl im Kondensator als auch im Destillatbehälter stetig ab. Die Methanolkonzentration zeigt ebenso wie beim Feinbrand in der Pot Still sowohl im Kondensator als auch im Destillatbehälter ein Maximum, welches ebenso durch den Verlauf der Aktivitätskoeffizienten bzw. relativen Flüchtigkeiten erklärt werden kann. Wie Abbildung 8-6 zu entnehmen ist, wurde am Ende des Brandes im Destillatbehälter eine Ethanolkonzentration von 45 gew.-% erreicht, welche als Abbruchkriterium der Simulation gewählt wurde. Die Methanolkonzentration im Destillatbehälter betrug bei Destillationsende 8675 mg/kg. Die Menge des Brandes im Destillatbehälter belief sich auf 4,17 kg.

Dies bedeutet, dass die Anreicherung von Ethanol und Methanol bezogen auf das Ausgangsgemisch für Ethanol nur 3 % über jener von Methanol liegt. Somit konnte bei gleicher Vorlaufmenge bei Durchführung des Doppelbrandes in der Pot Still eine effizientere Methanolabtrennung erreicht werden als mit einer 4-stufigen Kolonne bei einem externen Rücklaufverhältnis von $r = 5$.

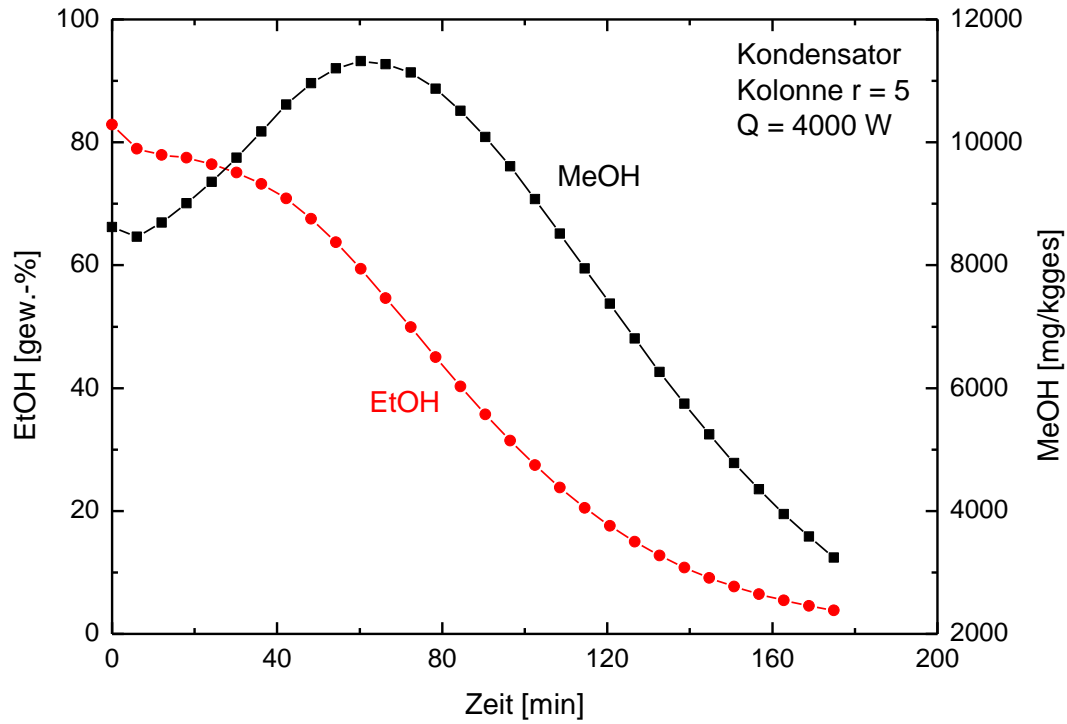


Abbildung 8-5: Verlauf der Methanol- und der Ethanolkonzentration im Kondensator- Kolonne, $r = 5$

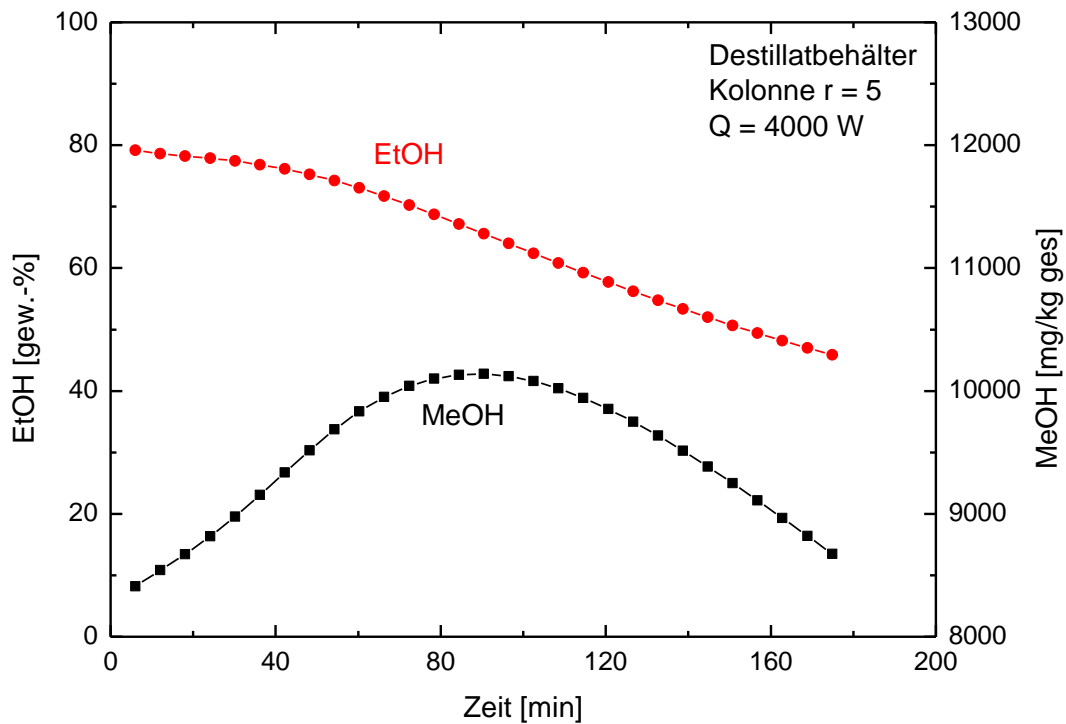


Abbildung 8-6: Verlauf der Methanol- und der Ethanolkonzentration im Destillatbehälter - Kolonne, $r = 5$

8.3.3 Spezifischer Energiebedarf und Methanolgehalt

In diesem Kapitel soll der spezifische Energiebedarf bezogen auf Ethanol für den Doppelbrand in der Pot Still verglichen mit dem Einfachbrand in der 4-stufigen Kolonne bei einem externen Rücklaufverhältnis von $r = 5$ gegenübergestellt werden. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass der Energiebedarf sich ausschließlich auf die Heizleistung bezieht und die notwendige Energie für die vollständige Kondensation des dampfförmigen Destillates nicht berücksichtigt wurde. Neben dem Energiebedarf der Heizung wird weiters der Verlauf des Methanolgehaltes bezogen auf reines Ethanol über der Ethanolausbeute betrachtet. Um den Einfluss des Rücklaufverhältnisses auf den Verlauf der Konzentrationen bzw. des Energiebedarfs darzustellen, wurde zusätzlich zum Rücklaufverhältnis von $r = 5$ auch ein Rücklaufverhältnis von $r = 20$ untersucht. In Abbildung 8-7 ist der spezifische Energiebedarf pro kg reinem Ethanol gegen die Ethanolausbeute für den Feinbrand, den einfachen Brand in der Kolonne bei $r = 5$ sowie bei $r = 20$ aufgetragen. Bei der Darstellung des Feinbrandes wird angemerkt, dass die Energiemenge des Rohbrandes mit berücksichtigt wurde. In der Abbildung ist zu sehen, dass der spezifische Energiebedarf zu Beginn der Destillation für alle drei Fälle abnimmt. Dies ist durch die Vorlaufabtrennung zu erklären, da die Energie der Heizung auf die Ethanolmenge im Destillatbehälter des Mittellaufes bezogen ist. Während der spezifische Energiebedarf für den Feinbrand annähernd konstant ist, wurde unter Verwendung der Kolonne mit $r = 5$ zwischen einer Ethanolausbeute von 12 % und 90 % ein geringerer spezifischer Energiebedarf ermittelt. Bei 80 % Ethanolausbeute - einem für den Doppelbrand in der Pot Still gängigen Wert - nimmt dieser für die Kolonne bei $r = 5$ und den Feinbrand vergleichbare Werte an. So betrug der Energiebedarf für den Feinbrand rund 12890 kJ/kg Ethanol, für die Kolonne bei $r = 5$ ca. 12000 kJ/kg Ethanol. Beim Brand in der Kolonne mit $r = 20$ ist bei einer Ethanolausbeute von 80 % eine Energiemenge von rund 32000 kJ/kg Ethanol nötig.

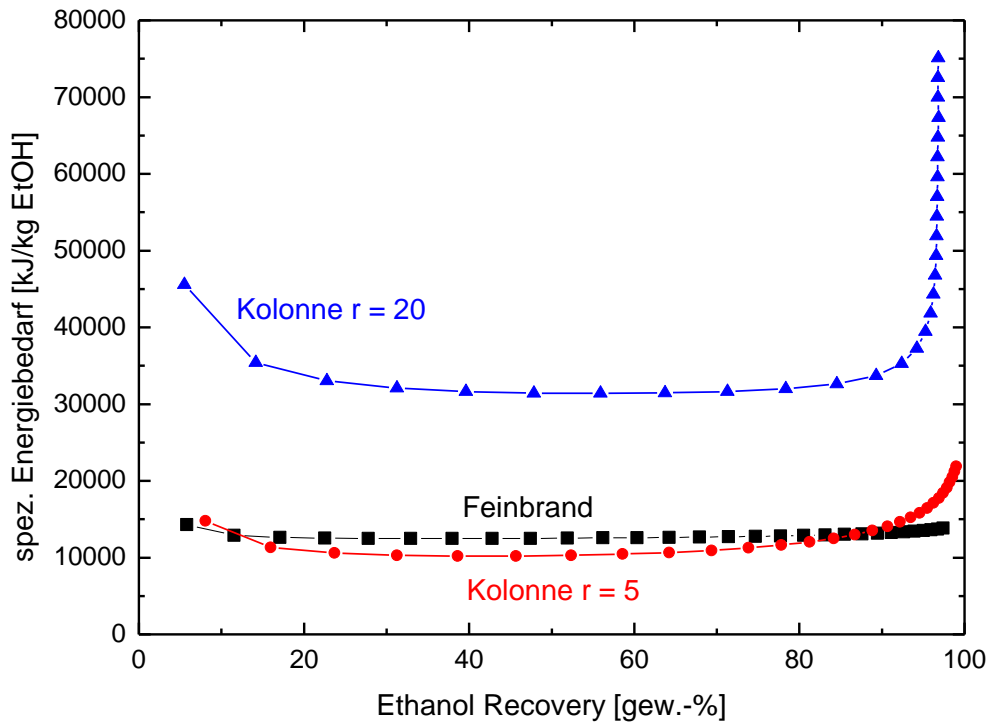


Abbildung 8-7: Vergleich des spezifischen Energiebedarfs in Bezug auf Ethanol für Feinbrand in Pot Still, Brand in Kolonne mit $r = 5$ und $r = 20$ vs. Ethanolrecovery

In Abbildung 8-8 ist der Methanolgehalt bezogen auf reines Ethanol über die Ethanol-Ausbeute für den Feinbrand, den Brand in der Kolonne bei $r = 5$ sowie $r = 20$ dargestellt. Zu Beginn der Destillation ist zu erkennen, dass der höchste Methanolgehalt bei Verwendung des Doppelbrandes in der Pot Still erreicht wird. Der niedrigste Methanolgehalt in Bezug auf Ethanol wird in der Kolonne bei einem Rücklaufverhältnis von $r = 5$ erreicht. Bemerkenswert ist, dass der Methanolgehalt bei Verwendung der Pot Still bei einer Ethanol-Ausbeute von 65 % verglichen mit der Kolonne unter $r = 5$ geringere Werte annimmt. Ab einer Ethanol-Ausbeute von 85 % liegt dieser Wert bei Verwendung der Pot Still bereits unter jenem, welcher in der Kolonne unter $r = 20$ erreicht wurde.

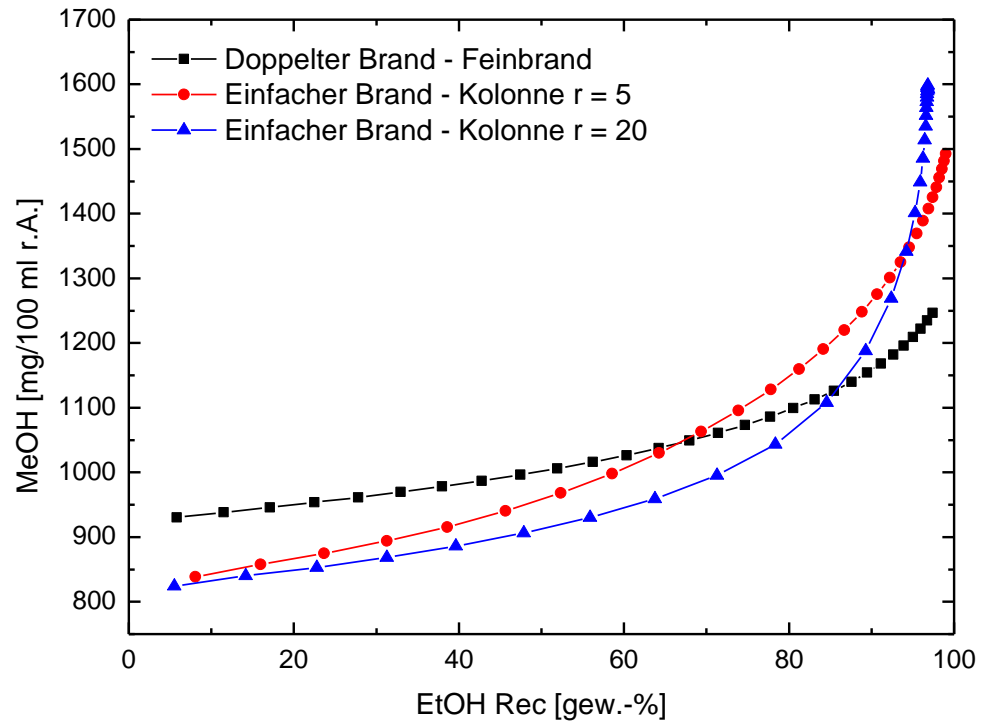


Abbildung 8-8: Vergleich der Methanolgehalte in Bezug auf Ethanol für Feinbrand in Pot Still, Brand in Kolonne mit $r = 5$ und $r = 20$

9 Technische Empfehlungen für Kleinbrennereien

Im vorigen Kapitel wurde ausgehend von einer synthetischen Maische mit 5 gew.-% Ethanol der Doppelbrand in einer Brennblase mit Helm mit einem einfachen Brand in einer 4-stufigen Kolonne unter einem externen Rücklaufverhältnis von $r = 5$ verglichen. Die Ergebnisse zeigen, dass die beiden Durchführungen hinsichtlich spezifischen Energiebedarfs pro kg Ethanol vergleichbar sind. Die Methanolabtrennung ist ab einer Ethanolausbeute von 65 % in Bezug auf das Produkt im Doppelbrand mit Helm effizienter durchführbar. Dies kann für die Durchführung des Doppelbrandes dadurch erklärt werden, dass die bereits im Rohbrand erhöhte Ethanolkonzentration einen positiven Effekt auf die Trennung von Methanol und Ethanol hat. Weiters wurde gezeigt, dass durch die Verwendung einer gepackten, gekühlten Kolonne die Methanolabtrennung im Vorlauf effizienter durchgeführt werden kann. Basierend auf den thermodynamischen Grundlagen sowie den experimentellen und simulativen Untersuchungen sollen im Folgenden Empfehlungen für (Klein-) Brennereien bezüglich effizienter Methanolabtrennung im Vorlauf gegeben werden. Diese beziehen sich auf Untersuchungen eines ternären Modellsystems bestehend aus Methanol, Ethanol und Wasser. So sei an dieser Stelle angemerkt, dass parallel zu den Empfehlungen eine individuelle Evaluierung bezüglich Aromastoffen und Vorlaufmenge erforderlich ist.

▪ **Doppelbrand durchführen**

Die Durchführung eines Doppelbrandes ist in Bezug auf die Methanolabtrennung in jedem Fall sinnvoll, wobei die Vorlaufabtrennung zu Beginn des Feinbrandes erfolgen sollte.

▪ **Trenneffizienz steigern**

Die Methanolabtrennung im Vorlauf kann durch eine einfache optionale Parallelschaltung von einem herkömmlichen Geistrohr und einer trenneffizienteren Packungskolonne gesteigert werden. Diese Kolonne sollte nach Möglichkeit zumindest partiell am Kopf gekühlt werden, um den internen Rücklauf und damit die

Trennleistung zu steigern. Dabei ist während der Vorlaufabtrennung im Feinbrand der Dampf über ebendiese trenneffiziente Kolonne zu führen. Nach erfolgter Vorlaufabtrennung wird der Dampf über das herkömmliche Geistrohr geführt und der Destillationsvorgang fortgesetzt.

- **Kühlung am Kopf**

Ohne Erweiterung durch eine Kolonne kann partielles Kühlen des Geistrohres zu Beginn des Feinbrandes ebenfalls zu einer Steigerung des internen Rücklaufes und somit einer Erhöhung der Trennleistung führen. Dies ist somit zur Methanolanreicherung im Vorlauf zu empfehlen.

10 Zusammenfassung

Bei der alkoholischen Gärung von pektinhaltigen Obstmaischen, insbesondere bei Kernobstmaischen, wird Methanol freigesetzt und gelangt dadurch zwangsläufig in das daraus erzeugte Destillat. Trotz des deutlich niedrigeren Siedepunkts von Methanol verglichen mit Ethanol kann Methanol nicht hinreichend im Vorlauf abgetrennt werden und verteilt sich unter Verwendung herkömmlicher Brennaggregate gleichmäßig über Vorlauf, Mittellauf und Nachlauf.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die destillative Trennung des ternären Modellsystems Methanol / Ethanol / Wasser sowohl simulativ als auch experimentell zu untersuchen. Darauf aufbauend sollte eine mögliche Optimierung der Methanolabtrennung im Vorlauf entwickelt werden. Im Zuge dessen wurden apparative Konstruktionen, mit welchen in der Landwirtschaft eingesetzte Brennaggregate ausgestattet werden können, hinsichtlich der Methanolabtrennung untersucht und verglichen.

Eingangs wurde das thermodynamische Verhalten der binären Teilsysteme und des ternären Gesamtsystems unter Verwendung des Simulationsprogramms Aspen Properties V8.4 untersucht. Besonderes Augenmerk wurde auf die Aktivitätskoeffizienten und die relativen Flüchtigkeiten der Komponenten im ternären System gelegt, um die Herausforderung der destillativen Abtrennung von Methanol hervorzuheben. Der Verlauf des Aktivitätskoeffizienten von Ethanol im ternären System zeigte, dass dieser stets höhere Werte als jener von Methanol annimmt. Ferner verdeutlichte der Verlauf der relativen Flüchtigkeiten zwischen Methanol und Ethanol, dass die Abtrennung von Methanol im Destillat mit zunehmender Ethanolkonzentration effizienter durchzuführen ist.

In weiterer Folge wurde das Trennverhalten des ternären Systems in einer diskontinuierlichen Laborrektifikationskolonne (DN30) mit externem Rücklaufteiler mit einem Blasenvolumen von 2 Litern untersucht. Um die Trennleistung der Kolonne zu erhöhen, wurde diese mit gläsernen Raschigringen mit einem Durchmesser von 3 mm gefüllt. Durch das McCabe-Thiele-Verfahren wurden auf Basis des binären Systems Ethanol / Wasser 7,9 theoretische Trennstufen ermittelt. Darauf aufbauend wurde die Trennung des ternären Gemisches untersucht. Die zu trennende Mischung setzte sich aus 0,1 gew.-% Methanol, 5 gew.-% Ethanol und Wasser zusammen. Zunächst wurde der Einfluss des externen Rücklaufverhältnisses auf die Methanolkonzentration

on im Destillat untersucht. Die maximalen Methanolkonzentrationen betragen 3,5 gew.-% und wurden in der ersten Fraktion nach Umschalten von totalem Rücklauf auf ein externes Rücklaufverhältnis von $r = 10$ erreicht. Die maximal erreichte Ethanolkonzentration lag bei ca. 90 gew.-%.

Im Anschluss an die experimentellen Untersuchungen wurde die Kolonne im Softwarepaket Aspen Batch Modeler V8.4 simuliert. Nach erfolgreicher Validierung der Simulation wurden Parameter auf den Einfluss des Trennverhaltens ausgehend vom validierten Basisfall simuliert:

- Anzahl der theoretischen Trennstufen
- Externes Rücklaufverhältnis (ergänzend zu den Experimenten)
- Heizleistung des Verdampfers
- Hold up
- Feedzusammensetzung

Hinsichtlich der maximalen Trennleistung zeigte die Simulation, dass bei einer betrachteten Anzahl von 15 theoretischen Trennstufen unter einem Rücklaufverhältnis von $r = 10$ eine Methanolkonzentration von 30 gew.-% im Destillat erreicht werden konnte. Die Ergebnisse der Kolonnensimulation zeigten ebenfalls, dass die Anreicherung von Methanol im Destillat mit zunehmender Ethanolkonzentration im zu trennenden Ausgangsgemisch in höherem Maße durchführbar ist.

Im Anschluss an die Untersuchungen des Trennverhaltens in der 2 L-Laborrektifikationskolonne wurden Experimente zum Trennverhalten in einer 40 L-Destillationsanlage durchgeführt. Dabei wurden eine senkrechte gepackte Kolonne mit temperiertem Doppelmantel, ein herkömmliches Geistrohr unter einem Winkel von 45° und eine senkrechte gepackte Kolonne ohne Doppelmantel hinsichtlich Methanolanreicherung im Destillat verglichen. Die besten Ergebnisse wurden in der Kolonne mit temperiertem Doppelmantel erreicht, in welcher ein Methanolgehalt von 3 gew.-% im Destillat erreicht werden konnte. Die maximale relative Methanolrecovery bezogen auf Ethanol betrug zu Beginn der Destillation 1,53. Der in dieser Arbeit realisierte Aufbau entspricht somit der Trennleistung einer 8-stufigen Füllkörperkolonne, welche unter einem Rücklaufverhältnis von $r = 20$ betrieben wird. Des Weiteren wurde in einem Fallbeispiel der doppelte Brand in einer Brennblase mit Helm einem Einfachbrand in einer 4-stufigen Kolonne mit externem Rücklauf gegen-

übergestellt. Darin wurde gezeigt, dass ab einer Ethanolausbeute von 65 % der durch den Doppelbrand erreichte Methanolgehalt bezogen auf reines Ethanol im Produkt niedriger ist als unter Durchführung des Einfachbrandes in der Kolonne. Basierend auf den thermodynamischen Grundlagen sowie den experimentellen und simulativen Ergebnissen wurden bezüglich Methanolabtrennung im Vorlauf Empfehlungen für Kleinbrennereien abgegeben.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Aufbau und enzymatische Demethylierung von Pektin unter Abspaltung von Methanol [18].....	2
Abbildung 1-2: Enzymatischer Abbau von Methanol durch unterschiedliche Enzymsysteme [18], [19].....	3
Abbildung 2-1: Schematischer Aufbau einer Brennblase mit Feuerung (Heizung), Helm, Geistrohr und Kühler (Kondensator) [4]	8
Abbildung 2-2: Skizze eines mit Heizedampf gespeisten Doppelmantels [4].....	9
Abbildung 2-3: Helm in Kugelform [38]	10
Abbildung 2-4: Helm in Birnenform [38]	10
Abbildung 2-5: Brennblase mit aufgesetzter Kolonne [1]	12
Abbildung 2-6: Kombinationsanlage [1]	12
Abbildung 2-7 a: Glockenbodenkolonne mit Vorkühler und Röhrendephlegmator, alle Glocken aktiv, b: Glockenbodenkolonne mit Vorkühler und Röhrendephlegmator, nur unterste Glocke aktiv.....	13
Abbildung 2-8a Glockenbodenkolonne mit Feinbrenndephlegmator, b: Glockenbodenkolonne mit Wasserkastendephlegmator, c: Glockenbodenkolonne mit Röhrendephlegmator [4].....	15
Abbildung 2-9 a: Schlangenkühler, b: Tellerkühler, c: Röhrenkühler [4].....	16
Abbildung 2-10 a: Kupfer-Charentais-Destille, Blaseninhalt: 2 Liter, b: Modellierung der zwei theoretischen Trennstufen [32]	21
Abbildung 3-1: Thermodynamischer Konsistenztest nach Redlich-Kister (Flächentest) [50]	36
Abbildung 4-1: Schema der diskontinuierlichen einstufigen Destillation	37
Abbildung 4-2: Residuumslinie zur diskontinuierlichen Destillation eines ternären zeotropen Gemisches [61]	39
Abbildung 4-3: Verlauf der Konzentrationen in Destillat und Blasenrückstand [63] ..	39
Abbildung 4-4: Einfluss des Rücklaufverhältnisses auf die Destillatzusammensetzung: $r = 5$; - - - $r = 10$, — $r = 20$ [61]	40
Abbildung 4-5: Einfluss des Gleichgewichtsstufen auf die Destillatzusammensetzung bei Rücklauf $r = 10$: $n = 5$; - - - $n = 10$, — $n = 20$ [61].....	40
Abbildung 4-6: Residuumslinie zur diskontinuierlichen Destillation eines ternären azeotropen Gemisches – Destillationsfeld 1 [61]	41

Abbildung 4-7: Verlauf der Destillatzusammensetzung vs. relative Destillatmenge für das azeotrope Gemisch Benzol/Aceton/Chloroform [61] – korrespondierend mit Abbildung 4-6	41
Abbildung 4-8: Residuumslinie zur diskontinuierlichen Destillation eines ternären azeotropen Gemisches – Destillationsfeld 2 [61]	43
Abbildung 4-9: Verlauf der Destillatzusammensetzung vs. relative Destillatmenge für das azeotrope Gemisch Benzol/Aceton/Chloroform [61] – korrespondierend mit Abbildung 4-8	43
Abbildung 4-10: Einfluss des Kolonnen hold up h_L auf die Destillatzusammensetzung: $H = 20\%$; - - - $H = 10\%$, — $H = 0\%$ [61]..	45
Abbildung 4-11: Batch-Rektifikationskolonne – Bilanzraum Verstärkersäule (I) und Kopfkondensator (II).....	47
Abbildung 4-12: Exemplarische Stufenkonstruktion nach dem McCabe Thiele Verfahren	49
Abbildung 4-13: Verlauf der relativen Flüchtigkeiten α_i, E der Begleitstoffe bezogen auf Ethanol (nach [66]).....	50
Abbildung 5-1: T-x,y-Diagramm des binären Systems Methanol/Wasser bei 1,013 bar (NRTL-RK)	53
Abbildung 5-2: McCabe-Thiele-Diagramm, Methanol/Wasser, 1,013 bar, NRTL-RK	53
Abbildung 5-3: Verlauf der relativen Flüchtigkeiten, Methanol/Wasser, $p = 1,013$ bar, T_s	54
Abbildung 5-4: Temperatureinfluss auf den Verlauf der Aktivitätskoeff., Methanol/Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013$ bar.....	55
Abbildung 5-5: T-x,y-Diagramm des binären Systems Ethanol/Wasser bei 1,013 bar (NRTL-RK)	56
Abbildung 5-6: McCabe-Thiele-Diagramm, Ethanol/Wasser, 1,013 bar, NRTL-RK..	57
Abbildung 5-7: Verlauf der relativen Flüchtigkeiten, Ethanol/Wasser, $p = 1,013$ bar, T_s	57
Abbildung 5-8: Temperatureinfluss auf den Verlauf der Aktivitätskoeff., Ethanol/Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013$ bar	58
Abbildung 5-9: T-x,y-Diagramm des binären Systems Methanol/Ethanol bei 1,013 bar (NRTL-RK)	59
Abbildung 5-10: McCabe-Thiele-Diagramm, Methanol/Ethanol, 1,013 bar, NRTL-RK	

.....	60
Abbildung 5-11: Verlauf der relativen Flüchtigkeiten, Methanol/Ethanol, $p = 1,013 \text{ bar}$, T_s	60
Abbildung 5-12: Temperatureinfluss auf den Verlauf der Aktivitätskoeff., Methanol/Ethanol, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$	61
Abbildung 5-13: Druckeinfluss auf den Verlauf der Aktivitätskoeff., der binären Teilsysteme, NRTL-RK.....	62
Abbildung 5-14: Verlauf der Destillationslinien des ternären Systems Methanol, Ethanol, Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$	65
Abbildung 5-15: Verlauf der Aktivitätskoeffizienten bei konstantem Verhältnis von Ethanol/Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$, T_s , Mischung 1.....	67
Abbildung 5-16: Verlauf der Aktivitätskoeffizienten bei konstantem Verhältnis von Methanol/Ethanol, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$, T_s , Mischung 2	68
Abbildung 5-17: Verlauf der Aktivitätskoeffizienten bei konstantem Verhältnis von Ethanol/Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$, T_s , Mischung 3.....	68
Abbildung 5-18: Verlauf der Aktivitätskoeffizienten bei konstantem Verhältnis von Ethanol/Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$, T_s , Mischung 4.....	69
Abbildung 5-19: Verlauf der Aktivitätskoeffizienten bei konstantem Verhältnis von Ethanol/Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$, T_s , Mischung 5.....	69
Abbildung 5-20: Verlauf der relativen Flüchtigkeiten bei konstantem Verhältnis von Ethanol/Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$, T_s , Mischung 1	70
Abbildung 5-21: Verlauf der relativen Flüchtigkeiten bei konstantem Verhältnis von Methanol/Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$, T_s , Mischung 2	71
Abbildung 5-22: Verlauf der relativen Flüchtigkeiten bei konstantem Verhältnis von Ethanol/Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$, T_s , Mischung 3	72
Abbildung 5-23: Verlauf der relativen Flüchtigkeiten bei konstantem Verhältnis von Ethanol/Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$, T_s , Mischung 4	73
Abbildung 5-24: Verlauf der relativen Flüchtigkeiten bei konstantem Verhältnis von Ethanol/Wasser, NRTL-RK, $p = 1,013 \text{ bar}$, T_s , Mischung 5	73
Abbildung 6-1: Aufbau der Labor-Rektifikationskolonne Fa. Normag, DN 30: Rundkolben (1), Heizpilz mit Aluminiumaufsatz (2), Temperaturmessstellen (3), Glasschuss (4), Kopfkondensator (5), Rücklaufteiler (6) und Destillatbehälter (7)	75

Abbildung 6-2: Aufbau der diskontinuierlichen Destillationsanlage: Brennblase (1) mit Heizpilz (2), Rührwerk (3) Anschluss für Differenzdruckmessumformer (4) und Einfüllstutzen (5) und Anschluss an den 3-Wege-Kugelhahn (6)	77
Abbildung 6-3: Aufbau der diskontinuierlichen Destillationsanlage: 3-Wege-Kugelhähne (1), Geistrohr (2), Trennkolonne (3), Temperaturmessstellen (4)...	78
Abbildung 7-1: Ermittlung der theoretischen Trennstufen der disk. Laborrektifikationskolonne nach dem McCabe-Thiele-Verfahren, System Ethanol Wasser	80
Abbildung 7-2: Verläufe der Kopfproduktkonzentrationen und der relativen Destillatmengen für Rücklaufverhältnis $r = 1$ und $r = 10$	82
Abbildung 7-3: Verläufe der Methanol- und Ethanol-Recovery und der Methanolkonzentration für Rücklaufverhältnis $r = 1$ und $r = 10$	83
Abbildung 7-4: Gegenüberstellung der experimentellen und der simulierten Methanol- und Ethanolkonzentrationen im Destillat, sowie der relativen Destillatmengen, $r = 10$	86
Abbildung 7-5: Verlauf der Ethanol- und der Methanolkonzentration im Destillat vs. Destillationszeit für $n = 2$ und $n = 15$, übrige Parameter analog zur Basissimulation	87
Abbildung 7-6: Verlauf der Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat sowie Verlauf der Ethanol- und der Methanolrecovery vs. Destillationszeit für $n = 2$ und $n = 15$, übrige Parameter analog zur Basissimulation	88
Abbildung 7-7: Verlauf der Ethanol- und der Methanolkonzentration im Destillat vs. Destillationszeit für $r = 20$ und $r = 5$, übrige Parameter analog zur Basissimulation	89
Abbildung 7-8: Verlauf der Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat sowie Verlauf der Ethanol- und der Methanolrecovery vs. Destillationszeit für $r = 20$ und $r = 5$, übrige Parameter analog zur Basissimulation	90
Abbildung 7-9: Verlauf der Ethanol- und der Methanolkonzentration im Destillat vs. Destillationszeit für $Q = 400$ W und $Q = 100$ W, übrige Parameter analog zur Basissimulation	91
Abbildung 7-10: Verlauf der Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im	

Destillat sowie Verlauf der Ethanol- und der Methanolrecovery vs. Destillationszeit für $Q = 400 \text{ W}$ und $Q = 100 \text{ W}$, übrige Parameter analog zur Basissimulation	91
Abbildung 7-11: Verlauf der Ethanol- und der Methanolkonzentration im Destillat vs. Destillationszeit für $H = 10 \text{ mol-}\%$ und für $H = 1 \text{ mol-}\%$, übrige Parameter analog zur Basissimulation	92
Abbildung 7-12: Verlauf der Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat sowie Verlauf der Ethanol- und der Methanolrecovery vs. Destillationszeit für $H = 10 \text{ mol-}\%$ und $H = 1 \text{ mol-}\%$, übrige Parameter analog zur Basissimulation	93
Abbildung 7-13: Verlauf der Ethanol- und der Methanolkonzentration im Destillat vs. Destillationszeit für $20 \text{ gew-}\%$ und $40 \text{ gew-}\%$ Ethanol im Feed, $\text{MeOH/EtOH} = 1/50$, übrige Parameter analog zur Basissimulation	95
Abbildung 7-14: Verlauf der Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat sowie Verlauf der Ethanol- und der Methanolrecovery vs. Destillationszeit für $20 \text{ gew-}\%$ und $40 \text{ gew-}\%$ Ethanol im Feed, $\text{MeOH/EtOH} = 1/50$, übrige Parameter analog zur Basissimulation	96
Abbildung 7-15: Verlauf der Ethanol- und der Methanolkonzentration im Destillat vs. Destillationszeit für $60 \text{ gew-}\%$ und $80 \text{ gew-}\%$ Ethanol im Feed, $\text{MeOH/EtOH} = 1/50$ übrige Parameter analog zur Basissimulation	96
Abbildung 7-16: Verlauf der Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat sowie Verlauf der Ethanol- und der Methanolrecovery vs. Destillationszeit für $60 \text{ gew-}\%$ und $80 \text{ gew-}\%$ Ethanol im Feed, $\text{MeOH/EtOH} = 1/50$, übrige Parameter analog zur Basissimulation	97
Abbildung 7-17: Verlauf der Ethanol- und der Methanolkonzentration im Destillat vs. Destillationszeit für $90 \text{ gew-}\%$ Ethanol im Feed, $\text{MeOH/EtOH} = 1/50$ übrige Parameter analog zur Basissimulation	97
Abbildung 7-18: Verlauf der Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat sowie Verlauf der Ethanol- und der Methanolrecovery vs. Destillationszeit für $90 \text{ gew-}\%$ Ethanol im Feed, $\text{MeOH/EtOH} = 1/50$, übrige Parameter analog zur Basissimulation	98
Abbildung 7-19: Verhältnis des MeOH/EtOH Recoveries für $5 \text{ gew-}\%$ bis $90 \text{ gew-}\%$ EtOH, $\text{MeOH/EtOH} = 1/50$	98

Abbildung 7-20: Verlauf der Ethanol- und der Methanolkonzentration im Destillat vs. Destillatmenge, gepackte Kolonne mit Doppelmantel, $Q = 950 \text{ W}$, Manteltemperatur = $80 \text{ }^\circ\text{C}$	102
Abbildung 7-21: Verlauf der Ethanol- und der Methanolkonzentration im Destillat vs. Destillationszeit, gepackte Kolonne mit Doppelmantel, $Q = 950 \text{ W}$, Manteltemperatur = $80 \text{ }^\circ\text{C}$	102
Abbildung 7-22: Verlauf der Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat sowie Verlauf der Ethanol- und der Methanolrecovery vs. Destillationszeit, gepackte Kolonne mit Doppelmantel, $Q = 950 \text{ W}$, Manteltemperatur = $80 \text{ }^\circ\text{C}$	103
Abbildung 7-23: Methanol- und Ethanolkonzentration im Destillat bei Manteltemperaturen von $65 \text{ }^\circ\text{C}$, $69 \text{ }^\circ\text{C}$, $72 \text{ }^\circ\text{C}$ und $76 \text{ }^\circ\text{C}$ vs. Destillatmenge, Heizleistung 1300 W	104
Abbildung 7-24: Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat und relative Destillatmenge bei Manteltemperaturen von $65 \text{ }^\circ\text{C}$, $69 \text{ }^\circ\text{C}$, $72 \text{ }^\circ\text{C}$ und $76 \text{ }^\circ\text{C}$ vs. Destillatmenge, Heizleistung 1300 W	104
Abbildung 7-25: Methanolrecovery und Verhältnis von Methanol- zu Ethanolrecovery bei Manteltemperaturen von $65 \text{ }^\circ\text{C}$, $69 \text{ }^\circ\text{C}$, $72 \text{ }^\circ\text{C}$ und $76 \text{ }^\circ\text{C}$ vs. Destillatmenge, Heizleistung 1300 W	105
Abbildung 7-26: Methanol- und Ethanolkonzentration im Destillat bei Manteltemperaturen von $65 \text{ }^\circ\text{C}$, $69 \text{ }^\circ\text{C}$, vs. Destillatmenge, Heizleistung 1540 W	108
Abbildung 7-27: Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat und relative Destillatmenge bei Manteltemperaturen von $65 \text{ }^\circ\text{C}$, $69 \text{ }^\circ\text{C}$ vs. Destillatmenge, Heizleistung 1540 W	108
Abbildung 7-28: Methanolrecovery und Verhältnis von Methanol- zu Ethanolrecovery bei Manteltemperaturen von $65 \text{ }^\circ\text{C}$, $69 \text{ }^\circ\text{C}$, $72 \text{ }^\circ\text{C}$ und $76 \text{ }^\circ\text{C}$ vs. Destillatmenge, Heizleistung 1540 W	109
Abbildung 7-29: Methanol- und Ethanolkonzentration im Destillat bei Manteltemperaturen von $65 \text{ }^\circ\text{C}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$, vs. Destillatmenge, Heizleistung 2630 W	110
Abbildung 7-30: Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat und relative Destillatmenge bei Manteltemperaturen von $65 \text{ }^\circ\text{C}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ vs.	

Destillatmenge, Heizleistung 2630 W	111
Abbildung 7-31: Methanolrecovery und Verhältnis von Methanol- zu Ethanolrecovery bei Manteltemperaturen von 65 °C, 69 °C, 72 °C und 76 °C vs. Destillatmenge, Heizleistung 2630 W	111
Abbildung 7-32: Methanol- und Ethanolkonzentration im Destillat vs. Destillatmenge, Geistrohr 45 °, Heizleistung 950 W und 1300 W	115
Abbildung 7-33: Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat und relative Destillatmenge vs. Destillatmenge, Geistrohr 45 °, Heizleistung 950 W und 1300 W	116
Abbildung 7-34: Methanolrecovery und Verhältnis von Methanol- zu Ethanolrecovery vs. Destillatmenge, Geistrohr 45 °, Heizleistung 950 W und 1300 W	117
Abbildung 7-35: Reproduzierbarkeit der Methanolkonzentrationen im Destillat, Geistrohr 45°, Heizleistung 950 W	118
Abbildung 7-36: Methanol- und Ethanolkonzentration im Destillat vs. Destillatmenge, senkrechtes Geistrohr gepackt, Heizleistung 950 W und 1300 W	119
Abbildung 7-37: Methanolkonzentration bezogen auf reines Ethanol im Destillat und relative Destillatmenge vs. Destillatmenge, senkrechtes Geistrohr gepackt, Heizleistung 950 W und 1300 W	119
Abbildung 7-38: Methanolrecovery und Verhältnis von Methanol- zu Ethanolrecovery vs. Destillatmenge, senkrechtes Geistrohr gepackt, Heizleistung 950 W und 1300 W	120
Abbildung 8-1: Verlauf der Methanol- und der Ethanolkonzentration im Kondensator - Rohbrand in Pot Still	124
Abbildung 8-2: Verlauf der Methanol- und der Ethanolkonzentration im Destillatbehälter - Rohbrand in Pot Still	125
Abbildung 8-3: Verlauf der Methanol- und der Ethanolkonzentration im Kondensator- Feinbrand in Pot Still	126
Abbildung 8-4: Verlauf der Methanol- und der Ethanolkonzentration im Destillatbehälter - Feinbrand in Pot Still	126
Abbildung 8-5: Verlauf der Methanol- und der Ethanolkonzentration im Kondensator- Kolonne, $r = 5$	128
Abbildung 8-6: Verlauf der Methanol- und der Ethanolkonzentration im Destillatbehälter - Kolonne, $r = 5$	128

Abbildung 8-7: Vergleich des spezifischen Energiebedarfs in Bezug auf Ethanol für
Feinbrand in Pot Still, Brand in Kolonne mit $r = 5$ und $r = 20$ vs. Ethanolrecovery
..... 130

Abbildung 8-8: Vergleich der Methanolgehalte in Bezug auf Ethanol für Feinbrand in
Pot Still, Brand in Kolonne mit $r = 5$ und $r = 20$ 131

Literaturverzeichnis

- [1] K. A. Berglund, *Artisan Distilling - A Guide for Small Distilleries*, 1st ed. Michigan State University, 2004.
- [2] J. I. Andraous, M. J. Claus, D. J. Lindemann, and K. A. Berglund, "Effect of Liquefaction Enzymes on Methanol Concentration of Distilled Products," *Am. J. Enol. Vitic.*, vol. 55, no. 2, pp. 199–201, 2004.
- [3] M. Gössinger, G. Krapfenbauer, S. Hick, and M. Karner, "Einfluss verschiedener Parameter während der Einmischung und Gärung auf die Methanolgehalte in Obstmaischen," vol. 56, pp. 46–53, 2006.
- [4] H. J. Pieper, E.-E. Bruchmann, and E. Kolb, *Technologie der Obstbrennerei - Biotechnologie, Praxis, Betriebskontrolle*. Verlag Eugen Ulmer, 1993.
- [5] G. Innerhofer, "Williamsmaische - Einfluss der Gärbedingungen auf deren Inhaltsstoffe, speziell auf Methanol," *Referat Versuchsstation Obst- und Weinbau Haidegg*, vol. 4, pp. 14–15, 2010.
- [6] J. Glatthar, T. Senn, and H. J. Pieper, "Investigations on reducing the methanol content in distilled spirits of Bartlett pears," *Dtsch. Leb.*, vol. 97, no. 6, pp. 209–214, 2001.
- [7] J. Carvallo, M. Labbe, J. R. Pérez-Correa, C. Zaror, and J. Wisniak, "Modelling methanol recovery in wine distillation stills with packing columns," *Food Control*, vol. 22, no. 8, pp. 1322–1332, 2011.
- [8] A. Uhl, S. Bachmayer, U. Kobrna, A. Puhm, A. Springer, N. Kopf, W. Beiglböck, I. Einsenbach-Stangl, W. Preinsperger, and M. Musalek, *Handbuch Alkohol - Österreich*. 2009.
- [9] B. Malle and H. Schmickl, *Schapsbrennen als Hobby*, 6th ed., vol. 28. 2003.
- [10] C. Da Porto and D. Decorti, "Effect of cooling conditions on separation of volatile compounds in grappa using tray and packed columns without reflux," *Int. J. Food Sci. Technol.*, vol. 43, no. 4, pp. 638–643, 2008.
- [11] L. García-Llobodanin, J. Roca, J. R. López, J. R. Pérez-Correa, and F. López, "The lack of reproducibility of different distillation techniques and its impact on pear spirit composition," *International Journal of Food Science and Technology*,

-
- vol. 46, no. 9. pp. 1956–1963, 2011.
- [12] W. Frede, *Handbuch für Lebensmittelchemiker*, vol. 1. Springer, 2009.
- [13] B. Harrison, O. Fagnen, F. Jack, and J. Brosnan, “The Impact of Copper in Different Parts of Malt Whisky Pot Stills on New Make Spirit Composition and Aroma,” *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 117, no. 1, pp. 106–112, 2011.
- [14] C. Bauer-Christoph, “Spirituosen und spirituosenhaltige Getränke,” in *Handbuch für Lebensmittelchemiker*, Bayerisches Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit, 2010, pp. 719–735.
- [15] Y. D. Hang and E. E. Woodams, “Methanol content of grappa made from New York grape pomace,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, pp. 3923–3925, 2008.
- [16] G. Röhrig, “Enzyme für die Maischebereitung,” *Kleinbrennerei*, vol. 3, pp. 9–11, 2009.
- [17] B. Zinka, M. Lenrodt, T. Gilg, and M. Graw, “Begleitstoffspektren von 286 Whisk(e)ysorten als Grundlage zur Nachtrunkbehauptungen,” *Blutalkohol*, vol. 48, no. 1–6, pp. 217–221, 2011.
- [18] Y. L. Dorokhov, A. V Shindyapina, E. V Sheshukova, and T. V Komarova, “Metabolic methanol: molecular pathways and physiological roles.,” *Physiol. Rev.*, vol. 95, no. 2, pp. 603–44, 2015.
- [19] J. J. Clary, *The Toxicology of Methanol*. 2013.
- [20] W. CA and F. BULLER, “Poisoning by wood alcohol.: Cases of death and blindness from columbian spirits and other methylated preparations.,” *J. Am. Med. Assoc.*, vol. XLIII, no. 14, pp. 972–977, Oct. 1904.
- [21] J. Liesivuori and A. H. Savolainen, “Methanol and Formic Acid Toxicity: Biochemical Mechanisms,” *Pharmacol. Toxicol.*, vol. 69, no. 3, pp. 157–163, 1991.
- [22] T. R. Tephly, “The toxicity of methanol,” *Life Sci.*, vol. 48, no. 11, pp. 1031–1041, 1991.
- [23] D. Jacobsen, R. Webb, T. D. Collins, and K. E. McMartin, “Methanol and Formate Kinetics in Late Diagnosed Methanol Intoxication,” *Med. Toxicol. Adverse Drug Exp.*, vol. 3, no. 5, pp. 418–423, 1988.

-
- [24] E. Oberdisse, E. Hackenthal, and K. Kuschinsky, *Pharmakologie und Toxikologie*. 1999.
- [25] G. F. Fuhrmann, *Toxikologie für Naturwissenschaftler*. 2006.
- [26] M. Singer and S. Teysen, *Kompendium Alkohol*. Springer, 2002.
- [27] A. J. Paine and A. D. Dayan, "Defining a tolerable concentration of methanol in alcoholic drinks," *Hum. Exp. Toxicol.*, vol. 20, no. 11, pp. 563–568, 2001.
- [28] D. W. Lachenmeier and F. Musshoff, "Begleitstoffgehalte alkoholischer Getränke," *Rechtsmedizin*, vol. 14, no. 6, pp. 454–462, 2004.
- [29] *Verordnung (EG) Nr.110/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 15. Januar 2008 zur Begriffsbestimmung, Bezeichnung, Aufmachung und Etikettierung von Spirituosen sowie zum Schutz geografischer Angaben für Spirituosen und zur Aufhebung der Verordn.* Europäische Union, 2008.
- [30] R. Swift and D. Davidson, "Alcohol hangover: mechanisms and mediators.," *Alcohol Health Res. World*, vol. 22, no. 1, pp. 54–60, 1998.
- [31] W. Bartels, "Reduzierung von Methanol in Obstbränden unter besonderer Berücksichtigung von Williams-Christ-Bränden, Zwetschgen und Weintrestern," *Baden Württemberg - Ministerium für Ländlichen Raum und Verbraucherschutz*. .
- [32] J. Sacher, L. García-Llobodanin, F. López, H. Segura, and J. R. Pérez-Correa, "Dynamic modeling and simulation of an alembic pear wine distillation," *Food Bioprod. Process.*, vol. 91, no. 4, pp. 447–456, 2013.
- [33] D. Osorio, R. Pérez-Correa, A. Belancic, and E. Agosin, "Rigorous dynamic modeling and simulation of wine distillations," *Food Control*, vol. 15, no. 7, pp. 515–521, 2004.
- [34] M. Claus and K. A. Berglund, "Fruit brandy production by batch column distillation with reflux," *J. Food Process Eng.*, vol. 28, pp. 53–67, 2005.
- [35] D. W. Lachenmeier, S. Haupt, and K. Schulz, "Defining maximum levels of higher alcohols in alcoholic beverages and surrogate alcohol products," *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 50, no. 3, pp. 313–321, 2008.
- [36] W. Huckenbeck, P. Freudenstein, E. Jeszenszky, and H.-G. Scheil, "Zum

-
- Begleitalkoholmuster selbstgebrannter Spirituosen,” *Blutalkohol*, vol. 40, no. 1–6, pp. 294–301, 2003.
- [37] N. Kosaric, Z. Duvnjak, A. Farkas, H. Sahn, S. Bringer-Meyer, O. Goebel, and D. Mayer, “Ethanol,” *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [38] B. Owens and A. Dikty, *The Art of Distilling Whiskey and other Spirits*. 2009.
- [39] K. Sattler and H. J. Feindt, *Thermal Separation Processes*. 1995.
- [40] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, and R. Hinrichsen, Kai-Olaf Palkovits, *Technische Chemie*, no. 2. Auflage September. 2013.
- [41] Y. Arrieta-Garay, L. García-Llobodanin, J. R. Pérez-Correa, C. López-Vázquez, I. Orriols, and F. López, “Aromatically Enhanced Pear Distillates from Blanquilla and Conference Varieties Using a Packed Column,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 61, no. 20, 2013.
- [42] P. Matias-Guiu, J. J. Rodríguez-Bencomo, I. Orriols, J. R. Pérez-Correa, and F. López, “Floral aroma improvement of Muscat spirits by packed column distillation with variable internal reflux,” *Food Chem.*, vol. 213, 2016.
- [43] A. A. Apostolopoulou, A. I. Flouros, P. G. Demertzis, and K. Akrida-Demertzi, “Differences in concentration of principal volatile constituents in traditional Greek distillates,” *Food Control*, vol. 16, no. 2, pp. 157–164, 2005.
- [44] M. Briegel, “Aromenbildung durch Wildhefen,” *Der Dtsch. Weinbau*, vol. 300, no. 16, pp. 40–43, 2015.
- [45] H. van Bracht, E. Kapp, and H.-J. Daneel, “Entfernung von Methanol in Apfelmische zur Herstellung eines methanolfreien Obstbranntweines.” 2010.
- [46] I. Schneider, “Neue Ergebnisse aus der Forschung,” *Kleinbrennerei*, vol. 10, pp. 8–13, 2007.
- [47] A. J. Buglass, *Handbook of Alcoholic Beverages: Technical, Analytical and Nutritional Aspects*, vol. 1–2. 2010.
- [48] H. F. A. Scanavini, R. Ceriani, and A. J. A. Meirelles, “Cachaca distillation investigated on the basis of model systems,” *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 29,

-
- no. 2, pp. 429–440, 2012.
- [49] L. F. Hernández-Gómez, J. Úbeda, and A. Briones, “Melon fruit distillates: Comparison of different distillation methods,” *Food Chem.*, vol. 82, no. 4, pp. 539–543, 2003.
- [50] J. Gmehling and B. Kolbe, *Thermodynamik, Zweite übe.* Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1992.
- [51] C. Lüdecke and D. Lüdecke, *Thermodynamik.* Heidelberg: Springer Verlag, 2000.
- [52] J. G. Hayden and J. P. O’Connell, “A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients,” *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 14, no. 192, pp. 209–216, 1975.
- [53] A. Pfennig, *Thermodynamik der Gemische.* Springer Verlag, 2003.
- [54] G. M. Wilson, “Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 86, no. 2, pp. 127–130, 1964.
- [55] H. M. Renon, “Thermodynamic Properties of Nonideal Liquid Mixtures,” University of California, Berkeley, 1966.
- [56] F. E. Anderson and J. M. Prausnitz, “Isothermal Flash Calculation for Multicomponent Mixtures of Organic Liquids Using UNIFAC,” Berkeley, 1983.
- [57] K. Kojima and K. Tochigi, *prediction of vapor-liquid equilibria by the asog method.* Elsevier Scientific Publishing Company, 1979.
- [58] J. Gmehling and U. Onken, *DECHEMA Chemistry Data Series, Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection Aqueous Systems Supplement 4, Vol.1, Part 1d.* Frankfurt am Main: DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie, 2003.
- [59] B. Schmid and J. Gmehling, “The universal group contribution equation of state VTPR present status and potential for process development,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 302, no. 1–2, pp. 213–219, 2011.
- [60] B. Schmid and J. Gmehling, “Present status of the group contribution equation of state VTPR and typical applications for process development,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 425, pp. 443–450, 2016.

-
- [61] J. Stichlmair and J. R. Fair, *Distillation - Principles and Practices*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1998.
- [62] A. Schönbacher, *Thermische Verfahrenstechnik - Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse*. Essen: Springer Verlag, 2002.
- [63] A. Mersmann, M. Kind, and J. Stichlmair, *Thermische Verfahrenstechnik - Grundlagen und Methoden*, 2. wesentl. München: Springer Verlag, 2005.
- [64] D. N. Mayur and R. Jackson, "Time-optimal problems in batch distillation for multicomponent mixtures and for columns with holdup," *Chem. Eng. J.*, vol. 2, no. 3, pp. 150–163, 1971.
- [65] F. J. Zuiderweg, "Absatzweise Destillation, Einfluss der Bodenzahl, des Rücklaufverhältnisses und des Holdup auf die Trennschärfe," *Chemie Ing. Tech.*, vol. 25, no. 6, pp. 297–308, 1953.
- [66] A. Martín, F. Carrillo, L. M. Trillo, and A. Roselló, "A quick method for obtaining partition factor of congeners in spirits," *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 229, no. 4, pp. 697–703, 2009.
- [67] D. W. Green and R. H. Perry, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th Editio. McGrawhill Handbooks, 1999.
- [68] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press.

Anhang

A1 Thermodynamische Methoden und VLE-Daten

NRTL Gleichung [50]

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_n x_n \tau_{nj} G_{nj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right)$$

mit

$$\tau_{ji} = \Delta g_{ij}/T$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$$

Δg_{ij} ... Wechselwirkungsparameter zwischen den Komponenten i und j

α_{ij} ... Nonrandomness – Parameter: $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$

Redlich-Kwong-Gleichung [53]

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)}$$

mit

$$a = 0,4275 \frac{R^2 T_c^{5/2}}{p_c}$$

$$b = 0,08664 \frac{RT_c}{p_c}$$

VLE-Messdaten aus der Literatur

Tabelle A 1: VLE-Messdaten des Systems Methanol /Ethanol [58]

Usage	TEMPERATURE	X1	X2	Y1	Y2
	C	METHANOL	ETHANOL	METHANOL	ETHANOL
STD-DEV	0,1	0,10%	0%	1%	0%
DATA	78,4	0	100	0	100
DATA	78,2	1,2	98,8	2,6	97,4
Ignore	73,7	5,6	94,4	8,9	91,1
DATA	76,7	11,6	88,4	16,2	83,8
DATA	75,9	14,2	85,8	19,4	80,6
DATA	75,5	16,2	83,8	22,8	77,2
DATA	75,2	19	81	26,1	73,9
DATA	74,7	21,4	78,6	29,3	70,7
DATA	74,3	24	76	32,7	67,3
DATA	73,9	26	74	35,7	64,3
DATA	73,5	28,7	71,3	38,6	61,4
DATA	73	31,1	68,9	44,5	55,5
DATA	72,5	34,5	65,5	47	53
DATA	72,3	38	62	49,2	50,8
DATA	71	43,4	56,6	56	44
DATA	70,6	48	52	60	40
DATA	70	49,7	50,3	63,7	36,3
DATA	69,3	56,7	43,3	68,5	31,5
DATA	69	59,7	40,3	71,6	28,4
DATA	68,6	61	39	73,5	26,5
DATA	68,3	63	37	75,1	24,9
DATA	68,1	64,5	35,5	76,3	23,7
DATA	67,6	68,3	31,7	79,1	20,9
DATA	67,5	71,5	28,5	80,5	19,5
DATA	67,3	74,5	25,5	81,8	18,2
DATA	67,1	73,1	26,9	82,6	17,4
DATA	66,4	78,9	21,1	87	13
DATA	65,6	91	9	95	5
DATA	64,7	100	0	100	0

Tabelle A 2: VLE-Messdaten des Systems Methanol / Wasser [58]

Usage	TEMPERATURE	X1	X2	Y1	Y2
	C	METHANOL	WATER	METHANOL	WATER
STD-DEV	0,1	0,10%	0%	1%	0%
DATA	92,9	5,31	94,69	28,34	71,66
DATA	90,3	7,67	92,33	40,01	59,99
DATA	88,9	9,26	90,74	43,53	56,47
DATA	86,6	12,57	87,43	48,31	51,69
DATA	85	13,15	86,85	54,55	45,45
DATA	83,2	16,74	83,26	55,85	44,15
DATA	82,3	18,18	81,82	57,75	42,25
DATA	81,6	20,83	79,17	62,73	37,27
DATA	80,2	23,19	76,81	64,85	35,15
DATA	78	28,18	71,82	67,75	32,25
DATA	77,8	29,09	70,91	68,01	31,99
DATA	76,7	33,33	66,67	69,18	30,82
DATA	76,2	35,13	64,87	73,47	26,53
DATA	73,8	46,2	53,8	77,56	22,44
DATA	72,7	52,92	47,08	79,71	20,29
DATA	71,3	59,37	40,63	81,83	18,17

Tabelle A 3: VLE-Messdaten des Systems Ethanol / Wasser [58]

Usage	TEMPERATURE	X1	X2	Y1	Y2
	C	ETHANOL	WATER	ETHANOL	WATER
STD-DEV	0,1	0,10%	0%	1%	0%
DATA	98,3	0,97	99,03	10,35	89,65
DATA	93,5	2,7	97,3	22,48	77,52
DATA	90,7	4,27	95,73	29,67	70,33
DATA	88,45	6,46	93,54	36,12	63,88
DATA	84,24	14,76	85,24	48,7	51,3
DATA	82,2	21,44	78,56	54,75	45,25
DATA	81,35	31,82	68,18	58,1	41,9
DATA	80,6	40,13	59,87	61,37	38,63
DATA	79,9	50,08	49,92	64,85	35,15
DATA	79,45	58,84	41,16	69,15	30,85

DATA	78,9	69,8	30,2	75,2	24,8
DATA	78,55	78,57	21,43	80,49	19,51
DATA	78,25	84,48	15,52	85,15	14,85
DATA	78,3	91,9	8,1	91,58	8,42

A2 Chemikalien und Stoffdaten

Tabelle A 4: Verwendete Chemikalien

Substanz	Produkt	Dichte 20 °C	Mol.-Gewicht
		[g/cm ³]	[g/mol]
Wasser	hauseigenes deionisiertes Wasser	0,9982 [67]	18,015 [68]
Ethanol	Ethanol ABSOLUT 99,9%, Australco	0,7893 [68]	46,068 [68]
Methanol	Methanol ≥99.8%, HiPerSolv CHROMANORM® für die HPLC, VWR	0,7914 [68]	32,042 [68]

Korrelation zwischen Massenanteil und Dichte für flüssige Ethanol/Wasser-Mischungen bei 20 °C

erstellt unter Verwendung von TableCurve-Fit Nr.7929, Daten aus [67]

$$w_{EtOH} = \frac{a + c\rho^2 + e\rho^4 + g\rho^6 + i\rho^8 + k\rho^{10}}{1 + b\rho^2 + d\rho^4 + f\rho^6 + h\rho^8 + j\rho^{10}}$$

mit:

$a = 2,02074$	$b = 5,38275$	$c = 12,26014$
$d = 11,1933$	$e = 29,6705$	$f = -11,0132$
$g = -35,7156$	$h = 4,95471$	$i = 21,3602$
$j = -0,75072$	$k = -5,07577$	

A3 Heizleistungssteuerung

Tabelle A 5: Sumpfheizleistung der Heizregister der 40 L-Anlage in Abhängigkeit der Heizintervalle

Unteres Register		Mittleres Register	
Position Intervallschalter	kW	Position Intervallschalter	kW
10	1,56	10	1,08
9	0,96	9	0,58
8	0,82	8	0,49
7	0,72	7	0,44
6	0,66	6	0,39
5	0,55	5	0,33
4	0,53	4	0,29
3	0,41	3	0,22

A4 Analytik und Massenbilanzierung

Berechnung der Recoveries

Die unten angeführte GC-Methode führte bei Proben mit hohem Wasseranteil, wie es bei dem Blaseninhalt vor und nach der Destillation der Fall war, zu einer größeren Messungengenauigkeit, als bei den Destillatproben. Dies führte in Verbindung mit der hohen Masse in der Blase verglichen mit der Destillatmasse dazu, dass ein sinnvoller Massenbilanzschluss auf Basis der Analysedaten nicht möglich war. Aus diesem Grund wurden die Methanol- und Ethanolrecoveries in den Experimenten mit ternärem System wie folgt berechnet:

$$Rec_i = \frac{m_{i,D,Analyse}}{m_{i,F,Einwaage}} * 100\%.$$

Dichtemessung

Die Dichtemessung der Proben wurde mit einem Dichte- und Schallgeschwindigkeitsmessgerät DSA48 der Firma Anton Paar gemessen.

GC Analysenmethode

GC: Shimadzu GC2010 plus FID / WLD in Parallelschaltung
Autosampler: Shimadzu AOC-20i+s, Proben auf 5°C gekühlt
Carriergas: Helium
Säule: ZBWAXplus 60m x 0,32mm x 50 um (length x ID x film thickness)

Injektorprogramm:

Temp.: 250°C
Flow Control: Linear Velocity: 8,5 cm/sec
Split Ratio: 1:120
High Pressure
Injection: ON with 120kPa for 1min
Injection volume: 0,3 uL

FID:

Temp.: 250°C
Makeup Flow: 20 mL/min
H2 Flow: 47 mL/min
Air Flow: 400 mL/min

WLD:

Temp.: 250°C
Current: 70 mA
Makeup Flow: 8 mL/min

Column Oven Programm:

Start with 40°C hold for 9,5 min

with 40°C/min to 120°C then hold for 3 min

with 35°C/min to 230°C then hold for 3,36 min

Total Time: 21,00 min