

Heteroazeotropdestillation als Verfahren zur Trennung thermisch empfindlicher Substanzen

Von der Fakultät Maschinenbau der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Markus Ottenbacher

aus Bietigheim

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. Günter Wozny

Tag der mündlichen Prüfung: 28.03.2007

Institut für Technische Thermodynamik und
Thermische Verfahrenstechnik
der Universität Stuttgart

2007

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik (ITT) der Universität Stuttgart.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse. Er hat mir nicht nur die Arbeiten an seinem Institut ermöglicht und sie fachlich begleitet, sondern auch durch zahlreiche wertvolle Rückmeldungen und Anregungen in Diskussionen sowie durch das Schaffen von Freiräumen wesentlich zum Gelingen beigetragen.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Günter Wozny vom Institut für Prozess- und Anlagentechnik der Technischen Universität Berlin möchte ich mich für die Übernahme des Mitberichts und die sehr zügige Durchsicht meiner Arbeit bedanken.

Große Anerkennung verdient die Leistung und das Engagement der Studenten, die mit ihren Studien- und Diplomarbeiten oder als studentische Hilfskraft vor allem mit dem Aufbau der Versuchsanlagen und mit der Durchführung von Experimenten beigetragen haben: Abhishek Bansal, Martin Bohnet, Thorsten Hannig, Paul Jennewein, Ulrich Kling, Jan Kuppinger, Bonel Menendez Echevarria, Alexander Ramm, Oliver Ryll, Gerald Schneider und Bastian Speckle.

Mehrere Mitarbeiter des ITT haben mich bei der Anfertigung dieser Arbeit in besonderer Weise unterstützt. Von Sergej Blagov kamen wertvolle Anregungen für die Modellierung. Für zahlreiche praktische Ideen und die Unterstützung rund um die Versuchsanlagen bin ich Kay Braun sehr dankbar. Michael Maiwald und Dieter Höhn hatten stets ein offenes Ohr für meine Fragen rund um Chemikalien, und nicht zuletzt möchte ich Martin Bidner dafür danken, dass er mir auf dem Gebiet der Systemadministration so viele zeit- und nervenintensive Aufgaben abgenommen hat.

Ich habe meine Zeit am Institut sehr genossen. Das gute Klima und die gemeinsamen Unternehmungen werden mir in angenehmer Erinnerung bleiben, ein lieber Gruß und ein herzliches Dankeschön an die ehemaligen Kollegen.

Ein Dank geht auch an die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die diese Arbeit finanziell unterstützt hat.

Ludwigshafen, im April 2007

Markus Ottenbacher

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	6
Abstract	9
1 Einleitung	11
1.1 Stand der Forschung	13
1.2 Übersicht	15
2 Heteroazeotropdestillation als Verfahren zur Trennung thermisch empfindlicher Substanzen	17
2.1 Thermische Schädigung	17
2.2 Verfahrensbeschreibung	19
2.3 Analyse der Freiheitsgrade	20
2.3.1 Methode	20
2.3.2 Freiheitsgrade des Prozesses	22
2.3.3 Andere Analysen in der Literatur	24
2.4 Auswahl eines Hilfsstoffs	24
2.5 Bemerkungen zur Hilfsstoff-Massenbilanz	31
3 Experimentelle Untersuchung	35
3.1 Versuchsanlage	35
3.2 Messtechnik	36
3.3 Regelungskonzept der Anlage	39
3.4 Versuchsdurchführung	40
3.5 Ergebnisse	43
4 Fluiddynamische Untersuchung	50
4.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	51
4.2 Beobachtungen	52
4.3 Vergleich mit Literatur	55
4.4 Schlussfolgerungen für Wirkungsgrad	56

4.5	Vergleich mit eigenen Messungen	58
4.6	Zusammenfassung	59
5	Modellierung und Simulation	60
5.1	gPROMS	61
5.1.1	Modell	61
5.1.2	Numerik	67
5.2	Ergebnisse und Diskussion	70
5.3	Andere Prozesssimulatoren	80
5.3.1	OPEN CHEMASIM	80
5.3.2	Prozesssimulator mit sequentiellm Löser	81
6	Zusammenfassung	83
 Anhang		
A	Analytik	85
B	Experimentelle Ergebnisse	88
C	Stoffdatenmodelle	116
C.1	Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht BuAc – MIBK	116
C.2	Stoffsystem BuAc – MIBK – W	116
C.3	Stoffsystem BuOH – EAc – W	119
D	Implementierungsdetails gPROMS-Modell	120
E	Elemente der Freiheitsgradanalyse	121
E.1	Kombinationsalgorithmus	121
E.2	Ströme	121
E.3	Einzelelemente	122
E.4	Zusammengesetzte Elemente	125
E.5	Gesamtfließbild	126
Literaturverzeichnis		127

Nomenklatur

Lateinische Zeichen

A_{ij}	binärer Wechselwirkungsparameter
c_p	Wärmekapazität
e	relativer Fehler
E	Aktivierungsenergie
F	F-Faktor
g^E	spezifische Gibbssche Exzess-Enthalpie
G^E	Gibbssche Exzess-Enthalpie
h	spezifische Enthalpie
Δh_v	spezifische Verdampfungsenthalpie
k	Reaktionsgeschwindigkeit
\dot{m}	Massenstrom
N	Anzahl allgemein
N_A	Anzahl zusätzliche Variablen
N_C	Anzahl der Komponenten
N_D	Anzahl der Designvariablen / Freiheitsgrade
N_E	Anzahl der Gleichungen
N_R	Anzahl Redundanzen
$N_S^{O/U}$	Stufenzahl oben / unten
N_V	Zahl der Variablen
p	Druck
p^s	Dampfdruck
q	reduzierte Oberfläche
\dot{Q}	Wärmestrom
r	reduziertes Volumen
R	Rücklaufverhältnis
R	Gaskonstante
t	Homotopieparameter
T	Temperatur
v	spezifisches Volumen

w	Geschwindigkeit
x	Massenanteil
y	allgemeine Variable
z	Koordinationszahl
Z_I	Stabilitätsindex nach Frank und Kutsche

Griechische Zeichen

γ	Aktivitätskoeffizient
ϑ	Randwinkel
ρ	Dichte
ω	Azentrischer Faktor
σ	Oberflächenspannung
σ	Standardabweichung
τ	Zeit
φ	Fugazitätskoeffizient
χ^2	Summe der Fehlerquadrate

Indizes (hochgestellt)

H	Hilfsstoff
F	Zulauf / Feed
$L1$	erste, i. A. hilfsstoffarme, flüssige Phase
$L2$	zweite, hilfsstoffreiche, flüssige Phase
V	gasförmige Phase

Indizes (tiefgestellt)

i	Komponente i
j	Strom j
k	Laufindex
kr	kritischer Zustand

Abkürzungen

BuAc	Butylacetat
BuOH	1-Butanol
EAc	Ethylacetat
HETP	Height Equivalent to a Theoretical Plate
LLE	Flüssig-flüssig-Gleichgewicht (liquid-liquid equilibrium)
MIBK	Methylisobutylketon
VLE	Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht (vapour-liquid equilibrium)
W	Wasser

Abstract

Distillation is the most important thermal separation process and in addition to its high technological maturity often the most economic option. Its application for separating thermally unstable substances is however limited.

To date, vacuum distillation is the usual approach to prevent thermal decomposition or side reactions in distillation. This work adds an alternative: heteroazeotropic distillation as a process for separating thermally unstable substances. Instead of reducing the pressure and, hence, the boiling temperature, it makes use of the fact that the boiling temperature of a heteroazeotrope is always lower than that of its constituents. An entrainer is chosen that forms heteroazeotropes with the compounds to be separated. Two liquid and a vapour phase are present over the entire height of the column to ensure the desired low temperature in the entire process.

In addition to reducing the temperature, minimising exposition time to high temperatures is an important aspect for processing of thermally unstable substances. The new process is a continuous one, which offers lower residence times than batch processes could.

The process was studied in a laboratory scale distillation column (diameter 50 mm) equipped with 2.9 m structured gauze packing. Extensive studies were done with two different test systems: Ethyl acetate – 1-butanol – water and 2-methyl-4-pentanone – 1-butyl acetate – water. In both cases water is the entrainer whereas the two organic components are to be separated. They differ mainly in the boiling point difference between the heteroazeotropes and the width of the miscibility gap. The influence of all important process parameters like reflux ratio, feed composition, heat duty and entrainer hold up was studied for both test systems. The experiments show the feasibility and efficiency of the new process, and they provide a sound basis for the development and validation of process models.

Additionally, the fluid dynamics of the two liquid phases formed by the test systems on the packing used in the distillation studies was investigated. The knowledge gained from these experiments allows, combined with models taken from the literature, the estimation of separation efficiencies, an important aspect of every distillation process development.

The process can successfully be modeled using an equilibrium stage model that accounts for the presence of one or two liquid phases. However, numerical convergence of the model is

not trivial. The homotopy continuation method was used for solving the model equations. Agreement between experiments and model is generally very satisfactory.

The number of degrees of freedom of the process is two. A comprehensive discussion on which types of mixtures the process is suitable for, hints about entrainer selection and about process control complete the knowledge necessary for an application of the process.

The process represents a promising alternative or addition to state of the art processes like vacuum distillation.

1 Einleitung

Temperaturempfindliche Stoffe spielen in Zukunftsbranchen wie der Biotechnologie, der Herstellung von Arzneimitteln und der Spezialchemie eine bedeutende Rolle. Eine wichtige Aufgabe ist daher die Aufarbeitung von Mischungen, die solche Substanzen enthalten.

Die Destillation ist das wichtigste thermische Trennverfahren, und neben ihrem hohen technologischen Reifegrad oftmals auch wirtschaftlicher als andere Verfahren. Wegen ihrer guten Anwendbarkeit und ihrer großen Verbreitung wurde die Destillation sogar schon als „Brot- und-Butter“-Prozess für die Verfahrenstechnik bezeichnet [64]. Ein Status, den sie auch in Zukunft behalten wird.

Prinzipiell schwierig ist die destillative Trennung temperaturempfindlicher Substanzen. Dies sind die meisten organischen oder metallorganischen Verbindungen mit höheren Molekulargewichten. Aber auch kleinere Moleküle mit geringer Bindungsenergie zwischen den Atomen gehören dazu, die zu Kettenbruch oder Reaktion neigen. Beispiele dafür sind viele Naturprodukte wie Vitamine und ätherische Öle, aber auch Monomere und zahlreiche weitere Substanzen. Das der Destillation¹ zugrundeliegende Prinzip ist die Erzeugung einer Gasphase die eine andere Zusammensetzung als die ursprüngliche Flüssigphase aufweist durch Verdampfen, also durch Energieeintrag. Dies steht im Widerspruch zu dem Wunsch, bei temperaturempfindlichen Substanzen die Energieeinwirkung so niedrig wie möglich zu halten. Korrekterweise müsste statt von temperaturempfindlichen Substanzen die Rede von thermisch empfindlichen Substanzen sein, da, wie in Kapitel 2.1 gezeigt wird, nicht die Temperatur sondern die thermische Belastung die Ursache für eine Stoffschädigung ist.

Derzeit stehen zur Trennung temperaturempfindlicher Substanzen im Wesentlichen zwei Alternativen zur Auswahl: Die Vakuumdestillation oder das Ausweichen auf ein anderes, nicht destillatives Verfahren.

Vakuumdestillation ist dabei bisher meist das Mittel der Wahl. Die mit ihr durch Absenken des Drucks erreichbare Temperaturabsenkung ist zugleich auch die überwiegende Triebfeder für den Einsatz dieses Verfahrens. Daneben kommt die Vakuumdestillation aber auch aus

¹Die von manchen Autoren verfolgte Unterteilung in Destillation und Rektifikation wird in dieser Arbeit nicht verwendet. Vielmehr werden die Begriffe – dem allgemeinen Sprachgebrauch folgend – im Weiteren als Synonyme gebraucht.

anderen Gründen zur Anwendung, beispielsweise um die Druckabhängigkeit eines Azeotrops oder eine verbesserte relative Volatilität zu nutzen. Maßgebend für den schonenden Effekt ist der minimale erreichbare Druck im Sumpf der Destillationskolonne, denn dort herrscht die höchste Temperatur. Ihre Grenzen erreicht die Vakuumdestillation spätestens dann, wenn der Druckverlust über die Kolonne in der selben Größenordnung ist wie der maximal zulässige Druck im Sumpf, King nannte bereits 1967 als Richtwert 50 - 70 % [32]. Zu den Problemen trägt bei, dass im industriellen Maßstab die Gasvolumenströme, die unter Umständen noch zwischen Kopf und Sumpf stark variieren, unwirtschaftlich groß werden können.

Diese Arbeit möchte zu den Alternativen Vakuumdestillation oder nicht-destillatives Verfahren eine dritte Möglichkeit hinzufügen: die Heteroazeotropdestillation als Verfahren zur Trennung temperaturempfindlicher Substanzen.

Die Temperaturabsenkung, die den Hauptteil des schonenden Charakters des Verfahrens ausmacht, wird durch die Zugabe eines Hilfsstoffs erreicht, der mit den zu trennenden Stoffen ein Heteroazeotrop bildet. Die Siedetemperatur eines Heteroazeotrops ist immer niedriger als die der beteiligten Stoffe. Das Verfahren nutzt damit das selbe physikalische Prinzip wie die Trägerdampfdestillation (die z. B. in [36, 78, 115] ausführlich beschrieben wird), weicht aber in der Umsetzung von ihr ab. Ebenfalls verwandt ist die (konventionelle) Heteroazeotropdestillation, mit der aber andere Prozessziele verfolgt werden. Ein Vergleich der Verfahren wird in Kapitel 1.1 angestellt.

In der Literatur ist bisher keine fundierte Analyse dieses thermischen Trennverfahrens bekannt. Neben der Trägerdampfdestillation finden sich lediglich einige Hinweise auf verwandte Verfahren [48, 116], die das wirtschaftliche Potential belegen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Grundlagen für die Auslegung und den Entwurf des Verfahrens bereitzustellen. Die Bausteine dazu sind die Verfahrensentwicklung, eine Verfahrensanalyse, die einen wesentlichen Teil der Arbeit einnimmt, die experimentelle Untersuchung und nicht zuletzt Modellierung und Simulation.

Es gilt in dieser Arbeit mehrere Fragestellungen zu klären. Zunächst soll die Machbarkeit des Verfahrens gezeigt werden. Ein geeignetes Verfahrensfliessbild wird vorgeschlagen. Es soll Hilfestellung gegeben werden bei Fragen rund um den Hilfsstoff, zu den für dieses Verfahren spezifischen Aspekten der Regelung und zu der bei zwei flüssigen Phasen erwartbaren Trennleistung der Destillation. Durch eine experimentelle Betrachtung des Verfahrens sollen zunächst Betriebsdaten und Betriebserfahrungen gesammelt, und durch die Untersuchung aller wichtigen Parameter eine stabile Basis geschaffen werden. Wenn das Verfahren zur Anwendung kommen soll, ist für eine Verfahrensauslegung eine verlässliche Modellierung unabdingbar. Es ist die Frage nach der notwendigen Modellierungstiefe - Gleichgewichtsstufenmodell

oder Stoffübergangsmodell – zu klären, und ob das einfachere Gleichgewichtstufenmodell grundsätzlich geeignet ist, das Verfahren zu beschreiben.

1.1 Stand der Forschung

Es gibt eine ganze Reihe von Arbeiten, vorwiegend aus dem Gebiet der Destillation mit Heteroazeotropen, die entweder mit dieser Arbeit verwandte Prozesse beschreiben oder aber auf andere Art Wissen geschaffen haben, das der vorliegenden Arbeit zugrunde liegt. Dieser Abschnitt gibt eine kurze Übersicht.

Die Trägerdampfdestillation (engl.: carrier distillation) wurde als ein zu dem in dieser Arbeit vorgestellten Verfahren verwandtes bereits genannt. Der Partialdruck der zu trennenden Mischung wird durch die Zugabe eines Hilfsstoffs soweit gesenkt, dass sich eine akzeptable Siedetemperatur ergibt. Meist wird als Hilfsstoff Wasserdampf verwendet, da er relativ billig ist, sich den meisten organischen Substanzen gegenüber inert verhält und nach dem Kondensieren als separate Phase wieder abgetrennt werden kann [58]. Der Wasserdampf dient in diesem Fall gleichzeitig als Direktampf zum Beheizen. Die Trägerdampfdestillation wird meist als diskontinuierlicher Prozess in der pharmazeutischen Industrie als Analyse- und Produktionsverfahren verwendet, aber auch als kontinuierlicher Strip-Prozess mit Wasserdampf oder anderen Inerten in der Petrochemie [78, 115].

Die größte Gemeinsamkeit der gewöhnlichen Heteroazeotropdestillation mit dem hier untersuchten Verfahren liegt darin, dass in beiden Verfahren eine durch ein Heteroazeotrop erzeugte Mischungslücke, und damit eine zweite flüssige Phase, auftritt. Allerdings ist das gewünschte Prozessziel ein anderes: In der gewöhnlichen Heteroazeotropdestillation wird ein Heteroazeotrop beispielsweise deshalb durch einen Hilfsstoff erzeugt, um mit der entstehenden Mischungslücke Destillationsgrenzen überspringen zu können. Das Azeotrop liegt dabei üblicherweise am Kopf, seltener am Sumpf vor, am anderen Ende der Kolonne tritt nur eine Komponente aus. Dieser Prozess kann damit beispielsweise zum Trennen engsiedender Gemische oder zum Brechen von Azeotropen verwendet werden [34, 59]. Ein in vielen Publikationen als Anschauungsobjekt verwendeter Beispielprozess ist die Entwässerung von Ethanol, er taucht beispielsweise schon 1945 bei Benedict und Rubin [7] auf. Aufgrund der Andersartigkeit sind Ergebnisse aus der Literatur zur gewöhnlichen Heteroazeotropdestillation auf diese Arbeit nur teilweise übertragbar.

Neben der Höhe der Temperatur spielt die Expositionszeit, während der temperaturempfindliche Substanzen einer thermischen Belastung ausgesetzt sind, eine wichtige Rolle bei schonenden Trennverfahren (siehe Kapitel 2.1). In der vorliegenden Arbeit wird diesem Problem

unter anderem dadurch begegnet, indem ein kontinuierlicher Prozess verwendet wird, da hier die Verweilzeiten im Vergleich zu diskontinuierlichen Batch-Prozessen sehr viel geringer sind.

Mehrere Arbeiten in der Literatur versuchen, eine Batch-Destillation so abzuändern, dass die Substanzen während ihrer großen Verweilzeit in der Anlage einer geringeren Wärmebelastung ausgesetzt sind, als dies normalerweise der Fall ist. Sie verlegen dazu die Vorlage weg vom heißesten Punkt der Destillation, dem Verdampfer, in die Mitte der Kolonne. Dadurch kommt nur ein kleinerer Teil der zu trennenden Mischung überhaupt mit den heißen Punkten im Verdampfer in Berührung, dazu ist die Verweilzeit dieses Teils im Verdampfer geringer als üblich. Sowohl im Kopf als auch im Sumpf der Kolonne werden kontinuierlich Ströme abgezogen. Beispiele dafür sind beispielsweise in [15, 77, 109] veröffentlicht. Diese Prozesse kommen der in dieser Arbeit untersuchten kontinuierlichen Fahrweise relativ nahe: Wenn die Bilanzgrenze so gezogen wird, dass die Vorlage außerhalb liegt, verbleibt als Unterschied ein Flüssigstrom, der wieder nach außen, zurück in die Vorlage geht, also eine Art 2-Wege-Zulauf. Die Arbeit von Safrit et al. [77] zeigt die Zwitterstellung die dieser Prozess einnimmt, indem Methoden der kontinuierlichen Destillation angewandt werden, um machbare Trennschnitte des Batch-Verfahrens zu finden.

Packungen sind, im Vergleich zu Böden, als Einbauten in Destillationskolonnen wegen ihres geringeren Druckverlusts und ihres meist geringeren Flüssigkeitsinhalts (Hold-Up) besser für schonende Destillationsprozesse geeignet. Allerdings gab es lange Zeit ein erhebliches Defizit an Wissen, das die Destillation mit zwei flüssigen Phasen auf Packungen betraf. Krämer [35, 37] hat den Einfluss von zweiphasig flüssigen Mischungen in einer Packung auf Strömung und Stoffaustausch, Verweilzeit, Flutpunkt und Staupunkt untersucht, und damit die Grundlage für nachfolgende Untersuchungen geschaffen.

Siegert [86, 87] hat dieses Wissen erweitert, und aus seinen Experimenten Modelle für Druckverlust, Hold-Up, den Flutpunkt und den Stoffübergang bei drei Phasen abgeleitet. Für die vorliegende Arbeit besonders wertvoll ist, dass in diese Untersuchungen auch die in dieser Arbeit verwendete Gewebepackung (Sulzer CY) einbezogen war. Siegert kommt zu der Erkenntnis, dass sich der Hold-Up für eine wässrige und eine organische Phase direkt addieren lassen, da sie sich gegenseitig nicht beeinflussen. Dieses Modell konnte in der Auswertung der Versuche verwendet werden. Gemeinsam mit den Arbeiten von Repke [72, 73, 74] und Krämer bilden seine Erkenntnisse zum Wirkungsgrad in der Destillation mit zwei flüssigen Phasen außerdem die Grundlage für Kapitel 4 dieser Arbeit.

Neben den Untersuchungen zur Trennleistung hat sich Repke vor allem auf die Entwicklung eines fortgeschrittenen Stoffübergangsmodells für die Destillation mit Heteroazeotropen, und den Vergleich mit einem Gleichgewichtsstufenmodell konzentriert. Das in [72] vorgestellte

Modell berücksichtigt neben dem Stofftransport auch den Wärmetransport, und damit einen möglichen Temperaturunterschied zwischen den Phasen.

Eine andere Stoßrichtung schlagen die Arbeiten von Müller [52, 53, 54] ein. Er erforscht die konventionelle Heteroazeotropdestillation primär mit dem Ziel, diese Prozesse wirtschaftlicher und zuverlässiger zu machen. Die Arbeiten nutzen als Beispiel einen Standardprozess der Heteroazeotropdestillation, die Entwässerung von Ethanol mit einem Schlepptmittel. Müller beschäftigt sich hauptsächlich mit Fragen der Modellierung und mit mehrfachen stationären Zuständen, für die er den experimentellen Nachweis und die Vorhersage mittels ∞/∞ -Analyse und Gleichgewichtsstufensimulationen erbringt.

Aus neuester Zeit stammen die Veröffentlichungen von Urdaneta Perez [102, 103], die sich mit dem Verfahrensentwurf für die Heteroazeotropdestillation über Shortcut-Methoden beschäftigen. Ihre Erkenntnisse betreffen diese Arbeit nicht direkt, können aber bei der Einbettung des in dieser Arbeit vorgestellten Verfahrens eventuell hilfreich sein. Die dort vorgestellte CDB-Methode (continuous distillation boundaries) ist ein aufwendiges, aber mächtiges Werkzeug.

Darüber hinaus gibt es mehrere Reviews, die viel allgemeines Wissen über azeotrope Destillation sammeln und aufbereiten. Dazu gehört der Aufsatz von Widagdo und Seider [113], der einmal rundum alles diskutiert, was aktuell zum Thema publiziert wurde, und zwei Serien von Artikeln von Pham und Doherty [59, 60, 61] und von Cairns und Furzer [11, 12, 13]. Sie bieten sich für einen vertieften Einstieg in die Materie an.

1.2 Übersicht

Die Arbeit ist grob in drei Teile gegliedert: Theorie, Experimentelles und Modellierung.

In **Kapitel 2** wird zunächst der in dieser Arbeit vorgestellte Prozess vorgestellt und analysiert. Ein Fließbild wird vorgeschlagen, und die sich daraus ergebende Zahl der Freiheitsgrade mit einem Algorithmus nach Henley und Seader ermittelt. Es zeigt sich, dass die Zahl der Freiheitsgrade zwar wie bei einer gewöhnlichen Destillation zwei beträgt, dass aber die Größen, die gewählt werden können, und diejenigen, die sich aus Abhängigkeiten ergeben, etwas anders verteilt sind. Aus topologischen Analysen ergibt sich, für welche Arten von Mischungen der Prozess verwendet werden kann, und welche Eigenschaften der eingesetzte Hilfsstoff aufweisen muss. Darüber hinaus werden Vorschläge zur Regelung und zur Position des Hilfsstoffzulaufs gemacht.

Der experimentelle Teil wird in **Kapitel 3** vorgestellt. Hier geht es – neben dem Zeigen der Machbarkeit – hauptsächlich darum, unter genau definierten und dokumentierten Bedingun-

gen Daten über den Prozess zu sammeln. Diese dienen gemeinsam mit den gemachten Betriebserfahrungen zunächst dazu, das Verständnis des Prozesses zu vertiefen. Außerdem bilden sie den Ausgangspunkt und den Vergleichsmaßstab für Modellierung und Simulation.

Einen kleinen Exkurs stellt **Kapitel 4** dar. Aus Versuchen zu den Strömungsformen, die die flüssigen Phasen der in Kapitel 3 verwendeten Stoffsysteme auf der dort eingesetzten Packung bilden, wird mit dem Wissen aus den bereits vorgestellten Arbeiten von Krämer, Siegert und Repke versucht, Aussagen zur Trennleistung zu treffen.

Für Modellierung und Simulation standen als Prozesssimulatoren gPROMS, OPEN CHEMASIM und ein weit verbreiteter kommerzieller Simulator zur Auswahl. Da der Prozess im Vergleich zur gewöhnlichen Destillation zwei zusätzliche Rücklaufströme hat, und da in allen Anlagenteilen Phasenzufälle auftreten können, ist das entstehende Modell numerisch schwierig zu lösen. **Kapitel 5** beschreibt das in dieser Arbeit zur Simulation verwendete Gleichgewichtsstufenmodell und vergleicht die Ergebnisse mit den Ergebnissen aus den Experimenten. Im Prozesssimulator gPROMS wurde ein Homotopieverfahren verwendet, das ebenfalls vorgestellt wird.

Auf die Zusammenfassung in **Kapitel 6** folgt im **Anhang** eine vollständige Dokumentation der verwendeten Messmethoden, der Versuchsergebnisse und des für die Simulationen verwendeten Stoffdatenmodells.

2 Heteroazeotropdestillation als Verfahren zur Trennung thermisch empfindlicher Substanzen

2.1 Thermische Schädigung

Die Schädigung thermisch empfindlicher Substanzen ist bestimmt durch die Faktoren Temperatur und Verweilzeit.

Der Zusammenhang zwischen Temperatur und der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen im weiteren Sinne, und um solche handelt es sich bei den üblichen Schädigungsmechanismen wie Kettenbruch, Polymerisation oder Nebenreaktion, lässt sich normalerweise mit einem Ansatz beschreiben, der auf den schwedischen Chemiker Svante Arrhenius zurückgeht: Eine Reaktion findet dann statt, wenn die reagierenden Teilchen eine Mindestenergie, die sogenannte Aktivierungsenergie, besitzen. Daraus ergibt sich der allgemein als Arrhenius-Gleichung bekannte Zusammenhang für die Reaktionsgeschwindigkeit k :

$$k \sim e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

Bei niedrigerer Temperatur sind also geringere Reaktionsgeschwindigkeiten und damit geringere Schädigungsraten zu erwarten.

Aus der Analogie dieser Gleichung mit einer vereinfachten Form der Dampfdruckkurve haben mehrere Autoren [21, 29, 32] versucht, eine Maßzahl für die Schädigung eines Stoffs abzuleiten. Dazu verwenden sie einen von Hickman und Embree [29] für Stoffe mit hohem Molekulargewicht empirisch gefundenen Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie E der Schädigungsreaktion und der Verdampfungsenthalpie Δh_v . Mit einem zusätzlichen empirischen Parameter a lässt sich dies auch auf Stoffe mit geringerem Molekulargewicht verallgemeinern, so dass beispielsweise Frank und Kutsche [21] einen Stabilitätsindex $Z_I = \lg(p^a \tau)$ definieren. King [32] definiert darüber hinaus noch einen von der Bauart abhängigen Geräteindex, der dazu dienen soll, die Eignung eines Apparats für die schonende Destillation eines bestimmten Stoffgemisches abzuschätzen. Diese Indizes sind allerdings auf diese Arbeit nicht sinnvoll übertragbar.

Der generell festzuhaltende Zusammenhang ergibt sich aber bereits aus Gleichung 1: Die gesamte geschädigte Substanzmenge ist, da Gleichung 1 eine Geschwindigkeit definiert, proportional zu Geschwindigkeit mal Zeit, also $\sim k \cdot \tau$. Daraus ergeben sich zwei grundlegende Forderungen an ein Verfahren, in dem thermisch empfindliche Substanzen verarbeitet werden: Die Temperatur muss so niedrig wie möglich oder nötig gehalten werden und die Verweilzeit soll möglichst klein sein.

Schlussfolgerungen

Rein vom Standpunkt der Stoffschonung aus betrachtet, ergeben sich damit schon erste Kriterien für einen Verfahrensentwurf.

Eine kontinuierliche Destillation hat gegenüber einer in Batch-Fahrweise ausgeführten Destillation einen systematischen Vorteil, da bei der gewöhnlichen Batch-Destillation die Verweilzeit der thermisch empfindlichen Substanzen in der heißen Blase um ein Vielfaches höher ist als die Verweilzeit im Verdampfer einer kontinuierlichen Destillation. Dies gilt besonders auch für die Batch-Destillation unter Vakuum, da dort der absolute Durchsatz durch die Kolonne im Vergleich zum Normaldruck sinkt. Auf Entwicklungen, die dieses Problem umgehen wollen, beispielsweise durch das Versetzen der Blase in die Mitte der Kolonne, wurde bereits in Kapitel 1.1 eingegangen.

Packungen haben als Kolonneneinbauten wegen ihres geringeren Druckverlustes einen Vorteil gegenüber Böden. Der Druckverlust von Packungen liegt üblicherweise bei etwa 0,5-2 mbar/Stufe, der von Böden etwa bei 5-10 mbar/Stufe [9]. Ein höherer Druckverlust – bei Böden entspricht dieser mindestens dem hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule auf allen Böden – bedeutet unmittelbar, dass der Druck und damit die Siedetemperatur im Verdampfer höher sein wird. Der Verdampfer stellt aber bereits einen kritischen Punkt des Trennverfahrens dar, da in ihm die höchste Temperatur und, auch in einer kontinuierlichen Destillation, eine relativ hohe Verweilzeit herrscht. Außerdem ist auch die Verweilzeit der Flüssigkeit auf einer Packung oft geringer als auf Böden [97], was einen weiteren Vorteil darstellt.

Aus der Forderung nach möglichst geringer Verweilzeit lässt sich noch für ein weiteres Anlagenbauteil eine Bauartempfehlung ableiten: Als Verdampfer sollte beispielsweise ein Fallfilm-Verdampfer gewählt werden. Auch ein Naturumlaufverdampfer hat im Vergleich zur Ausführung als Kessel noch eine kürzere Verweilzeit und einen kleineren Flüssigkeitsinhalt [31].

jeweils eine zweiphasige Mischung abgezogen. Es ergibt sich das in Abbildung 2 skizzierte Fließbild.

Im Vergleich zu einem gewöhnlichen kontinuierlichen Destillationsprozess sind im Kopf- und Sumpfabzug der Kolonne zwei zusätzliche Dekanter und zwei zusätzliche Rückführungen einzusetzen. Die Dekanter dienen der Abtrennung der hilfsstoffreichen Phase, was eine elegante Möglichkeit des Hilfsstoff-Recyclings darstellt. Der bei jedem gewöhnlichen Destillationsprozess vorhandene Rücklauf am Kopf der Kolonne bleibt erhalten. Ohne diesen Rücklauf würde in dem Prozess ein für die Regelung wichtiger Freiheitsgrad verloren gehen, siehe Kapitel 2.3.

Die in Abbildung 2 mittig eingezeichnete Zuführung des Hilfsstoffs kann auch an anderer Position liegen. Dies wird in Kapitel 2.5 untersucht.

Von den im vorigen Kapitel aufgestellten Kriterien für einen aus Sicht der Schonung vorteilhaften Verfahrensaufbau ist der Punkt „kontinuierliche Destillation“ direkt im Verfahrenskonzept verwirklicht. Packung als Kolonneneinbauten und Verdampfer mit geringer Verweilzeit können ebenfalls problemlos umgesetzt werden.

Der Trennprozess kann mit einer Vakuumdestillation kombiniert verwendet werden, d. h. die Temperaturabsenkung durch die Einführung eines Heteroazeotrops kann auch mit einer zusätzlichen Temperaturabsenkung durch Reduzierung des Drucks ergänzt werden.

2.3 Analyse der Freiheitsgrade

2.3.1 Methode

Die Kenntnis der Zahl der Freiheitsgrade eines Prozesses ist der Schlüssel zu seinem Verständnis. Dies gilt insbesondere für den in dieser Arbeit untersuchten Prozess, da die Zahl der festgelegten und der festzulegenden Größen etwas anders verteilt sind, als bei der Destillation üblich. Nebenbei ist es auch für die Entwicklung einer Regelung des Prozesses unerlässlich, die Zahl der in ihm vorhandenen Freiheitsgrade zu kennen.

In dieser Arbeit wurde zur Ermittlung der Freiheitsgrade des stationären Prozesses das Vorgehen nach Henley und Seader [28] gewählt, das auf Kwauk [39] zurückgeht. Die Unterschiede zwischen beiden Methoden sind gering: Henley und Seader zählen für Ströme eine Variable und eine Gleichung mehr, Kwauk unterteilt im Gegenzug die Variablen in mehr Kategorien. Etwas verkürzt dargestellt findet sich die hier verwendete Zählmethode auch in [81]. Weiss et al. [112] bieten ebenfalls eine Methode zur Ermittlung der Freiheitsgrade in einem

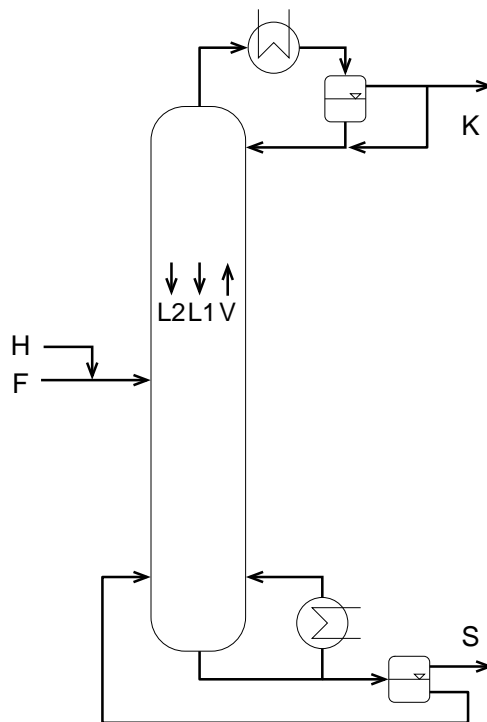


Abbildung 2: Schematisches Fließbild für den vorgeschlagenen Prozess.

Destillationsprozess an, allerdings ist sie weniger formal ausgeprägt und daher für ein derart komplexes Verfahren wie das hier untersuchte weniger geeignet.

Zur Analyse wird das Gesamtfließbild in einzelne Elemente zerlegt, die selbst wiederum aus Elementen aufgebaut sein dürfen. Alle auftretenden Unbekannten und Gleichungen der Elemente werden nach einem einfachen Zählalgorithmus aufsummiert, um die Zahl der sogenannten Designvariablen zu erhalten. Es sind dies die im Modell unabhängigen Variablen, von denen einige z. B. durch die Konstruktion des Apparats / der Anlage oder durch a priori gegebene Randbedingungen bereits festgelegt sein können. Übliche Beispiele hierfür sind Zuflussströme, Druck und Wärmeverluste. Die verbleibenden Variablen sind die Freiheitsgrade des Prozesses.

Eine Möglichkeit zur Aufteilung des in dieser Arbeit untersuchten Prozesses zeigt Abbildung 3(b), andere Aufteilungen sind denkbar. So könnten zum Beispiel der Kopfkondensator und der nachgeschaltete Dekanter zu einer Funktionseinheit zusammengefasst werden, oder aber die in der Versuchsanlage (siehe Kapitel 3.1) vorhandenen Nachkühler vor den Dekantern explizit berücksichtigt werden. Alle diese Aufteilungen führen aber im Endeffekt auf dasselbe Ergebnis.

Die einzelnen Elemente der Zerlegung und der von Henley und Seader [28] entwickelte Kombinationsalgorithmus sind in Anhang E detailliert aufgeführt.

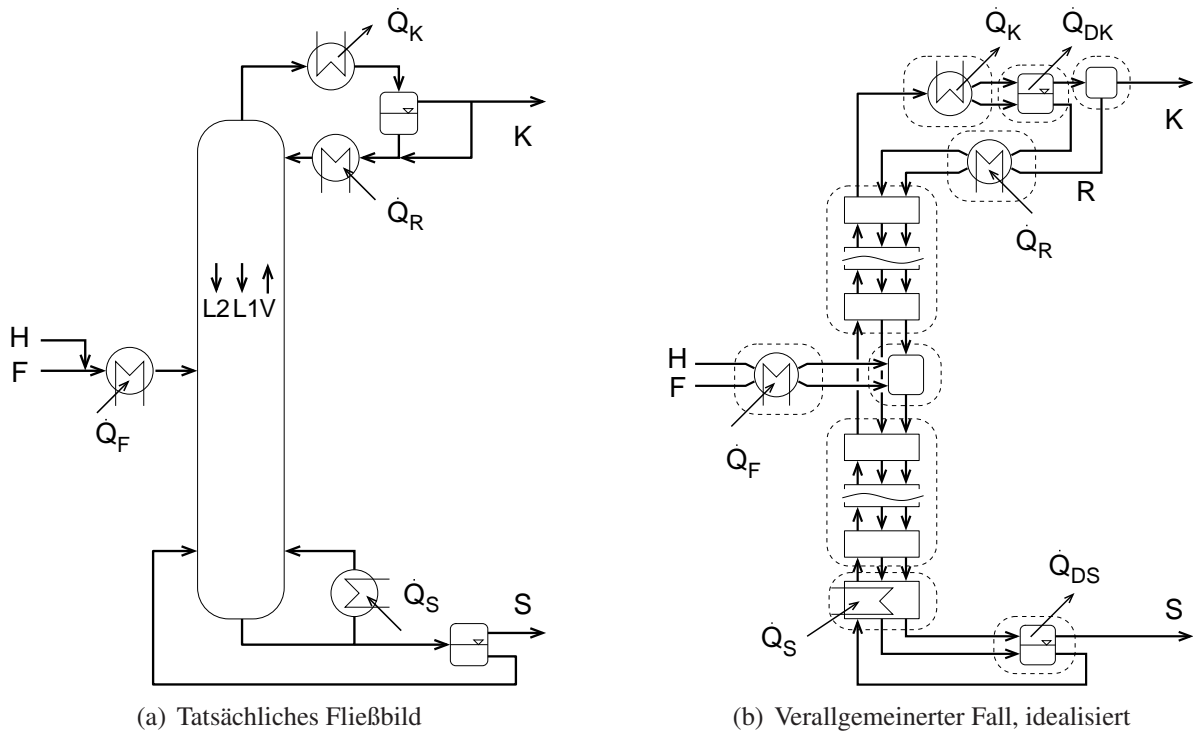


Abbildung 3: Prozessskizze.

2.3.2 Freiheitsgrade des Prozesses

Wie in Anhang E.5 gezeigt wird, gibt es in dem in dieser Arbeit untersuchten Prozess insgesamt $N_D = N_S^O + N_S^U + 2N_C + 21$ Unbekannte, wobei N_C die Anzahl der Komponenten und N_S^O und N_S^U die Stufenzahlen in Verstärker- und Abtriebsteil sind.

Von diesen Unbekannten ist ein großer Teil konstruktiv festgelegt oder durch den Prozess von vornherein vorgegeben. Die Wahl dieser Variablen ist größtenteils simpel, zwei Punkte verdienen jedoch besondere Beachtung.

Während üblicherweise Zulaufströme – zumindest aus Sicht eines betrachteten Einzelprozesses, für einen Verbund aus mehreren Prozessen mag etwas anderes gelten – frei wählbar sind, gilt dies in diesem Fall nur für den Zulaufstrom der zu trennenden Mischung.

Der Hilfsstoffzuström hat die Aufgabe, Verluste auszugleichen, die durch die Mitnahme von Hilfsstoff in den Abzugsströmen entstehen. Dies ist immer dann der Fall, wenn die Mischungslücke des verwendeten Stoffsystems nicht ideal groß ist (siehe Kapitel 2.4), wovon üblicherweise ausgegangen werden muss, oder wenn die Phasentrennung in den Dekantern nicht ideal ist. Daher ist die Größe des für einen stationären Betrieb nötigen Hilfsstoffzustroms durch die globale Massenbilanz festgelegt (siehe auch Kapitel 2.5). Temperatur, Druck und – in gewissen Grenzen – die Zusammensetzung des Hilfsstoffzustroms sind dagegen wählbar

beziehungsweise durch Randbedingungen des Prozesses gegeben.

Die Konzentration des Hilfsstoffs im Verdampfer, und damit der zwischen Verdampfer und Sumpfdekanter im Kreis laufende Hilfsstoffstrom, ist im Gegensatz zu den übrigen Konzentrationen keine Größe, die mit einem stationären Modell bestimmt werden könnte.

Wie man sich leicht überlegen kann, ist die Hilfsstoffkonzentration der Ströme, die den Prozess verlassen, durch den Phasenerfall festgelegt, und damit unabhängig von der Menge des Hilfsstoffs im Prozess. Da zudem die Konzentration des Gasstroms aus dem Verdampfer aufgrund des Heteroazeotrops unabhängig vom Verhältnis der beiden Flüssigphasen ist (siehe Kapitel 2.4), sammelt sich Hilfsstoff, der über den Hilfsstoffzuström zu viel (oder zu wenig) zugeführt wird, im Verdampfer an, der damit ein Reservoir bildet. Dieser Zusammenhang wurde durch die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche experimentell bestätigt (siehe Kapitel 3.5). Auch bei einer Nichtgleichgewichtsbetrachtung wird diese Menge nur in gewissen Grenzen variieren, so dass sich die grundsätzliche Bedeutung des hier geschilderten Zusammenhangs dadurch nicht ändert.

Damit ist die Menge an Hilfsstoff im Sumpf eine Größe, die ausschließlich von der Vergangenheit des Verdampfers und vom Flüssigkeitsinhalt (oft auch als Hold-Up bezeichnet) abhängt, beides sind Eigenschaften, die ein stationäres Modell nicht berücksichtigt. Sie muss daher vorgegeben werden.

Damit sind die konstruktiv bzw. durch den Prozess vorgegebenen Variablen im hier untersuchten Prozess:

Druck in allen Elementen	$N_S^O + N_S^U + 8$
Stufenzahlen	2
Zulaufstrom: $N_C - 1$ Zusammensetzungen, Gesamtstrom, Temperatur und Druck	$N_C + 2$
Hilfsstoffzulauf: $N_C - 1$ Zusammensetzungen, Temperatur und Druck	$N_C + 1$
Hilfsstoff-Konzentration im Sumpf	1
Temperatur der Dekanter	2
Zustand der Flüssigkeitsströme am Ausgang Zulaufvorwärmer, Kopfkondensator und Rücklaufvorwärmer (z. B. flüssig siedend oder T bei Unterkühlung)	3
	$N_S^O + N_S^U + 2N_C + 19$

Es verbleiben zwei Freiheitsgrade, die z. B. mit Heizleistung und Rücklaufverhältnis besetzt werden können.

2.3.3 Andere Analysen in der Literatur

Ulrich und Morari haben in ihrem Artikel [101] eine gewöhnliche Heteroazeotropdestillation analysiert, allerdings mit anderem Fließbild als es in dieser Arbeit vorgeschlagen wird. Im Gegensatz zur hier verwendeten formalen Methode gehen sie rein anschaulich vor. Der von ihnen betrachtete Prozess verliert dadurch, dass nach dem Kopfdekanter kein Rücklaufteiler vorhanden ist, einen Freiheitsgrad: das Rücklaufverhältnis. Indem lediglich die hilfsstoffreiche Phase aus dem Dekanter in die Kolonne zurückgeführt wird, ist das Rücklaufverhältnis allein durch den Phasenzерfall bestimmt und nicht mehr einstell- oder wählbar. Aus regelungstechnischer Sicht eine starke Einschränkung. Trotzdem findet sich dieses Prinzip auch in mehreren Veröffentlichungen anderer Autoren.

Die von Pham und Doherty in [61] vorgestellte Analyse bezieht sich ebenfalls auf eine gewöhnliche Heteroazeotropdestillation, bei der das Heteroazeotrop nur am Kopf der Kolonne vorliegt, und auf ein Stoffsystem mit ternärem Azeotrop. Die Autoren kommen ebenfalls zu dem Schluss, dass der Rücklauf sowohl hilfsstoffreiche als auch -arme Phase enthalten muss, ansonsten sei mit dem Verlust eines Freiheitsgrads zu rechnen. Dies ist, wie oben bereits ausgeführt, im in dieser Arbeit vorgeschlagenen Prozessschema erfüllt.

2.4 Auswahl eines Hilfsstoffs

Um für den in dieser Arbeit betrachteten Prozess geeignet zu sein, muss das Stoffsystem bestimmte Eigenschaften besitzen, die im Folgenden diskutiert werden. Dies muss hauptsächlich bei der Auswahl des Hilfsstoffs berücksichtigt werden, aber auch die ursprüngliche Mischung unterliegt gewissen Beschränkungen, da nicht in allen Kombinationen die gewünschten Eigenschaften erzielt werden können.

Es wird im Weiteren vereinfachend davon ausgegangen, dass es sich bei der zu trennenden Mischung um ein rein binäres Stoffgemisch handelt. Der in dieser Arbeit untersuchte Prozess ist ohne Einschränkung auch für Mischungen aus mehr als zwei Komponenten einsetzbar. Allerdings müssen auch in diesem Fall die nachfolgend beschriebenen Eigenschaften und Bedingungen erfüllt sein, d. h. die zusätzlichen Komponenten dürfen das skizzierte Verhalten nicht wesentlich ändern.

Matsuyama und Nishimura haben in ihrem Artikel [47] die möglichen Topologien ternärer Gemische untersucht. Sie leiten daraus unter anderem ein System ab, nach dem alle Gemische aus drei Reinstoffen mit jeweils keinem oder einem Azeotrop in den binären Randsystemen unter Berücksichtigung der Siedereihenfolge klassifiziert werden können. Sogenannte

Poly- oder Multiazeotrope, in denen in einem binären System zwei oder mehr Azeotrope auftreten, werden nicht berücksichtigt¹. Der Nachfolgeartikel [46] zeigt, dass das System auch in Systemen mit Mischungslücken verwendet werden kann, obwohl die Klassifizierung Mischungslücken ursprünglich nicht berücksichtigt. Dies kann ergänzend zum Beispiel durch das von Sørensen [92] vorgeschlagene System geschehen, das ternäre Stoffsysteme je nach Zahl und Lage der auftretenden Mischungslücken unterteilt.

Beide Klassifizierungen finden in der Literatur breite Verwendung, um Mehrkomponentengemische unabhängig von den tatsächlich verwendeten Stoffen in Gruppen mit ähnlichen Topologien einteilen zu können. Es gibt in der Literatur für beide Fragestellungen weitere Klassifizierungssysteme. So stellt beispielsweise Perry's chemical engineers' handbook [26] ein System vor, das eng mit dem von Matsuyama verwandt ist, und auch Serafimov [83] geht das Problem, alle thermodynamisch und kombinatorisch möglichen Topologien zu finden, systematisch an. Die Übersicht von Kiva et al. [33] nennt weitere wichtige Systematiken.

Notwendige Eigenschaften des Stoffsystems

Um die in Kapitel 2.2 geschilderte Idee umsetzen zu können, muss das aus den ursprünglichen Komponenten und dem Hilfsstoff gebildete Stoffsystem drei wesentliche Eigenschaften besitzen. Zunächst muss der Hilfsstoff mit jeder der beiden anderen Komponenten ein Heteroazeotrop bilden. Die Mischungslücken, die diese beiden heteroazeotropen Randsysteme besitzen, müssen im ternären System ein zusammenhängendes Phasenzersetzungsgebiet ausbilden. Und schließlich darf auf der Verbindung zwischen den beiden Heteroazeotropen kein ternäres Azeotrop vorliegen, da sonst nicht ohne weiteres vom ersten bis zum zweiten heteroazeotropen Randsystem destilliert werden kann.

Das sich aus diesen Bedingungen ergebende System ist in Abbildung 4(a) skizziert. In Abbildung 4(b) ist zur Orientierung der Verlauf der Siedetemperatur über dem Konzentrationsraum dargestellt.

Die beiden binären Heteroazeotrope sind durch die sogenannte Dampflinie verbunden. Auf ihr liegen alle Konzentrationen der Dampfphase, die durch Dreiphasengleichgewichte mit jeweils zwei flüssigen Phasen gebildet wird. Die zu jeweils einem Gleichgewicht gehörenden flüssigen Phasen sind durch Konnoden verbunden. Aus der Annahme „Gleichgewicht zwischen den Phasen“ ergibt sich unmittelbar, dass die Temperatur auf einer Konnode konstant ist. Die Temperatur der Mischung ist also unabhängig vom Phasenanteil der beiden flüssigen

¹Dies stellt keine ernsthafte Einschränkung dar. In der Dortmunder Datenbank [2] sind in 43806 Datensätzen zu binären Azeotropen (davon 19783 Positivmeldungen mit 8380 beteiligten Stoffpaaren) nur 8 Fälle von Polyazeotropie verzeichnet.

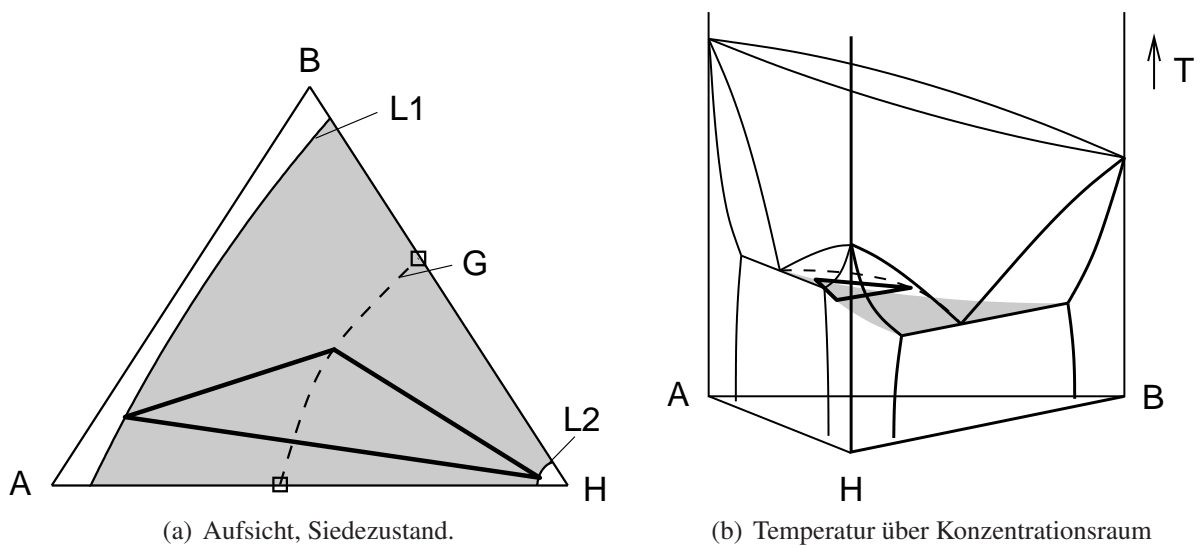


Abbildung 4: Ternäres Stoffsystem vom Typ 2 nach Sørensen. A und B: zu trennende Komponenten, H: Hilfsstoff. L1 und L2: flüssige Phasen, G: Dampflinie, die die beiden Heteroazeotrope (□) verbindet, grau unterlegt: Phasenzersetzungsgebiet im Siedezustand (aufgespannt durch Konnoden), Dreieck (fette Linie): Dreiphasengleichgewicht.

Phasen, lediglich die Temperatur unterschiedlicher Konnoden unterscheidet sich. Die durch die Konnoden des Flüssig-flüssig-Zerfalls aufgespannte Siedefläche (in Abbildung 4(a) und 4(b) grau dargestellt) ist also lediglich in eine Raumrichtung gekrümmt, in die andere Richtung eben. Die Dampflinie spannt mit der durch die Konnoden gebildeten Fläche eine Art Siedelinse auf. Entlang bzw. in dieser Siedelinse wird im vorgestellten Verfahren destilliert. Eine gute Einführung in diese Art der Darstellung eines ternären Stoffsystems bietet eine Artikelserie von Pham und Doherty [59, 60].

In der Klassifikation nach Sørensen gehört das entstehende Stoffsystem zum „Typ 2“. In der von Matsuyama entwickelten Ordnung, die nach Anzahl und Art der Azeotrope und nach der Siedereihenfolge der Reinstoffe ordnet, gibt es mehrere Klassen von Stoffsystemen, die die Anforderungen erfüllen. Den einfachsten Fall bilden Systeme, in denen die Ausgangsstoffe kein Azeotrop bilden. In diese Klasse gehören auch die im experimentellen Teil dieser Arbeit (siehe Kapitel 3) untersuchten Stoffe, sie haben die Kombinationsnummer 102 (Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser) bzw. 120 (Butanol – Ethylacetat – Wasser). Da die Siedereihenfolge der Reinstoffe (einschließlich des Hilfsstoffs) untereinander und die Siedereihenfolge der beiden Heteroazeotrope für den hier untersuchten Prozess keine Rolle spielen, sind auch alle übrigen Permutationen dieser Kombinationsnummer erlaubt (012, 021, 201, 210). Einen Überblick über die diskutierten Topologien gibt Abbildung 5.

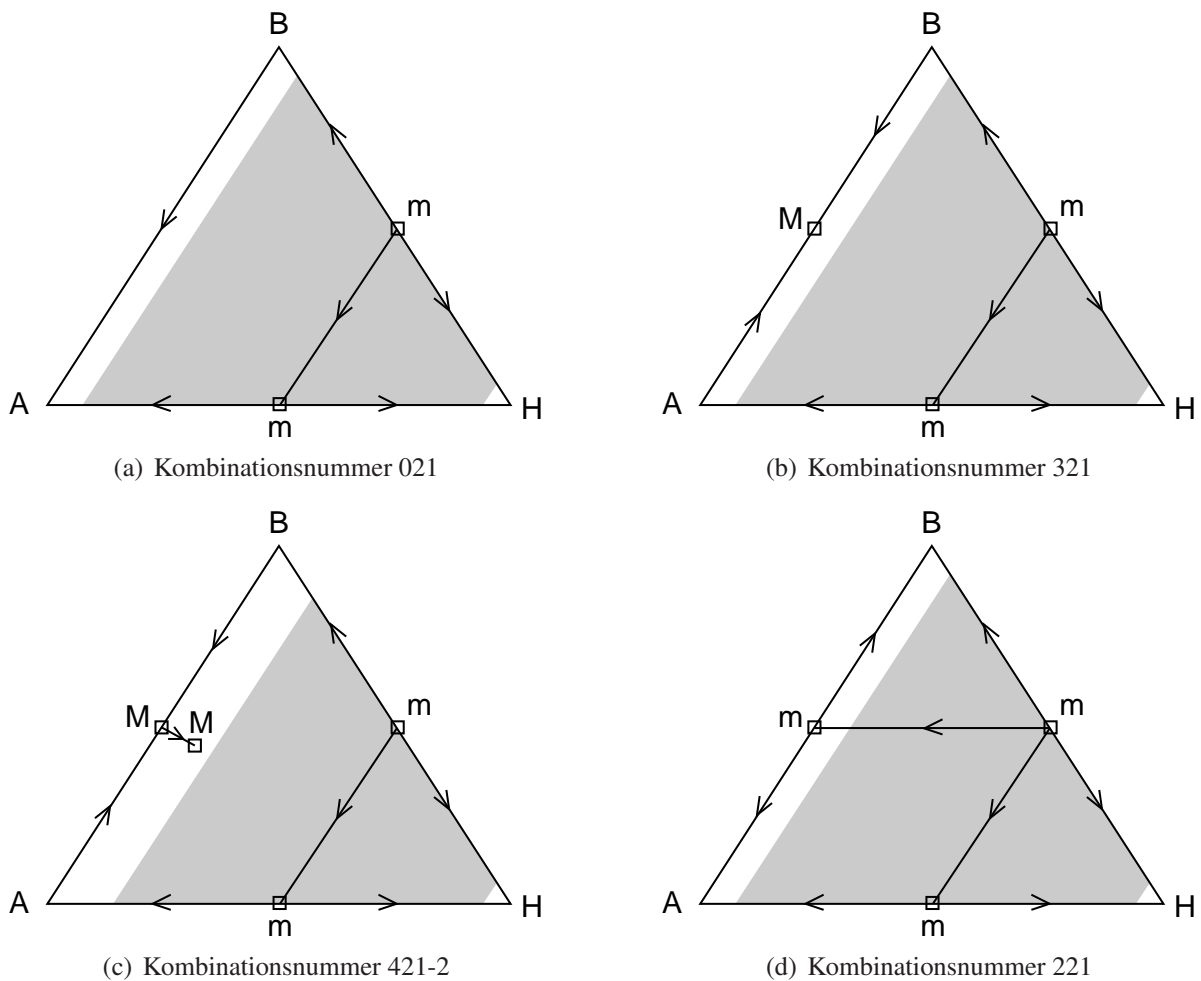


Abbildung 5: Struktur verschiedener geeigneter Topologien. Kombinationsnummern nach Matsuyama [47], m: Leichtsiederazeotrop, M: Schwertsiederazeotrop, Pfeile zeigen in Richtung ansteigender Temperaturen. Zusätzlich grau unterlegt ist eine Mischungslücke Typ 2 nach Sørensen [92].

Denkbar sind auch Systeme, in denen zwischen den ursprünglichen Stoffen ein Schwertsiederazeotrop existiert, das entweder den globalen Schwertsieder darstellt oder dessen Siedetemperatur nur durch die des Hilfsstoffs übertroffen wird. Dies entspricht der Kombinationsnummer 321 und allen ihren Permutationen. Eine Variante dieses Typus stellt die Kombination 421-2 (bzw. bei anderer Siedereihenfolge der Reinstoffe: 412-2, 241, 214, 142, 124) dar. Sie enthält in der Nähe des binären Schwertsiederazeotrops A–B ein ternäres Schwertsiederazeotrop mit noch höherer Siedetemperatur. Dies stellt den einzigen Fall dar, in dem trotz der Anwesenheit eines ternären Azeotrops der gewünschte Trennschnitt erreichbar ist. Ob dieser Typ in der Realität häufig anzutreffen sein wird, ist allerdings fraglich. In den von Kiva et al. [33] zitierten Statistiken wurde diese Topologie bisher nicht beobachtet.

Einen Sonderfall bilden die Systeme vom Typ 221 etc., bei denen die beiden ursprünglichen Stoffe ein Leichtsiederazeotrop bilden, das allerdings nicht den globalen Leichtsieder darstellen darf. Bei günstiger Lage der Heteroazeotrope und der Destillationsgrenze und bei geeigneter Führung des Hilfsstoffs in der Kolonne (siehe Kapitel 2.5) sollte der gewünschte Trennschnitt erreicht werden können. Es muss lediglich darauf geachtet werden, dass sich die Destillationskolonne im richtigen Destillationsgebiet befindet.

Andere Topologien scheiden aus, da bei ihnen entweder ein ternäres Azeotrop auf der Destillationslinie zwischen den Heteroazeotropen liegt, oder da mit ihnen der gewünschte Trennschnitt – die beiden Heteroazeotrope – nicht erreichbar ist. Ein Beispiel hierfür bildet die Kombinationsnummer 411, siehe Abbildung 6.

Wünschenswerte Eigenschaften

Es gibt eine Reihe von wünschenswerten Eigenschaften des aus Hilfsstoff und ursprünglicher Mischung entstehenden Stoffsystems, die bei der Auswahl eines geeigneten Hilfsstoffs herangezogen werden können.

Ein entscheidender Aspekt für das in dieser Arbeit vorgestellte Verfahren ist die Abtrennung des Hilfsstoffs aus den Produktströmen. In dem in Kapitel 2.2 vorgeschlagenen Verfahrensfliessbild werden dazu im Kopf und Sumpf der Kolonne Dekanter verwendet. Eine ausgeprägt breite Mischungslücke der Heteroazeotrope beziehungsweise eine geringe Löslichkeit des Hilfsstoffs in den Produkten begünstigt eine hohe Reinheit der Produktströme (und einen geringeren Verbrauch an Hilfsstoff), so dass der Aufwand für eine eventuell notwendige Abtrennung des Hilfsstoffs aus den Produkten geringer ausfallen kann. Bei Heteroazeotropen mit temperaturabhängiger Mischungslücke (dazu gehören zum Beispiel alle Heteroazeotrope, die bei den Stoffsystemen auftreten, die im experimentellen Teil dieser Arbeit verwendet wurden, siehe Kapitel 3.4) kann dies durch eine geeignete Temperaturführung der Dekanter bzw. durch nachgeschaltete Dekanter mit reduzierter Temperatur in den Produktströmen gefördert werden. Ein Beispiel zeigt Abbildung 7. In diesem Fall, das Stoffsystem bildet das Kopfprodukt in den Versuchen mit der Mischung Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser, kann die Reinheit des Abzugsstroms von $0,032 \text{ g g}^{-1}$ auf $0,017 \text{ g g}^{-1}$ Restgehalt Wasser verdoppelt werden, wenn der Dekanter nicht knapp unterhalb der Siedetemperatur von ca. 87°C , sondern stattdessen bei 20°C betrieben wird.

Eine Lage des am Kopf der Kolonne anfallenden Azeotrops am Rand der Mischungslücke bedarf besonderer Aufmerksamkeit bei der Auslegung der Dekanter. Die Konzentration des Gasstroms am Kopf der Kolonne liegt auf der Dampflinie. Die beiden flüssigen Phasen im

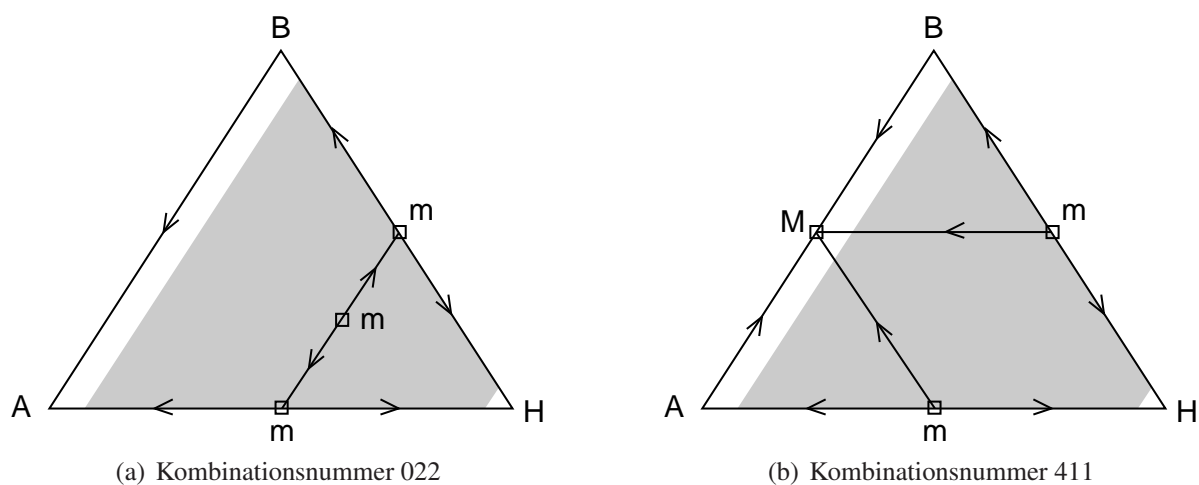


Abbildung 6: Beispiele nicht geeigneter Topologien. Kombinationsnummern nach Matsuyama, m: Leichtsiederazeotrop, M: Schwersiederazeotrop, Pfeile zeigen in Richtung ansteigender Temperaturen. Zusätzlich grau unterlegt ist eine Mischungslücke Typ 2 nach Sørensen.

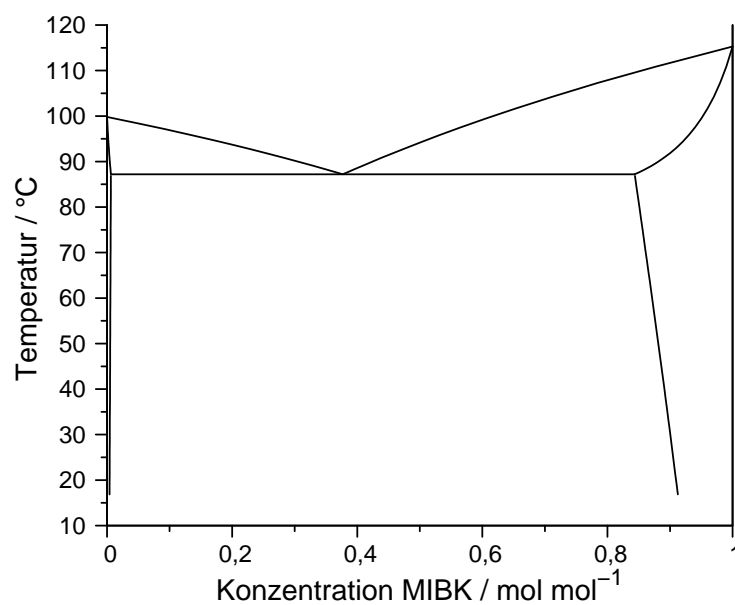


Abbildung 7: Txy-Diagramm für Wasser – Methylisobutylketon, $p = 1013$ mbar.

Dekanter haben dann eine stark unterschiedliche Größe, was apparatetechnisch Probleme bereiten kann. Für das Azeotrop am Sumpf gilt diese Einschränkung nicht, da hier üblicherweise nicht die azeotrope Konzentration abgezogen wird, sondern das Phasenverhältnis einstellbar ist (siehe Kapitel 2.5).

Nicht zuletzt wird eine große Temperaturdifferenz zwischen den beiden heteroazeotropen Randsystemen gewünscht, da diese die Schwierigkeit der Trennaufgabe festlegt. Sie wird im Allgemeinen geringer sein als die Differenz der Siedepunkte der Ausgangsstoffe. In einer Stichprobe aus 66 geeigneten ternären Gemischen für die ausreichende Messdaten zu den Reinstoffen und Azeotropen vorlagen, ist nur in einem einzigen Fall eine größere Temperaturdifferenz zwischen den beiden Heteroazeotropen als zwischen den Ausgangsstoffen zu verzeichnen. Alle übrigen Kombinationen weisen eine teilweise stark verringerte Differenz auf.

Suchstrategien

Zur Frage, wie man zu einem spezifischen Trennproblem einen möglichst geeigneten Hilfsstoff findet, wurden in der Literatur bereits zahlreiche Ansätze veröffentlicht. Die meisten in der Literatur diskutierten Auswahlkriterien haben allerdings einen anderen Prozess als Grundlage und suchen deshalb nach anderen topologischen Eigenschaften im gebildeten Stoffsystem.

In vielen Fällen wird man bereits durch einfache empirische oder heuristische Ansätze zu einem geeigneten Kandidaten kommen, beispielsweise durch die Einteilung in hydrophil / hydrophob oder das von Berg nach Wasserstoffbrückenbindungen geordnete Fünfklassensystem [8]. Eine Recherche in Literaturdatenbanken, allen voran mit der Dortmundener Datenbank [2] die größte bekannte Sammlung an in der Literatur veröffentlichten Stoffdaten, kann ebenfalls mögliche Hilfsstoffe liefern. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Stoffen führte dies zum Erfolg.

Wenn zu einer gegebenen Mischung keine oder zu wenige Daten vorhanden sind, können heuristische Methoden eine Hilfe sein, die zum Beispiel Azeotrope aus homologen Reihen vorhersagen. [25] bietet dazu eine Übersicht.

Die bereits oben beschriebenen Arbeiten von Matsuyama [47, 46], aber auch damit Verwandtes wie die Arbeit von Doherty in [18] oder auch [26], können mit ihren topologischen Zusammenhängen bei der, eventuell automatisierten, Suche hilfreich sein. Es kann zum Beispiel eine Vorhersage getroffen werden, ob es ein ternäres Azeotrop geben muss.

Einen sehr universellen Ansatz, der aber zugleich auch sehr aufwendig sein kann, bieten Methoden, die unter dem Begriff „Computer Aided Molecular Design“ (CAMD) zusammengefasst werden können. Diese stellen quasi eine Umkehrung der klassischen Gruppenbeitragsmethoden dar, indem nicht Stoffdaten aus einer Kombination von Gruppen errechnet werden, sondern eine Kombination aus Gruppen gesucht wird, die die gewünschten Stoffeigenschaften besitzt. In einem zweiten Schritt wird dann ein Stoff gesucht, der aus diesen Gruppen zusammengesetzt ist. Ein neueres Beispiel mit viel einführender Literatur findet sich bei Giovanoglou et al. [24]. Als Kriterium für eine Optimierungsrechnung, die als Ergebnis dann die Strukturgruppen eines Lösemittels liefert, dient hier gleich die Wirtschaftlichkeit des gesamten Prozesses. Pretel et al. [68] und Furzer [22] stellen Beispiele einer kombinatorischen Suche mit UNIFAC vor. Ein allgemeiner Übersichtsartikel über verfügbare Methoden ist bei Gani und Constantinou [23] zu finden.

2.5 Bemerkungen zur Hilfsstoff-Massenbilanz

Wie bei der Analyse der Freiheitsgrade (Abschnitt 2.3) schon festgestellt wurde, ist der Zulauf an Hilfsstoff nicht frei wählbar, sondern einigen Beschränkungen unterworfen.

Die globale Massenbilanz des Prozesses ist in Abbildung 8 skizziert. Zunächst muss man sich klarmachen, welche Punkte darin fixiert, und welche verschiebbar sind. Beweglich ist natürlich der Zulauf F der zu trennenden Mischung aus den Stoffen A und B. Seine Lage auf der Geraden zwischen A und B wird im Allgemeinen durch die Einbettung der Trennoperation in einen Gesamtprozess gegeben sein. Beweglich sind auch das Kopfprodukt K und das Sumpfprodukt S. In der Abbildung ist der Fall einer vollständigen Trennung dargestellt, d. h. das Kopfprodukt enthält nur noch Spuren des Schwersieders A, das Sumpfprodukt nur noch Spuren des Leichtsieders B. Beide Produktströme bestehen aus der hilfsstoffarmen Phase des Phasenzersfalls in den Dekantern. Bei einer unvollständigen destillativen Trennung bewegen sie sich auf der hilfsstoffarmen Grenze der Mischungslücke, in der Abbildung also am linken Rand der grau schattierten Fläche. Im Diagramm gilt das Gesetz der abgewandten Hebelarme, die Geraden F – H und S – K stellen die Mischung der Ströme F und H bzw. die anschließende Auftrennung der Gesamtmischung in die Teilströme S und K dar.

Am Diagramm wird anschaulich klar, dass die Menge des Hilfsstoffs, der zugeführt wird, nicht beliebig sein kann. Vielmehr muss immer genau die Menge Hilfsstoff zugeführt werden, die mit den Produktströmen K und S den Prozess verlässt.

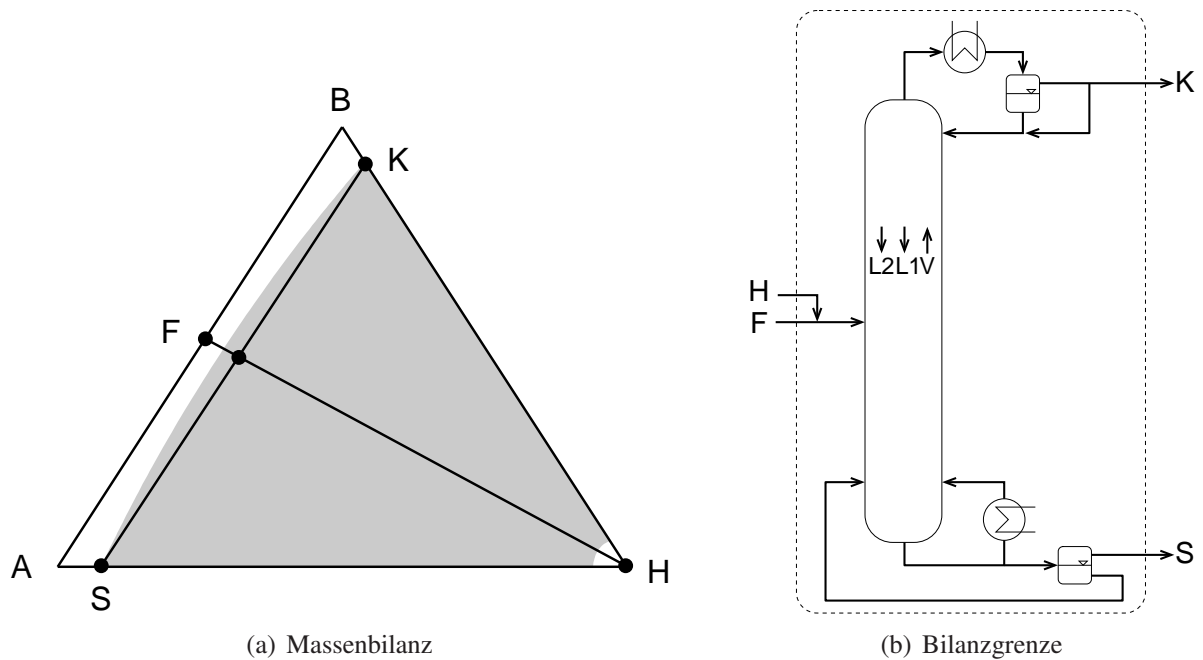


Abbildung 8: Schematische Gesamtmassenbilanz des Prozesses. F: Zulauf der Mischung aus A und B; H: Hilfsstoffzulauf; K: Kopfprodukt; S: Sumpfprodukt. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Regelung des Hilfsstoffzulaufs

Die experimentellen Untersuchungen und auch die am mathematischen Modell durchgeführten Studien haben gezeigt, dass sich im Sumpf der Destillationskolonne ein Reservoir an Hilfsstoff bildet. Die Menge an Hilfsstoff in diesem Reservoir kann variiert werden, ohne dass dies die übrige Kolonne beeinflusst (siehe Kapitel 3.5 und 5.2). Wird beispielsweise über einen gewissen Zeitraum der Anlage mehr Hilfsstoff zugeführt als durch die Produktströme verloren geht, so erhöht sich die pauschale Konzentration an Hilfsstoff im Sumpf und der Hilfsstoff-Kreisstrom zwischen Verdampfer und Sumpfdekanter vergrößert sich. Wenn die Hilfsstoffzufuhr direkt in den Sumpf erfolgt und Nichtgleichgewichtseffekte vernachlässigt werden können, hat dies keinen Einfluss auf Ströme, Konzentrationen und Temperaturen in der Kolonne oder in den Abzugsströmen, da die aus dem Verdampfer aufsteigende Gasphase unabhängig vom Hilfsstoffanteil ist. Diese Entkopplung gilt natürlich nicht mehr, wenn der Sumpf die Mischungslücke verlässt. In diesem Fall wird die Siedetemperatur im Sumpf stark ansteigen, was aber dem Ziel des Prozesses, der schonenden Destillation, widerspricht.

Aus dieser Erkenntnis lassen sich einige Anregungen für eine Regelung des Hilfsstoff-Zulaufs ziehen. Auch wenn das Thema hier nicht abschließend behandelt werden kann, können die vorgestellten Ansätze als Ausgangspunkt für eine mögliche Umsetzung dienen.

Die Modellvorstellung eines Reservoirs führt direkt zum Ziel, das die Regelung einhalten muss: Die Konzentration des Hilfsstoffs im Verdampfer muss innerhalb der Grenzen der Mischungslücke gehalten werden.

Die Regelgröße Konzentration kann auf mehrere Arten erfasst werden – direkt und indirekt. Zu den offensichtlichen Möglichkeiten gehört sicherlich die direkte Messung der Konzentration im Sumpf, sei es klassisch per Gaschromatographie oder auch per Spektroskopie oder ähnlichem. Bei der Auswahl der Methode zu beachten ist allerdings die Tatsache, dass zwei flüssige Phasen vorliegen. Benötigt wird ein Messwert der durchschnittlichen Konzentration beider Phasen. Dadurch werden die genannten Analysemethoden aufwendiger als gewohnt.

Wesentlich eleganter und empfehlenswerter ist die Messung der Ströme an den Ausgängen des Dekaners im Sumpf der Anlage. Aus ihrem Verhältnis kann direkt auf das Phasenverhältnis im Verdampfer der Kolonne geschlossen werden. Es stellt eine geeignete Ersatzregelgröße dar. Voraussetzung dafür ist, dass der Ablauf aus dem Verdampfer so positioniert ist, dass tatsächlich die durchschnittliche Mischung im Verdampfer abgezogen wird. Darauf ist besonders bei Stoffgemischen mit einer starken Entmischung der flüssigen Phasen zu achten, siehe dazu auch den Abschnitt „Betriebserfahrungen“ in Kapitel 3.4.

Eine weitere, allerdings nur in Einzelfällen vielleicht interessante Möglichkeit lässt sich aus der Beobachtung ableiten, dass die Trübung, die durch die Bildung fein disperser Flüssigkeitströpfchen im gut durchmischten Verdampfer entsteht, auch ein Maß für die Phasenanteile sein kann. Nicht geeignet ist eine Temperaturregelung, da die Temperatur – innerhalb der Mischungslücke – unabhängig von den Phasenanteilen ist. Sie kann damit erst dann greifen, wenn die Mischungslücke bereits verlassen wurde, was im Allgemeinen zu spät ist.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, dass die Entkopplung von Kolonne und Hilfsstoffkonzentration im Verdampfer es ermöglicht, den gesamten Spielraum auszunutzen, den die Breite der Mischungslücke bietet. Die Konzentration an Hilfsstoff im Verdampfer – und damit das Phasenverhältnis von hilfsstoffreicher zu hilfsstoffarmer Phase – beeinflusst wesentlich die Größe der Ströme, die der Dekanter im Sumpf zu bewältigen hat. Besonders, wenn man sich dafür entscheidet, den Dekanter bei einer deutlich geringeren Temperatur als den Verdampfer zu betreiben, beispielsweise um über eine Verbreiterung der Mischungslücke größere Reinheiten der Ströme zu erreichen, wird man bestrebt sein, diese Ströme so gering wie möglich zu halten, um möglichst wenig Energie für Kühlung und Wiederaufheizen aufwenden zu müssen. Ein weiteres Kriterium, das diesen Spielraum einengen kann, entsteht dadurch, dass die Menge an Hilfsstoff im Verdampfer unter Umständen den Wärmeübergang an die Flüssigkeit beeinflusst. Auch dies wird im Abschnitt „Betriebserfahrungen“ in Kapitel 3.4 diskutiert.

Position des Hilfsstoffzulaufs

Bei der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Versuchsanlage war der Zulauf des Hilfsstoffs an der gleichen Position angebracht, wie der Zulauf der zu trennenden Mischung, siehe Abbildung 8(b).

Dies war für die hier gemachten Untersuchungen von Vorteil. Bei einer Umsetzung des vorgeschlagenen Verfahrens wird man sich aber von anderen Kriterien leiten lassen, als von der guten Beobachtbarkeit interessanter Effekte.

Die bereits geschilderte Modellvorstellung eines Reservoirs im Sumpf der Kolonne legt nahe, die Ergänzung für die Verluste an Hilfsstoff in den Produktströmen direkt wieder diesem Reservoir zuzuführen.

Zusätzlich sollten zwei Punkte beachtet werden. Die Wahl dieses Zulaufpunktes – unten, mittig oder oben – hat Einfluss auf die Flüssigkeitsbelastung der Kolonne. Wie die Experimente deutlich gezeigt haben, erhöht ein oberhalb des Verdampfers angebrachter Zulauf die Flüssigkeitsbelastung, da dadurch im Kolonnenabschnitt unterhalb des Zulaufs der Anteil der hilfsstoffreichen Phase erhöht wird. Dies kann Auswirkungen auf die Trennleistung der Kolonne haben.

Ein höherer Anteil der hilfsstoffreichen Phase kann aber auch erwünscht sein, wenn die Topologie des Stoffsystems einen Wechsel in das Destillationsgebiet auf der dem Hilfsstoff zugewandten Seite der Dampflinie nötig macht. Dies wurde im vorigen Abschnitt bereits angesprochen.

3 Experimentelle Untersuchung

Einen wesentlichen Bestandteil der vorliegenden Arbeit bildet die experimentelle Untersuchung des vorgestellten Verfahrens.

Zunächst geht es darum, die Machbarkeit des Verfahrens auch experimentell zu zeigen – die Theorie dazu wurde im vorigen Kapitel erläutert. Darüberhinaus ist dieser Teil der Arbeit aber auch deshalb wichtig, weil nur im Experiment überprüft werden kann, ob möglicherweise wichtige Besonderheiten von der Theorie oder der in Kapitel 5 vorgestellten mathematischen Modellierung nicht erfasst werden. Die Experimente dienen damit als Messlatte für die Qualität von Theorie und Modell. Und nicht zuletzt können die während der Versuche gemachten Betriebserfahrungen für eine spätere Umsetzung genutzt werden. Um die Aussagen über das Verfahren auf eine ausreichend breite Basis zu stellen, wurden dazu Versuche an zwei verschiedenen Stoffsystemen durchgeführt.

3.1 Versuchsanlage

Bei der Anlage, die für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Destillationsversuche eingesetzt wurde, handelt es sich im Wesentlichen um eine gewöhnliche Destillationskolonne. Sie ist, zusätzlich zu den durch den Verfahrensentwurf bedingten Ergänzungen, vom Konzept her an mehreren Stellen auf die Destillation thermisch empfindlicher Substanzen ausgerichtet.

Wie bereits in Kapitel 2 erläutert, besitzen strukturierte Packungen im Vergleich zu Böden durch den geringeren Druckverlust und ihren geringeren Flüssigkeitsinhalt (Hold-Up), und die daraus resultierende geringere Verweilzeit, einen systematischen Vorteil bei der Trennung thermisch empfindlicher Substanzen. In den Versuchen wurde eine strukturierte Metallgewebepackung vom Typ Sulzer CY eingesetzt. Sie besitzt bei einer Oberfläche von $700\text{m}^2/\text{m}^3$ einen relativ hohen NTSM-Wert, ist aber anders als reine Laborpackungen noch nahe an industriellen Packungen, was der Übertragbarkeit der Versuche auf die industrielle Anwendung zugute kommt. Insgesamt wurden 2,9 m Packung verteilt auf 6 Abschnitte eingesetzt.

In der Versuchsanlage wurde ein Naturumlaufverdampfer verwendet. Er ist elektrisch beheizt bei einer Maximalleistung von 5 kW. Wie der Rest der Versuchsanlage ist er aus Glas gebaut, allerdings nicht isoliert um die Beobachtung der Vorgänge in seinem Inneren zu erleichtern.

Die für die Versuche verwendete Kolonne hat einen Durchmesser DN 50. Sie war sowohl durch Verspiegelung und Vakuumisolierung, als auch durch eine Schutzbeheizung, deren Temperatur in jedem Abschnitt der Innentemperatur entsprach, von der Umgebung isoliert. Strömungsvorgänge auf der Packung konnten durch einen Sichtschlitz beobachtet werden. Der Zulauf war in allen hier dokumentierten Versuchen mittig angebracht, das durch ihn in die Kolonne eintretende Gemisch wurde ebenso vorgewärmt wie der Rücklauf am Kopf der Kolonne.

Der Hauptunterschied zu einer konventionellen Destillationsanlage besteht in den zwei Dekantern im Kopf- und Sumpfabzug der Kolonne, die im Fließbild (Abbildung 9) mit B1 und B8 bezeichnet sind. Sie trennen die hilfsstoffreiche Phase aus den Produktströmen ab, die anschließend in die Kolonne zurückgeführt wird.

3.2 Messtechnik

Bei allen Versuchen wurden Massenströme, Konzentrationen, Temperaturen und Druck erfasst.

Externe Ströme wurden dabei über Waagen aufgenommen, die beiden Rücklaufströme am Kopf jeweils durch Coriolis-Massedurchflussmessgeräte. Die Temperatur wurde an jeder Probennahmestelle gemessen, außerdem am Zulauf, Rücklauf und in den Dekantern, die, da nicht beheizt, im Allgemeinen bei Raumtemperatur betrieben wurden. Es wurden sowohl der Druck im Kopf der Kolonne als auch der Druckverlust über die Kolonne erfasst.

Ein vollständiges Geräteverzeichnis findet sich im Anhang A. Dort sind auch die erwarteten Ungenauigkeiten der einzelnen Messgeräte verzeichnet. Kurz zusammengefasst lässt sich sagen, dass für die Massenströme eine Ungenauigkeit von durchschnittlich ca. 0,7 % erwartet wird, für Konzentrationsmessungen von 1-2 Gew%, und dass Temperaturen – abgesehen von der Messstelle T1 – mit einer Unsicherheit geringer als $\pm 0,1$ K erfasst wurden.

Während eines Versuches wurden Daten durch ein rechnergestütztes Prozessleitsystem kontinuierlich in Zeitschritten von einigen Sekunden aufgezeichnet.

Ein besonderes Problem stellt bei drei Phasen die Probennahme dar. Die üblicherweise in Destillationskolonnen verwendeten Vorrichtungen zur Entnahme flüssiger Proben sind nicht zu gebrauchen, da die Menge der in den Proben vorhandenen zwei flüssigen Phasen eher vom Zufall als von den Verhältnissen in der Kolonne bestimmt werden. Mehrere Autoren, darunter Siegert [86] und Müller et al. [53] weichen daher auf Konzentrationsmessungen der Gasphase aus.

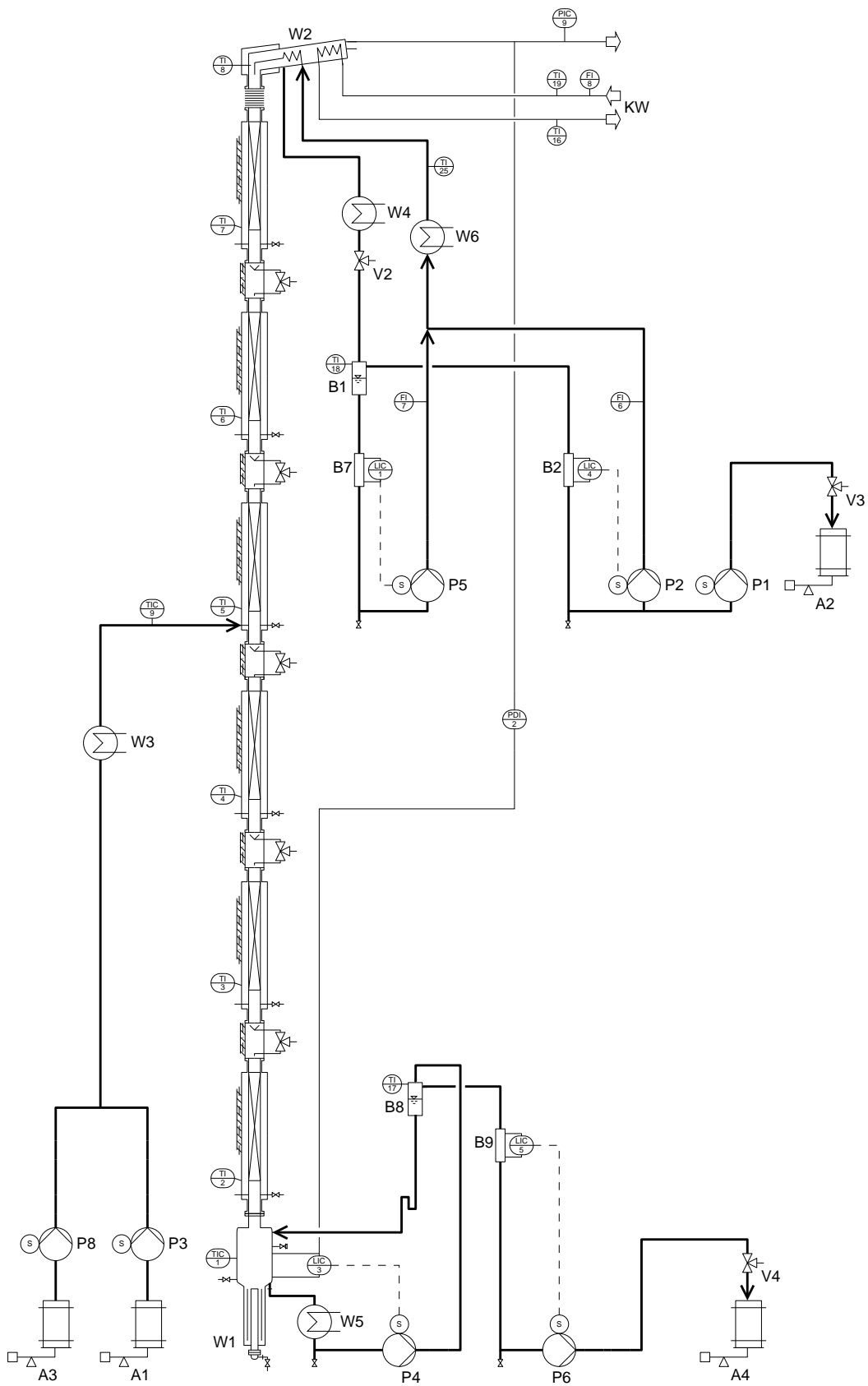


Abbildung 9: Fließbild der Versuchsanlage. Der Übersichtlichkeit halber sind nur Hauptfunktionen dargestellt.

Allerdings unterscheiden sich gerade bei Heteroazeotropen die Aussagen, die sich aus Proben der Gasphase und der Flüssigphase treffen lassen. Die Gasphase eines im Gleichgewicht befindlichen Heteroazeotrops enthält keine Informationen über das Mengenverhältnis der beiden flüssigen Phasen zueinander. Damit ließen sich einige der in dieser Arbeit beobachteten Phänomene (siehe Kapitel 3.5) nicht erfassen, die aber für eine fluiddynamische Auslegung wichtig sein können. Andererseits lassen sich in der Gasphase besonders einfach Abweichungen vom Gleichgewicht feststellen, wie es beispielsweise in [53] der Fall ist. Dies ist bei Proben der Flüssigphasen erschwert.

In dieser Arbeit wurde versucht, das Problem der Entnahme von Proben der flüssigen Phasen durch Einbau spezieller Fangböden zu lösen, Abbildung 10 zeigt eine Prinzipskizze. Die Gasphase wird dabei durch ein Labyrinth geführt, das einem Glockenboden ähnelt, allerdings ohne dabei durch die Flüssigphase geleitet zu werden. Die Flüssigphasen werden als Ganzes durch das Probenahmeventil geführt. Dadurch ist es möglich, Proben zu entnehmen deren Phasenverhältnis dem im Innern der Kolonne entspricht. Um Ungenauigkeiten auszugleichen, die durch die Trennung der Phasen im Sammelring des Fangbodens oder in der Zuleitung zum Entnahmeventil entstehen, darf die gezogene Flüssigkeitsprobe bei dieser Bauart nicht zu gering sein. Dies gilt besonders bei Mischungen, in denen die Tendenz zur Entmischung der Phasen sehr stark ausgeprägt ist, wie es beispielsweise in dem in den Experimenten verwendeten System Wasser – MIBK – Butylacetat der Fall ist, siehe Abschnitt 3.4. Dasselbe Prinzip wurde auch an anderen Probenahmestellen wie z. B. am Kopf oder an den Produktströmen angewandt.

Die Fangböden übernehmen gleichzeitig die Funktion von Flüssigkeitsverteilern, deren Bedeutung insbesondere bei zwei flüssigen Phasen nicht unterschätzt werden darf. Die gesammelte Flüssigkeit wird zentral auf die darunter liegende Packung aufgegeben.

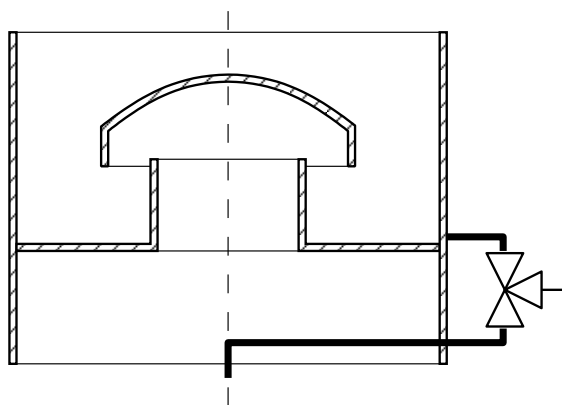


Abbildung 10: Prinzipskizze des Fangbodens zur Entnahme von Proben der Flüssigphase.

Bei zwei flüssigen Phasen gibt es drei Möglichkeiten, Konzentrationen zu messen: Die der hilfsstoffarmen und der hilfsstoffreichen Phase jeweils separat oder aber die Konzentration der Mischung beider Phasen. Wenn die Lage der Mischungslücke und die Konnoden des Flüssig-flüssig-Zerfalls bereits bekannt sind, enthalten die Messwerte der Einzelphasen als neue Information nur noch Aussagen über den Destillationsfortschritt, d. h. Aussagen darüber, wie weit an der Messstelle die Trennung und Aufreinigung von Kopf- und Sumpfprodukt fortgeschritten ist. Welche der beiden Phasen gewählt wird ist dabei prinzipiell egal, da alle drei Konzentrationspunkte auf der selben Konnode liegen. Aus den Messwerten der Mischung beider Phasen lässt sich zusätzlich zum Destillationsfortschritt noch das Phasenverhältnis der beiden Phasen ablesen – graphisch nach dem Gesetz der abgewandten Hebelarme oder rechnerisch aus den Massenbilanzen eines Mischers.

In dieser Arbeit wurden an jeder Messstelle zwei Konzentrationsmessungen vorgenommen: Die der hilfsstoffarmen Flüssigphase und die der Mischung beider flüssigen Phasen. Auf eine Messung der hilfsstoffreichen Flüssigphase wurde verzichtet. Die enthaltene nutzbare Information – der Destillationsfortschritt – ist bereits doppelt vorhanden. Außerdem sind – bedingt durch den geringen Anteil an organischen Stoffen im Hilfsstoff (siehe unten) – die messtechnisch bedingten Unsicherheiten bei Konzentrationsmessungen dieser Phase höher als bei der hilfsstoffarmen Flüssigphase. Alle Konzentrationsmessungen wurden mit einem Gaschromatograph durchgeführt (Einzelheiten in Anhang A), bei den Messungen der Mischung beider Phasen wurde der Phasenerfall mit einem Lösungsvermittler aufgelöst.

3.3 Regelungskonzept der Anlage

In den Versuchen wurden jeweils Verdampferleistung und Kopfabzugsstrom vorgegeben. Das Regelungskonzept entspricht damit der von Stichlmair und Fair [98] als „D–G“ bezeichneten Variante.

Zusätzlich festgelegt waren Konzentration und Menge des Zulaufs der zu trennenden Mischung A – B sowie die Konzentration des Hilfsstoffzulaufs. Die Menge des Hilfsstoffstroms wurde in den Versuchen durch keine der in Abschnitt 2.5 diskutierten Strategien geregelt, sondern in den Versuchen mit dem Stoffsystem Wasser – MIBK – Butylacetat manuell entsprechend der globalen Massenbilanz eingestellt. Als Variante wurde in den Versuchen mit Wasser – Ethylacetat – Butanol der Zulauf schon vor Beginn des Experiments mit dem Hilfsstoff Wasser versehen, auf einen separaten Hilfsstoffzulauf konnte in diesem Fall verzichtet werden.

Außerdem wurden die Temperaturen des Zulaufs und des Rücklaufs und die Menge des Kühlwasserstroms für den Kopfkondensator festgelegt. Alle Versuche wurden bei Umgebungs-

druck durchgeführt. Auf die sowohl in der Verfahrensidee als auch in der Anlage vorgesehene Möglichkeit, den Prozess mit einer Vakuumdestillation zu kombinieren, wurde verzichtet.

3.4 Versuchsdurchführung

Es wurden mit zwei Stoffsystemen Versuche durchgeführt: 1-Butanol – Ethylacetat – Wasser (BuOH – EAc – W) und Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser (BuAc – MIBK – W). In beiden Fällen stellt Wasser den azeotropbildenden Hilfsstoff dar. Beide Stoffsysteme zeigen das in Kapitel 2.4 diskutierte Verhalten.

Zusätzlich zu den dort vorgestellten notwendigen Eigenschaften wie beispielsweise die die beiden Heteroazeotrope verbindende Mischungslücke lassen sie sich wie folgend charakterisieren: Die ursprüngliche binäre Mischung bildet in beiden Systemen kein Azeotrop. Beide Systeme sind wohlbekannt, es finden sich in der Literatur [2, 75, 16, 43, 62, 63, 79, 106, 117] zahlreiche Messdaten zu den Eigenschaften der Reinstoffe, zu Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten, Flüssig-flüssig-Gleichgewichten und zur Lage der Azeotrope. Einzige Ausnahme bildet das binäre System Butylacetat – Methylisobutylketon, für das keine Literaturdaten vorlagen (siehe Anhang C). Darüber hinaus sind alle Stoffe, was das Gefahrenpotential angeht, unkritisch und allgemein verfügbar, und eignen sich damit sehr gut für Studien. Dass die verwendeten Stoffe selbst nicht temperaturempfindlich sind stellt keine Einschränkung dar.

Die beiden Systeme unterscheiden sich hauptsächlich in zwei prozessrelevanten Eigenschaften: in der Temperaturdifferenz zwischen den Heteroazeotropen und in der Breite der Mischungslücke. Das System 1-Butanol – Ethylacetat – Wasser weist zwischen den bei idealer Prozessführung in Kopf und Sumpf der Kolonne vorliegenden Azeotropen eine Temperaturdifferenz von über 20 K auf. Allerdings ist in diesem System die Mischungslücke nur mäßig breit ausgebildet, die Löslichkeit von Wasser in Butanol beträgt über $0,2 \text{ g g}^{-1}$. Das System Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser ist wesentlich schwieriger zu trennen, die Temperaturdifferenz zwischen den Heteroazeotropen beträgt lediglich ca. 3 K. Die Restlöslichkeit des Hilfsstoffs Wasser in den Ausgangssubstanzen liegt bei ca. $0,03 \text{ g g}^{-1}$, die Mischungslücke ist also deutlich ausgeprägt. Einen Überblick gibt Abbildung 11.

Bei allen Versuchen – sowohl bei unendlichem als auch bei endlichem Rücklauf – wurde zunächst der Verdampfer mit einer Vorlage gefüllt und die Kolonne dann bei unendlichem Rücklauf bis zum stationären Betrieb aufgeheizt. Bei Versuchen mit endlichem Rücklauf kamen erst dann die externen Ströme hinzu. In beiden Fällen musste sich die Anlage vor der Probennahme einige Zeit in einem stationären Zustand befunden haben.

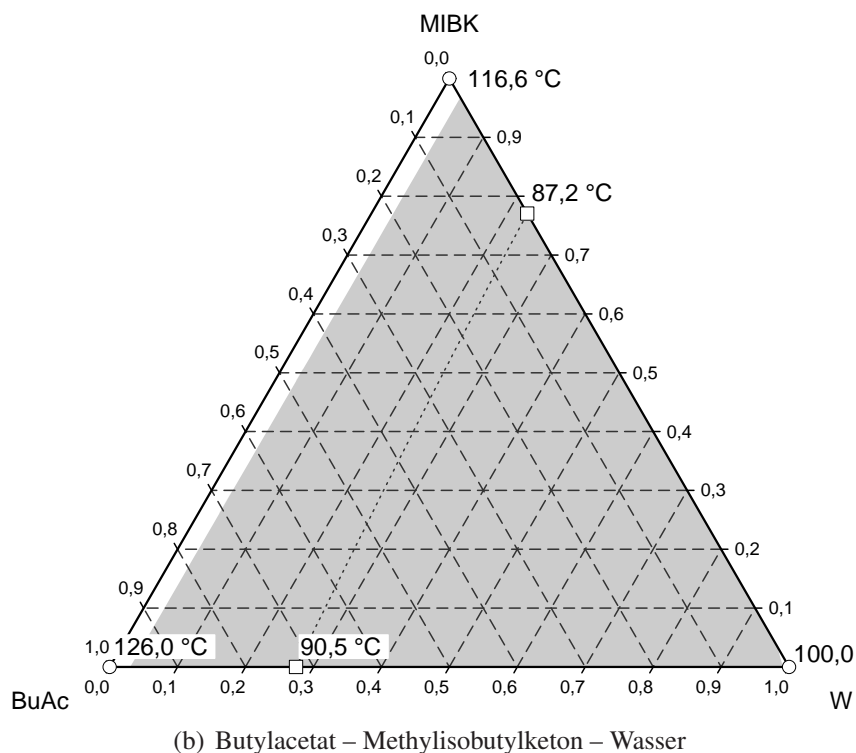
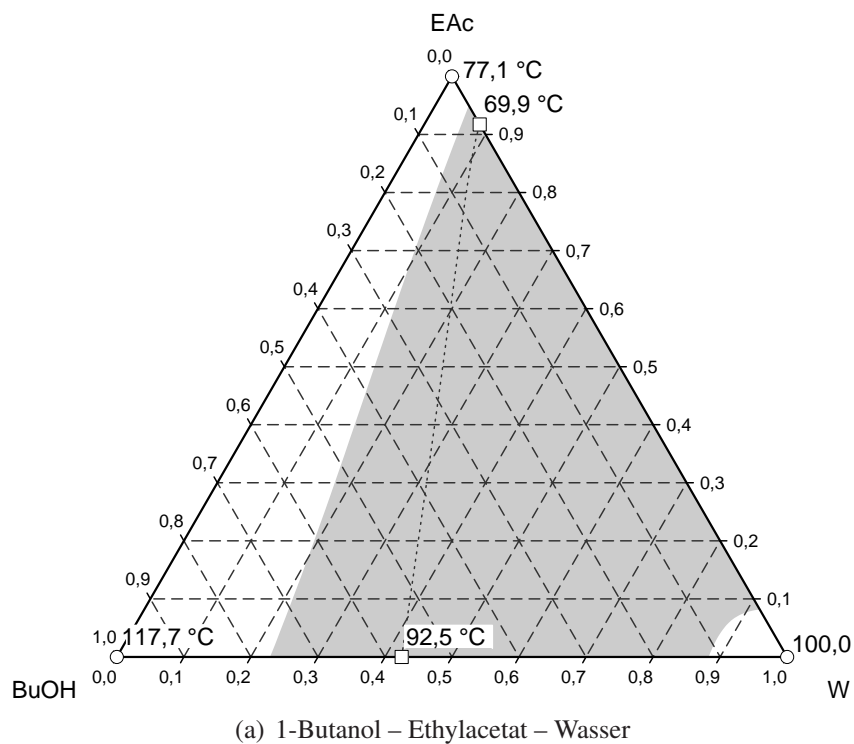


Abbildung 11: Die in den Versuchen verwendeten Stoffsysteme. Grau unterlegt: Mischungslücke; □ Azeotrope; ○ Reinstoffe; gepunktet: Dampflinie. $p = 1013 \text{ mbar}$. Alle Angaben entsprechend dem in Anhang C vorgestellten Modell, Konzentrationen in g g^{-1} .

Zur Beurteilung der Stationarität eines Versuchs wurde neben den Temperaturprofilen, den Strömen und den Pumpenleistungen auch die Massenbilanz über die Ein- und Ausgangsströme herangezogen. Ausgewählte Versuche wurden zur Überprüfung der Versuchsergebnisse bei den gleichen Bedingungen wiederholt.

Bei der Probennahme werden im Verhältnis zu den in der Versuchsanlage befindlichen Mengen relativ große Volumina entnommen. Da dadurch sowohl die Stationarität gestört als auch, bei den Versuchen mit unendlichem Rücklauf, die Einwaage erheblich verändert wird, wurde ein Versuch nach einer Probennahme beendet.

Beobachtungen / Betriebserfahrungen

Wie auch die in Kapitel 4 gemachten Beobachtungen nahelegen, war der Betrieb der Destillationskolonne trotz zweier flüssiger Phasen auf der Packung unproblematisch. Eine Ausnahme stellte lediglich der Verdampfer dar. Während bei Versuchen mit dem Stoffsystem 1-Butanol – Ethylacetat – Wasser die beiden flüssigen Phasen im Verdampfer gut dispergiert waren, stellte sich im System Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser aufgrund des starken Phasenzersfalls auch bei hoher Verdampferleistung nur eine deutlich schlechtere Durchmischung ein. Die entstehenden Tropfengrößen lagen bei diesem System in der Größenordnung von einigen Millimetern bis Zentimetern, während sie beim ersten System so klein waren, dass die Tropfen mit bloßem Auge ununterscheidbar waren. Außerdem wurden, trotz kräftiger Zirkulationsbewegung im Naturumlaufverdampfer, die Phasen nicht gleichmäßig verteilt, sondern es blieb immer eine gewissen Schichtung erkennbar. Meist bestand sie aus einer Zone, in der fast nur die schwerere Phase zu finden war, einer Zwischenzone mit beiden Phasen und darüber einer Zone, die fast ausschließlich aus leichter Phase bestand.

Dies führt zum einen zu Problemen mit dem Sumpfabzug, da die Zusammensetzung des Abzugsstroms wesentlich durch die Position des Abzugs, die Füllhöhe des Verdampfers und die Stärke der Zirkulationsbewegung bestimmt ist. Dies kann den wunschgemäßen Betrieb der Anlage behindern, wenn die Phase, die als Sumpfabzug aus der Kolonne geführt werden soll, nicht oder nur schlecht erfasst wird. Die Füllhöhe des Verdampfers ist dabei nicht nur von einer eventuell vorhandenen Füllstandsregelung, sondern auch von der in der Anlage im Umlauf befindlichen Hilfsstoffmenge abhängig, siehe Kapitel 2.5.

Zum anderen darf erwartet werden, dass der Wärmeeintrag in die beiden Phasen ungleichmäßig erfolgt, da durch die Schichtung die jeweilige Wärmeübergangsfläche zwischen Heizkerze und flüssiger Phase stark unterschiedlich ist. Müller [54] und auch Repke [72] haben in ähnlichen Konstellationen experimentell beobachtet, dass sich der aus dem Verdampfer aufsteigende Dampf nicht im Gleichgewicht befindet. Dies konnte in der vorliegenden Arbeit nicht

beobachtet werden, da keine Proben aus dem Gasraum des Verdampfers genommen wurden. Die Proben der Flüssigphase oberhalb des ersten Packungssegments zeigen keine Auffälligkeiten. In [74] werden von Repke Druckstöße beobachtet, Cairns und Furzer [11] berichten von einem zyklisch veränderten Dampfstrom aus dem Naturumlauferdampfer. Beides mal wird eine ungleichmäßige bzw. im Extremfall zyklische Verdampfung aufgrund einer starken Entmischung im Verdampfer als Erklärung herangezogen.

Auch in dieser Arbeit konnte bei einem Versuch mit unendlichem Rücklauf ein zyklisches Schwingen der Verdampfung und der Temperaturprofile in der Kolonne beobachtet werden. Allerdings konnte die Konstellation, anders als bei Cairns und Furzer [11] und Repke [74], nicht reproduziert werden. Die Vermutung liegt nahe, dass auch hier über einen gewissen Zeitraum bevorzugt eine Phase verdampft wurde, solange bis sich das Phasenverhältnis im Verdampfer geändert hatte und auch die andere Phase verdampft wurde. Die dann allmählich aus der Kolonne in den Verdampfer zurückkehrende bevorzugt verdampfte Phase stellte den ursprünglichen Zustand wieder her, der Zyklus begann von Neuem.

3.5 Ergebnisse

Mit beiden Stoffsystemen wurden verschiedene Parametervariationen durchgeführt. Eine wichtige Fragestellung im Hinblick auf den in dieser Arbeit untersuchten Prozess ist, ob die in der Kolonne im Umlauf befindliche Menge an Hilfsstoff einen Einfluss auf die Trennung hat. Außerdem ist auch auf die Frage, ob bzw. in welchen Fällen das Auftreten einer zweiten flüssigen Phase in einer Destillationskolonne die Trennung beeinflusst, derzeit noch keine abschließende Aussage möglich. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen bei unterschiedlichen Rücklaufverhältnissen (inklusive $R = \infty$) können hier Hinweise geben. Eine ausführliche Diskussion dieser Frage findet sich in Kapitel 4. Versuche mit unterschiedlichem Split (hier definiert als Verhältnis von Kopfabzug zu Zulauf) und geänderter Zulaufposition und -zusammensetzung runden die Versuchsreihen ab. Insgesamt sind 27 Experimente in Anhang B vollständig aufgeführt. Es soll hier nur eine kleine Auswahl von vier Beispielen daraus vorgestellt werden.

Die Abbildungen 12 und folgende verwenden mehrere Arten der Darstellung, um die Ergebnisse zu veranschaulichen. Teilabbildung 12(a) ist ein gewöhnliches Gibbssches Dreiecksdiagramm (Reinstoffe in den Ecken, binäre Mischungen auf den Kanten, ternäre Konzentrationen werden im Innern abgelesen), bei Teilabbildung 12(c) handelt es sich um ein Temperaturprofil über die Höhe der Kolonne. Beide bedürfen keiner näheren Einführung.

Ungewohnt ist allerdings Teilabbildung 12(b). Es handelt sich um ein Konzentrationsprofil

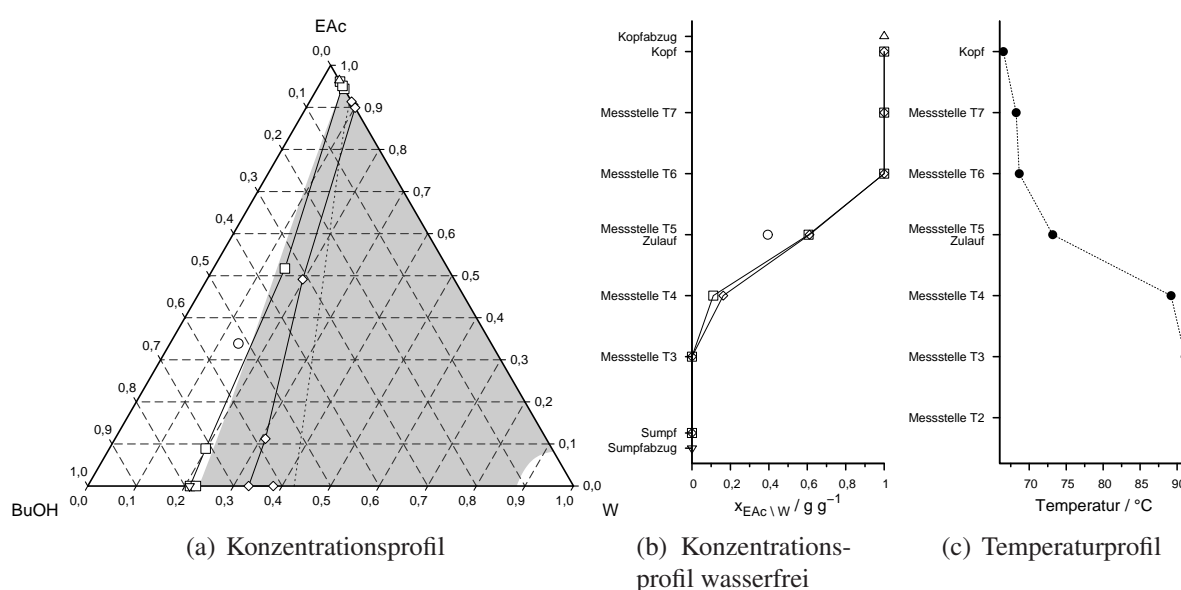


Abbildung 12: Beispiel für das Stoffsystem 1-Butanol – Ethylacetat – Wasser, Rücklaufverhältnis = 2,64, $p = 953$ mbar. \square organische flüssige Phase; \diamond Mischung beider flüssiger Phasen; \circ Zulauf; grau unterlegt: Mischungslücke; gepunktet: Dampflinie. Konzentrationen in g g^{-1} .

über die Höhe der Kolonne, in dem die Konzentrationen hilfsstofffrei angegeben sind. Das Herausrechnen des Hilfsstoffsanteils entspricht im Gibbsschen Dreiecksdiagramm einer Projektion der Konzentrationen auf die dem Hilfsstoff abgewandte Seitenlinie. Diese Art der Darstellung eignet sich besonders, um den Destillationsfortschritt über der Höhe der Kolonne zu beurteilen, d. h. die Aufkonzentration von Leicht- bzw. Schwersieder zu verfolgen. Sie ist darin komplementär zum Temperaturprofil, da, wie in Abschnitt 2.4 erläutert, Konzentration und Temperatur durch die Form der Siedefläche gekoppelt sind.

In den Konzentrationsdiagrammen sind jeweils die Konzentrationen der hilfsstoffarmen flüssigen Phase und die Konzentrationen der Mischung beider flüssiger Phasen dargestellt. Da in beiden exemplarisch untersuchten Stoffsystemen Wasser den Hilfsstoff bildet, werden die Phasen im Weiteren vereinfachend auch als organische und wässrige Phase bzw. als Mischung beider Phasen bezeichnet. Außerdem gilt durchgehend die Konvention, dass im Gibbsschen Dreiecksdiagramm der Hilfsstoff rechts unten zu finden ist, der Schwersieder im linken unteren Eck und der Leichtsieder an der Spitze. Dementsprechend kommt die organische Phase links von der grau schattierten Mischungslücke zu liegen, die Mischung beider Phasen im Innern.

Das Rücklaufverhältnis ist hier definiert als Verhältnis von Rücklaufmassenstrom der organischen Phase zu Kopfabzugsstrom. Der Rücklaufstrom der hilfsstoffreichen (in diesem Fall

wässrigen) Phase wird nicht berücksichtigt. Siehe Kommentar in Anhang B.

Das Stoffsystem 1-Butanol – Ethylacetat – Wasser (BuOH – EAc – W) ist, wie im vorangegangenen Abschnitt bereits erläutert, leicht destillativ zu trennen. Zusammen mit der in der Versuchsanlage installierten hohen Trennleistung (die Auswertung, siehe Kapitel 5, ergab 24 theoretische Stufen) und einem relativ hohen Rücklaufverhältnis von 2,64 sind im ersten Beispiel (siehe Abbildung 12) im Kopf- und Sumpfabzug nur noch Spuren an Schwer- bzw. Leichtsieder vorhanden. Das Konzentrationsprofil der Mischung beider Phasen folgt in etwa der Dampflinie.

Während die Siedetemperaturen der organischen Reinstoffe $77,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (EAc) und $117,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (BuOH) betragen, liegen jetzt bedingt durch die Bildung von Heteroazeotropen bzw. der Mischungslücke in der gesamten Kolonne deutlich geringere Temperaturen vor. Die Siedetemperatur eines Heteroazeotrops ist immer geringer als die aller beteiligten Substanzen. Dementsprechend liegen die Temperaturen im Kopf der Kolonne bei ca. $67\text{ }^{\circ}\text{C}$ (beteiligte Stoffe: Ethylacetat mit $77,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Wasser mit $100\text{ }^{\circ}\text{C}$), im Sumpf bei $91\text{ }^{\circ}\text{C}$ (beteiligte Stoffe: Butanol mit $117,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Wasser). Die Temperaturabsenkung beträgt demnach im Sumpf über 26 K, im Kopf immerhin noch ca. 10 K.

Eine Erhöhung des Rücklaufverhältnisses hat, wie auch bei der gewöhnlichen Destillation, eine schärfere Trennfront zur Folge. Umgekehrt wird die Trennfront mit abnehmendem Rücklaufverhältnis flacher. Zusätzlich zeigt sich auch hier der bekannte Effekt, dass sich das Konzentrationsprofil zum Zulauf hin verzieht, da das Verhältnis von inneren Strömen zu äußeren Strömen kleiner wird. Dadurch liegt der Mischungspunkt der am Zulauf zusammengehenden Ströme mit sinkendem Rücklaufverhältnis zunehmend in der Nähe der Zulaufkonzentration. Schön zu sehen sind diese Effekte im in Abbildung 13 dargestellten Beispiel. Das Rücklaufverhältnis beträgt hier nur noch 0,52. Es liegt damit knapp unterhalb des experimentell ermittelten minimalen Rücklaufverhältnisses von ca. 0,7, die Trennung in Kopf- und Sumpfprodukt ist nicht mehr vollständig.

Derselbe Effekt – das Zusammenmischen von Strömen – bestimmt auch das Konzentrationsprofil der Mischung der flüssigen Phasen in der übrigen Kolonne. Bei allen Versuchen folgt dieses der Richtung der Dampflinie. Insbesondere enden alle Profile am Kopf im Heteroazeotrop oder – wenn dieses bei einer unvollständigen Trennung nicht erreicht wird – auf der Dampflinie.

Während am Kopf die wässrige Phase vollständig in die Kolonne zurückgeführt wird, geht von der organischen Phase in Abhängigkeit vom Rücklaufverhältnis nur ein Teil zurück. Die Konzentration der am Kopf der Kolonne nach unten gehenden Flüssigkeit ist also zum Hilfsstoff hin verschoben. Das Konzentrationsprofil der Mischung der flüssigen Phasen liegt dann,

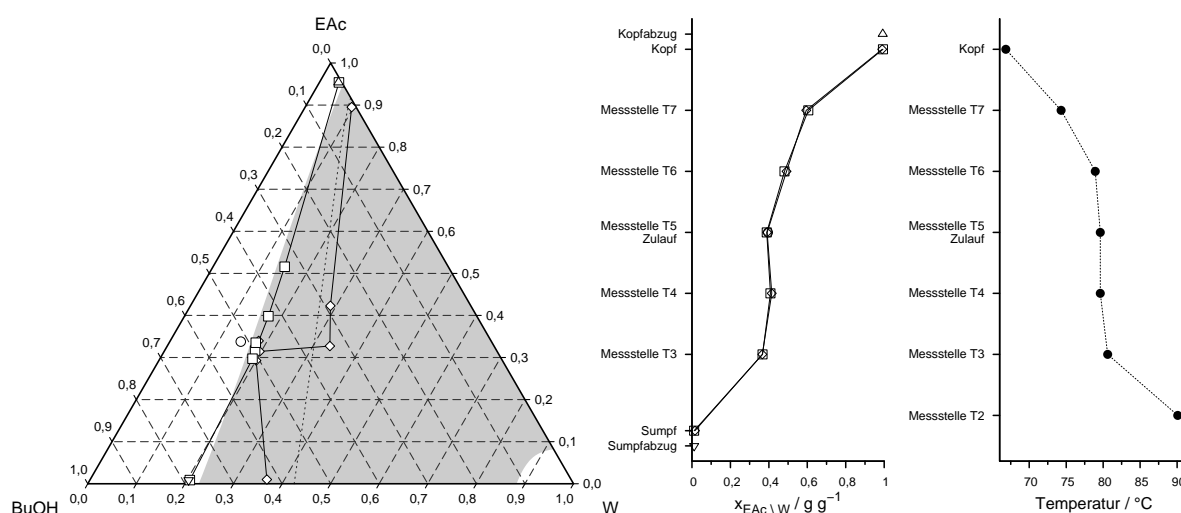


Abbildung 13: Stoffsystem 1-Butanol – Ethylacetat – Wasser, Rücklaufverhältnis = 0,52, $p = 955$ mbar. □ organische flüssige Phase; ◇ Mischung beider flüssiger Phasen; ○ Zulauf; grau unterlegt: Mischungslücke; gepunktet: Dampflinie. Konzentrationen in $g g^{-1}$.

ausgehend von der Dampflinie, in der dem Hilfsstoff zugewandten Hälfte der Mischungslücke.

Diese Verschiebung bleibt auch nach unten hin bis zum Zulaufpunkt erhalten. Es zeigt sich, dass der Abstand der Konzentration der Mischung der flüssigen Phasen zur Dampflinie in etwa konstant bleibt. Diese Beobachtung ist insofern wichtig, da sich durch diesen Effekt die Flüssigkeitsbelastung in der Kolonne ändert. Es ist durchaus denkbar, dass man sich in der industriellen Anwendung des in dieser Arbeit untersuchten Prozesses dafür entscheidet, den Rückstrom an hilfsstoffreicher Phase am Kopf zu „manipulieren“ (d. h. zu vergrößern oder zu verkleinern), um die Flüssigkeitsbelastung in einen für die Trennung vorteilhafteren Bereich zu bringen.

Unterhalb des Zulaufpunktes verschiebt sich das Konzentrationsprofil auf die andere Seite der Dampflinie. Wenn der Zulauf nur die ursprünglich zu trennende Mischung enthält ist dies sofort klar. Aber auch wenn – wie in dem in Kapitel 2.2, Abbildung 2 vorgestellten und in den Versuchen verwendeten Verfahrensfließbild – dem Zulauf gleich der Ersatz für den in den Abzugsströmen verlorenen Hilfsstoff zugesetzt wird, gilt dies. Die Konzentration des gemeinsamen Zulaufs liegt dann entsprechend der globalen Massenbilanz im Gibbschen Dreieck auf der Geraden zwischen Kopf- und Sumpfabzug und damit in der Regel am „organischen“ Rand der Mischungslücke (siehe Abbildung 8(a)). Eine Ausnahme würden lediglich stark gekrümmte Mischungslücken darstellen.

Das Stoffsystem Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser (BuAc – MIBK – W) ist wesentlich schwieriger zu trennen. Bei unveränderter Trennleistung der Kolonne und einem Rücklaufverhältnis von 1,9 (Beispiel aus Abbildung 14) ist die maximal mögliche Auftrennung

der Kopf- und Sumpfprodukte deutlich geringer als im vorangegangenen Beispiel. Auch bei unendlichem Rücklauf (Abbildung 15) wird eine vollständige Trennung nicht erreicht. Am grundsätzlichen Verhalten in Bezug auf Konzentrationsprofile und Rücklaufverhältnis ändert sich allerdings nichts.

Die erreichte Temperaturabsenkung beträgt in diesem Stoffsystem ca. 35 K: Die Reinstoffe siedend bei 116,5 °C (MIBK) und 126 °C (BuAc), die Temperaturen in der Kolonne liegen je nach Versuch zwischen 85,5 °C im Kopf und ca. 89,5 °C im Sumpf.

Die Versuche bei unendlichem Rücklauf (siehe Seiten 103 bis 115 im Anhang) bestätigen deutlich, dass sich lediglich im Sumpf ein Reservoir an Hilfsstoff bildet, die Verteilung an Hilfsstoff in der übrigen Kolonne aber entkoppelt ist. Eine Variation der in der Anlage im Umlauf befindlichen Hilfsstoffmenge zeigt keinen Einfluss auf die Konzentrations- oder Temperaturprofile, lediglich die Sumpfkonzentration wird dadurch geändert. Bereits am ersten Messpunkt über dem Sumpf (Messstelle T3 in Abbildung 9) befinden sich die Konzentrationen unabhängig davon wieder auf der Dampflinie. Gut zu sehen ist das an den Beispielen mit dem Stoffsystem 1-Butanol – Ethylacetat – Wasser, aber auch die Versuche mit Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser zeigen dieses Verhalten, obwohl die Konzentrationsmessungen der Mischung beider flüssiger Phasen durch die erwähnten Probleme bei der Probenahme stärker verrauscht sind. Hier können aber ergänzend die Temperaturprofile zur Bewertung herangezogen werden.

Eine Analyse der Versuchsergebnisse im Anhang bei unendlichem Rücklauf mit dem Stoffsystem Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser zeigt keinen Zusammenhang zwischen Trennleistung und Anteil an Wasser im Verdampfer. Zwar besteht in diesen Versuchen eine Korrelation zwischen der Auftrennung (gemessen beispielsweise als Konzentrationsunterschied des Leichtsieders zwischen Kopf und Sumpf) und der Konzentration an Wasser im Sumpf. Die lässt sich aber gut erklären, wenn der Flüssigkeitsinhalt (Hold-Up) auf der Packung und in den Dekantern, Behältern und Rohrleitungen der Anlage berücksichtigt wird. Zur Berechnung des Flüssigkeitsinhalts der Packung wurde das von Siegert in [86] vorgestellte Modell und Angaben des Packungsherstellers Sulzer verwendet. Da in allen Versuchen mit der gleichen Gesamteinwaage gearbeitet wurde, ergibt sich bei Versuchen mit hohem Wasseranteil eine geringere Gesamtmenge an Leichtsieder, und daraus wiederum, entsprechend der Verteilung der Stoffe in der Kolonne, der beobachtete größere Konzentrationsunterschied zwischen Kopf und Sumpf.

Auch andere scheinbar vorhandene Einflüsse der in der Kolonne im Umlauf befindlichen Hilfsstoffmenge auf den Prozess, beispielsweise eine Korrelation des Gasstroms im Kopf mit der Konzentration an Wasser im Sumpf bei Versuchen mit unendlichem Rücklauf mit dem

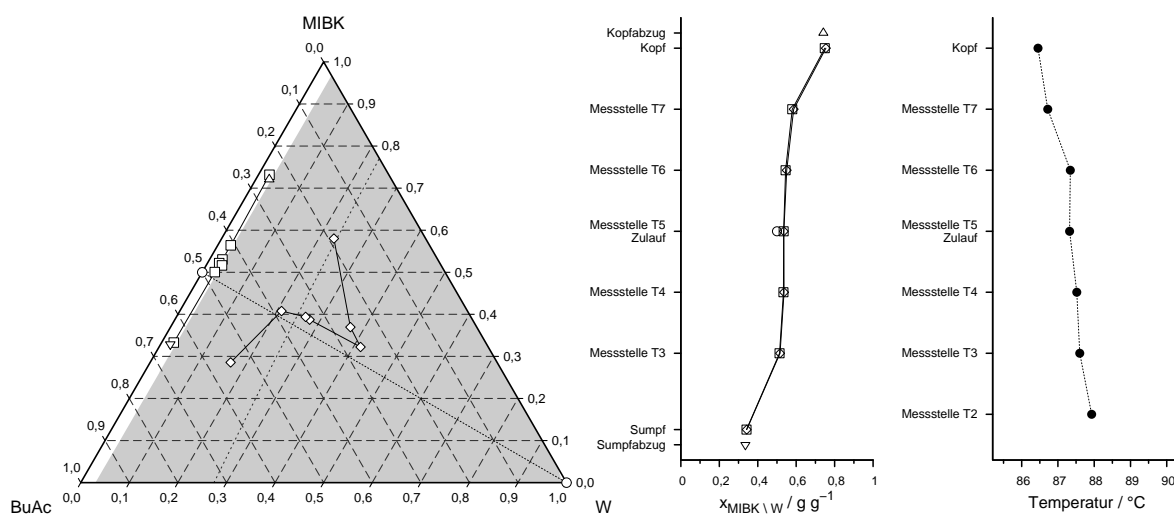


Abbildung 14: Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser, Rücklaufverhältnis = 1,90, $p = 969$ mbar. \square organische flüssige Phase; \diamond Mischung beider flüssiger Phasen; \circ Zulauf; grau unterlegt: Mischungslücke; gepunktet: Dampflinie. Konzentrationen in $g g^{-1}$.

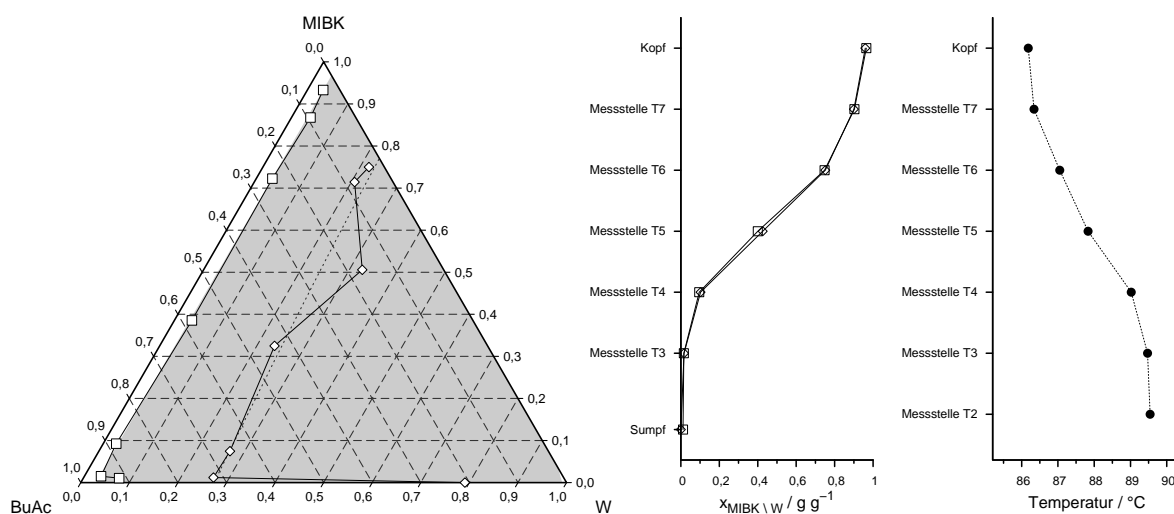


Abbildung 15: Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,791 g g^{-1}$, $p = 974$ mbar. \square organische flüssige Phase; \diamond Mischung beider flüssiger Phasen; grau unterlegt: Mischungslücke; gepunktet: Dampflinie. Konzentrationen in $g g^{-1}$.

Stoffsystem 1-Butanol – Ethylacetat – Wasser können durch andere Ursachen erklärt werden, in diesem Fall durch den Wärmeverlust am bei Raumtemperatur betriebenen Sumpfdekanter. Die in Anhang A beschriebene Temperaturüberhöhung der Temperaturmessstelle T1 ist ebenfalls nicht von der Konzentration des Hilfsstoffs im Sumpf abhängig. Der bereits in Abschnitt 3.4 geäußerte Verdacht eines Einflusses der Dreiphasigkeit bzw. des Phasenverhältnisses auf den Verdampfer bleibt bestehen, kann aber durch die vorhandenen Messwerte nicht gestützt werden.

Zusammenfassung

Abschließend lässt sich sagen, dass die Frage, ob die Menge des in der Anlage im Umlauf befindlichen Hilfsstoffs die Trennung beeinflusst, auf der Grundlage der vorliegenden Versuchsergebnisse verneint werden muss.

Mit der Frage, ob die Anwesenheit des Hilfsstoffs an sich – unabhängig von der Menge – durch die Bildung einer zweiten flüssigen Phase die Trennung beeinflusst, beschäftigt sich Kapitel 4.

In den Variationen von Rücklaufverhältnis, Zulaufposition und -zusammensetzung traten außer den bereits besprochenen Effekten keine Überraschungen zu Tage. Der in den Beispielen besprochene temperaturabsenkende Effekt bleibt natürlich nur erhalten, solange sich die Konzentration des Verdampfers innerhalb der Mischungslücke befindet. Verlässt er sie, steigt die Temperatur rasch an, wie das Beispiel im System W – MIBK – BuAc mit Rücklaufverhältnis ∞ und $x_W^{Sumpf} = 0,031 \text{ g g}^{-1}$ auf der Seite 103 im Anhang zeigt.

4 Fluiddynamische Untersuchung

Die Anwesenheit einer zusätzlichen zweiten flüssigen Phase in einer Packung oder auf einem Boden ändert das Strömungsverhalten ganz entscheidend. Es kann zu Überströmungen der flüssigen Phasen kommen, die Kontaktfläche zur Gasphase oder die Verteilung über den Querschnitt kann sich im Vergleich zur Destillationskolonne mit nur einer flüssigen Phase ändern.

Während die Existenz dieser fluiddynamischen Effekte unbestritten ist, war lange Zeit ungeklärt, welche Auswirkungen die geänderte Strömung auf die Trennleistung der Kolonne hat, was die eigentlich interessante Frage ist.

Für Kolonnen mit Böden herrscht in der Literatur Konsens, dass keine wesentliche Änderung zu erwarten ist, solange eine übermäßige Schaumbildung, die am Übergang von einer zu zwei flüssigen Phasen auftreten kann [17], vermieden wird.

Für Packungskolonnen bestand ein wesentlich uneinheitlicheres Bild in der Literatur. Je nach Autor und Versuchsbedingung war mal keine Änderung festzustellen, mal wurde die Trennwirkung bedeutend schlechter, mal besser. Erst neuere Untersuchungen [35, 37, 72, 86, 87], die fluiddynamische Untersuchungen mit Messungen zu Stoffübergang, Trennwirkungsgrad und ähnlichem kombinieren, zeigen ein differenzierteres Bild. Mittlerweile scheinen die wichtigsten Einflussfaktoren geklärt. Allerdings existiert noch kein geschlossenes Modell, das quantitative Vorhersagen erlaubt. Insbesondere ist noch kein Modell bekannt, das ohne Anpassung von Parametern an Messungen die Stoffaustauschfläche quantitativ vorhersagt. Qualitative Aussagen sind allerdings durchaus bereits möglich, was an dieser Stelle genutzt werden soll.

Im Gegensatz zu den eben erwähnten Untersuchungen wurden in dieser Arbeit weder Strömungsversuche an einer schiefen Ebene, um das ganz grundsätzliche Strömungsverhalten zu charakterisieren, noch Messungen von Stoffaustauschfläche oder Stoffübergangskoeffizient durchgeführt. Vielmehr wurde das Strömungsverhalten der für die Destillationsversuche verwendeten Mischungen auf einer Packung optisch bewertet. Wichtig war dabei insbesondere die Frage, ob sich die vorhandenen Modelle auf diese Arbeit übertragen lassen, um dann in einem zweiten Schritt mit diesen Modellen eine abschätzende Vorhersage des Trennwirkungsgrads treffen zu können.

Die Ergebnisse dieses Kapitels sollen klar machen, worauf aus fluiddynamischer Sicht beim Entwurf des in dieser Arbeit untersuchten Prozesses zu achten ist.

4.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Abbildung 16 zeigt ein Schema des verwendeten Versuchsaufbaus. Die in den Destillationsversuchen (Kapitel 3) verwendete Gewebepackung vom Typ Sulzer CY wurde in einen Doppelmantel aus Glas eingebaut (Innendurchmesser 50 mm), der über einen beheizten Luftstrom temperiert wurde. Um neben dem Strömungsverhalten an der Oberfläche der Packung auch die Verteilung über den Querschnitt beurteilen zu können, war zwischen oberstem und mittlerem Packungssegment eine Lücke.

Die beiden flüssigen Phasen wurden getrennt über Zahnradpumpen dosiert, der Massestrom wurde über Waagen erfasst und geregelt. Als Flüssigkeitsverteiler diente ein Sieb über dem obersten Packungssegment.

Um Verfälschungen durch temperaturabhängige Stoffeigenschaften zu vermeiden, wurde die Mischung beider Phasen auf Temperaturen knapp unterhalb des Siedepunkts erwärmt. So sind zum Beispiel bei beiden Stoffsystemen die Löslichkeiten der Stoffe in den Phasen, und damit die Breite der Mischungslücke, stark temperaturabhängig.

Für beide Systeme aus den Destillationsversuchen – 1-Butanol – Ethylacetat – Wasser (BuOH – EAc – W) und Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser (BuAc – MIBK – W) – wurden jeweils eine organische und eine wässrige Phase vorgelegt, nicht die Reinstoffe. Es wurde eine Mischung gewählt, die die beiden organischen Bestandteile der ternären Stoffsysteme jeweils zu massengleichen Anteilen enthielt. Der Gesamtmischungspunkt beider Phasen liegt also immer auf einer Konnode auf halbem Weg zwischen Kopf und Sumpf einer optimal trennenden Destillationskolonne.

Jede Phase wurde zunächst einzeln bei verschiedenen Masseströmen von $0,5 - 8 \text{ kg h}^{-1}$ untersucht. Auch bei der zweiphasigen Mischung wurden unterschiedliche Flüssigkeitsbelastungen betrachtet. Dabei wurde die jeweilige wässrige Phase im Bereich $0,5 - 8 \text{ kg h}^{-1}$ variiert, die organische in Verhältnissen von 1:4 bis 3:1 dazu dosiert. Für die organische Phase ergibt sich damit eine maximale Variationsbreite von $0,125 - 24 \text{ kg h}^{-1}$.

Zur besseren Unterscheidung wurden die Phasen mit Sudanrot (organische) und Kupfersulfat mit Ammoniak (wässrige) eingefärbt. Die das Benetzungsverhalten bestimmenden Größen Randwinkel und Oberflächenspannung werden durch diese Farbstoffe nicht verändert, was durch Messungen verifiziert wurde.

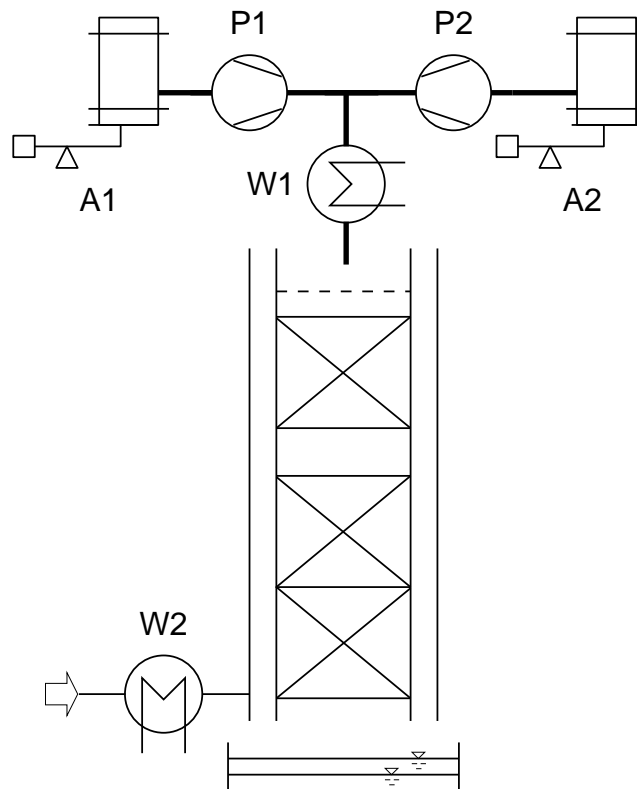


Abbildung 16: Skizze des Versuchsaufbaus für die Versuche zur Fluiddynamik.

Neben dem Benetzungsverhalten bestimmt auch das Verhältnis der Dichte der beiden flüssigen Phasen das Strömungsverhalten. Bei beiden Stoffsystemen ist die wässrige Phase diejenige mit der größeren Dichte.

4.2 Beobachtungen

Bei beiden Stoffsystemen zeigen die organischen Phasen ein sehr ähnliches Verhalten. Sie werden daher gemeinsam behandelt

Organische Phasen separat

Die organische Phase dringt in das Gewebe ein und benetzt die Packung vollständig. Bei höheren Masseströmen, wenn die Kapazität des Gewebes erschöpft ist, bildet sich zusätzlich ein Film auf der Packung. Es wirkt hier offenbar der gleiche Mechanismus, der in [51] für eine Packung mit Katalysatortaschen beschrieben wurde, mit dem Unterschied, dass das Gewebe der hier verwendeten Packung ein deutlich geringeres Aufnahmevermögen hat als die dort beschriebenen Taschen. Die Grenzbelastung, ab der die organische Phase einen Film auf der

Packung bildet, liegt bei einem Massestrom von ca. 4 kg h^{-1} . Dies entspricht einer Flüssigkeitsbelastung von $2,9 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$.

Nur an Kanten oder Löchern in der Packung kann ein Abtropfen der Phase beobachtet werden. Beide organische Phasen verteilen sich sehr gut über den Querschnitt. Die organische Phase der Mischung 1-Butanol – Ethylacetat – Wasser verteilt sich etwas schlechter, außerdem zeigt sie eine ausgeprägtere Meniskusbildung in den Hohlkehlen des Profils.

Wässrige Phase bei BuAc – MIBK – W

Diese Phase verhält sich ähnlich wie man es von reinem Wasser erwarten würde. Sie benetzt die Packung nicht, sondern mäandert als Tropfen und Rinnsale – je nach Flüssigkeitsbelastung – über das Gewebe. Außerdem folgt sie nicht unbedingt dem Profil der Packung sondern tropft häufig ab.

Bei kleineren Flüssigkeitsbelastungen dringen nur einzelne hängen gebliebene Tropfen durch das Gewebe. Erst bei höheren Belastungen strömt die Phase durch das Gewebe wie Wasser durch ein Sieb, ist dabei aber auch noch nicht gut über den Querschnitt verteilt.

Wässrige Phase bei BuOH – EAc – W

Die wässrige Phase im System 1-Butanol – Ethylacetat – Wasser verhält sich deutlich anders als die wässrige Phase bei Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser. Sie ähnelt weniger reinem Wasser, sondern eher den organischen Phasen.

Bei kleinen Masseströmen benetzt sie das Gewebe und fließt in ihm, wenn auch nicht so gut wie die organischen Phasen. Bei höheren Strömen bildet sie einen Film auf der Packung. Es sind keine Tropfen oder Rinnsale zu beobachten.

Beide Phasen bei BuAc – MIBK – W

Die organische Phase fließt unbeeinflusst von der Anwesenheit der wässrigen in oder auf der Packung, abhängig vom Massenstrom. Die Beobachtung legt nahe, dass die wässrige Phase schneller abläuft als wenn sie alleine wäre (dieser Effekt wurde auf einer schiefen Ebene mit einem anderen Stoffsystem in [5] auch quantitativ gemessen) und besser über den Querschnitt verteilt ist. Sie folgt außerdem den Konturen der Packung und tropft seltener ab, als wenn sie alleine wäre.

Wenn die organische Phase nicht mehr nur im Gewebe fließt, sondern einen Film auf ihm bildet, wird sie vor der wässrigen Phase hergeschoben, was zu einer erhöhten Welligkeit der

organischen Phase führt, die sich teilweise über die wässrige schiebt. Bei großen Filmdicken wird schließlich die wässrige Phase überströmt.

Beide Phasen bei BuOH – EAc – W

Auch hier benetzt die organische Phase weiterhin das Gewebe, allerdings bildet auch die wässrige Phase einen Film, der auf dem Gewebe läuft. Bei hohen Anteilen an wässriger Phase überströmt dieser Film die im Gewebe laufende organische Phase. Bei höheren Anteilen organischer Phase laufen zunächst zwei Filme nebeneinander auf dem Gewebe, ab einem Verhältnis der beiden Phasen von 1:1 wird die wässrige von der organischen überströmt. Im Extremfall wird die wässrige Phase komplett bedeckt.

Dieses Verhalten ist unabhängig von der Gesamtflüssigkeitsbelastung, sondern lediglich durch das Verhältnis der beiden Massenströme bestimmt.

Vergleich

Im Vergleich wird die wässrige Phase bei 1-Butanol – Ethylacetat – Wasser viel früher von der organischen Phase überströmt. Die wässrige Phase bei Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser behauptet sich demgegenüber deutlich länger. Diese bahnt sich einen Weg durch den Film der organischen Phase, verdrängt diesen zunächst und wird erst bei hohen Strömen organischer Phase überströmt.

Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden wässrigen Phasen liegt im Benetzungsverhalten, das durch den Randwinkel ϑ charakterisiert ist. Er ist definiert als der Winkel zwischen Flüssigkeitsoberfläche und Festkörper, gemessen durch das Innere der Flüssigkeit. Kleine Winkel sind gleichzusetzen mit einer flachen Linse, große Winkel mit frei stehenden Tropfen. Entsprechend der Youngschen Gleichung ergibt er sich aus den Ober- und Grenzflächenspannungen zwischen Flüssigkeit, Festkörper und Dampf [57]:

$$\sigma_{\text{Fest-Dampf}} - \sigma_{\text{Fest-Flüssig}} - \sigma_{\text{Flüssig-Dampf}} \cos \vartheta = 0 \quad (2)$$

Das Benetzungsverhalten ist damit bestimmt durch die Kombination aus Stoffgemisch mit Material und Oberflächenbehandlung der Packung.

Während beide organischen Phasen vollständig benetzen (Randwinkel $\vartheta = 0^\circ$, siehe Tabelle 1), liegt die wässrige Phase von Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser mit einem Randwinkel von $\vartheta = 80^\circ$ relativ nahe am Wert reinen Wassers. Die wässrige Phase von

1-Butanol – Ethylacetat – Wasser bildet jedoch lediglich einen Randwinkel von 55° , sie benetzt also deutlich besser.

In beiden Fällen ist festzustellen, dass die organische Phase unbeeinträchtigt ist von der Anwesenheit der wässrigen.

4.3 Vergleich mit Literatur

Die gemachten Beobachtungen bestätigen größtenteils die in der Literatur beschriebenen Zusammenhänge. So stellen Krämer [37] und Siegert [86] in Versuchen auf einer schiefen Ebene aus Edelstahl übereinstimmend fest, dass bei zwei Phasen mit unterschiedlichem Benetzungsverhalten die schlechter benetzende in Tropfen oder Rinnsale zerfällt und entweder von einem Film der besser benetzenden Phase überströmt wird oder in Tropfen auf diesem Film läuft. Siegert [86] hat auch den Fall zweier Phasen mit gleichartigem Benetzungsverhalten untersucht. Bei ihm läuft der Film mit der geringeren Dichte über einem Film mit höherer Dichte ab.

Der größte Unterschied zu diesen Arbeiten besteht sicherlich in der Gewebestruktur der hier verwendeten Packung. Im Vergleich zu einer geschlossenen Platte treten zusätzliche Kapillareffekte auf, die die Flüssigkeit ins Gewebe saugen. Dadurch kommt es, wenn eine Phase für sich allein im Gewebe läuft und die andere auf ihm, zu deutlich geringeren Interaktionen als es auf einer geschlossenen Ebene der Fall wäre. Andererseits kann es zu Verdrängungseffekten kommen, wenn beide Phasen für sich allein im Gewebe fließen würden. Dann ändert sich die Strömung der aus dem Gewebe verdrängten Phase deutlich. Dieser von Krämer [37] beschriebene Effekt wird durch die hier gemachten Beobachtungen bestätigt.

Besonders interessant, da in der vorliegenden Literatur so bisher nicht beschrieben, ist die Mischung aus 1-Butanol – Ethylacetat – Wasser. Das Verhalten der wässrigen Phase liegt

Tabelle 1: Randwinkel der unterschiedlichen Phasen auf poliertem Edelstahl bei Raumtemperatur, direkt optisch vermessen.

Phase, Stoffsystem	Randwinkel ϑ
org. BuOH – EAc – W	0°
org. BuAc – MIBK – W	0°
wässr. BuOH – EAc – W	55°
wässr. BuAc – MIBK – W	80°
reines Wasser	87°

zwischen dem einer vollständig benetzenden Flüssigkeit, wie es die organischen Phasen dieser Arbeit und die in der Literatur zeigen, und dem einer nicht benetzenden Flüssigkeit, wie beispielsweise die wässrige Phase der Mischung Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser. Die Untersuchungen in der Literatur beschränkten sich bisher meist auf sehr schlecht mischbare Extremfälle oder aber auf Mischungen mit gleichartigem Benetzungsverhalten.

Siegert hat aus seinen Untersuchungen [86] geschlossen, dass Strömungsgeschwindigkeit und -menge, Viskosität und das Phasenverhältnis keinen Einfluss auf das Strömungsverhalten hätten. Lediglich das Benetzungsverhalten, ausgedrückt durch den Randwinkel, den die Flüssigkeit auf einer Oberfläche ausbildet, und die Dichte wurden als bestimmende Faktoren identifiziert.

Die Beobachtungen an der Mischung aus 1-Butanol – Ethylacetat – Wasser zeigen, dass zumindest das Phasenverhältnis zu den Einflussfaktoren hinzugefügt werden muss.

Nichtsdestotrotz sind die Übereinstimmungen der hier gemachten Beobachtungen und den Untersuchungen in der Literatur gut. Die Versuchsbedingungen in dieser Arbeit wurden außerdem so gewählt, dass sie möglichst nahe an denen der in dieser Arbeit verwendeten Destillationskolonne liegen. Es darf also davon ausgegangen werden, dass die in der Literatur vorhandenen Modelle auf die vorliegende Arbeit übertragbar sind.

4.4 Schlussfolgerungen für Wirkungsgrad

Dass der Trennwirkungsgrad bei der Destillation auf einer Packung je nach Autor und Versuchsbedingungen durch die Einführung einer zweiten Phase mal unverändert bleibt, mal besser und man schlechter wird, ist auf mehrere Ursachen zurückzuführen.

Die entscheidende Rolle spielt dabei, wie sich die Stoffaustauschflächen ändern. Die Wirkung der Änderung der Stoffaustauschfläche dominiert über eine mögliche Änderung – in positive oder negative Richtung – des Stoffübergangskoeffizienten, wie mehrere in [37] veröffentlichte Beispiele zeigen. Neben der offensichtlichen Variante, dass sich die Stoffaustauschfläche einer Phase verringert, da die Phase überströmt und abgedeckt wird, gibt es auch die Möglichkeit, dass sie sich vergrößert. Durch das Überströmen einer – fließenden oder an der Packung haftenden – Phase und durch Aufstauungen entsteht eine zusätzliche Welligkeit, die die Oberfläche vergrößert, und auch eine bessere Verteilung auf der Packung hat eine größere Austauschfläche zur Folge. Wie in den vorigen Abschnitten deutlich wurde, ist die Größe der Oberflächen zunächst durch das Benetzungsverhalten bestimmt, da es die Bildung eines geschlossenen Films oder das Zerfallen in Tropfen und Rinnsale verursacht. Das Benetzungsverhalten und die Dichte beeinflussen auch, ob eine Phase über oder unter der anderen fließt.

Die in den vorigen Abschnitten beschriebenen eigenen Beobachtungen fügen, gemeinsam mit den Arbeiten Repkes [72], noch einen dritten Einflussfaktor hinzu, das Volumenverhältnis der Phasen. Unterschiedliche Volumenanteile führen zu unterschiedlich großen Abdeckungen oder Oberflächenvergrößerungen.

Diese Änderung der Stoffaustauschfläche betrifft beide Phasen individuell, im Allgemeinen wird es eine benachteiligte und eine bevorzugte Phase geben. In Systemen mit einer organischen und einer wässrigen Phase, das bestätigen die oben beschriebenen Beobachtungen der in den Experimenten untersuchten Stoffsysteme, ist die wässrige Phase benachteiligt, d. h. ihre Stoffaustauschfläche verringert sich deutlich. Zum einen geht die Oberflächenvergrößerung, die diese Phase allein auf Gewebe erfährt, bei der Anwesenheit der organischen Phase verloren. Zum anderen wird ihre Stoffaustauschfläche durch Überströmung reduziert. Die Austauschfläche der organischen Phase ändert sich nur wenig. Aus den rein qualitativen Untersuchungen dieser Arbeit kann nicht geschlossen werden, ob sie sich etwas verringert oder vergrößert. Die Analogie mit Untersuchungen in der Literatur legt nahe, dass sie gleich bleiben oder sich etwas vergrößern wird.

Für den in dieser Arbeit untersuchten Prozess, die Heteroazeotropdestillation zur Trennung temperaturempfindlicher Substanzen, ist dies ein Vorteil.

In beiden hier beispielhaft experimentell untersuchten Stoffsystemen und, wie in Kapitel 2.4 erläutert wurde, voraussichtlich auch in einem Großteil der industriell interessanten Anwendungsfälle dient die wässrige Phase lediglich der Erzeugung eines Heteroazeotrops, der Temperaturabsenkung. Ein verringerter Stoffübergang für diese Phase ist ohne Belang. Die für den Prozess eigentlich relevanten Stoffe sind in der zweiten Phase gelöst, hier als „organische“ bezeichnet. Ein gleich bleibender oder sogar verbesserter Stoffübergang dieser Phase ist gleichbedeutend mit einer unveränderten oder verbesserten Trennleistung in der Destillation für diese Schlüsselkomponenten.

Bei anderen Arten von Stoffsystemen muss überprüft werden, ob mit einer Verminderung der Trennleistung zu rechnen ist. Bei ungünstigen Verhältnissen von Oberflächenspannung und Dichte kann es vorkommen, dass die Austauschfläche beider Phasen kleiner wird, weil eine in Tropfen zerfällt statt einen Film zu bilden, diese Tropfen aber die andere abdecken [37, 86, 72]. Die Volumenanteile der beiden Phasen hängen, neben der Dichte, primär von der relativen Lage des Heteroazeotrops am Kopf in der Mischungslücke, vom Rücklaufverhältnis und – wie in Kapitel 2.5 bereits erwähnt wurde – auch von den Positionen des Zulaufs und des Hilfsstoffzulaufs ab. Sind veränderte Stoffaustauschfläche und Volumenanteil der Phasen geklärt, kann aus der Information, in welcher Phase die Schlüsselkomponente (s. o.) hauptsächlich vorliegt auf die Trennleistung geschlossen werden. Schwierig wird die Abschätzung

dann, wenn sie auf beide Phasen gleichmäßig verteilt ist, da dann der Trennleistungsverlust einer Phase durch den Gewinn der anderen Phase aufgehoben werden kann, aber nicht muss. Einen interessanten Ansatz zur Abschätzung der Trennleistung mit einem Shortcut-Modell bietet [108].

Rückschlüsse auf die Auswirkungen, die die Anwesenheit einer zweiten flüssigen Phase auf Größen wie Druckverlust, statischen und dynamischen Hold-Up (Flüssigkeitsinhalt) und Flut- und Staupunkt hat, sind analog zu den Betrachtungen des Trennwirkungsgrads möglich [37, 86], für die vorliegende Arbeit aber nur von untergeordneter Bedeutung.

4.5 Vergleich mit eigenen Messungen

Es gibt zahlreiche Möglichkeiten, die teilweise abstrakten Ergebnisse einer Simulationsrechnung auf die Wirklichkeit abzubilden. Für Packungskolonnen geeignet sind dafür unter anderem HETP (Height Equivalent to a Theoretical Plate, dt. Trennstufenhöhe) und HTU (Height of a Transfer Unit), die die ermittelte theoretische Stufenzahl auf die Kolonnenhöhe abbilden.

Für den HETP-Wert waren Vergleichsdaten des Packungsherstellers vorhanden, er bietet sich damit für einen Vergleich an. Der HETP ist ein empirischer Wert, der nicht theoretisch fundiert ist, sich aber durch seine einfache Anwendbarkeit auszeichnet [81].

Auf die Verwendung von Wirkungsgraden wie beispielsweise Murphree, oder auch Hausen oder den Verdampfungswirkungsgrad nach Holland, wurde bewusst verzichtet. Der Murphree-Wirkungsgrad (bereits 1925 von E. V. Murphree veröffentlicht [55], Herleitung z. B. auch in [98]) ist sehr bekannt und erfreut sich reger Verwendung. Ursprünglich aus einem Stoffübergangsmodell heraus begründet, wird er meist als frei anpassbarer Parameter verwendet, und modelliert damit effektiv Abweichungen des Stoffdatenmodells zur Realität mit, siehe dazu auch den Kommentar von Cairns und Furzer [11].

Der Hersteller gibt den HETP-Wert für die in den Experimenten verwendete Packung als Funktion des F-Faktors $F = w_V \sqrt{\rho_V}$ an, mit w_V als der auf das Leerrohr bezogenen Gasgeschwindigkeit und ρ_V der Dichte der Gasphase, die beide über die Höhe der Kolonne variieren können. Mit den in den Versuchen aufgetretenen Gasströmen ergibt sich ein durchschnittlicher HETP-Wert von 0,09 m.

Zu beachten ist bei einer Beurteilung der Ergebnisse, dass die Herstellerangaben mit einem anderen Stoffsystem (angegeben werden Chlorbenzol/Ethylbenzol und trans-/cis-Dekalin) und unter optimalen Bedingungen (unendlicher Rücklauf, Flüssigkeitsverteiler, größere Kolonnendurchmesser, . . .) gemacht wurden. Es liegen keine Messungen des HETP zu den hier verwendeten Stoffsystemen vor, weder mit noch ohne zweite flüssige Phase.

In den in dieser Arbeit gemachten Experimenten werden häufig die binären Randsysteme erreicht. Die aus den Simulationen ermittelte Stufenzahl ist in diesem Fall mit einer größeren Unsicherheit behaftet, da die Rechnung auf Änderungen der Stufenzahl nur wenig spezifisch reagiert, das Optimum kann in einem relativ breiten Bereich liegen. Außerdem darf auch nicht vernachlässigt werden, dass die rechnerisch ermittelte Stufenzahl auch vom Stoffdatenmodell abhängt.

Aus den Simulationsrechnungen ergab sich, dass die Experimente über alle Versuche gemittelt mit 24 Stufen in Verstärker- und Abtriebsteil am Besten beschrieben werden (siehe Kapitel 5.2), was einem HETP von 0,12 m entspricht.

Damit liegt die in den Versuchen erreichte Trennleistung bei ca. 75 % der Herstellerangabe. Unter Berücksichtigung der mit diesem Wert verbundenen Unsicherheiten bestätigt das die aus den Strömungsversuchen und dem Literaturmodell abgeleitete Hypothese, dass die Trennleistung durch die Einführung einer zweiten flüssigen Phase nicht verschlechtert wurde. Der verbleibende Unterschied kann plausibel durch andere Ursachen erklärt werden.

4.6 Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass im Rahmen der Möglichkeiten, die das in der Literatur vorhandene Modell bietet, eine qualitative Abschätzung der Änderung des Wirkungsgrads im Vergleich zur konventionellen Destillation möglich ist. Auf die wesentlichen Punkte, die bei dieser Abschätzung zu beachten sind, wurde eingegangen. Während bei Bodenkolonnen keine Änderung zu erwarten ist, muss bei der Destillation auf Packungen vor allem auf die Kombination aus Packungsmaterial und zu trennender Mischung, das Verhältnis der flüssigen Phasen und auf die Löslichkeit der Schlüsselkomponenten in den flüssigen Phasen geachtet werden.

Obwohl in diesem Kapitel gezeigt wurde, dass das für Packungen vorhandene Modell plausibel und anwendbar ist, besteht offensichtlich weiterer Forschungsbedarf. Die bekannten Studien beschränken sich – aus nachvollziehbaren Gründen – hauptsächlich auf Extremfälle der Löslichkeit. Wie gezeigt wurde, werden dadurch aber nicht alle Fälle erfasst. Außerdem fehlt insbesondere noch ein Modell, das die geänderte Stoffaustauschfläche qualitativ vorhersagen kann. Aufgrund des starken Einflusses der Kombination aus Packungsmaterial und Stoffmischung, sind hier weiter Einzelfallprüfungen nötig.

5 Modellierung und Simulation

Die Möglichkeit, einen Prozess numerisch simulieren zu können, ist heutzutage unabdingbar für eine Verfahrensauslegung. Ein belastbares Modell trägt aber auch zum Verständnis eines Prozesses bei, ermöglicht es doch durch Parameterstudien mit einer hohen räumlichen Auflösung schneller und einfacher Einblicke zu erhalten, als dies mit Experimenten möglich wäre.

Die zentrale Frage bei einem neuen Prozess ist dabei die nach der notwendigen Modellierungstiefe. Das Gleichgewichtsstufenmodell ist seit langem eingeführt (s. u.) und in seiner Komplexität auch für Prozesse mit drei Phasen beherrschbar. Stoffübergangsmodelle sind wesentlich schwieriger zu handhaben. Bei ihnen wird nicht wie beim Gleichgewichtsstufenmodell jede Stufe als Ganzes bilanziert, sondern in jeder Sektion jede Phase für sich. Darüber hinaus werden Beziehungen für den Stoff- und Energietransport zwischen den Phasen benötigt. Die Stoff- und Wärmeübergangskoeffizienten sind oft nur schwer erhältlich, viele Autoren arbeiten daher mit Vereinfachungen des Modells [20, 41] oder Abschätzungen [74]. Besonders kritisch ist, dass es derzeit keine verlässliche Methode gibt, die Phasengrenzflächen zwischen drei Phasen auf einer Packung vorherzusagen. Dies ist eine wesentliche Größe für die Stoffübergangsmodellierung. Die meisten Autoren, darunter [72, 74, 86], passen diese Größe daher an Messungen an.

In der Literatur gibt es einige Untersuchungen, die die Vorhersagekraft eines Gleichgewichtsstufenmodells mit der des Stoffübergangsmodells vergleichen. Generell gilt, dass ein Stoffübergangsmodell bei Vorgängen, die durch die Kinetik kontrolliert sind wie beispielsweise Absorptionen, nötig ist. Repke [72, 74] zeigt exemplarisch drei Beispiele für die Destillation mit Heteroazeotropen auf Packungen, bei denen sich zwei gut mit einem Gleichgewichtsstufenmodell beschreiben lassen, das dritte aber durch ein Stoffübergangsmodell besser wiedergegeben wird, liefert aber keine befriedigende Erklärung für diesen Sachverhalt. Eine Serie von Arbeiten von Springer et al. [94, 93] zeigt an mehreren Beispielen, dass Gleichgewichtsstufenmodelle grob falsch liegen können, wenn in der Nähe einer Destillationsgrenze gearbeitet wird. Der dort beschriebene Fall taucht hier, bedingt durch die andere Topologie des Stoffsystems, nicht auf.

Im Folgenden wird daher die Eignung des Gleichgewichtsstufenmodells für den in dieser Arbeit untersuchten Prozess überprüft. Um die Voraussagefähigkeit des Modells zu testen, wird

bei der Wiedergabe der Experimente aus Kapitel 3 bewusst auf die Anpassung von Wirkungsgraden verzichtet. Es zeigte sich, dass bereits diese einfachste (rigorose) Modellierungsebene numerisch sehr anspruchsvoll ist.

Es wurden mehrere Prozesssimulatoren getestet. Es zeigte sich dass ein Simulator mit sequen-
tiellem Löser große Probleme hat, eine konvergente Lösung zu finden. Für einen gleichungs-
orientierten Ansatz wurde gPROMS eingesetzt. Mit einem konventionellen gleichungsorien-
tierten Löser ist das Problem rechenbar, allerdings müssen sehr gute Startwerte vorgegeben
und die Zahl der Phasen in den Stufen vor der Rechnung festgelegt werden, siehe unten. Da-
her wurde in diesem Werkzeug mit einem Homotopieverfahren eine mächtigere numerische
Lösungsmethode implementiert, mit der das Problem zuverlässig berechnet werden kann. Die
in Kapitel 5.2 vorgestellten Ergebnisse wurden mit dieser Methode berechnet. Gegen Ende
der Arbeit stand auch noch OPEN CHEMASIM [1] zur Verfügung, das ebenfalls auf seine
Eignung getestet wurde. Mit diesem Werkzeug ist eine Lösung möglich, ein Vergleich der
Ergebnisse wird in Kapitel 5.3.1 vorgenommen.

5.1 gPROMS

Ein wichtiges Ziel beim Aufbau des Modells war es, ohne Algorithmen, und dabei insbeson-
dere ohne Elemente wie Verzweigungen und Schleifen, auszukommen. Diese stehen nur in
Programmiersprachen oder spezialisierten algorithmus-fähigen Programmpaketen zur Verfü-
gung, was eine allgemeine Verwendbarkeit des Modells einschränken würde. Das hier vor-
gestellte Modell besteht lediglich aus algebraischen und Differentialgleichungen und, da es
sowohl für zwei- als auch für dreiphasige Mischungen geeignet sein soll, aus Fallunterschei-
dungen. Diese Elemente stehen nicht nur im hier verwendeten Prozesssimulator gPROMS,
sondern in fast allen bekannten Prozesssimulatoren und Mathematiksystemen zur Verfügung.
Das Modell sollte also ohne weiteres übertragbar sein.

5.1.1 Modell

Das Konzept des Gleichgewichts-Stufenmodells geht wohl auf Ernest Sorel [90] zurück. Wäh-
rend die ursprüngliche Veröffentlichung (sie wird von Lewis [42] zitiert) nicht mehr auffindbar
ist, findet sich in [91], Kapitel VIII und folgende, bereits ein Beispiel für die Berechnung einer
kontinuierlichen Destillation mit mehreren Stufen. Sorel stellt darin die Massen- und Energie-
bilanz sowie eine Beziehung für das Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase in jedem
Boden der Kolonne auf, und kombiniert diese in einer Art Boden-zu-Boden Rechnung zu
einem Modell der gesamten Kolonne.

Das in dieser Arbeit erstellte Modell beruht immer noch auf dem gleichen Prinzip. Der Gesamtprozess wird in einzelne Elemente – die Gleichgewichtsstufen – unterteilt, aus der Kombination dieser Elemente ergibt sich das Gesamtmodell für den Prozess.

Grundelement

Das in dieser Arbeit verwendete Gleichgewichts-Stufenmodell beschreibt in einem Element geschlossen sowohl den zweiphasigen Fall Dampf–Flüssig als auch den dreiphasigen Fall Dampf–Flüssig–Flüssig, wobei die Zahl der flüssigen Phasen nicht vorab bekannt sein muss.

Abbildung 17 zeigt schematisch eine verallgemeinerte Gleichgewichtsstufe. Der abgebildete Fall mit einer gasförmigen und zwei flüssigen Phasen wird durch folgende Gleichungen beschrieben, allgemein auch MESH-Gleichungen (*mass balance, equilibrium condition, summation equation + enthalpy balance*) genannt [100]:

Komponentenmengenbilanz für jede Komponente i

$$\begin{aligned} \dot{n}^{V,ein} x_i^{V,ein} + \dot{n}^{L1,ein} x_i^{L1,ein} + \dot{n}^{L2,ein} x_i^{L2,ein} \\ - \dot{n}^{V,aus} x_i^{V,aus} - \dot{n}^{L1,aus} x_i^{L1,aus} - \dot{n}^{L2,aus} x_i^{L2,aus} = 0 \quad i = 1 \dots N_C \end{aligned} \quad (3)$$

Energiebilanz

$$\begin{aligned} \dot{n}^{V,ein} h^{V,ein} + \dot{n}^{L1,ein} h^{L1,ein} + \dot{n}^{L2,ein} h^{L2,ein} \\ - \dot{n}^{V,aus} h^{V,aus} - \dot{n}^{L1,aus} h^{L1,aus} - \dot{n}^{L2,aus} h^{L2,aus} + \dot{Q} = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

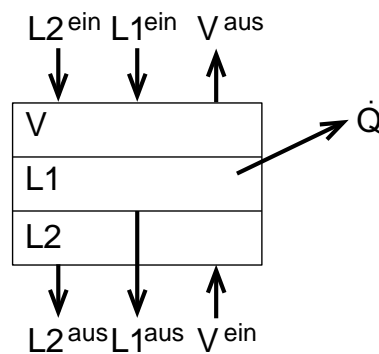


Abbildung 17: Schematische Darstellung einer Dreiphasen-Gleichgewichtsstufe.

Schließbedingung für jede Phase

$$\sum_{i=1}^{N_C} x_i = 0 \quad (5)$$

Das erweiterte Raoult'sche Gesetz beschreibt das Gleichgewicht zwischen Gas- und erster Flüssigphase

$$p_i^s(T) x_i^{L1} \gamma_i(T, p, \underline{x}^{L1}) = p x_i^V \phi_i(T, p, \underline{x}^V) \quad i = 1 \dots N_C \quad (6)$$

Eine symmetrische Gleichgewichtsbedingung beschreibt das Gleichgewicht zwischen den beiden flüssigen Phasen

$$x_i^{L1} \gamma_i(T, p, \underline{x}^{L1}) = x_i^{L2} \gamma_i(T, p, \underline{x}^{L2}) \quad i = 1 \dots N_C \quad (7)$$

Der Gleichungssatz für eine Zweiphasen-Gleichgewichtsberechnung (Gas-Flüssigkeit) besteht dazu analog aus Komponentenmengenbilanz, Energiebilanz, zwei Schließbedingungen und dem Raoult'schen Gesetz. Die dritte Schließbedingung und die symmetrische Gleichgewichtsbedingung entfallen.

Das Modell berechnet in jeder Stufe parallel beide Fälle. Dies ermöglicht eine sehr einfache und elegante Entscheidung der Frage, ob in der Stufe eine oder zwei flüssige Phasen vorliegen, mehr dazu weiter unten. Falls in einer Stufe zwei flüssige Phasen vorliegen, wird das Ergebnis der Dreiphasen-Rechnung nach außen gegeben (Details dazu siehe auch Anhang D), wenn nur eine flüssige Phase vorliegt, geht das Ergebnis der Zweiphasen-Rechnung als gültige Lösung nach außen. Der Strom $\dot{n}^{L2,aus}$ wird in diesem Fall zu Null gesetzt.

Ermittlung der Phasenzahl

Es gibt mehrere grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten, die Anzahl der Phasen in einer Mischung aus N_C Komponenten unter Berücksichtigung verschiedener zusätzlicher Bedingungen zu bestimmen, zum Beispiel bei gegebenem Druck, bei einer spezifizierten Temperatur oder auch bei konstantem Energieinhalt. Für das hier vorgestellte Problem ist dabei lediglich die Unterscheidung, ob eine oder zwei flüssige Phasen vorliegen, relevant. Die Entscheidung, ob eine Gasphase vorliegt (z. B. in der Kolonne, im Verdampfer) oder nicht (unterkühlter Dekanter, Totalkondensator) kann ohne Probleme vorab, d. h. beim Aufbau des mathematischen Modells, getroffen werden. Andere Kombinationen treten bei den hier verwendeten Stoffsystemen (vergleiche Kapitel 2.4) nicht auf.

Eine Möglichkeit bestünde darin, ein globales Minimum der Gibbsschen Enthalpie zu suchen. Ein solches Minimum kennzeichnet einen stabilen Gleichgewichtszustand. Umgekehrt ist eine Mischung dann instabil, wenn sie sich in mehrere Phasen unterteilen lässt, die in der Summe eine geringere Gibbssche Enthalpie besitzen als die ursprünglichen Phasen. Darauf bauen mehrere in der Literatur häufig anzutreffende Stabilitätstests auf, von denen vor allem das Tangentenebenenkriterium, für das Michelsen [49, 50] einen numerisch anwendbaren Algorithmus entwickelt hat, und auf dem zum Beispiel auch [12] und [114] aufbauen, aber auch der Test nach Van Dongen und Doherty [104], Beachtung verdienen. Das Hauptproblem dieser Ansätze besteht aber darin, dass die Suche nach einem globalen (im Gegensatz zum lokalen) Minimum ein Problem darstellt, das numerisch alles andere als trivial zu lösen ist. Michelsen versucht, durch mehrere Rechnungen mit unterschiedlichen Startwerten zumindest ein lokales Minimum zu finden, Wasylkiewicz et al. [110] suchen den Phasenraum unter Zuhilfenahme topologischer Zusammenhänge nach globalen Minima ab.

Dem Ziel, ein möglichst algorithmenfreies Modell zu entwerfen wesentlich näher als die eben genannten Methoden, ist ein geometrisches Kriterium. Es erscheint naheliegend, die Binodale des Flüssig-flüssig-Zerfallsgebiets vorab zu berechnen, und während der Rechnung nur noch zu überprüfen, ob die Konzentration der flüssigen Phase innerhalb oder außerhalb des Zerfallsgebiets liegt. Diese Idee haben beispielsweise auch Liu et al. [44] verwendet. Bausa und Marquardt [6] bauen mit ihrem Flash-Algorithmus ebenfalls eine Art geometrisches Kriterium, allerdings geben sie nicht die komplette Gestalt des Phasenraumes vor, sondern lediglich Startpunkte für Testrechnungen, und überprüfen, ob auf dem Weg zwischen Startpunkt und zu prüfendem Punkt Phasengrenzen überschritten werden.

Weit verbreitet ist auch der Ansatz, die Anzahl der Phasen direkt aus einer Flash-Rechnung abzuleiten. Allerdings muss man dabei beachten, dass eine gefundene Lösung der MESH-Gleichungen für eine bestimmte Phasenanzahl zwar ein notwendiges, aber kein hinreichendes Kriterium für die Existenz mehrerer Phasen ist [99, 54, 19]. Ob dabei alle Lösungen gefunden werden oder nur die triviale, oder auch ob nur physikalisch sinnvolle Lösungen gefunden werden, hängt stark von den Startwerten ab, die dieser Rechnung zugrunde liegen.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine dritte Möglichkeit gewählt. Sie ist üblicherweise dann geeignet, wenn bereits vorab bekannt ist, welche möglichen Kombinationen an Phasen auftreten können. Dies ist im vorliegenden Fall gegeben. Außerdem ist ihre Anwendbarkeit auf bestimmte Topologien beschränkt. So zeigt etwa Müller [54] ein Beispiel mit zwei nicht verbundenen Mischungslücken in einem ternären System, in dem diese Methode versagt. Für die im hier untersuchten Prozess vorkommenden Topologien (siehe auch Kapitel 2.4) stellt dies aber keine Einschränkung dar. Viele Probleme werden außerdem dadurch umgangen, indem die Rechnung nicht, wie in der Literatur oft anzutreffen, mit heuristisch ermittelten Start-

werten initialisiert wird, sondern bereits mit einer gültigen Lösung, allerdings bei anderen Bedingungen (andere Konzentration, Temperatur etc.) als am untersuchten Punkt. Das in Abschnitt 5.1.2 beschriebene Lösungsverfahren entwickelt daraus die Lösung bei den gegebenen Bedingungen. Der Gleichungssatz für eine Gleichgewichtsstufe mit zwei flüssigen Phasen hat außerhalb der Mischungslücke nur dann eine Lösung, wenn für die Ausgangsströme negative Werte zugelassen werden. Dies kann als Entscheidungskriterium für die Frage herangezogen werden, ob in der Mischung eine oder zwei flüssige Phasen vorliegen, ein Vorgehen, das in der Literatur oft als „negative flash criterion“ bezeichnet wird.

Dadurch, dass alle im Problem vorkommenden Fälle parallel berechnet werden, ist ein Hin- und Herwechseln zwischen den Phasenanzahlen während der Rechnung problemlos möglich. Die Variablen im Gleichungssatz sind immer entweder mit einer physikalisch sinnvollen oder einer hypothetisch sinnvollen Lösung belegt. Außerdem bietet diese Variante wie bereits erwähnt die Möglichkeit, das Umschalten zwischen verschiedenen Phasenanzahlen als simple Fallunterscheidung zu implementieren, ohne auf einen aufwendigen Suchalgorithmus zurückgreifen zu müssen.

Gesamtmodell

Das Verfahrensbild des in dieser Arbeit untersuchten Prozesses wurde analog zur bereits in Abschnitt 2.3.1 verwendeten Zerlegung (vgl. Abbildung 3(b)) in Elemente unterteilt, die sich durch das in den vorhergehenden Abschnitten beschriebene Gleichgewichtsstufenmodell abbilden lassen. Das Gesamtmodell ergibt sich dann aus der Kombination dieser Elemente, wobei je nach Art des modellierten Anlagenteils noch zusätzliche Annahmen oder Modifikationen vorgenommen werden.

Ein Kolonnenabschnitt wird aus N_S^O bzw. N_S^U Stufen gebildet, wobei durch die Annahme idealer Isolierung der Wärmestrom \dot{Q} des Einzelelements wegfällt. Für den Kopfkondensator wird, wie auch für den Rücklaufvorwärmer, die Annahme getroffen, dass ihn das Medium im Zustand „flüssig siedend“ verlässt, also $\dot{n}^{V,aus} = 0$ gilt. Die übrige Abkühlung des Kopfabzugsstroms wird komplett den in einer Stufe zusammengefassten Elementen Nachkondensator und Dekanter (vergleiche Abbildung 9) zugeschlagen. Von den im Abschnitt 5.1.1 genannten Gleichungen (3)-(7) verbleiben für das Element „unterkühlter Dekanter“ nur die Komponentenmengenbilanz, die Energiebilanz und die Schließbedingung (Gleichungen (3)-(5)), und, falls zwei flüssige Phasen auftreten, die symmetrische Gleichgewichtsbedingung Gleichung (7). Die Temperatur des Dekanters wird vorgegeben.

In Abschnitt 2.3 wurde die Zahl an konstruktiv beziehungsweise durch den Prozess festgelegten Variablen ermittelt, die bei einer Rechnung vorzugeben sind. Entsprechend den dort

angestellten Überlegungen wurde der Druck in allen Elementen, errechnet aus Kopfdruck und Druckverlust, die Stufenzahl, Temperatur und Zusammensetzung der Zulaufströme und die Temperatur nach dem Zulaufvorwärmer festgelegt. Während die Größe des eigentlichen Zulaufstroms ebenfalls ein Vorgabewert ist, wird die Größe des Hilfsstoffzulaufs durch eine zusätzlich eingefügte Mengenbilanz errechnet (siehe Abschnitt E.5). Die Größe des Sumpfkreisstroms, der zwischen Verdampfer und Sumpfdekanter zirkuliert, wird vorgegeben.

Die beiden verbleibenden Freiheitsgrade wurden mit Kopfabzugsstrom und Rücklaufverhältnis belegt.

Stoffbeschreibung

Ein wesentlicher Punkt für eine akkurate Beschreibung des Prozesses ist ein gutes Stoffdatenmodell. Ein Problem stellt dabei insbesondere die mögliche Temperaturabhängigkeit der Mischungslücke dar. So ist beispielsweise bei beiden in den Experimenten eingesetzten Stoffsystemen (siehe Kapitel 3.4) die Löslichkeit des Hilfsstoffs in der unterkühlten Flüssigkeit geringer als im Siedezustand. Ein derartiges Verhalten kann beispielsweise aktiv genutzt werden, um die Reinheit der Produktströme zu erhöhen indem die Dekanter bei einer niedrigen Temperatur betrieben werden. Wird dieses Verhalten vom Stoffdatenmodell nicht richtig wiedergegeben, sind Abweichungen zwischen Simulation und Realität bei der Bilanzierung der Anlage (Mengenströme, Konzentrationen) die Folge.

Die Überprüfung verschiedener G^E -Modelle zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten mit eigenen Messwerten und Messwerten aus der Literatur zu Dampf-Flüssigkeits- und Flüssig-flüssig-Gleichgewichten ergab, dass das Stoffsystem Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser vom UNIQUAC-Modell sehr gut beschrieben wird. Bei 1-Butanol – Ethylacetat – Wasser ist bereits das (prädiktive) UNIFAC-Modell so gut, dass auf aufwendige Parameteranpassungen verzichtet werden konnte. Bei beiden Stoffsystemen verbessert die Redlich-Kwong-Soave-Zustandsgleichung als Modell für die Gasphase (statt der Annahme „ideales Gas“) die Beschreibung noch etwas.

Mit dem NRTL-Modell konnte dagegen die oben beschriebene Forderung nicht mit einem einzigen Parametersatz erfüllt werden. Hier wäre die getrennte Modellierung von Dampf-Flüssigkeits- und Flüssig-flüssig-Gleichgewichten durch jeweils separate Parametersätze nötig gewesen.

Nähere Einzelheiten zu den in den Rechnungen verwendeten Stoffmodellen finden sich im Anhang C.

5.1.2 Numerik

Das eben beschriebene Modell wurde mit einem gleichungsorientierten Löser im Prozesssimulator gPROMS verwendet. Der folgende Abschnitt beschreibt die verwendete Lösungsmethode.

Löser für gleichungsorientierten Ansatz

Es gibt zahlreiche Lösungsmethoden, die für einen simultan-gleichungsorientierten Ansatz geeignet sind. Diese unterscheiden sich hauptsächlich bezüglich des erforderlichen Aufwands, der für Implementierung und Rechenzeit nötig ist, und bezüglich der Konvergenz.

Seader [80] unterteilt die verschiedenen Methoden in lokal konvergente, dazu gehören die Newton-artigen Löser, in Methoden mit erweitertem Konvergenzradius (z. B. Levenberg-Marquardt) und in global konvergente Methoden. Innerhalb dieser Gruppen sind beliebig feine Unterteilungen möglich, so unterscheiden z. B. Vickery und Taylor [107] die Newton-artigen in Newton, quasi-Newton mit reduziertem Rechenaufwand aber auch teilweise reduziertem Konvergenzradius und in Methoden, die den Konvergenzradius des Newtonverfahrens mit Dämpfung und Relaxationsmethoden erweitern wollen.

„Lokal konvergent“ und „erweiterter Konvergenzradius“ heißt in diesem Zusammenhang, dass dem Lösungsverfahren Startwerte mitgegeben werden müssen, die bereits in der Nähe der Lösung liegen. Für das oben vorgestellte Modell heißt das, dass als Startwert eine bereits vollständig konvergierte Lösung vorgegeben werden muss. Zwar darf diese Lösung auch von einem ähnlichen Experiment stammen, in dem z. B. andere Ströme oder leicht andere Temperaturen herrschten, aber bereits nur gut geschätzte Startwerte reichen nicht mehr aus, um mit einer Newton-artigen Methode eine konvergente Lösung für das oben vorgestellte Gleichungssystem zu finden. Getestet wurden die in gPROMS implementierten Solver SPARSE, BDNLSOL und NLSOL, die zur Klasse der Newton-artigen gehören. Das Gleichungssystem wird von ihnen außerdem in kleinere Untersysteme zerlegt und Diskontinuitäten können berücksichtigt werden.

Als besonders kritisch erweist sich dabei, dass die Zahl der Phasen in den Gleichgewichtsstufen bei dieser Vorgehensweise vorgegeben werden muss. Zwar ist in dem in dieser Arbeit untersuchten Prozess die Anzahl der Phasen in weiten Teilen der Anlage durch die Prozessführung bereits vorgegeben. Anders als in einer gewöhnlichen Heteroazeotropdestillation, in der der Phasenerfall nur in einem Dekanter am Kopf und eventuell in einem gewissen Bereich im Verstärkerteil auftritt, liegen hier bei geordnetem Betrieb in der gesamten Kolonne

zwei flüssige und eine gasförmige Phase vor. Allerdings kann es durch eine von der Temperatur abhängigen Breite der Mischungslücke, oder durch einen konkav gebogenen Verlauf der Binodale der Mischungslücke durchaus vorkommen, dass der Zulaufvorwärmer außerhalb der Mischungslücke liegt. Außerdem ist, wie in Kapitel E.5 bereits festgestellt wurde, die Hilfsstoffkonzentration im Verdampfer durch ein stationäres Modell nicht bestimmbar. Damit ist auch die Zahl der flüssigen Phasen im Verdampfer und im nachgeschalteten Dekanter nicht a priori festgelegt. Es ist also wünschenswert, wenn die Zahl der Phasen in den Gleichgewichtsstufen durch die Simulation ermittelt werden kann.

Zwar gibt es Ansätze, durch eine mehr oder weniger aufwendige Strategie geeignete Startwerte zu finden (siehe z. B. [40, 76, 105]), aufgrund des offenbar sehr kleinen Konvergenzradius wurde in dieser Arbeit aber ein anderer Ansatz gewählt: Die Verwendung einer zwar aufwendigen, aber global konvergenten Lösungsmethode, des Homotopieverfahrens.

Homotopieverfahren allgemein

Homotopieverfahren wurden mit den unterschiedlichsten Zielsetzungen entwickelt. Während in dieser Arbeit lediglich die verbesserte Zuverlässigkeit im Vordergrund steht, nutzen andere Autoren die Möglichkeit aus, alle Lösungen in Gleichungssystemen mit mehreren Lösungen zu finden (siehe z. B. [38, 85]) was mit Newton-artigen Lösern nicht möglich ist, da sie abhängig vom Startwert immer nur eine Lösung finden. Einen Überblick über die Geschichte, Entwicklung und Anwendung von Homotopieverfahren geben Seydel und Hlavacek [85] und Cairns und Furzer [12].

Allen Homotopieverfahren gleich ist der Grundsatz, dass von einem schwierig zu lösenden Gleichungssystem $f(x) = 0$ eine Homotopiefunktion $H(x,t) = 0$ mit einem Homotopieparameter $t \in [0,1]$ abgeleitet wird, so dass bei $t = 0$ die Lösung von $H(x,0) = g(x) = 0$ bekannt oder einfach zu ermitteln ist, und $H(x,1) = f(x)$ gilt. Die Lösung des ursprünglichen Problems wird gefunden, indem einem (Homotopie-) Pfad c gefolgt wird, auf dem $H = 0$ gilt. Im einfachsten Fall startet die Rechnung bei $t = 0$, t wird so lange vergrößert, bis bei $t = 1$ die Lösung erreicht wird.

Das scheitert, wenn der Pfad c bezüglich t Umkehrpunkte besitzt, da t dann teilweise rückwärts laufen müsste, um das Ziel zu erreichen. Besser geeignet für solche Fälle sind die Bogenlänge, eine Pseudo-Bogenlänge oder Tangente und Sekante des Pfades als Laufparameter [3, 85, 111].

Der Homotopie-Parameter t kann in konstanten oder variablen Schritten variiert werden. Im ersten Fall müssen die Schritte unter Umständen sehr klein gewählt werden, ein Beispiel findet sich in [107], was das Verfahren schnell unwirtschaftlich macht.

Wenn das Gleichungssystem H nach dem Laufparameter differenziert wird, ergibt sich ein Anfangswertproblem, das integriert werden kann. Dafür existieren sehr mächtige und effiziente Algorithmen, die unter anderem eine automatische Schrittweitensteuerung bieten. Da das durch das Differenzieren entstehende Gleichungssystem niemals steif ist, solange H stetig differenzierbar und die Jacobi-Matrix \mathbf{J} des Gleichungssystems invertierbar ist [80], gibt es auf Homotopieverfahren spezialisierte Algorithmen [3]. Es können aber genau so gut allgemeine Verfahren für Anfangswertprobleme verwendet werden, die etwas weniger effizient sind. Für die Simulationen dieser Arbeit mit gPROMS wurde ein darin vorhandener Löser eingesetzt, der nach der Methode der „Backward Differentiation Formula“ (BDF) arbeitet, die eigentlich für steife Systeme entwickelt wurde.

Eine einfache Variante der Homotopiefunktion ergibt sich aus der linearen Kombination der Funktionen $f(x)$ und $g(x)$, so dass

$$H(x, t) = tf(x) + (1 - t)g(x) = 0 \quad (8)$$

Aus dieser Klasse (Allgower und Georg [3] nennen sie „konvex“) finden die Newton-Homotopie mit $g(x) = f(x) - f(x^0)$, also $H(x, t) = f(x) - (1 - t)f(x^0)$ (sie hat den Nachteil, dass das Ergebnis abhängig vom Startwert x^0 sein kann), und die Variante „fixed-point“ mit $g(x) = x - x^0$, also $H(x, t) = tf(x) + (1 - t)(x - x^0)$, häufige Verwendung.

Probleme ergeben sich zum Beispiel dann, wenn die Startfunktion $g(x) = 0$ mehrere Lösungen besitzt [38, 111], oder der Homotopie-Pfad während der Rechnung den physikalisch sinnvollen Bereich verlässt, wenn etwa negative Konzentrationen oder Temperaturen auftreten, die bei der Berechnung der Stoffeigenschaften Schwierigkeiten bereiten. Dies liegt teilweise darin begründet, dass diese Homotopieverfahren eine rein mathematische Methode sind, die die Struktur des zugrundeliegenden Problems nicht berücksichtigen. Daher nennen z. B. [111] die affine Homotopie mit $g(x) = f'(x)(x - x^0)$ und [107] die thermodynamische Homotopie, bei der nur die Gleichungen für die Verteilungskoeffizienten und die Enthalpie verändert werden, als Spezialfälle, die die Schwächen der einfachen Varianten umgehen wollen.

Neues Homotopieverfahren

In dieser Arbeit wurde ein neues Homotopieverfahren entwickelt, das sich dadurch auszeichnet, dass es die Struktur des darunterliegenden Problems berücksichtigt und sehr einfach zu implementieren ist, da es nur geringe Änderungen am Gleichungssystem erfordert.

Als Ausgangspunkt der Rechnung dient für alle Gleichgewichtsstufen im Modell der gleiche Zustandspunkt im Innern der Mischungslücke. Von diesem Punkt ausgehend wird die Kon-

zentration der Stufe auf die tatsächliche überführt, die Homotopiefunktion wird als gerade Linie entsprechend Gleichung (8) konstruiert.

Für die Komponentenmengenbilanz (ursprünglich Gleichung (3)) gilt

$$g = \dot{n}^H x_i^H - \dot{n}^{V,aus} x_i^{V,aus} - \dot{n}^{L,aus} x_i^{L,aus} - \dot{n}^{L2,aus} x_i^{L2,aus} \quad (9)$$

für die Energiebilanz (ursprünglich Gleichung (4))

$$g = \dot{n}^H h^H - \dot{n}^{V,aus} h^{V,aus} - \dot{n}^{L,aus} h^{L,aus} - \dot{n}^{L2,aus} h^{L2,aus} + \dot{Q} \quad (10)$$

wobei \dot{n}^H , x_i^H und h^H den Zustand der Gleichgewichtsstufe am Ausgangspunkt der Rechnung bei $t = 0$ beschreiben. Die ursprüngliche Gleichung (3) bzw. (4) entspricht dabei jeweils der Funktion $f(x)$ der linearen Homotopiefunktion Gleichung (8). Die übrigen Gleichungen einer Gleichgewichtsstufe bleiben unverändert. Abbildung 18 zeigt den Homotopiepfad für eine einzelne Dreiphasen-Gleichgewichtsstufe und für alle Gleichgewichtsstufen einer Kolonne. Das Beispiel wurde aus der Nachrechnung des auf Seite 109 im Anhang B abgedruckten Versuchs bei unendlichem Rücklauf entnommen.

Als Laufparameter kann direkt der Homotopieparameter t verwendet werden, eine Umkehrung des Homotopiepfades ist bei dieser Vorgehensweise nicht zu erwarten, wie an Abbildung 18 anschaulich klar wird.

In stichprobenartigen Rechnungen hat sich dieses Homotopieverfahren als robuster erwiesen als die Newton-Homotopie. Allerdings muss darauf geachtet werden, dass der physikalisch sinnvolle Bereich nicht verlassen wird. So können beispielsweise auf dem Homotopiepfad nicht beliebige äußere Masse- und Energieströme befriedigt werden. Eine zu hohe Verdampferleistung würde beispielsweise am Beginn der Rechnung ein Trockenlaufen des Verdampfers erzwingen, was im Modell nicht vorgesehen ist. Dem kann durch Skalierung von Strömen und durch Setzen der endgültigen Werte erst kurz vor Ende der Rechnung begegnet werden.

5.2 Ergebnisse und Diskussion

Bemerkung zum Vorgehen

Beim Nachrechnen der in Kapitel 3 und in Anhang B vorgestellten Versuchsergebnisse sind vor allem zwei Punkte zu beachten.

Zum einen weisen die Messungen Fehler und Unsicherheiten auf. Diese setzen sich zusammen aus Fehlern die bei der Messwerterfassung auftreten und Fehlern durch einen nicht ganz

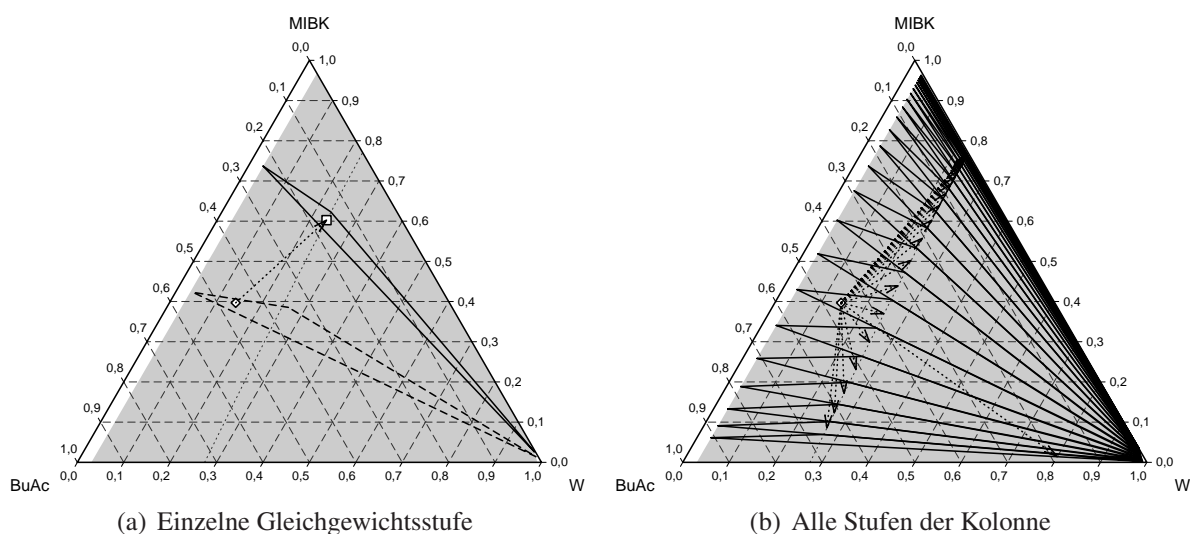


Abbildung 18: Homotopiepfade der Gleichgewichtsstufen für Rücklaufverhältnis $= \infty$, $x_W^{Sumpf} = 0,827 \text{ g g}^{-1}$. Gestrichelt: Startwerte der Rechnung für die Dampf- und die Flüssigphasen (Homotopieparameter $t = 0$); \diamond Gesamtmischungspunkt der Gleichgewichtsstufen am Startwert x_i^H ; schwarze Linie: Lösung ($t = 1$), Dampf-flüssig-flüssig-Gleichgewicht am tatsächlichen Gesamtmischungspunkt der Gleichgewichtsstufe (\square). Pfeil: Homotopiepfad für $t : 0 \rightarrow 1$.

stationären Betrieb. Ungenauigkeiten bei der Messwerterfassung wurden bereits in Kapitel 3.2 kurz umrissen, sie sind abhängig von der Art der erfassten Größe – Temperatur, Konzentration, Massenstrom – und teilweise vom Messwert selbst. Eine detaillierte Abschätzung gibt Anhang A. Außerdem darf nicht vernachlässigt werden, dass die in der Versuchsanlage eingesetzten Regler immer nur eine gewisse Regelbreite einhalten, ein Versuch also nie perfekt stationär ist. Dadurch, dass die Messwerte über einen gewissen Zeitraum gemittelt wurden, wurde versucht, diesen Effekt abzumildern. Trotzdem bleibt ein Rest instationäre Störung übrig, der durch eine rein stationäre Simulation nicht abgebildet werden kann.

Zum anderen liegen aber aus jedem Versuch deutlich mehr Messwerte vor, als in der Simulation Freiheitsgrade und Vorgabewerte zu besetzen sind. Es herrscht also ein Informationsüberschuss vor, der dazu verwendet werden kann, die gerade beschriebenen Unsicherheiten zu reduzieren.

Es gilt, den Satz an Messwerten zu finden, der unter Berücksichtigung der Unsicherheiten mit einer hohen Wahrscheinlichkeit die zum Zeitpunkt der Messung tatsächlich vorliegenden Werte widerspiegelt. Dies ist unter dem Namen „Maximum-Likelihood-Methode“ bekannt. Eine mathematische Begründung findet sich z. B. in [45].

Unter der Annahme, dass die Standardabweichung nicht für alle Messwerte gleich ist – im vor-

liegenden Fall ist das gegeben, da beispielsweise Temperaturen eine Unsicherheit von 0,1 K aufweisen, Konzentrationen aber von 1-2 % – gelangt man zur Methode der kleinsten Fehlerquadrate [65]:

$$\chi^2 = \sum_k \left(\frac{y_k - \bar{y}_k}{\sigma_k} \right)^2$$

Die Wahrscheinlichkeit, einen solchen Satz gefunden zu haben, ist dann hoch, wenn die Zielgröße χ^2 möglichst klein wird. Dabei stellen y_k die Messwerte, σ_k die Standardabweichung dieser Messwerte und \bar{y}_k den Satz an Werten dar, die mit der höchsten Wahrscheinlichkeitsdichte zur Messung passt.

Da bei einem diskreten Modell, wie es das in dieser Arbeit verwendete Gleichgewichtsstufenmodell darstellt, eine Messstelle nicht unbedingt an der Schnittstelle zweier Stufen zu liegen kommt, wurden in diesem Fall die Temperaturen und Konzentrationen zwischen zwei Stufen linear interpoliert.

Es wurden zu jedem Versuch zwei Rechnungen durchgeführt: Eine, in der die gemessenen Werte unverändert übernommen wurden, und eine zweite, in der die eben angesprochene Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet wurde. Dabei wurden die als Freiheitsgrade oder Vorgaben belegten Werte so variiert, dass eine bessere Übereinstimmung erzielt werden konnte. Das Stoffdatenmodell – das ebenfalls einen Einfluss auf die Abweichung zwischen Rechnung und Experiment hat – wurde unverändert gelassen. In den meisten Fällen liefert bereits der einfache erste Ansatz sehr zufriedenstellende Resultate, die sich dann aber durch die Optimierung noch weiter verbessern lassen. Der Vergleich beider Vorgehensweisen findet sich in der Besprechung der Ergebnisse.

Wie bereits zuvor erläutert, wurden in den Rechnungen mehrere Vorgabewerte fest vorausgesetzt. Es zählen dazu die Stufenzahl, der Absolutdruck am Kopf und der Druckverlust über die Kolonne, die Temperaturen von Zulauf, Rückführungen und Dekantern sowie die Menge und Zusammensetzung des Zulaufs. Die beiden Freiheitsgrade waren im Allgemeinen durch Kopfabzug und Rücklaufverhältnis belegt.

Stufenzahl

Die vorhandenen Experimenten lassen sich mit einer Stufenzahl von 24 für Verstärker- und Abtriebsteil am Besten wiedergeben. Dies entspricht ca. 75 % des vom Hersteller angegebenen Werts, der Wert gilt für beide Stoffsysteme. Eine Diskussion, wie dieses Ergebnis im Hinblick auf die Leistungsfähigkeit des in dieser Arbeit untersuchten Verfahrens zu bewerten ist, findet sich in Kapitel 4.

Es wurden mehrere Kriterien herangezogen, um diese Stufenzahl zu ermitteln. Zunächst natürlich die bei unendlichem Rücklauf erreichbare Kopfkonzentration bei gegebener Sumpfbzusammensetzung. Da aber bei vielen der vorhandenen Versuche die Konzentration im Kopf bereits sehr nahe am binären Randsystem liegt (beim System 1-Butanol – Ethylacetat – Wasser sogar alle mit unendlichem Rücklauf), würde dies alleine kein belastbares Ergebnis liefern. Als zusätzliches Kriterium wurde daher die im vorigen Abschnitt skizzierte Zielfunktion verwendet und auch Versuche bei endlichem Rücklauf berücksichtigt. Dadurch werden neben der erreichbaren Kopfkonzentration auch die Übereinstimmung mit dem Temperatur- und dem Konzentrationsprofil im Innern der Kolonne gewertet.

Die Ergebnisse des Stufenzahlvariation geben keinen Anlass, in den (jeweils gleich langen) Kolonnenabschnitten unterschiedliche Stufenzahlen anzunehmen. Die unterschiedliche Flüssigkeitsbelastung in Verstärker- und Abtriebsteil wirkt sich offenbar nicht oder nicht sehr auf die Trennleistung aus.

System 1-Butanol – Ethylacetat – Wasser

Dieses Stoffsystem ist, wie bereits in Kapitel 3 festgestellt, leicht zu trennen. Bis auf einen Fall erreichen alle durchgeführten Experimente die binären Randgebiete im Gibbsschen Dreiecksdiagramm, und damit eine vollständige Trennung. In diesem Fall ist die Massenbilanz und damit die Größe der Abzugsströme bereits vollständig festgelegt, sie sind durch die beiden Bedingungen „vollständige Trennung“ und „Phasenzерfall“ fixiert.

Dementsprechend unproblematisch gestaltet sich das Nachrechnen der experimentellen Ergebnisse. Abbildungen 19 und 20 zeigen das Ergebnis für die auch bereits in Abschnitt 3.5 vorgestellten Beispiele, eine ausführliche Einführung in die Diagramme befindet sich ebenfalls dort. Einer gesonderten Erwähnung bedarf lediglich noch die in den Diagrammen als Kopf bezeichnete Messstelle: Aus den Versuchen sind Konzentrationsmesswerte aus dem Ablauf des Kopfkondensators vorhanden, die Messstelle lag zwischen Kondensator und Kopfdekanter. Dementsprechend sind in den Konzentrationsdiagrammen auch bei den Simulationen diese Werte dargestellt, nicht der ebenfalls am Kopf anliegende flüssige Rücklauf in die Kolonne. Die Diagramme, die die Massenströme darstellen, zeigen außer an den mit Kopfabzug und Sumpfabzug bezeichneten Stellen die Ströme im Innern der Kolonne.

Die Übereinstimmung von experimentellen und numerischen Ergebnissen ist sehr gut. Sowohl der Destillationsfortschritt über die Höhe der Kolonne – ablesbar im Temperaturprofil und im wasserfreien Konzentrationsprofil – als auch die Wiedergabe des vollständigen Konzentrationsprofils im Gibbsschen Dreiecksdiagramm zeigt keine größeren Abweichungen. Die Differenz zwischen den errechneten und den gemessenen Konzentrationen beträgt für die vier

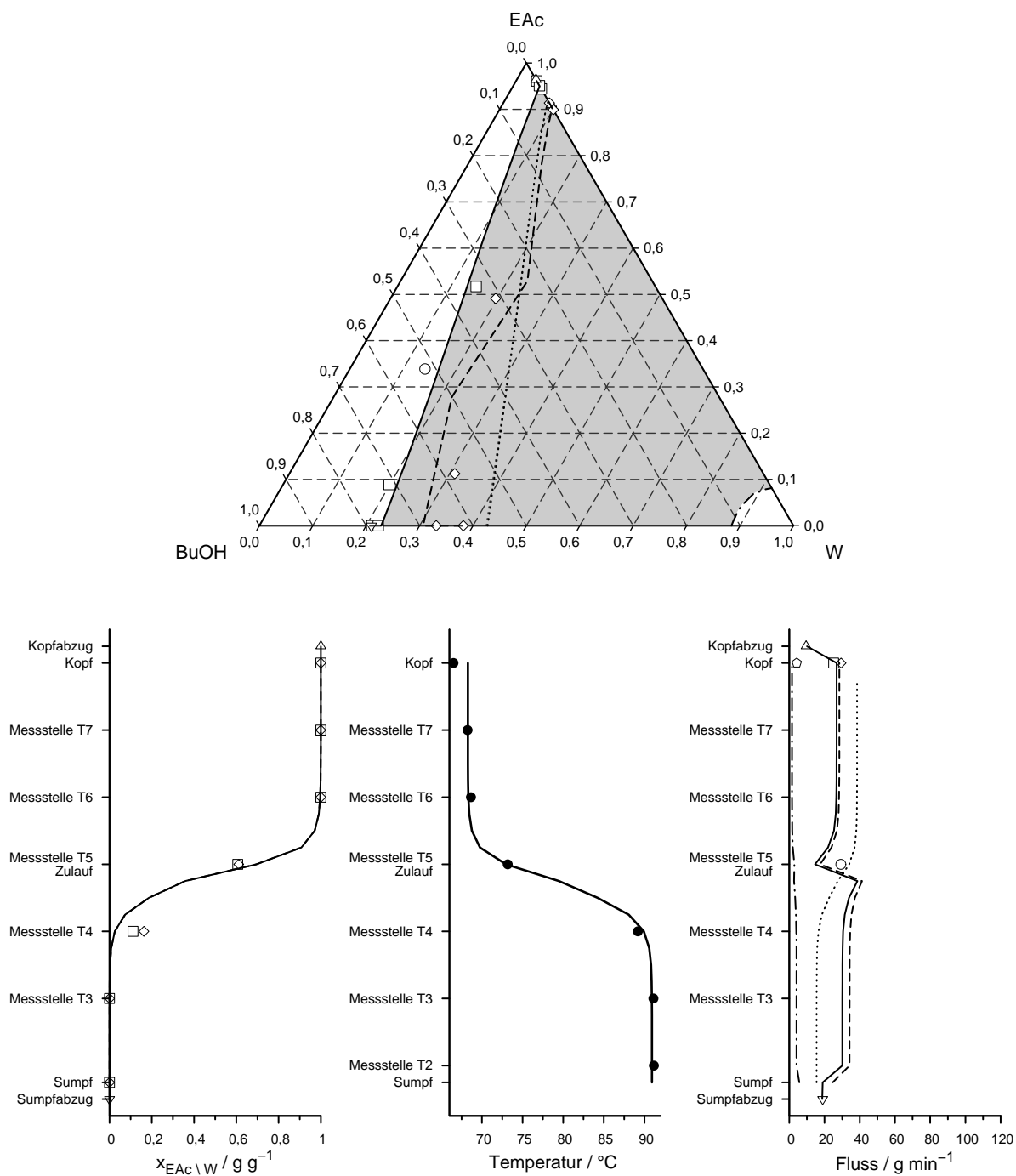


Abbildung 19: Vergleich Simulation – Experiment am Beispiel 1-Butanol – Ethylacetat – Wasser, $R = 2,64$. Messwerte: \square organische flüssige Phase; \diamond Mischung beider flüssiger Phasen; \circ wässrige flüssige Phase; \circ Zulauf, \triangle Kopfabzug, ∇ Sumpfabzug. Rechnung: durchgezogene Linie: organische flüssige Phase; gestrichelt: Mischung beider flüssiger Phasen; Strichpunkt: wässrige flüssige Phase; gepunktet: Dampfphase. Grau unterlegt: Mischungslücke. Konzentrationen in $g g^{-1}$.

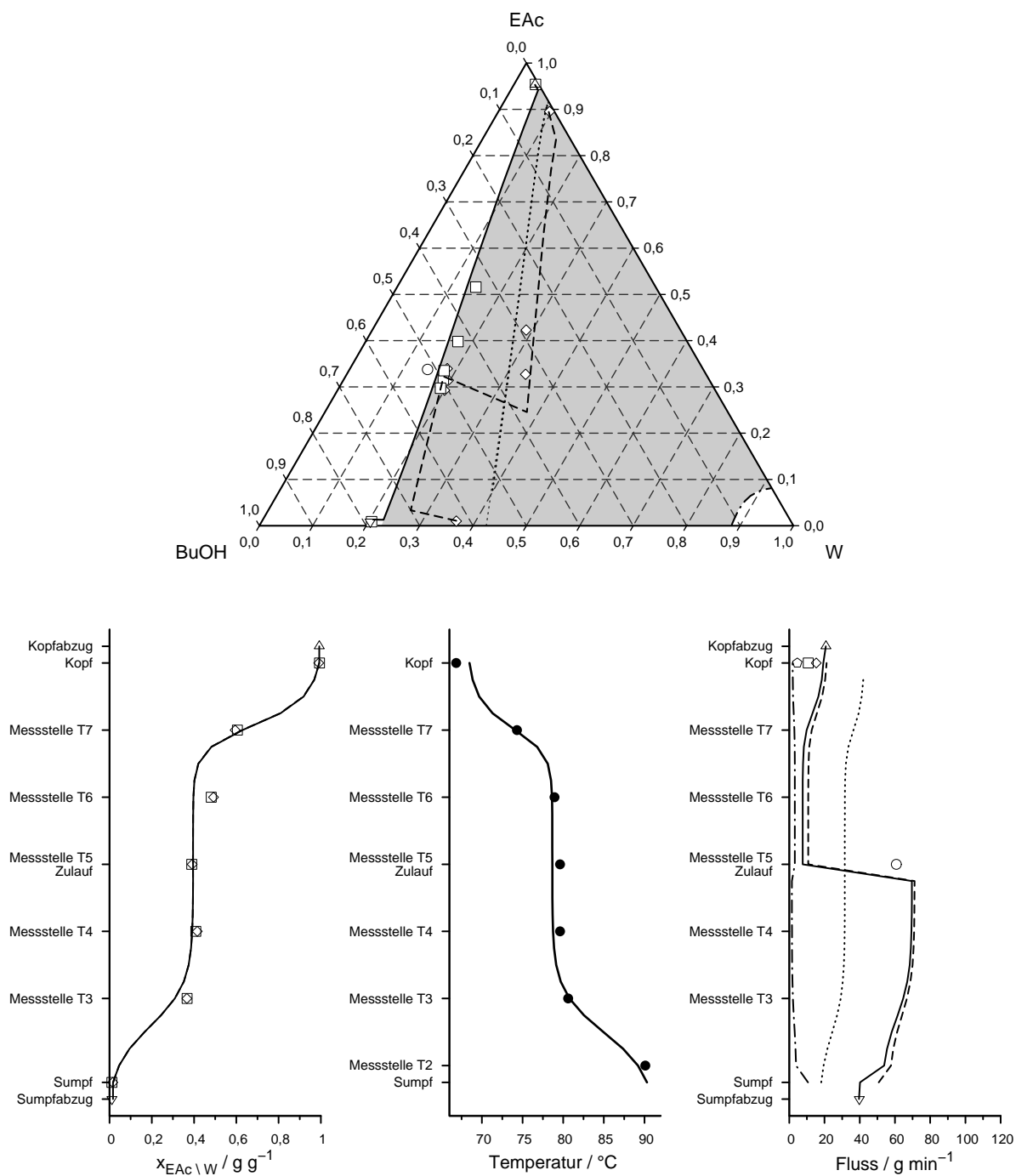


Abbildung 20: Vergleich Simulation – Experiment am Beispiel 1-Butanol – Ethylacetat – Wasser, $R = 0,52$. Messwerte: \square organische flüssige Phase; \diamond Mischung beider flüssiger Phasen; \circ wässrige flüssige Phase; \triangle Zulauf, \triangle Kopfabzug, ∇ Sumpfabzug. Rechnung: durchgezogene Linie: organische flüssige Phase; gestrichelt: Mischung beider flüssiger Phasen; Strichpunkt: wässrige flüssige Phase; gepunktet: Dampfphase. Grau unterlegt: Mischungslücke. Konzentrationen in g g^{-1} .

Versuche bei endlichem Rücklauf durchschnittlich knapp 2,65 Gew%, für die sechs Versuche bei unendlichem Rücklauf liegt sie erwartungsgemäß geringer bei 1,46 Gew%. Sie liegt damit bereits in der Größenordnung der Messgenauigkeit, ein Teil lässt sich aber sicherlich auch durch die nicht ganz perfekte thermodynamische Beschreibung des Stoffsystems erklären. So legen die vorhandenen Messergebnisse den Verdacht nahe, dass die Mischungslücke in der Realität eine etwas konkavere Form zeigt als durch das Modell wiedergegeben wird. Trotzdem darf man mit der Qualität der Wiedergabe voll zufrieden sein.

Die durchschnittlichen Abweichungen von 3,75 % bei den externen Strömen können, da diese wie oben erläutert eigentlich durch die Massenbilanz festgelegt sind, vollständig auf Fehler in den Messwerten zurückgeführt werden.

System Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser

In den Abbildungen 21 und 22 sind zwei Beispiele für das zweite Stoffsystem dargestellt. Sowohl das ternäre Konzentrationsprofil als auch das wasserfreie Konzentrationsprofil und das Temperaturprofil werden gut getroffen. Bereits bei einer einfachen Rechnung, ohne Einsatz der Maximum-Likelihood-Methode, liegen die Abweichungen zwischen errechneten und gemessenen Konzentrationen mit durchschnittlich 3,8 Gew% bei den Versuchen mit endlichem, und 2,5 Gew% bei den Versuchen mit unendlichem Rücklauf sehr gut. In optimierten Rechnungen liegen diese nochmals circa einen Prozentpunkt niedriger. Temperaturen werden auf durchschnittlich 0,2 K genau vorhergesagt, was bestätigt, dass auch der Destillationsfortschritt sehr gut wiedergegeben wird.

Auch bei diesem Stoffsystem wird die Breite der Mischungslücke im ternären Gebiet gut, aber nicht perfekt durch das Modell beschrieben, wie man an dem in Abbildung 23 dargestellten Fall sieht. Am Vergleich von Temperatur- und Konzentrationsprofil der Messwerte ist deutlich erkennbar, dass während des Versuchs sowohl im Sumpf als auch an der Messstelle T2 kein Dampf-flüssig-flüssig-Gleichgewicht, sondern nur ein Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht vorlag, die Temperatur ist deutlich höher als in der Mischungslücke zu erwarten wäre. In der Rechnung liegt dagegen die Messstelle T2 bereits wieder innerhalb der Mischungslücke, lediglich der Sumpf wird mit einer Flüssigphase gerechnet.

Die Wiedergabe ist aber dennoch sehr gut, vor allem unter dem Gesichtspunkt, dass keine ternären Daten in die UNIQUAC-Parameter eingingen.

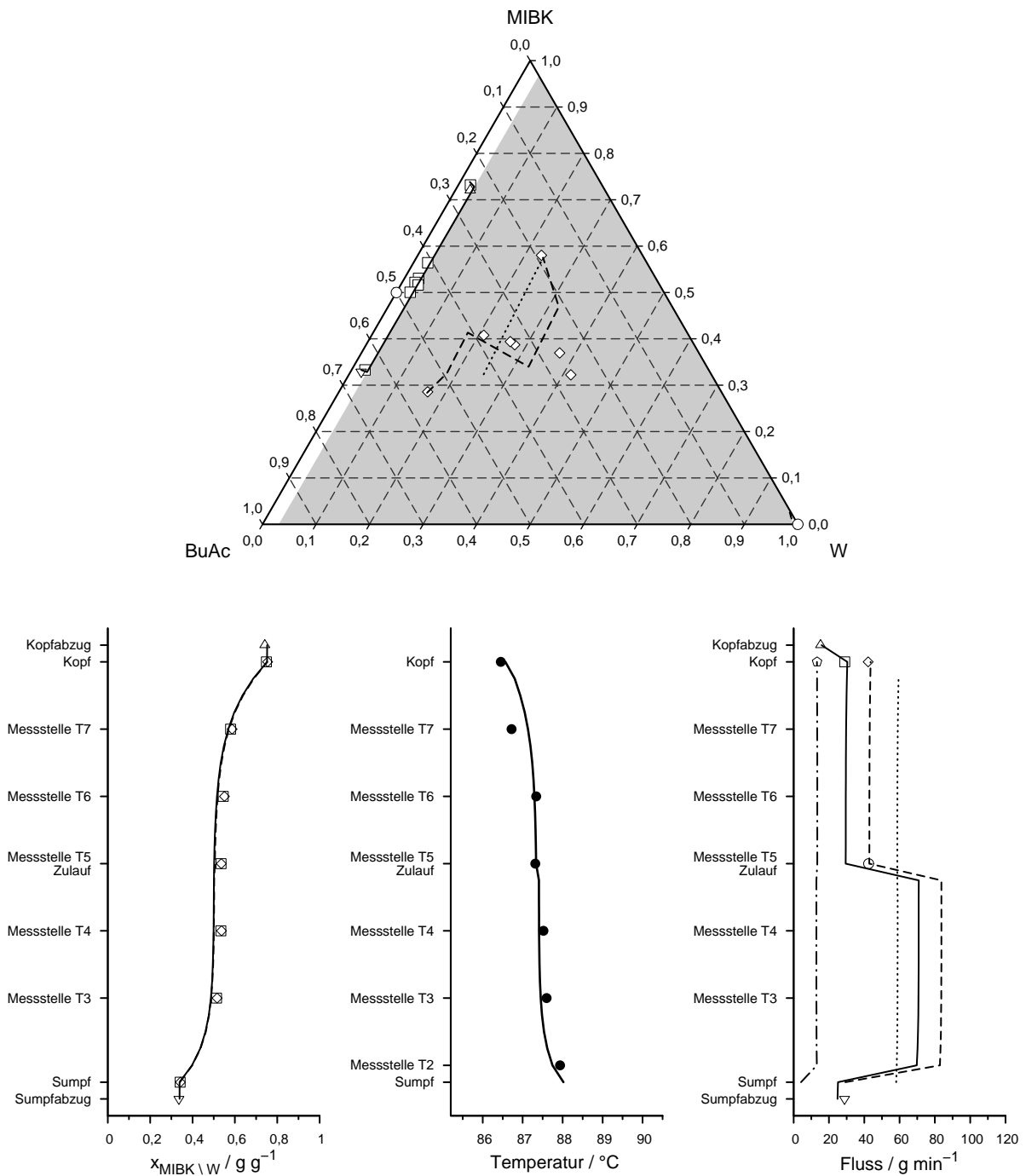


Abbildung 21: Vergleich Simulation – Experiment am Beispiel Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser, $R = 1,90$. Messwerte: \square organische flüssige Phase; \diamond Mischung beider flüssiger Phasen; ∇ wässrige flüssige Phase; \circ Zulauf, \triangle Kopfabzug, ∇ Sumpfabzug. Rechnung: durchgezogene Linie: organische flüssige Phase; gestrichelt: Mischung beider flüssiger Phasen; Strichpunkt: wässrige flüssige Phase; gepunktet: Dampfphase. Grau unterlegt: Mischungslücke. Konzentrationen in g g^{-1} .

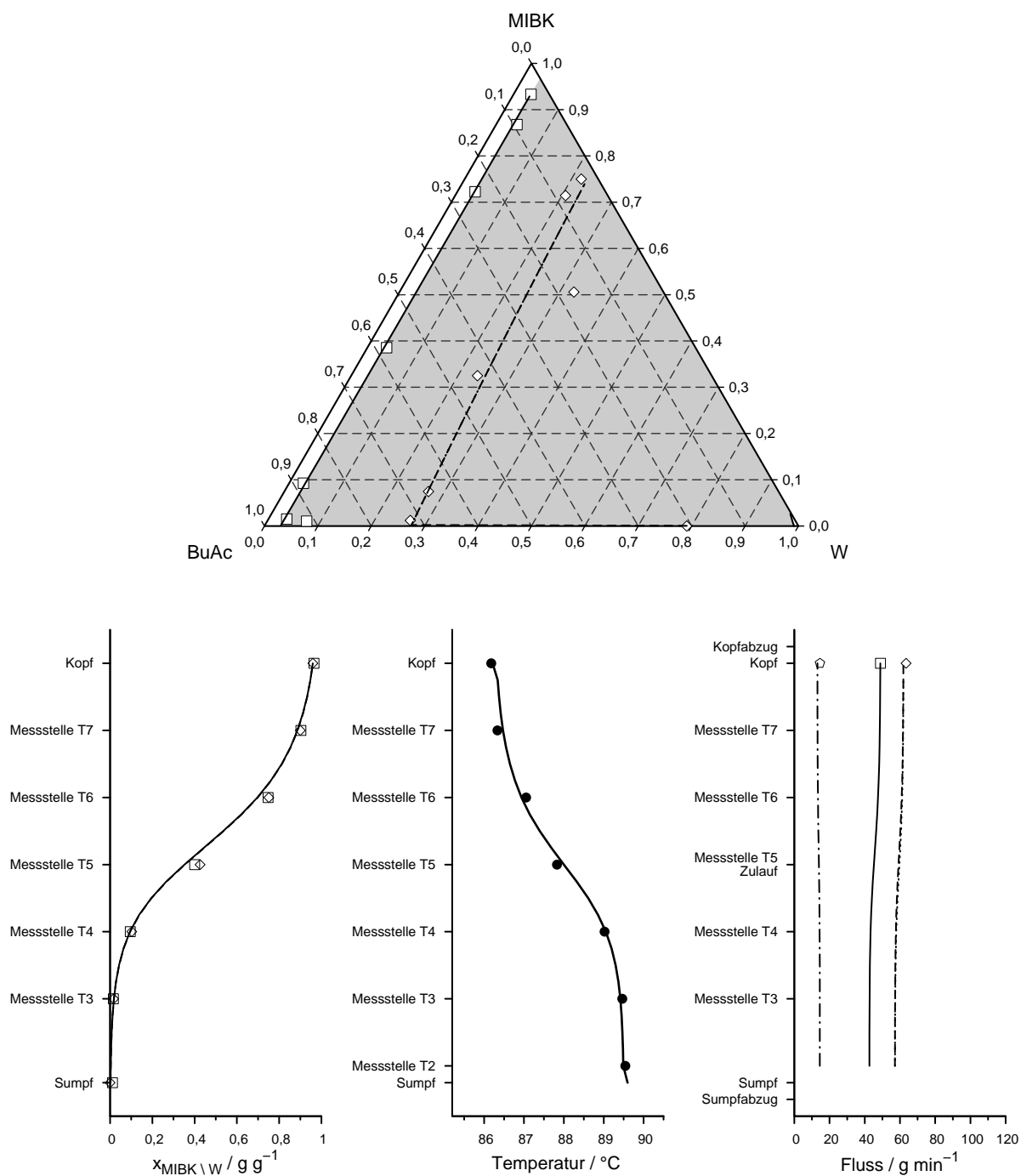


Abbildung 22: Vergleich Simulation – Experiment am Beispiel Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser, $R = \infty$, $x_W^{Sumpf} = 0,791 \text{ g g}^{-1}$. Messwerte: \square organische flüssige Phase; \diamond Mischung beider flüssiger Phasen; \circ wässrige flüssige Phase. Rechnung: durchgezogene Linie: organische flüssige Phase; gestrichelt: Mischung beider flüssiger Phasen; Strichpunkt: wässrige flüssige Phase; gepunktet: Dampfphase. Grau unterlegt: Mischungslücke. Konzentrationen in g g^{-1} .

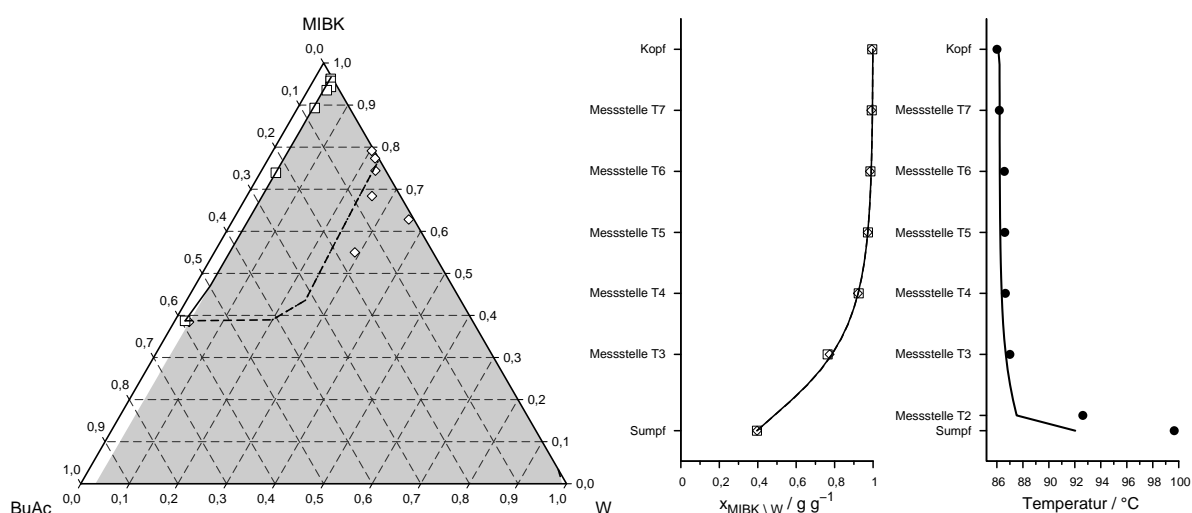


Abbildung 23: Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser, $R = \infty$, $x_W^{\text{Sumpf}} = 0,031 \text{ g g}^{-1}$, Sumpf und Messstelle T2 im Experiment außerhalb der Mischungslücke.

Beide Stoffsysteme

Die bei der Versuchsauswertung (Kapitel 3.5) bei beiden Stoffsystemen gemachten Beobachtungen werden durch das Modell gut wiedergegeben.

Dies ist zum einen der Verlauf des Wasseranteils in der Flüssigphase. Die in den Versuchen beobachtete Charakteristik, dass die Konzentrationen der Mischung beider Phasen im Verstärkerteil von der Dampflinie weg in Richtung Wasser verschoben sind, im Abtriebsteil dagegen durch die Zumischung des Zulaufs auf der anderen Seite der Dampflinie zu liegen kommen, wird erwartungsgemäß gut getroffen. Die Stärke der Verschiebung hängt vom Verhältnis von internen zu externen Strömen und damit vom Rücklaufverhältnis ab. Dies ist in den gezeigten Beispielen gut zu sehen.

Zum anderen wird auch die Beobachtung, dass sich die in der Kolonne im Umlauf befindliche Hilfsstoffmenge lediglich auf die Sumpfkonzentration auswirkt, nicht aber auf die übrige Kolonne, durch das Gleichgewichtsstufenmodell gut wiedergegeben. Solange der Verdampfer innerhalb der Mischungslücke bleibt, ist die Konzentration der Gasphase im Gleichgewicht unabhängig vom Wasseranteil. Damit ist die Kolonne vom Wasseranteil im Verdampfer entkoppelt. Er beeinflusst neben dem Verdampfer lediglich den Sumpfdekanter.

Zusammenfassung

Die Wiedergabe der Experimente durch das Gleichgewichtsstufenmodell ist sehr gut. Auch ein Vergleich aller Ergebnisse – nicht nur der der in diesem Kapitel vorgestellten Beispiele –

liefert keine Hinweise auf eine systematische Abweichung. Unterschiede zwischen Messung und Simulation sind erratisch, wobei das Modell irgendwo in der Mitte des Streubereichs liegt. Die in Kapitel 4 aufgestellte Prognose, dass sich der Trennwirkungsgrad durch die zusätzliche flüssige Phase nur unwesentlich ändert, wird durch die in den Simulationen ermittelte Stufenzahl gestützt.

Das Gleichgewichtsstufenmodell scheint damit geeignet, den Prozess auch in einer Auslegung zu beschreiben. Die vorliegenden Ergebnisse lassen nicht erkennen, dass dazu eine höhere Modellierungstiefe – beispielsweise durch ein Stoffübergangsmodell – nötig wäre.

5.3 Andere Prozesssimulatoren

5.3.1 OPEN CHEMASIM

Der seit September 2005 für die akademische Gemeinschaft zugängliche Prozesssimulator OPEN CHEMASIM [1] nutzt einen Newton-Raphson-Algorithmus für die simultane Lösung des gesamten Gleichungssystems. Zusätzlich hat er einen Algorithmus implementiert, der aus einer Flash-Rechnung selbständig Startwerte für die Kolonne erzeugt [76]. Lediglich für die Dekanter müssen Schätzwerte vorgegeben werden, für die übrigen im Fließbild vorhandenen Apparate (Wärmeübertrager, Mischer, Rücklaufteiler) nicht.

Das Prozessmodell entspricht in seiner Struktur genau dem Modell, wie es auch in gPROMS aufgebaut wurde, siehe Kapitel 5.1.1. Auch die Vorgaben für Temperaturen, Drücke, Stufenzahl etc. entsprechen den dort gemachten.

Das Stoffdatenmodell stimmt dem im Anhang C vorgestellten überein. Soweit möglich, wurden die Parameter direkt übernommen, teilweise mussten die Parameter aber übertragen werden, da die in gPROMS und in OPEN CHEMASIM zur Beschreibung der Stoffdaten verfügbaren Gleichungen eine unterschiedliche Struktur aufweisen. Die Abweichung in der Wiedergabe des ternären Systems Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser, mit dem der Vergleich mit gPROMS angestellt wurde, ist für alle drei Phasen L1, L2 und V kleiner als 0,2 Gew%.

Der Prozesssimulator OPEN CHEMASIM kann das mathematische Modell des in dieser Arbeit untersuchten Prozesses zuverlässig lösen. Offenbar sind die Startwerte, die der Startwertalgorithmus bereits während des Modellaufbaus erzeugt hat, für den verwendeten Löser ausreichend.

Abbildung 24 zeigt den Vergleich der Ergebnisse der beiden Prozesssimulatoren. Es handelt sich um das bereits gezeigte Beispiel aus Abbildung 21 auf Seite 21 in Kapitel 5.2.

Die Übereinstimmung ist sehr gut. Über mehrere für den Vergleich gerechneten Versuche gemittelt ergibt sich in den Konzentrationen eine durchschnittliche absolute Abweichung von 0,1 Gew%, bei einer maximalen Abweichung von 0,35 Gew%. Dies ist vollständig mit der eben beschriebenen Differenz in der Wiedergabe der Stoffsysteme erklärbar. Die Temperaturen weichen durchschnittlich um 0,027 K ab, was darauf zurückzuführen ist, dass OPEN CHEMASIM den (vorgegebenen) Druckverlust zwischen Kopf und Sumpf linear über die 26 Stufen Kolonnenhöhe verteilt, während er im mit gPROMS gerechneten Modell auf 4 Zonen verteilt wurde. Ströme sind bis auf Rundungsfehler identisch.

5.3.2 Prozesssimulator mit sequentiellm Löser

Es wurde ferner ein weit verbreiteter kommerzieller Prozesssimulator mit einem sogenannten sequentiellen Löser getestet. Dabei werden nicht alle Gleichungen des Modells simultan gelöst, sondern die Gleichungen jedes Blocks nacheinander, bei Rückführungen wird iteriert.

Der Aufbau eines konvergenten Modells ist mit diesem Prozesssimulator schwierig. Dies dürfte hauptsächlich an den eben erwähnten Eigenschaften des numerischen Löser liegen.

Ein stationäres Gleichgewichtsstufenmodell des Prozesses hat, wie bereits mehrfach erwähnt, im Vergleich zur konventionellen Destillation zwei Besonderheiten aufzuweisen. Zum einen ist die Größe des Sumpfkreisstroms keine errechnete Größe, sondern muss vorgegeben werden. Zum anderen ist der Hilfsstoffzulauf durch die globale Komponentenmassenbilanz bestimmt, und kann nicht von vornherein festgelegt werden sondern wird berechnet.

Während die erste Forderung gut erfüllt werden konnte, stellt die zweite Forderung ein größeres Problem dar. Letztendlich wurde die Möglichkeit gefunden, den Hilfsstoffzulauf mit einem Optimierer so zu manipulieren, dass die Ziele „Menge eintretender Hilfsstoff = Menge austretender Hilfsstoff“ und „beide Dekanter sind zweiphasig“ (nur dann liegt ein geregelter Betrieb in Sinne des hier untersuchten schonenden Trennverfahrens vor) befriedigt werden. Andere Varianten die Größe des Hilfsstoffzulaufs festzulegen, wie beispielsweise das Schließen eines Kreislaufs für den Hilfsstoff oder die mathematische Wertzuweisung über eine Gleichung für die Massenbilanz, wie es bei den anderen Prozesssimulatoren möglich ist, führten nicht zum Erfolg.

Allerdings ist es auch mit den funktionierenden Modell schwierig, konvergente Lösungen zu finden. Die Vorgabe von Ergebnissen eines anderen Simulationslaufs reicht dafür nicht immer aus. Die Modellierung mit diesem Prozesssimulator wurde daher nicht intensiv verfolgt.

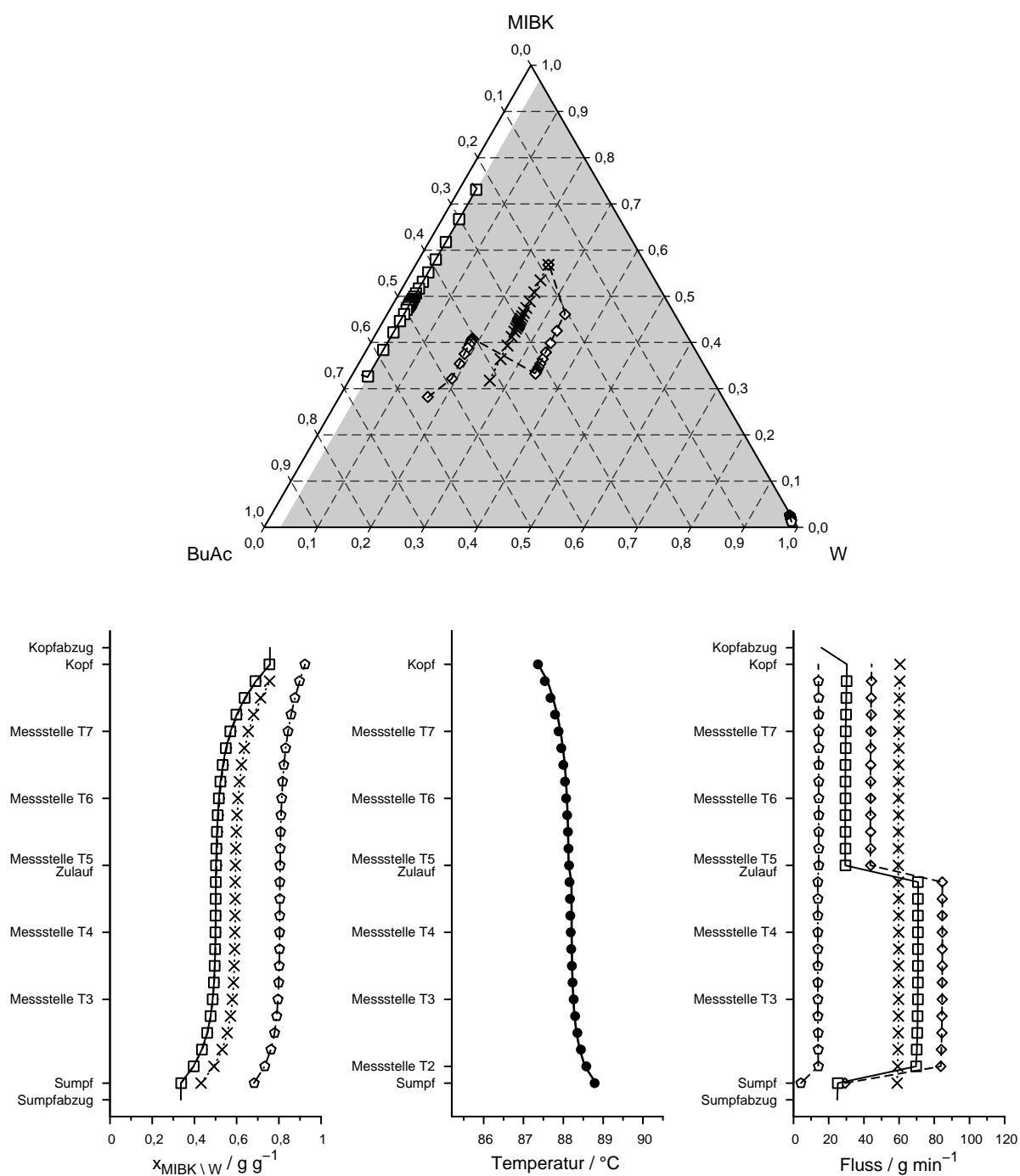


Abbildung 24: Vergleich Simulation mit gPROMS – Simulation mit OPEN CHEMASIM am Beispiel Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser, $R = 1,90$.

gPROMS: durchgezogene Linie: organische flüssige Phase; gestrichelt: Mischung beider flüssiger Phasen; Strichpunkt: wässrige flüssige Phase; gepunktet: Dampfphase.

OPEN CHEMASIM: \square organische flüssige Phase; \diamond Mischung beider flüssiger Phasen; \circ wässrige flüssige Phase; \times Dampfphase. Grau unterlegt: Mischungslücke. Konzentrationen in g g^{-1} .

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde ein Verfahren vorgestellt, mit dem thermisch empfindliche Stoffe in einem Destillationsverfahren schonend getrennt werden können. Der schonende Charakter des Verfahrens ist sich im Wesentlichen an zwei Punkten festgemacht: niedrige Temperatur und kurze Verweilzeit.

Eine niedrige Temperatur im Verfahren wird durch die Zugabe eines Hilfsstoffs erreicht, der mit den zu trennenden Substanzen Heteroazeotrope bildet. Ein Heteroazeotrop hat immer eine Siedetemperatur, die niedriger ist als die der beteiligten Ausgangsstoffe. Da in der durch die Heteroazeotrope gebildeten Mischungslücke die Temperaturabsenkung am größten ist, ist der Hilfsstoff im Interesse eines möglichst schonenden Verfahrens so zu wählen, dass diese über die gesamte Kolonnenhöhe auftritt. Es liegen also über die ganze Höhe der Destillationskolonne zwei flüssige Phasen und eine Gasphase vor.

Der zweite Punkt, eine möglichst kurze Verweilzeit, findet vor allem dadurch Berücksichtigung, dass statt einem Batch- ein kontinuierliches Verfahren gewählt wurde. In der praktischen Umsetzung kann und wurde dies durch den Einsatz verweilzeitgünstiger Elemente wie Packungen statt Böden und Fallfilm- oder Naturumlauf- statt Kesselverdampfer noch ergänzt.

Für den eben skizzierten Prozess wurde in dieser Arbeit ein Verfahrensfliessbild vorgeschlagen. Der Prozess wurde auf mehrere Fragestellungen hin analysiert: Zahl der Freiheitsgrade, Fragen der Hilfsstoffauswahl und für welche Ausgangsgemische das Prinzip anwendbar ist, Regelung des Gesamtprozesses und des Hilfsstoffzulaufs und nicht zuletzt Fragen der praktischen Umsetzung. Dazu gehört beispielsweise der optimale Zulaufpunkt für den Hilfsstoff, aber auch die bei Anwesenheit zweier flüssiger Phasen erwartbare Trennleistung der Destillation.

In einer umfangreichen experimentellen Studie an zwei exemplarischen Stoffsystemen wurde die Machbarkeit des Verfahrens gezeigt. Durch die erhaltenen Betriebsdaten und Betriebserfahrungen, und durch die Untersuchung aller für die Destillation wichtigen Parameter konnte das Verfahren auf eine stabile Basis gestellt werden.

Unverzichtbarer Bestandteil einer Verfahrensentwicklung ist die Bereitstellung von geeigneten Simulationswerkzeugen. Ein Gleichgewichtsstufenmodell hat sich zur Beschreibung des Prozesses als sehr gut geeignet erwiesen, die bisher vorliegenden Daten lassen nicht erkennen,

dass der Einsatz eines wesentlich komplexeren Stoffübergangsmodells nötig wäre. Bereits das einfachere Gleichgewichtsstufenmodell erfordert einen gewissen numerischen Aufwand. Drei Rückführungen und eine variable Phasenzahl in den Gleichgewichtsstufen bereiten den numerischen Lösern Probleme. Erst die Kombination aus gleichungsorientierten Lösern mit sehr guten Startwerten oder aber einer global konvergenten Lösungsmethode wie dem Homotopieverfahren kann das Problem bewältigen, einfachere Ansätze scheitern.

Das Verfahren stellt eine Alternative oder Ergänzung zur herkömmlichen Vakuumdestillation dar. Im Vergleich sprechen für das neue Verfahren ein geringerer apparativer Aufwand und die Möglichkeit, Grenzen der Vakuumdestillation zu umgehen wie z. B. den Druckverlust zwischen Kopf und Sumpf und unwirtschaftlich große Gasströme. Es ist geeignet für Fälle, in denen eventuelle Reste des Hilfsstoffs in den Produktströmen entweder toleriert werden können oder aber eine Abtrennung auf anderem Wege möglich ist. Da es ein kontinuierliches Verfahren ist, ist es nicht zuletzt attraktiv für die Produktion großer Mengen thermisch empfindlicher Substanzen.

Anhang A Analytik

Die folgende Auflistung dokumentiert die in den Experimenten verwendeten Messgeräte und Messmethoden und – soweit bekannt – Abschätzungen der zu erwartenden Messunsicherheiten.

Waagen

Die zur Messung der äußeren Ströme verwendeten Waagen sind vom Typ FD64FEG-S bzw. FD150IGG-S der Firma Sartorius, Göttingen. Sie besitzen eine Ablesbarkeit von 1 g und eine Linearitätsabweichung von 2 g bzw. 4 g.

Der Massenstrom wurde durch Differenzbildung des Wägewerts über eine Zeitspanne gebildet. Der dabei durch die Diskretisierung des Wägewerts auf Stufen von 1 g entstehende maximale relative Fehler ist abhängig vom Strom und der gewählten Zeitspanne:

$$e = \frac{\pm 1}{\Delta\tau \dot{m}}$$

Für die organischen Ströme (Zulauf und Produktströme) liegt diese Unsicherheit im Durchschnitt bei 0,81 %, die für die Differenzbildung verwendete Zeitspanne beträgt dabei typischerweise einige Minuten.

Coriolis Massedurchflussmesser

Die beiden Rücklaufströme am Kopf wurden mit Coriolis Massedurchflussmessern vom Typ RHM 015 GET 2 der Firma Rheonik, Odelzhausen erfasst.

Der zu erwartende Fehler lässt sich durch einen vom Messwert abhängigen variablen Anteil und eine absolute Abweichung durch die Wandlung beschreiben. Eigene Kalibriermessungen mit Wasser [56] haben ergeben, dass folgende Relation den Fehler gut beschreibt:

$$e = \frac{0,002\dot{m} + 0,055}{\dot{m}}$$

In den in Anhang B dokumentierten Versuchen beträgt der durchschnittliche Fehler 0,65 %.

Temperatursensoren

Die Aufnahme von Temperaturprofilen und anderen Temperaturen erfolgte mit Widerstandsthermometern vom Typ PT100. Die Umrechnung des gemessenen Widerstands in Temperaturwerte erfolgte durch im Prozessleitsystem integrierte Wandlermodule vom Typ Entrellec Schiele systron PM der Firma ABB, die Temperatursensoren waren in Dreileitertechnik angeschlossen.

Die gesamte Messkette aus PT100 und Wandler wurde gegen ein nach der ITS-90 [67, 66] kalibriertes Präzisions-Platinwiderstandsthermometer ($25,5\ \Omega$) kalibriert. Die Messunsicherheit der gesamten Referenzmesskette beträgt 5 mK.

Die Wandler haben im verwendeten Temperaturbereich eine Auflösung von $\pm 0,1$ K. Es darf aber erwartet werden, dass die in Anhang B aufgeführten Werte einen geringeren Fehler aufweisen, sie stellen den Mittelwert über mehrere Messwerte dar. Messwerte einer zum Vergleich angefertigten Nachkalibrierung zeigen eine Standardabweichung von durchschnittlich 0,04 K.

Ein zusätzlicher Fehler entsteht dadurch, dass die zur Umrechnung von gemessenem zu tatsächlichem Wert verwendete Ausgleichsfunktion die Charakteristik des Sensors nicht über den gesamten Temperaturbereich perfekt wiedergibt. Dieser Fehler beträgt durchschnittlich 0,005 K, maximal 0,044 K.

Eine größere Abweichung weist die Messstelle T1 (Verdampfer Sumpf) auf. Durch die Position des Sensors nahe an der Heizkerze wird hier die Temperatur der überhitzten Flüssigkeit gemessen. Tests mit Wasser ergaben eine im Vergleich zum Gleichgewichtszustand um ca. 0,3 K überhöhte Temperatur. Diese findet sich auch in den Versuchen mit dem Stoffsystem 1-Butanol – Ethylacetat – Wasser wieder. Bei den Experimenten mit dem System Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser fällt die Temperaturüberhöhung mit 0,6 K ... 1 K höher aus. Siehe hierzu die Bemerkungen über den ungleichmäßigen Wärmeeintrag in die Phasen in Kapitel 3.4.

Druck

Der Absolutdruck am Kopf der Kolonne wurde durch einen Druckaufnehmer PAA-11 der Firma Keller AG für Druckmesstechnik, Winterthur, Messbereich 0 – 1200 mbar, gemessen. Er ist vom Hersteller spezifiziert mit einer Linearität $< 0,5\%$ vom Skalenausschlag und wurde vor den Versuchen kalibriert.

Da die Experimente bei Umgebungsdruck stattfanden, konnte zur Kontrolle ein Quecksilberbarometer „Schiffsbarometer Nr. 609“ der Firma Wilhelm Lambrecht KG, Göttingen, herangezogen werden.

Konzentrationsmessungen

Die entnommenen Proben wurden mit einem Autosampler HP 6890 der Firma Hewlett-Packard analysiert. Zur Trennung diente eine Säule mit Polyethylenglykol als stationärer Phase (HP INNOWax 19091N-213E). Ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor diente als Signalaufnehmer.

Zur Quantifizierung wurde die Methode des Internen Standards verwendet. Dabei wird einer Probe eine bekannte Menge einer Referenzsubstanz zugegeben. Aus dem Vergleich der Flächen von Sensorsignal Probe zu Referenz kann der Gehalt an in der Probe vorhandenen Substanzen ermittelt werden.

Die in dieser Arbeit verwendeten Mischungen zeigen ein von der Temperatur abhängiges Löslichkeitsverhalten. Bei beiden Stoffsystemen ist die Löslichkeit des Hilfsstoffs Wasser in den organischen Phasen bei Raumtemperatur geringer als bei Siedetemperatur. Dadurch kommt es bei Proben der organischen Phase während des Abkühlens zu einem erneuten Phasenzerrfall und einer Gleichgewichtseinstellung.

Um einen Phasenzerrfall während der Probenaufarbeitung bei Raumtemperatur oder der GC-Analyse zu verhindern, wurden den Proben ein Lösungsvermittler zugesetzt, der die Mischungslücke auflöst. Auch Proben der Mischung beider flüssiger Phasen wurden so behandelt.

Tabelle 2 führt Lösungsvermittler und Interne Standards für beide Stoffsysteme auf.

Tabelle 2: Interner Standard und Lösungsvermittler

Stoffsystem	Interner Standard	Lösungsvermittler
1-Butanol – Ethylacetat – Wasser	Dioxan	Aceton
Butylacetat – MIBK – Wasser	Isoamylalkohol	Methanol

Nachteil der Zugabe eines Lösungsvermittlers ist eine etwas verringerte Genauigkeit des Gaschromatographen. Durch den Verdünnungseffekt ist zu erwarten, dass der relative Fehler der Konzentrationsmessungen wächst.

Die vom Gaschromatographen gelieferten Konzentrationsmesswerte wurden renormiert, so dass die Schließbedingung $\sum_{i=1}^{N_C} x_i = 0$ erfüllt ist.

Anhang B Experimentelle Ergebnisse

Die nachfolgend präsentierten Tabellen und Diagramme fassen die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zusammen.

Das bei den Versuchen angegebene Rücklaufverhältnis stellt jeweils das Verhältnis von Rücklaufmassenstrom der organischen Phase L1 und Kopfabzugsstrom dar, die wässrige Phase L2 bleibt unberücksichtigt. Es entspricht damit dem Rücklaufverhältnis, das beim Betrieb der Anlage direkt zugänglich ist. Die wässrige Phase wird nach dem in Kapitel 2 vorgestellten Fließbild komplett zurückgeführt, der Rückstrom der wässrigen Phase $\dot{m}^{L2,Kopf}$ ist somit durch den Phasenerfall und den Gasstrom am Kopf der Kolonne festgelegt, ein Einbeziehen in das Rücklaufverhältnis wenig sinnvoll.

In den Tabellen sind Rohdaten angegeben, so, wie sie in der Versuchsauswertung anfielen. Die Daten sind nicht mit der in Kapitel 5.2 angegebenen Methode konsolidiert.

Die Versuche sind über das Stoffsystem und das Rücklaufverhältnis, bzw. bei Versuchen mit unendlichem Rücklaufverhältnis über die Wasserkonzentration im Sumpf, eindeutig gekennzeichnet. Darüber ist auch die Zuordnung zu den in den vorigen Kapiteln als Beispiel verwendeten Versuchen möglich.

Zur Orientierung sind die ternären Diagramme mit einer aus den in Anhang C genannten Modellen errechneten Mischungslücke unterlegt, alle Konzentrationen sind als Massenbrüche gegeben. Die Benennung von Strömen und Messstellen entspricht derjenigen der in den Versuchen verwendeten Anlage, siehe Abschnitt 3.1.

Tabelle 3: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis 1,37.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	MIBK	BuAc	W	MIBK	BuAc	
Zulauf organisch	29,681	0,0	0,5	0,5				87,62
Zulauf wässrig	1,596	1,0	0,0	0,0				87,62
Kopfprodukt	20,745	0,0236	0,6633	0,3131				
Sumpfprodukt	11,170	0,0218	0,1925	0,7857				
Rücklauf org.	30,450							62,79
Rücklauf wässrig	15,597							62,79
Kopf / T8		0,2379	0,5236	0,2385	0,0273	0,6589	0,3138	86,90
Messstelle T7		0,3416	0,3380	0,3204	0,0239	0,4987	0,4774	87,18
Messstelle T6		0,5040	0,2463	0,2497	0,0340	0,4748	0,4912	87,68
Messstelle T5		0,2310	0,3784	0,3906	0,0284	0,4696	0,5020	87,68
Messstelle T4		0,3087	0,3181	0,3732	0,0356	0,4414	0,5430	87,90
Messstelle T3		0,2331	0,2737	0,4932	0,0290	0,3451	0,6259	88,23
Messstelle T2								88,88
Sumpf / T1		0,2130	0,1131	0,6739	0,0274	0,1378	0,8348	90,29
	$p = 976,2 \text{ mbar}$	$\Delta p = 7,7 \text{ mbar}$	$T_{17} = 19,72 ^\circ\text{C}$	$T_{18} = 22,50 ^\circ\text{C}$				

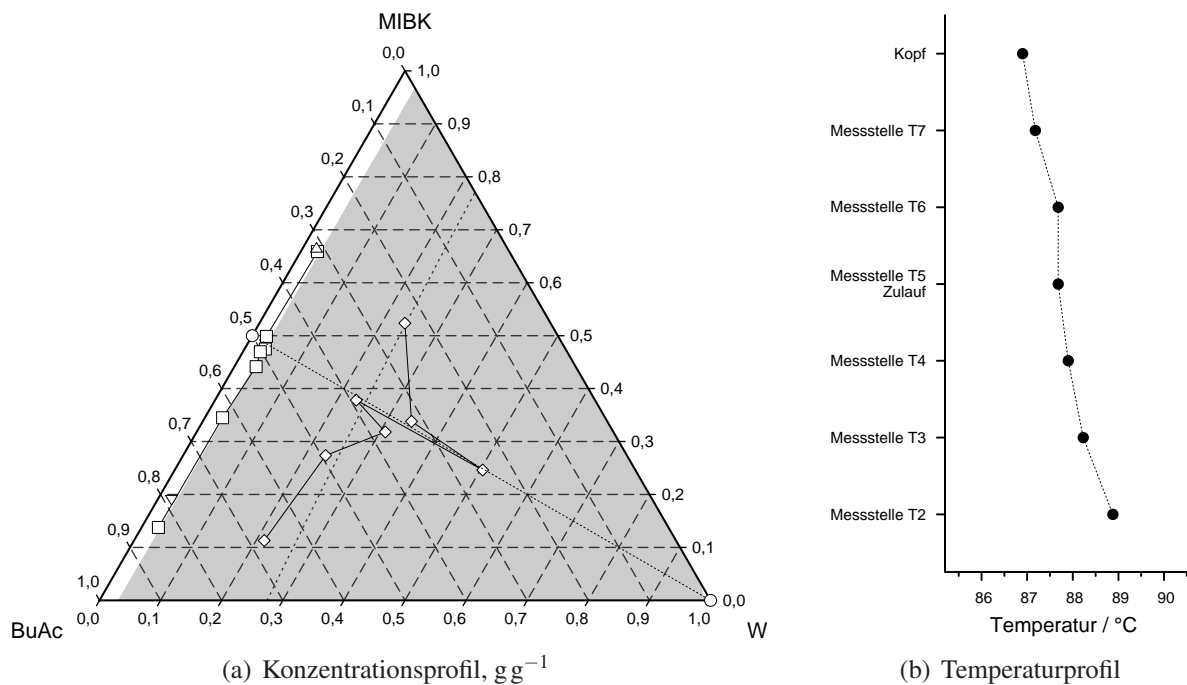


Abbildung 25: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = 1,37. \square organische flüssige Phase; \diamond Mischung beider flüssiger Phasen; \circ Zulauf, \triangle Kopfabzug, ∇ Sumpfabzug. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 4: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis 1,67.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	MIBK	BuAc	W	MIBK	BuAc	
Zulauf organisch	39,273	0,0	0,7	0,3				86,12
Zulauf wässrig	1,091	1,0	0,0	0,0				86,12
Kopfprodukt	18,545	0,0296	0,8242	0,1462				
Sumpfprodukt	24,000	0,0234	0,4300	0,5466				
Rücklauf org.	30,998							87,52
Rücklauf wässrig	14,428							87,52
Kopf / T8		0,2495	0,6555	0,0950	0,0247	0,8528	0,1225	85,74
Messstelle T7		0,2940	0,5638	0,1422	0,0277	0,7781	0,1942	85,88
Messstelle T6		0,2510	0,5904	0,1586	0,0308	0,7648	0,2044	86,34
Messstelle T5		0,2284	0,6056	0,1660	0,0265	0,7654	0,2081	86,35
Messstelle T4		0,2354	0,5973	0,1673	0,0314	0,7562	0,2124	86,56
Messstelle T3		0,2094	0,5934	0,1972	0,0325	0,7278	0,2397	86,61
Messstelle T2								86,95
Sumpf / T1		0,3589	0,3260	0,3151	0,0327	0,4937	0,4736	88,35
	$p = 954,6 \text{ mbar}$	$\Delta p = 7,8 \text{ mbar}$	$T_{17} = 18,52 ^\circ\text{C}$	$T_{18} = 22,16 ^\circ\text{C}$				

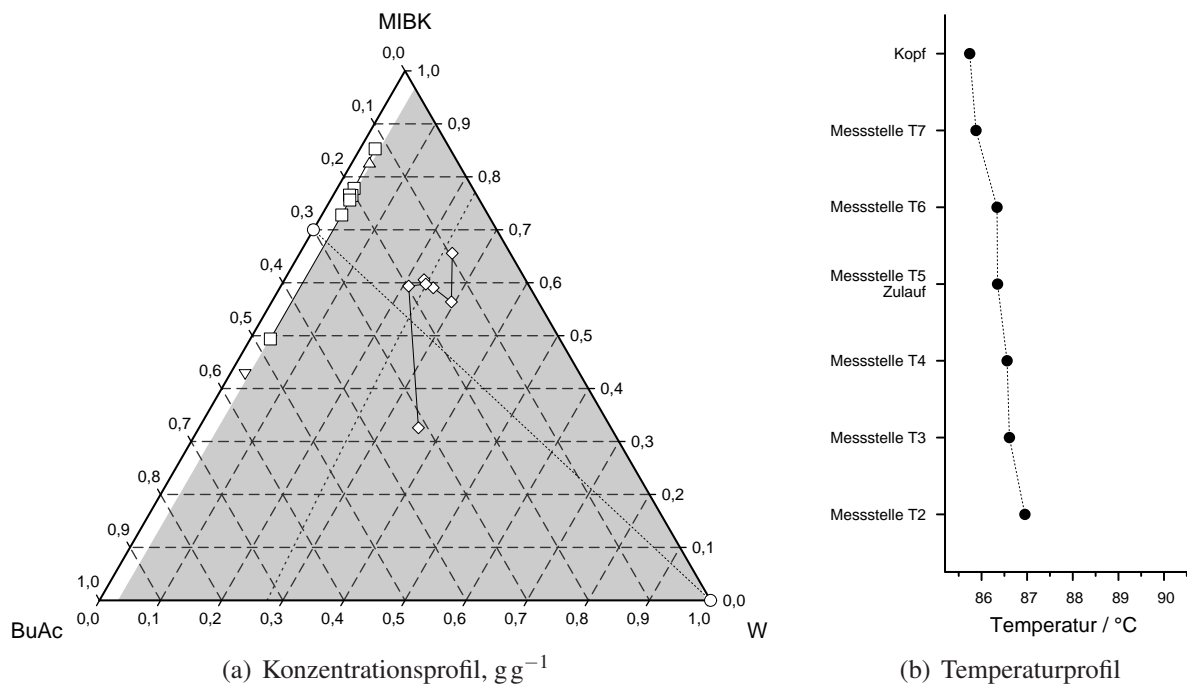


Abbildung 26: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = 1,67. \square organische flüssige Phase; \diamond Mischung beider flüssiger Phasen; \circ Zulauf, \triangle Kopfabzug, ∇ Sumpfabzug. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 5: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis 1,90.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	MIBK	BuAc	W	MIBK	BuAc	
Zulauf organisch	39,923	0,0	0,5	0,5				87,21
Zulauf wässrig	2,538	1,0	0,0	0,0				87,21
Kopfprodukt	15,231	0,0277	0,7205	0,2518				
Sumpfprodukt	28,846	0,0197	0,3291	0,6512				
Rücklauf org.	28,941							61,23
Rücklauf wässrig	13,243							61,23
Kopf / T8		0,2310	0,5802	0,1888	0,0226	0,7318	0,2456	86,45
Messstelle T7		0,3704	0,3695	0,2601	0,0268	0,5639	0,4093	86,72
Messstelle T6		0,4149	0,3223	0,2628	0,0264	0,5303	0,4433	87,34
Messstelle T5		0,2776	0,3872	0,3352	0,0241	0,5217	0,4541	87,32
Messstelle T4		0,2659	0,3939	0,3402	0,0326	0,5164	0,4510	87,52
Messstelle T3		0,2095	0,4077	0,3828	0,0257	0,5004	0,4739	87,60
Messstelle T2								87,93
Sumpf / T1		0,1657	0,2858	0,5485	0,0250	0,3328	0,6422	89,12
	$p = 968,9 \text{ mbar}$	$\Delta p = 7,5 \text{ mbar}$	$T_{17} = 20,24 ^\circ\text{C}$	$T_{18} = 21,90 ^\circ\text{C}$				

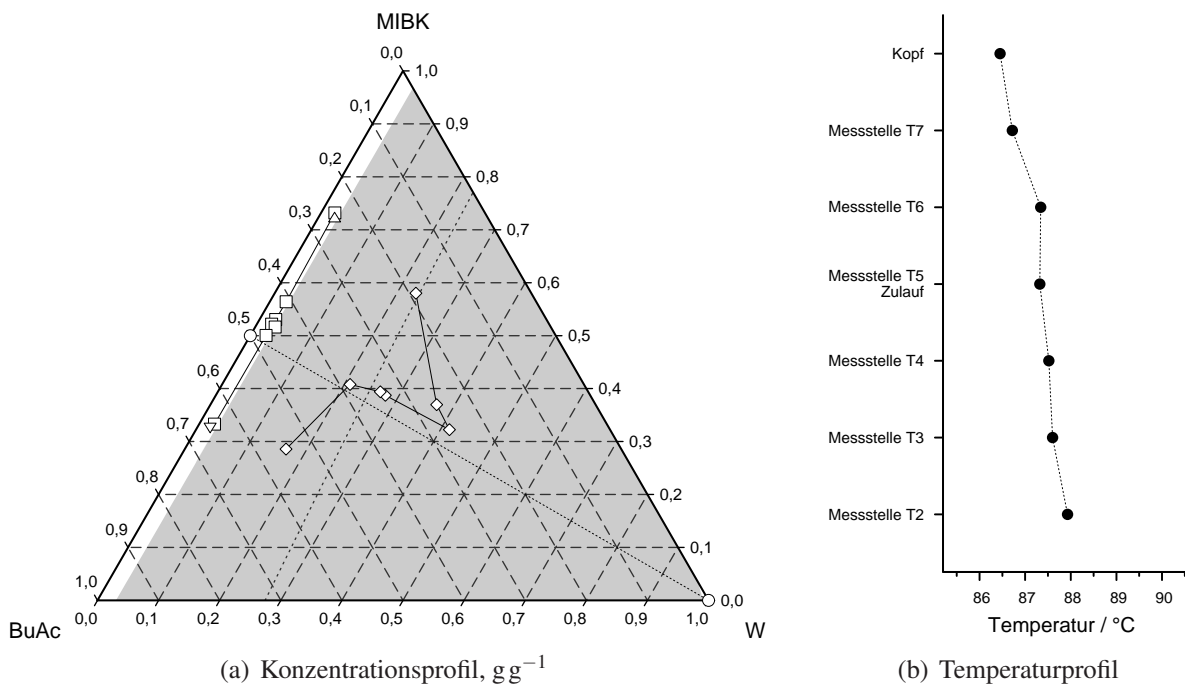


Abbildung 27: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = 1,90. □ organische flüssige Phase; ◇ Mischung beider flüssiger Phasen; ○ Zulauf, △ Kopfabzug, ▽ Sumpfabzug. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 6: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis 7,18.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	MIBK	BuAc	W	MIBK	BuAc	
Zulauf organisch	36,494	0,0	0,5	0,5				84,47
Zulauf wässrig	4,939	1,0	0,0	0,0				84,47
Kopfprodukt	5,488	0,0283	0,9473	0,0231				
Sumpfprodukt	34,848	0,0267	0,4053	0,5680				
Rücklauf org.	39,378							86,97
Rücklauf wässrig	13,152							86,97
Kopf / T8		0,2503	0,7298	0,0199	0,0284	0,9466	0,0250	85,55
Messstelle T7		0,2841	0,6547	0,0612	0,0420	0,8745	0,0835	85,70
Messstelle T6		0,3596	0,5303	0,1101	0,0352	0,7922	0,1726	86,33
Messstelle T5		0,2950	0,4621	0,2429	0,0304	0,6515	0,3181	86,66
Messstelle T4		0,2830	0,4774	0,2396	0,0386	0,6358	0,3256	86,85
Messstelle T3		0,2915	0,4632	0,2453	0,0425	0,6201	0,3374	86,89
Messstelle T2								87,24
Sumpf / T1		0,0798	0,4090	0,5112	0,0416	0,4254	0,5330	88,06
	$p = 953,4 \text{ mbar}$	$\Delta p = 6,8 \text{ mbar}$	$T17 = 18,01 \text{ }^\circ\text{C}$	$T18 = 21,33 \text{ }^\circ\text{C}$				

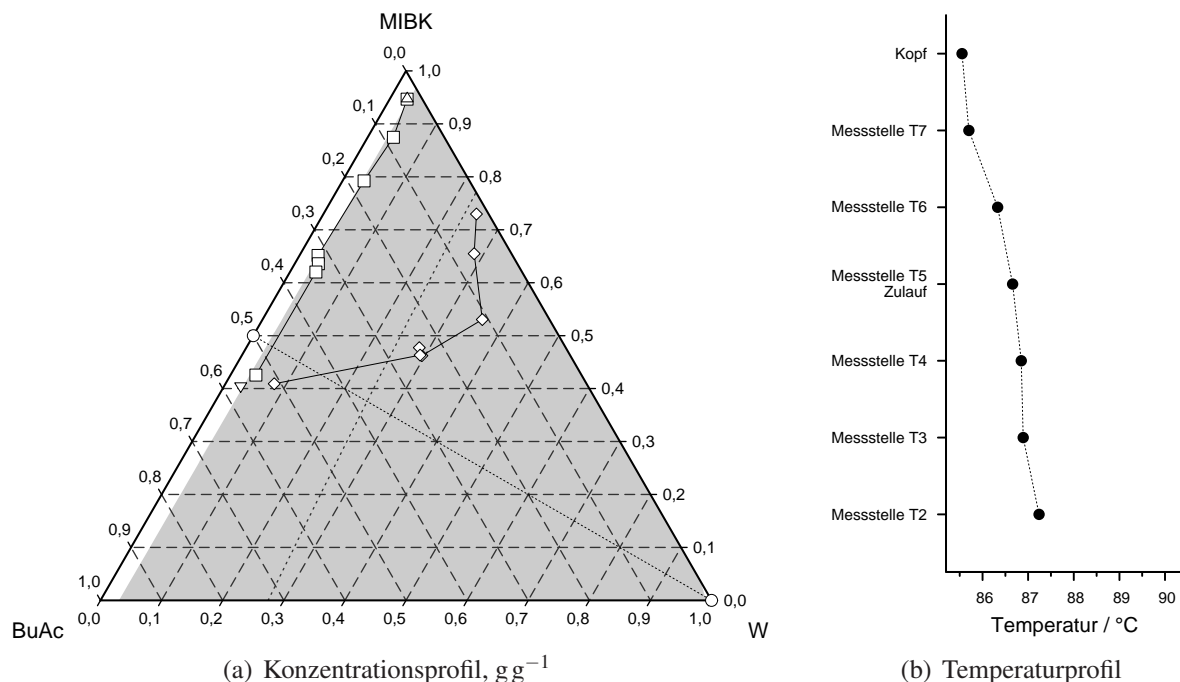


Abbildung 28: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = 7,18. □ organische flüssige Phase; ◇ Mischung beider flüssiger Phasen; ○ Zulauf, △ Kopfabzug, ▽ Sumpfabzug. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 7: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis 7,33.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	MIBK	BuAc	W	MIBK	BuAc	
Zulauf organisch	14,769	0,0	0,5	0,5				87,47
Zulauf wässrig	4,846	1,0	0,0	0,0				87,47
Kopfprodukt	5,769	0,0280	0,9315	0,0405				
Sumpfprodukt	13,154	0,0227	0,3562	0,6211				
Rücklauf org.	42,303							87,06
Rücklauf wässrig	13,981							87,06
Kopf / T8		0,2026	0,7589	0,0385	0,0301	0,9183	0,0516	85,58
Messstelle T7		0,3028	0,6106	0,0866	0,0303	0,8519	0,1178	85,72
Messstelle T6		0,4776	0,3877	0,1347	0,0269	0,7171	0,2560	86,58
Messstelle T5		0,2821	0,3787	0,3392	0,0279	0,5200	0,4521	87,01
Messstelle T4		0,3149	0,3441	0,3410	0,0304	0,4838	0,4858	87,25
Messstelle T3		0,3067	0,2905	0,4028	0,0308	0,4068	0,5624	87,40
Messstelle T2								87,73
Sumpf / T1		0,0896	0,2800	0,6304	0,0332	0,2963	0,6705	88,76
	$p = 957,1 \text{ mbar}$	$\Delta p = 7,6 \text{ mbar}$	$T_{17} = 18,20^\circ\text{C}$	$T_{18} = 21,97^\circ\text{C}$				

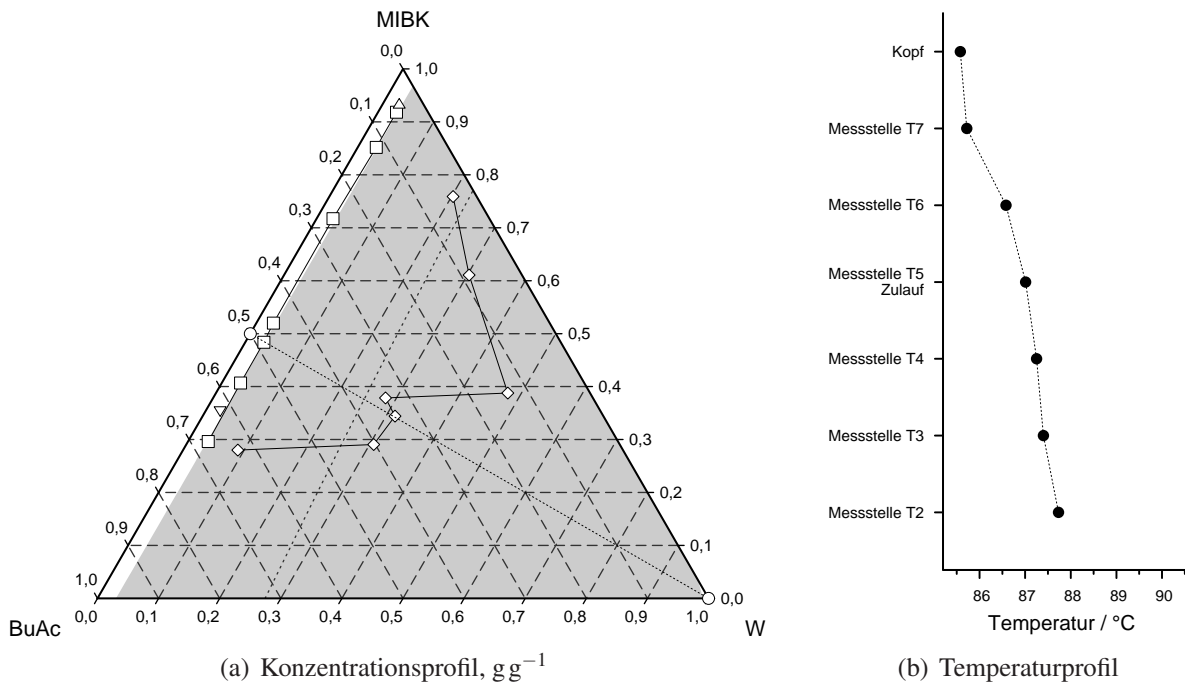


Abbildung 29: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = 7,33. □ organische flüssige Phase; ◇ Mischung beider flüssiger Phasen; ○ Zulauf, △ Kopfabzug, ▽ Sumpfabzug. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 8: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis 8,69.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	MIBK	BuAc	W	MIBK	BuAc	
Zulauf organisch	22,886	0,0	0,5	0,5				85,73
Zulauf wässrig	4,406	1,0	0,0	0,0				85,73
Kopfprodukt	5,171	0,0289	0,9330	0,0381				
Sumpfprodukt	23,988	0,0207	0,3033	0,6760				
Rücklauf org.	44,934							86,99
Rücklauf wässrig	14,700							86,99
Kopf / T8		0,2185	0,7530	0,0285	0,0286	0,9381	0,0333	85,51
Messstelle T7		0,1831	0,7391	0,0778	0,0249	0,8847	0,0904	85,70
Messstelle T6		0,4348	0,4578	0,1074	0,0317	0,7811	0,1872	86,39
Messstelle T5		0,2975	0,4305	0,2720	0,0303	0,5927	0,3770	86,75
Messstelle T4		0,2809	0,4335	0,2856	0,0237	0,5836	0,3927	87,10
Messstelle T3		0,2680	0,4209	0,3611	0,0329	0,5507	0,4164	87,19
Messstelle T2								87,69
Sumpf / T1		0,0741	0,3117	0,6142	0,0326	0,3255	0,6419	89,20
	$p = 957,7 \text{ mbar}$	$\Delta p = 7,7 \text{ mbar}$	$T_{17} = 18,84 ^\circ\text{C}$	$T_{18} = 22,52 ^\circ\text{C}$				

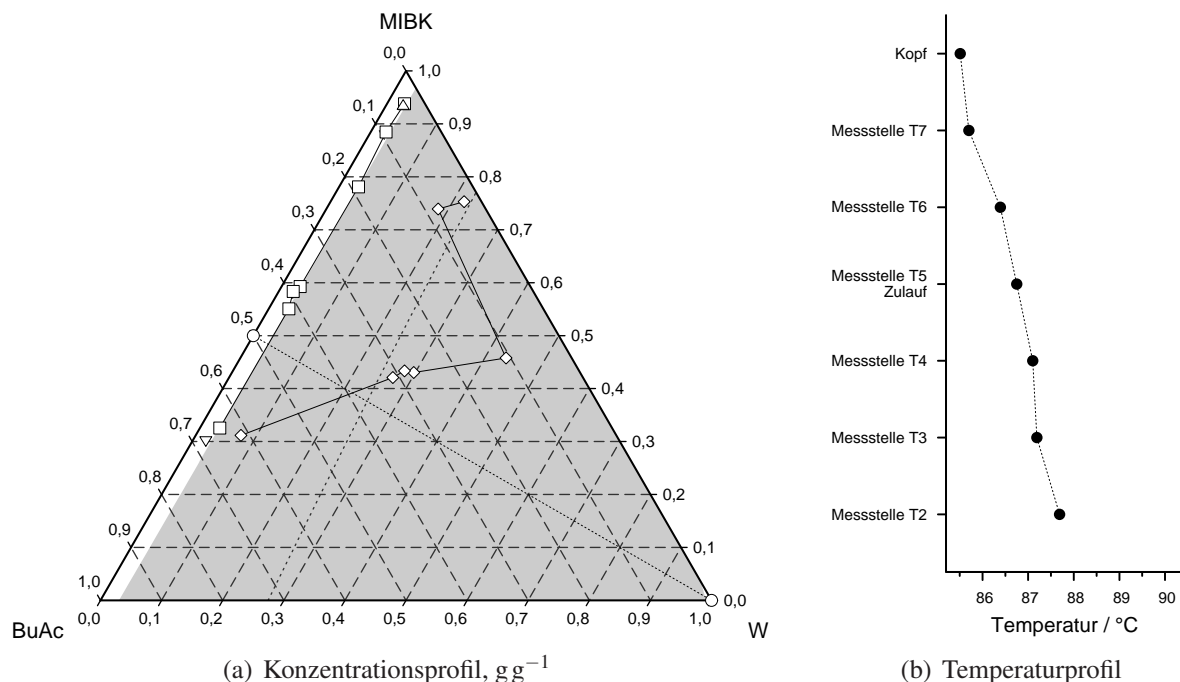
**Abbildung 30:** System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = 8,69. □ organische flüssige Phase; ◇ Mischung beider flüssiger Phasen; ○ Zulauf, △ Kopfabzug, ▽ Sumpfabzug. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 9: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis 10,05.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	MIBK	BuAc	W	MIBK	BuAc	
Zulauf organisch	20,426	0,0	0,5	0,5				86,40
Zulauf wässrig	4,970	1,0	0,0	0,0				86,40
Kopfprodukt	3,921	0,0306	0,9458	0,0236				
Sumpfprodukt	20,699	0,0126	0,3879	0,5995				
Rücklauf org.	39,398							86,94
Rücklauf wässrig	12,694							86,94
Kopf / T8		0,2145	0,7700	0,0155	0,0348	0,9424	0,0228	85,60
Messstelle T7		0,2437	0,7099	0,0464	0,0390	0,8989	0,0621	85,74
Messstelle T6		0,2224	0,6777	0,0999	0,0425	0,8190	0,1385	86,37
Messstelle T5		0,2489	0,5177	0,2333	0,0248	0,6735	0,3016	86,68
Messstelle T4		0,3217	0,4738	0,2045	0,0269	0,6748	0,2983	86,89
Messstelle T3		0,2920	0,4720	0,2360	0,0267	0,6419	0,3314	86,99
Messstelle T2								87,43
Sumpf / T1		0,1253	0,3616	0,5131	0,0386	0,3955	0,5659	88,25
	$p = 955,3 \text{ mbar}$	$\Delta p = 7,3 \text{ mbar}$	$T17 = 18,29^\circ\text{C}$	$T18 = 21,02^\circ\text{C}$				

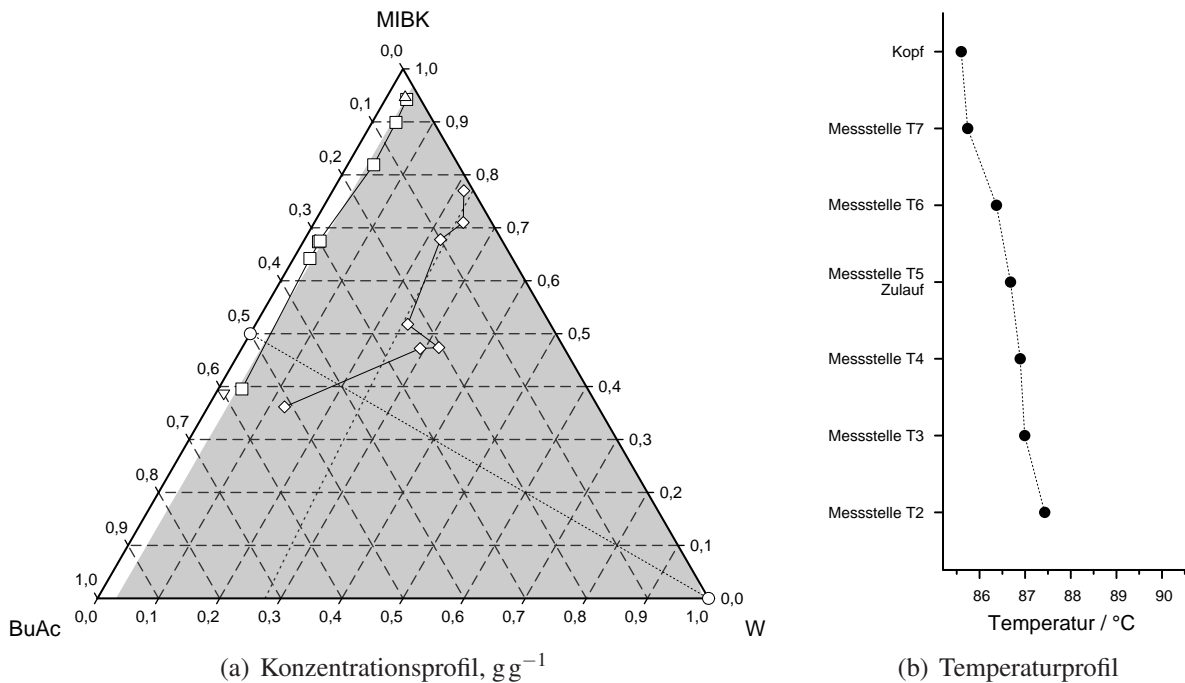


Abbildung 31: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = 10,05. □ organische flüssige Phase; ◇ Mischung beider flüssiger Phasen; ○ Zulauf, △ Kopfabzug, ▽ Sumpfabzug. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 10: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis 12,35.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	MIBK	BuAc	W	MIBK	BuAc	
Zulauf organisch	39,916	0,0	0,5	0,5				87,21
Zulauf wässrig	1,004	1,0	0,0	0,0				87,21
Kopfprodukt	3,515	0,0316	0,9180	0,0504				
Sumpfprodukt	39,289	0,0231	0,3049	0,6720				
Rücklauf org.	43,411							87,14
Rücklauf wässrig	13,869							87,14
Kopf / T8		0,2434	0,7223	0,0343	0,0257	0,9307	0,0436	85,77
Messstelle T7		0,2887	0,6316	0,0797	0,0279	0,8672	0,1049	85,92
Messstelle T6		0,2597	0,5695	0,1708	0,0261	0,7508	0,2231	86,70
Messstelle T5		0,2339	0,4160	0,3501	0,0254	0,5322	0,4424	87,13
Messstelle T4		0,2289	0,4133	0,3578	0,0287	0,5211	0,4502	87,38
Messstelle T3		0,2164	0,4076	0,3760	0,0244	0,5061	0,4695	87,43
Messstelle T2								87,72
Sumpf / T1		0,2292	0,2687	0,5021	0,0316	0,3352	0,6332	89,36
	$p = 962,7 \text{ mbar}$	$\Delta p = 7,5 \text{ mbar}$	$T_{17} = 18,83 \text{ }^\circ\text{C}$	$T_{18} = 21,14 \text{ }^\circ\text{C}$				

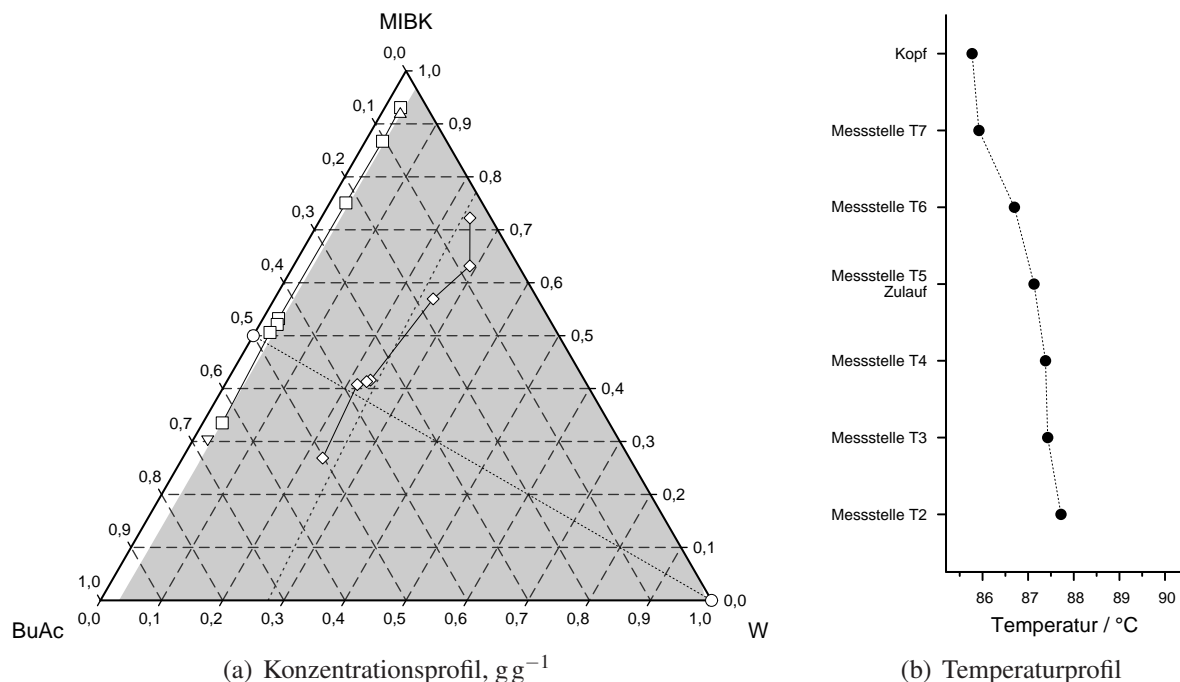


Abbildung 32: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = 12,35. \square organische flüssige Phase; \diamond Mischung beider flüssiger Phasen; \circ Zulauf, \triangle Kopfabzug, ∇ Sumpfabzug. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 11: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis 16,21.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	MIBK	BuAc	W	MIBK	BuAc	
Zulauf organisch	11,391	0,0	0,5	0,5				86,70
Zulauf wässrig	2,357	1,0	0,0	0,0				86,70
Kopfprodukt	2,946	0,0348	0,9451	0,0201				
Sumpfprodukt	11,882	0,0286	0,3899	0,5815				
Rücklauf org.	47,753							87,15
Rücklauf wässrig	14,848							87,15
Kopf / T8		0,2335	0,7519	0,0146	0,0231	0,9628	0,0141	85,44
Messstelle T7		0,2046	0,7658	0,0296	0,0217	0,9455	0,0328	85,52
Messstelle T6		0,3929	0,5569	0,0502	0,0271	0,8970	0,0759	86,11
Messstelle T5		0,3166	0,5077	0,1757	0,0262	0,7143	0,2595	86,30
Messstelle T4		0,2355	0,5794	0,1851	0,0260	0,7399	0,2341	86,60
Messstelle T3		0,3429	0,4504	0,2067	0,0264	0,6634	0,3102	86,73
Messstelle T2								87,25
Sumpf / T1		0,1078	0,3928	0,4994	0,0257	0,4280	0,5463	88,77
	$p = 955,1 \text{ mbar}$	$\Delta p = 7,7 \text{ mbar}$	$T_{17} = 18,99^\circ\text{C}$	$T_{18} = 22,52^\circ\text{C}$				

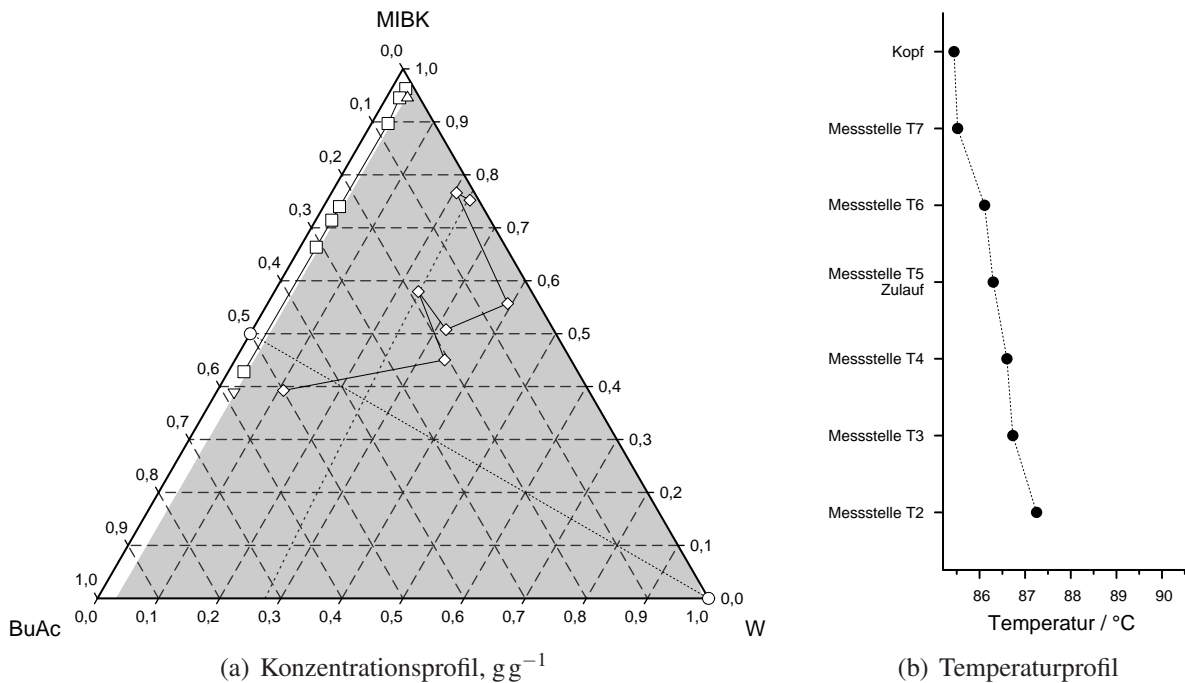


Abbildung 33: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = 16,21. \square organische flüssige Phase; \diamond Mischung beider flüssiger Phasen; \circ Zulauf, \triangle Kopfabzug, ∇ Sumpfabzug. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 12: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis 19,50.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	MIBK	BuAc	W	MIBK	BuAc	
Zulauf organisch	40,099	0,0	0,5	0,5				88,85
Zulauf wässrig	0,990	1,0	0,0	0,0				88,85
Kopfprodukt	2,079	0,0250	0,8434	0,1316				
Sumpfprodukt	46,040	0,0235	0,4626	0,5139				
Rücklauf org.	40,544							60,77
Rücklauf wässrig	12,550							60,77
Kopf / T8		0,2231	0,7233	0,0536	0,0288	0,9037	0,0675	86,27
Messstelle T7		0,2436	0,6659	0,0905	0,0247	0,8576	0,1177	86,33
Messstelle T6		0,2720	0,5840	0,1440	0,0331	0,7721	0,1948	86,99
Messstelle T5		0,1807	0,5087	0,3106	0,0284	0,6004	0,3712	87,30
Messstelle T4		0,1446	0,5254	0,3300	0,0290	0,5962	0,3748	87,45
Messstelle T3		0,1793	0,5011	0,3196	0,0323	0,5903	0,3774	87,50
Messstelle T2								87,70
Sumpf / T1		0,0663	0,4577	0,4760	0,0327	0,4747	0,4926	89,56
	$p = 976,6 \text{ mbar}$	$\Delta p = 7,4 \text{ mbar}$	$T17 = 21,06^\circ\text{C}$	$T18 = 21,46^\circ\text{C}$				

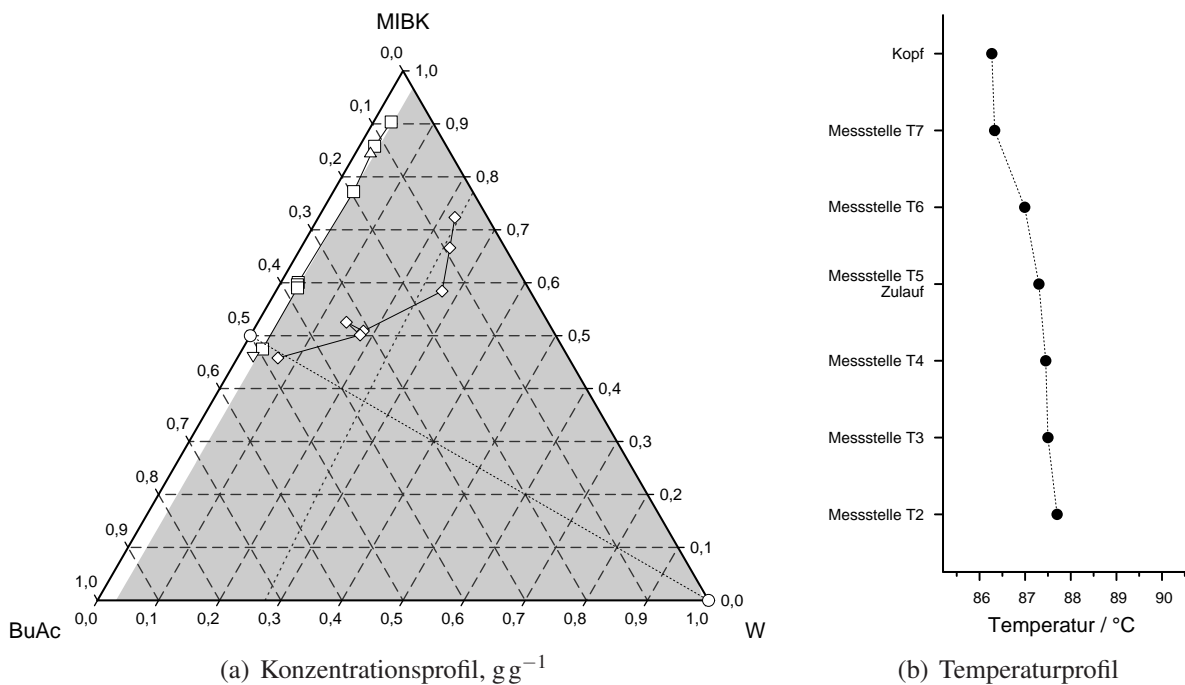


Abbildung 34: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = 19,50. \square organische flüssige Phase; \diamond Mischung beider flüssiger Phasen; \circ Zulauf, \triangle Kopfabzug, ∇ Sumpfabzug. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 13: System W – EAc – BuOH, Rücklaufverhältnis 0,52.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	EAc	BuOH	W	EAc	BuOH	
Zulauf gesamt	60,779	0,146	0,338	0,516				80,50
Kopfprodukt	20,779	0,0396	0,9535	0,0069				
Sumpfprodukt	39,740	0,2034	0,0088	0,7879				
Rücklauf org.	10,775							
Rücklauf wässrig	4,538							
Kopf / T8		0,0958	0,8952	0,0090	0,0402	0,9539	0,0059	66,83
Messstelle T7		0,2881	0,4230	0,2889	0,1474	0,5158	0,3368	74,31
Messstelle T6		0,3349	0,3274	0,3378	0,1728	0,3982	0,4291	78,93
Messstelle T5		0,1966	0,3144	0,4889	0,1863	0,3164	0,4973	79,61
Messstelle T4		0,1822	0,3395	0,4783	0,1782	0,3353	0,4865	79,61
Messstelle T3		0,2002	0,2929	0,5069	0,1906	0,2972	0,5121	80,61
Messstelle T2								90,09
Sumpf / T1		0,3638	0,0099	0,6263	0,2058	0,0088	0,7854	91,14
	$p = 955,0 \text{ mbar}$	$\Delta p = 6,5 \text{ mbar}$	$T_{17} = 28,80 ^\circ\text{C}$	$T_{18} = 22,16 ^\circ\text{C}$				

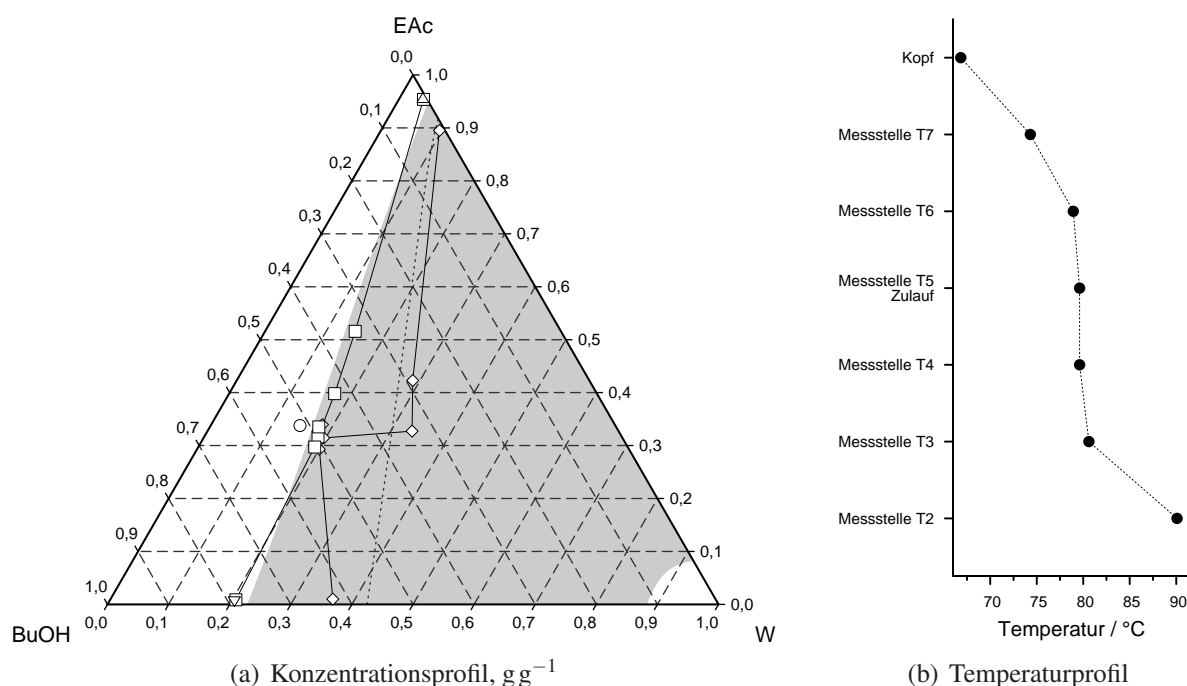


Abbildung 35: System W – EAc – BuOH, Rücklaufverhältnis = 0,52. □ organische flüssige Phase; ◇ Mischung beider flüssiger Phasen; ○ Zulauf, △ Kopfabzug, ▽ Sumpfabzug. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 14: System W – EAc – BuOH, Rücklaufverhältnis 1,54.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	EAc	BuOH	W	EAc	BuOH	
Zulauf gesamt	43,492	0,141	0,339	0,52				70,01
Kopfprodukt	15,810	0,0362	0,9639	0,0000				
Sumpfprodukt	28,444	0,2089	0,0000	0,7911				
Rücklauf org.	24,372							
Rücklauf wässrig	4,906							
Kopf / T8		0,0920	0,9080	0,0000	0,0466	0,9534	0,0000	67,20
Messstelle T7		0,1307	0,8693	0,0000	0,0437	0,9563	0,0000	68,91
Messstelle T6		0,1427	0,8573	0,0000	0,0492	0,9508	0,0000	69,33
Messstelle T5		0,1696	0,4603	0,3700	0,1590	0,4399	0,4011	72,38
Messstelle T4		0,2064	0,3786	0,4149	0,1691	0,3999	0,4310	80,13
Messstelle T3		0,3155	0,0136	0,6709	0,1935	0,0175	0,7891	91,40
Messstelle T2								91,71
Sumpf / T1		0,3645	0,0000	0,6355	0,1979	0,0000	0,8021	92,0
	$p = 972,8 \text{ mbar}$	$\Delta p = 6,6 \text{ mbar}$	$T17 = 21,24 ^\circ\text{C}$	$T18 = 21,75 ^\circ\text{C}$				

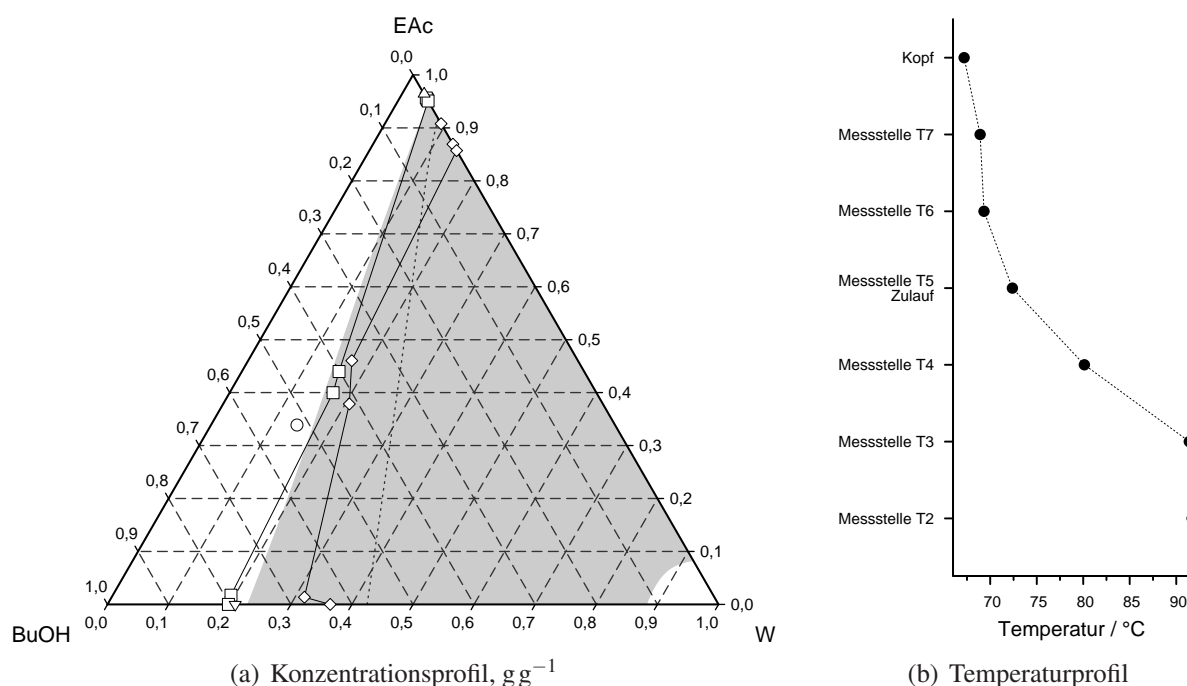


Abbildung 36: System W – EAc – BuOH, Rücklaufverhältnis = 1,54. \square organische flüssige Phase; \diamond Mischung beider flüssiger Phasen; \circ Zulauf, \triangle Kopfabzug, ∇ Sumpfabzug. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 15: System W – EAc – BuOH, Rücklaufverhältnis 2,64.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	EAc	BuOH	W	EAc	BuOH	
Zulauf gesamt	29,249	0,141	0,339	0,52				23,80
Kopfprodukt	9,516	0,0362	0,9638	0,0000				
Sumpfprodukt	18,932	0,2098	0,0000	0,7902				
Rücklauf org.	25,145							
Rücklauf wässrig	4,235							
Kopf / T8		0,0937	0,9063	0,0000	0,0386	0,9614	0,0000	66,50
Messstelle T7		0,0864	0,9136	0,0000	0,0560	0,9440	0,0000	68,23
Messstelle T6		0,1007	0,8993	0,0000	0,0489	0,9511	0,0000	68,65
Messstelle T5		0,1969	0,4911	0,3120	0,1473	0,5172	0,3355	73,17
Messstelle T4		0,3097	0,1123	0,5781	0,1982	0,0890	0,7128	89,19
Messstelle T3		0,3312	0,0000	0,6688	0,2107	0,0000	0,7893	91,1
Messstelle T2								91,2
Sumpf / T1		0,3819	0,0000	0,6181	0,2226	0,0000	0,7774	91,5
	$p = 952,7 \text{ mbar}$	$\Delta p = 6,5 \text{ mbar}$	$T17 = 23,80^\circ\text{C}$	$T18 = 21,83^\circ\text{C}$				

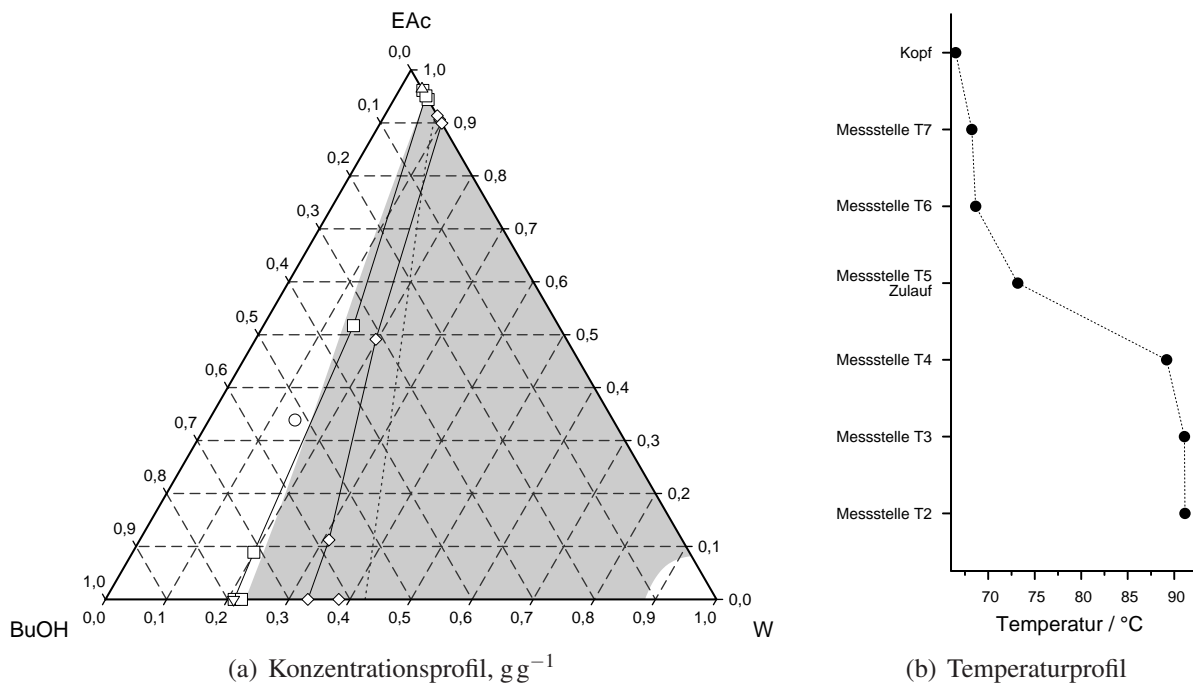


Abbildung 37: System W – EAc – BuOH, Rücklaufverhältnis = 2,64. □ organische flüssige Phase; ◇ Mischung beider flüssiger Phasen; ○ Zulauf, △ Kopfabzug, ▽ Sumpfabzug. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 16: System W – EAc – BuOH, Rücklaufverhältnis 5,73.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	EAc	BuOH	W	EAc	BuOH	
Zulauf gesamt	19,891	0,1406	0,3389	0,5205				37,01
Kopfprodukt	6,011	0,0362	0,9639	0,0000				
Sumpfprodukt	12,459	0,2089	0,0000	0,7911				
Rücklauf org.	34,432							
Rücklauf wässrig	4,868							
Kopf / T8		0,0837	0,9163	0,0000	0,0575	0,9425	0,0000	66,48
Messstelle T7		0,0778	0,9222	0,0000	0,0557	0,9443	0,0000	68,16
Messstelle T6		0,1660	0,8340	0,0000	0,0430	0,9570	0,0000	68,63
Messstelle T5		0,1805	0,5683	0,2512	0,1133	0,6090	0,2778	72,87
Messstelle T4		0,3614	0,0055	0,6332	0,1943	0,0056	0,8001	90,61
Messstelle T3		0,3650	0,0000	0,6350	0,1985	0,0000	0,8015	90,99
Messstelle T2								91,01
Sumpf / T1		0,3831	0,0000	0,6169	0,2067	0,0000	0,7933	91,31
	$p = 950,7 \text{ mbar}$	$\Delta p = 6,5 \text{ mbar}$	$T17 = 18,45 ^\circ\text{C}$	$T18 = 19,67 ^\circ\text{C}$				

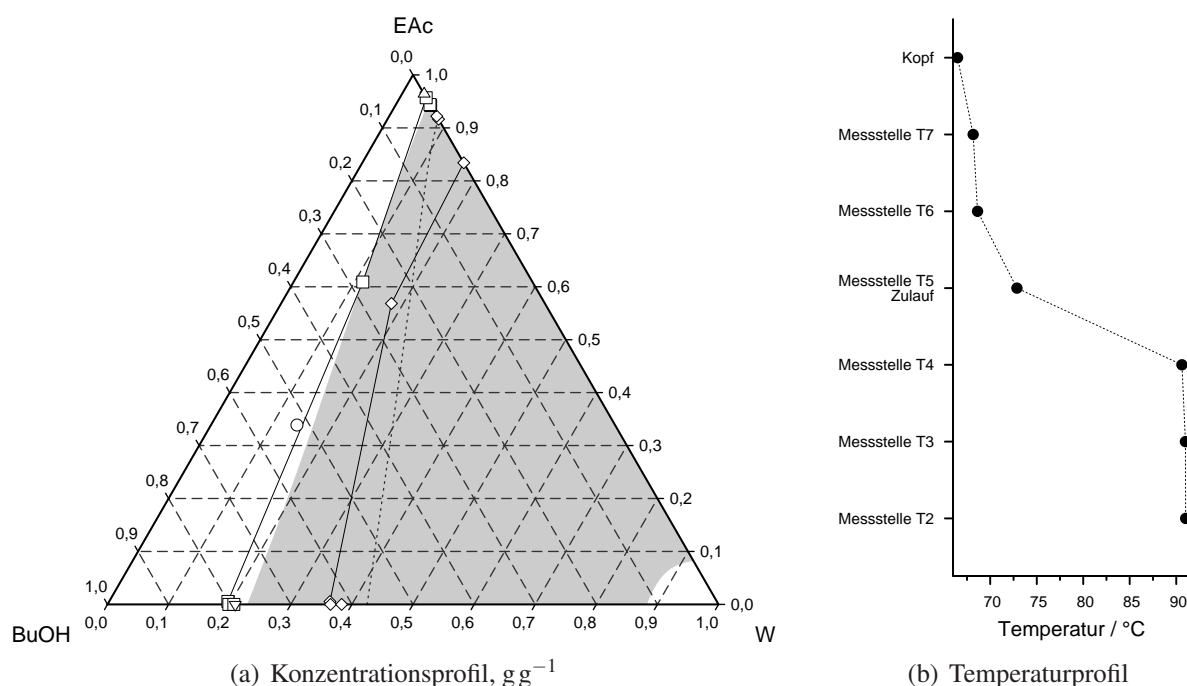


Abbildung 38: System W – EAc – BuOH, Rücklaufverhältnis = 5,73. \square organische flüssige Phase; \diamond Mischung beider flüssiger Phasen; \circ Zulauf, \triangle Kopfabzug, ∇ Sumpfabzug. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 17: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,0309 \text{ g g}^{-1}$.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	MIBK	BuAc	W	MIBK	BuAc	
Rücklauf org.	49,210							73,97
Rücklauf wässrig	14,416							73,97
Kopf / T8		0,2035	0,7913	0,0052	0,0334	0,9624	0,0042	86,01
Messstelle T7		0,2193	0,7734	0,0073	0,0356	0,9575	0,0069	86,18
Messstelle T6		0,3612	0,6281	0,0107	0,0433	0,9433	0,0134	86,58
Messstelle T5		0,2346	0,7440	0,0214	0,0388	0,9353	0,0259	86,61
Messstelle T4		0,2576	0,6839	0,0585	0,0349	0,8932	0,0719	86,65
Messstelle T3		0,2893	0,5500	0,1607	0,0319	0,7392	0,2289	87,00
Messstelle T2								92,62
Sumpf / T1		0,0309	0,3844	0,5847	0,0212	0,3874	0,5914	99,65
	$p = 972,9 \text{ mbar}$		$\Delta p = 6,4 \text{ mbar}$		$T_{17} = 21,72 ^\circ\text{C}$		$T_{18} = 21,83 ^\circ\text{C}$	

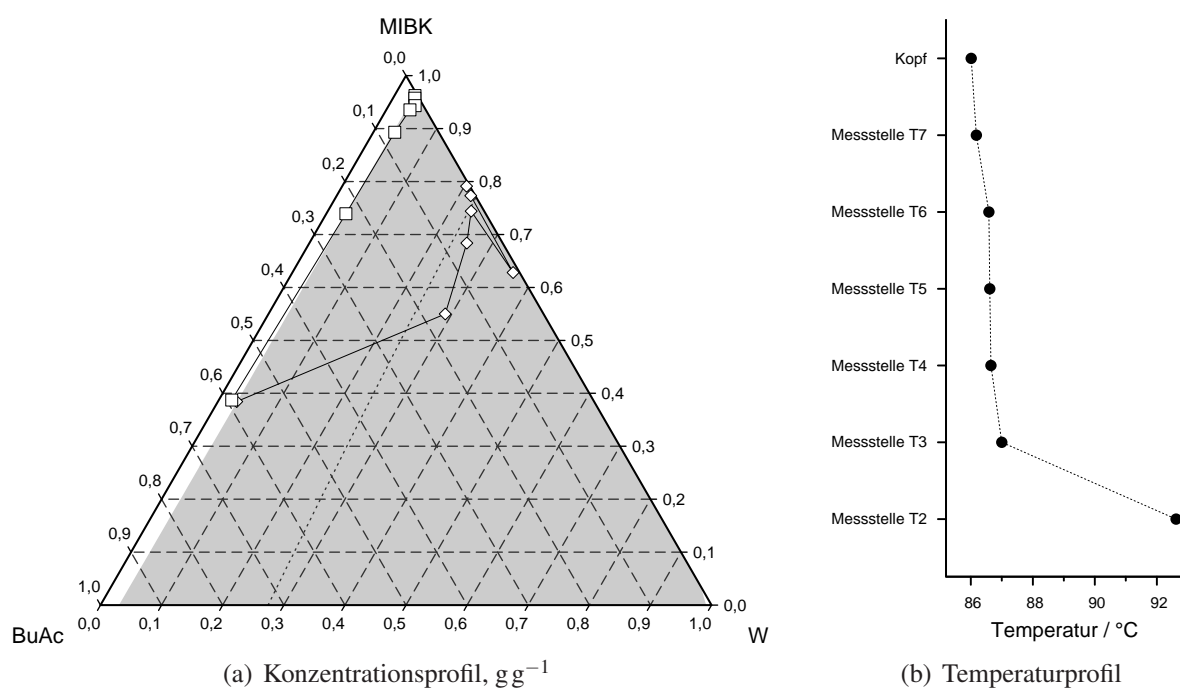
**Abbildung 39:** System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,0309 \text{ g g}^{-1}$.
□ organische flüssige Phase; ◇ Mischung beider flüssiger Phasen. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 18: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,0863 \text{ g g}^{-1}$.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	MIBK	BuAc	W	MIBK	BuAc	
Rücklauf org.	54,409							85,98
Rücklauf wässrig	16,116							85,98
Kopf / T8		0,2154	0,7795	0,0051	0,0292	0,9663	0,0045	85,70
Messstelle T7		0,2665	0,7255	0,0080	0,0277	0,9659	0,0064	85,70
Messstelle T6		0,2567	0,7311	0,0122	0,0286	0,9591	0,0123	86,21
Messstelle T5		0,3024	0,6736	0,0240	0,0289	0,9406	0,0305	86,20
Messstelle T4		0,2369	0,6998	0,0633	0,0245	0,8936	0,0819	86,51
Messstelle T3		0,2937	0,5454	0,1609	0,0362	0,7415	0,2223	86,85
Messstelle T2								87,64
Sumpf / T1		0,0863	0,3546	0,5591	0,0299	0,3747	0,5954	88,78
	$p = 965,7 \text{ mbar}$	$\Delta p = 8,0 \text{ mbar}$		$T_{17} = 21,76 ^\circ\text{C}$	$T_{18} = 22,53 ^\circ\text{C}$			

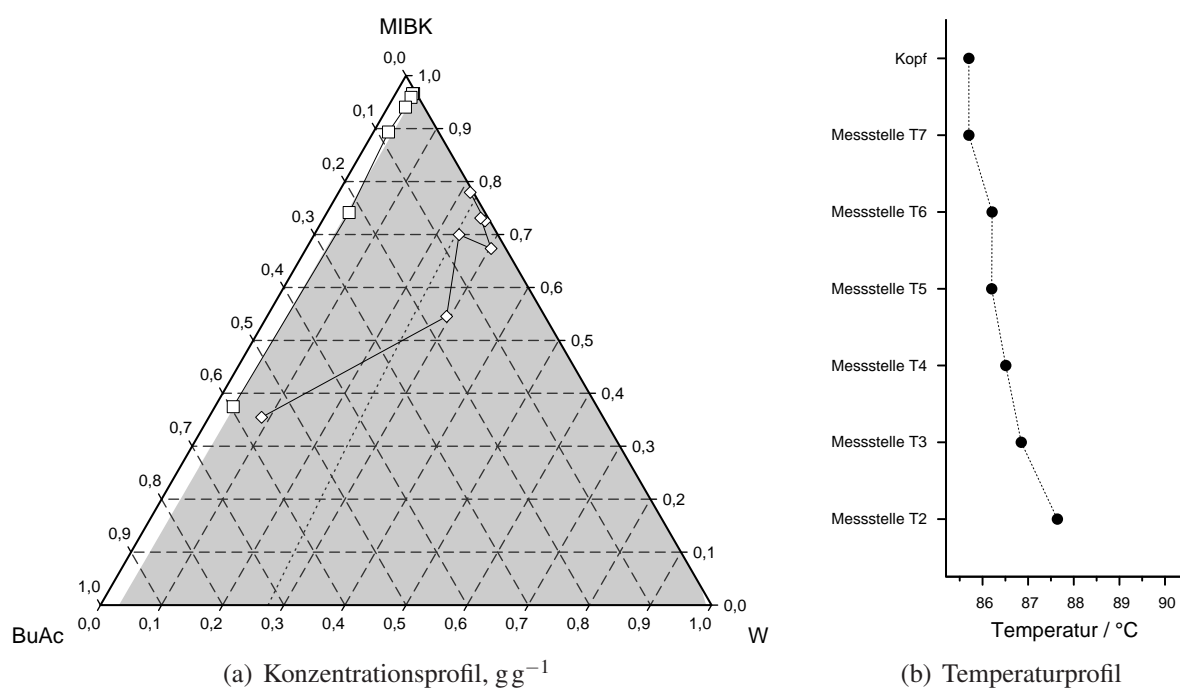
**Abbildung 40:** System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,0863 \text{ g g}^{-1}$.
□ organische flüssige Phase; ◇ Mischung beider flüssiger Phasen. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 19: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,3817 \text{ g g}^{-1}$.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	MIBK	BuAc	W	MIBK	BuAc	
Rücklauf org.	50,190							85,33
Rücklauf wässrig	14,701							85,33
Kopf / T8		0,2361	0,7589	0,0050	0,0354	0,9580	0,0066	86,23
Messstelle T7		0,2433	0,7484	0,0083	0,0395	0,9493	0,0112	86,37
Messstelle T6		0,3480	0,6382	0,0138	0,0795	0,8905	0,0300	86,78
Messstelle T5		0,2603	0,6984	0,0413	0,0341	0,9060	0,0599	86,82
Messstelle T4		0,2873	0,5957	0,1170	0,0511	0,7906	0,1583	87,17
Messstelle T3		0,3123	0,3921	0,2956	0,0484	0,5293	0,4223	87,84
Messstelle T2								88,99
Sumpf / T1		0,3817	0,0985	0,5198	0,0494	0,1497	0,8009	90,09
	$p = 978,2 \text{ mbar}$		$\Delta p = 7,6 \text{ mbar}$		$T_{17} = 21,64 ^\circ\text{C}$		$T_{18} = 21,74 ^\circ\text{C}$	

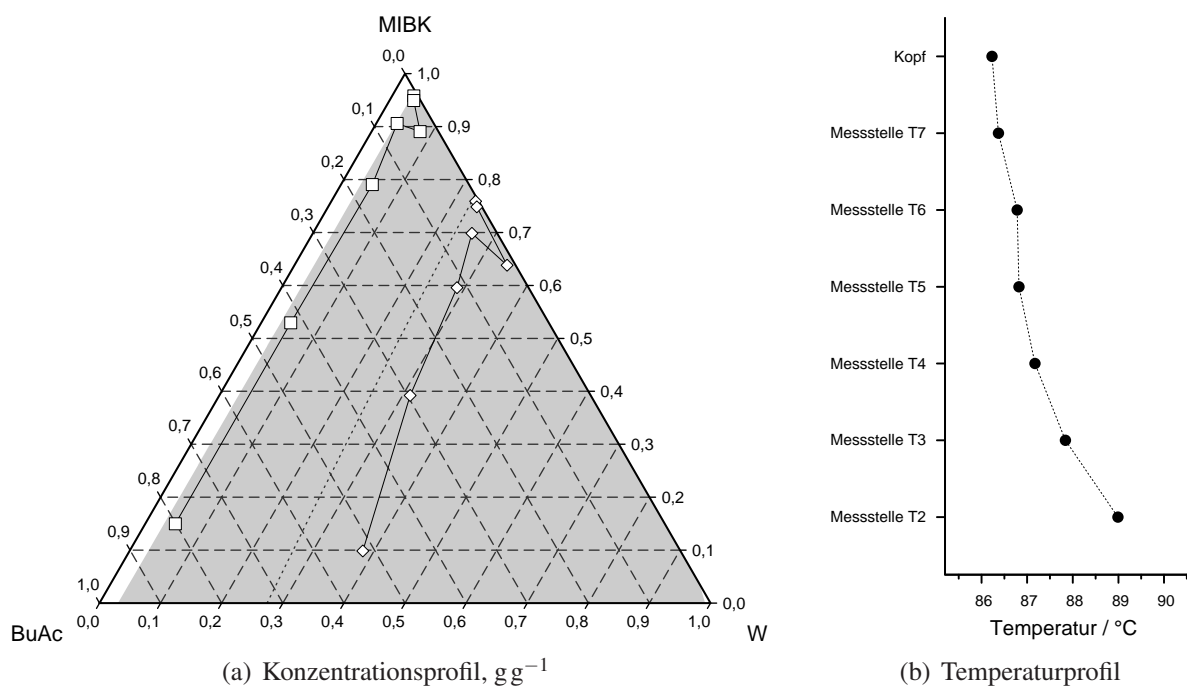
**Abbildung 41:** System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,3817 \text{ g g}^{-1}$.
□ organische flüssige Phase; ◇ Mischung beider flüssiger Phasen. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 20: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,3940 \text{ g g}^{-1}$.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	MIBK	BuAc	W	MIBK	BuAc	
Rücklauf org.	51,738							71,07
Rücklauf wässrig	15,235							71,07
Kopf / T8		0,2356	0,7521	0,0123	0,0397	0,9514	0,0089	85,74
Messstelle T7		0,1867	0,8007	0,0126	0,0338	0,9547	0,0115	85,87
Messstelle T6		0,2531	0,7251	0,0218	0,0454	0,9303	0,0243	86,29
Messstelle T5		0,2502	0,7089	0,0409	0,0360	0,9139	0,0501	86,29
Messstelle T4		0,2634	0,6546	0,0820	0,0452	0,8413	0,1135	86,62
Messstelle T3		0,2658	0,5421	0,1921	0,0403	0,6873	0,2724	87,00
Messstelle T2								88,16
Sumpf / T1		0,3940	0,1598	0,4462	0,0344	0,2494	0,7162	89,48
	$p = 961,5 \text{ mbar}$		$\Delta p = 7,7 \text{ mbar}$		$T_{17} = 20,90 ^\circ\text{C}$		$T_{18} = 21,66 ^\circ\text{C}$	

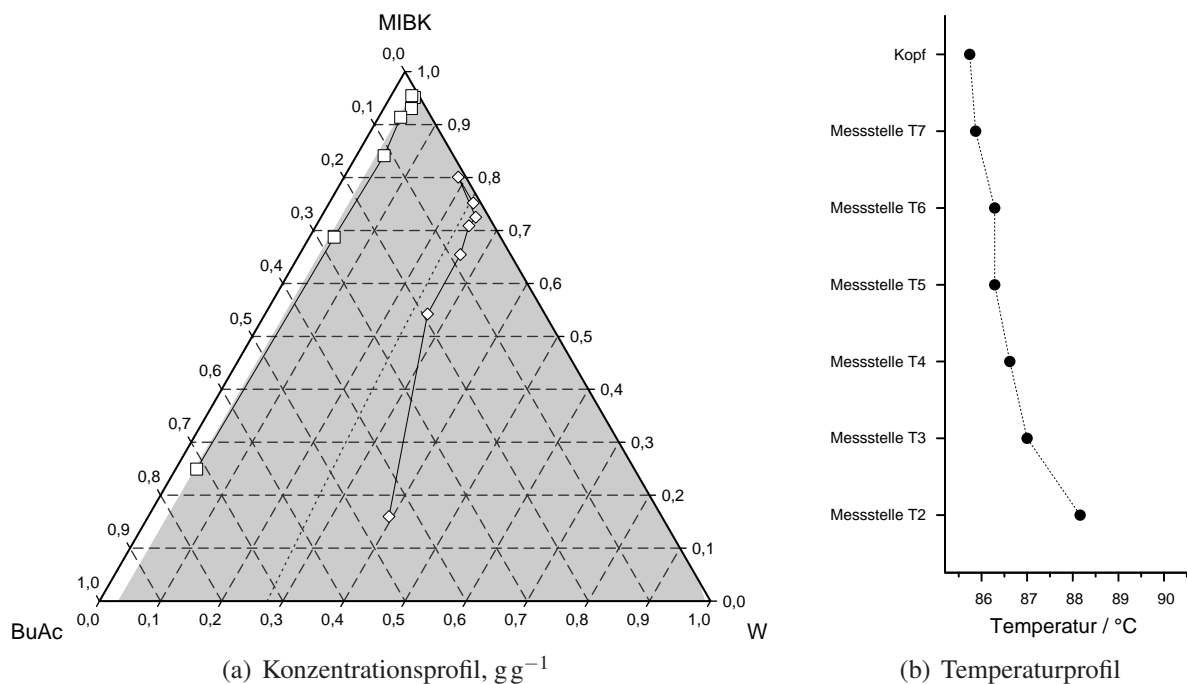
**Abbildung 42:** System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,394 \text{ g g}^{-1}$.
□ organische flüssige Phase; ◇ Mischung beider flüssiger Phasen. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 21: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,7457 \text{ g g}^{-1}$.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	MIBK	BuAc	W	MIBK	BuAc	
Rücklauf org.	84,320							78,24
Rücklauf wässrig	46,136							78,24
Kopf / T8		0,3090	0,6647	0,0263	0,0368	0,9264	0,0368	87,88
Messstelle T7		0,3118	0,6345	0,0537	0,0254	0,8979	0,0767	86,37
Messstelle T6		0,4884	0,4301	0,0815	0,0348	0,8050	0,1602	86,90
Messstelle T5		0,3382	0,4487	0,2131	0,0393	0,6557	0,3050	87,32
Messstelle T4		0,3028	0,2956	0,4016	0,0344	0,4046	0,5610	88,08
Messstelle T3		0,3492	0,1097	0,5411	0,0397	0,1514	0,8089	88,61
Messstelle T2								89,21
Sumpf / T1		0,7457	0,0126	0,2417	0,0795	0,0429	0,8775	89,82
	$p = 962,2 \text{ mbar}$	$\Delta p = 11,3 \text{ mbar}$		$T_{17} = 18,72^\circ\text{C}$		$T_{18} = 17,89^\circ\text{C}$		

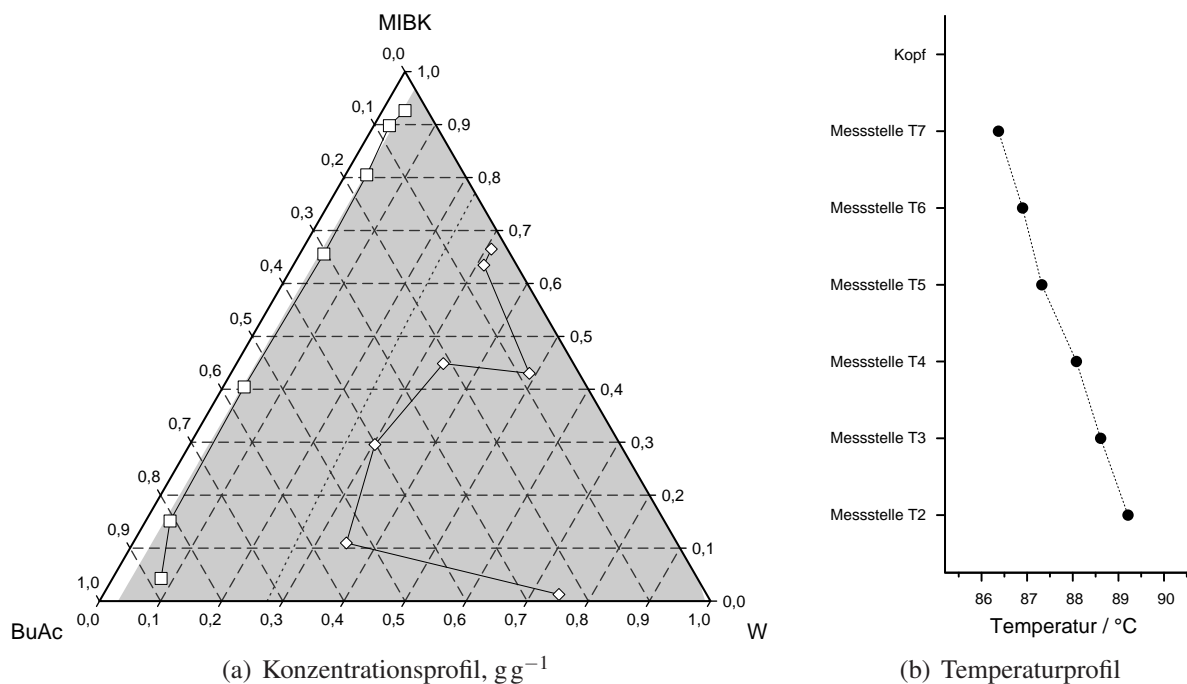
**Abbildung 43:** System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,7457 \text{ g g}^{-1}$.
□ organische flüssige Phase; ◇ Mischung beider flüssiger Phasen. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 22: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,7908 \text{ g g}^{-1}$.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	MIBK	BuAc	W	MIBK	BuAc	
Rücklauf org.	48,867							86,62
Rücklauf wässrig	14,506							86,62
Kopf / T8		0,2184	0,7500	0,0316	0,0327	0,9330	0,0343	86,18
Messstelle T7		0,2066	0,7142	0,0792	0,0390	0,8676	0,0934	86,34
Messstelle T6		0,3267	0,5058	0,1675	0,0333	0,7226	0,2441	87,05
Messstelle T5		0,2365	0,3250	0,4385	0,0360	0,3856	0,5784	87,83
Messstelle T4		0,2698	0,0747	0,6555	0,0268	0,0927	0,8805	89,02
Messstelle T3		0,2672	0,0120	0,7208	0,0342	0,0150	0,9508	89,47
Messstelle T2								89,54
Sumpf / T1		0,7908	0,0000	0,2092	0,0738	0,0105	0,9157	91,76
	$p = 973,5 \text{ mbar}$		$\Delta p = 7,6 \text{ mbar}$	$T_{17} = 20,44 \text{ }^\circ\text{C}$		$T_{18} = 22,04 \text{ }^\circ\text{C}$		

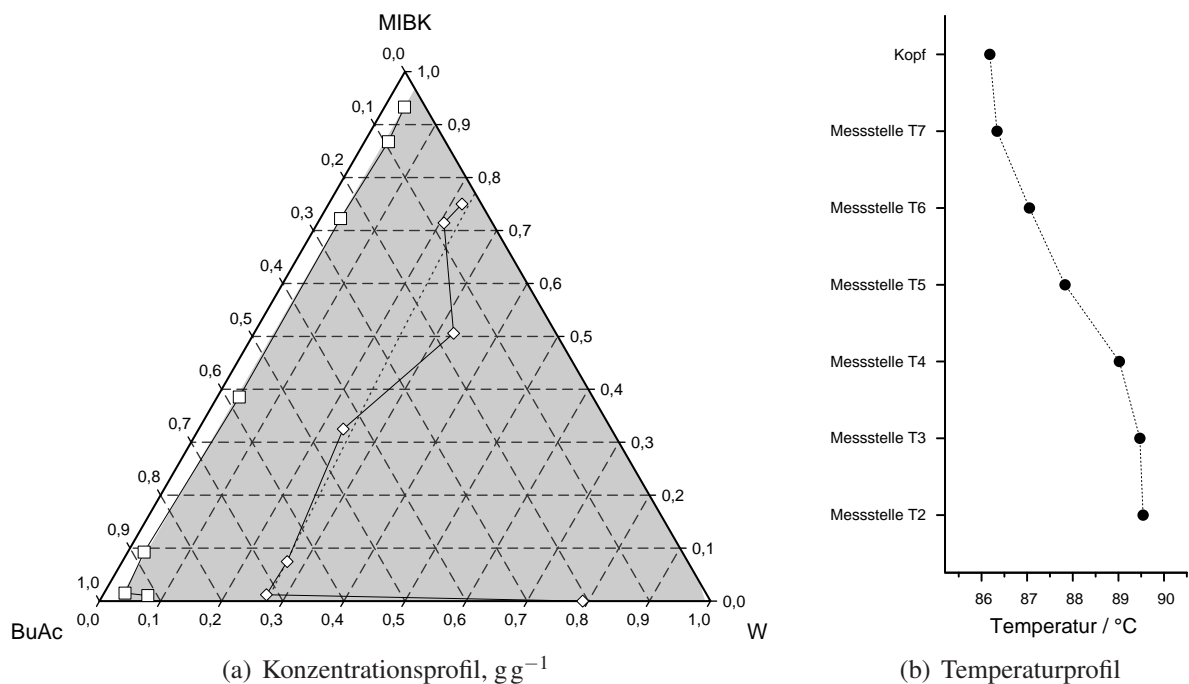
**Abbildung 44:** System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,7908 \text{ g g}^{-1}$.
□ organische flüssige Phase; ◇ Mischung beider flüssiger Phasen. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 23: System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,8267 \text{ g g}^{-1}$.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	MIBK	BuAc	W	MIBK	BuAc	
Rücklauf org.	52,851							85,47
Rücklauf wässrig	15,618							85,47
Kopf / T8		0,2559	0,7358	0,0083	0,0295	0,9617	0,0088	85,78
Messstelle T7		0,2688	0,7182	0,0130	0,0200	0,9634	0,0166	85,81
Messstelle T6		0,2619	0,7061	0,0320	0,0220	0,9410	0,0370	86,31
Messstelle T5		0,2902	0,6344	0,0754	0,0287	0,8707	0,1006	86,44
Messstelle T4		0,3851	0,4294	0,1855	0,0330	0,6682	0,2988	86,99
Messstelle T3		0,2649	0,2810	0,4541	0,0312	0,3523	0,6165	88,01
Messstelle T2								88,93
Sumpf / T1		0,8267	0,0124	0,1609	0,0523	0,0530	0,8947	91,48
	$p = 965,5 \text{ mbar}$		$\Delta p = 7,9 \text{ mbar}$	$T_{17} = 21,29 ^\circ\text{C}$		$T_{18} = 21,81 ^\circ\text{C}$		

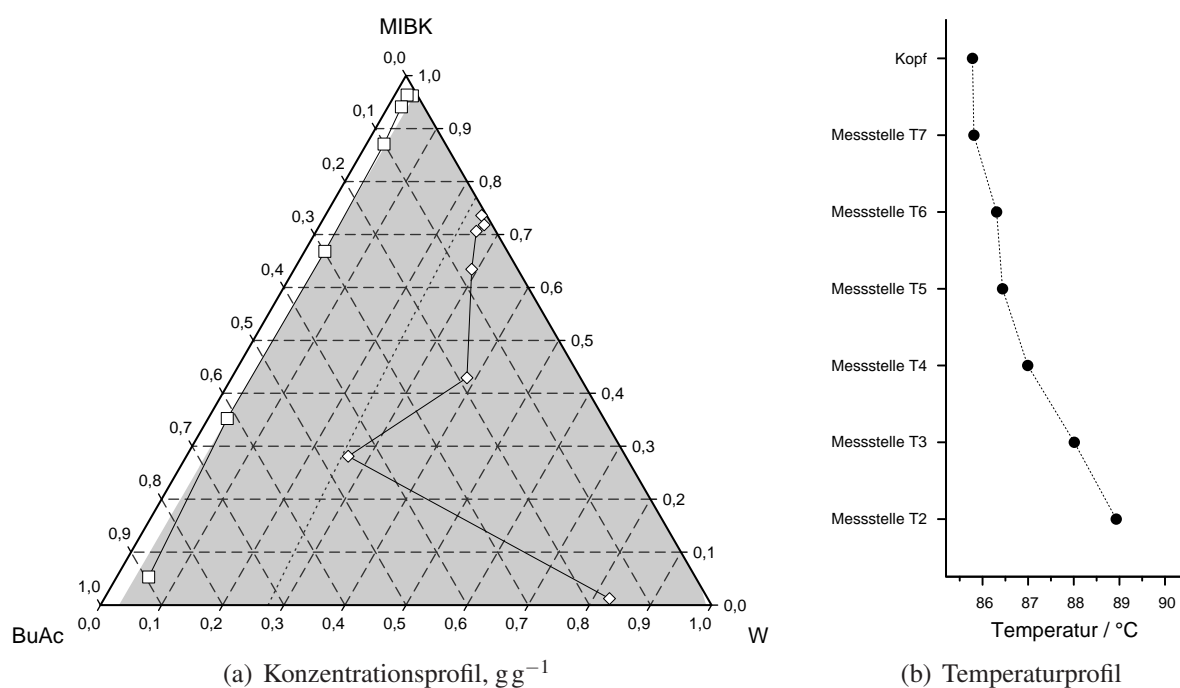
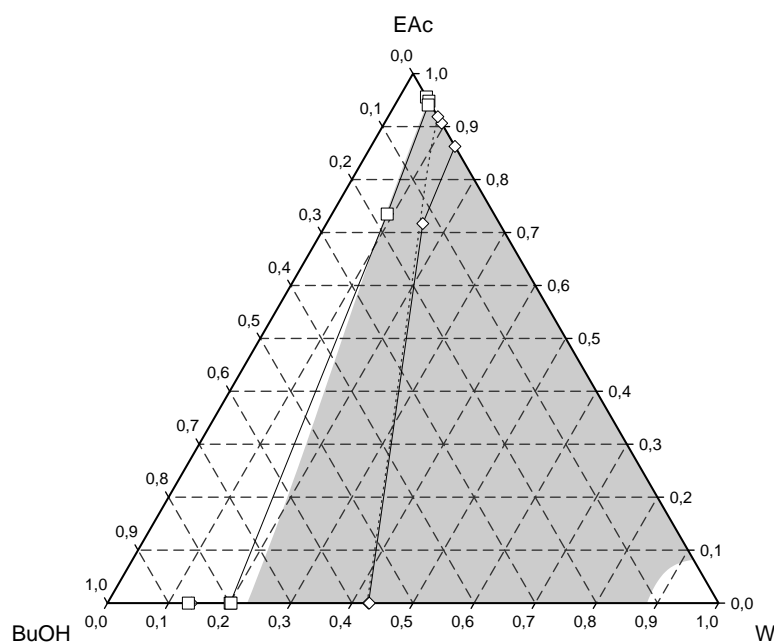
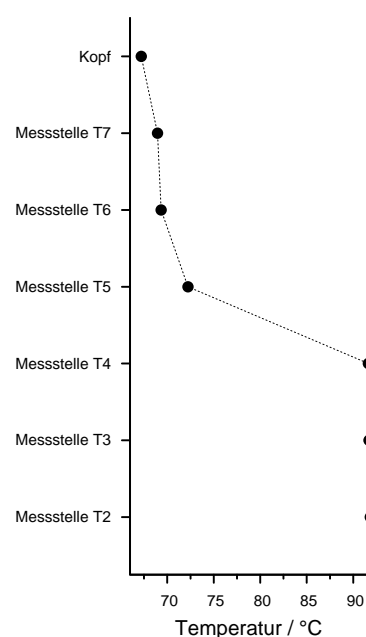
**Abbildung 45:** System W – MIBK – BuAc, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,8267 \text{ g g}^{-1}$.
□ organische flüssige Phase; ◇ Mischung beider flüssiger Phasen. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 24: System W – EAc – BuOH, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,1375 \text{ g g}^{-1}$.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	EAc	BuOH	W	EAc	BuOH	
Rücklauf org.	92,033							
Rücklauf wässrig	18,227							
Kopf / T8		0,0936	0,9064	0,0000	0,0441	0,9559	0,0000	67,21
Messstelle T7		0,0812	0,9188	0,0000	0,0520	0,9480	0,0000	68,95
Messstelle T6		0,1374	0,8626	0,0000	0,0546	0,9408	0,0047	69,35
Messstelle T5		0,1575	0,7169	0,1256	0,0903	0,7349	0,1748	72,23
Messstelle T4		0,4271	0,0000	0,5729	0,2007	0,0000	0,7993	91,62
Messstelle T3		0,4285	0,0000	0,5715	0,2021	0,0000	0,7979	91,70
Messstelle T2								91,83
Sumpf / T1		0,1375	0,0000	0,8625	0,1323	0,0000	0,8677	93,66
	$p = 976,0 \text{ mbar}$		$\Delta p = 7,5 \text{ mbar}$		$T17 = 20,28 \text{ }^\circ\text{C}$		$T18 = 25,33 \text{ }^\circ\text{C}$	

(a) Konzentrationsprofil, g g^{-1} 

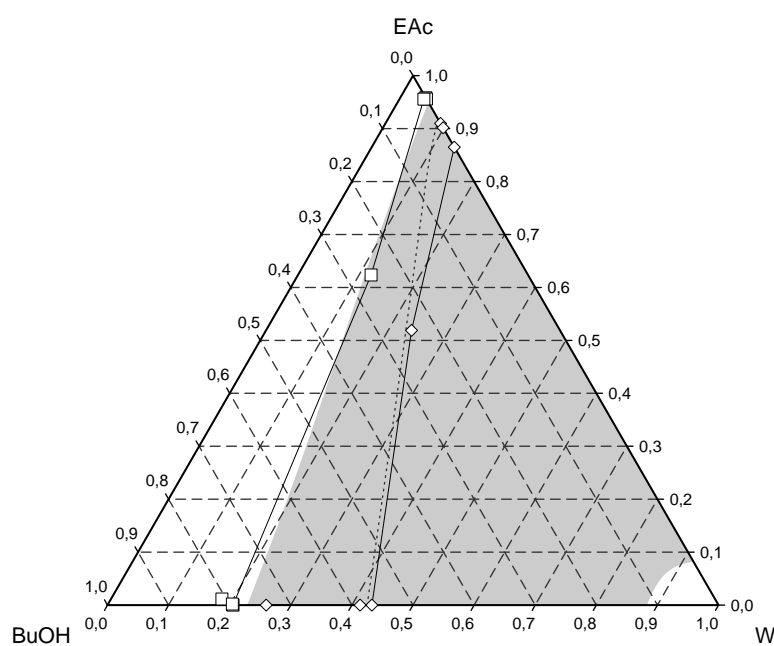
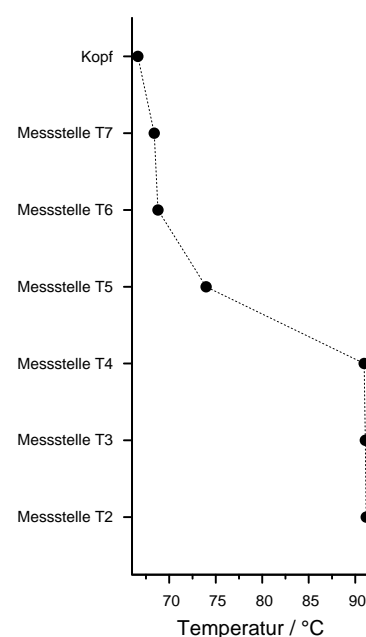
(b) Temperaturprofil

Abbildung 46: System W – EAc – BuOH, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,1375 \text{ g g}^{-1}$.

□ organische flüssige Phase; ◇ Mischung beider flüssiger Phasen. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 25: System W – EAc – BuOH, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,2596 \text{ g g}^{-1}$.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	EAc	BuOH	W	EAc	BuOH	
Rücklauf org.	69,016							
Rücklauf wässrig	9,905							
Kopf / T8		0,0902	0,9098	0,0000	0,0417	0,9583	0,0000	66,62
Messstelle T7		0,0984	0,9016	0,0000	0,0442	0,9558	0,0000	68,38
Messstelle T6		0,1350	0,8650	0,0000	0,0400	0,9556	0,0045	68,79
Messstelle T5		0,2383	0,5187	0,2430	0,1195	0,6236	0,2569	73,97
Messstelle T4		0,4326	0,0000	0,5674	0,2054	0,0000	0,7946	90,96
Messstelle T3		0,4134	0,0000	0,5866	0,1814	0,0115	0,8071	91,08
Messstelle T2								91,18
Sumpf / T1		0,2596	0,0000	0,7404	0,2033	0,0019	0,7948	91,52
	$p = 958,4 \text{ mbar}$		$\Delta p = 6,9 \text{ mbar}$		$T_{17} = 18,16 ^\circ\text{C}$		$T_{18} = 19,89 ^\circ\text{C}$	

(a) Konzentrationsprofil, g g^{-1} 

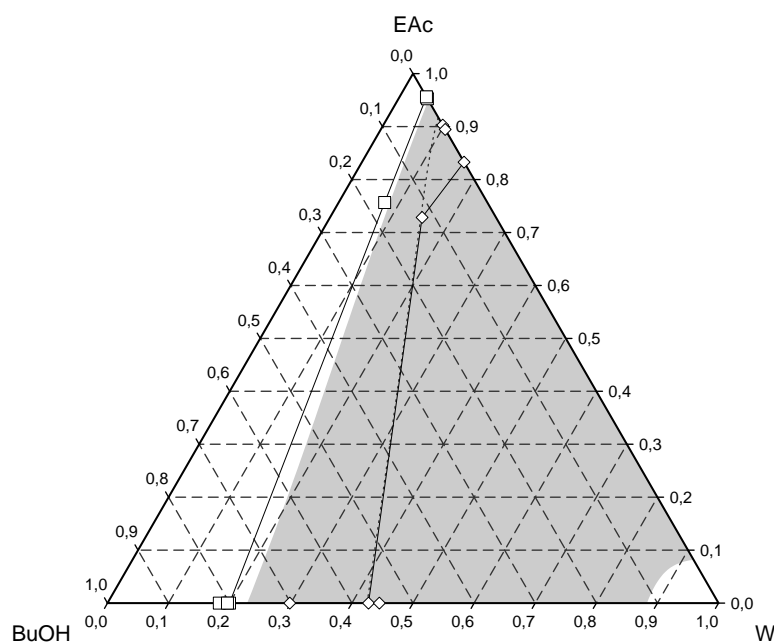
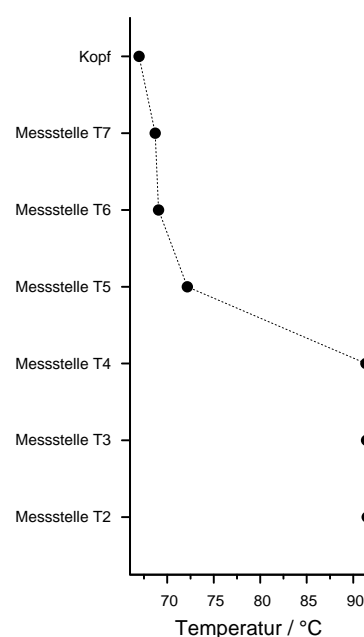
(b) Temperaturprofil

Abbildung 47: System W – EAc – BuOH, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,2596 \text{ g g}^{-1}$.

□ organische flüssige Phase; ◇ Mischung beider flüssiger Phasen. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 26: System W – EAc – BuOH, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,2982 \text{ g g}^{-1}$.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	EAc	BuOH	W	EAc	BuOH	
Rücklauf org.	66,850							
Rücklauf wässrig	9,632							
Kopf / T8		0,0971	0,9029	0,0000	0,0443	0,9557	0,0000	66,97
Messstelle T7		0,1055	0,8945	0,0000	0,0473	0,9527	0,0000	68,70
Messstelle T6		0,1672	0,8328	0,0000	0,0438	0,9562	0,0000	69,06
Messstelle T5		0,1508	0,7284	0,1209	0,0753	0,7567	0,1680	72,16
Messstelle T4		0,4272	0,0000	0,5728	0,1997	0,0000	0,8003	91,36
Messstelle T3		0,4450	0,0000	0,5550	0,1830	0,0000	0,8170	91,43
Messstelle T2								91,50
Sumpf / T1		0,2982	0,0000	0,7018	0,1963	0,0000	0,8037	91,67
	$p = 968,1 \text{ mbar}$		$\Delta p = 6,9 \text{ mbar}$		$T_{17} = 25,22 \text{ }^\circ\text{C}$		$T_{18} = 21,86 \text{ }^\circ\text{C}$	

(a) Konzentrationsprofil, g g^{-1} 

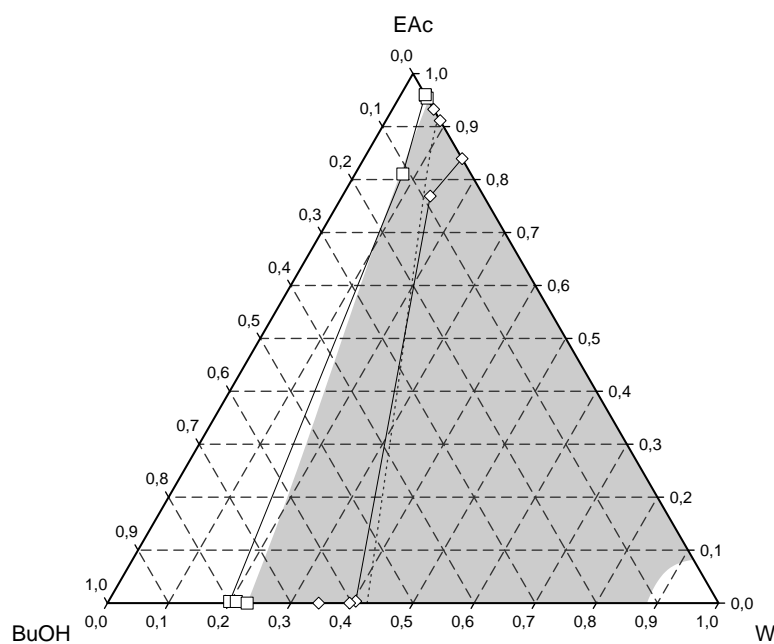
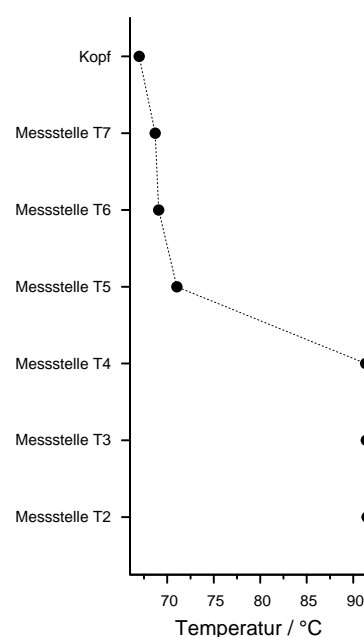
(b) Temperaturprofil

Abbildung 48: System W – EAc – BuOH, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,2982 \text{ g g}^{-1}$.

□ organische flüssige Phase; ◇ Mischung beider flüssiger Phasen. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 27: System W – EAc – BuOH, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,3456 \text{ g g}^{-1}$.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	EAc	BuOH	W	EAc	BuOH	
Rücklauf org.	64,425							
Rücklauf wässrig	5,654							
Kopf / T8		0,0888	0,9112	0,0000	0,0406	0,9594	0,0000	66,99
Messstelle T7		0,0675	0,9325	0,0000	0,0461	0,9539	0,0000	68,70
Messstelle T6		0,1606	0,8394	0,0000	0,0398	0,9602	0,0000	69,08
Messstelle T5		0,1440	0,7686	0,0874	0,0780	0,8106	0,1114	71,04
Messstelle T4		0,4044	0,0036	0,5920	0,1984	0,0032	0,7984	91,33
Messstelle T3		0,3963	0,0000	0,6037	0,2092	0,0031	0,7877	91,41
Messstelle T2								91,49
Sumpf / T1		0,3456	0,0000	0,6544	0,2285	0,0000	0,7715	91,65
	$p = 967,9 \text{ mbar}$		$\Delta p = 6,8 \text{ mbar}$		$T_{17} = 25,61 \text{ }^\circ\text{C}$		$T_{18} = 21,44 \text{ }^\circ\text{C}$	

(a) Konzentrationsprofil, g g^{-1} 

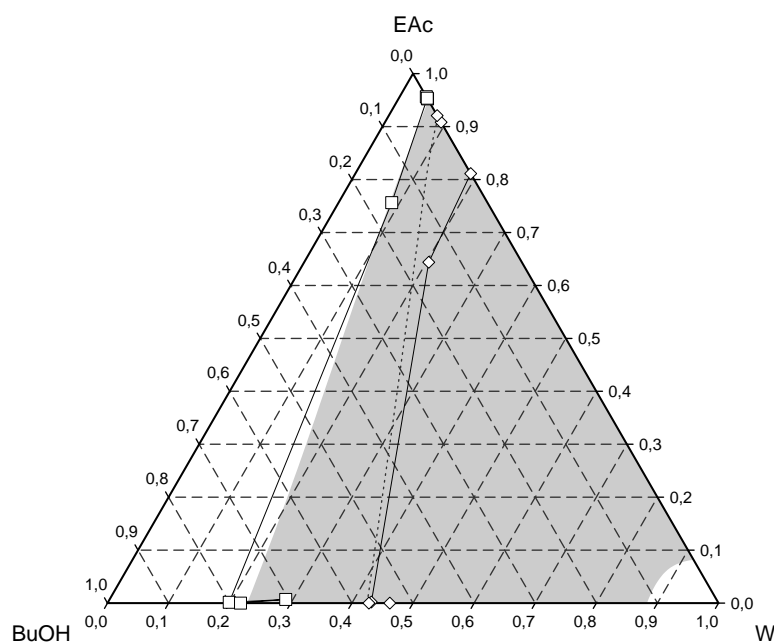
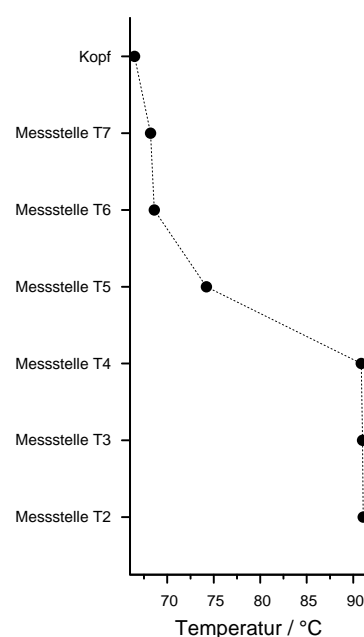
(b) Temperaturprofil

Abbildung 49: System W – EAc – BuOH, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,3456 \text{ g g}^{-1}$.

□ organische flüssige Phase; ◇ Mischung beider flüssiger Phasen. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 28: System W – EAc – BuOH, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,4621 \text{ g g}^{-1}$.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	EAc	BuOH	W	EAc	BuOH	
Rücklauf org.	30,287							
Rücklauf wässrig	2,842							
Kopf / T8		0,0918	0,9082	0,0000	0,0434	0,9566	0,0000	66,49
Messstelle T7		0,0791	0,9209	0,0000	0,0477	0,9523	0,0000	68,20
Messstelle T6		0,1888	0,8112	0,0000	0,0465	0,9535	0,0000	68,61
Messstelle T5		0,2040	0,6437	0,1523	0,0868	0,7565	0,1567	74,22
Messstelle T4		0,4309	0,0020	0,5671	0,1984	0,0016	0,8000	90,86
Messstelle T3		0,4279	0,0000	0,5721	0,2883	0,0068	0,7048	91,00
Messstelle T2								91,07
Sumpf / T1		0,4621	0,0000	0,5379	0,2177	0,0000	0,7823	91,47
	$p = 957,8 \text{ mbar}$		$\Delta p = 6,4 \text{ mbar}$		$T_{17} = 30,32 \text{ }^\circ\text{C}$		$T_{18} = 19,00 \text{ }^\circ\text{C}$	

(a) Konzentrationsprofil, g g^{-1} 

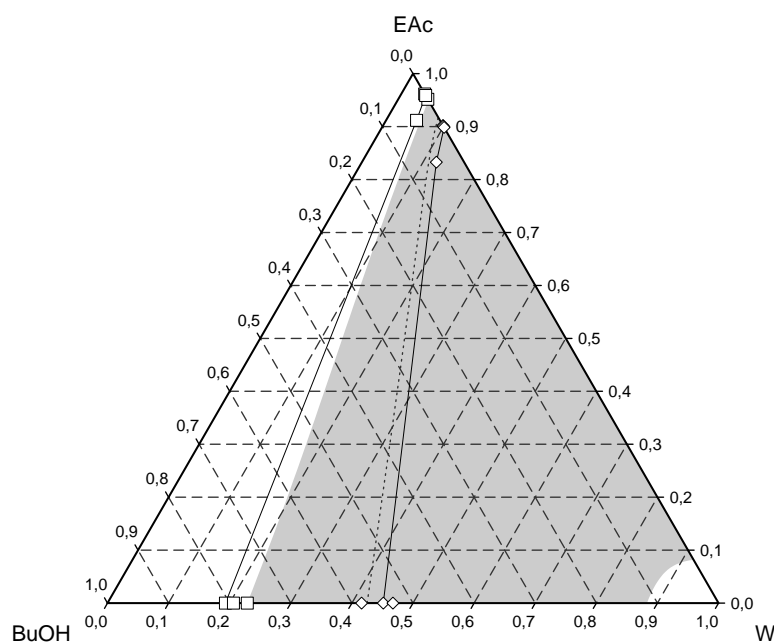
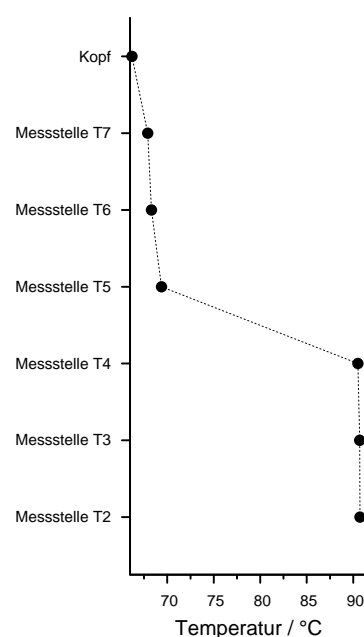
(b) Temperaturprofil

Abbildung 50: System W – EAc – BuOH, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,4621 \text{ g g}^{-1}$.

□ organische flüssige Phase; ◇ Mischung beider flüssiger Phasen. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Tabelle 29: System W – EAc – BuOH, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,4672 \text{ g g}^{-1}$.

	$\dot{m} / \text{g min}^{-1}$	$x_i^{ges} / \text{g g}^{-1}$			$x_i^{L1} / \text{g g}^{-1}$			$T / ^\circ\text{C}$
		W	EAc	BuOH	W	EAc	BuOH	
Rücklauf org.	26,759							
Rücklauf wässrig	3,139							
Kopf / T8		0,0980	0,9020	0,0000	0,0384	0,9616	0,0000	66,21
Messstelle T7		0,0992	0,9008	0,0000	0,0486	0,9514	0,0000	67,90
Messstelle T6		0,1016	0,8984	0,0000	0,0411	0,9589	0,0000	68,30
Messstelle T5		0,1218	0,8329	0,0454	0,0499	0,9117	0,0384	69,39
Messstelle T4		0,4513	0,0000	0,5487	0,1931	0,0000	0,8069	90,50
Messstelle T3		0,4159	0,0000	0,5841	0,2060	0,0000	0,7940	90,70
Messstelle T2								90,73
Sumpf / T1		0,4672	0,0000	0,5328	0,2288	0,0000	0,7712	91,08
	$p = 942,6 \text{ mbar}$		$\Delta p = 6,4 \text{ mbar}$		$T17 = 29,50 \text{ }^\circ\text{C}$		$T18 = 19,14 \text{ }^\circ\text{C}$	

(a) Konzentrationsprofil, g g^{-1} 

(b) Temperaturprofil

Abbildung 51: System W – EAc – BuOH, Rücklaufverhältnis = ∞ , $x_W^{Sumpf} = 0,4672 \text{ g g}^{-1}$.

□ organische flüssige Phase; ◇ Mischung beider flüssiger Phasen. Grau unterlegt: Mischungslücke.

Anhang C Stoffdatenmodelle

C.1 Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht BuAc – MIBK

Zum binären Gemisch aus Butylacetat und Methylisobutylketon (BuAc – MIBK) lagen keine Literaturdaten zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht vor.

Für die Messung wurde eine Weiterentwicklung einer von Rafflenbeul und Hartmann [69] beschriebenen Umlaufapparatur eingesetzt. Alle Messungen fanden bei 900 mbar statt, die Proben von Gas- und Flüssigphase wurden wie in Anhang A beschrieben mit einem Gaschromatographen analysiert.

Als Ausgangsstoffe wurden die selben Materialien verwendet, wie bei den Destillationsexperimenten. Diese enthielten bis zu 0,1 % Wasser. Eine Abschätzung ergibt, dass dadurch die Siedetemperatur der Reinstoffe um ca. 0,25 K absinkt. Die in Tabelle 30 und Abbildung 52 angegebenen Werte sind nicht um diesen Betrag korrigiert.

C.2 Stoffsystem BuAc – MIBK – W

Für die Mischungen aus Methylisobutylketon und Wasser sowie aus Butylacetat und Wasser lagen zahlreiche Literaturdaten zu Dampf-Flüssigkeits- und Flüssig-flüssig-Gleichgewichten vor.

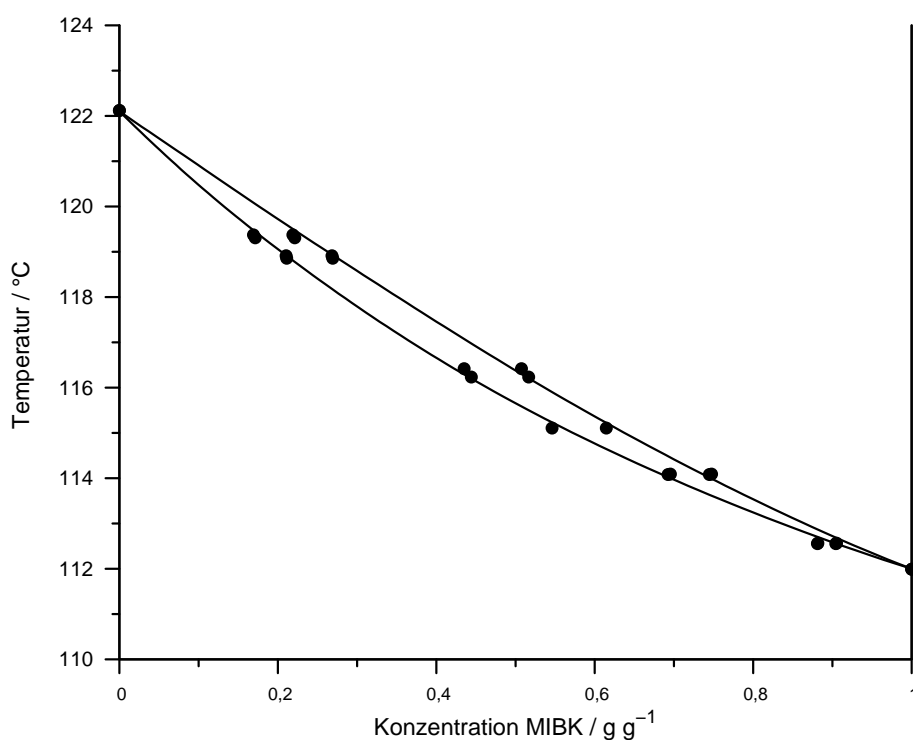
Ein Vergleich verschiedener G^E -Modelle (getestet wurden NRTL, UNIQUAC und UNIFAC; das einfachere Wilson-Modell scheidet von vornherein aus, da es nicht in der Lage ist, Flüssig-flüssig-Phasenzufälle zu modellieren) ergab, dass für dieses Stoffsystem das UNIQUAC-Modell (es wurde die in Gleichung 11 genannte Formulierung verwendet) mit einem Datensatz sowohl das Dampf-Flüssigkeits- als auch das Flüssig-flüssig-Gleichgewicht sehr gut beschreibt.

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{q_i \sum_j r_j x_j}{r_i \sum_j q_j x_j} - \sum_i q_i x_i \ln \frac{\sum_j G_{ji} q_j x_j}{\sum_j q_j x_j} \quad (11)$$

$$G_{ji} = \exp \frac{-A_{ji}}{RT}, \quad z = 10$$

Tabelle 30: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht zum Stoffsystem Butylacetat – Methylisobutylketon. $p = 900$ mbar.

$x_{MIBK}^L / \text{g g}^{-1}$	$x_{MIBK}^V / \text{g g}^{-1}$	$T / ^\circ\text{C}$
1,0	1,0	111,99
0,8811	0,9043	112,56
0,8816	0,9051	112,56
0,6925	0,7446	114,08
0,6954	0,7475	114,09
0,5462	0,6145	115,11
0,4442	0,5166	116,24
0,4351	0,5076	116,42
0,2111	0,2692	118,86
0,2105	0,2684	118,91
0,1715	0,2214	119,31
0,1692	0,2190	119,37
0,0	0,0	122,12

**Abbildung 52:** Txy-Diagramm, Butylacetat – Methylisobutylketon, $p = 900$ mbar. • Messung; Linie: UNIQUAC-Anpassung.

Diese Variante mit zwei anpassbaren binären Parametern pro Stoffpaar ist geeignet für stark nichtideale Systeme ohne Elektrolyte, wenn Wasser oder Alkohole beteiligt sind [4].

Das NRTL-Modell hat Probleme, mit einem Parametersatz gleichzeitig VLE und LLE gut zu beschreiben. Insbesondere die Temperaturabhängigkeit der Breite der Mischungslücke bereitet Schwierigkeiten. Eine befriedigende Wiedergabe der beiden Heteroazeotrope wäre nur möglich gewesen, wenn für VLE- und LLE-Berechnungen getrennte Parametersätze verwendet worden wären.

UNIQUAC-Parameter für das binäre System Methylisobutylketon – Wasser, die an den Dampf-Flüssigkeits-Datensatz von [70] angepasst wurden, geben auch die übrigen VLE-Daten aus [14], und die Flüssig-flüssig-Gleichgewichte aus [27, 71, 84, 96] sehr gut wieder. Die Breite der Mischungslücke, die damit für dieses binäre System vorhergesagt wird, stimmt auch mit den Resultaten aus den Destillationsexperimenten gut überein. Dort wurde eine etwas breitere Mischungslücke gefunden, als in der Literatur angegeben. Für das binäre System aus Butylacetat und Wasser wurden Dampf-Flüssigkeits-Messdaten aus [14, 30] und Flüssig-Flüssig-Messungen aus [10, 82, 88, 95] zum Anpassen der UNIQUAC-Parameter verwendet.

Parameter für Butylacetat und Methylisobutylketon wurden an eigene Messungen (siehe voriger Abschnitt) angepasst. Eine Aufstellung der aus den Anpassungen erhaltenen Parameter ist in Tabelle 31 gegeben, Abbildung 52 zeigt das Ergebnis der Anpassung graphisch.

Die gute Wiedergabe des Stoffverhaltens kann noch etwas verbessert werden, wenn die Gasphase nicht als „ideales Gas“ sondern mit der Zustandsgleichung von Redlich-Kwong-Soave [89] gerechnet wird.

Reinstoffdaten wie kritische Temperatur T_{kr} , kritischer Druck p_{kr} und kritisches Volumen v_{kr} sowie die UNIQUAC-Parameter r und q und die Molmassen wurden [2] entnommen. Korrelationen für die Wärmekapazität der Gasphase c_p^V , den Dampfdruck p^s , die Dichte der Flüssigkeit ρ^L und der azentrische Faktor ω stammen aus [16], wobei c_p^V eine Vorhersage nach der Methode von Benson ist. Sie passt besser zu den vorhandenen Messwerten als die übrigen Korrelationen. Eine Korrelation für die Verdampfungsenthalpie Δh_v wurde aus [43] entnommen, da sie am Besten zu den vorhandenen Messwerten passt.

Tabelle 31: Binäre UNIQUAC-Wechselwirkungsparameter für Methylisobutylketon (1) – Butylacetat (2) – Wasser (3) in J mol^{-1} .

$$\begin{array}{lll} A_{12} = 506,49 & A_{21} = -395,49 & A_{31} = 472,165 \\ A_{13} = 4164,193 & A_{23} = 2979,09 & A_{32} = 1790,6 \end{array}$$

C.3 Stoffsystem BuOH – EAc – W

Für 1-Butanol – Ethylacetat – Wasser sind Daten aus insgesamt 46 unterschiedlichen Literaturstellen in [2] gesammelt.

Auch in diesem Stoffsystem sind die Mischungslücken der binären Heteroazeotrope temperaturabhängig. Bei einem Vergleich von G^E -Modellen zeigten sich bei NRTL die gleichen Schwierigkeiten wie bei Butylacetat – Methylisobutylketon – Wasser. Allerdings zeigt das UNIFAC-Modell eine so gute Übereinstimmung mit den Messwerten – sowohl bei Dampf-Flüssigkeits- als auch bei Flüssig-flüssig-Gleichgewichten – dass auf eine aufwendige Anpassung von UNIQUAC-Parametern an die Messdaten verzichtet werden konnte. Auch bei diesem Stoffsystem kann die Wiedergabe noch etwas verbessert werden, indem die Gasphase mit der Zustandsgleichung nach Redlich-Kwong-Soave berechnet wird.

Die Reinstoffdaten für alle beteiligten Stoffe waren bereits in der mit gPROMS mitgelieferten Multiflash-Stoffdatenbank vorhanden. Ein Vergleich von Dampfdruck, kritischen Größen, Wärmekapazität des Gases, Dichte der Flüssigkeit und Verdampfungsenthalpie mit Messwerten und Korrelationen aus der Literatur [2, 16, 62, 117] zeigte eine gute Übereinstimmung, Korrekturen waren nicht nötig.

Anhang D Implementierungsdetails gPROMS-Modell

Im mathematischen Modell einer Dreiphasen-Gleichgewichtsstufe (siehe Kapitel 5.1.1) unterscheidet sich die bei drei vorliegenden Phasen hypothetische Zweiphasen-Lösung teilweise deutlich von der realen Dreiphasen-Lösung. Dies macht sich beispielsweise in einer anderen Gleichgewichtstemperatur bemerkbar. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass mit einer hypothetischen Flüssigphase gerechnet wird, deren Konzentration im Flüssig-flüssig-Zerfallsgebiet liegt. Das Stoffmodell liefert dafür nicht notwendigerweise sinnvolle Werte, was insbesondere am Rand und in den Ecken des Konzentrationsraumes und beim Umschalten zwischen den Fällen zu Konvergenzproblemen führen kann. Diese wurden in dieser Arbeit vermieden, indem in diesem Fall der Gleichungssatz des (hypothetischen) Zweiphasen-Falles durch Behelfs-Gleichungen ersetzt wird, die die Eigenschaften von Gas- und Flüssigphase als Mischung der eintretenden Strömen berechnen:

$$\dot{n}^{V,2Ph} = \dot{n}^{V,ein} \quad (12a)$$

$$\dot{x}_i^{V,2Ph} = \dot{x}_i^{V,ein} \quad (12b)$$

$$\dot{n}^{L,2Ph} = \dot{n}^{L1,ein} + \dot{n}^{L2,ein} \quad (12c)$$

$$\dot{n}^{L,2Ph} x_i^{L,2Ph} = \dot{n}^{L1,ein} x_i^{L1,ein} + \dot{n}^{L2,ein} x_i^{L2,ein} \quad (12d)$$

$$h^{V,2Ph} = h^{V,ein} \quad (12e)$$

$$h^{L,2Ph} = h^{L1,ein} + h^{L2,ein} \quad (12f)$$

$$T^{2Ph} = T^{3Ph} \quad (12g)$$

mit $i = 1 \dots N_C$. Dem in Kapitel 5.1.1 beschriebenen Vorgehen zur Ermittlung der Phasenanzahl tut dies keinen Abbruch, da diese hypothetische Lösung verworfen wird. Diese Gleichungen dienen lediglich dazu, die in ihnen errechneten Variablen auf Werten zu halten, die für den numerischen Löser gute Startwerte beim Umschalten auf den Zweiphasen-Fall darstellen.

Anhang E Elemente der Freiheitsgradanalyse

E.1 Kombinationsalgorithmus

Der von Henley und Seader [28] entwickelte Algorithmus zur Analyse der Freiheitsgrade eines Prozesses summiert die Anzahl der Variablen und die Anzahl der Gleichungen der Einzelelemente auf, aus denen der Prozess aufgebaut ist.

Bei der Summation über alle Elemente müssen die Variablen bzw. Gleichungen von redundanten (in zwei Elementen auftretenden) Strömen wieder eliminiert werden. Zusätzlich während des Zusammenbaus eingeführte Variablen (z. B. beim Aufbau eines Elements aus einer variablen Anzahl von Einzelelementen die zusätzliche Variable Stufenzahl N_S) werden ebenfalls berücksichtigt. Damit ergibt sich die Anzahl der Variablen N_V und Gleichungen N_E wie folgt:

$$N_V = \sum_{\text{Elemente}} N_{V,e} - N_R(N_C + 3) + N_A \quad (13)$$

$$N_E = \sum_{\text{Elemente}} N_{E,e} - N_R \cdot 1 \quad (14)$$

Die Zahl der Designvariablen der Kombination ergibt sich aus der Differenz:

$$N_D = N_V - N_E$$

Alternativ kann sie auch aus der Zahl der Designvariablen der Einzelelemente ermittelt werden, wieder unter Berücksichtigung der redundanten Ströme:

$$N_D = \sum_{\text{Elemente}} N_{D,e} - N_R(N_C + 2) + N_A$$

E.2 Ströme

Einphasige Stoffströme sind durch die Größen Massenstrom \dot{m} , Zusammensetzung \underline{x} , Temperatur T und Druck p vollständig beschrieben. Wenn Ströme im Modell mehrphasig werden dürfen, ist die Temperatur T nicht zur Beschreibung geeignet, da beispielsweise bei einem

Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im Reinstoff die Temperatur nichts über die Phasenanteile aussagt. Es muss stattdessen die Enthalpie h verwendet, oder als zusätzliche Variable der Phasenanteil eingeführt werden. Die Aufteilung des Prozesses gemäß Abbildung 3(b) (Seite 22) wurde so gestaltet, dass dieser Fall nicht auftritt, die nachfolgende Betrachtung verwendet daher der Übersichtlichkeit halber die Temperatur T . Da die Enthalpie eine Funktion der Temperatur ist ($h = f(T, p, \underline{x})$), muss die Enthalpie bei Wahl von T – wie andere Stoffeigenschaften auch – nicht extra als Variable gezählt werden. Zu beachten ist, dass von den N_C Massenanteilen \underline{x} eines Stroms nur $N_C - 1$ linear unabhängig sind, das verbleibende Element ist durch die Schließbedingung $\sum_i x_i = 1$ gegeben. Damit zählt ein Strom $(N_C + 3) - 1 = N_C + 2$ Variablen. Der verwendete Algorithmus nach Henley und Seader [28] zählt aus Gründen der Übersichtlichkeit trotzdem $(N_C + 3)$ Variablen pro Strom und dafür eine Gleichung – die Schließbedingung – mehr.

E.3 Einzelemente

Tabelle 32 führt die nach der Zerlegung des Fließbilds erhaltenen Einzelemente auf.

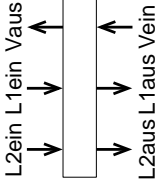
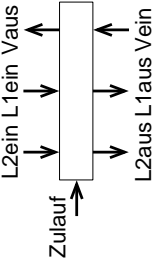
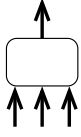
Zu jedem Element sind die Anzahl der Variablen und die Anzahl und Art der Gleichungen angegeben, die für die Berechnung der Eigenschaften der das Element verlassenden Ströme nötig sind.

Im Kopfkondensator sollen aus einer Gasphase zwei flüssige Phasen entstehen (vgl. Abbildung in Tabelle 32). Dies ist z. B. dann gegeben, wenn eine der sich ergebenden Designvariablen durch die Annahme 'flüssig siedend' oder 'unterkühlt' festgelegt wird (siehe Abschnitt E.5).

Im betrachteten Prozess dient das Element Dekanter dazu, einen zweiphasigen Flüssigkeitsstrom bei einer gegebenen Temperatur (im allgemeinen Raumtemperatur) in zwei einphasige Flüssigkeitsströme zu teilen. Wie oben bereits erläutert, sind im abstrahierten Fließbild auch zweiphasige Flüssigkeitsströme bereits als zwei einzelne Ströme dargestellt. Auf die Zahl der Freiheitsgrade/Designvariablen hat das keinen Einfluss, wie leicht nachgeprüft werden kann.

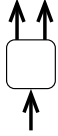
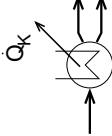
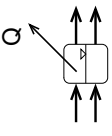
Im Rücklaufvorwärmer und im Feedvorwärmer werden zwei flüssige Ströme (physikalisch ein flüssiger Strom mit zwei Phasen) erwärmt. Dabei ist davon auszugehen, dass sich zwischen den beiden Phasen ein Gleichgewicht ausbildet, das Element entspricht also dem Dekanter in Tabelle 32.

Tabelle 32: Einzelelemente der Zerlegung nach [28].

Element	Anzahl der Variablen	Gleichungen
Dreiphasen-Gleichgewichtsstufe (ohne Wärmestrom) 	6 Ströme $\rightarrow 6(N_C + 3)$	Mechanisches Gleichgewicht $p^{Vaus} = p^{L1aus} = p^{L2aus}$ Thermisches Gleichgewicht $T^{Vaus} = T^{L1aus} = T^{L2aus}$ Phasengleichgewicht (Komponenten-)Mengenbilanz ¹ Energiebilanz Schließbedingung V-L1 und L1-L2 6 Ströme
Dreiphasen-Gleichgewichtsstufe mit Wärmestrom	6 + 1 Ströme $\rightarrow 6(N_C + 3) + 1$	$3N_C + 11$
Dreiphasen-Gleichgewichtsstufe mit zusätzlichem Eingangsstrom 	7 (N _C + 3)	Eine zusätzliche Schließbedingung $3N_C + 12$
Mischer 	4 Ströme $\rightarrow 4(N_C + 3)$	Komponentenmengenbilanz Energiebilanz Schließbedingung 4 Ströme
		N_C 1 4 $\frac{N_C + 5}{}$

¹ Alternativ können auch nur $N_C - 1$ Komponentenmengenbilanzen verwendet und dafür die Gesamt mengenbilanz substituiert werden

Tabelle 32: (Fortsetzung)

Element	Anzahl der Variablen	Gleichungen
Stromteiler 	3 Ströme $\rightarrow 3(N_C + 3)$	Mechanisches Gleichgewicht $p^{aus1} = p^{aus2}$ Thermisches Gleichgewicht $T^{aus1} = T^{aus2}$ Konz. der Ausgangsströme identisch $x_i^{aus1} = x_i^{aus2}$ Komponentenmengenbilanz $N_C - 1$ Energiebilanz N_C Schließbedingung 1 3 Ströme 3 $\hline 2N_C + 5$
Kondensator 	3 Stoffströme + 1 Wärmestrom $\rightarrow 3(N_C + 3) + 1$	Mechanisches Gleichgewicht $p^{aus1} = p^{aus2}$ Thermisches Gleichgewicht $T^{aus1} = T^{aus2}$ Phasengleichgewicht L1-L2 N_C Komponentenmengenbilanz N_C Energiebilanz 1 Schließbedingung 3 $\hline 2N_C + 6$
Dekanter 	4 Stoffströme + 1 Wärmestrom $\rightarrow 4(N_C + 3) + 1$	Mechanisches Gleichgewicht $p^{aus1} = p^{aus2}$ Thermisches Gleichgewicht $T^{aus1} = T^{aus2}$ Phasengleichgewicht L1-L2 N_C Komponentenmengenbilanz N_C Energiebilanz 1 Schließbedingung 4 4 Ströme 4 $\hline 2N_C + 7$

E.4 Zusammengesetzte Elemente

Es erweist sich als zweckmäßig, nicht jedes Element einzeln zu berücksichtigen, sondern Wiederholungen mehrerer gleichartiger Elemente zusammenzufassen.

Eine Kolonnenabschnitt stellt eine solche Kombination aus N_S Dreiphasen-Gleichgewichtsstufen dar. Es wird im Vergleich zu den Einzelementen eine zusätzliche Variable, N_S , eingeführt. Es muss berücksichtigt werden, dass jeweils zwischen zwei Stufen drei Ströme redundant, da mehrfach vorhanden sind (siehe Abbildung 53). Die mit diesen Strömen verbundenen Variablen müssen also wieder abgezogen werden.

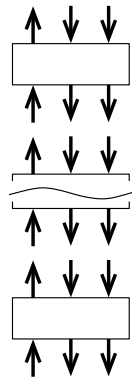


Abbildung 53: Kolonnenabschnitt.

Entsprechend dem in Abschnitt E.1 beschriebenen Kombinationsalgorithmus (Gleichung 13) lautet die Anzahl der Variablen für das Element „Kolonnenabschnitt“:

$$\begin{aligned} N_V &= N_S \cdot 6(N_C + 3) - N_R(N_C + 3) + N_A \\ &= (3N_S + 3)(N_C + 3) + 1 \end{aligned}$$

Anzahl der Gleichungen im Element (entsprechend Gl. 14):

$$\begin{aligned} N_E &= N_S(3N_C + 11) - N_R \\ &= 3N_S N_C + 8N_S + 3 \end{aligned}$$

Damit ist die Zahl der Designvariablen dieses Elements:

$$\begin{aligned} N_D &= N_V - N_E \\ &= N_S + 3N_C + 7 \end{aligned}$$

Dieses Element wäre z. B. vollständig spezifiziert durch Vorgabe von

Druck auf jeder Stufe	N_S
Zuflüsse ¹	$3(N_C + 2)$
Stufenzahl	1
$N_S + 3N_C + 7$ Variablen	

E.5 Gesamtließbild

Um aus den oben beschriebenen Elementen das Gesamtließbild entsprechend der in Kapitel 2.3, Abbildung 3, gezeigten Zerlegung zusammensetzen zu können, sind keine zusätzlichen Variablen mehr nötig. Die variablen Stufenzahlen des oberen und des unteren Kolonnenabschnitts sind bereits im Element 'Kolonnenabschnitt' berücksichtigt. Die Zahl der abzuziehenden weil redundanten Ströme beträgt $N_R = 20$.

Damit ergibt sich:

	N_V	N_E
Abschnitt oben	$(3N_S^O + 3)(N_C + 3) + 1$	$3N_S^O N_C + 8N_S^O + 3$
Abschnitt unten	$(3N_S^U + 3)(N_C + 3) + 1$	$3N_S^U N_C + 8N_S^U + 3$
Dekanter Kopf	$4(N_C + 3) + 1$	$2N_C + 7$
Dekanter Sumpf	$4(N_C + 3) + 1$	$2N_C + 7$
Kondensator Kopf	$3(N_C + 3) + 1$	$2N_C + 6$
Rücklaufvorwärmer	$4(N_C + 3) + 1$	$2N_C + 7$
Zulaufvorwärmer	$4(N_C + 3) + 1$	$2N_C + 7$
Rücklaufteiler am Kopf	$3(N_C + 3)$	$2N_C + 5$
Mischer Zulauf	$4(N_C + 3)$	$N_C + 5$
Verdampfer	$6(N_C + 3) + 1$	$3N_C + 11$
Redundanzen	$-20(N_C + 3)$	-20
	$(3N_S^O + 3N_S^U + 18)(N_C + 3) + 8$	$(N_S^O + N_S^U)(3N_C + 8) + 16N_C + 41$

Für das Gesamtließbild verbleiben damit $N_D = N_V - N_E = N_S^O + N_S^U + 2N_C + 21$ Unbekannte.

¹nur $N_C + 2$, da Schließbedingung bereits abgezogen

Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.openchemasim.com/>.
- [2] DDB - Dortmunder Datenbank, Version 2003, DDBST GmbH, Oldenburg.
- [3] E. L. ALLGOWER, K. GEORG: Numerical continuation methods. An introduction, Springer, Berlin, Heidelberg, 1990.
- [4] T. F. ANDERSON, J. M. PRAUSNITZ: Application of the UNIQUAC Equation to Calculation of Multicomponent Phase Equilibria. 1. Vapor-Liquid Equilibria, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **17** (1978) 552 – 561.
- [5] I. AUSNER, A. HOFFMANN, J.-U. REPKE, G. WOZNY: Strömungsanalyse heterogener Flüssigkeiten in Packungskolonnen, in: Industrielle Biotechnologie und Gewinnung von Produkten, GVC-Fachausschuss "Fluidverfahrenstechnik", Würzburg, 2006.
- [6] J. BAUSA, W. MARQUARDT: Quick and reliable phase stability test in VLLE flash calculations by homotopy continuation, *Computers & Chemical Engineering* **24** (2000) 2447–2456.
- [7] M. BENEDICT, L. C. RUBIN: Extractive and azeotropic distillation. I. Theoretical Aspects, *Transactions of the American Institute of Chemical Engineers* **41** (1945) 353–370.
- [8] L. BERG: Selecting the Agent for Distillation Processes, *Chemical Engineering Progress* **65** (1969) 52–57.
- [9] R. BILLET: Packed towers, Processing and Environmental Technology, VCH, Weinheim, 1995, 1. Aufl.
- [10] J. BRIDGMAN: Constants of Nitrocellulose Solvents, *Industrial and Engineering Chemistry* **20** (1928) 184–187.
- [11] B. P. CAIRNS, I. A. FURZER: Multicomponent Three-Phase Azeotropic Distillation. 1. Extensive Experimental Data and Simulation Results, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **29** (1990) 1349–1363.

- [12] B. P. CAIRNS, I. A. FURZER: Multicomponent Three-Phase Azeotropic Distillation. 2. Phase-Stability and Phase-Splitting Algorithms, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **29** (1990) 1364–1382.
- [13] B. P. CAIRNS, I. A. FURZER: Multicomponent Three-Phase Azeotropic Distillation. 3. Modern Thermodynamic Models and Multiple Solutions, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **29** (1990) 1383–1395.
- [14] T.-H. CHO, K. OCHI, K. KOJIMA: Measurement of vapor-liquid equilibrium for systems with limited miscibility, *Fluid Phase Equilibria* **11** (1983) 137–152.
- [15] X. CUI, Z. YANG, H. SHAO, H. QU: Batch Distillation in a Column with a Cold Middle Vessel for Heat-sensitive Compounds, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **40** (2001) 879 – 884.
- [16] T. E. DAUBERT, R. P. DANNER: Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds, Design Institute for Physical Property Data / American Institute of Chemical Engineers, 1985.
- [17] B. DAVIES, Z. ALI, K. E. PORTER: Distillation of Systems Containing Two Liquid Phases, *AIChE Journal* **33** (1987) 161–163.
- [18] M. F. DOHERTY: The presynthesis problem for homogeneous azeotropic distillation has a unique explicit solution, *Chemical Engineering Science* **40** (1985) 1885–1889.
- [19] E. ECKERT, M. KUBICEK: Multiple liquid-vapor-equilibrium flash calculation by a global approach, *Computers & Chemical Engineering* **17** (1993) 879–884.
- [20] E. ECKERT, T. VANĚK: Some aspects of rate-based modelling and simulation of three-phase distillation columns, *Computers & Chemical Engineering* **25** (2001) 603–612.
- [21] W. FRANK, D. KUTSCHE: Die schonende Destillation, Nr. 2 in Buchreihe Verfahrenstechnik, Krausskopf, Mainz, 1969.
- [22] I. A. FURZER: Synthesis of Entrainers in Heteroazeotropic Distillation Systems, *Canadian Journal of Chemical Engineering* **72** (1994) 358–364.
- [23] R. GANI, L. CONSTANTINOU: Molecular structure based estimation of properties for process design, *Fluid Phase Equilibria* **116** (1996) 75–86.
- [24] A. GIOVANOGLU, J. BARLATIER, C. ADJIMAN, E. PISTIKOPOULOS, J. CORDINER: Optimal solvent design for batch separation based on economic performance, *AIChE JOURNAL* **49** (2003) 3095–3109.

- [25] D. W. GREEN (Hg.): Perry's chemical engineers' handbook, McGraw-Hill, New York, 1984, 6. Aufl.
- [26] D. W. GREEN (Hg.): Perry's chemical engineers' handbook, McGraw-Hill, New York, 1997, 7. Aufl.
- [27] P. GROSS, J. C. RINTELEN, J. H. SAYLOR: Energy and Volume Relations in the Solubilities of Some Ketones in Water, *Journal of Physical Chemistry* **43** (1939) 197–205.
- [28] E. J. HENLEY, J. D. SEADER: Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [29] K. C. D. HICKMAN, N. D. EMBREE: Decomposition Hazard of Vacuum Stills, *Industrial and Engineering Chemistry* **40** (1948) 135 – 138.
- [30] G. JAUCK, T. ROSCHER: Determination of the VLE in the system n-butyl acetate-water (1978) 5301.
- [31] S. KAKAÇ (Hg.): Boilers, evaporators and condensers, John Wiley & Sons, 1991.
- [32] R. W. KING: Distillation of heat sensitive materials, Part 1, *British Chemical Engineering* **12** (1967) 568–572.
- [33] V. N. KIVA, E. K. HILMEN, S. SKOGESTAD: Azeotropic phase equilibrium diagrams: a survey, *Chemical Engineering Science* **58** (2003) 1903–1953.
- [34] J. W. KOVACH III, W. D. SEIDER: Heterogeneous azeotropic distillation - Homotopy-continuation methods, *Computers & Chemical Engineering* **11** (1987) 593–605.
- [35] J. KRÄMER, J. STICHLMAIR: Trennleistung von Packungen bei der Dreiphasenrektifikation, *Chemie Ingenieur Technik* **67** (1995) 888–892.
- [36] E. KRELL (Hg.): Handbuch der Laboratoriumsdestillation, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1960.
- [37] J. KRÄMER: Mehrphasenströmung und Stoffaustausch in Packungen bei der Dreiphasenrektifikation, Nr. 432 in Fortschritt-Bericht VDI, Reihe 3, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1996.
- [38] M. KUNO, J. D. SEADER: Computing all real solutions to systems of nonlinear equations with a global fixed-point homotopy., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **27** (1988) 1320–1329.

- [39] M. KWAIK: A system for counting variables in separation processes, *AIChE Journal* **2** (1956) 240–248.
- [40] B. LANDWEHR: Stationäre und dynamische Simulation der Dreiphasenrektifikation, Dissertation, RWTH Aachen, Düsseldorf, 1993.
- [41] M. LAO, R. TAYLOR: Modeling mass Transfer in Three-Phase Distillation, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **33** (1994) 2637–2650.
- [42] W. K. LEWIS: The Efficiency and Design of Rectifying Columns for Binary Mixtures, *Industrial and Engineering Chemistry* **14** (1922) 492 – 496.
- [43] P. LINSTROM, W. MALLARD (Hg.): NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>), 2005.
- [44] F.-Z. LIU, H. MORI, S. HIRAOKA, I. YAMADA: Phase Equilibria and Simulation Method for Heterogeneous Azeotropic Distillation, *Journal of Chemical Engineering of Japan* **26** (1993) 41–47.
- [45] R. LUDWIG: Methoden der Fehler- und Ausgleichsrechnung, Vieweg, Braunschweig, 1969.
- [46] H. MATSUYAMA: Restrictions on patterns of residue curves around heterogeneous azeotropes, *Journal of Chemical Engineering of Japan* **11** (1978) 427–431.
- [47] H. MATSUYAMA, H. NISHIMURA: Topological and Thermodynamic Classification of Ternary Vapor-liquid Equilibria, *Journal of Chemical Engineering of Japan* **10** (1977) 181–187.
- [48] R. MEIER, J. LEISTNER, A. RIX, R. GOEDECKE, G. SAMUDRALLA: Drei sind Eine zuviel!? - Dreiphasenrektifikation in Packungskolonnen - Anforderungen an Entwicklung, Design und Scale up, in: Chemie Ingenieur Technik, Wiley-VCH, 2005, Bd. 77, 1025.
- [49] M. L. MICHELSEN: The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability., *Fluid Phase Equilibria* **9** (1982) 1–19.
- [50] M. L. MICHELSEN: The Isothermal Flash Problem. Part II. Phase-Split Calculation, *Fluid Phase Equilibria* **9** (1982) 21–40.

- [51] P. MORITZ, H. HASSE: Fluiddynamische Auslegung von Reaktivdestillationspackungen, *Chemie Ingenieur Technik* **73** (2001) 1554–1559.
- [52] D. MÜLLER, W. MARQUARDT: Experimental Verification of Multiple Steady States in Heterogeneous Azeotropic Distillation, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **36** (1997) 5410–5418.
- [53] D. MÜLLER, W. MARQUARDT, T. HAUSCHILD, G. RONGE, H. STEUDE: Experimental validation of an equilibrium stage model for three-phase distillation., *Institution of Chemical Engineers Symposium Series* **142** (1997) 149–159.
- [54] D. G. MÜLLER: Modellierung und Analyse der Heteroazeotrop-Rektifikation im Wechselspiel zwischen Simulation und Experiment, Nr. 559 in Fortschritt-Berichte VDI Reihe 3, VDI Verlag, Düsseldorf, 1998.
- [55] E. V. MURPHREE: Rectifying Column Calculations, *Industrial and Engineering Chemistry* **17** (1925) 747 – 750.
- [56] S. PARADA: Persönliche Mitteilung, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart, 2005.
- [57] H. J. PAUS: Physik in Experimenten und Beispielen, Hanser, München, Wien, 2002, 2. Aufl.
- [58] E. S. PERRY, A. WEISSENBERGER (Hg.): Distillation, Bd. 4 von *Technique of organic chemistry*, Interscience Publishers, New York, 1965.
- [59] H. N. PHAM, M. F. DOHERTY: Design and synthesis of heterogeneous azeotropic distillations - I. Heterogeneous phase diagrams, *Chemical Engineering Science* **45** (1990) 1823–1836.
- [60] H. N. PHAM, M. F. DOHERTY: Design and synthesis of heterogeneous azeotropic distillations - II. Residue curve maps, *Chemical Engineering Science* **45** (1990) 1837–1843.
- [61] H. N. PHAM, M. F. DOHERTY: Design and synthesis of heterogeneous azeotropic distillations - III. Column sequences, *Chemical Engineering Science* **45** (1990) 1845–1854.
- [62] B. E. POLING, J. M. PRAUSNITZ, J. P. O'CONNELL: The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, New York, 2001, 5. Aufl.

- [63] J. M. PRAUSNITZ: Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria, Prentice-Hall, 1980.
- [64] J. M. PRAUSNITZ: Calculation of phase equilibria for separation operations, *Transactions of the Institution of Chemical Engineers* **59** (1981) 3–16.
- [65] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING, B. P. FLANNERY: Numerical Recipes in Fortran 77 - The Art of Scientific Computing, Bd. 1, Cambridge University Press, Cambridge, 1996, 2. Aufl.
- [66] H. PRESTON-THOMAS: Erratum: The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), *Metrologia* **27** (1990) 107.
- [67] H. PRESTON-THOMAS: The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90), *Metrologia* **27** (1990) 3–10.
- [68] E. J. PRETEL, P. A. LÓPEZ, S. B. BOTTINI, E. A. BRIGNOLE: Computer-aided molecular design of solvents for separation processes, *AIChE Journal* **40** (1994) 1349–1360.
- [69] L. RAFFLENBEUL, H. HARTMANN: Eine dynamische Apparatur zur Bestimmung von Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewichten., *Chemie-Technik* **7** (1978) 145–148.
- [70] B. S. RAWAT, S. KRISHNA: Isobaric vapor-liquid equilibria for the partially miscible system of water-methyl isobutyl ketone, *Journal of Chemical & Engineering Data* **29** (1984) 403–406.
- [71] K. REHAK, J. MATOUS, J. P. NOVAK, A. HEINTZ: Phase Equilibria in 4-Methylpentan-2-One-Water and 4-Methylpentan-2-One-4-Methylpentan-2-ol Systems and their Thermodynamic Description, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **65** (2000) 1471–1486.
- [72] J.-U. REPKE: Experimentelle und theoretische Analyse der Dreiphasenrektifikation in Packungs- und Bodenkolumnen, Nr. 751 in Fortschritt-Berichte VDI Reihe 3, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2002.
- [73] J.-U. REPKE, G. WOZNY: Experimental Investigations of Three-Phase Distillation in a Packed Column, *Chemical Engineering & Technology* (2002) 513–519.
- [74] J.-U. REPKE, G. WOZNY: A Short Story of Modeling and Operation of Three-Phase Distillation in Packed Columns, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **43** (2004) 7850–7860.

- [75] R. L. ROWLEY, W. V. WILDING, J. L. OSCARSON, Y. YANG, N. A. ZUNDEL, T. E. DAUBERT, R. P. DANNER: DIPPR Data Compilation of Pure Compound Properties, Design Institute for Physical Property Data, AIChE, New York, 2004.
- [76] J. RUHNKE: Startstrategie in Chemasim, BASF AG, Ludwigshafen, 1999, vgl. [1].
- [77] B. T. SAFRIT, A. W. WESTERBERG, U. DIWEKAR, O. M. WAHNSCHAFFT: Extending Continuous Conventional and Extractive Distillation Feasibility Insights to Batch Distillation, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **34** (1995) 3257 – 3264.
- [78] K. SATTLER: Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [79] K. SCHÄFER, G. BEGGEROW (Hg.): Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, Bd. 2, Springer, 1971, 6. Aufl.
- [80] J. D. SEADER: Computer Modeling of Chemical Processes, Bd. 81 von *AIChE Monograph Series*, American Institute of Chemical Engineers, New York, 1985.
- [81] J. D. SEADER, E. J. HENLEY: Separation process principles, Wiley, New York, Chichester, 1998.
- [82] N. SEGATIN, C. KLOFUTAR: Thermodynamics of Solution of Some Alkyl Acetates in Water, *Monatshefte für Chemie* **132** (2001) 1451–1462.
- [83] L. A. SERAFIMOV: The azeotropic rule and the classification of multicomponent mixtures, *Russian Journal of Physical Chemistry* **44** (1970) 567–571.
- [84] L. SEVER, J. LIETO, A. BOUDEHEN, J. BOUSQUET: A novel technique for rapid measurement of liquid-liquid-vapour equilibrium, *Chemical Engineering Science* **53** (1998) 2587–2594.
- [85] R. SEYDEL, V. HLAVACEK: Role of Continuation in Engineering Analysis, *Chemical Engineering Science* **42** (1987) 1281–1295.
- [86] M. SIEGERT: Dreiphasenrektifikation in Packungskolonnen, Nr. 586 in Fortschritt-Bericht VDI, Reihe 3, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1999.
- [87] M. SIEGERT, J. STICHLMAIR, J.-U. REPKE, G. WOZNY: Heterogeneous Azeotropic Distillation in Packed Columns: Experimental Results, *Chemical Engineering & Technology* **23** (2000) 1047–1050.

- [88] A. SKRZECZ: Mutual solubility of water and n-alkyl acetates, *Pol. J. Chem.* **54** (1980) 1101–1104.
- [89] G. SOAVE: Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state., *Chemical Engineering Science* **27** (1972) 1197–1203.
- [90] E. SOREL: La Rectification de l'alcool, Gauthier-Villars et fils, Paris, 1893.
- [91] E. SOREL: La distillation, Nr. 104A in Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire, Gauthier-Villars et fils, Paris, 1895.
- [92] J. M. SØRENSEN, T. MAGNUSSEN, P. RASMUSSEN, A. FREDENSLUND: Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction. Part I: Retrieval, *Fluid Phase Equilibria* **2** (1979) 297–309.
- [93] P. A. M. SPRINGER, R. BAUR, R. KRISHNA: Composition trajectories for heterogeneous azeotropic distillation in a bubble-cap tray column - Influence of mass transfer, *Chemical Engineering Research and Design* **81** (2003) 413–426.
- [94] P. A. M. SPRINGER, S. VAN DER MOLEN, R. BAUR, R. KRISHNA: Experimental verification of the Maxwell-Stefan formulation in describing composition trajectories during azeotropic distillation, *Trans IChemE* **80, Part A** (2002) 654–666.
- [95] R. STEPHENSON, J. STUART: Mutual Binary Solubilities: Water-Alcohols and Water-Esters, *Journal of Chemical & Engineering Data* **31** (1986) 56–70.
- [96] R. M. STEPHENSON: Mutual Solubilities: Water-Ketones, Water-Ethers and Water-Gasoline-Alcohols, *Journal of Chemical and Engineering Data* **37** (1992) 80–95.
- [97] J. STICHLMAIR: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Berlin, 1998, Kap. Distillation and Rectification.
- [98] J. STICHLMAIR, J. R. FAIR: Distillation: principles and practice, Wiley-VCH, New York, Weinheim, 1998.
- [99] S. P. TAN, M. RADOSZ: Gibbs topological analysis for estimating phase equilibrium tie lines, *Fluid Phase Equilibria* **216** (2004) 159–165.
- [100] R. TAYLOR, R. KRISHNA, H. KOUIJMAN: Real-World Modeling of Distillation, *Chemical Engineering Progress* **99** (2003) 28–39.

- [101] J. ULRICH, M. MORARI: Influence of Impurities on the Control of Heterogeneous Azeotropic Distillation Columns, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **41** (2002) 230–250.
- [102] R. Y. URDANETA, J. BAUSA, S. BRÜGGEMANN, W. MARQUARDT: Eine Entwurfsmethode für die ternäre Heteroazeotrop-Rektifikation, *Chemie Ingenieur Technik* **74** (2002) 1428–1433.
- [103] R. Y. URDANETA PEREZ: Targeting and Conceptual Design of Heteroazeotropic Distillation Processes, Nr. 845 in Fortschritt-Berichte VDI Reihe 3, VDI Verlag, 2005.
- [104] D. B. VAN DONGEN, M. F. DOHERTY, J. R. HAIGHT: Material stability of multi-component mixtures and the multiplicity of solutions to phase-equilibrium equations. 1. Nonreacting mixtures, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **22** (1983) 472–485.
- [105] S. VENKATARAMAN, A. LUCIA: Solving distillation problems by Newton-like methods, *Computers & Chemical Engineering* **12** (1988) 55–69.
- [106] VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE VDI (Hg.): VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, Springer, Berlin, Heidelberg, 1997.
- [107] D. J. VICKERY, R. TAYLOR: Path-Following Approaches to the Solution of Multicomponent, Multistage Separation Process Problems, *AIChE Journal* **32** (1986) 547–556.
- [108] O. VILLAIN, R. FABER, P. LI, J.-U. REPKE, G. WOZNY: Three-Phase Distillation in Packed Towers: Short-Cut Modelling and Parameter Tuning, in: Escape-15, Barcelona, 29. Mai-1. Juni 2005.
- [109] M. WARTER, D. DEMICOLI, J. STICHLMAIR: Operation of a batch distillation column with a middle vessel: experimental results for the separation of zeotropic and azeotropic mixtures, *Chemical Engineering and Processing* **43** (2004) 263–272.
- [110] S. K. WASYLKIEWICZ, L. N. SRIDHAR, M. F. DOHERTY, M. F. MALONE: Global Stability Analysis and Calculation of Liquid-Liquid Equilibrium in Multicomponent Mixtures, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **35** (1996) 1395–1408.
- [111] T. L. WAYBURN, J. D. SEADER: Homotopy continuation methods for computer-aided process design., *Computers & Chemical Engineering* **11** (1987) 7–25.
- [112] S. WEISS, K.-E. MILITZER, K. GRAMLICH: Thermische Verfahrenstechnik, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig; Stuttgart, 1993.

-
- [113] S. WIDAGDO, W. D. SEIDER: Azeotropic Distillation, *AIChE Journal* **42** (1996) 96–130.
- [114] S. WIDAGDO, W. D. SEIDER, D. H. SEBASTIAN: Dynamic Analysis of Heterogeneous Azeotropic Distillation, *AIChE Journal* **38** (1992) 1229–1242.
- [115] F. E. WILLIAMS: Continuous vacuum distillation and rectification for small-scale operation., *Natl. Symposium Vacuum Technol., Chicago* (1956) 164–169.
- [116] M. WINTER, J. DUPUIS: Continuous Distillation of Thermolabile Monomers, *United States Patent Nr. 6,033,530* (2000).
- [117] C. L. YAWS (Hg.): *Chemical Properties Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1999.