

Versuch RE – Bestimmung von Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichten
Ermittlung der Trennleistung verschiedener Rektifikationskolonnen

1.) Bestimmung von Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichten

Aufgabenstellung:

- Bestimmung der Gleichgewichtswerte eine Zweikomponentensystems
- Bestimmung der Zusammensetzung von sechs unbekanntem Mischungen des Zweistoffsystems

Durchführung:

- Erstellung einer Kalibrierkurve aus den ausstehenden reinen Komponenten (Cyclohexan/i-Propanol)
- dazu definierte Mischungen herstellen und den Brechungsindex refraktometrisch bestimmen
- jeweils 10 mL Mischung der folgenden Verhältnisse herstellen:
 10:0 - 9:1 - 8:2 - 7:3 - 6:4 - 5:5 - 4:6 - 3:7 - 2:8 - 1:9 - 0:10
- anschließend die sechs vorgegebenen Mischungen in der Gleichgewichtsapparatur zum Sieden erhitzen
- nach Gleichgewichtseinstellung (nach ca. 15 min) wird Zusammensetzung im Sumpf und Destillat bestimmt
- nach weiteren 10 min wird die Bestimmung nochmals wiederholt
- abschließend wird nach dem Abkühlen noch eine Probe aus dem Sumpf genommen und vermessen

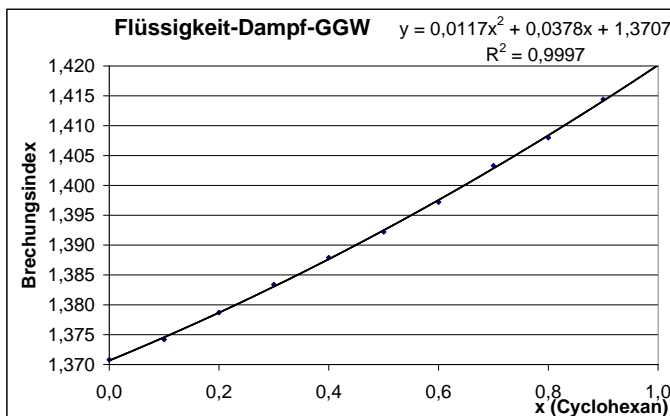
Messergebnisse:

- Erstellung der Kalibrierkurve:

| Mischung [mL] | | Brechungsindex |
|---------------|------------|----------------|
| Cyclohexan | i-Propanol | |
| 10 | 0 | 1,4201 |
| 9 | 1 | 1,4144 |
| 8 | 2 | 1,4080 |
| 7 | 3 | 1,4033 |
| 6 | 4 | 1,3972 |
| 5 | 5 | 1,3922 |
| 4 | 6 | 1,3879 |
| 3 | 7 | 1,3834 |
| 2 | 8 | 1,3787 |
| 1 | 9 | 1,3742 |
| 0 | 10 | 1,3708 |

- unbekannte Mischungen:

| Mischung | Brechungsindex | |
|----------|----------------|-----------|
| | Sumpf | Destillat |
| 1 | 1,3729 | 1,3814 |
| | 1,3732 | 1,3805 |
| | 1,3738 | |
| 2 | 1,3787 | 1,3901 |
| | 1,3780 | 1,3900 |
| | 1,3790 | |
| 3 | 1,3858 | 1,3961 |
| | 1,3854 | 1,3964 |
| | 1,3865 | |
| 4 | 1,3945 | 1,3999 |
| | 1,3942 | 1,3998 |
| | 1,3945 | |
| 5 | 1,4041 | 1,4018 |
| | 1,4044 | 1,4018 |
| | 1,4043 | |
| 6 | 1,4155 | 1,4048 |
| | 1,4159 | 1,4052 |
| | 1,4157 | |

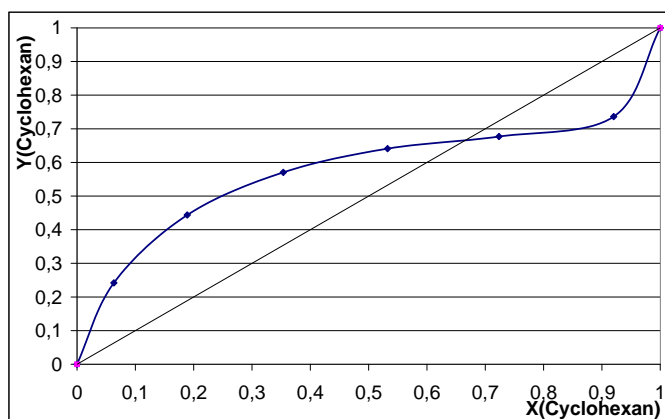


Berechnungen:

- Zusammensetzung der Mischungen im Sumpf und Destillat:

Nach der Messung der Brechungsindizes im Sumpf und im Destillat werden nun diese Werte mit Hilfe der Kalibrierkurve in die entsprechenden Molenbrüche übertragen.

| Mischung | X (Sumpf) | Y (Destillat) |
|----------|-----------|---------------|
| 1 | 0,063 | 0,242 |
| 2 | 0,189 | 0,444 |
| 3 | 0,354 | 0,571 |
| 4 | 0,532 | 0,641 |
| 5 | 0,723 | 0,677 |
| 6 | 0,920 | 0,736 |



Auswertung/Fehlerbetrachtung:

Beim Auftragen der Kalibrierkurve ist aufgefallen, dass es sich nicht, wie erwartet, um einen linearen Zusammenhang handelt. Laut unseren Messwerten ist eine Regression 2. Grades am günstigsten. Auf dieser Grundlage erfolgt nun auch die Auswertung der 6 unbekannt Mischungen.

Bei der Abtragung der Zusammensetzung des Gemischs in der flüssigen Phase gegen die Zusammensetzung in der Gasphase ergibt sich die oben abgebildete Kurve charakteristischen Verlaufs. Die Kurve lässt folgende Deutungen zu:

Da die Kurve die Diagonale (0,0 → 1,1) schneidet, handelt es sich bei der Mischung Cyclohexan/i-Propanol um ein azeotropes Gemisch. Da der Schnittpunkt auf der oberen Hälfte der Diagonalen liegt, besitzt dieses Gemisch im azeotropen Punkt ein Siedepunktminimum bei 74,2°C. Die Siedepunkte der reinen Komponenten liegen bei 81,4°C für Cyclohexan und 97,2°C für i-Propanol (lt. CRC Handbook of Chemistry and Physics). Experimentell wurde der azeotrope Punkt bei einem Mischungsverhältnis von ca. 67-68% Cyclohexan zu 32-33% i-Propanol. Der Literaturwert liegt bei 80:20.

Da wir ein Siedepunktminimum haben ist es möglich dieses Gemisch zu trennen. Abhängig davon, welche Anfangszusammensetzung besteht/gewählt wird, ist es möglich eine der beiden Phasen rein abzutrennen.

Als Fehlerquellen treten auf:

- Volumenfehler bei der Herstellung der Mischungen für die Kalibrierkurve
- Ablesefehler bei der Bestimmung des Brechungsindex
- Beeinflussung der Probenzusammensetzung durch Probennahme

- Temperatureinflüsse wurden durch Temperierung aller Apparaturen minimiert

2.) Ermittlung der Trennleistung verschiedener Rektifikationskolonnen

Aufgabenstellung:

- Untersuchung der Wirksamkeit zweier verschiedener Rektifikationskolonnen
- Trennung eines idealen Zweistoffsystems soll getestet werden
- gearbeitet wird diskontinuierlich und bei unendlichem Rücklaufverhältnis

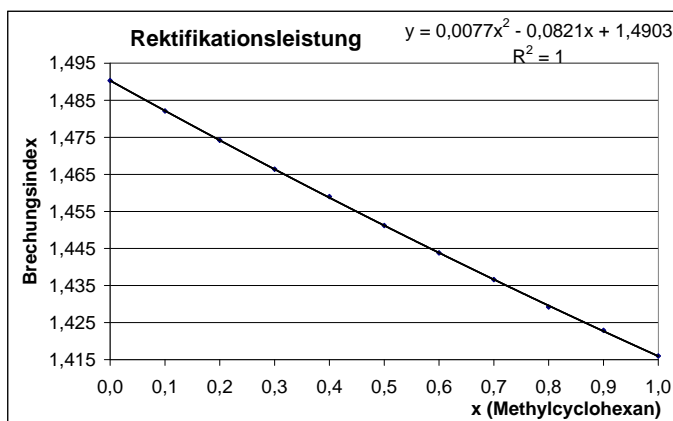
Durchführung:

- Erstellung einer Kalibrierkurve für das zu untersuchende System Methylcyclohexan/Toluol
- dazu wird der Brechungsindex für unterschiedlich konzentrierte Gemische gemessen
- Inbetriebnahme der Rektifikationsapparatur durch Einschalten von Kühlwasser, Sumpf- und Kolonnenheizung
- Temperatur so weit erhöhen, bis die Kolonne geflutet wird
- Regler um 10V verringern um bei möglichst hoher Belastung zu arbeiten
- stationäre Zustand ist erreicht, sobald ein konstanter Rückfluss beobachtet wird
- Probe vom Rücklauf und vom Kolonnenkopf entnehmen und deren Brechungsindizes messen
- Rücklauf bestimmen - Apparatur abkühlen lassen und dann Kolonne wechseln

Messergebnisse:

- Kalibrierkurve:

| Mischung [mL] | | Brechungsindex |
|------------------|--------|----------------|
| Methylcyclohexan | Toluol | |
| 10 | 0 | 1,4160 |
| 9 | 1 | 1,4229 |
| 8 | 2 | 1,4292 |
| 7 | 3 | 1,4366 |
| 6 | 4 | 1,4438 |
| 5 | 5 | 1,4512 |
| 4 | 6 | 1,4590 |
| 3 | 7 | 1,4664 |
| 2 | 8 | 1,4742 |
| 1 | 9 | 1,4821 |
| 0 | 10 | 1,4903 |



- Kolonne mit Glaswendeln:

Flutungsspannung: 140V
 Arbeitsspannung: 130V

Belastung: 10 mL in 50,6 s
 15 mL in 77,5 s

Zusammensetzung im Kolonnenkopf und im Rücklauf:

| Brechungsindex Kopf | Brechungsindex Rücklauf |
|---------------------|-------------------------|
| 1,4213 | 1,4312 |
| 1,4215 | |
| 1,4213 | 1,4315 |

- Vigreux-Kolonne:

Arbeitsspannung: 210V

Belastung: 20 mL in 15,6 s
 20 mL in 15,3 s

Zusammensetzung im Kolonnenkopf und im Rücklauf:

| Brechungsindex Kopf | Brechungsindex Rücklauf |
|---------------------|-------------------------|
| 1,4281 | 1,4324 |
| 1,4280 | 1,4322 |

Berechnungen:

- Zusammensetzung im Rücklauf und im Kopf der Kolonnen:

| Glaswendeln | | Vigreuxkolonne | |
|-------------|----------|----------------|----------|
| Kopf | Rücklauf | Kopf | Rücklauf |
| 0,92 | 0,77 | 0,82 | 0,76 |

- Ermittlung der Trennstufenhöhe (McCabe-Thiele):

Die Berechnung der Trennstufenhöhe erfolgt nach der Gleichung:

$$\text{HETS} = \frac{h}{n_{\text{th}}}$$

- Mindestanzahl der benötigten Trennstufen (nach Fenske-Gleichung):

$$n_{\text{min}} = \frac{\lg\left(\frac{x_D}{1-x_D} \cdot \frac{1-x_S}{x_S}\right)}{\lg \alpha} - 1$$

- Ermittlung des Mindestrücklaufverhältnisses:

$$r_{\text{min}} = \frac{x_D}{y_A} - 1 \quad y_A \text{ .. Achsenabschnitt der Grenzgeraden}$$

- Berechnung des Mindestrücklaufverhältnisses (nach Fenske-Gleichung):

$$r_{\text{min}} = \frac{1}{\alpha - 1} \cdot \left(\frac{x_D}{x_S} - \alpha \cdot \frac{1 - x_D}{1 - x_S} \right)$$

- Ergebniszusammenstellung:

| | Kolonne mit Glaswendeln | Vigreuxkolonne |
|---|-------------------------|----------------|
| Zahl der theoretischen Böden (McCabe-Thiele) | ≈ 6,5 | ≈ 1,5 |
| Trennstufenhöhe | 6,9 cm | 30 cm |
| Mindestanzahl an Trennstufen (Fenske-Gleichung) | ≈ 3,0 | ≈ 0,2 |
| Mindestrücklaufverhältnis (McCabe-Thiele) | 2,78 | 0,19 |
| Mindestrücklaufverhältnis (Fenske-Gleichung) | ≈ 2,00 | ≈ 0,16 |

Auswertung/Fehlerbetrachtung:

Die Trennleistung der Kolonne mit Glaswendelfüllung ist höher als die der Vigreuxkolonne, da im Destillat die Konzentration der leichter flüchtigen Komponente (Methylcyclohexans) größer ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Glaswendeln zu einer sehr starken Oberflächenvergrößerung gegenüber einer leeren Kolonne oder der verwendeten Vigreuxkolonne. Die diesen dient nur die Wandung und einige wenige Glasnasen als Oberfläche. Die Größe der Oberfläche bestimmt den Stoff- und Wärmeaustausch zwischen dem aufsteigendem Dampf und dem Rücklauf, worin auch die Erklärung für die unterschiedliche Trennleistung der beiden Kolonnen liegt. Um den Trennvorgang beschreiben zu können, wurden verschiedene Gleichgewichtswerte bestimmt. Aus dem McCabe-Thiele-Diagramm kann man die Anzahl der theoretischen Trennstufen und damit auch die Höhe der Stufen ermitteln. Die Trennstufenanzahl der Vigreuxkolonne ist wesentlich kleiner als bei der Kolonne mit Glaswendelfüllung. Die Trennstufe ist definiert als Abschnitt einer Kolonne, indem ein kompletter Trennvorgang abläuft. Damit finden bei der Vigreuxkolonne einiger Gleichgewichtseinstellungen statt, was in der geringeren Trennleistung resultiert.

Des Weiteren haben die Mindestrücklaufverhältnisse einen starken Einfluss auf die Trennleistung. Das Mindestrücklaufverhältnis der gefüllten Kolonne ist sehr viel größer als das der Vigreuxkolonne.

Der Unterschied zwischen den graphisch und rechnerisch ermittelten Werten beruht auf der Tatsache, dass die Fenske-Gleichung für ideale System formuliert wurde. Die meisten Systeme verhalten sich aber nicht ideal, wodurch es zu Unterschieden in den Werten kommt. Betrachtet man sich allerdings die Differenzen, so stellt man fest, dass sie nicht nur durch das nichtideale Verhalten sondern auch durch Zeichenungenauigkeit oder andere Fehler bedingt sein können.

Da der Ausgangswert für das Methylcyclohexan sehr hoch war, ist die Differenz der Volumenanteile im Dampf und im Rücklauf zu gering um das ganze graphisch nach McCabe-Thiele auszuwerten. Dadurch treten erhebliche Fehler auf.

Mögliche Fehlerquellen bestehen natürlich in erster Linie in der Kalibrierung. Die Hauptfehlerquelle ist somit in der Bestimmung der Brechungsindizes zu sehen. Dieser Fehler liegt im Bereich von $\Delta n_D^{20} = \pm 0,0002$. Ein weiterer Fehler besteht in der Volumenabmessung. Es besteht natürlich auch die Möglichkeit, dass bei der Probennahme ein Teil der leichter flüchtige Komponente im Stoffgemisch entwichen ist, was ebenfalls einen möglichen Fehler darstellt.