



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
WIEN
Vienna | Austria



Diplomarbeit

Evaluierung von Simulationswerkzeugen und Simulationsmodellen zur Begleitung in der Lehre zur Thermischen Verfahrenstechnik

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs (Dipl.-
Ing. oder DI), eingereicht an der TU Wien, Fakultät für Maschinenwesen und
Betriebswissenschaften, von

Oliver KOLLER

Mat.Nr.: 01126780

unter der Leitung von

Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Michael Harasek

Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Walter Wukovits

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik

und technische Biowissenschaften , E166

Wien, September 2023

Ich nehme zur Kenntnis, dass ich zur Drucklegung dieser Arbeit nur mit Bewilligung der
Prüfungskommission berechtigt bin.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommenen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder im In- noch Ausland einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt. Diese Arbeit stimmt mit der von den Begutachterinnen/Begutachtern beurteilten Arbeit überein.

Ich nehme zur Kenntnis, dass die vorgelegte Arbeit mit geeigneten und dem derzeitigen Stand der Technik entsprechenden Mitteln (Plagiat-Erkennungssoftware) elektronisch-technisch überprüft wird. Dies stellt einerseits sicher, dass bei der Erstellung der vorgelegten Arbeit die hohen Qualitätsvorgaben im Rahmen der geltenden Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis „Code of Conduct“ an der TU Wien eingehalten wurden. Zum anderen werden durch einen Abgleich mit anderen studentischen Abschlussarbeiten Verletzungen meines persönlichen Urheberrechts vermieden.

Stadt und Datum

Unterschrift

Danksagung

Mein Dank gilt Ao.Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Michael Harasek für die Möglichkeit diese Diplomarbeit zu realisieren.

Vor allem möchte ich meinem betreuenden Professor Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Walter Wukovits für seine fachkundige Anleitung und Geduld während des gesamten Forschungsprozesses danken. Deine wertvollen Ratschläge, die fachliche Expertise, Geduld und Motivation haben mir stets geholfen, die richtige Richtung einzuschlagen und die komplexen Herausforderungen zu meistern.

Des Weiteren möchte ich dem gesamten Forschungsbereich Thermische Verfahrenstechnik und Simulation, insbesondere Johannes Niel und Arleen Walk, für ihre tatkräftige Unterstützung danken.

Meinen Eltern und meinen Freunden danke ich von Herzen für ihre bedingungslose Unterstützung und ihren Glauben an mich. Ihr Vertrauen hat mich stets motiviert, mein Bestes zu geben.

Besonderer Dank gilt meiner Freundin Marilies Dourakas, die mir immer den Rücken freigehalten hat und ohne die das so nicht möglich gewesen wäre.

Abstract

In this diploma thesis, the basic unit operations in process simulation programs were examined. The focus was particularly on the use of process simulation in teaching by accompanying a laboratory exercise with applications in theory and practice.

This was carried out in the two different simulation tools Aspen Plus and gPROMS as well as the column simulator ChemSep.

First, the use of unit operations in teaching was examined more closely, with particular attention being paid to the basics of process simulation and the mathematical and thermophysical background of the distillation process.

Then the integrated basic operations of the three programs were evaluated and compared with each other concerning their abilities with regard to VLE and solid matter calculations. The main focus was on how unit operations can be used supporting exercise.

The models of the distillation columns and flash unit were chosen to compare the simulation results of the programs with each other. In order to see how representative the unit operations are in comparison with real systems, a column model with ethanol-2-butanol as the input material was simulated based on the results of the VT1 laboratory exercise rectification and compared with the experimental values of the exercise. The model was then validated through simulations with four different process parameters to assess its validity

Kurzfassung

In dieser Diplomarbeit wurden die Grundoperationen in Prozess-Simulations-Programmen näher betrachtet. Dabei stand besonders die Nutzung der Prozess Simulation in der Lehre durch Begleitung einer Laborübung mit Anwendungen in der Theorie und Praxis im Fokus.

Dies wurde in den zwei unterschiedlichen Simulationswerkzeuge Aspen Plus und gPROMS sowie dem Kolonnen-Simulator ChemSep durchgeführt.

Zuerst wurde die Verwendung der Grundoperationen in der Lehre genauer betrachtet, dabei wurde besonders auf die Grundlagen der Prozess Simulation und den mathematischen und thermophysikalischen Hintergrund der Destillationsverfahren eingegangen.

Dann wurden die integrierten Grundoperationen der drei Programme bewertet, miteinander verglichen und deren Möglichkeiten im Hinblick auf VLE- und Feststoff-Berechnungen beurteilt. Dabei wurde vor allem betrachtet, wie man die Unit Operations im Zuge einer Laborübung nutzen kann.

Die Modelle der Destillationskolonnen und Flash-Einheit wurden ausgewählt, um die Simulationsergebnisse der Programme miteinander zu vergleichen. Um zu sehen, wie repräsentativ die Grundoperationen im Vergleich mit realen Systemen sind, wurde anhand der Ergebnisse der VT1-Laborübung Rektifikation ein Kolonnenmodell mit Ethanol-2-Butanol als Eingangsstoff simuliert und mit den experimentellen Werten der Übung verglichen. Das Modell wurde dann durch Simulationen mit vier unterschiedlichen Prozessparametern validiert, um dessen Aussagekraft zu beurteilen.

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	1
1. EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2. PROZESS SIMULATION	3
2.1 UNIT OPERATIONS	4
2.2 LÖSUNGSANSÄTZE.....	6
2.2.1 SEQUENZIELL MODULAR.....	7
2.2.2 GLEICHUNGSORIENTIERT.....	9
2.3 PROZESS SIMULATIONS PROGRAMME	10
2.3.1 gPROMS	12
2.3.2 ASPEN PLUS.....	15
2.3.3 CHEMSEP	17
3. PHASENGLEICHGEWICHTE UND FESTSTOFFE	19
3.1 IDEALE UND REALE GEMISCHE	19
3.1.1 RELATIVE FLÜCHTIGKEIT	20
3.1.2 AZEOTROPE	20
3.2 FLÜSSIG-DAMPF-GLEICHGEWICHT (VLE).....	23
3.2.1 PHASENDIAGRAMME	25
3.2.2 AKTIVITÄTSKOEFFIZIENTENMODELLE.....	26
3.3 FESTSTOFFE IN DER PROZESS SIMULATION	29
4. GRUNDOPERATIONEN (UNIT OPERATIONS) DER SIMULATIONSWERKZEUGE	30
4.1 MIXER UND SPLITTER.....	30
4.2 WÄRMETAUSCHER	31
4.3 CHEMISCHE REAKTOREN.....	32
4.4 FLASH-EINHEIT	33
4.5 DESTILLATIONSKOLONNEN	34
4.6 FESTSTOFF UNIT OPERATION MODELLE	39
5. THEORETISCHER HINTERGRUND DER REKTIFIKATION	41
5.1 VERFAHENSPRINZIP DER REKTIFIKATION	41
5.1.1 BESTIMMUNG DES TRENNAUFWANDES	42
5.1.2 EINFLUSS DES THERMISCHEN ZUSTANDES	43
5.2 MCCABE-THIELE DIAGRAMM	44
5.2.1 EXTREMFÄLLE MINIMALER UND TOTALER RÜCKLAUF	46

6.	<u>ERGEBNISSE</u>	47
6.1	VLE DATEN DER ZWEISTOFFSYSTEME	47
6.2	ASPEN PLUS-GPROMS-CHEMSEP	51
6.3	FESTSTOFF-DEFINITION UND FLASH-EINHEIT	54
6.3.1	FESTSTOFFSTRÖME	54
	56	
6.3.2	FLASH ERGEBNISSE	57
6.4	KOLONNENMODELLE	60
6.4.1	SHORTCUT KOLONNEN (SYSTEM METHANOL-WASSER)	61
6.4.2	RIGOROSE REKTIFIKATIONSKOLONNEN (SYSTEM METHANOL-WASSER)	64
6.4.3	REKTIFIKATIONSKOLONNE GRUNDLAGENLABOR (SYSTEM ETHANOL-2-BUTANOL)	67
7	<u>DISKUSSION UND AUSBLICK</u>	78
8.	<u>QUELLENVERZEICHNIS</u>	81
	<u>FORMELVERZEICHNIS</u>	84
	<u>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</u>	85
	<u>TABELLENVERZEICHNIS</u>	88
	<u>ANHANG</u>	89
	ANHANG A: LABORÜBUNGSSKRIPTUM REKTIFIKATION	89
	ANHANG B: BESCHREIBUNG ÜBUNGSDURCHFÜHRUNG REKTIFIKATION	101

1. Einleitung und Zielsetzung

Die Prozess Simulation ist in der Verfahrenstechnik vor allem zur Bilanzierung ein weit verbreitetes und essenzielles Werkzeug. Der Grund dafür ist, dass die Bilanzen in Simulationen immer geschlossen sind und daher können Prozessoptionen und unterschiedliche Prozessparameter und deren Auswirkungen einfach getestet werden. Grundsätzlich setzen die Simulationen immer eine genaue Kenntnis der verfahrenstechnischen Hintergründe voraus, die in der Lehre behandelt werden. Daher bietet es sich an Simulationsmodelle zu analysieren und parametrisieren, die die theoretischen Grundvorgänge des Wärme- und Stoffaustausches sowie die Grundlagen aller thermischen Trennverfahren (Absorption, Extraktion, Adsorption, Trocknung, Kristallisation, Rektifikation und Membrantrennverfahren) im Zuge der Lehre begleiten. Die theoretischen Grundprozesse können dann in einem geeigneten Simulationsprogramm in Modelle verwandelt werden. In den meisten der Programme sind eine Palette an modellierten Grundoperationen enthalten, auf die zurückgegriffen werden kann, wie z.B: Mischer, Stromteiler, Separatoren, Trockner, etc. Sollten diese Modelle nicht verfügbar, ausreichend genau oder umfangreich sein, können einfach beliebig viele benutzerdefinierte Modelle selbst erstellt und aneinandergereiht werden.

Ziel dieser Arbeit war herauszufinden, inwieweit Prozess Simulation genutzt werden kann, um sich das Verständnis und Wissen um die Grundoperationen anzueignen und zu vertiefen. Das sollte durch die Begleitung einer Grundlagen-Vorlesung und Grundlagen-Übung umgesetzt werden.

In Zukunft soll die Lehre im Zuge der VT1-Laborübung mit einfachen Modellen begleitet werden, in denen man die Auswirkung auf Parameteränderung in Trennschritten auf anschauliche Weise vermitteln kann. Da die Nutzung der Modelle an die Verfügbarkeit entsprechender Softwarelizenzen gebunden ist, wird die Weitergabe von Modellen an Projektpartner oder Kunden, aber auch deren Nutzung in der Lehre erschwert. Deshalb sollte untersucht werden, ob die Modelle durch Online-Stellung für Studenten zugänglich gemacht werden können.

Im Zuge dieser Arbeit wurden einige der in den Programmen enthaltenen Grundoperationen genauer analysiert und miteinander verglichen. Als Simulationswerkzeuge wurden Aspen Plus und gPROMS ausgewählt, da die Programme in ihrem Lösungsansatz relativ verschieden sind und die dafür benötigten Lizenzen verfügbar waren. Außerdem wurde für Vergleiche des Kolonnenmodells zusätzlich ChemSep herangezogen.

Die Möglichkeit der Online-Nutzung der Modelle wurde mit der Webbasierten Oberfläche gWAP betrachtet. Durch die Plattform wird es möglich, Modelle in einfacher Form zu Parametrisieren, um damit Bilanzen zu rechnen.

Durch Einbindung der Prozess Simulation in die Praxis wurden anhand verfügbarer Simulationswerkzeuge mehrere unterschiedliche Grundoperationen mit gegebenen Spezifikationen simuliert und deren Ergebnisse bei verschiedenen thermodynamischen Modellen verglichen. Auch die Auswirkungen der thermodynamischen Modelle wurde untersucht.

2. Prozess Simulation

Unter der Prozess Simulation versteht man die Darstellung eines chemischen Prozesses durch ein mathematisches Modell, das gelöst wird und damit unterschiedliche Informationen (Massen- und Energiebilanzen in Verbindung mit Phasengleichgewichten und Transportgleichungen) über den Prozess bereitzustellen. Sie ist ein wichtiges Werkzeug zur Entwicklung, Auslegung und Optimierung von verfahrenstechnischen Prozessen und hat ihre primäre Verwendung in der Chemie-, Petrochemie-, Pharma-, Energie-, Kosmetik- und Lebensmittelindustrie. [1], [2]

Die bei der Prozess Simulation verwendeten mathematischen Modelle enthalten lineare, nichtlineare und differentielle algebraische Gleichungen und sie dienen zur Beschreibung der Prozesseinheiten (Unit Operations), deren physikalisch-chemischen Eigenschaften, der Verbindungen zwischen den Einheiten und deren Spezifikationen. Unit Operations sind Teilsysteme eines Prozesses, deren Lösung und Verbindung zu einem Gesamtsystem in der Verfahrenstechnik behandelt wird. Die Verbindungen zwischen den einzelnen Unit Operations werden im sogenannten Fließbild (Flowsheet) dargestellt und zusammengefasst.

Flowsheets sind die Sprache verfahrenstechnischer Prozesse und in ihnen wird der aktuelle Stand eines bestehenden oder zu planenden Prozesses abgebildet. Die Aufgabe der Simulationsprogramme ist es, die in den Flowsheets enthaltenen Informationen zu analysieren und dann die Prozessleistung zu berechnen. Diese Analyse basiert auf einem mathematischen Modell, dem Gleichungen hinterlegt sind, die die Prozessvariablen wie Temperatur, Druck und Zusammensetzungen mit geometrischen Konfigurationen, Oberflächen und Sollwerten verknüpft.

Die Struktur der Prozess Simulation besteht aus dem Zusammenspiel von Flowsheet, Unit Operations und Stoffdatenmodellen (Abb.1)

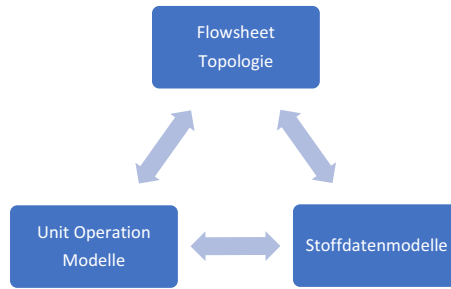


Abb. 1 Struktur der Prozess Simulation [3]

Die Lösung des Gleichungssystem ist, je nachdem welches Prozess-Simulations-Programm man verwendet, unterschiedlich. Meistens wird das Gleichungssystem durch das separate Berechnen jeder einzelnen Unit-Operation-Einheit entlang der Stoffströme gelöst. Diese Methode wird aber problematisch, wenn der Prozess Stromrückführungen beinhaltet und man benötigt eine iterative Lösung, die sehr rechenintensiv ist. Eine alternative Lösung des Gleichungssystems wäre die Abbildung einer Matrix, die dann simultan gelöst wird. Auf die beiden Lösungsansätze wird in Kapitel 2.2 genauer eingegangen.

Je nach Zeitverhalten wird auch zwischen statischer und dynamischer Simulation unterschieden. Im Vergleich zur dynamischen Simulation erfordert die statische (stationäre) Betrachtung einen geringeren mathematischen Aufwand und kann daher bei kleineren Rechenkapazitäten auch auf komplexe Prozessmodelle angewendet werden. In dieser Arbeit wird nur die statische Simulation behandelt. [3], [4]

2.1 Unit Operations

Anhand der Modelle der Unit Operations werden die Zusammenhänge zwischen Aus- und Eingangsströmen abgebildet. Sie setzen sich aus den Stoff-, Energie- und Impuls-Bilanzgleichungen sowie den unterschiedlichen Korrelationen der thermodynamischen Eigenschaften zusammen und bilden ein System aus algebraischen Gleichungen und Differentialgleichungen. Diese lassen sich aus Abb.2 herleiten: [5]

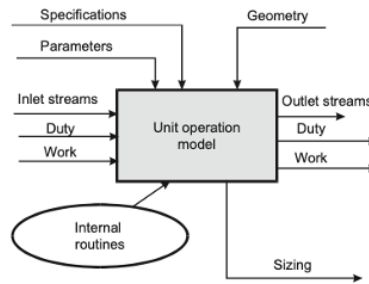


Abb. 2 Genereller Aufbau einer Unit Operation

Die Parameter, die zur Beschreibung der Unit Operations nötig sind, hängen von den Gleichungen des Apparatemodells und den Verknüpfungen im Flowsheet ab. Generell ist es nicht realistisch mit den Modellgleichungen alle Prozessvariablen bestimmen zu können. Deshalb ist es erforderlich, dass eine bestimmte Anzahl an Prozessdaten als Parameter spezifiziert werden. Diese Zahl setzt sich aus der Differenz der Anzahl der Variablen im Flowsheet und der Zahl der darin enthaltenen unabhängigen Gleichungen zusammen (Freiheitsgrad).

Die Grundregel einer Unit Operation-Einheit kann wie folgt beschrieben werden: [5]

$$\text{Ausgangsvariablen} = \text{Funktion}(\text{Eingangsvariablen}, \text{Unit Parameter}, \text{Physikalische Eigenschaften})$$

Aufgrund der vielen Möglichkeiten an physikalischen Situationen sollten Lösungsalgorithmen verwendet werden, die auf die jeweilige Einheit zugeschnitten sind (z.B.: Aktivitätskoeffizientenmodelle bei VLE). Essenziell ist jedoch, dass Unit Operations immer eine geschlossene Massen- und Energiebilanz haben müssen.

Die ausreichende Spezifikation ist für die Konvergenz einer Unit Operation unerlässlich. Sollten nur grundlegende Informationen über den Prozess benötigt werden, kann man die Berechnung über einfachere Short-Cut-Modelle vorbereiten.

Unit Operation-Modelle sind zum Beispiel:

- Mischer, Stromsplitter und Separatoren
- Wärmetauscher
- Flash-Einheiten (Entspannungs- und Phasentrennungsbekälter)
- Mehrstufige Trennapparate (Kolonnen, Absorber, Extraktoren)
- (chemische) Reaktoren
- Spezifische Unit Operations: Membran-Einheit, Kristallisator, Trockner, etc.

- Pumpen und Kompressoren
- Regler
- Benutzerdefinierte Einheiten

Unit-Operation-Modelle werden in den Flowsheeting-Programmen meist allgemein gehalten, ohne sich auf einen speziellen Anwendungsbereich zu vertiefen. Daher stehen für einige verfahrenstechnischen Teilbereiche oft keine oder nicht ausreichend genaue Unit-Operations-Modelle für die Simulation zur Verfügung. In dem Fall kann dann mit Hilfe von einfachen Modellen wie Separatoren, Mischer oder Reaktoren aller Art ein größeres und komplexeres Modell zusammengebaut werden. Die Alternative dazu wäre die Eingliederung von eigenen physikalisch oder mathematisch modellierten Grundoperationen über Programmschnittstellen. [3] [6]

In jedem Simulationsprogramm kann man von einer großen Palette an Unit Operations Gebrauch machen. Sie machen die Erstellung des Flowsheets schneller und übersichtlicher. Im Zuge dieser Arbeit wurden sowohl die Funktionen als auch die Ergebnisse einiger Grundoperationen der Simulationsprogramme Aspen Plus, gPROMS und ChemSep miteinander verglichen.

Da ChemSep eine begrenzte Auswahl an Unit Operation Modellen hat, wird die Software nicht bei allen Vergleichen miteinbezogen.

2.2 Lösungsansätze

Prozess-Simulations-Programme werden nach der Lösungsstrategie des mathematischen Modells, das den simulierten Prozess darstellt, unterschieden. Das Problem der Modelllösung kann auf verschiedene Weisen betrachtet werden und hängt von der Komplexität des Modells (linear/nicht-linear) und dem Berechnungsverfahren zum Lösen der Gleichungen ab.

Die zwei grundlegenden Lösungsstrategien für Simulationsprobleme sind die sequenziell-modulare und die gleichungsorientierte Strategie. [4]

2.2.1 Sequenziell Modular

Der sequenziell modulare Ansatz ist die am weitesten verbreitete Lösungsstrategie. Dabei wird im Grunde das Prinzip der klassischen Handrechnung auf das Flowsheet übertragen.

Das Konzept der sequenziell modularen Strategie ist in Abb.3 dargestellt.

Es setzt sich aus mehreren einzelnen Operationen zusammen, die durch Ströme miteinander verbunden sind. Für jede der Operationen müssen Informationen zu den Eingangsströmen sowie Spezifikationen der Einheit vorhanden sein, um dann die Modellgleichungen der Einheit mit mehreren speziell angepassten Algorithmen zu lösen. Sobald eines gelöst ist, generiert es die Ergebnisse der Ausgangsströme. Diese sind dann die Eingangsströme der nachfolgenden Einheit, die dann auf gleiche Weise berechnet wird. Der Vorgang wird so lange wiederholt, bis alle Prozesseinheiten im Flowsheet gelöst und konvergiert sind. Die Berechnungsreihenfolge entspricht der Flussrichtung der Anlage.

Es ergibt sich eine vorherbestimmbare Anzahl an zu spezifizierenden Parameter jeder Grundoperation, wobei auch oft die Auswahl der Spezifikationsparameter aus den Modellvariablen frei wählbar ist. Mit dieser Methode können Fehler im Berechnungsablauf genau lokalisiert werden. [2], [3]

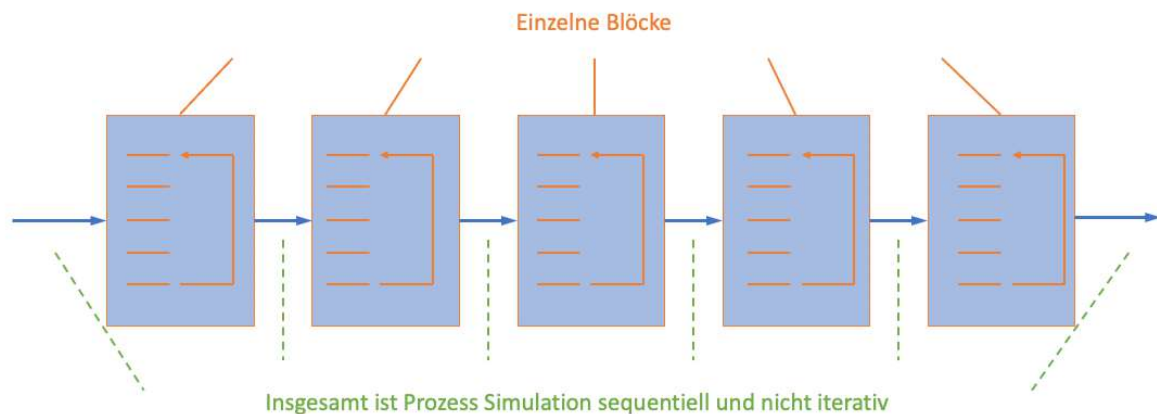


Abb. 3 Konzept des sequenziell modularen Ansatzes [2]

Durch diesen Ansatz ist die Berechnung sehr großer und detailliert modellierter Anlagen möglich, da zu einem Zeitpunkt immer nur ein Modul gelöst wird und deshalb auf den gesamt verfügbaren Speicherplatz zugegriffen werden kann.

Für den Fall, dass in dem Prozess Rückführungen vorkommen, ist eine iterative Lösung der Schleifen nötig. Ein Beispiel für eine Rückführung ist in Abbildung 4a dargestellt. Das Flowsheet besteht aus sechs Unit Operations (A-F) und dem Rückführungsstrom, der die Einheit C und F verbindet. Nun wird mit Befolgen des sequenziell modularen Ansatzes zuerst Einheit A berechnet und mit dessen Ergebnissen dann Einheit B und C. Aufgrund des Rückführungsstromes kann Einheit C jedoch erst berechnet werden, wenn die erforderlichen Informationen aus Einheit F vorhanden sind. Die Berechnung von Einheit F ist wiederum erst nach Lösen der Einheit C möglich. Die Konvergenz der Einheiten C und F kann daher nur durch iterative Schritte erreicht werden. [2]

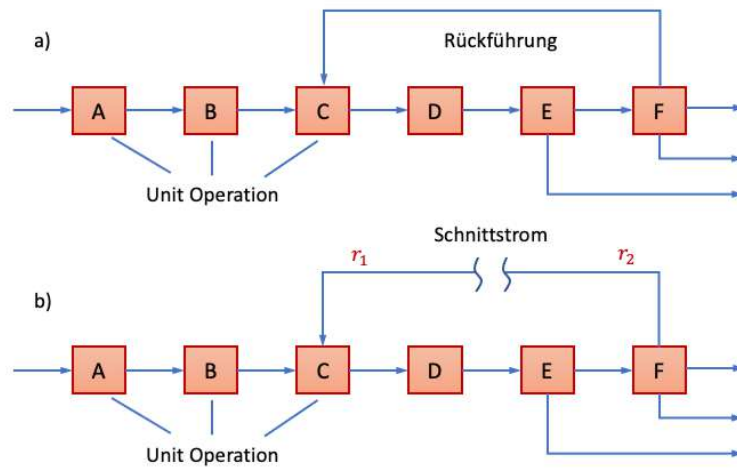


Abb. 4 Prozessbedingte Rückführung; b) Konzept des Schnittstromes [5]

Bei dem iterativen Verfahren wird, wie in Abb.4b zu sehen ist, ein Schnittstrom festgelegt und in die Ströme r_1 und r_2 zerteilt. Zuerst wird Einheit C mit von r_1 bereitgestellten Vorgabewerten durchgerechnet und dann eine ganze Prozessschleife bis Einheit F durchlaufen. Nun werden die von Einheit F errechneten Ergebnisse von r_2 mit den Vorgabewerten der vorhergehenden Iterationsschleife (r_1) verglichen. Die Gleichungen des Flowsheets gelten als gelöst, wenn die größte Differenz zwischen alten und neuen Werten des Schnittstroms ($r_2 - r_1$) eine vorgegebene Konvergenztoleranz unterschreitet.

Die Ausführungseihenfolge einer Simulation läuft nach einer Methodik ab, die aus 3 Stufen besteht: [4]

- *Partitioning*: Identifizierung von Rückführungen
- *Tearing*: Festlegung der Schnittströme, auf denen das iterative Verfahren durchgeführt wird
- *Sequencing*: Festlegung einer Berechnungsreihenfolge

Vor- und Nachteile:

- + nachvollziehbarer sequenzieller Ablauf
- + Fehler können genau lokalisiert werden
- + geringer Bedarf an Speicherplatz
- + gute und ausgereifte Unit Operation-Modelle
- Konvergenzprobleme bei vielen Rückführungen
- Konvergenzverhalten von Reihenfolge abhängig
- Längere Rechenzeit wegen wiederholender Prozessschleifen [3]

2.2.2 Gleichungsorientiert

Beim gleichungsorientierten oder auch simultanen Lösungsansatz werden die Gleichungen der Unit Operations des Flowsheets in einer Matrix abgebildet. Diese Matrix kann mitunter sehr komplex sein.

Innerhalb der Matrix setzen sich die Diagonalen aus den Untermatrizen der Unit Operations und die restlichen Stellen aus Verknüpfungparametern zusammen. Somit hat man eine große Anzahl an Nullelementen in der Matrix, die bei der Umformung durch spezielle Algorithmen möglichst nicht besetzt werden. Die Hauptmatrix wird sortiert und in Subelemente unterteilt. Sie bestehen aus nichtlinearen Gleichungssystemen, die letztendlich von geeigneten Solvern gelöst werden.

Im Gegensatz zur sequenziell modularen Strategie ist bei der gleichungsorientierten Berechnung keine iterative Lösung eines Rückstromes erforderlich, weshalb die gleichungsorientierte Methode günstigere Konvergenzeigenschaften mit sich bringt. Dennoch werden Iterationen beim Lösen der nichtlinearen Gleichungssysteme verwendet. Die für die

Gleichungen benötigten Parameter können direkt aus den Variablen ausgewählt werden und müssen nur mit dem Freiheitsgrad des Flowsheets übereinstimmen.

Der Ansatz ist sehr rechenintensiv und weil es keine festgelegte Berechnungsreihenfolge gibt, kann sich die Fehlersuche bei Konvergenzproblemen als sehr schwierig gestalten.

Er ist gerade bei dynamischen Simulationsproblemen zu bevorzugen, weshalb er auch in der Praxis immer mehr Verwendung findet. [3]

Vor- und Nachteile:

- + Flowsheets mit einer großen Anzahl an Rückführungen
- + hohe Flexibilität bei der Auswahl der Spezifikationsparameter
- schwere Lokalisierung von Fehlern
- hoher Bedarf an Speicherplatz
- beschränkte Anlagengröße und Gleichungssysteme (durch Speicherplatz)
- rein mathematische Simulationsrechnung, keine sequenzielle Reihenfolge und daher unübersichtlich [3]

2.3 Prozess Simulations Programme

Der Einsatz von Flowsheeting-Programmen ermöglicht die Prozess Simulation in der Prozessentwicklung, Planung und Auslegung durch Variations- und Optimierungsrechnungen. Voraussetzung dafür ist, dass die Apparate und Stoffdatensysteme mathematisch modellierbar sind.

Die Modellierung von Anlagen ist in der Verfahrenstechnik am Thema der Wärmeintegration oder Schadstoffemissionen von großer Bedeutung und eröffnet Möglichkeiten zur Ressourcenschonung sowie für den Umweltschutz.

Das eigentliche Programm setzt sich aus folgenden Bereichen zusammen: [3]

- Modellbibliotheken für Grundoperationen
- Schnittstellen zu Datenbanken (für Stoffeigenschaften)
- Numerische Unterprogramme zum Lösen der Massen- und Energiebilanzen (Solver)
- Verfahrenstechnisch orientierte Ein- und Ausgabe

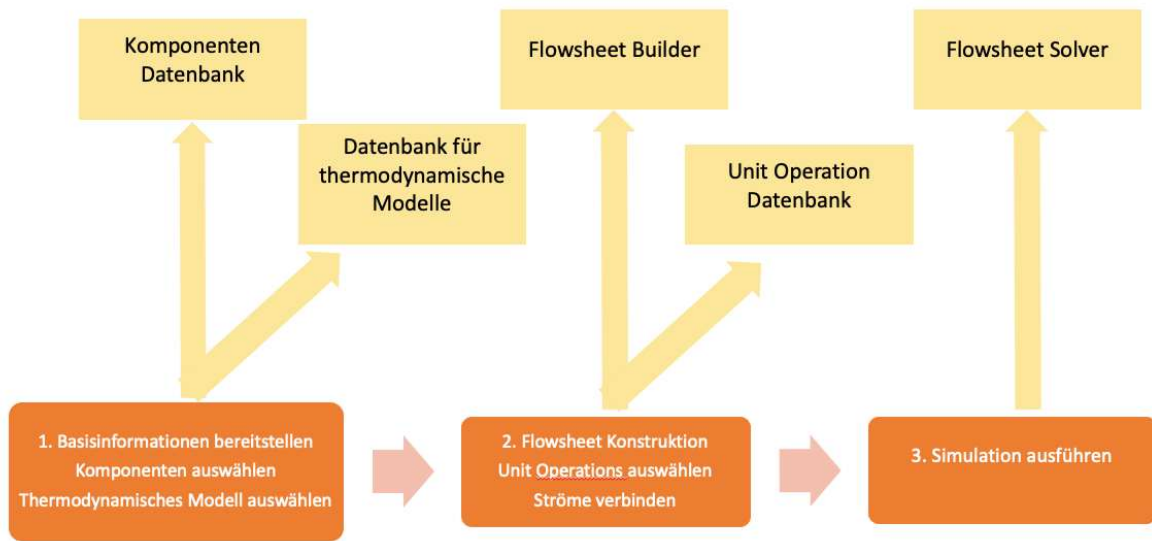


Abb. 5 Grundlegende Struktur einer Simulationssoftware [7]

In Abb.5 sind die Schritte, die zur Lösung eines Simulationsproblems notwendig sind, dargestellt. Um einen Prozess zu beschreiben, benötigt man zuerst grundlegende Informationen wie die Auswahl der auftretenden Komponenten und Bestimmung der thermodynamischen Modelle (Schritt 1). Als nächstes wird das Prozessfließbild mit dem Flowsheeting-Programm erstellt, indem die entsprechenden Unit-Operation-Modelle ausgewählt und die Prozessströme zugewiesen werden (Schritt 2). Danach werden die Spezifikationen der Unit-Operation-Modelle ausgewählt und die Simulation ausgeführt (Schritt 3).

Zur Analyse stehen weitere optionale Programmfunktionen wie Routinen zur Optimierung, Sensitivitätsanalysen (Parameterstudien) und je nach Programm auch Design-Spezifikationen zur Verfügung.

Zum Schluss ist es wichtig, die erhaltenen Simulationsergebnisse durch empirische Bilanzen oder experimentelle (Anlagen-)Daten gegenzuprüfen. [2], [3]

Kommerzielle Prozess-Simulations-Programme sind z.B. Aspen Plus (Aspen Tech), Aspen HYSYS (Aspen Tech), UniSim Design (Honeywell), ChemCAD (Chemstations), gPROMS (Process Systems Enterprise). Jedes dieser Programme hat seine eigenen Vor- und Nachteile und bietet die stationäre oder dynamische Simulation einer breiten Palette an Prozessen einschließlich der Produktion von Chemikalien, Pharmazeutika, Feststoffen, Polymeren und anderen Anwendungen. [2], [4]

2.3.1 gPROMS

gPROMS ist ein kommerzielles Prozess Simulations-Programm des Unternehmens Process Systems Enterprise Ltd. (PSE) und steht für „general PROcess Modelling System“. Die Plattform ermöglicht eine gleichungsorientierte Modellierungs- und Lösungsumgebung. Mit dem ModelBuilder können sowohl statische als auch dynamische Modelle einfach und benutzerdefiniert erstellt und verwaltet werden. Mithilfe der Parameterschätzungsfunktionen von gPROMS (basierend auf der Maximum-Likelihood Methode) können die Modelle anhand von Pilot- oder Betriebsdaten validiert werden, um empirische Konstanten wie reaktionskinetische Parameter und Wärmeübertragungskoeffizienten anzupassen. Im ProcessBuilder können durch Drag-and-Drop-Funktionen Grundoperationen aus Bibliotheken oder benutzerdefinierte Modelle in einem Prozessflowsheet kombiniert werden. Durch eine hierarchische Struktur können Flowsheets aus Sub-Flowsheets beliebiger Tiefe bestehen. Mit der Plattform FormulatedProducts kann das Design und der Herstellungsprozess formulierter Produkte für die Pharmaindustrie simuliert werden. Jede dieser einzelnen Plattformen benötigt eine eigene Zusatzlizenz.

Die Komponenten-Datenbank (Physical Properties) wird durch das Zusatzpaket Multiflash bereitgestellt. Multiflash unterstützt alle häufig verwendeten thermodynamischen und Transporteigenschaften, sowie eine breite Palette thermodynamischer Zustandsgleichungs- und Aktivitätskoeffizientenmodelle. Es wurde speziell für die gleichungsorientierte Modellierung entwickelt und bietet eine gute Übereinstimmung interner Iterationen und analytischer partieller Ableitungen in Bezug auf Temperatur, Druck und Zusammensetzung.

Der ungefähre Aufbau der gPROMS Produkte ist in Abb.6 ersichtlich. [8]

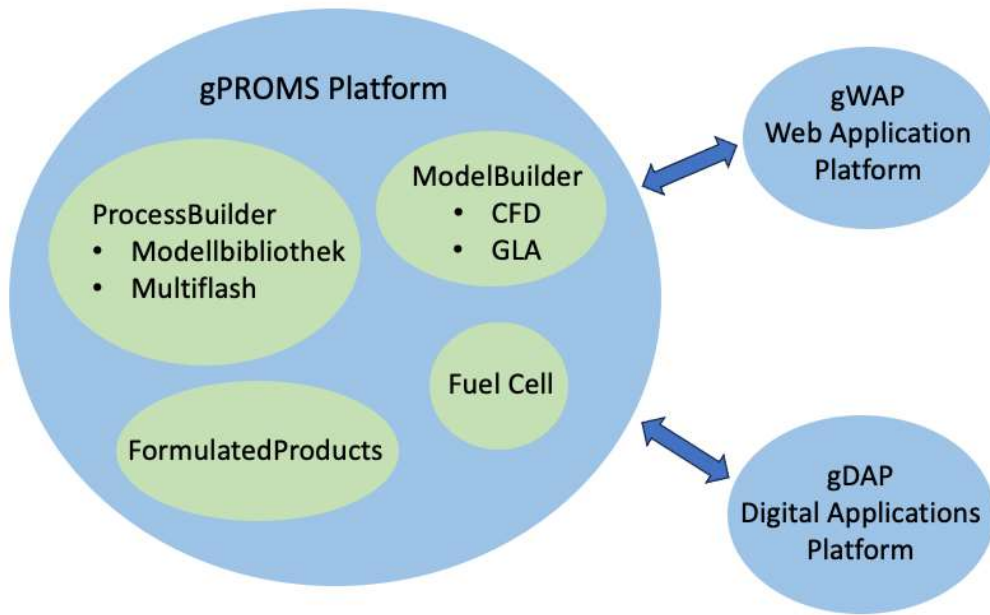


Abb. 6 Aufbau der gPROMS Produkte [8]

Mit der gPROMS-Webanwendungsplattform (gWAP) können die Modelle durch Online-Stellung den Benutzern im gesamten Unternehmen in einem leicht zugänglichen, benutzerfreundlichen Format zur Verfügung gestellt werden. Der Benutzer muss dadurch kein detailliertes Wissen des zugrundeliegenden Modells haben.



Abb. 7 Aufbau von gWAP [8]

In einem Webbrowser können Benutzer wie Operatoren, Kunden oder Wissenschaftler die erforderlichen Eingaben angeben, Anwendungen ausführen und die Ergebnisse analysieren. Außerdem können auch die Ergebnisse früherer Ausführungen durchsucht und verwaltet werden. gWAP wird also dort verwendet, wo komplexe Berechnungen erforderlich sind um

die geschäftlichen, technischen und operativen Entscheidungen zu beschleunigen und zu rationalisieren. [8]

Die gPROMS Digital Applications Platform (gDAP) ist ein integriertes Software-Paket für die Entwicklung und Online-Bereitstellung zuvor erstellter Prozesse oder Modelle. Es kümmert sich um alle Aktivitäten für die Online-Implementierung und Ausführung von Modellen, der Verwaltung des externen und internen Datenaustauschs, der Datenreinigung und Validierung sowie der Ausführungsplanung der modellbasierten Berechnungen. [8]

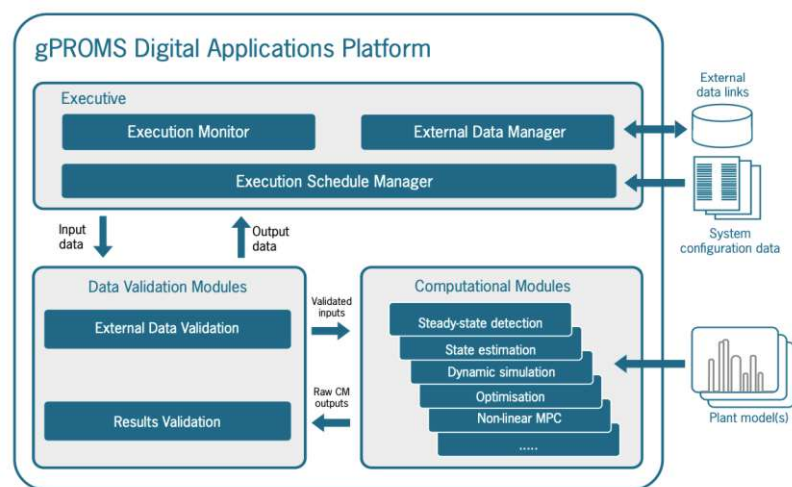


Abb. 8 Aufbau von gDAP [8]

Der Aufbau der gDAP in Abb.8 setzt sich aus folgenden Einheiten zusammen:

- **External Data Manager:** Verwaltung der Kommunikation mit den externen Datenservern
- **Execution Schedule Manager:** Verwaltung des Zeitpunkts der Ausführung der verschiedenen Berechnungen
- **Execution Monitor:** gewährleistet den korrekten Betrieb und ergreift gegebenenfalls Korrekturmaßnahmen
- **Data Validation Modules:** sorgen für eine umfassende Validierung für alle im System ausgetauschten Daten und externe Datenserver und verarbeiten Fälle von fehlenden oder ungültigen Daten
- **Computational Modules:** Rechenmodule, die oben beschriebenen Anwendungen ausführen, z.B: steady-state Erkennung, Parameterschätzung, Optimierung, Simulation

In Abb.9 ist die Benutzeroberfläche von gPROMS abgebildet. Im linken Bereich findet man alle integrierten Bibliotheken, aus denen die Unit Operations ins Flowsheet übertragen werden können. Darunter befindet sich das aktuell geöffnete Projekt mitsamt aller Modelle, Variablen und Simulationen. Zentral platziert ist das Flowsheet mit allen Unit Operations und den dazugehörigen Strömen.

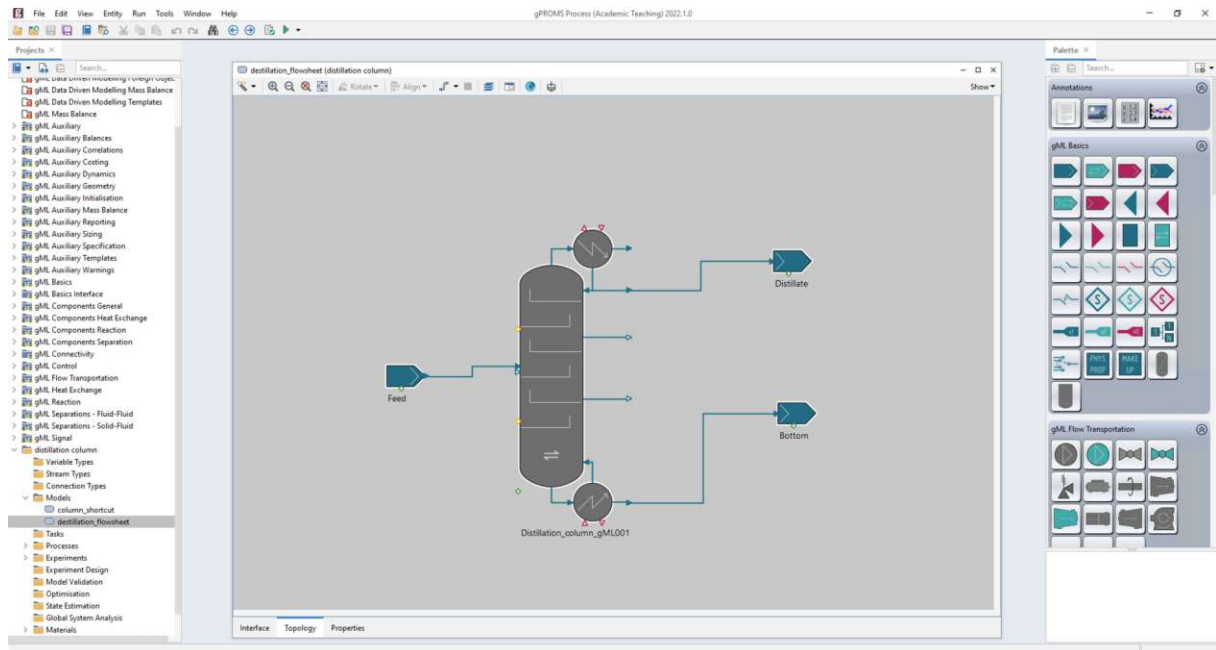


Abb. 9 Benutzeroberfläche und Flowsheet gPROMS

2.3.2 Aspen Plus

Aspen Plus ist das weltweit am meisten verwendete Prozess Simulations-Programm und steht für „Advanced System for Process Engineering“. Es wurde bereits 1981 von amerikanischen Forschern am Massachusetts Institute of Technology (MIT) gegründet und basiert auf der Flowsheeting-Simulation. Mit der Simulationssoftware ist es möglich, komplexe Prozesse mit hoher Genauigkeit zu simulieren. Das Programm verfügt über eine große Modellbibliothek aus unterschiedlichen Grundoperationen, die zu einem umfangreichen Flowsheet zusammengefügt werden können. Die graphische Benutzeroberfläche ist dabei nicht direkt mit dem Simulations-Engine verbunden. [9]

Grundsätzlich verwendet Aspen Plus einen sequenziell modularen Lösungsansatz. Es ist jedoch auch möglich, dass innerhalb bestimmter Grundoperationen der gleichungsorientierte

Lösungsansatz verwendet wird, um die Designspezifikationen zu vereinfachen. Es kann außerdem zur Batch-Prozessmodellierung verwendet werden. [10]

Aspen Plus verfügt über eine große, integrierte Komponenten-Datenbank für thermodynamische und physikalische Eigenschaften. Das Programm wird für eine Vielzahl von Anwendungen in der chemischen und petrochemischen Industrie, der Erdölraffinerie sowie in der Polymer- und Kohleindustrie eingesetzt. [9]

Es gibt mehrere Plattformen von Aspen Tech, die alle ihre Anwendung als Simulationswerkzeug in verschiedenen Industrien haben. Die am weitesten verbreiteten und deren Anwendungen sind: [11]

- Aspen Dynamics: wird für dynamische Analysen und die Regelung von Prozessbereichen verwendet
- Aspen HYSYS: wird für stationäre und dynamische Simulation chemischer Prozesse verwendet, von Unit Operations bis hin zu vollständigen verfahrenstechnischen Anlagen und Raffinerien
- Aspen Batch: wird für Batch-Prozesse, Reaktionen und Destillationen verwendet
- Aspen Chromatographie: wird für die Batch-Chromatographie sowie für simulierte Fließbettverfahren verwendet
- Aspen Properties: wird zur Berechnung der thermodynamischen und physikalischen Eigenschaften verwendet
- Aspen Polymer Plus: Wird zur dynamischen und stationären Simulation und Optimierung von Polymerprozessen verwendet

In Abb.10 ist die Benutzeroberfläche von Aspen Plus ersichtlich. Auch hier ist das Flowsheet zentral angeordnet. Links davon befinden sich alle für das Modell und Flowsheet nötigen Informationen und Eingaben. Im Gegensatz zu gPROMS ist hier die Unit-Operation-Bibliothek unterhalb des Flowsheets angeordnet.

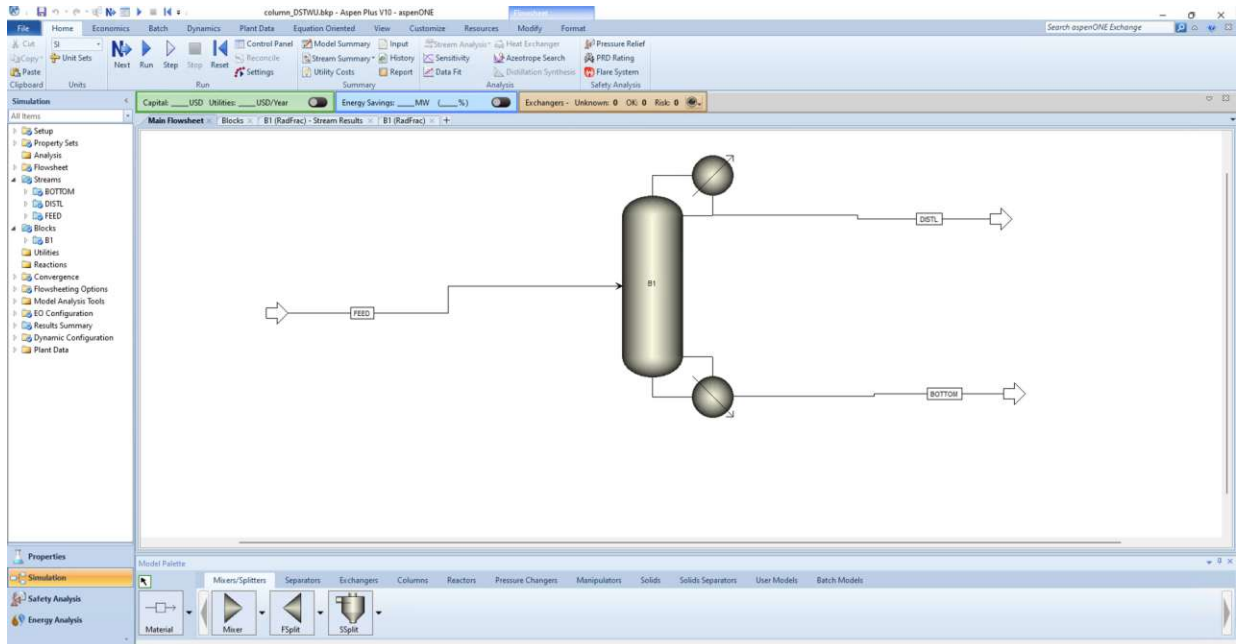


Abb. 10 Benutzeroberfläche und Flowsheet Aspen Plus

2.3.3 ChemSep

ChemSep ist ein Kolonnen-Simulationsprogramm für Destillations-, Absorptions- und Extraktionsvorgänge. Das Programm ausschließlich auf Kolonnen-Modelle begrenzt. Es wurde im Februar 1988 an der Technischen Universität Delft in den Niederlanden von Arno Haket, Harry Kooijman und Ross Taylor entwickelt. ChemSep wurde so konzipiert, dass es auch von Studenten ohne Erfahrung mit Ingenieursoftware einfach zu bedienen ist und gleichzeitig über genügend Flexibilität und Leistungsfähigkeit verfügt, um auch erfahrene Benutzer anzusprechen.

Das Programm ist Cape-Open konform, wodurch es möglich ist, die ChemSep Kolonnenmodelle in Flowsheeting-Programme wie Aspen Plus oder PRO/II zu integrieren. Die Simulationssoftware COCO beispielsweise nutzt ChemSep als Kolonnenmodell für dessen Unit Operation.

Neben einem klassischen Gleichgewichtsstufen-Kolonnenmodell steht auch ein Stoffübergangs-Kolonnenmodell (rate-based), das Modelle kommerziell erhältlicher Böden und Packungen umfasst, zur Auswahl.

ChemSep verfügt über eigene Bibliotheken mit einem umfangreichen Satz an Komponenten- und Stoffübertragungsparametern und deckt zusammen mit den thermodynamischen und

physikalischen Eigenschaftspaketen ein breites Anwendungsspektrum ab. Außerdem verfügt es über die Möglichkeit, die Trennproblematik in einem McCabe-Thiele-Diagramm graphisch abzubilden (Abb.12). [12] [13]

In Abb.11 ist die Benutzeroberfläche von ChemSep abgebildet. In der linken Spalte kann zwischen Komponentenauswahl, Spezifikationen, Stoffdatenmodellen sowie Ergebnisanalysen gewechselt werden. Den restlichen Bildschirm füllt das ausgewählte Kolonnenmodell mitsamt seinen Spezifikationen aus.

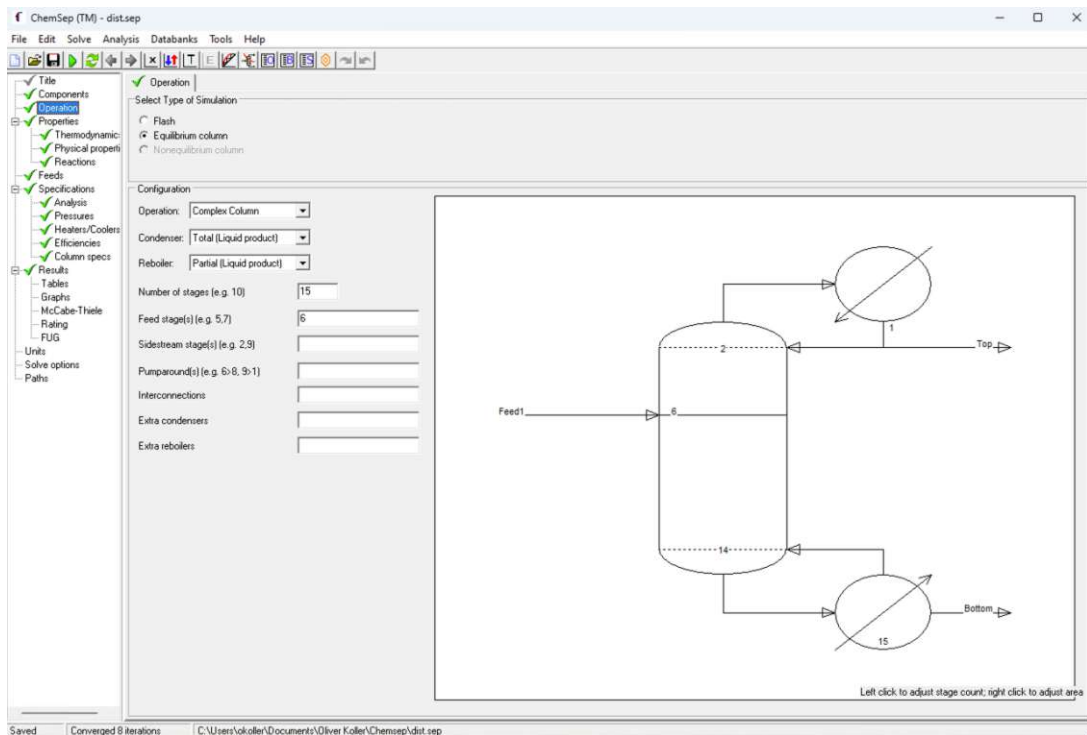


Abb. 11 Benutzeroberfläche ChemSep

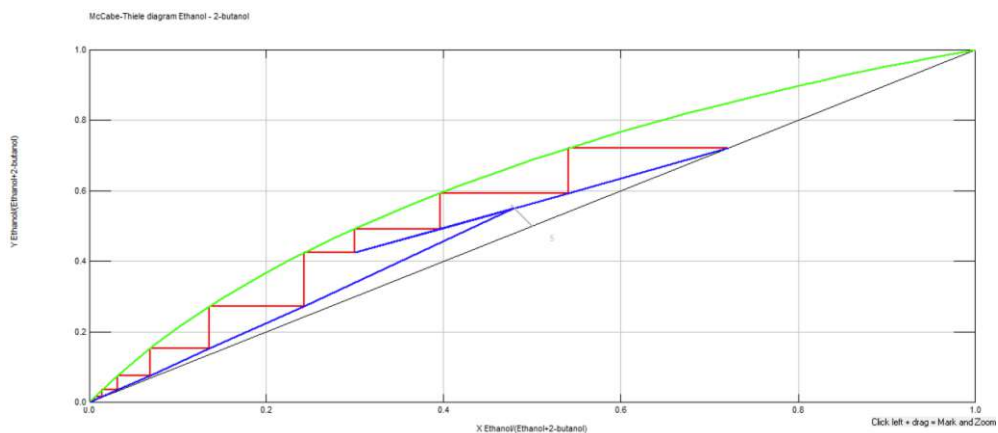


Abb. 12 McCabe-Thiele Diagramm einer Destillationsproblematik in ChemSep

3. Phasengleichgewichte und Feststoffe

3.1 Ideale und reale Gemische

Bei der Betrachtung von Phasengleichgewichten wird wir zwischen idealen und realen Mischungen unterschieden - je nach ihrer Mischbarkeit untereinander und der beim Mischen auftretenden Effekte (Volumenkontraktion, Mischungswärme).

Das Konzept der idealen Mischung kann verwendet werden, wenn die Komponenten in der Lösung untereinander ähnliche Wechselwirkungen haben und dadurch keine enthalpischen Mischungseffekte auftreten. [14]

Für ideale Gemische gilt das *Raoulsche Gesetz* (Gleichung (3.1)): [15]

$$y_i \cdot p = p_i = p_i^o \cdot x_i \tag{3.1}$$

Das Gesetz sagt aus, dass der Partialdruck p_i einer Komponente i in der Dampfphase im Phasengleichgewicht proportional zu ihrem Stoffmengenanteil x_i in der Flüssigphase und dessen Sättigungsdampfdruck p_i^o bei Gleichgewichtstemperatur ist. Der Sättigungsdampfdruck fungiert dabei als Proportionalitätsfaktor.

Bei realen Mischungen unterscheiden sich nun die Wechselwirkungen zwischen ungleichartigen Molekülen von denen der gleichartigen. Das kann zu positiven oder negativen Abweichungen vom Raoulschen Gesetz führen.

Für kleine Stoffmengenanteile x_i herrscht jedoch oft ein linearer Zusammenhang zwischen Druck und Molenbruch, der durch das *Henrysche Gesetz* ausgedrückt wird: [14]

$$p_i = x_i \cdot K \tag{3.2}$$

K ist eine Proportionalitätskonstante, die angibt, wie stark die reale Lösung vom idealen Verhalten abweicht.

In Abb.13 ist eine grafische Darstellung des Raoulschen (13a) und Henryschen (13b) Gesetz ersichtlich. Dabei ist der Dampfdruck p der Komponente 1 über den Stoffmengenanteil x schematisch dargestellt. Für $x_i = 1$ muss der Dampfdruck $p_i = p_i^*$ wieder dem der reinen Komponente i entsprechen (Abb.13b), weshalb sich die geschwungene Kurve ergibt. An der strichlierten Linie ist die Linearität von K abgebildet, wodurch die positiven und negativen Abweichungen durch die Wechselwirkungen ersichtlich sind.

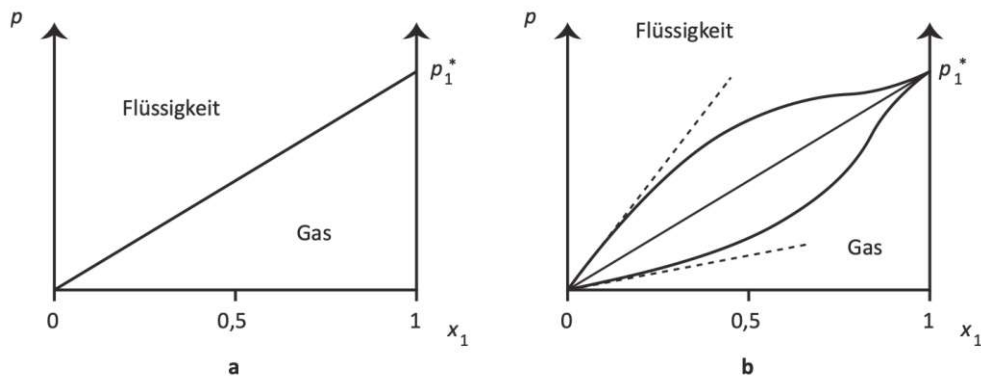


Abb. 13 Dampfdruck der Komponente 1 über Molenbruch zur Verdeutlichung des a) Raoult'schen und b) Henry'schen Gesetz [13]

3.1.1 Relative Flüchtigkeit

Die relative Flüchtigkeit α ist ein Maß für die Trennbarkeit zweier Lösungen mittels Destillation. Sie beschreibt das Verhältnis der Flüchtigkeiten beider Komponenten in einer binären Mischung. Sie ist definiert durch: [16]

$$\alpha_{i,j} = \frac{K_i}{K_j} \tag{3.3}$$

Der Proportionalitätsfaktor K ist das Verhältnis der Stoffmengenanteile einer Komponente zwischen zwei Phasen: [16]

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \tag{3.4}$$

Eine große relative Flüchtigkeit führt zu einer leichten Trennung der Komponenten mittels Destillation, eine relative Flüchtigkeit von $\alpha_{i,j} = 1$ liefert ein Azeotrop, das durch Destillation oder Rektifikation nicht mehr aufgetrennt werden kann.

3.1.2 Azeotrope

Ein Azeotrop ist eine Flüssigkeit, die aus einer oder mehr chemischen Verbindungen besteht und deren Dampfphase dieselbe Zusammensetzung wie die Flüssigphase hat. Das Gemisch verhält sich wie ein Reinstoff, es hat einen konstanten Siedepunkt und lässt sich daher nicht durch Rektifikation auftrennen.

Wenn man die zwei Phasen x_1 und y_1 graphisch aufträgt, erhält man ein Gleichgewichtsdiagramm, das das binäre Gemisch der Komponente 1 und 2 abbildet (Abb.14, erste Zeile erste Spalte). In den Zeilen 1-4 der Abb.14 sind die positiven Abweichungen vom

idealen Verhalten (Moleküle unterschiedlicher Komponenten Wechselwirken nicht so stark miteinander wie die Reinkomponenten) verdeutlicht, was zu einer Zunahme der Aktivitätskoeffizienten führt ($\gamma_i > 1$) führt. Während der Dampfdruck beim System Benzol-Toluol mit der Flüssigkeitskonzentration linear zunimmt (ideal), ist beim System Methanol-Wasser eine deutliche Abweichung vom idealen Verhalten zu erkennen. Mit steigendem Aktivitätskoeffizienten nimmt der Dampfdruck ein Maximum an, bei dem die Konzentrationen in der flüssigen und dampfförmigen Phase die gleichen Werte aufweisen. Es gilt $\alpha_{12} = 1$ bzw. $\gamma_1 p_1^0 = \gamma_2 p_2^0$ und die Zusammensetzung wird Azeotrop genannt.

Werden die Werte für die Aktivitätskoeffizienten sehr groß, bilden sich zwei flüssigen Phasen aus (Mischungslücke). Schneidet das Zweiphasengebiet (gekennzeichnet durch die Waagerechte – im gesamten heterogenen Gebiet ist die Dampfzusammensetzung konstant) die Diagonale, so tritt ein so genanntes Heteroazeotrop auf.

Neben vielen Systemen mit positiver Abweichung vom Raoult'schen Gesetz, treten auch einige Systeme mit negativen Abweichungen auf ($\gamma_i > 1$) (System Dichlormethan-Butanon-2 und Aceton-Chloroform). Bei diesen Systemen kommt es aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen beiden Komponenten zur Bildung schwer flüchtiger Assoziate. [17]

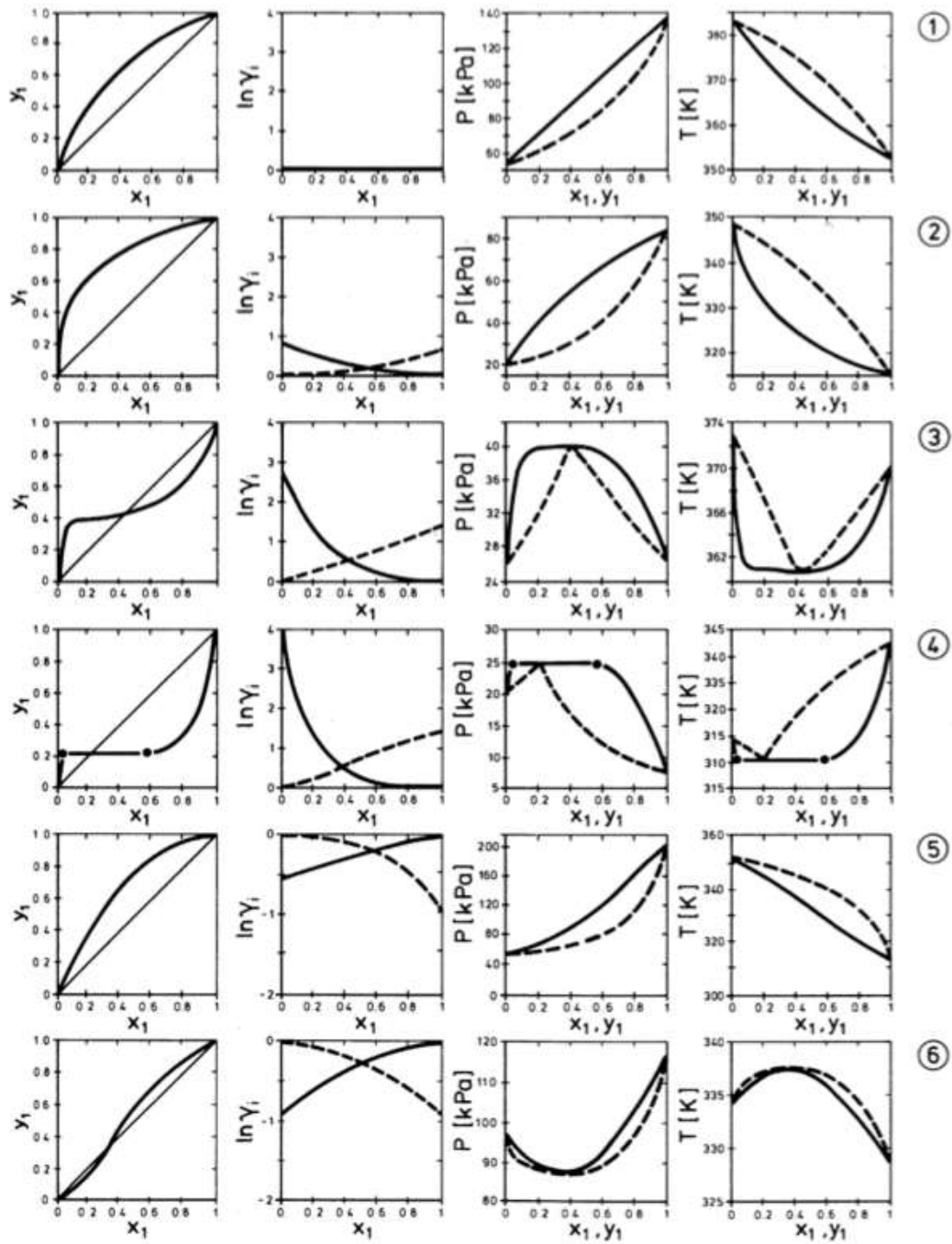


Abb. 14 Phasendiagramme für die folgenden binären Systeme: 1) Benzol-Toluol; 2) Methanol-Wasser; 3) 1-Propanol-Wasser; 4) 1-Butanol-Wasser; 5) Dichlormethan-Butanon-2; 6) Aceton-Chloroform [17]

3.2 Flüssig-Dampf-Gleichgewicht (VLE)

Eine Vielzahl von Problemstellungen bei der Auslegung von Anlagen in der chemischen Industrie entstehen durch fehlendes Wissen über das Verhalten von Mehrkomponentensystemen in großen Druck-, Temperatur und Konzentrationsbereichen. Ohne Kenntnisse über Phasengleichgewichte ist die Auslegung von Trennverfahren wie Destillation, Rektifikation oder Extraktion nicht möglich.

Bei den Prozessen sind Informationen zum Flüssig-Dampf-Gleichgewicht (vapour-liquid equilibrium, VLE) der teilhabenden Komponenten erforderlich. Das VLE gibt Kenntnis darüber, wann eine zweite Phase gebildet wird und welche Eigenschaften beide Phasen im Gleichgewicht haben. Es hängt von der Zusammensetzung der Komponenten sowie von der Temperatur und dem Druck ab. [16], [18], [19]

Es wurden Stoffmodelle zur Beschreibung der Eigenschaften des binären Gemisches erstellt, deren Parameter an den experimentellen Daten des betrachteten Systems angepasst sind. Die Datensätze können in der Originalliteratur oder in Datensammlungen (DECHEMA, DDB, etc.) nachgeschlagen werden. [16]

Ein System, das aus mehreren Phasen besteht, ist dann im Gleichgewicht, wenn der Druck p , die Temperatur T und das chemische Potential μ in allen Phasen identisch ist. In dem System ist dann mechanisches (p), thermisches (T) und stoffliches Gleichgewicht sichergestellt und es kann durch die Gleichgewichtsbedingungen beschrieben werden:

$$p' = p'' = p''' = \dots = p^\pi \quad (3.5)$$

$$T' = T'' = T''' = \dots = T^\pi \quad (3.6)$$

$$\mu_i' = \mu_i'' = \mu_i''' = \dots = \mu_i^\pi \quad \text{mit } i = 1 \dots k \quad (3.7)$$

k = Anzahl der Komponenten, π = Anzahl der Phasen

Durch Einsetzen und Umformen der Gleichgewichtsbedingungen ergibt sich am Beispiel des flüssigen Wassers und Wasserdampfes folgende Abhängigkeit:

$$\mu'(p', T') = \mu''(p'', T'') \quad (3.8)$$

Die flüssige Phase wird durch einen Strich, und die dampfförmige Phase durch zwei Striche gekennzeichnet (Abb.15).

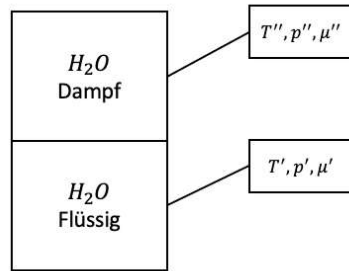


Abb. 15 Kennzeichnung der flüssigen und dampfförmigen Phase

Aus Gleichung (3.8) lässt sich schließen, dass nur eine der beiden Variablen p, T frei wählbar ist, die andere wird durch die Gleichung festgelegt. Zu jeder Temperatur gehört ein bestimmter Druck $p = p(T)$, der als Dampfdruck definiert ist. [20]

Das Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit kann auch durch die Fugazitäten ausgedrückt werden:

$$f_i'' = f_i' \quad (3.9)$$

Die Fugazität kann als Partialdruck einer Komponente i in einer Mischung, der die Abweichung vom Idealverhalten des Gases mitberücksichtigt, beschrieben werden.

Durch Einführen der Konzentrationsabhängigkeit der Fugazität in Gleichung (3.9) erhält man:

$$x_i \varphi_i p = x_i \gamma_i f_i'^0 \quad (3.10)$$

Hier ist x_i und y_i der Molenbruch der Komponente i in der Dampf- bzw. Flüssigphase, φ_i ist der Fugazitätskoeffizient der Dampfphase, γ_i der Aktivitätskoeffizient der Flüssigphase, P der Gesamtdruck und $f_i'^0$ die Fugazität der flüssigen Komponenten i bei Standardbedingungen.

Bei niedrigen Drücken von bis zu einigen Bar kann die Dampfphase als ideal betrachtet werden. Da die Fugazität eines idealen Gases per Definition gleich seines Drucks ist, nähert sich der Fugazitätskoeffizient 1 an (Gleichung (3.11)). Außerdem kann die Standardfugazität der flüssigen Komponente gleich seinem zugehörigen Dampfdruck der reinen Komponenten p_i^0 gesetzt werden:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \varphi_i = 1 \quad (3.11)$$

$$x_i p = x_i \gamma_i p_i^0 \quad (3.12)$$

Damit werden die realen Bedingungen von Flüssig-Dampf-Gleichgewichten bei moderaten Drücken bis etwa 10bar allein durch den Aktivitätskoeffizienten der flüssigen Phase beschrieben. Sie sind zusammen mit dem Dampfdruck der reinen Stoffe ausschlaggebend für

die Phasengleichgewichtsberechnung bei Gemischen. [21] [22]

3.2.1 Phasendiagramme

Das Flüssig-Dampf-Phasengleichgewicht kann für binäre Gemische durch mehrere gängige Diagramme graphisch dargestellt werden: Dampfdruckdiagramm, Siedediagramm und Gleichgewichtsdiagramm. Im praktischen Teil dieser Arbeit werden die Daten durch das Siedediagramm abgebildet, das zur Kolonnenauslegung zum McCabe-Thiele-Diagramm erweitert wird.

Im Siedediagramm ist die Siedelinie und Taulinie für konstanten Druck dargestellt. Die Siedelinie verbindet die Siedetemperaturen beider Komponenten in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzungen. Die Taulinie verbindet die Kondensationstemperaturen des Dampfes in Abhängigkeit seiner Zusammensetzung. [15]

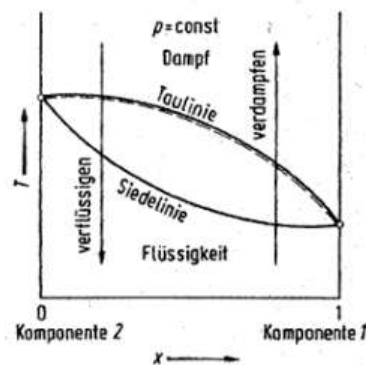


Abb. 16 T-xy Diagramm eines binären Gemisches [23]

Bei dem in Abb.16 gezeigten sogenannten T-xy Diagramm (Temperatur-Zusammensetzungs-Diagramm) wird der Unterschied zwischen dem Verhalten reiner Flüssigkeiten und von Mischungen an der Taulinie deutlich. Anstatt einer einzelnen Dampfdruckkurve hat jedes Gemisch bei konstanter Zusammensetzung zwei Linien, die Siede- und die Taulinie. Entlang der Siedelinie ist die gesamte Mischung flüssig, und entlang der Taulinie ist die gesamte Mischung dampfförmig und dazwischen befindet sich das Zwei-Phasen-Gebiet.

Rechnerisch kann die Darstellung des Gleichgewichts auf folgende Weise erfolgen:

Für binäre Gemische gilt $x_2 = 1 - x_1$, wodurch aus dem Raoult'schen Gesetz (3.1) die Gleichung (3.13) abgeleitet werden kann.

$$x_1 = \frac{p_{ges} - p_2^0 \cdot \gamma_2}{p_1^0 \cdot \gamma_1 - p_2^0 \cdot \gamma_2} \quad (3.13)$$

Für eine ideale Mischung ($\gamma_i = 1$) gilt daher:

$$x_1 = \frac{p_{ges} - p_2^0}{p_1^0 - p_2^0} \quad (3.14)$$

Die Taulinie erhält man aus einer Kombination des Raoult'schen und Dalton'schen Gesetzes:

$$y_1 = \frac{p_{ges} - p_2^0 \cdot \gamma_2}{p_1^0 \cdot \gamma_1 - p_2^0 \cdot \gamma_2} \cdot \frac{p_1^0 \cdot \gamma_1}{p_{ges}} \quad \text{bzw. für } \gamma_i = 1: \quad y_1 = \frac{p_{ges} - p_2^0}{p_1^0 - p_2^0} \cdot \frac{p_1^0}{p_{ges}} \quad (3.15)$$

Beim realen Fall muss man beachten, dass die Aktivitätskoeffizienten von der Zusammensetzung abhängig sind. Daher muss die Gleichung (3.13) iterativ ausgewertet werden.

3.2.2 Aktivitätskoeffizientenmodelle

Die Aktivitätskoeffizientenmodelle entstanden, weil die Beschreibung des Verhaltens von Mischungen mit dem idealen Modell nicht ausreichend genau war. Sie basieren auf der Auswertung der freien Gibbs-Energie.

Man kann die Aktivitätskoeffizienten über Ansätze auf empirischer Grundlage für die freie Überschussenthalpie als Funktion der Zusammensetzung darstellen. Dabei haben sich aus einer Vielzahl an Ansätzen die Wilson, NRTL und UNIQUAC-Gleichungen durchgesetzt. [18]

3.2.2.1 Van Laar

Das van Laar Modell wurde 1913 von Johannes van Laar erstellt und gilt für binäre Gemische, die sich chemisch ähnlich sind, aber unterschiedliche molare Volumina haben. Die Gleichung wurde durch Anpassung der Van-der-Waals-Gleichung an experimentelle Ergebnisse entwickelt, da diese ursprünglich keine guten Ergebnisse bei der Beschreibung von Flüssig-Dampf-Gleichgewichten lieferte: [24]

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{A_{12}x_1A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \quad (3.16)$$

Hier sind A_{12} und A_{21} die Van-Laar-Koeffizienten, die durch Regression experimenteller Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsdaten erhalten werden.

Durch Differenzieren nach x_i erhält man die Aktivitätskoeffizienten: [24]

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 \quad (3.17)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 \quad (3.18)$$

3.2.2.2 WILSON

1964 war Wilson einer der ersten Mitwirkenden zur modernen Entwicklung der Aktivitätskoeffizienten. Er entwarf das Konzept der lokalen Zusammensetzungen, das die Wechselwirkungen zwischen den Substanzen in einem binären System beschreibt. Die Exzessenergie wird dabei durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\frac{x_{12}}{x_{11}} = \frac{x_2 e^{(-\gamma_{12}RT)}}{x_1 e^{(-\gamma_{11}/RT)}} \quad (3.19)$$

Die möglichen Kombinationen dieser Energie sind: λ_{11} , λ_{22} , λ_{12} und λ_{21}

Dann definierte Wilson durch Gleichung (3.31), dass die Konstanten seines Modells eine Funktion der zuvor erwähnten Energie sind. [4]

$$A_{12} = \frac{v_2}{v_1} e^{\left(\frac{-\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT} \right)} \quad (3.20)$$

$$A_{21} = \frac{v_1}{v_2} e^{\left(\frac{-\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT} \right)} \quad (3.21)$$

mit $\lambda_{11} \neq \lambda_{22}$ und $\lambda_{12} = \lambda_{21}$

Bei den Gleichungen (3.20) und (3.21) ist v_i das molare flüssige Volumen der reinen Komponente i. [25]

Auf die gleiche Art und Weise wurden die Gleichungen zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten aufgestellt:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 A_{12}) + x_2 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + x_2 A_{12}} - \frac{A_{21}}{x_2 + x_1 A_{21}} \right) \quad (3.22)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 A_{21}) + x_1 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + x_2 A_{12}} - \frac{A_{21}}{x_2 + x_1 A_{21}} \right) \quad (3.23)$$

3.2.2.3 NRTL (Non-random Two Liquids)

Das Modell wurde im Jahr 1968 von Renon und Prausnitz entwickelt und ist eine Weiterentwicklung der Wilson-Gleichung. Es berücksichtigt zusätzlich zu den Wechselwirkungsparametern einen non-random-Faktor und wird durch Regression experimenteller Daten eines bestimmten VLE-Systems bestimmt. Die Wechselwirkungsparameter A_{12} und A_{21} beschreiben die Wechselwirkungen zwischen den Flüssigkeiten der reinen (A_{11} , A_{22}) und gemischten (A_{12} , A_{12}) Komponenten. [26]

Der Ausdruck für die Exzess-Gibbs-Energie lautet:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (3.24)$$

Die Terme τ_{ij} der Gleichung (3.24) beschreiben die Unterschiede zwischen den Wechselwirkungen mit: $\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ii}}{RT}$. Dabei sind g_{ij} Energieparameter der i - j Wechselwirkungen. Mit den Parametern G_{ij} wird die Nicht-Zufälligkeit der Mischung berücksichtigt:

$$G_{ij} = e^{-\alpha \tau_{ij}} \quad (3.25)$$

Die Aktivitätskoeffizienten werden durch folgende Gleichung beschrieben: [4]

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right) \quad (3.26)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left(\frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right) \quad (3.27)$$

Das NRTL-Modell enthält somit drei variierbare Parameter. Der größte Nachteil des Modells ist die starke Korrelation der Parameter untereinander. [4]

3.2.2.4 UNIQUAC

Das UNIQUAC-Modell steht für universal-quasichemical und wurde 1975 von Abrams und Prausnitz entwickelt. Da experimentelle Daten für viele binäre Mischungen normalerweise nicht genau genug sind um drei aussagekräftige Parameter zu liefern, wurde eine Zwei-Parameter-Gleichung für g^E abgeleitet, die die Vorteile der Wilson-Gleichung beibehält.

Die Berechnung der überschüssigen Gibbs-Energie setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen: einem kombinatorischen Term und einem Restterm.

Der kombinatorische Term stellt den Einfluss von Strukturparametern wie Größe und Form dar. Der Restterm berücksichtigt die intermolekularen Kräfte. Bei einem binären System lautet der Ausdruck für die überschüssige freie Gibbs-Energie: [27]

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{kombinatorisch}} + \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{Rest}} \quad (3.28)$$

3.3 Feststoffe in der Prozess Simulation

Die Herstellung verschiedenster Feststoffprodukte erfordert heutzutage den Einsatz vieler komplexer Fertigungsverfahren. Dabei werden die Feststoffpartikel durch Operationen wie Trocknen, Mahlen, Klassieren, Granulieren, etc. behandelt. Die einzelnen Prozessschritte können sich aus mehreren Apparaten zusammensetzen, die wiederum mit Stoff- und Energiebilanzen verbunden sind. Folglich ist die Entwicklung neuer Prozesse oder die Optimierung bereits bestehender Prozesse sowie die optimale Steuerung eine sehr anspruchsvolle Aufgabe. In den meisten Fällen werden für die Flowsheeting-Berechnungen empirische oder semi-empirische Modelle verwendet. [28] Daher können nur makroskopische Zustände wie Massenströme, Partikelgrößenverteilungen und Temperaturen vorhergesagt werden und viele Komponenteneigenschaften, die für eine umfassende Feststoffcharakterisierung eine wichtige Rolle spielen, bleiben unberücksichtigt. Eigenschaften wie die innere Mikrostruktur des Granulats, mechanische Eigenschaften (Steifigkeit oder Festigkeit) oder die räumliche Verteilung der Komponenten werden vernachlässigt oder geschätzt. Es gibt bereits rechnerische Methoden zur Behandlung solcher Informationen, jedoch ist es eine große Herausforderung diese in einem skalierbaren Modell angemessen zu berücksichtigen. Ein großes Anwendungsgebiet der Simulation von Feststoffen ist die Modellierung der Variation von Prozessparametern oder auch Prozessstrukturen. Dabei können der Einfluss von Prozessparametern untersucht und beispielsweise stabile Steady-State-Bereiche identifiziert werden.

Im Gegensatz zu Flüssig-Dampf-Systemen wurde die intensive Forschung an der Simulation

von Feststoffprozessen erst viel später begonnen, weshalb einige Modelle in der Praxis noch nicht so stark etabliert sind. Während das Material bei Flüssig-Dampf-Systemen vollständig durch Stoffparameter und die thermodynamischen Eigenschaften beschrieben werden kann, erfordern Feststoffe eine umfassende Beschreibung durch mehrdimensional verteilte Parameter. Wenn sich eine Eigenschaft ändert, ändern sich auch andere sekundäre Attribute. Beispielsweise kommt es bei einem Agglomerationsprozess nicht nur zu einer Partikelvergrößerung, sondern gleichzeitig wird auch die Partikelverteilung und andere Eigenschaften wie Porosität, Formfaktor oder chemische Zusammensetzung verändert. Daher erfordern die Grundoperationen der Feststoffprozesse komplexere Modelle. [28]

Die wichtigsten kommerziellen Simulations-Programme für Feststoffprozesse sind Aspen Plus, gPROMS Formulated Products, JKSimMet und CHEMCAD.

4. Grundoperationen (Unit Operations) der Simulationswerkzeuge

4.1 Mixer und Splitter

Ein Mixer ist eine Einheit, die eine adiabate Mischung von mehreren Eingangsströmen in einem einzelnen Ausgangsstrom zusammenfügt (Abb.16). Die Ströme sind in der Regel Materialströme. Wärme und Arbeit können berücksichtigt werden, jedoch nicht in Kombination mit Stoffströmen. Beim Ausgangsstrom wird die Flüssig-Dampf-Zusammensetzung angegeben. Ein Splitter teilt einen Eingangsstrom in mehrere Ströme mit der Zusammensetzung und dem gleichen Zustand auf. [6]

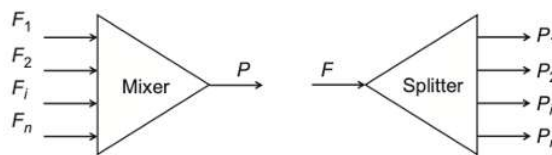


Abb. 17 Mixer und Splitter Einheiten [6]

4.2 Wärmetauscher

Ein Wärmetauscher ist eine Einheit, die thermische Energie von einem Stoffstrom auf einen anderen überträgt. Es wird in den Simulationsprogrammen unterschieden zwischen: Energieaustausch-Modell (Abb.18 links), Rohrbündelwärmetauscher (Abb.18 rechts) und Mehrstromwärmetauscher.

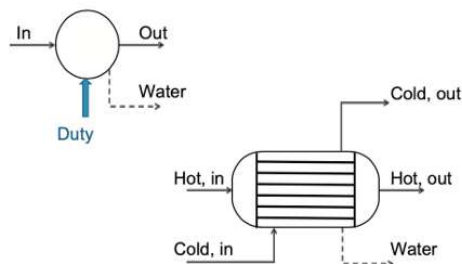


Abb. 18 Wärmetauscher-Einheit: Energieaustauscher (links) und Rohrbündelwärmetauscher (rechts) [6]

Das Energieaustausch-Modell ist eine einfache Heiz- oder Kühleinheit. Es wird zur Modellierung von Prozessen verwendet, bei denen nur die Änderung der Zustandsgrößen der Ströme von Interesse sind.

Der Rohrbündelwärmetauscher ist ein zweiseitiger Wärmetauscher, der im Gleich- oder Gegenstrom betrieben werden kann. Für grundlegende Berechnungen muss der Wärmeübertragungskoeffizient angegeben werden. Sollte man spezifische Informationen über dessen Leistung benötigen, ist zusätzlich noch die Geometrie des Wärmetauschers zu definieren.

Der Mehrstromwärmetauscher wird zur Simulation der Wärmeübertragung mehrerer heißer und kalter Ströme verwendet. Es werden dabei üblicherweise mehrere, miteinander verbundene Einheiten eines Rohrbündelwärmetauschers in einem Modell zusammengefasst.

[6]

4.3 Chemische Reaktoren

Reaktoren sind verfahrenstechnische Apparate, in denen durch die Komplexität chemischer Reaktionen hinsichtlich Reaktionsmechanismus, Phasenverhältnisse, Aktivierungsprinzip, sowie Temperatur- und Druckbedingungen aus den Einsatzstoffen Produkte hergestellt werden. Sie werden nach ihrer Betriebsweise in kontinuierliche und diskontinuierliche Reaktoren unterteilt. Ideale Modelle zur Beschreibung der teilweise sehr komplexen Reaktoren in der Industrie, können sehr ungenau sein. Daher ist es ratsam, zusätzlich zu den Unit-Operation-Modellen benutzerdefinierte Zusatzinformationen beizusteuern. Auch durch beispielsweise die Kombination von idealen Strömungsreaktoren mit stöchiometrischen Reaktoren, können die realen Effekte besser abgebildet werden. Als grundlegende Standardreaktoren können die idealen Modelle für ein Strömungsrohr (PFR) oder einen Rührkessel (CSTR) verwendet werden (Abb.19).

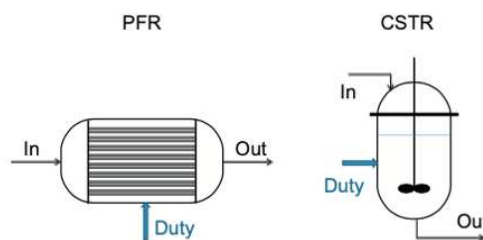


Abb. 19: Einheiten für chemische Reaktoren [6]

- Stöchiometrischer Reaktor:

Beim stöchiometrischen Modell wird die Stoffbilanz der Reaktionen mittels stöchiometrischer Gleichungen beschrieben.

- Gleichgewichtsreaktor:

Beim Gleichgewichtsreaktor kann man durch Annahme eines chemischen Gleichgewichts bei schnellen Reaktionen durch hohe Temperaturen oder Katalysatoren eine Vorhersage über maximal erreichbare Reaktorleistungen machen. Ein einphasiges chemisches Gleichgewicht oder gleichzeitig chemische und mehrphasige Gleichgewichte können behandelt werden. Die Berechnung der Gibbs-Energie und -Enthalpie ist dabei von großer Bedeutung. In der Regel sind zwei Modelle verfügbar:

- Gleichgewichtsreaktoren: Die chemischen Reaktionen werden explizit angegeben, Gleichgewichtskonstanten können berücksichtigt werden.

- Gibbs-Reaktoren: Benötigt keine Spezifikation der Stöchiometrie, sondern nur von den an der Reaktion teilnehmenden Komponenten. Zuverlässige Algorithmen sind verfügbar. [6]

4.4 Flash-Einheit

Flash-Einheiten zählen zu den Separatoren und dienen dazu, bei einem Gemisch mit bekannten Stoffmengenanteilen die Zusammensetzung der flüssigen und dampfförmigen Phase zu bestimmen. Dabei werden durch Dampf-Flüssig- (VLE) oder Flüssig-Flüssig- (LLE) Gleichgewichtsberechnungen die Phasengleichgewichte abgebildet und eventuell gebildete Mischungslücken miteinbezogen. [29]

Die Flash-Modelle in Aspen Plus unterscheiden sich durch die Anzahl der Ausgänge und werden in die Unit Operations „Flash2“ und „Flash3“ unterteilt. Während der Flash2 den Feed in zwei Ströme zerteilt und VLE oder LLE Berechnungen nutzt, hat der Flash3 drei Ausgänge und verwendet nur LLE Gleichgewichtsberechnungen. In den Simulationen dieser Arbeit wurde nur das Flash2-Modell (Abb.20) eingesetzt und aufgrund der eingesetzten Feststoffe auf Aspen Plus beschränkt.

Zur Spezifikation der Einheit müssen zwei der folgenden Parameter angegeben werden: [30]

- Temperatur
- Druck
- Heizleistung
- Molare Dampfzusammensetzung

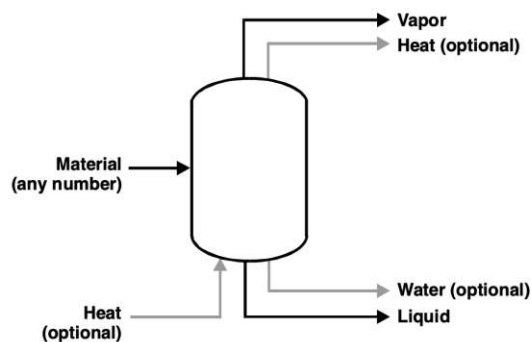


Abb. 20 Anschlüsse des Flash-Reaktors [30]

Bei dem Einsatz von Feststoffen rechnet das Modell mit einem thermischen Gleichgewicht in allen Phasen. Die Feststoffe verlassen den Reaktor mit der gleichen Temperatur wie die Flüssig-Phase. Das Modell erlaubt Simulationen mit einem SOLID oder MIXED (bei elektrolytischen Salzen die zu Phasen- und thermischen Gleichgewichten beitragen) Substream. [30] Da die Flash-Rechnungen auf Korrelationen zwischen Druck, Temperatur und Flüssig-Dampf-Zusammensetzungen basieren, eignet sich das NRTL-Modell optimal für die Simulationen. [29]

4.5 Destillationskolonnen

Destillationskolonnen sind der häufigste und am besten entwickelte Baustein in der Prozess Simulation. Sie werden in Modelle mit Gleichgewichtsstufen und stoffübergangsbasierte Modelle unterteilt. Die Gleichgewichtsmodelle beruhen auf einer rigorosen Lösung der MESH-Gleichungen (Massen-, Gleichgewichts-, Summations- und Energiebilanzen) zusammen. Durch die Methode der Stufeneffizienz (Berechnungen nach Murphree) können dabei reale Trennstufen abgebildet werden.

Im stoffübergangsbasierten, oder auch Nichtgleichgewichts-Modell können Ungenauigkeiten in dem Ansatz der Stufeneffizienz nach Murphree überwunden werden. Es erfordert jedoch Kenntnis einer Vielzahl von Parametern, unter anderem die genaue geometrische Definition der Kolonne. Dieses Modell sollte daher besonders für eine detaillierte und fortgeschrittene Auslegung einer Kolonne herangezogen werden.

Die Kolonnen-Einheiten können viele Arten von Trennprozessen simulieren (Destillation, Absorption, Stripp- und Extraktionsprozesse, Kaskaden, etc.) und benutzerdefiniert angepasst werden: mehrere Eingangsströme, Nebenprodukte, Stufenbeheizung und Stufenkühler (Abb.21). [6]

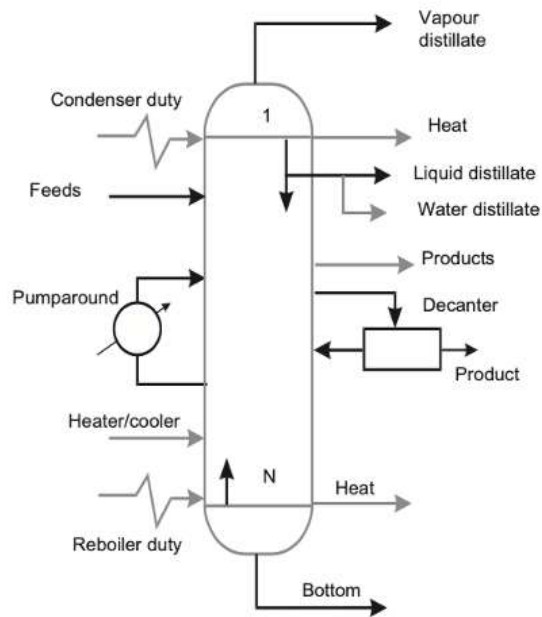


Abb. 21: Aufbau einer rigorosen Separationskolonnen-Einheit [6]

Die Modelle enthalten folgende Möglichkeiten und Funktionen: [6]

- Ideale, nicht ideale, azeotrope Gemische
- Algorithmen für spezifische Situationen (nahe und weite Siedepunkte, Dreiphasendestillation, Elektrolytische Destillation)
- Chemische Reaktionen
- Spezifikationen für interne Variablen
- Weite Palette an Kolonnen und Boden Design-Parameter
- In-Line Programmierung zur individuellen Anpassung der Spezifikationen

Sie sind bei Aspen Plus in der Kolonnen-Spalte der Modelle, bei gPROMS in der „gML Separations – Fluid-Fluid“ Bibliothek und bei Chemsep unter dem Operation-Reiter zu finden. Die Destillations-Operationen der einzelnen Simulationswerkzeuge sind in Abb.22a)-c) dargestellt.

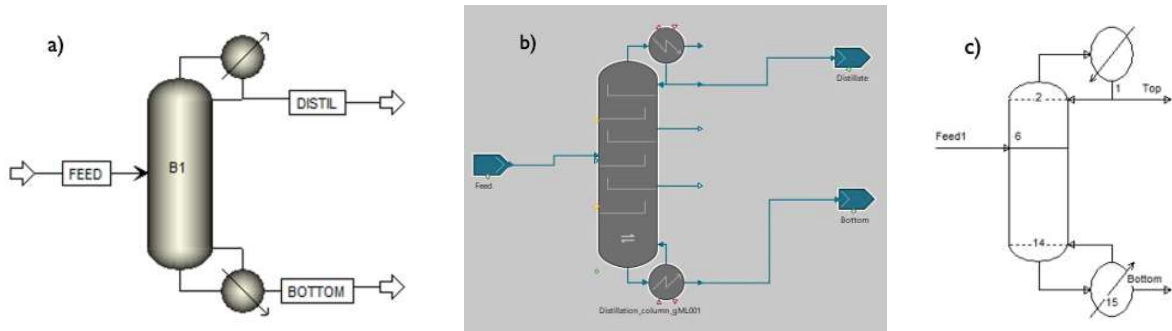


Abb. 22 : Destillationskolonnen Aspen Plus (a), gPROMS (b) und Chemsep (c)

Bei der Abschätzung des Trennaufwandes von Destillationskolonnen ist die Berechnung des Mindestrücklaufverhältnisses von großer Bedeutung. Es legt die Betriebsgrenze einer realen Kolonne fest. Denn bei einem minimalen Rückfluss braucht die Kolonne theoretisch eine unendliche Anzahl von Trennstufen. Den Mindestrückfluss kann man unter Verwendung einer hohen Anzahl von Stufen und Definition des Rückgewinnungsanteils eines Einsatzstoffes bestimmen. Das kann jedoch zu Konvergenzproblemen führen. Stattdessen werden oft Short-Cut Methoden verwendet, um das minimale Rücklaufverhältnis zu bestimmen.

Shortcut-Methoden beschreiben die Rektifikation mit einer geringen Anzahl an differentiellen und algebraischen Gleichungen. Im Gegensatz zu den grafischen Parametern des McCabe-Thiele Verfahrens liefern sie aber ungenaue Werte, besonders wenn die Gemische stärker vom idealen Verhalten abweichen. Die Ergebnisse der Shortcut-Methoden werden jedoch häufig als Startwerte für Simulationen mit rigorosen Modellen verwendet.

Das bekannteste Shortcut-Modell zur Auslegung von Kolonnen ist das Fenske-Underwood-Gilliland (FUG) Modell. Dabei werden das minimale Rücklaufverhältnis (oder die minimale Stufenzahl), die tatsächliche Anzahl der Trennstufen und die Zulaufstelle des Feeds mit der Annahme konstanter molarer Ströme innerhalb jedes Säulenabschnitts und konstanter relativer Flüchtigkeiten in der gesamten Säule ermittelt. [31]

Ermittlung der minimalen Trennstufen nach Fenske und Winn:

Die minimale Anzahl der theoretischen Trennstufen wird bei totalem Rücklauf bestimmt. Mit den molaren Zusammensetzungen der leicht- und schwerflüchtigen Komponenten im Kopf und Sumpf der Kolonne und der mittleren relativen Flüchtigkeit erhält man die Fenske-Gleichung (1932):

$$n_{th,min} = \frac{\log \left[\left(\frac{x_{LF}}{x_{SF}} \right)_{Kopf} \cdot \left(\frac{x_{SF}}{x_{LF}} \right)_{Sumpf} \right]}{\log \alpha_m} \quad (4.1)$$

wobei LF für die leichtflüchtige und SF für die schwerflüchtige Komponente steht.

Die mittlere relative Flüchtigkeit α_m setzt sich aus dem Mittelwert der Flüchtigkeiten der Kolonnenkopf- und Kolonnensumpftemperatur zusammen): [32] [33]

$$\alpha_{m,LF,SF} = \sqrt{(\alpha_{LF,SF})_{Kopf} \cdot (\alpha_{LF,SF})_{Sumpf}} \quad (4.2)$$

Durch Modifizierung von Gleichung (4.2) bekommt man die Winn-Gleichung: [33]

$$n_{th,min} = \frac{\ln \left[\frac{x_{LF,Kopf}}{x_{LF,Sumpf}} \cdot \left(\frac{x_{SF,Sumpf}}{x_{SF,Kopf}} \right)^{\theta_{LF}} \right]}{\ln \beta_{LF}^{\frac{1}{SF}}} \quad (4.3)$$

Die beiden Konstanten der Gleichung ... $\theta_{LF}, \beta_{LF}^{\frac{1}{SF}}$ berücksichtigen die Temperaturabhängigkeit der Flüchtigkeiten im Kopf und Sumpf durch:

$$\ln \beta_{LF}^{\frac{1}{SF}} = \frac{K_{LF}}{K_{SF}^{\theta_{LF}}} \quad (4.4)$$

Ermittlung des minimalen Rücklaufverhältnisses mit der Methode von Underwood (1948):

Auch beim Underwood-Ansatz geht man von einer konstanten mittleren Flüchtigkeit und konstanten Strömen in beiden Kolonnenabschnitten aus. Als Näherung, werden für diese Berechnung die Werte der Fenske Methode bei totalem Rückfluss verwendet. [32]

Mit der Einführung des Underwood-Faktors ϑ , den molaren Zusammensetzungen des Feeds $x_{i,Feed}$, der mittleren relativen Flüchtigkeit α_m (Gleichung 4.2) und dem thermischen Zustand des Feeds q_F , erhält man die 1. Underwood-Gleichung:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\alpha_{m,iSF} \cdot x_{i,Feed}}{\alpha_{m,iSF} - \vartheta} = 1 - q_F \quad (4.5)$$

mit n = Anzahl der Komponenten

Da der Underwood-Faktor die einzige Unbekannte der Gleichung ist, wird sie nach ϑ gelöst.

Für den Underwood-Faktor ϑ muss folgende Bedingung gelten: [32]

$$\alpha_{SF} = 1 < \vartheta < \alpha_{LF}$$

Nimmt man nun die molaren Zusammensetzungen des Destillates $x_{i,Kopf}$ hinzu, kann man das minimale Rücklaufverhältnis v_{min} aus der 2. Underwood-Gleichung ermitteln: [33]

$$\sum_{i=1}^n \frac{\alpha_{m,i_{SF}} \cdot x_{i,Kopf}}{\alpha_{m,i_{SF}}^{-\vartheta}} = 1 - v_{min} \quad (4.6)$$

Ermittlung des tatsächlichen Rücklaufverhältnisses nach Gilliland:

Mithilfe dieser Methode kann entweder das tatsächliche Rücklaufverhältnis v oder die theoretische Stufenzahl n_{th} ermittelt werden. Der Lösungsansatz wird durch die Molokanov-Gleichung beschrieben: [33]

$$\frac{n_{th} - n_{th,min}}{n_{th} + 1} = 1 - e^{\left[\frac{1+54,4 \cdot \psi}{11+117,2 \cdot \psi} \cdot \left(\frac{\psi-1}{\psi^{0,5}} \right) \right]} \quad \text{mit } \psi = \frac{v-v_{min}}{v+1} \quad (4.7)$$

Man berechnet zuerst die minimale theoretische Stufenzahl und das minimale Rücklaufverhältnis und kann daraus mit einer bekannten theoretischen Stufenzahl das tatsächliche Rücklaufverhältnis ermitteln. Umgekehrt erhält man mit bekanntem Rücklaufverhältnis auch die theoretische Stufenzahl.

In der Praxis kann für die Abschätzung des Rücklaufverhältnisses folgende Bedingung angewandt werden: [21]

$$v \approx 1,3 \cdot v_{min}$$

Ermittlung der Zulaufstelle des Feeds (Feed Stage):

Die Feed Stage wird durch eine Modifikation der Winn-Gleichung bestimmt. Zuerst wird die Anzahl der Trennstufen n_v im Verstärkungsteil der Kolonne mit den molaren Destillat- und Feedzusammensetzungen abgeschätzt. Das Gleiche wird im Abtriebsteil mit den Zusammensetzungen des Feeds und Sumpfes gemacht (n_a). [31]

$$n_v = \frac{\ln \left[\frac{x_{LF,Kopf}}{x_{LF,Feed}} \cdot \left(\frac{x_{SF,Feed}}{x_{SF,Kopf}} \right)^{\theta_{LF}} \right]}{\ln \beta_{LF}^{\frac{1}{SF}}} \quad (4.8)$$

$$n_a = \frac{\ln \left[\frac{x_{LF,Feed}}{x_{LF,Sumpf}} \cdot \left(\frac{x_{SF,Sumpf}}{x_{SF,Feed}} \right)^{\theta_{LF}} \right]}{\ln \beta_{LF}^{\frac{1}{SF}}} \quad (4.9)$$

Mit einer definierten Anzahl an theoretischen Stufen n_{th} und den berechneten Werten aus Gleichung (3.50) und (3.51) kann dann die Feed Stage abgeschätzt werden:

$$n_{th} = n_v + n_a$$

4.6 Feststoff Unit Operation Modelle

Es gibt in Aspen Plus drei verschiedene Arten von Feststoff Unit Operations:

- Feststoff Unit Operation Modelle:

Dazu zählen alle Operatoren, die Behandlungsschritte von Feststoffen beinhalten wie z.B: Größenänderungen, Größentrennungen, Trocknen, Waschen, Fluidisieren. In Abb.23 sind alle auswählbaren Modelle abgebildet:

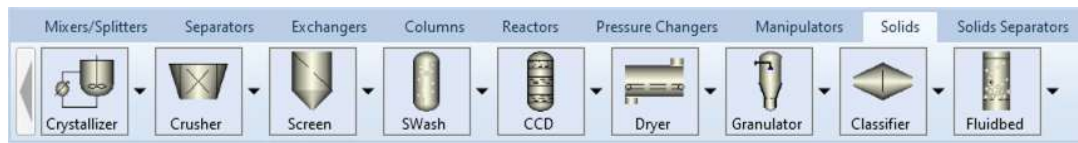


Abb. 23 Modellpalette für Feststoff-Operationen in Aspen Plus

Tabelle 1: Beschreibung der Feststoff-Operatoren

Modell	Beschreibung
Kristallisator	Bildung von Kristallen aus einer Lösung basierend auf der Löslichkeit
Brecher	Zerkleinert Feststoffpartikel
Sieb	Trennt Feststoffpartikel anhand ihrer Partikelgröße
Wäscher (Solid Wash)	Trennt Feststoffpartikel von einer mitgerissenen Flüssigkeit
CCD (Counter- Current Decanter)	Trennt Feststoffpartikel von einer mitgerissenen Flüssigkeit mithilfe von Waschflüssigkeit in einem Gegenstromdekanter oder einem mehrstufigen Wäscher
Trockner	Verdampft Feuchtigkeitsbestände aus nassen Feststoffen
Sprühtrockner	Verdampft Feuchtigkeit und bildet aus versprühten Tropfen Partikel
Granulator	Erhöht die Größe der Feststoffpartikel
Klassierer	Trennt Feststoffpartikel basierend auf deren Absetzgeschwindigkeit
Wirbelschicht	Berücksichtigt sowohl chemische Reaktionen, als auch Strömungsmechanik

- Unit Operation Modelle zur Feststoffabscheidung:

Dazu zählen alle Modelle, die zur Trennung der Feststoffe von Gasen und/oder Flüssigkeiten beitragen. Sie beinhalten die Modelle in Abb.24 und sind in Tab.2 beschrieben. [9]

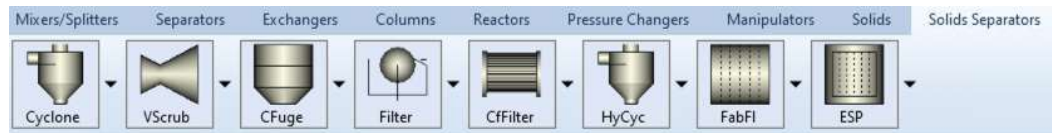


Abb. 24 Modelle für die Feststofftrennung in Aspen Plus

Tabelle 2: Unit Operation Modelle für Fest-Flüssig- und/oder Fest-Gasförmig-Trennung in Aspen Plus

Modell	Beschreibung	Verwendung
Zyklon	Trennt Feststoffe von Gasen mithilfe eines Gaswirbels in einem Zyklon	Bewertung und Dimensionierung von Zyklonen
VScrub (Venturi-Wäscher)	Trennt Feststoffe von Gasen durch direkten Kontakt mit einer zerstäubten Flüssigkeit	Bewertung und Dimensionierung von Venturi-Wäschern
CFuge (Zentrifuge)	Trennt Feststoffe von Flüssigkeiten mithilfe eines rotierenden Korbes	Bewertung oder Dimensionierung von Zentrifugen
Filter	Trennt Feststoffe von Flüssigkeiten mithilfe eines kontinuierlichen Rotationsvakuumfilters	Bewertung oder Dimensionierung von Rotationsvakuumfiltern
HyCyc	Trennt Feststoffe von Flüssigkeiten mithilfe eines Flüssigkeitswirbels in einem Hydrozyklon	Bewertung oder Dimensionierung von Hydrozyklonen
FabFl	Trennt Feststoffe von Gasen mithilfe von Gewebefiltern	Bewertung und Dimensionierung von Gewebefiltern
ESP (Elektrostatischer Filter)	Trennt Feststoffe von Gasen mithilfe einer elektrischen Ladung zwischen zwei Platten	Bewertung und Dimensionierung von elektrostatischen Filtern

- Unit Operation Modelle zur Handhabung von Feststoffen:

Dazu zählen vor allem Modelle, die sich mit der pneumatischen Förderung körniger Feststoffe über kurze oder lange Strecken durch Rohre beschäftigen. Sie beschreiben den Feststofftransport durch ein einzelnes Rohr oder ein Rohrleitungsnetz. [9]

5. Theoretischer Hintergrund der Rektifikation

5.1 Verfahrensprinzip der Rektifikation

Die Rektifikation ist ein thermisches Trennverfahren zur Auftrennung von Flüssigkeiten mit nah beieinander liegenden Siedepunkten. Die Trennung beruht auf den unterschiedlichen Flüchtigkeiten der Komponenten. Im Gegensatz zur Destillation ist es bei der Rektifikation möglich, Flüssigkeiten mit beinahe gleich großen Siedepunkten zu trennen. Man erhält dadurch sehr reine Komponenten.

Das Verfahrensprinzip der Rektifizierkolonne ist in Abb.25 dargestellt. In der senkrecht stehenden Kolonne werden die aufsteigenden Brüden und das herabfließende Kondensat im Gegenstrom geführt. Die im Sumpf der Kolonne entstehenden Brüden werden teilweise kondensiert und dann wieder verdampft. Somit entstehen Brüden, die sich zu einem immer größeren Teil aus den leichterflüchtigen Komponenten zusammensetzen. Durch mehrmaliges Wiederholen des Vorgangs wird die leichterflüchtige Komponente bis zum Erreichen der gewünschten Reinheit angereichert. Gleichzeitig reichert sich das Kondensat am Weg zum Sumpf immer mehr mit der schwererflüchtigen Komponenten an. Der intensive Kontakt der beiden Phasen wird durch Einbauten bestehend aus Füllkörpern erreicht und liefert optimale Bedingungen für die Wärme- und Stoffübertragung. [15], [34]

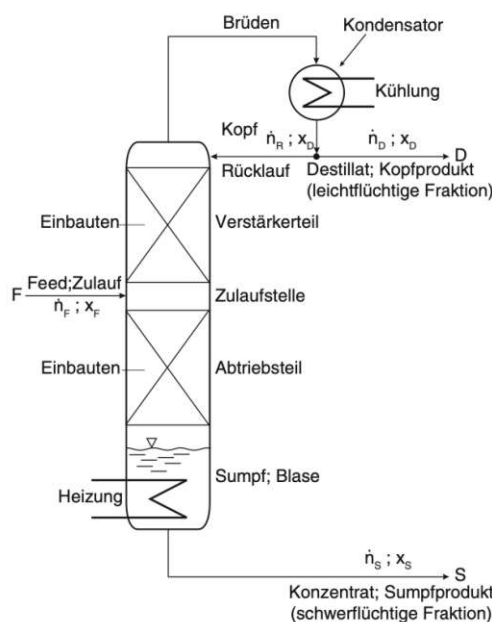


Abb. 25 Schematische Darstellung einer kontinuierlichen Rektifizieranlage zur Trennung von Zweistoffgemischen [5]

Der Zulaufstrom (Feed) wird an dem Boden aufgegeben, auf dem eine ähnliche Zusammensetzung der Flüssigkeit erwartet wird. Der Kolonnenenteil über dem Feed wird als Verstärkerteil und der darunter als Abtriebsteil bezeichnet.

5.1.1 Bestimmung des Trennaufwandes

Da die Kolonne in eine Verstärkungs- und Abtriebssäule aufgeteilt ist, müssen dem entsprechend auch zwei Bilanzgeraden aufgestellt werden. Diese werden über die Berechnung nach McCabe-Thiele hergeleitet. Man bilanziert dabei jeweils über die gesamte Kolonne, den Abtriebsteil und den Verstärkungsteil. Um das Verfahren anwenden zu können, werden folgende Voraussetzungen getroffen: [21]

- gleiche molare Verdampfungswärmen beider Komponenten
- Änderung der Enthalpie der Flüssigkeit in der Kolonne ist klein, verglichen zur Verdampfungswärme
- Vernachlässigung der Mischungswärmen
- Kolonne hat kaum Wärmeverluste

Bilanz um die gesamte Kolonne:

$$\dot{F} = \dot{D} + \dot{S} \quad (5.1)$$

$$\dot{F} \cdot x_F = \dot{D} \cdot x_D + \dot{S} \cdot x_S \quad (5.2)$$

Durch Einsetzen und Umformen erhält man:

$$\dot{D} = \dot{F} \cdot \frac{x_F - x_S}{x_D - x_S} \quad (5.3)$$

Bilanz um den Verstärkungsteil:

$$\dot{G} = \dot{L} + \dot{D} \quad (5.4)$$

$$\dot{G} \cdot y = \dot{L} \cdot x + \dot{D} \cdot x_D \quad (5.5)$$

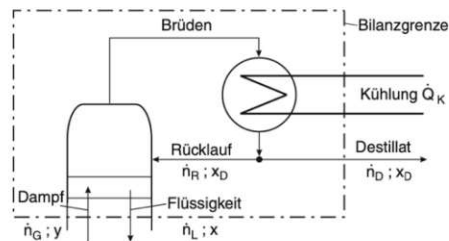


Abb. 26 Bilanz um den Kopf der Kolonne [5]

Zusammengefasst und aufgelöst nach y ergibt die Gleichung:

$$y = \frac{\dot{L}}{\dot{L} + \dot{D}} \cdot x + \frac{\dot{D}}{\dot{L} + \dot{D}} \cdot x_D \quad (5.6)$$

Nun wird über eine Bilanz um den Kondensator das Rücklaufverhältnis r eingeführt. Das Rücklaufverhältnis beschreibt das Verhältnis zwischen dem Rücklaufstrom \dot{R} , der in die Kolonne zurückläuft, und dem Destillatstrom \dot{D} : $r = \frac{\dot{R}}{\dot{D}}$

Mit Einsetzen des Rücklaufverhältnisses in Gleichung (5.6) erhält man die Bilanzgerade für den Verstärkungsteil:

$$y = \frac{r}{r+1} \cdot x + \frac{1}{r+1} \cdot x_D \quad (5.7)$$

Bilanz um den Abtriebsteil:

$$\dot{L} = \dot{G} + \dot{S} \quad (5.8)$$

$$\dot{L} \cdot x = \dot{G} \cdot y + \dot{S} \cdot x_S \quad (5.9)$$

Durch Umformen von Gleichung (5.8) erhält man:

$$y = \frac{\dot{L}}{\dot{L} - \dot{S}} \cdot x - \frac{\dot{S}}{\dot{L} - \dot{S}} \cdot x_S \quad (5.10)$$

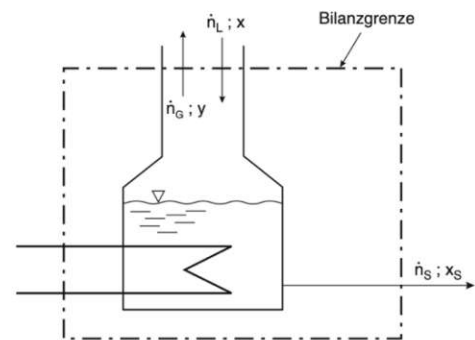


Abb. 27 Bilanz um den Sumpf der Kolonne [5]

Unter Berücksichtigung des Rücklaufs für den Abtriebsteil $r = \frac{\dot{L}}{\dot{S}}$ ergibt sich die Bilanzgerade für den Abtriebsteil:

$$y = \frac{r}{r-1} \cdot x - \frac{1}{r-1} \cdot x_S \quad (5.11)$$

Für den Abtriebsteil muss der thermische Zustand des Feedstroms berücksichtigt werden. [15], [21], [34]

5.1.2 Einfluss des thermischen Zustandes

Der thermische Zustand des Feeds hat einen wesentlichen Einfluss auf die Dampf- und Flüssigkeitsmengen in der Kolonne und stellt graphisch den Schnittpunkt der Bilanzgeraden dar. Stellt man die Rücklaufverhältnisse des Verstärkungsteils r_V und Abtriebsteils r_A in Verhältnis, so ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$r_A = \frac{(\dot{D}/\dot{F}) \cdot (r_V + 1) - (1 - q_F)}{1 - (\dot{D}/\dot{F})} \quad (5.12)$$

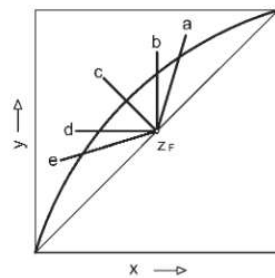
Hierbei ist q_F der thermische Zustand des Feeds und wie folgt definiert: [35]

$$q_F = \frac{\dot{L}_F}{\dot{F}} \quad (5.13)$$

In Abb.28 sind die Auswirkungen der thermischen Zustände für siedende Flüssigkeiten ($q_F = 1$), gesättigten Dampf ($q_F = 0$), unterkühlte Flüssigkeiten ($q_F > 1$) und überhitzten Dampf ($q_F < 1$) ersichtlich.

Die Zulaufstelle des Feeds (Feed-Stage) kann über die Bilanzierung des Zulaufquerschnitts hergeleitet werden. Sie ist im McCabe-Thiele-Diagramm der Schnittpunkt von Verstärkungs- und Abtriebsgeraden. Die Gleichung der Schnittpunktsgereaden lautet:

$$y = -\frac{q_F}{1 - q_F} \cdot x + \frac{1}{1 - q_F} \cdot x_F \quad (5.14)$$



- a: unterkühlte Flüssigkeit $q_F > 1$
- b: siedende Flüssigkeit $q_F = 1$
- c: Dampf-Flüssigkeitsgemisch $0 < q_F < 1$
- d: gesättigter Dampf $q_F = 0$
- e: überhitzter Dampf $q_F < 0$

Abb. 28 Feed-Stage bei unterschiedlichen thermischen Zuständen [7]

5.2 McCabe-Thiele Diagramm

Das McCabe-Thiele Diagramm bildet die in Kapitel 3.1 hergeleiteten Gleichungen graphisch ab. Es wird zur Bestimmung der theoretischen Trennstufen, der Mindestbodenzahl und des Mindestrücklaufverhältnisses eingesetzt. Das McCabe-Thiele Diagramm einer Zweistoffrektifikation mit eingezeichneter Verstärkungs-, Abtriebs- und Schnittpunktsgereaden ist in Abb.29 dargestellt.

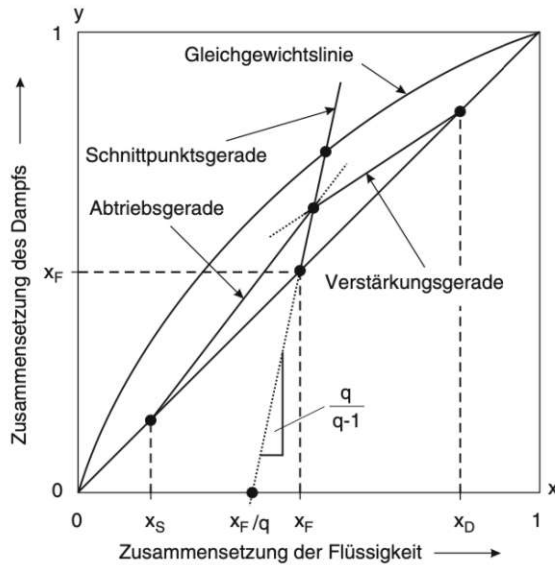


Abb. 29: McCabe-Thiele Diagramm [5]

Zur Ermittlung der Anzahl der theoretischen Trennstufen wird nach Eintragen der Betriebslinien ein Treppenzug im Diagramm eingezeichnet. Der Wert gibt die Anzahl der für die Trennung mindestens notwendigen Verdampfungs- und Kondensationsvorgänge. Der Treppenzug startet bei x_S , endet bei x_D und verläuft zwischen den Bilanzgeraden und der Gleichgewichtslinie (Abb.30). Die letzte Stufe ist erreicht, wenn der Punkt der Zusammensetzung x_D überschritten wird. Die Anzahl der theoretischen Stufen erhält man dann durch das Abzählen der einzelnen Stufen der Treppenzugs.

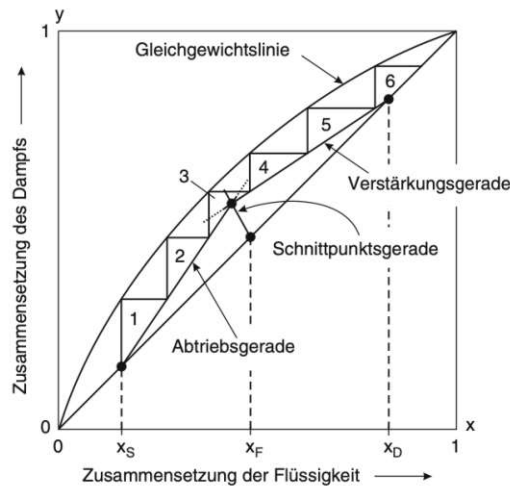


Abb. 30 Bestimmung der theoretischen Trennstufen im McCabe-Thiele Diagramm [5]

5.2.1 Extremfälle minimaler und totaler Rücklauf

Um die gewünschte Zusammensetzung im Destillat zu erreichen, darf ein minimales Rücklaufverhältnis nicht unterschritten werden. Wenn der Rücklauf zu klein ist, flacht die Verstärkungsgerade so ab, dass sie die Gleichgewichtslinie kreuzt. Dann würde es unendlich viele theoretische Trennstufen geben (Abb.31 links). In der Praxis muss das tatsächliche Rücklaufverhältnis daher immer größer als das minimale Rücklaufverhältnis sein.

Der andere Extremfall ist das totale Rücklaufverhältnis (Abb.31, rechts). Es tritt auf, wenn das gesamte Kondensat wieder in die Kolonne zurückfließt. Das bedeutet, dass hier das Rücklaufverhältnis unendlich groß ist, wodurch die Zahl der theoretischen Stufen minimal wird. Die Bilanzgeraden fallen im Diagramm mit der Gleichgewichtslinie zusammen und es wird kein Destillat hergestellt.

Beide Extremfälle sind in der Praxis eher ungeeignet, werden aber durchaus für theoretische Untersuchungen verwendet.

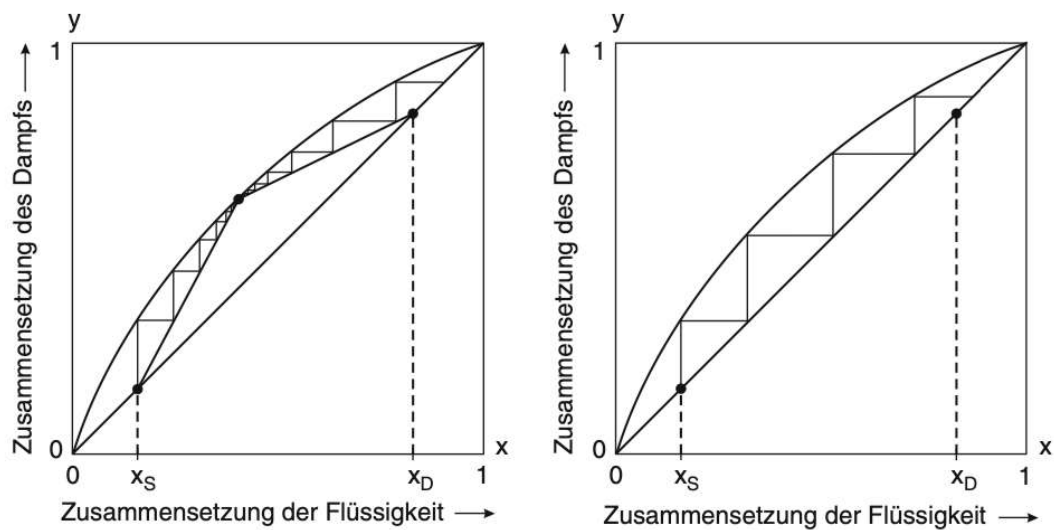


Abb. 31 Extremfälle bei der Rektifikation; links: minimaler Rücklauf bei unendlich großer Trennstufenzahl; rechts: minimale theoretische Trennstufenzahl bei unendlich großem Rücklauf [5]

6. Ergebnisse

6.1 VLE Daten der Zweistoffsysteme

Die Auswahl des Aktivitätskoeffizientenmodells kann auf die Simulationsergebnisse weitreichende Auswirkungen haben. Deshalb wurden die VLE-Daten unterschiedlicher Modelle sowie experimentell ermittelten Daten eines binären Gemisches untereinander verglichen. Um möglichst repräsentative Aussagen treffen zu können und unterschiedliche Zustände abzubilden wurde dies an einem System mit Azeotrop (Ethanol-Wasser), einem System ohne Azeotrop (Methanol-Wasser) sowie einem bekannten System mit zwei Komponenten aus einer homogenen Reihe (Alkohole; Ethanol-2Butanol) durchgeführt. Es wurden jeweils die von dem Modell berechneten Daten für Temperatur (T) sowie die Stoffmengenanteile der flüssigen (x) und dampfförmigen (y) Phase aus dem Programm extrahiert und in einem T-xy Diagramm zusammengefügt.

Für den Vergleich wurden die in der Praxis gängigen Modelle NRTL, UNIQUAC, van Laar und WILSON verwendet. Die thermodynamischen Modelle NRTL und UNIQUAC haben eine sehr hohe Genauigkeit bei nicht-idealen bzw. azeotropen Gemischen [36] und liefern deshalb die genauesten Ergebnisse. Das van Laar-Modell wurde gewählt, da es für die gewählten Systeme keine gute Übereinstimmung hat und somit die möglichen Abweichungen bei Auswahl eines falschen Modells gut darstellt.

Die experimentellen Daten entstammen aus der Literatur der DECHEMA Data Series [37]. Alle Daten wurden für Atmosphärendruck $p_{atm} = 1,013bar$ entnommen.

System Ethanol-2-Butanol:

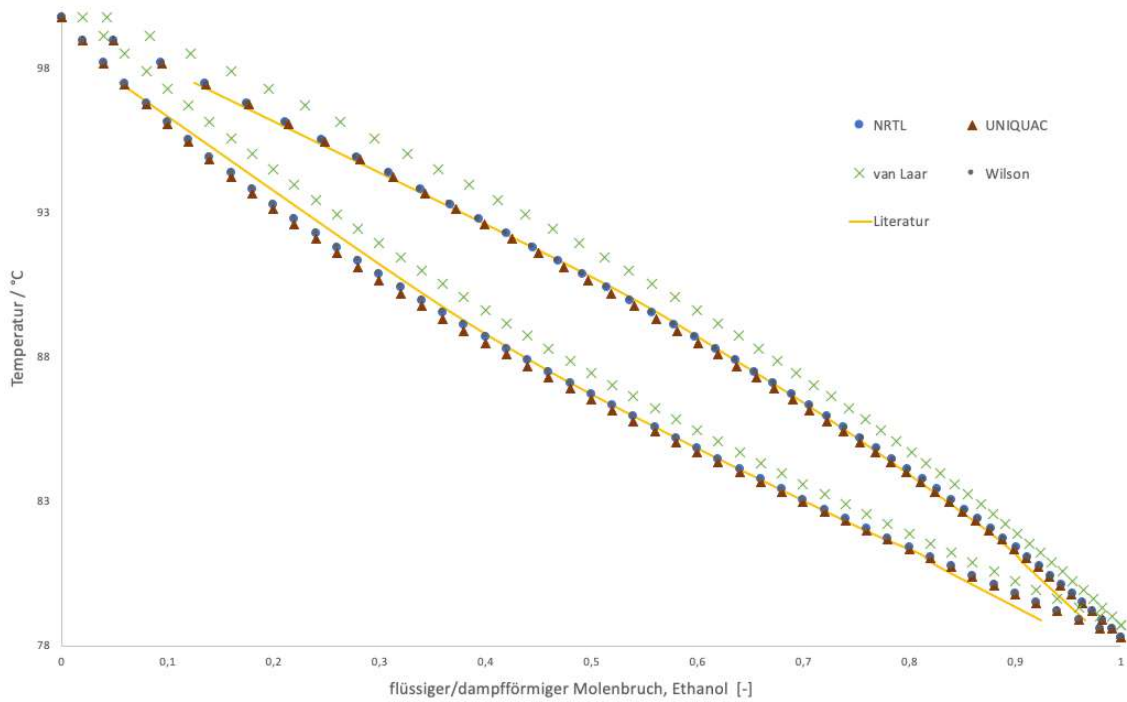


Abb. 32 T-xy Diagramm des Systems Ethanol-2-Butanol

Das System Ethanol-2Butanol (Abb.32) wurde als Veranschaulichung für 2 Komponenten einer homogenen Reihe gewählt. Die thermodynamischen Modelle stimmten gut überein, einzig van Laar weicht leicht von den anderen Modellen ab. NRTL, UNIQUAC und Wilson bilden auch die experimentellen Werte gut ab.

System Methanol-Wasser:

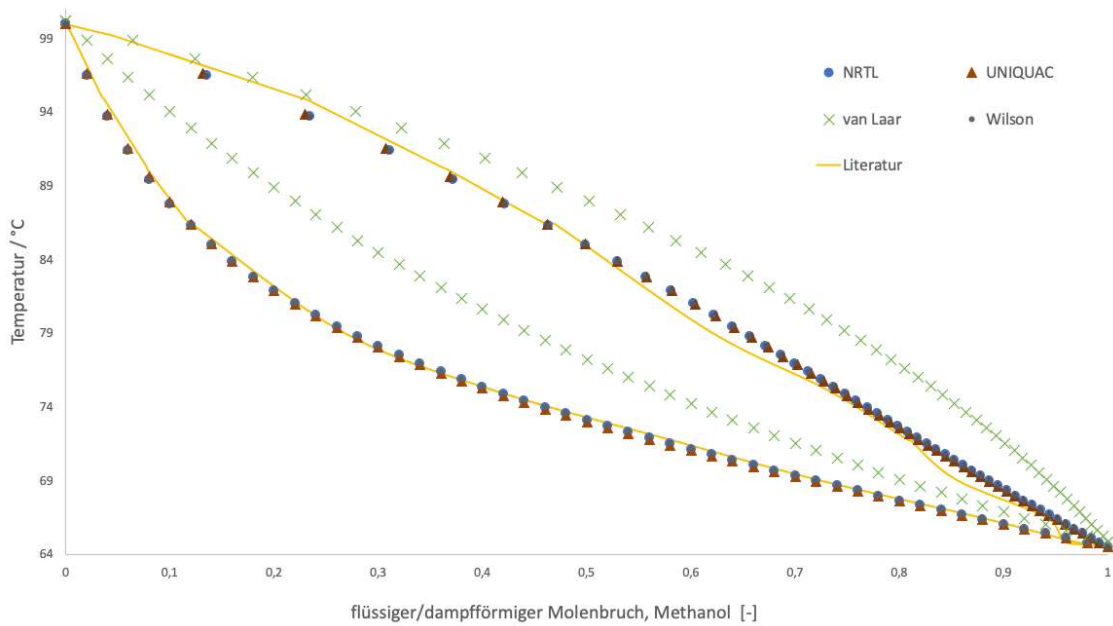


Abb. 33 T-xy Diagramm des Systems Methanol-Wasser

Beim System Methanol-Wasser (Abb.33) ist ein deutlich größerer Unterschied des van Laar Modells von den anderen Modellen erkennbar. Im Vergleich zu Ethanol-2Butanol ist das Zweiphasengebiet bei van Laar noch weiter nach oben verschoben. Vor allem die Werte der flüssigen Phase weichen stark von jener der Modelle NRTL, UNIQUAC und Wilson ab. Die anderen Modelle hingegen passen gut mit den experimentellen Werten überein.

System Ethanol-Wasser:

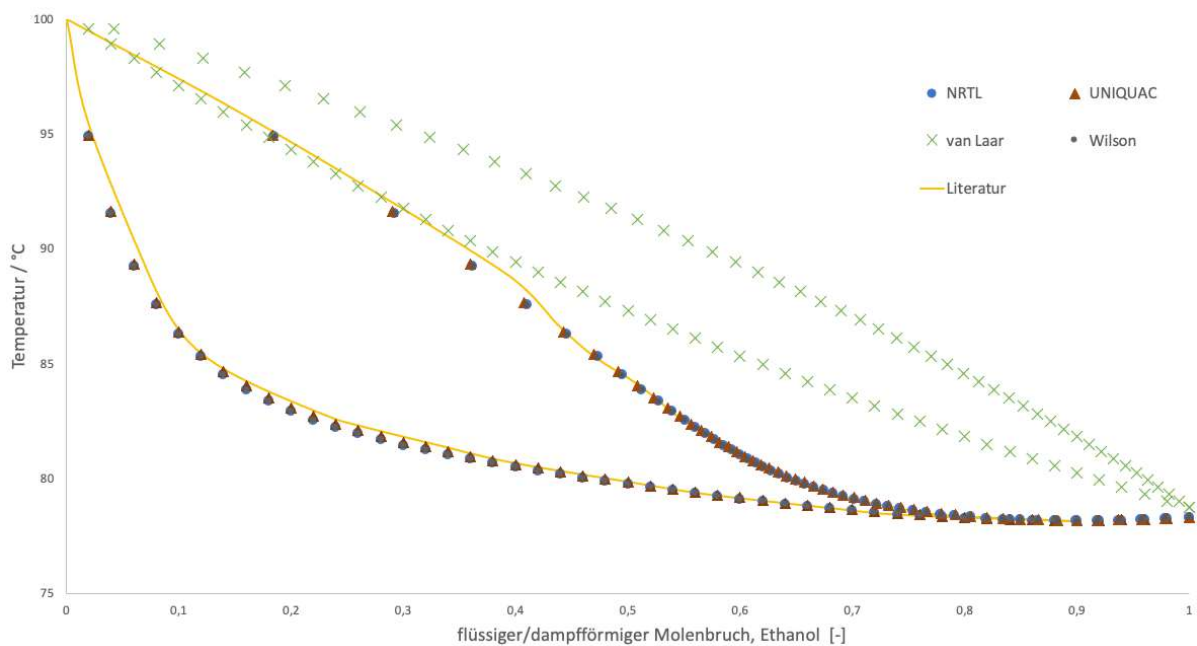


Abb. 34 T-xy Diagramm des Systems Ethanol-Wasser

Das System Ethanol-Wasser (Abb.34) wurde gewählt, da es einen Azeotropen Punkt enthält. Im Diagramm wird deutlich, dass das van Laar Modell keinen Azeotropen Punkt abbilden kann, die anderen Modelle jedoch sehr gut. Daher sollte van Laar bei dieser Art von Mischungen nicht gewählt werden. Die Daten der anderen Modelle stimmen vor allem bei hohen Ethanolkonzentrationen im Bereich des azeotropen Punktes gut mit den experimentellen Daten überein.

6.2 Aspen Plus-gPROMS-Chemsep

Zur Veranschaulichung der Datenabweichungen zwischen den Programmen ist der Vergleich der VLE Daten, die in den einzelnen Simulationsprogrammen hinterlegt sind, in den folgenden Abbildungen an allen Systemen dargestellt. Die bereitgestellten Daten basieren auf dem NRTL und UNIQUAC Aktivitätskoeffizientenmodell bei einem Druck von 1,013 bar.

Ethanol-2-Butanol:

- NRTL:

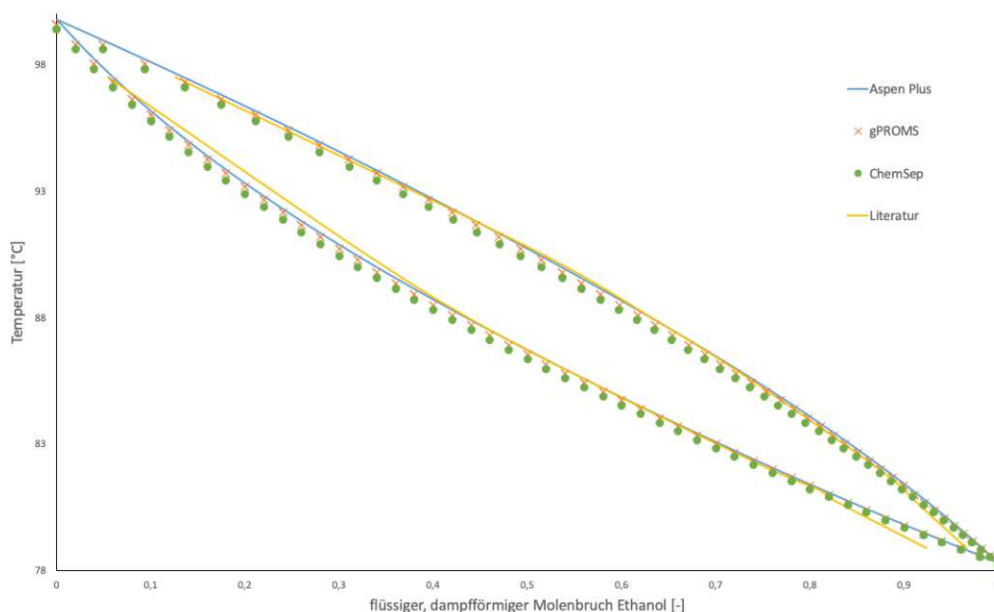


Abb. 35 Vergleich der VLE Daten Ethanol-2Butanol NRTL

- UNIQUAC:

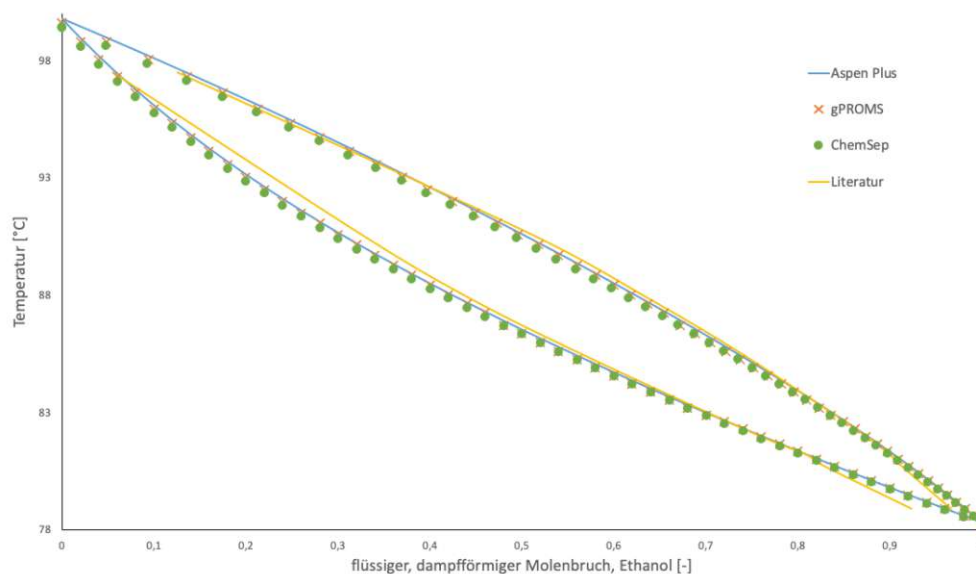


Abb. 36 Vergleich der VLE Daten Ethanol-2Butanol UNIQUAC

Methanol-Wasser:

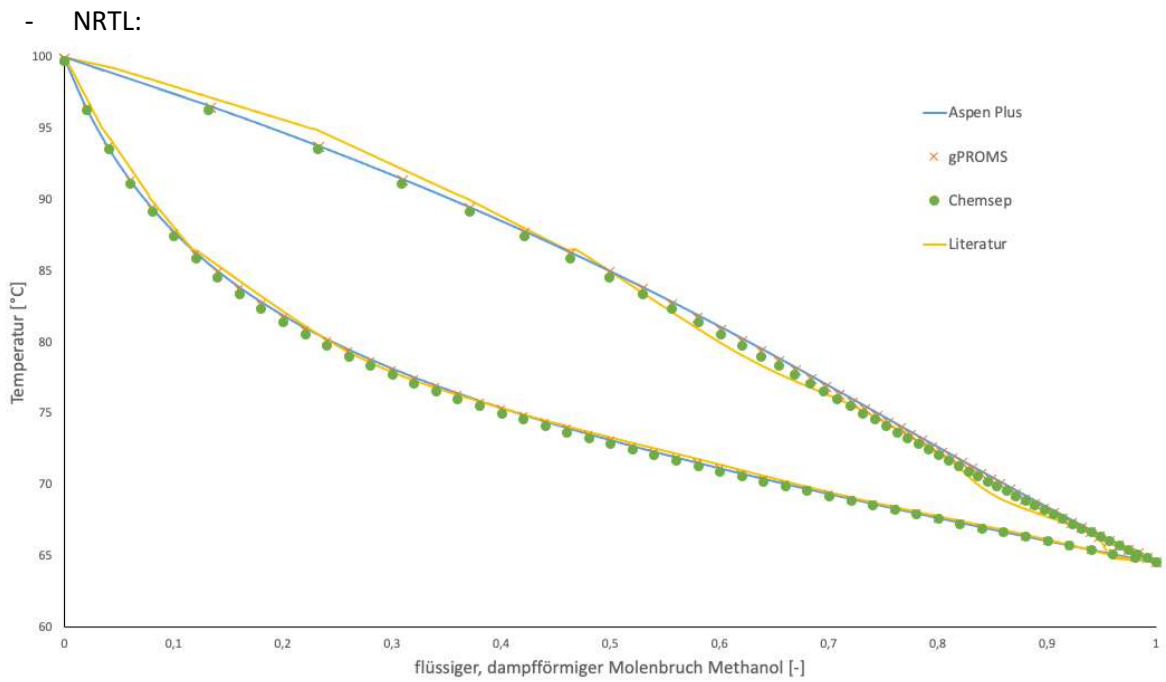


Abb. 37 Vergleich der VLE Daten Methanol-Wasser NRTL

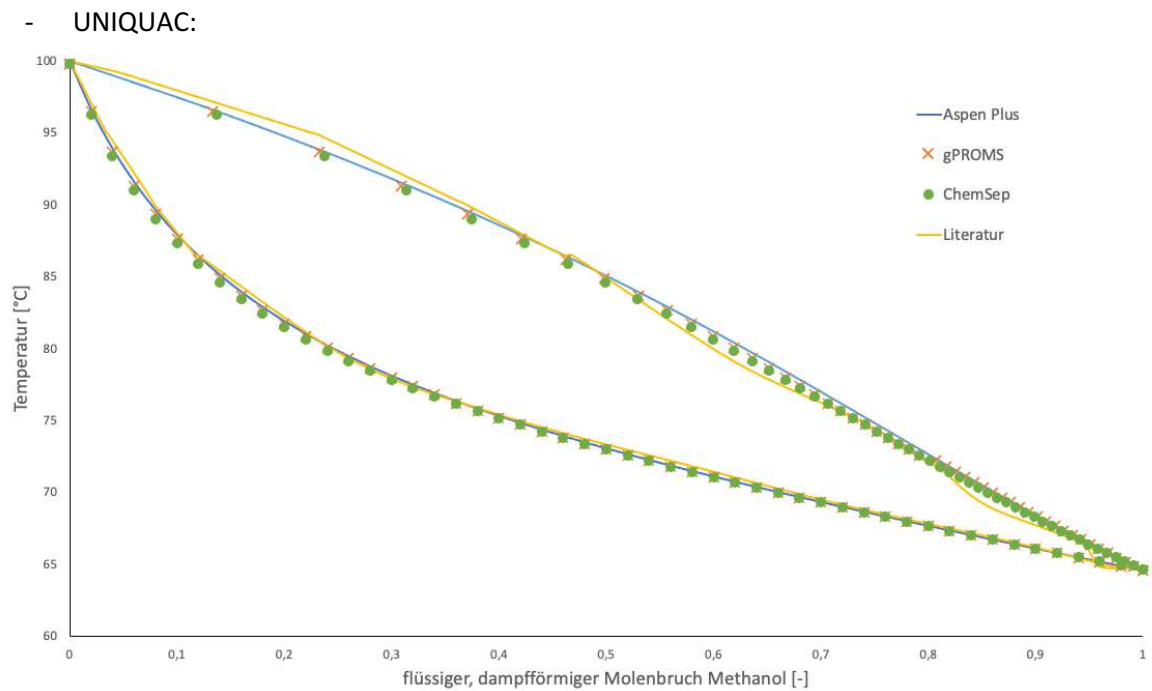


Abb. 38 Vergleich der VLE Daten Methanol-Wasser UNIQUAC

Ethanol-Wasser:

- NRTL:

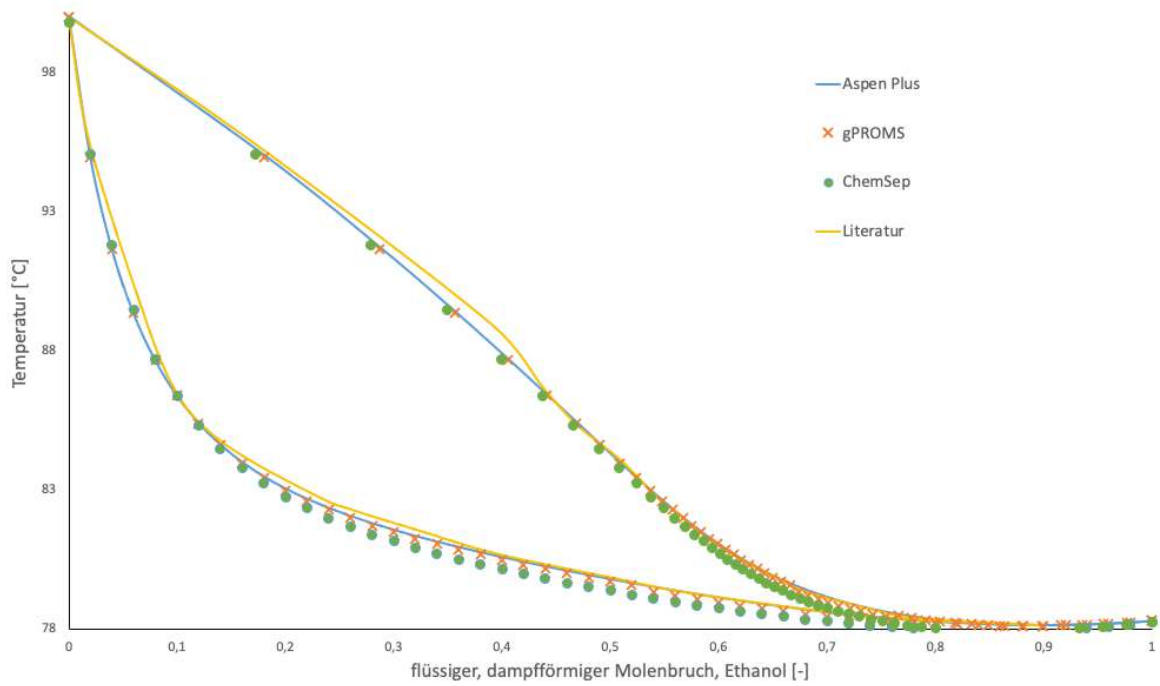


Abb. 39 Vergleich der VLE Daten Ethanol-Wasser NRTL

- UNIQUAC:

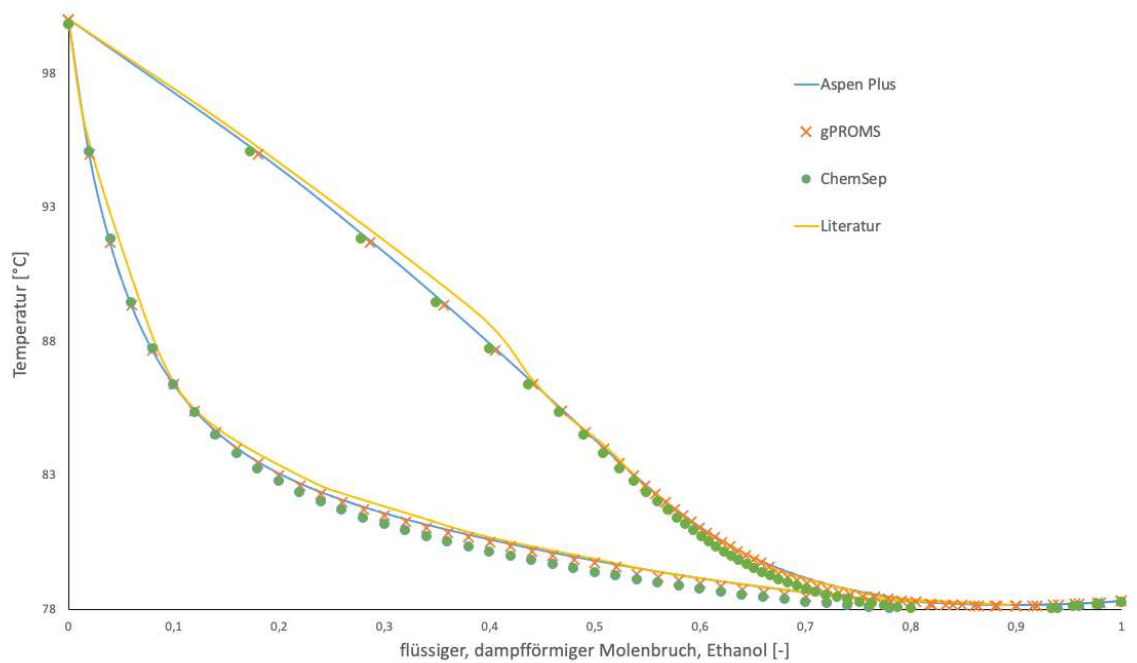


Abb. 40 Vergleich der VLE Daten Ethanol-Wasser UNIQUAC

Wie man bereits in den Abb.32-34 sehen konnte, unterscheiden sich die Graphen von NRTL und UNIQUAC kaum voneinander. Auch beim Vergleich der Programme untereinander erkennt man, dass die in den Programmen hinterlegten Daten relativ ähnlich sind. Beim System Ethanol-Wasser (Abb.39-40) und Methanol-Wasser (Abb.37-38) gibt es bei beiden Modellen leichte Schwankungen bei den experimentellen Werten. Auch bei den Werten der flüssigen Phase gibt es beim System Ethanol-Wasser leichte Abweichungen bei ChemSep. Beim System Ethanol-2Butanol (Abb.35-36) stimmen die Literaturwerte ziemlich genau mit denen der Programme überein. Insgesamt kann man sagen, dass die Ergebnisse aus Aspen Plus bei allen Systemen die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten haben. Die Programme Aspen Plus, gPROMS und ChemSep greifen auf Daten der DECHEMA Data Series zurück. Während die binären Systeme in ChemSep direkt innerhalb des Programms analysiert werden können, nutzt man zur Berechnung der Stoffdaten in Aspen Plus das Tool Aspen Properties, zu dem man direkt vom Flowsheet aus zugreifen kann. In gPROMS muss man auf die Zusatz-Software Multiflash zurückgreifen.

6.3 Feststoff-Definition und Flash-Einheit

6.3.1 Feststoffströme

In dieser Arbeit wurden die Feststoff-Simulationen nur in Aspen Plus behandelt. Der Grund dafür ist, dass man bei gPROMS die Zusatzlizenz „Formulated Products“ benötigt und bei ChemSep die Verwendung von Feststoffen nicht möglich ist.

Aspen Plus hat viele Grundoperationen, die eine Simulation mit Feststoffen erlauben. Die Verwendung von Feststoff-Modellen in Aspen Plus erfordert zusätzliche Kenntnis über Eigenschaften wie durchschnittliche Partikelgröße und -dichte, Feuchtegehalt, Porosität oder Informationen über die Partikelgrößenverteilung (PSD = Particle Size Distribution).

Zur Veranschaulichung und dem späteren Vergleich der Simulationsergebnisse wurde die Fest-Flüssig-Mischung Calciumsulfat $CaSO_4$ und Wasser mittels Simulation betrachtet. Dazu mussten zuerst die Komponenten ausgewählt und $CaSO_4$ als Solid definiert werden (Abb.41).

Component ID	Type	Component name	Alias
WATER	Conventional	WATER	H2O
CALCI-01	Solid	CALCIUM-SULFATE	CASO4

Abb. 41 Auswahl der Komponenten

Durch die „Solid“-Auswahl wird das Calciumsulfat als inerter Feststoff mit bekannter Molekülstruktur behandelt und ist nicht am wässrigen Phasengleichgewicht beteiligt (d.h. keine Assoziations- und Dissoziationsreaktionen).

Um nun eine Partikelgrößenverteilung zu definieren, muss noch eine Stream Class festgelegt werden. Die Stream Class setzt sich aus einzelnen Substreams zusammen und sorgen dafür, dass die Integration von Festkörpern und Flüssigkeiten in einer Simulation erleichtert wird. Alle Unit Operation Modelle außer „Extract“ können eine Stream Class mit Solid Substreams handhaben. Die verschiedenen Stream Classes sind in Tab.3 aufgezeigt:

Tabella 3: Beschreibung der Stream Classes

Stream Class	Verwendung
CONVEN	keine Feststoffe vorhanden oder die Feststoffe sind elektrolytische Salze
MIXCISLD	CISOLIDs sind vorhanden, aber keine PSD
MIXNC	NC Solids sind vorhanden, aber keine PSD
MIXCINC	CISOLIDs und NC Solids sind vorhanden, aber keine PSD
MIXCIPSD	CISOLIDs sind vorhanden, mit einer PSD
MIXNCPSD	NC Solids sind vorhanden, mit einer PSD

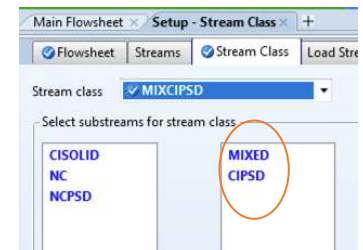


Abb. 42 Inhalt einer Stream Class

Um die Stream Class innerhalb der Simulation zu wechseln, kann die Unit Operation des Stream Class Changers „CICHng“ verwendet werden. Man findet sie unter dem Reiter Manipulators (Abb.43). [9]

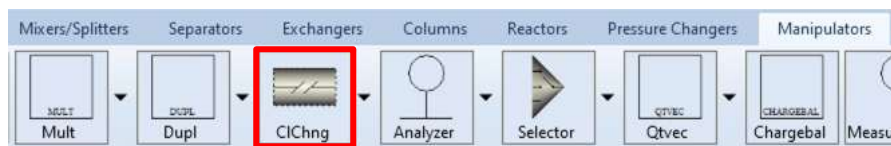


Abb. 43 Manipulator CICHng zur Änderung der Stream Class

Die Stream Classes setzen sich aus folgenden Substreams zusammen (Tab.4):

Tabelle 4 Beschreibung der Substreams

Substream	Beschreibung
MIXED	Nur für Fluide
CISOLID	Conventional inert Solids (Feststoffe mit definierter Molekülstruktur), die sich an Reaktionen aber nicht an Phasengleichgewichten beteiligen
NCSOLIDS	Non-Conventional Solids (ohne definierter, komplexer Molekülstruktur)

Die Partikelgrößenverteilung kann in Aspen Plus entweder über integrierte Verteilungsfunktionen oder über benutzerdefinierte „PSD Gitter“ angegeben werden. Zuerst bestimmt man einen Bereich, in dem die Partikelgrößen der gesamten Simulation liegen müssen. Dieser wird zwischen 0 und 1mm gewählt und daraus das PSD Gitter gebildet (Abb.44).

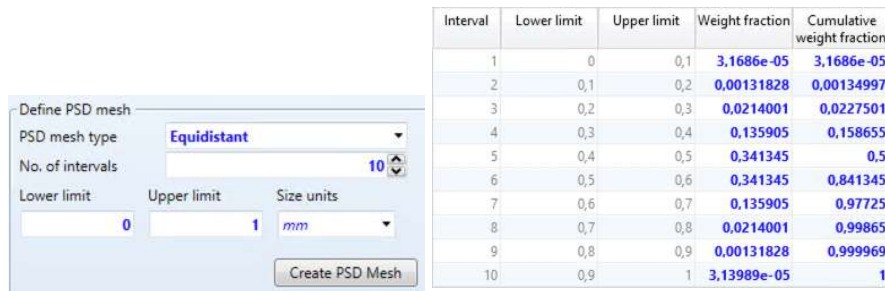


Abb. 44 Erstellung des PSD-Gitters

Durch Eingabe der Standardverteilung $\sigma = 0,1\text{mm}$ und des Mediandurchmessers der Feststoffe im Feedstrom $d_{50} = 0,5\text{mm}$, kann die Partikelgrößenverteilung erstellt werden. Die „Weight fraction“ wird symmetrisch um den Mediandurchmesser verteilt, der bei 0,5mm liegt.

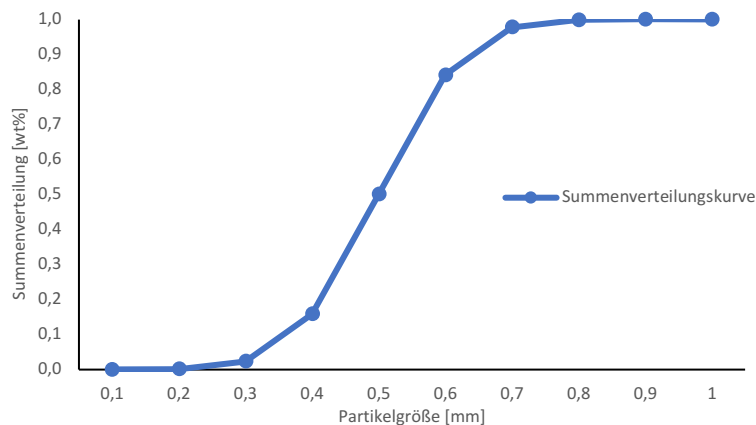


Abb. 45 Partikelgrößenverteilung

Diese Partikelgrößenverteilung wird als Grundlage für die Flash-Simulationen genommen.

6.3.2 Flash Ergebnisse

Bei den Flash Simulationen wurde untersucht, wie das Programm Aspen Plus mit Simulationen, bei denen sich ein Feststoffanteil in den Strömen befindet, umgeht. Da eine Flash-Einheit eigentlich zur Trennung flüchtiger Verbindungen dient, wurde nun das Verhalten mit Vorhandensein eines Feststoffes bei Temperaturerhöhung und verschiedenen thermodynamischen Modellen betrachtet. Außerdem wurde die Auswirkung von unterschiedlichen Stream Classes und einer im Feststoff definierten Partikelgrößenverteilung auf die Ergebnisse analysiert.

Für die Simulationen mit Feststoffen in Aspen Plus wurden folgende Prozessparameter zugeteilt:

Tabelle 5 Prozessparameter der Flash-Simulationen

Parameter	Value	Unit
Total Feed Flow	3000	kg/h
Feedflow Water	2850	kg/h
Feedflow $CaSO_4$	150	kg/h
Flash Pressure	1	bar
Vapour Fraction (Flash)	0,3	
Temperature Feed	30	°C
Pressure Feed	1	atm

Bei den Simulationen mit PSD im Substream wurde die in Kapitel 6.1 angegebene Partikelgrößenverteilung verwendet.

Die erste Simulation wurde mit der Stream Class MIXCISLD, also MIXED Water und CISOLID, durchgeführt. Als thermodynamisches Modell wurde NRTL ausgewählt. Es ist zu beachten, dass die Parametereingabe im Feed in die Substreams aufgeteilt ist, daher muss auch die Eingabe des Wassers und $CaSO_4$ einzeln erfolgen. Der Solid Stream wird immer zur Flow-Rate des Wassers addiert. Daher ist es am einfachsten, die Substreams über die Zusammensetzungen zu definieren.

Tabelle 6 Ergebnisse der Ströme einer Flash-Simulation

		Feed	Liquid	Vapor	Unit
Massenstrom	Wasser	2850	1995	855	kg/h
	$CaSO_4$	150	150	0	kg/h
Massenanteil	Wasser	0,95	0,93	1	
	$CaSO_4$	0,05	0,07	0	

Wie man an Tab.6 erkennen kann, befindet sich der komplette Feststoffstrom in dem Liquid-Ausgang der Flash-Einheit. Es wird kein Feststoff verdampft, aber der Massenanteil des $CaSO_4$ erhöht sich, da das Wasser verdampft.

Nun wurden die Auswirkungen der verschiedenen Stream Classes und Substreams auf die Simulationsergebnisse getestet. Dazu wurde der gleiche Prozess mit verschiedenen Stream Classes simuliert. Die Feststoffe wurden über folgende Stream Classes definiert: (alle NRTL)

- MIXCISLD: Substream CISOLID
- MIXCIPSD: Substream CISOLID mit definierter PSD
- Conventional Solid: Substream MIXED mit $CaSO_4$ als Solid definiert
- MIXCISLD Method Solid: Substream CISOLID mit dem "Solid" Phasenmodell

Die Ergebnisse der Simulation werden in Tab.7 gegenübergestellt. Die Komponentenströme und Zusammensetzungen wurden in den Vergleich nicht einbezogen, da sie für alle Stream Classes ident waren und mit den Werten in Tab.6 übereinstimmen.

Tabelle 7 Simulationsergebnisse Flash-Reaktor mit Feststoff (thermodynamisches Modell NRTL, außer MIXCISLD: Modell Solid)

		MIXCISLD	MIXCIPSD	Conventional Solid	MIXCISLD (Modell Solid)	Units
Flash	Temperature	99,65	99,65	99,65	99,65	°C
	Heat Duty	777,14	777,14	777,14	771,98	kJ/s
Mass Enthalpy	Feed	-15578	-15578	-15578	-15577,7	kJ/kg
	Liquid	-15188,5	-15188,5	-15188,5	-15196,8	kJ/kg
	Vapor	-13282,9	-13282,9	-13282,9	-13282,9	kJ/kg

An den Ergebnissen in Tab.7 lässt sich erkennen, dass es für Flash-Simulationen keinen Unterschied macht, ob der Feststoff über den CISOLID oder MIXED Substream definiert wird. Einzig die Auswahl des Phasenmodells führt zu minimalen Unterschieden in den Ergebnissen. Hierbei ist zu erwähnen, dass es nicht ratsam ist, das Solid Phasenmodell für diese Art von Simulationen zu verwenden, da das Phasenmodell hierbei einzig und allein auf die Gleichgewichtsberechnungen des Wassers Einfluss nehmen sollte, und dafür sind die anderen Modelle weitaus besser geeignet. Das Solid Phasenmodell hat nur bei reinen Solid-Unit Operations seine Verwendung. Auch die Partikelgrößenverteilung hat keine Auswirkung auf die Ergebnisse der Flash-Berechnungen.

Es ist weder durch Temperatur- oder Druckerhöhung noch durch Erhöhung des Dampfanteils möglich, den Feststoff im Flash-Modell mit dem CISOLID Substream in die Dampfphase zu bekommen. Unter Verwendung des MIXED Substreams ist es jedoch möglich, bei Einstellung eines Dampfanteils im Flash von 0,99 (also fast vollkommener Verdampfung des Wassers) einen sehr geringen Anteil von $CaSO_4$ im Vapor-Ausgang zu bekommen. Dies ist in Tab.8 ersichtlich. Es wird also bei Komponenten im Solid Substream der Dampfdruck ignoriert oder Null gesetzt, beim MIXED Substream wird aber auch für den Feststoff ein Dampfdruck, wenn auch ein sehr kleiner, gerechnet.

Tabelle 8 Ergebnisse der Ströme Stream Class Conventional

		Feed	Liquid	Vapor	Unit
Mass Flow	Water	2850	8,85	2841,15	kg/s
	$CaSO_4$	150	150	2,20E-75	kg/s

Um exakte und aussagekräftige Ergebnisse zu haben, ist es daher ratsam, einen Solid Substream für Flash-Problematiken zu verwenden.

6.4 Kolonnenmodelle

Bei den Destillationskolonnen wurde die Rechenweise der Kolonnenmodelle der drei Simulationswerkzeuge untersucht. Außerdem wurde die Vorgehensweise bei der Auslegung einer Kolonne betrachtet. Zuerst wurden die Simulationen mit einem Shortcut-Modell durchgeführt und auch dabei die Ergebnisse der verschiedenen Programme miteinander verglichen. Dann wurden die rigorosen Modelle bei unterschiedlichen thermodynamischen Modellen analysiert. Für die erste Simulationen der Shortcut und Rigorosen Destillationsproblematiken wurde eine theoretische Betrachtung des polaren Stoffsystems Methanol-Wasser durchgeführt.

Um zu sehen wie sich die Trennwirkung aus der Simulation im Vergleich mit Daten aus einer Laboranlage verhält, wurden experimentelle Werte einer Kolonne am System Ethanol-2-Butanol herangezogen. Es wurde ein Kolonnenmodell der VT1 Laborübung Rektifikation erstellt und die Ergebnisse mit den experimentellen Messwerten verglichen. Außerdem wurde der Einfluß der Feed-Stage und des Stufenwirkungsgrades auf die Ergebnisse untersucht.

Das NRTL-Phasenmodell wurde als Grundlage herangezogen, da es sich sehr gut für das verwendete Stoffsystem eignet. Im Gegensatz zu van Laar lassen sich beim NRTL-Modell Flüssig-Dampf- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte von stark nicht-idealen Mehrkomponentensystemen bei geringen und mittleren Drücken sehr genau abbilden. [2]

Um die Rechenweisen der einzelnen Modelle gegenüberzustellen, wurden die Ergebnisse der theoretischen Betrachtung (Methanol-Wasser) anhand folgender Angabe miteinander verglichen (Tab.9):

Tabelle 9 Prozessparameter für die Destillation Methanol-Wasser

Parameter	Value	Unit
Temperatur Feed	20	°C
Temperatur Vorlauf nach Vorheizung	40	°C
Feedflow	10000	kg/h
Konzentration Methanol in Feed	5	wt%
Konzentration Methanol in Distillate	95	wt%
Recovery Methanol	90	%
Reboiler	Kettle	
Condensor	Total	
Pressure	1,013	bar
Pressure Drop	0	bar

6.4.1 Shortcut Kolonnen (System Methanol-Wasser)

Die Simulationen wurden mit dem DSTWU Modell in Aspen Plus, dem column_shortcut Modell in gPROMS und dem Simple Distillation Modell in Chemsep durchgeführt und daraufhin deren Ergebnisse miteinander verglichen. Die Unit Operations aller Modelle bestehen aus einer Kolonne mit einem Feed- und zwei Produktströmen. Wie schon in Kapitel 3.4 erwähnt, werden die Shortcut Modelle zur Ermittlung des minimalen Rücklaufverhältnisses, der minimalen Trennstufen und je nach Spezifikation der tatsächlichen Trennstufen oder des tatsächlichen Rücklaufverhältnisses verwendet (Berechnung nach Fenske/Winn-Underwood-Gilliland).

6.4.1.1 Modellvergleiche Shortcut Kolonnen (System Methanol-Wasser)

Neben der Zusammensetzung und den intensiven Zustandsgrößen des Feeds müssen in den Kolonnen noch sogenannte Operations-Spezifikationen definiert werden. Diese sind je nach Unit Operation unterschiedlich. Bei den Shortcut-Kolonnenmodellen ist die Spezifikation entweder die theoretische Stufenzahl oder das Rücklaufverhältnis. Zusätzlich müssen der Kolonnendruck und die „light and heavy key recoveries“, also die molaren Verhältnisse der abgetrennten leicht- und schwersiedenden Komponenten, angegeben werden. Sie setzen sich wie folgt zusammen:

$$\text{light key recovery} = \frac{\text{Stoffmenge Methanol Destillat}}{\text{Stoffmenge Methanol Feed}} \quad (6.1)$$

$$\text{heavy key recovery} = \frac{\text{Stoffmenge Wasser Destillat}}{\text{Stoffmenge Wasser Feed}} \quad (6.2)$$

Die Modelle unterscheiden sich durch die Berechnungsgrundlage der Shortcut-Methoden. Während die Modelle column_shortcut und Simple Distillation mit der Fenske-Gleichung (Gleichung (4.1)) ermittelt werden, rechnet das DSTWU-Modell mit der Winn-Korrelation (Gleichung (4.3)). Die Berechnungsweisen der Programme sind in Tab.9 ersichtlich:

Tabelle 10 Berechnungsmethoden der Shortcut-Modelle

Aspen Plus DSTWU	gPROMS column_shortcut	Chemsep Simple Distillation
Winn-Underwood-Gilliland	Fenske-Underwood-Gilliland	Fenske-Underwood-Gilliland

Die Fenske-Underwood-Gilliland (FUG) Gleichungen sind in Chemsep in das rigorese Kolonnenmodell eingebettet – im Gegensatz zu Aspen Plus und gPROMS, wo eigene Modelle für die Shortcut-Berechnung bereitgestellt werden. Deshalb benötigt man für das Modell in ChemSep als zusätzliche Angabe eine Feed-Stage, die aber nicht in die FUG-Berechnung eingeht. Außerdem muss zur Berechnung des tatsächlichen Rücklaufverhältnisses und der theoretischen Stufenzahl ein Verhältnis v/v_{min} angegeben werden.

6.4.1.2 Simulationsergebnisse Shortcut Kolonnen (System Methanol-Wasser)

Für die Auslegung des Modells wurde als Operations-Spezifikation eine theoretische Stufenzahl von $n_{th} = 15$ gewählt. Die „light und heavy key recoveries“ im Destillat wurden mit den Formeln aus Gleichung (6.1) und (6.2) berechnet:

$$recovery\ methanol = 0,9$$

$$recovery\ water = 0,0025$$

Tabelle 11 Ergebnisse der Shortcut-Simulationen

Shortcut-Modell	v_{min}	v	$n_{th,min}$	n_{th}	Feed Stage
Aspen Plus DSTWU	8,94	10,12	6,08	15	7
gPROMS column_shortcut	9,02	10,25	6,31	15	7,76
ChemSep Simple Distillation	8,71	9,58	5,67	13,39 (Gilliland)	6,1

Die Simulationsergebnisse in Tab.11 weichen teilweise leicht voneinander ab. Während die (Mindest)-Rücklaufverhältnisse ähnlich sind, gibt es bei den Mindesttrennstufenzahlen kleine Unterschiede. Dabei fällt auf, dass die Werte von gPROMS und Aspen Plus relativ gut

zueinander passen, aber von den Werten aus ChemSep abweichen. In der Literatur ist angegeben, dass sich die Short-Cut Modelle nicht für Mischungen mit starken Abweichungen vom idealen Verhalten eignet. Dazu würde das System Methanol-Wasser zählen. Grund dafür ist, dass für das Modell eine konstante, ideale relative Flüchtigkeit angenommen wird. Sollte diese Bedingungen abweichen, sind die Ergebnisse nicht repräsentativ.

Eine weitere Erklärung wäre, dass die Gleichungen und Berechnungsgrundlagen innerhalb der Modelle unterschiedlich sind. Da die Simulationsprogramme aus Lizenzgründen aber nicht erlauben, den Quellcode der Unit-Operation-Modelle zu untersuchen, ist eine genauere Aussage dazu nicht möglich.

Grundsätzlich muss berücksichtigt werden, dass die Zählweise der Trennstufen in gPROMS sich von jener in Aspen Plus und ChemSep unterscheidet. Da der Kondensator und Verdampfer in gPROMS nicht zu den Stufen hinzugezählt wird, ist die angegebene Stufenzahl in gPROMS um 2 Stufen geringer. Dies wurde aber bei allen Ergebnissen berücksichtigt und es wurde der Wert inklusive Kondensator und Verdampfer – wie auch in Aspen Plus und ChemSep – angegeben.

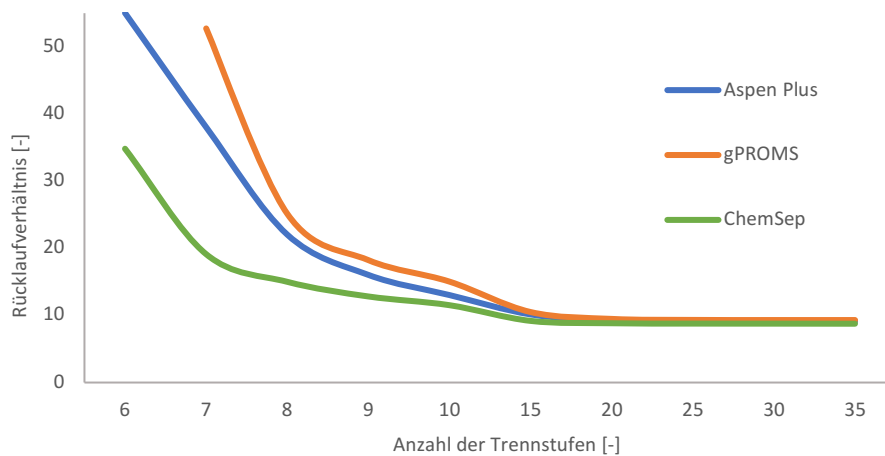


Abb. 46 Änderung des Rücklaufverhältnisses mit der Stufenzahl

In Abb.46 wird deutlich, wie sich das aus den Shortcut-Berechnungen erhaltene Rücklaufverhältnis bei Variation der Stufenzahl ändert. Mit steigender Stufenzahl nähert sich das Rücklaufverhältnis aller Modelle an und wird dann annähernd konstant. Die Darstellung zeigt, dass die ausgewählte Stufenanzahl von 15 in einem guten Bereich für eine Kolonnenauslegung liegt. Auch die unterschiedlichen Mindestrücklaufverhältnisse der Modell-Ergebnisse lassen sich an der Grafik erkennen.

Bei ChemSep ist anzumerken, dass die Stufenzahl durch ein festgelegtes Verhältnis $\frac{v}{v_{min}}$ über den Gilliland-Ansatz berechnet wird und eine Änderung der Stufenzahl in der Spezifikation keine Auswirkungen auf die Shortcut-Berechnungen hat. Ab 15 Stufen passen alle Ergebnisse sehr gut zusammen, davor gibt es speziell bei ChemSep Abweichungen. Unter 8 Stufen unterscheiden sich die Ergebnisse aller Programme dann sehr stark voneinander.

In Tab.12 sind Kolonnenparameter des Kopfes bei unterschiedlichen thermodynamischen Modellen gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass die Ergebnisse der Aktivitätskoeffizientenmodelle gut zueinander passen, während bei der idealen Berechnung vor allem der Wert der Kühlleistung des Kondensators deutlich abweicht. Dass es zwischen den Phasenmodellen selbst nur geringe Unterschiede gibt, ist in den VLE Diagrammen in Kapitel 6.1 ebenfalls ersichtlich.

Tabelle 12 Vergleich der Shortcut Simulationsergebnisse IDEAL,NRTL,UNIQUAC

	T_{Kond} [K]	\dot{Q}_{Kond} [kJ/s]	$w_{Methanol}$ [-]	
			Kopf	Sumpf
IDEAL	339,39	-1529	0,95	0,0053
NRTL	339	-1136,89	0,95	0,0053
UNIQUAC	338,98	-1184,26	0,95	0,0053

6.4.2 Rigorose Rektifikationskolonnen (System Methanol-Wasser)

Auch die Simulationen mit den Rektifikationskolonnen wurden mit den Prozessparametern aus Tab.8 und am System Methanol-Wasser durchgeführt. Dabei wurden die Modelle RadFrac in Aspen Plus, distillation_column in gPROMS und Complex Column in ChemSep zur Betrachtung herangezogen. Die Modelle dienen zur Auslegung von einzelnen Kolonnen für azeotrope, extraktive und reaktive Destillationsproblematiken.

Bei den Modellen müssen diesmal vier Kolonnenspezifikationen definiert werden. Es wurden neben der Stufenzahl noch der Destillatstrom, das mol-basierte Rücklaufverhältnis und die Feed Stage festgelegt. Hier muss wieder beachtet werden, dass die Zählweise der Stufen in den Programmen unterschiedlich definiert ist und die Stufenanzahl in gPROMS deshalb um zwei Stufen geringer sein muss. Außerdem müssen die Druckverhältnisse innerhalb der

Kolonne angegeben werden.

6.4.2.1 Simulationsergebnisse Rektifikationskolonnen (System Methanol-Wasser)

Um einen möglichst aussagekräftigen Vergleich zu erzielen, wurden die Ergebnisse der Shortcut-Methoden für die Kolonnensimulationen als Startwerte in Betracht gezogen. Das Rücklaufverhältnis wurde mit $\nu = 12$, also größer als das ν_{min} jedes Modells, gewählt. Des Weiteren wurde die Stufenzahl $n_{th} = 15$, der Destillatstrom $\dot{D} = 474 \text{ kg/h}$ und die Feed Stage mit 7 festgelegt. Bei der Eingabe in gPROMS wurde die unterschiedliche Zählweise berücksichtigt.

Tabelle 13 Simulationsergebnisse der Rektifikationskolonnen

		Einheit	gPROMS distillation_column	Aspen Plus RadFrac	ChemSep Simple Distillation
Kopf	T_{Kond}	K	338,3	337,9	338
	\dot{Q}_{Kond}	kJ/s	-1908,4	-1907	-1915
	$\dot{m}_{Methanol}$	kg/s	0,13	0,13	0,13
	\dot{m}_{Wasser}	kg/s	0,0014	0,0013	0,0016
	$w_{Methanol}$	kg/kg	0,99	0,99	0,988
	w_{Wasser}	kg/kg	0,01	0,01	0,012
Sumpf	T_{VD}	K	372,71	372,8	372,6
	\dot{Q}_{VD}	kJ/s	2613,2	2619,16	2604
	$\dot{m}_{Methanol}$	kg/s	0,0088	0,0085	0,009
	\dot{m}_{Wasser}	kg/s	2,636	2,638	2,637
	$w_{Methanol}$	kg/kg	0,0032	0,0032	0,0034
	w_{Wasser}	kg/kg	0,997	0,997	0,997

An den Ergebnissen aus Tab.13 zeigt sich, dass die Rektifikationsmodelle aller drei Programme auf Basis der vorgegebenen Kolonnenspezifikationen sehr ähnlich rechnen. An den Heizleistungen lassen sich geringe Unterschiede feststellen, die aber zu vernachlässigen sind.

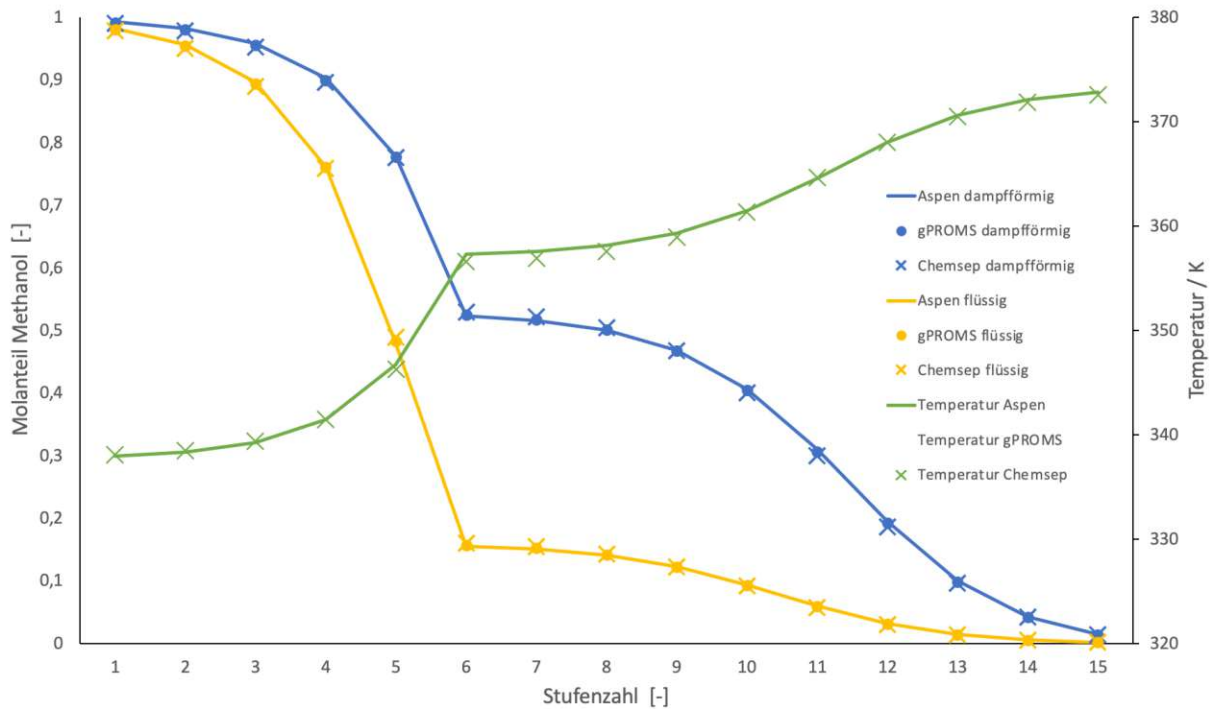


Abb. 47 Temperatur- und Konzentrationsprofil über die Rektifikationskolonne

Auch an den Profilen der Temperatur und des Methanolanteils über die Stufen der Kolonne (Abb.47) sind kaum Abweichungen zwischen den Programmen festzustellen. In dem Diagramm lassen sich aber Unregelmäßigkeiten in den Verläufen bei der 6. Trennstufe erkennen. Daraus kann man ableiten, dass die von den Shortcut-Berechnungen vorgeschlagene und auch gewählte Feed-Stage von 7 nicht optimal für den Betrieb der Kolonne ist. Die Auswirkungen der Feed-Stage auf den Verlauf und die Trennwirkung wird in Kapitel 6.3.3.2 genauer betrachtet.

In Tab.14 sind Simulationsergebnisse bei unterschiedlichen thermodynamischen Modellen gegenübergestellt. Auch bei den rigorosen Modellen passen die Ergebnisse gut zusammen. Bei der idealen Berechnung sind Abweichungen in dem Fall für Kopftemperatur und Kondensatorleistung geringer als bei den Shortcut-Modellen, es gibt jedoch hier Abweichungen bei den Massenanteilen.

Tabelle 14 Vergleich der Simulationsergebnisse IDEAL,NRTL,UNIQUAC

	T_{Kond} [K]	\dot{Q}_{Kond} [kJ/s]	$w_{Methanol}$ [-]	
			Kopf	Sumpf
IDEAL	340,9	-2089,2	0,9067	0,0074
NRTL	337,9	-1907	0,99	0,00322
UNIQUAC	337,95	-1908	0,9899	0,00323

6.4.3 Rektifikationskolonne Grundlagenlabor (System Ethanol-2-Butanol)

Anhand praktischer Ergebnisse der VT1-Laborübung wurde die Rektifikation einer Ethanol-2-Butanol Mischung in Aspen Plus simuliert und versucht, das Modell möglichst gut an die realen Bedingungen anzupassen. Zusätzlich wurde mit den Eingabewerten die gleiche Simulation sowohl in gPROMS, als auch ChemSep durchgeführt und die Ergebnisse einander gegenübergestellt. Um möglichst aussagekräftige und genaue Ergebnisse zu bekommen, wurde eine Validierung des Modells anhand mehrerer Angaben basierend auf experimentellen Daten durchgeführt.

Die Prozessparameter der Rektifikations-Laborübung und daher auch der Simulationen sind in Tab.15 abgebildet. Nach dem Vergleich der Rechenergebnisse von den Phasenmodellen Wilson, van Laar, NRTL und UNIQUAC wurde für die Simulationen das NRTL Modell ausgewählt. Die Stufenzahl der Rektifikationskolonne wurde mit $n_{th} = 12$ (10 praktische Stufen + Kondensator + Verdampfer) angegeben und die Feed Stage mit 7 (Anhang Laborprotokoll).

Tabelle 15 Eingabewerte der Rektifikation-Laborübung

Parameter	Einheit	Wert
Feedkonz. Ethanol	mol%	50
Feedstrom	l/h	2,4
Kopfstrom	l/h	1,4
Sumpfstrom	l/h	1
Feedvorheizung	°C	59,85
Kühlwasser	l/h	110

6.4.3.1 Simulationsergebnisse

Um für die Auslegung der Rektifikation Startwerte zu erhalten, wurde eine Simulation mit einem Shortcut-Modell durchgeführt. Bei den Shortcut Simulationen wurden wie bereits zuvor die Ergebnisse der Modelle DSTWU, column_shortcut und Simple Distillation gegenübergestellt.

Tabelle 16 Ergebnisse der Shortcut Simulationen Ethanol-2-Butanol

Shortcut-Modell	v_{min}	v	$n_{th,min}$	Feed Stage
Aspen Plus	0,184	1,12	8,06	3,59
gPROMS	0,197	1,095	8,19	3,84
ChemSep	0,212	1,18	7,64	3,37

An den Ergebnissen aus Tab.16 erkennt man, dass die Werte der Feed Stages und Mindeststufenzahl relativ gut übereinstimmen. Diese beruhen aber auf der Annahme von 12 theoretischen Stufen, was nicht den tatsächlichen Gegebenheiten in der Kolonne entspricht. Wie schon bei den Shortcut-Kolonnenvergleichen für das System Methanol-Wasser unterscheiden sich die Ergebnisse aus Chemsep von denen aus gPROMS und Aspen Plus leicht.

Für die Simulationen der rigorosen Kolonnen wurde mit den Eingabeparametern der Übung händisch der Rücklaufstrom und damit auch das Rücklaufverhältnis berechnet. Dabei wurde aus einer Wärmebilanz um das gesamte System zuerst die Heizleistung des Kondensators berechnet. Mit dieser kann nun durch eine Bilanz um den Kondensator mithilfe des Kühlwasserstroms der Rücklaufstrom berechnet werden. Da das Rücklaufverhältnis das Verhältnis zwischen Rücklauf- und Destillatstrom ist, konnte es dann berechnet werden. Es wurde also anhand der tatsächlichen Daten der Laborkolonne eine Feed Stage von 7 ausgewählt und die Daten der Rektifikationskolonnen (RadFrac, distillation_column, Complex Column) aller drei Simulationsprogramme miteinander verglichen (Tab.17).

Tabelle 17 Kolonnendaten der Ethanol-2-Butanol Rektifikation

	Einheit	gPROMS	Aspen Plus	ChemSep	experimentell
T_{Kond}	°C	82,39	82,59	82,52	86
\dot{Q}_{Kond}	kJ/h	-1833,26	-1835,99	-1828,6	-1839,2
T_{VD}	°C	99,16	99,21	99,19	100,9
\dot{Q}_{VD}	kJ/h	2018,89	2020,25	2015,2	2031,74

Die erhaltenen Ergebnisse für Temperatur und Wärmeströme in Kopf und Sumpf weichen nur sehr gering von den experimentellen Daten ab. Die Kopf- und Sumpftemperatur wurden an der Versuchsanlage experimentell gemessen und weichen leicht vom Simulationsergebnis ab. Sie sind jedoch innerhalb einer vertretbaren Toleranz.

Die Simulationsergebnisse der Ströme sind bei jedem der Programme ident, daher wurde auf eine Gegenüberstellung verzichtet. In Tab.18 sind die Stoffmengenanteile der Simulation denen der experimentellen Messwerten gegenübergestellt. Diese wurden im Zuge der Laborübung an Kopf und Sumpf der Kolonne gemessen.

Tabelle 18 Vergleich der Stoffmengenanteile Simulation und reale Messung

	Stoffmengenanteil			
	Destillat		Sumpf	
	Ethanol	2-Butanol	Ethanol	2-Butanol
Simulation	0,73	0,27	0,014	0,986
reale Messwerte	0,74	0,26	0,146	0,854

Bei dem Vergleich in Tab.18 fällt auf, dass die Kopfwerte gut zusammenpassen, bei den Sumpfwerten unterscheidet sich der Ethanolanteil der experimentellen Werte deutlich von denen der Simulation.

Beim Nachrechnen der Komponentenbilanz der Laborübung kommt man zu dem Ergebnis, dass sich mit den erhaltenen Messwerten keine geschlossene Komponentenbilanz ergibt. Wenn man die gemessenen Stoffmengenanteil des Kopfes und Sumpfes auf die angegebenen Ströme zurückrechnet, ergibt sich ein größerer Stoffmengenstrom als gegeben ist, wie in Tab.19 dargestellt. Man sieht, dass bei gleichen Feed-Strömen die Destillat- und Sumpfströme der realen Betrachtung deutlich zu hoch sind. Die Komponentenbilanz der Simulationen ist immer geschlossen. Man vergleicht daher ein geschlossenes System mit einem System, das nicht schließt.

Tabelle 19 Komponentenbilanz Kolonne Simulation – Messwerte

	Stoffmengenstrom						
	Einheit	Ethanol			2-Butanol		
		Feed	Destillat	Bottom	Feed	Destillat	Bottom
Simulation	mol/h	15,3	15,16	0,14	15,3	5,7	9,6
Experiment	mol/h	15,3	15,4	1,43	15,3	5,4	8,36

Die Destillatströme beider Komponenten haben, wie angenommen, ähnliche Werte, für den Sumpf unterscheiden sie sich wieder deutlich. Diese Abweichungen waren in etwa zu erwarten, da die Stoffmengenströme durch die Anteile aus Tab.18 abgebildet werden. Die Bilanzen des Ethanols und 2-Butanols haben beide Differenzen von etwa 10%. Ein Grund für die nicht geschlossene Komponentenbilanz der realen Betrachtung ist, dass die Volumenströme bei der Laborübung nur über gegebene Pumpenkennlinien eingestellt werden, aber nicht direkt gemessen werden. Die Pumpenkennlinien sind aufgrund von variierender Temperatur und Zusammensetzung in den Strömen mit Unsicherheit von bis zu 10% behaftet, was auch mit den obigen Werten übereinstimmt. Im Zuge der Übung wird weiters einer der Ströme so geändert, dass der Füllstand im Sumpf der Kolonne konstant bleibt. Der genau Wert des Stromes wird aber nicht bestimmt. Ein weiterer Fehler kann sich aus einer ungenauen Einstellung der Feedzusammensetzung von 50 mol% ergeben.

6.4.3.2 McCabe-Thiele-Diagramm

Die Beurteilung der Trennleistung und Bestimmung der theoretischen Stufenzahl wird durch das McCabe-Thiele-Diagramm ersichtlich. Die Anzeige und Interpretation des Diagramms aus den Simulationsergebnissen ist nur in ChemSep möglich. Das McCabe-Thiele-Diagramm in Abb.8 zeigt das graphisch dargestellte Ergebnis einer Feed Stage von 7 beim binären Gemisch Ethanol 2-Butanol.

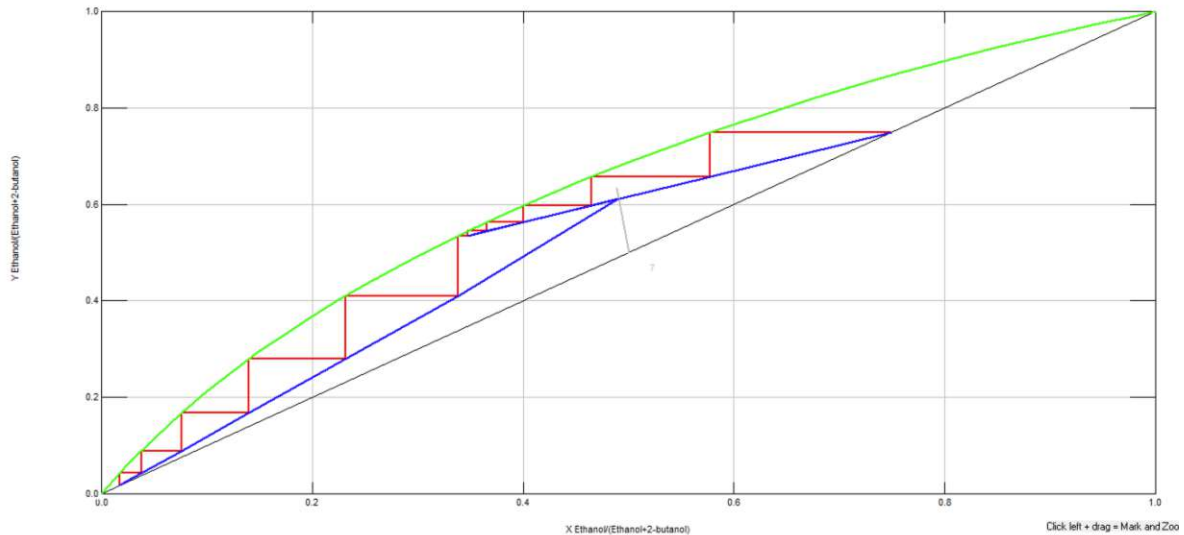


Abb. 48 McCabe-Thiele-Diagramm der Simulation Ethanol 2-Butanol mit Feed Stage 7

Anhand des Treppenzugs lässt sich erkennen, dass die theoretische Stufenzahl laut Diagramm $n_{th} = 10$ entspricht. Die Darstellung der Trennstufen im McCabe-Thiele Diagramm sind immer die Trennstufen an sich, also ohne Kondensator und Verdampfer. Die Verstärkungsgerade im Diagramm verläuft über den Schnittpunkt und wird danach noch für den Treppenzug genutzt, was nicht die korrekte Darstellungsform widerspiegelt. Dies liegt an der Feed Stage, die offenbar nicht optimal gewählt ist bzw. in der verfügbaren Kolonne nicht auf das Trennproblem abgestimmt ist. Die Steigung der Schnittpunktgerade zeigt, dass der thermische Zustand des Feeds durch ein Dampf-Flüssigkeits-Gemisch gegeben ist, was nicht der experimentellen Praxis entspricht.

6.4.3.3 Optimierung des Feedbodens

Zur Veranschaulichung des Einflusses der Feed Stage sind die Unterschiede des McCabe-Thiele-Diagramms bei mehreren Feed Stages und gleichbleibender Stufenzahl in Abb.49 und Abb.50 wiedergegeben.

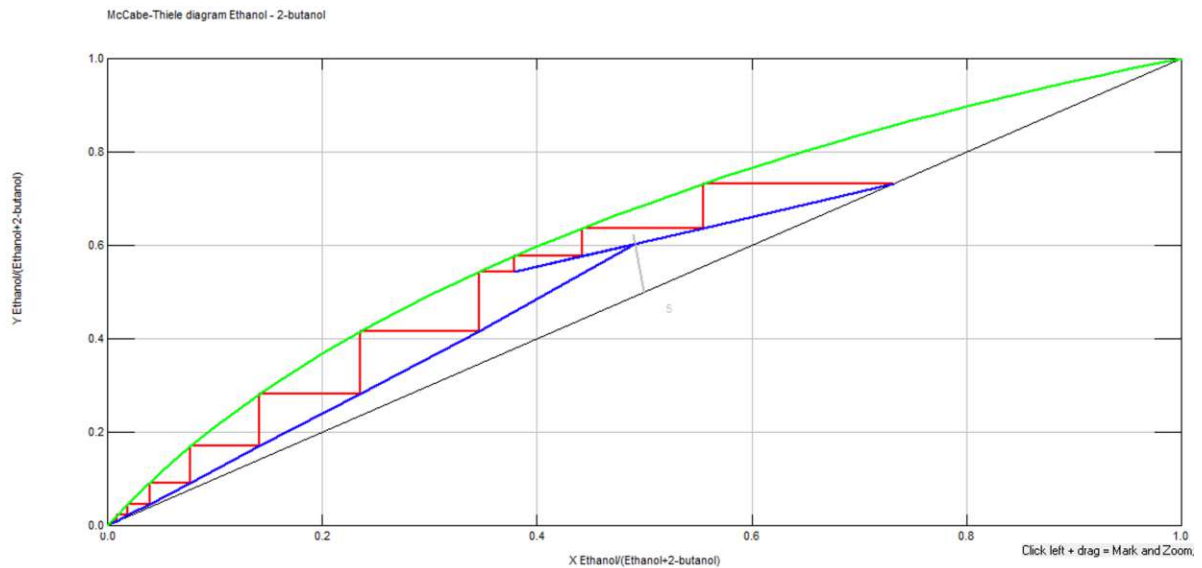


Abb. 49 McCabe-Thiele-Diagramm der Simulation Ethanol 2-Butanol mit Feed Stage 5

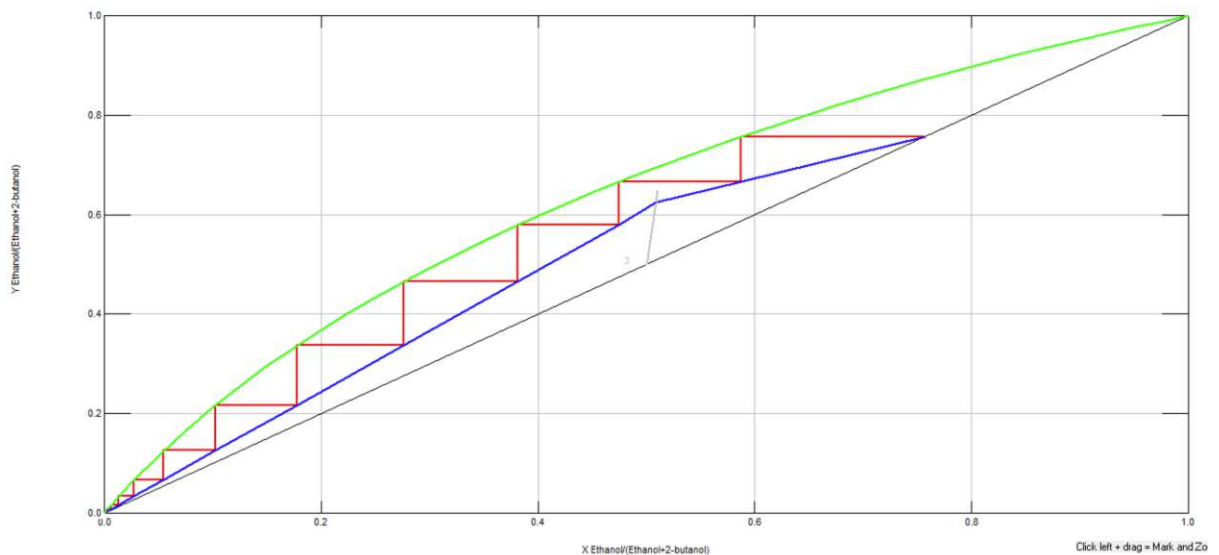


Abb. 50 McCabe-Thiele-Diagramm der Simulation Ethanol 2-Butanol mit Feed Stage 3

Man kann an den beiden Diagrammen in Abb.49 und Abb.50 erkennen, dass der Treppenzug mit sinkender Feed Stage (also steigender Höhe des Feed-Einlaufs) immer deutlicher zu erkennen ist. Es ändert sich auch die Steigung der Schnittpunktgeraden und kommt bei einer Feed Stage von 3 in den Bereich der unterkühlten Flüssigkeit, was auch der experimentellen Realität entspricht. Die Werte für die Zahl der theoretischen Stufen stimmen in beiden Diagrammen mit $n_{th} = 10$ überein, wie sie in der Kolonne definiert wurden.

Die Feed Stage hat ebenfalls Auswirkung auf den Verlauf der Zusammensetzungen über die Kolonne. Bei einer gut gewählten Zulaufstelle des Feeds sind kaum Unregelmäßigkeiten in den

Verläufen zu erkennen, wie in Abb.51 im Vergleich zu Abb.52 ersichtlich ist.

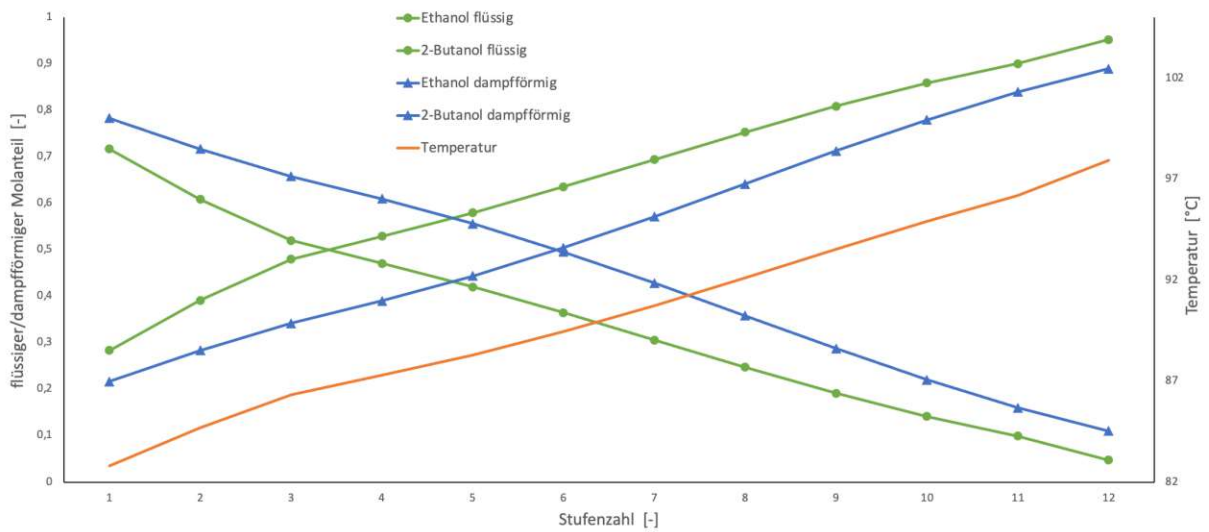


Abb. 51 Konzentrations- und Temperaturprofil bei Feed Stage 3

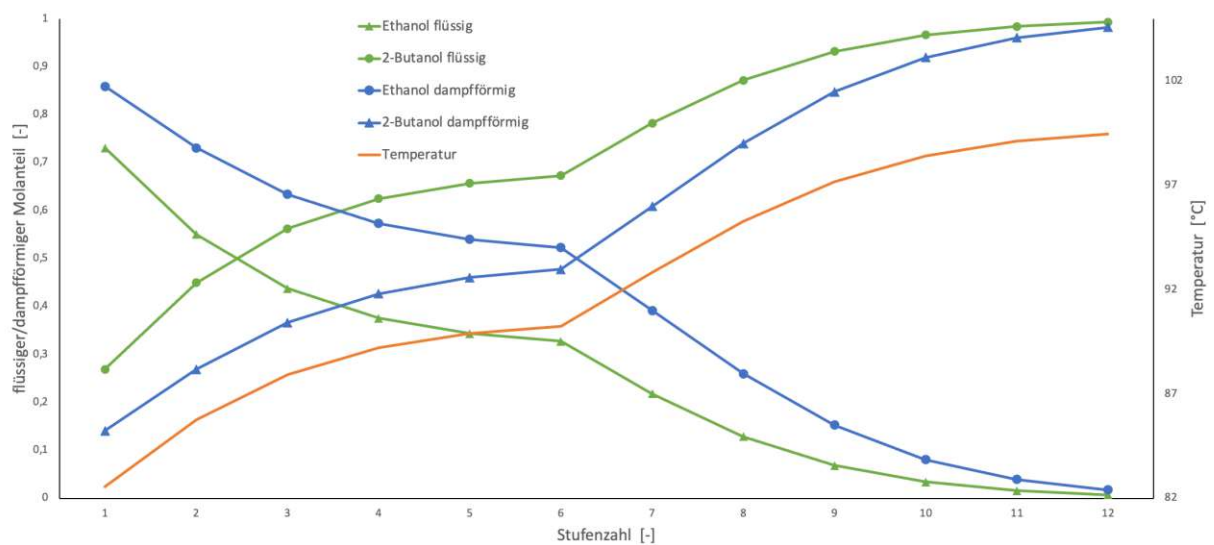


Abb. 52 Konzentrations- und Temperaturprofil bei Feed Stage 5

6.4.3.4 Einfluss des Stufenwirkungsgrads

Bei der Auslegung einer Kolonne ist zu berücksichtigen, dass in der Praxis im Allgemeinen kein vollständiger Gleichgewichtszustand in den Stufen herrscht. Der Grund dafür ist die kurze Kontaktzeit zwischen Dampf- und Flüssigphase, weshalb die Durchmischung der Flüssigkeit im jeweiligen Boden unvollständig bleibt. Die Böden werden in dem Fall als reale Böden bezeichnet.

Der nichterreichte Gleichgewichtszustand wird durch den Stufenwirkungsgrad beschrieben. Bezogen auf die Dampfphase kann er wie folgt ausgedrückt werden:

$$\eta_S = \frac{y_n - y_{n-1}}{y_{n,gl} - y_{n-1}} \leq 1 \quad (6.3)$$

Der Stufenwirkungsgrad η_S ist also das Verhältnis der realen Änderung der Dampfzusammensetzung zu der auf einer theoretischen Stufe möglichen. Er ist von den Eigenschaften der Dampf- und Flüssigphase, den Betriebsbedingungen und der Bauform der Böden abhängig. [38]

Beim Vergleich der Simulationsergebnisse mit den realen Kolonnenparametern wurde in der praktischen Übung der über alle Stufen gemittelte Stufenwirkungsgrad η_m herangezogen. Dieser setzt sich aus dem Verhältnis der theoretischen Stufenzahl zur Zahl der praktischen Trennstufen zusammen:

$$\eta_m = \frac{n_{th}}{n} \quad (6.4)$$

Die Auswirkungen des Stufenwirkungsgrads auf die Simulationsergebnisse sind in Tabelle 20 ersichtlich:

Tabelle 20 Simulationsergebnisse bei unterschiedlichem Stufenwirkungsgrad

Stufenwirkungsgrad	Stoffmengenanteil			
	Destillat		Sumpf	
	Ethanol	2-Butanol	Ethanol	2-Butanol
1	0,728	0,27	0,014	0,986
0,8	0,724	0,276	0,027	0,973
0,6	0,714	0,286	0,054	0,945
0,4	0,694	0,306	0,109	0,89
0,3	0,677	0,323	0,152	0,847
reale Werte	0,74	0,26	0,146	0,854

Während die experimentellen Messwerte des Destillats den Simulationsergebnissen bei einem Stufenwirkungsgrad von circa $\eta_S > 1$ ähneln, entsprechen die Werte des Sumpfes bei einem Wirkungsgrad von ungefähr $\eta_S = 0,3 - 0,4$.

Es wurde daher ein über die Kolonne gemittelter Stufenwirkungsgrad von $\eta_S = 0,7$ für das Modell festgelegt, wodurch sich die Abweichung der Zusammensetzungen im Kopf nur leicht verschlechtert, die Abweichung der Zusammensetzungen im Sumpf aber geringer werden. Der

gemittelte Stufenwirkungsgrad, der mit den experimentellen Messwerten berechnete wurde, beträgt $\eta_m = 0,5$. Zu beachten ist bei der Beurteilung der Ergebnisse nach wie vor die nicht geschlossene Komponentenbilanz bei den experimentellen Werten. In Tab.21 ist veranschaulicht, wie sich die Werte des ausgewählten Stufenwirkungsgrades von 0,7 zwischen denen des Experiments und einer idealen Kolonne annähern.

Tabelle 21 Vergleich des ausgewählten Stufenwirkungsgrads

	Stoffmengenanteil			
	Destillat		Sumpf	
	Ethanol	2-Butanol	Ethanol	2-Butanol
Stufenwirkungsgrad 1	0,728	0,27	0,014	0,986
Stufenwirkungsgrad 0,7	0,72	0,28	0,038	0,96
reale Messwerte	0,74	0,26	0,146	0,854

Der Vergleich Aspen Plus-gPROMS-Chemsep wurde nicht mehr aufgezeigt, da sich die Ergebnisse der Programme, wie bereits in Tab.16 ersichtlich, kaum voneinander unterscheiden.

6.4.3.5 Validierung des Modells

Zur Validierung der zuvor festgelegten Parameter wurden die experimentellen Daten vier unterschiedlicher Prozesseinstellungen den jeweiligen Simulationsergebnissen gegenübergestellt. Es soll untersucht werden, ob die getroffenen Annahmen auch für andere Feed-Einstellungen gelten. Die Eingabewerte der Simulationen entsprachen denen der Versuche mit einer zusätzlich definierten Feed Stage = 7 und $\eta_s = 0,7$. Anhand der Ergebnisse wurde ermittelt, wie gut die Ergebnisse der Simulation mit dem realen Verhalten der Rektifikationskolonne übereinstimmen. Um eine repräsentative Aussage treffen zu können wurde darauf geachtet, dass die Eingabewerte der Versuche möglichst stark variieren. Die Ergebnisse der vier Experimente werden in den Tabellen 22-25 aufgezeigt:

Versuch 1:

Tabelle 22 Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Messdaten des 1. Versuches

Feed 2,4 l/h Kopf 1 l/h Sumpf 1,4 l/h	Stoffmengenanteil				Temperatur	
	Destillat		Sumpf		[°C]	
	Ethanol	2-Butanol	Ethanol	2-Butanol	Destillat	Sumpf
Simulation	0,846	0,154	0,153	0,847	80,6	94,6
reale Messwerte	0,873	0,127	0,165	0,835	88	100,1

Versuch 2:

Tabelle 23 Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Messdaten des 2. Versuches

Feed 1,8 l/h Kopf 0,8 l/h Sumpf 1 l/h	Stoffmengenanteil				Temperatur	
	Destillat		Sumpf		[°C]	
	Ethanol	2-Butanol	Ethanol	2-Butanol	Destillat	Sumpf
Simulation	0,840	0,160	0,118	0,882	80,3	97,09
reale Messwerte	0,880	0,120	0,260	0,740	81	95,95

Versuch 3:

Tabelle 24 Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Messdaten des 3. Versuches

Feed 1,4 l/h Kopf 0,7 l/h Sumpf 0,7 l/h	Stoffmengenanteil				Temperatur	
	Destillat		Sumpf		[°C]	
	Ethanol	2-Butanol	Ethanol	2-Butanol	Destillat	Sumpf
Simulation	0,869	0,131	0,345	0,655	80,85	99,23
reale Messwerte	0,921	0,079	0,351	0,649	81	93,7

Versuch 4:

Tabelle 25 Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Messdaten des 4. Versuches

Feed 1,2 l/h Kopf 0,6 l/h Sumpf 0,6 l/h	Stoffmengenanteil				Temperatur	
	Destillat		Sumpf		[°C]	
	Ethanol	2-Butanol	Ethanol	2-Butanol	Destillat	Sumpf
Simulation	0,878	0,122	0,372	0,628	81,76	89,3
reale Messwerte	0,925	0,075	0,357	0,643	81	93,7

Für den Vergleich wurden die Stoffmengenanteile und Temperaturen herangezogen, da diese in jedem Protokoll anhand von Messdaten vorliegen und somit gute Vergleichswerte bilden.

An den Ergebnissen fällt auf, dass entweder die Molenbrüche des Kopfes oder des Sumpfes relativ gut übereinstimmen. Wie schon zuvor unterscheiden sich die berechneten Ströme der Komponentenbilanz um etwa 10-20% und ergeben keine geschlossene Bilanz.

Außerdem gibt es bei einigen Stoffmengenanteilen große Unterschiede. Dies kann daran liegen, dass die experimentellen Werte durch ungenaue Messungen oder Feed-Einstellungen abweichen. Insgesamt kann man aber sagen, dass das Modell die Rektifikationskolonne bei unterschiedlichen Spezifikationen gut darstellt.

Da auch hier wieder keiner der Versuche eine geschlossene Komponentenbilanz hat, muss man auch die Vergleiche mit Vorsicht betrachten. Die Abweichungen der Komponentenströme variieren je nach Versuch und liegen bei Versuch 1 und 3 in der 10% Toleranzgrenze, zeigen aber bei Versuch 2 und 4 eine größere Abweichungen.

7 Diskussion und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es Anwendungen in der Theorie und Praxis zu finden, um die Prozess Simulation in der Lehre des Universitätsalltags einzubinden. Dies ist mit der Betrachtung der Unit Operations verschiedener Programme und der Modellierung der VT1-Laborübung Rektifikation in den Programmen Aspen Plus, gPROMS und ChemSep relativ gut gelungen. Insgesamt zeigt sich, dass sich Aspen Plus am besten für praktischen Übungen der Prozess Simulation eignet, da es teilweise übersichtlicher ist und mit der verfügbaren Lizenz alle nötigen Unit Operations sowie die Möglichkeit der Feststoffnutzung beinhaltet. Mit gPROMS wiederum ist es durch die gleichungsorientierte Rechenweise leichter, benutzerdefinierte Modelle zu erstellen. Außerdem eignet es sich gut als Vergleich, da beide Simulationswerkzeuge kommerziell sehr weit verbreitet und Stand der Technik sind. Weiters würde es mit gWAP eine Möglichkeit bieten Modelle Online zur Verfügung zu stellen und deren Funktionalität auf die Bedürfnisse und das Wissen der Studierenden abzustimmen. ChemSep bietet eine gute und leicht zugängliche alternative, wenn man sich rein auf Kolonnenmodelle beschränken will.

Bei den Kolonnenmodellen der Simulationswerkzeuge Aspen Plus und gPROMS sind folgende Aspekte besonders aufgefallen:

- Die zur Spezifikation verwendbaren Parameter sind in beiden Programmen unterschiedlich.
Bei Aspen Plus sind es hauptsächlich Raten und Verhältnisse oder Kondensator/Verdampfer-Leistungen, bei gPROMS gibt es zusätzlich Produkt-Recoverys, Reinheiten und Temperaturen
- Ströme und Druckprofile sowie Kolonneneinbauten-Design und Kondensator/Verdampfer-Optionen sind in Aspen Plus detaillierter definierbar
- Bei den Ergebnissen werden in Aspen Plus zusätzlich die Betriebsbedingungen aller einzelnen Stages angezeigt
- Aspen Plus hat infolge der sequenziell modularen Struktur eine höhere Rechendauer, was vor allem bei Rückführungen bemerkbar (iterativ) ist
- Die Modelle in Aspen Plus und gPROMS rechnen standardmäßig ohne Wärmeverlust, es ist aber möglich einen zu definieren

Bei den Ergebnissen der Simulationen eines Rektifikationsproblems aller 3 Programme stimmen die Werte relativ gut überein und es gibt keine erwähnenswerten Ausreißer. Sie liefern in etwa die gleichen Zusammensetzungen, Temperaturen und Wärmebedarf und haben sehr gute Übereinstimmungen der Kolonnenprofile. Es kommt jedoch zu großen Unterschieden in den Ergebnissen, wenn die Stufenzahl in Richtung der Mindesttrennstufenzahl geht.

Die Ergebnisse der Simulation zur Ethanol-2-Butanol Destillation aus der Basisübung zur Verfahrenstechnik, zeigt die Schwierigkeiten der Anpassung von Simulationsdaten an experimentelle Ergebnisse – vor allem im kleinen Maßstab.

Kolonnendaten und Spezifikationen können aus den Angaben zur Übung direkt übernommen oder aus den experimentellen Ergebnissen ermittelt werden. Der Rücklaufstrom und das Rücklaufverhältnis für die Kolonnenspezifikation wurden anhand der Laborübungsangabe berechnet. Allerdings ist zu beachten, dass Werte für den Feedstrom, Sumpfstrom, Rücklaufstrom nicht genau eingestellt werden können. Bei der Heizleistung zum Sumpf müssten Wärmeverluste berücksichtigt werden.

Durch Anpassung von Feedboden und Stufenwirkungsgrad kann die Übereinstimmung von Simulation und experimentellen Ergebnissen deutlich verbessert werden. Beides benötigt aber bereits ein gewisses Prozessverständnis.

Zur sinnvollen Umsetzung der Begleitung der experimentellen Untersuchung einer Rektifikation mittels Prozess Simulation im Zuge der VT1-Übungen wäre die Nutzung eines vordefinierten und kalibrierten Modells notwendig. Gleichzeitig muss die experimentelle Aufgabenstellung an das Design der Laborkolonnen angepasst werden um etwa gröbere Abweichungen beim optimalen Feedboden zu vermeiden. Es ist auch auf eine sorgfältige und vollständige Erfassung der Prozessparameter (Zusammensetzungen, Volumenströme) zu achten.

Wichtig für die Vergleichbarkeit von Simulation und Experiment ist eine möglichst geschlossene Komponentenbilanz. Hier sollte im Zuge der Laborübung eine Bilanzierung mit erweiterter Fehlerbetrachtung integriert werden, damit man sicher sein kann, dass die Bilanz stimmt. Zusätzlich könnte man die Spezifikationen durch Bestimmung neuer Volumenströme

und Variierung der Parameter an die Kolonne anpassen. Damit kann man sich immer mehr in Richtung einer geschlossenen Bilanz bewegen.

Die Möglichkeiten zur Online-Stellung eines zuvor erstellten Simulationsmodells wurde im Zuge der Arbeit nur theoretisch auf Basis der Funktionalitäten der Simulationsprogramme untersucht. Hier wurde eine theoretische Recherche durchgeführt und mit gWAP ein geeignetes Tool gefunden. Leider benötigt es zur Nutzung aber eine separate Lizenz, weshalb die Auslegung und tatsächliche Online-Stellung des Modells dann nicht möglich war. Hier wäre ein Ansatz für eine Fortführung der Arbeit die weitere Untersuchung der Online-Stellung und die damit verbundenen Hindernisse wie Parametrisierung, Bilanzierung und Darstellung der Ergebnisse.

8. Quellenverzeichnis

- [1] J. Gmehling, B. Kolbe, M. Kleiber, und J. Rarey, *Chemical Thermodynamics: for Process Simulation*, 1. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
- [2] D. C. Y. Foo und R. Elyas, „Chapter 1 - Introduction to Process Simulation“, in *Chemical Engineering Process Simulation*, D. C. Yee Foo, N. Chemmangattuvalappil, D. K. S. Ng, R. Elyas, C.-L. Chen, R. D. Elms, H.-Y. Lee, I.-L. Chien, S. Chong, und C. H. Chong, Hrsg., Elsevier, 2017, S. 3–21. doi: 10.1016/B978-0-12-803782-9.00001-7.
- [3] H. Schuler, *Prozeßsimulation*, 1. Aufl. John Wiley & Sons, Ltd, 1994. doi: 10.1002/9783527624867.
- [4] I. D. G. Chaves, J. R. G. López, J. L. G. Zapata, A. L. Robayo, und G. R. Niño, *Process analysis and simulation in chemical engineering*. Cham Heidelberg New York Dordrecht London: Springer, 2016.
- [5] A. C. Dimian, C. S. Bildea, und A. A. Kiss, „Chapter 2 - Introduction in Process Simulation“, in *Computer Aided Chemical Engineering*, A. C. Dimian, C. S. Bildea, und A. A. Kiss, Hrsg., in *Integrated Design and Simulation of Chemical Processes*, vol. 35. Elsevier, 2014, S. 35–71. doi: 10.1016/B978-0-444-62700-1.00002-4.
- [6] A. C. Dimian, C. S. Bildea, und A. A. Kiss, „Chapter 3 - Steady-State Flowsheeting“, in *Computer Aided Chemical Engineering*, A. C. Dimian, C. S. Bildea, und A. A. Kiss, Hrsg., in *Integrated Design and Simulation of Chemical Processes*, vol. 35. Elsevier, 2014, S. 73–125. doi: 10.1016/B978-0-444-62700-1.00003-6.
- [7] A. A. Kiss, *Advanced Distillation Technologies: Design, Control and Applications | Wiley*.
- [8] „Process System Engineering“. <https://www.psenterprise.com/products/gproms>
- [9] K. I. M. Al-Malah, *Aspen Plus: Chemical Engineering Applications*, Bd. 2nd Edition.
- [10] R. Schefflan, *Teach Yourself the Basics of Aspen Plus*, 2. Aufl. Hoboken, New Jersey: Wiley-AIChE, 2016.
- [11] A. K. Jana, *Process Simulation and Control Using Aspen*. Delhi: PHI Learning, 2009.
- [12] „ChemSep“. www.chemsep.org
- [13] H. Kooijman und R. Taylor, *The ChemSep Book*. in Second Edition. Clarkson University, Potsdam, New York, 2019.
- [14] M. Elstner, „Phasengleichgewichte in Mischungen“, in *Physikalische Chemie I:*

- Thermodynamik und Kinetik*, M. Elstner, Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer, 2017, S. 221–237.
doi: 10.1007/978-3-662-55364-0_14.
- [15] K. Sattler, *Thermische Trennverfahren*. 2001.
- [16] A. Pfennig, „Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte von Mehrkomponenten-Gemischen“, in *VDI-Wärmeatlas : Fachlicher Träger VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen*, P. Stephan, D. Mewes, S. Kabelac, M. Kind, K. Schaber, und T. Wetzel, Hrsg., in Springer Reference Technik. Berlin, Heidelberg: Springer, 2018, S. 1–18. doi: 10.1007/978-3-662-52991-1_25-3.
- [17] D. A. Brehm, „Universität Oldenburg - Grundpraktikum der Technischen Chemie“.
- [18] E. Aust, K.-H. Jacob, T. Knorr, und M. Schindler, „Berechnung von Dampf/Flüssig-Gleichgewichtsdaten binärer Gemische aus Dampfdruckdaten“, *Chemie Ingenieur Technik*, Bd. 81, Nr. 12, S. 1999–2006, 2009, doi: 10.1002/cite.200900058.
- [19] A. Pfennig, *Thermodynamik der Gemische*, Softcover reprint of the original 1st ed. 2004 Edition. Berlin Heidelberg: Springer, 2013.
- [20] E. Hála, *Gleichgewicht Flüssigkeit - Dampf: seine theoretische Behandlung und experimentelle Bestimmung*. Akademie-Verlag, 1960.
- [21] A. Friedl, „Thermische Verfahrenstechnik Skriptum“. Institut für Thermische Verfahrenstechnik, Brennstofftechnik und Umwelttechnik, 2000.
- [22] U. Onken und J. Gmehling, „Die Vorausberechnung von Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewichten“, *Chemie Ingenieur Technik*, Bd. 49, Nr. 5, S. 404–411, 1977, doi: 10.1002/cite.330490507.
- [23] H. Huemer, „Skriptum Chemische Thermodynamik I“. Februar 2009.
- [24] D.-Y. Peng, „Extending the Van Laar Model to Multicomponent Systems“, *The Open Thermodynamics Journal*, Bd. 4, Nr. 1, Juni 2010, Zugegriffen: 18. Juli 2023. [Online]. Verfügbar unter: <https://benthamopen.com/ABSTRACT/TOTHERJ-4-129>
- [25] D. P. Tassios, *Applied Chemical Engineering Thermodynamics/Book & Disk*. Berlin ; New York, 1993.
- [26] S. Gebreyohannes, B. J. Neely, und K. A. M. Gasem, „One-parameter modified nonrandom two-liquid (NRTL) activity coefficient model“, *Fluid Phase Equilibria*, Bd. 379, S. 196–205, Okt. 2014, doi: 10.1016/j.fluid.2014.07.027.
- [27] A. Gudiño, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria Prausnitz J.*
- [28] „Flowsheet simulation of solids processes: Current status and future trends“, *Advanced*

- Powder Technology*, Bd. 31, Nr. 3, S. 947–953, März 2020, doi: 10.1016/j.ap.2019.12.015.
- [29] S. K. Stephan Kabelac Hans D. Baehr, *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*, 14. Aufl. 2009 Edition. Dordrecht Heidelberg: Springer, 2009.
- [30] AspenTech, „Aspen Plus 11.1 Unit Operation Models“. 2001.
- [31] M. Gadalla, M. Jobson, und R. Smith, „Shortcut Models for Retrofit Design of Distillation Columns“, *Chemical Engineering Research and Design*, Bd. 81, S. 971–986, Sep. 2003, doi: 10.1205/026387603322482211.
- [32] S. Wadzani u. a., „Computer Aided Design of a Multi-Component Distillation Column- Using the Fenske-Underwood-Gilliland Short-Cut Method“, S. 24–33, Jan. 2016, doi: 10.11648/j.si.s.2016040301.14.
- [33] A. Schönbacher, *Thermische Verfahrenstechnik : Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstungen und Prozesse*, Nr. ISBN 3540420053. Berlin [u.a.]: Berlin [u.a.] : Springer, 2002.
- [34] P. Christen, *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik*. 2009. doi: 10.1007/978-3-540-88975-5.
- [35] R. Düssel, J. Stichlmair, und M. Groebel, „Rektifikation“, in *Fluidverfahrenstechnik*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006, S. 689–798. doi: 10.1002/9783527623631.ch8.
- [36] M. A. Guevara Luna, F. A. Guevara Luna, L. C. Belalcázar Cerón, M. A. Guevara Luna, F. A. Guevara Luna, und L. C. Belalcázar Cerón, „Experimental Data and New Binary Interaction Parameters for Ethanol-Water VLE at Low Pressures Using NRTL and UNIQUAC“, *Tecciencia*, Bd. 13, Nr. 24, S. 17–26, Juni 2018, doi: 10.18180/tecciencia.2018.24.3.
- [37] D. Behrens, R. Eckermann, J. Gmehling, U. Onken, und W. Arlt, *Dechema Chemistry Data Series / Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*. Frankfurt/Main, Flushing, N.Y.: DECHEMA, 1984.
- [38] W. RÜth und M. Jusek, „Versuch 15 Rektifikation eines idealen Gemisches unter verschiedenen Prozessparametern“, 2014.

Formelverzeichnis

p_i	[Pa]	Partialdruck der Komponente i
p_i^0	[Pa]	Sättigungspartialdruck der Komponente i
x_i	[-]	Molenbruch der Flüssigphase der Komponente i
y_i	[-]	Molenbruch der Dampfphase der Komponente i
K_H	[Pa]	Henry-Flüchtigkeitskonstante
α	[-]	relative Flüchtigkeit
μ	[-]	chemisches Potential
f_i	[-]	Fugazität der Komponente i
G^E	[J]	Gibbs-Energie
γ_i	[-]	Aktivitätskoeffizient der Komponente i
x_{LF}	[-]	Molenbruch der leichtflüchtigen Komponente
x_{SF}	[-]	Molenbruch der schwerflüchtigen Komponente
$n_{th,min}$	[-]	Minimale Trennstufenzahl
$\theta_{LF}, \beta_{SF}^{LF}$	[-]	Winn-Konstanten bei einem fixen Druck
q_F	[-]	Thermischer Zustand des Feeds
ϑ	[-]	Underwood-Faktor
v_{min}	[-]	Mindestrücklaufverhältnis
v	[-]	Rücklaufverhältnis
n_{th}	[-]	theoretische Stufenzahl
\dot{D}	$[\frac{kg}{h}]$	Destillatstrom
\dot{F}	$[\frac{kg}{h}]$	Feedstrom
\dot{B}	$[\frac{kg}{h}]$	Bodenstrom
T_{Kond}	[K]	Temperatur Kondensator
T_{VD}	[K]	Temperatur Verdampfer
\dot{Q}_{Kond}	$[\frac{kJ}{h}]$	Temperatur Kondensator
\dot{Q}_{VD}	$[\frac{kJ}{h}]$	Temperatur Verdampfer
$\dot{m}_{Methanol}$	[-]	Massenstrom Methanol

\dot{m}_{Wasser}	[-]	Massenstrom Wasser
$w_{Methanol}$	[-]	Massenanteil Methanol
w_{Wasser}	[-]	Massenanteil Wasser

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Struktur der Prozess Simulation [3]	4
Abb. 2 Genereller Aufbau einer Unit Operation	5
Abb. 3 Konzept des sequenziell modularen Ansatzes [2].....	7
Abb. 4 Prozessbedingte Rückführung; b) Konzept des Schnittstromes [5]	8
Abb. 5 Grundlegende Struktur einer Simulationssoftware [7].....	11
Abb. 6 Aufbau der gPROMS Produkte [8]	13
Abb. 7 Aufbau von gWAP [8].....	13
Abb. 8 Aufbau von gDAP [8].....	14
Abb. 9 Benutzeroberfläche und Flowsheet gPROMS	15
Abb. 10 Benutzeroberfläche und Flowsheet Aspen Plus	17
Abb. 11 Benutzeroberfläche ChemSep	18
Abb. 12 McCabe-Thiele Diagramm einer Destillationsproblematik in ChemSep	18
Abb. 13 Dampfdruck der Komponente 1 über Molenbruch zur Verdeutlichung des a) Raoult'schen und b) Henry'schen Gesetz [13]	20
Abb. 14 Phasendiagramme für die folgenden binären Systeme: 1) Benzol-Toluol; 2) Methanol-Wasser; 3) 1-Propanol-Wasser; 4) 1-Butanol-Wasser; 5) Dichlormethan-Butanon- 2; 6) Aceton-Chloroform [17]	22
Abb. 15 Kennzeichnung der flüssigen und dampfförmigen Phase	24
Abb. 16 T-xy Diagramm eines binären Gemisches [23].....	25
Abb. 17 Mixer und Splitter Einheiten [6].....	30

Abb. 18 Wärmetauscher-Einheit: Energieaustauscher (links) und Rohrbündelwärmetauscher (rechts) [6].....	31
Abb. 19: Einheiten für chemische Reaktoren [6]	32
Abb. 20 Anschlüsse des Flash-Reaktors [30]	33
Abb. 21: Aufbau einer rigorosen Separationskolonnen-Einheit [6]	35
Abb. 22 : Destillationskolonnen Aspen Plus (a), gPROMS (b) und Chemsep (c).....	36
Abb. 23 Modellpalette für Feststoff-Operationen in Aspen Plus	39
Abb. 24 Modelle für die Feststofftrennung in Aspen Plus	40
Abb. 25 Schematische Darstellung einer kontinuierlichen Rektifizieranlage zur Trennung von Zweistoffgemischen [5]	41
Abb. 26 Bilanz um den Kopf der Kolonne [5]	42
Abb. 27 Bilanz um den Sumpf der Kolonne [5]	43
Abb. 28 Feed-Stage bei unterschiedlichen thermischen Zuständen [7].....	44
Abb. 29: McCabe-Thiele Diagramm [5]	45
Abb. 30 Bestimmung der theoretischen Trennstufen im McCabe-Thiele Diagramm [5].....	45
Abb. 31 Extremfälle bei der Rektifikation; links: minimaler Rücklauf bei unendlich großer Trennstufenzahl; rechts: minimale theoretische Trennstufenzahl bei unendlich großem Rücklauf [5]	46
Abb. 32 T-xy Diagramm des Systems Ethanol-2-Butanol	48
Abb. 33 T-xy Diagramm des Systems Methanol-Wasser.....	49
Abb. 34 T-xy Diagramm des Systems Ethanol-Wasser	49
Abb. 35 Vergleich der VLE Daten Ethanol-2Butanol NRTL	51
Abb. 36 Vergleich der VLE Daten Ethanol-2Butanol UNIQUAC.....	51
Abb. 37 Vergleich der VLE Daten Methanol-Wasser NRTL.....	52
Abb. 38 Vergleich der VLE Daten Methanol-Wasser UNIQUAC	52
Abb. 39 Vergleich der VLE Daten Ethanol-Wasser NRTL.....	53
Abb. 40 Vergleich der VLE Daten Ethanol-Wasser UNIQUAC.....	53
Abb. 41 Auswahl der Komponenten	55
Abb. 42 Inhalt einer Stream Class	55
Abb. 43 Manipulator ClChng zur Änderung der Stream Class.....	55
Abb. 44 Erstellung des PSD-Gitters	56
Abb. 45 Partikelgrößenverteilung	56

Abb. 46 Änderung des Rücklaufverhältnisses mit der Stufenzahl.....	63
Abb. 47 Temperatur- und Konzentrationsprofil über die Rektifikationskolonne.....	66
Abb. 48 McCabe-Thiele-Diagramm der Simulation Ethanol 2-Butanol mit Feed Stage 7	71
Abb. 49 McCabe-Thiele-Diagramm der Simulation Ethanol 2-Butanol mit Feed Stage 5	72
Abb. 50 McCabe-Thiele-Diagramm der Simulation Ethanol 2-Butanol mit Feed Stage 3	72
Abb. 51 Konzentrations- und Temperaturprofil bei Feed Stage 3.....	73
Abb. 52 Konzentrations- und Temperaturprofil bei Feed Stage 5.....	73

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Beschreibung der Feststoff-Operatoren	39
Tabelle 2: Unit Operation Modelle für Fest-Flüssig- und/oder Fest-Gasförmig-Trennung in Aspen Plus	40
Tabelle 3: Beschreibung der Stream Classes	55
Tabelle 4 Beschreibung der Substreams	56
Tabelle 5 Prozessparameter der Flash-Simulationen	57
Tabelle 6 Ergebnisse der Ströme einer Flash-Simulation	58
Tabelle 7 Simulationsergebnisse Flash-Reaktor mit Feststoff (thermodynamisches Modell NRTL, außer MIXCISLD: Modell Solid)	58
Tabelle 8 Ergebnisse der Ströme Stream Class Conventional	59
Tabelle 9 Prozessparameter für die Destillation Methanol-Wasser	60
Tabelle 10 Berechnungsmethoden der Shortcut-Modelle	62
Tabelle 11 Ergebnisse der Shortcut-Simulationen	62
Tabelle 12 Vergleich der Shortcut Simulationsergebnisse IDEAL,NRTL,UNIQUAC	64
Tabelle 13 Simulationsergebnisse der Rektifikationskolonnen.....	65
Tabelle 14 Vergleich der Simulationsergebnisse IDEAL,NRTL,UNIQUAC	67
Tabelle 15 Eingabewerte der Rektifikation-Laborübung.....	67
Tabelle 16 Ergebnisse der Shortcut Simulationen Ethanol-2-Butanol	68
Tabelle 17 Kolonnendaten der Ethanol-2-Butanol Rektifikation	69
Tabelle 18 Vergleich der Stoffmengenanteile Simulation und reale Messung	69
Tabelle 19 Komponentenbilanz Kolonne Simulation – Messwerte.....	70
Tabelle 20 Simulationsergebnisse bei unterschiedlichem Stufenwirkungsgrad	74
Tabelle 21 Vergleich des ausgewählten Stufenwirkungsgrads	75
Tabelle 22 Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Messdaten des 1. Versuches	76
Tabelle 23 Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Messdaten des 2. Versuches	76
Tabelle 24 Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Messdaten des 3. Versuches	76
Tabelle 25 Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Messdaten des 4. Versuches	76

Anhang

Anhang A: Laborübungsskriptum Rektifikation

Rektifikation

REK-1

Laborübung Rektifikation

Besprechungsstoff:

- **Abgrenzung Destillation/Rektifikation und Stufenkonzept**
- **Begriffe und Ermittlung charakteristischer Kolonnenparameter**
 - Rücklaufverhältnis (minimales, praktisches), Trennstufenzahl (minimale, theoretische, praktische), Kolonnenhöhe, Kolonnendurchmesser
 - Fenske-Underwood, McCabe-Thiele, HTU-NTU Konzept – Grundlagen, Unterschiede, Einschränkungen
 - Stufenwirkungsgrad und HETP-Wert
 - Bestimmung von Kolonnenhöhe und Kolonnendurchmesser
- **Graphische Kolonnenauslegung nach McCabe-Thiele**
 - Bestimmung Gleichgewichtskurve
 - Einzeichnen der Arbeitsgeraden (Verstärkungs-, Abtriebs- und Schnittpunktgerade)
 - Bestimmung von Rücklaufverhältnis und Trennstufenzahl
- **Beschreibung des Flüssig-Dampf-Gleichgewichtes** - Ideales/Reales Verhalten von binären Systemen, Gesetze von Raoult und Dalton, Einsatz von Aktivitätskoeffizientenmodellen und Zustandsgleichungen, relative Flüchtigkeit, Gleichung von Antoine, Siedediagramm, Gleichgewichtsdigramm, azeotropes Verhalten

Empfohlene Literatur:

- Friedl, A.: Thermische Verfahrenstechnik, Vorlesungsskriptum zur LVA-Nr. 159.731
- Sattler, K.: Thermische Trennverfahren – Grundlagen, Auslegung, Apparate, 3. überarbeitete und erweiterte Auflage, (2001) – oder frühere Auflagen
- Vauck, W., Müller, H.: Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, 11. überarbeitete und erweiterte Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (2000)

Weiterführende Literatur:

- Sattler, K., Adrian, T.: Thermische Verfahrenstechnik – Aufgaben und Auslegungsbeispiele, 2 vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage, Wiley-VCH (2016) – oder frühere Auflage
- Schönbucher, A.: Thermische Verfahrenstechnik – Grundlagen und Berechnungsmethoden für Ausrüstung und Prozesse, Springer (2002)

Übungsprinzip:

Eine Laborrektifiziersäule (Glockenbodenkolonne mit 10 Böden) ist bei unendlichem und endlichem Rücklauf mit dem binären System Ethanol / 2-Butanol zu betreiben. Aus den erfassten Messwerten (Temperatur, Zusammensetzung und Volumenströme der Prozessströme) sind minimale und theoretische Trennstufenzahl, Mindestrücklaufverhältnis und tatsächliches Rücklaufverhältnis sowie die theoretischen Stufenwirkungsgrade grafisch nach

McCabe-Thiele und rechnerisch nach Fenske-Underwood zu bestimmen und untereinander zu vergleichen. Anhand einer Wärmebilanz soll der thermische Wirkungsgrad der Anlage ermittelt werden.

Übungsdurchführung:

- **Versuchsbeginn**

Die Laboranlage wird vom Tutor funktionsfähig übergeben und erklärt. Die Beheizung des Sumpfes erfolgt durch eine regelbare Heizpatrone im Umlaufverdampfer (insgesamt maximal 1,5 kW). Zu Beginn der Übung ist die Menge an Feedlösung zu prüfen und gegebenenfalls zu ergänzen (Sollwert Zusammensetzung: 50 Mol % Ethanol / 2-Butanol [\pm 5 Mol %]). Vor Inbetriebnahme der Kolonne ist das Kühlwasser einzuschalten und der vorgegebene Kühlwasserstrom einzustellen. Der eingestellte Kühlwasserstrom ist im Zuge der Übung immer wieder zu kontrollieren und gegebenenfalls nachzuregeln.

- **Bestimmung des Brechungsindex**

Mittels des Refraktometers ist anhand von mindestens fünf Messpunkten der Brechungsindex des Ethanol / 2-Butanol Gemisches als Funktion seiner Zusammensetzung zu ermitteln. Es muss ein linearer Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Vol % bestehen. Die Kalibriergerade und die Messwerte müssen im Protokoll angeführt werden. Die Bestimmung der Konzentration eines binären Gemisches des Ethanol / 2-Butanol kann grafisch mittels der Kalibriergeraden oder vorzugsweise rechnerisch durch die entsprechende Geradengleichung erfolgen.

- **Versuch 1: unendliches Rücklaufverhältnis**

Alle Ventile sind geschlossen. Der Kolonnensumpf wird mit Feedlösung befüllt Die Zusammensetzung der Feedlösung ist im Protokoll anzugeben. Der Kühlwasserstrom wird auf den vom Tutor vorgegebenen mittels Ventil V7 und dem Rotameter R4 eingestellt: Die Beheizung erfolgt gemäß der vorgegebenen Leistung. Nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes (konstantes Temperaturprofil über die Kolonne) werden die Temperaturen (T2, T5 sowie T3 und T4) und der Kühlwasservolumenstrom im Messprotokoll notiert. Mittels der Ventile V4 und V5 werden Kopf- und Sumpfproben gezogen und deren Brechungsindices mittels Refraktometer bestimmt. Dieser Vorgang wird nach ca. 10 min wiederholt, um die Gleichgewichtseinstellung zu überprüfen. Maximal 4 Probenahmen!

ACHTUNG:

- Vor der Probenahme wird das Totvolumen der Probenahme-Leitungen abgelassen.
- Nicht zu viel Totvolumen ablassen, da ansonsten das Gleichgewicht der Kolonne zu sehr gestört wird.
- Nicht vergessen die Zusammensetzung der vorgelegten Feedlösung zu bestimmen und im Protokoll anzugeben!

- **Versuch 2: endliches Rücklaufverhältnis**

Vor Beginn von Versuch 2 ist aus vorhandenem Kopf- und Sumpfprodukt der vorhergehenden Übungsgruppe Feedlösung in ausreichender Menge (eigener Versuch 2 + Versuch 1 der nachfolgenden Gruppe) und korrekter Zusammensetzung herzustellen 50 Mol % Ethanol / 2-Butanol [± 5 Mol %].

ACHTUNG:

- Da die Kalibration für Vol % aufgestellt wird ist das Umrechnen in Mol % nötig.
- Das Zusammenmischen der beiden Lösungen gibt nicht in jedem Fall die korrekte Zusammensetzung und/oder Menge. Gegebenenfalls mit reinen Lösungsmitteln auffrischen!
- Nicht vergessen die Zusammensetzung der Feedlösung zu bestimmen und im Protokoll anzugeben

Die Feedvorwärmung wird zu Beginn auf die vom Tutor angegebene Temperatur eingestellt. Der Volumenstrom von Feed, Destillat und Sumpf wird mittels der Schlauchquetschpumpen ebenfalls auf die vom Tutor angegebenen Werte eingestellt. Der Volumenstrom des Sumpfs ist über die Versuchsdauer so anzupassen, dass der Füllstand im Kolonnensumpf konstant bleibt. Nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes (konstantes Temperaturprofil über die Kolonne) werden die Temperaturen (T_2 , T_5 sowie T_3 und T_4) und der Kühlwasservolumenstrom im Messprotokoll notiert. Mittels der Ventile V_4 und V_5 werden Kopf- und Sumpfproben gezogen und deren Brechungsindices mittels Refraktometer bestimmt. Dieser Vorgang wird nach ca. 10 min wiederholt, um die Gleichgewichtseinstellung zu überprüfen. Maximal 4 Probenahmen! Totvolumen berücksichtigen (siehe auch Versuch 1)!

- **Versuchsende**

Schließen aller Ventile und Abdrehen der Sumpf- und Feed-Beheizung. Das Kühlwasser muss solange weiter aufgedreht sein, bis kein Kondensat mehr am Kolonnenkopf anfällt. Nach Abkühlung des Sumpfinhalts, Sumpf mittels Pumpe vollständig entleeren. Tutor verständigen.

IM STÖRFALL:

- **Sumpf- und Feed-Beheizung abschalten**
- **Kühlung laufen lassen**
- **Tutor bzw. betreuenden Assistenten verständigen!!**

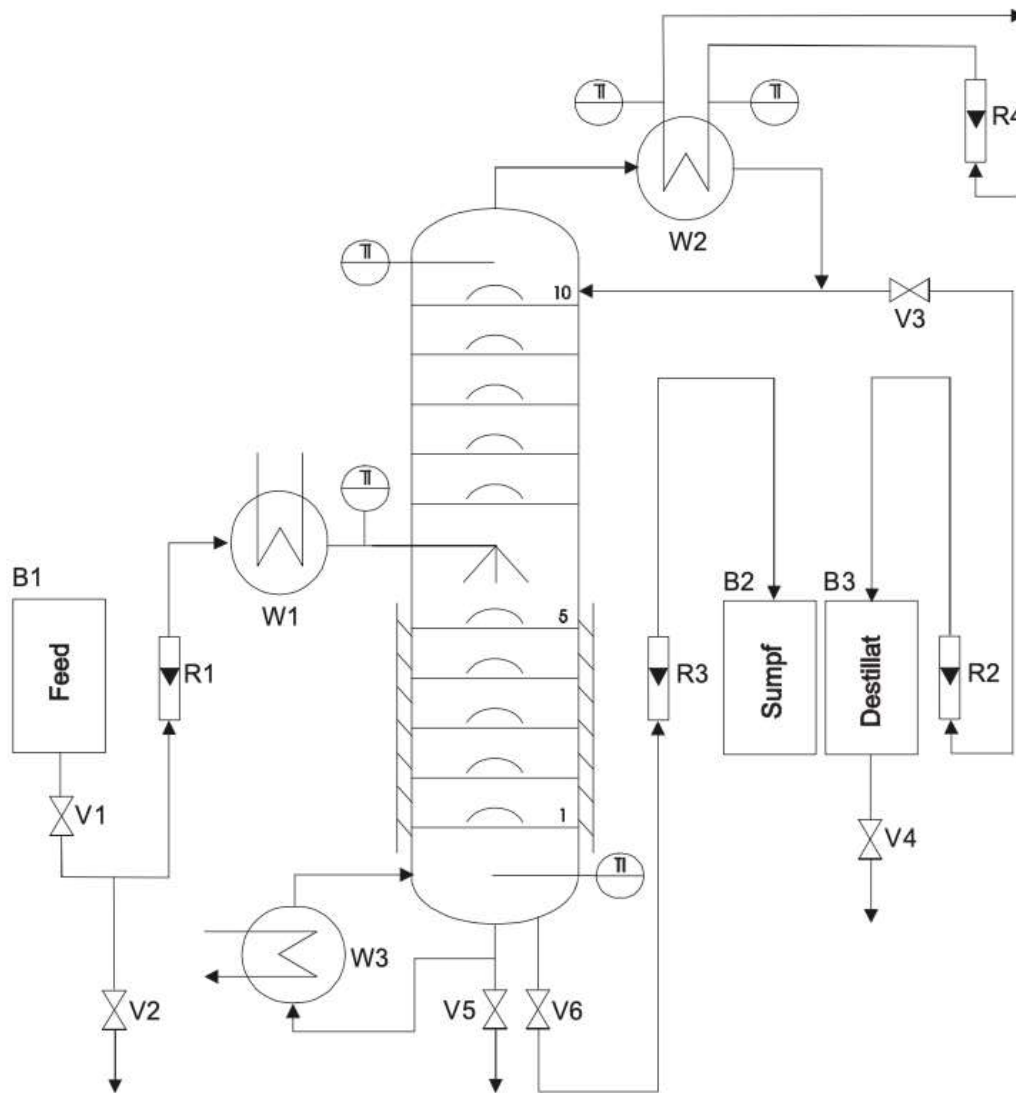
Übungsauswertung

Mit den ermittelten Messwerten sind folgende Berechnungen und Auswertungen für Versuch 1 und Versuch 2 durchzuführen:

- Ermitteln Sie über eine Wärmebilanz für die Kolonne den Verlustwärmestrom und den thermischen Wirkungsgrad. Geben Sie – sofern verfügbar - auch die Wärmeströme für Feed-, Sumpf- und Destillatstrom an.
- Ermitteln Sie den Rücklaufstrom aus der Wärmebilanz über den Kondensator. Berechnen sie das Rücklaufverhältnis.
- Ermitteln Sie die minimale und theoretische Trennstufenanzahl sowie das minimale Rücklaufverhältnis grafisch im McCabe-Thiele Diagramm.
- Berechnen Sie das minimale Rücklaufverhältnis und die minimale Trennstufenzahl mit den Gleichungen nach Fenske und Underwood und vergleichen Sie die Werte mit den nach McCabe-Thiele erhaltenen Ergebnissen.
- Berechnen Sie den Stufenwirkungsgrad.

Hinweis: Für die Berechnung der relativen Flüchtigkeit α sind die Antoine Konstanten zu verwenden!

Übungsapparatur:



- | | |
|------------------------------------------|----------------------------------|
| B1... Feedbehälter | R1... Rotameter - Feedstrom |
| B2... Sumpfproduktbehälter | R2... Rotameter - Destillatstrom |
| B3... Destillatbehälter | R3... Rotameter - Sumpfstrom |
| | R4... Rotameter - Kühlwasser |
| V1... Ventil für Feedstromeinstellung | W1... Feedvorwärmer |
| V2... Ventil für Feedprobenahme | W2... Kondensator |
| V3... Ventil für die Rücklaufeinstellung | W3... Umlaufverdampfer |
| V4... Ventil für Destillatprobenahme | TI... Thermoelemente |
| V5... Ventil für Sumpfentleerung | |
| V6... Ventil für Sumpfstromeinstellung | |

Folgende Formeln sind zur Auswertung zu verwenden:

- McCabe-Thiele-Diagramm:

Verstärkungsgerade

$$y_{VG} = \frac{v}{v+1}x + \frac{x_E}{v+1} \quad \text{REK-1}$$

Abtriebsgerade

$$y_{AG} = \frac{v'}{v'-1}x - \frac{x_S}{v'-1} \quad \text{REK-2}$$

Schnittpunktgerade

$$y_{SG} = \frac{f}{f-1}x - \frac{x_F}{f-1} \quad \text{REK-3}$$

mit thermischem Faktor

$$f = \frac{H_G - H_F}{H_G - H_{L^*}} = 1 + \frac{c_{p(F)} \cdot \Delta T}{\Delta H_{v(F)}} \quad \text{REK-4}$$

Rücklaufverhältnis

$$v = \frac{R}{E} \quad \text{REK-5}$$

minimales Rücklaufverhältnis

$$v_{\min} = \frac{x_E}{y(0)} - 1 \quad \text{REK-6}$$

- Fenske-Underwood-Gleichungen:

minimale Trennstufenanzahl (Fenske-Gleichung)

$$n_{\min} = \frac{\log \frac{x_E \cdot (1-x_S)}{x_S \cdot (1-x_E)}}{\log \alpha} - 1 \quad \text{REK-7}$$

minimales Rücklaufverhältnis (Underwood-Gleichung)

$$v_{\min} = \frac{1}{\alpha - 1} \cdot \left[\frac{x_E}{x_F} - \alpha \cdot \frac{1 - x_E}{1 - x_F} \right] \quad \text{REK-8}$$

- Stufenwirkungsgrad:

$$E_g = \frac{n_{th}}{n_{tat}} \quad \text{REK-9}$$

- Thermischer Wirkungsgrad:

$$\eta_{therm} = \frac{\dot{Q}_{out}}{\dot{Q}_{in}} \cdot 100 = \frac{\dot{Q}_{in} - \dot{Q}_{loss}}{\dot{Q}_{in}} \quad \text{REK-10}$$

Protokollinhalt:

1. Deckblatt
 - Übungsgruppe
 - Namen und Laufnummern der Übungsteilnehmer
 - betreuender Assistent
 - Datum der Vorbesprechung/Übung
 - Datum der Protokollabgabe
2. Ziel der Aufgabe
3. Beschreibung der Übungsdurchführung inkl. Vorgabewerte Tutor
4. Messwerte – Erfasste Temperaturen und Brechnungsindices für Versuch 1 und 2 (Tabelle); Zusammensetzung der Prozessströme für Datenreihe, die zur Auswertung verwendet wurde
5. Auswertung
 - thermischer Wirkungsgrad, Rücklaufstrom und Rücklaufverhältnis v
 - n_{th} bzw. $n_{th,min}$ nach McCabe-Thiele und mit Fenske-Gleichung
 - v_{min} nach McCabe-Thiele und mit Underwood-Gleichung
 - theoretischer Stufenwirkungsgrad
6. Zusammenfassung und Gegenüberstellung der Ergebnisse (Tabelle) inklusive Diskussion; diskutieren sie die Plausibilität der Rücklaufströme aus Versuch 1 und 2
7. Fehlerbetrachtung (Experimentell, Berechnung) und Abschätzung des Einflusses auf das Ergebnis der Übung
8. Anhang:
 - Brechnungsindices zur Kalibrierung (Tabelle)
 - Diagramm Kalibriergerade
 - Sonstige Daten

Hinweise:

- Das Protokoll ist von **jeder Übungsgruppe eigenständig** zu verfassen.
- Das Protokoll kurz und übersichtlich halten.
- Beschreiben sie **IHRE Übungsdurchführung**.
- Es ist nicht notwendig das Laborskriptum in das Protokoll abzuschreiben oder das Fließschema zu kopieren. Gegebenenfalls ist **auf das Skriptum Bezug zu nehmen**. Etwaige **Referenzen** nicht vergessen!
- Endresultate sind entsprechend hervorzuheben. Zwischenresultate sind anzugeben, sodass der Rechenweg ersichtlich ist.
- Eine übersichtliche Zusammenfassung und Gegenüberstellung der Ergebnisse für beide Versuche etwa in Form einer Tabelle erleichtert die Diskussion der Ergebnisse.
- Fehlerbetrachtung:
 - Welche Fehler können im Experiment und in der Auswertung/Berechnung auftreten?
 - Wie groß ist die erwartete Auswirkung der Fehler auf das erzielte Ergebnis? Was führt ihrer Meinung nach zu den größten Unsicherheiten im Ergebnis?
 - Diskutieren sie besonders unerwartete Ergebnisse in Hinblick auf mögliche Fehlerquellen und Ungenauigkeiten.

Symbolverzeichnis:

α	relative Flüchtigkeit	[-]
ΔH^0	molare Standardbildungsenthalpie	[kJ/mol]
ΔH_{vap}	Verdampfungswärme	[J·kg ⁻¹], [J·mol ⁻¹]
η_{therm}	thermischer Wirkungsgrad	[-]
ρ	Dichte	[kg·dm ⁻³]
C_p	spezifische Wärme	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
E_g	Stufenwirkungsgrad (Efficiency)	[%]
f	thermischer Faktor	[-]
h	Höhe der Füllkörperschicht	[m]
H	Enthalpie	[J·mol ⁻¹]
M	Molmasse	[g·mol ⁻¹]
n	Trennstufenzahl	[-]
S^0	molare Standardbildungsentropie	[J/mol·K]
\dot{Q}	Wärmestrom	[J/s]
T	Temperatur	[°C]
v	Rücklaufverhältnis Verstärkungsteil	[-]
v'	Rücklaufverhältnis Abtriebsteil	[-]
\dot{V}	Volumenstrom	[l/h]
x	Molenbruch Flüssigphase	[-]
y	Molenbruch Gasphase	[-]

Indizes:

AG	Abtriebssgerade
E	Entnahme (Destillat)
F	Feed
G	Gas (Dampf)
in	Eingang
L*	Flüssigkeit bei Siedetemperatur
loss	Verlust
min	kleinster Wert
out	Ausgang
R	Rücklauf
S	Sumpf
SG	Schnittpunktssgerade
th	theoretischer Wert (Berechnung / Auslegung)
tat	tatsächlicher Wert (eingebaute Stufenzahl)
VG	Verstärkungsgerade

Anhang 1: Stoffdaten der Reinsubstanzen**Anhang 2:** Gleichgewichtsdaten des Binär-Gemisches (in Mol%)**Anhang 3:** Kalibrierung Pumpen

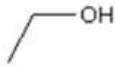
Anhang 1: Stoffdaten der Reinsubstanzen

Quelle: Weast, R.C.: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 60th Ed., publ. by CRC Press, USA 1979

Ethanol:

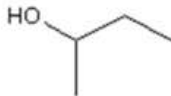
Flüssigkeit		Gas	
$C_p =$	112,3 J/mol K	$C_p =$	65,4 J/mol K
$T_{\text{sied}} =$	78,4 °C	$\Delta H_f^0 =$	-235,1 kJ/mol
$\Delta H_{\text{vap}}^{78,4 \text{ °C}} =$	38,56 kJ/mol	$S^0 =$	282,7 J/mol K
$\Delta H_{\text{vap}}^{25 \text{ °C}} =$	42,32 kJ/mol		
$M =$	46,07 g/mol		
$\rho^{25 \text{ °C}} =$	787,3 kg/m ³		
$\Delta H_f^0 =$	-227,7 kJ/mol		
$S^0 =$	160,7 J/mol K		

Chemische Struktur:

**2-Butanol:**

Flüssigkeit		Gas	
$C_p =$	196,9 J/mol K	$C_p =$	112,7 J/mol K
$T_{\text{sied}} =$	98,5 °C	$\Delta H_f^0 =$	-292,9 kJ/mol
$\Delta H_{\text{vap}}^{98,5 \text{ °C}} =$	40,75 kJ/mol	$S^0 =$	359,5 J/mol K
$\Delta H_{\text{vap}}^{25 \text{ °C}} =$	49,72 kJ/mol		
$M =$	74,15 g/mol		
$\rho^{25 \text{ °C}} =$	810 kg/m ³		
$\Delta H_f^0 =$	-342,6 kJ/mol		
$S^0 =$	214,9 J/mol K		

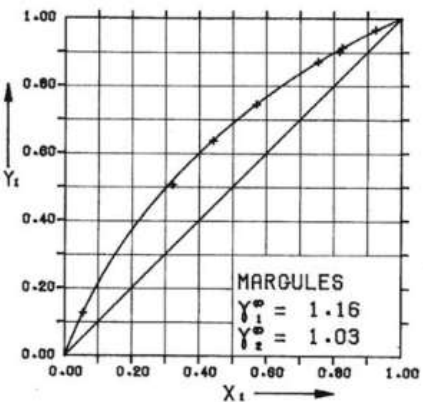
Chemische Struktur:



Anhang 2: Gleichgewichtsdaten des Binär-Gemisches (in Mol%)

Quelle: Gmehling, J.: Chemistry Data Series, Vol. 1 (Vapor-Liquid Equilibrium Data Series), publ. by DECHEMA, Frankfurt 1977

Für Berechnung Antoine: $\log P_{0,i} = A_i - \frac{B_i}{(C_i + T)}$; Temperatur T in °C, Druck p in mmHg



```

(1) ETHANOL ----- C2H6O
(2) 2-BUTANOL ----- C4H10O

+++++ ANTOINE CONSTANTS          REGION +++++
(1)  8.11220 1592.864 226.184 20- 93 C  METHOD 1
(2)  7.47429 1314.188 186.500 25- 120 C  METHOD 2  -

PRESSURE= 760.00 MM HG ( 1.013 BAR )

LIT: HELLWIG L.R.,VAN WINKLE M.
IND.ENG.CHEM.45,624(1953).

CONSTANTS:  A12      A21      ALPHA12

MARGULES    0.1504    0.0251
VAN LAAR    0.1826    0.0513
WILSON      862.4408   -662.6378
NRTL        -559.8205    802.5411    0.2721
UNIQUAC     -311.9029    474.5511

EXPERIMENTAL DATA      MARGULES      VAN LAAR      WILSON      NRTL      UNIQUAC
T DEG C  X1      Y1      DIFF T  DIFF Y1  DIFF T  DIFF Y1  DIFF T  DIFF Y1  DIFF T  DIFF Y1  DIFF T  DIFF Y1
97.50  0.0550  0.1260  0.04  -0.0008  0.07  -0.0011  0.05  -0.0008  0.05  -0.0009  0.03  -0.0004
90.70  0.3210  0.5050  0.64  -0.0139  0.54  -0.0121  0.63  -0.0146  0.62  -0.0139  0.66  -0.0151
87.90  0.4420  0.6360  0.36  -0.0022  0.32  -0.0032  0.38  -0.0042  0.36  -0.0030  0.39  -0.0032
85.40  0.5700  0.7430  0.25  -0.0012  0.27  -0.0035  0.30  -0.0036  0.27  -0.0024  0.27  -0.0017
82.10  0.7530  0.8700  0.05  0.0000  0.11  -0.0011  0.11  -0.0010  0.08  -0.0007  0.06  -0.0000
80.90  0.8170  0.9000  -0.13  -0.0079  -0.08  -0.0083  -0.09  -0.0083  -0.11  -0.0081  -0.13  -0.0079
80.80  0.8250  0.9120  -0.11  -0.0004  -0.06  -0.0007  -0.06  -0.0007  -0.08  -0.0007  -0.11  -0.0004
78.90  0.9240  0.9660  -0.50  0.0013  -0.48  0.0017  -0.48  0.0017  -0.49  0.0015  -0.50  0.0013

MEAN DEVIATION:      0.26  0.0035  0.24  0.0040  0.26  0.0044  0.26  0.0039  0.27  0.0037
MAX. DEVIATION:      0.64  0.0139  0.54  0.0121  0.63  0.0146  0.62  0.0139  0.66  0.0151
    
```

Anhang 3: Kalibrierung Pumpen**Feedpumpe:**

$$\dot{V}_F = A_1 \times P_F^2 + A_2 \times P_F + A_3 \quad \text{mit } [\dot{V}_F] = \text{l/h und } [P_F] = \%$$

$$A_1 = -1.0780 \text{ E} - 04$$

$$A_2 = +3.9288 \text{ E} - 02$$

$$A_3 = +2.8115 \text{ E} - 02$$

Erwarteter Fehler Volumenstrom: $\pm 6\%$

Destillatpumpe:

$$\dot{V}_T = A_1 \times P_T^2 + A_2 \times P_T + A_3 \quad \text{mit } [\dot{V}_T] = \text{l/h und } [P_T] = \%$$

$$A_1 = -1.5414 \text{ E} - 04$$

$$A_2 = +3.6905 \text{ E} - 02$$

$$A_3 = -3.3934 \text{ E} - 04$$

Erwarteter Fehler Volumenstrom: $\pm 6.5\%$

Sumpfpumpe:

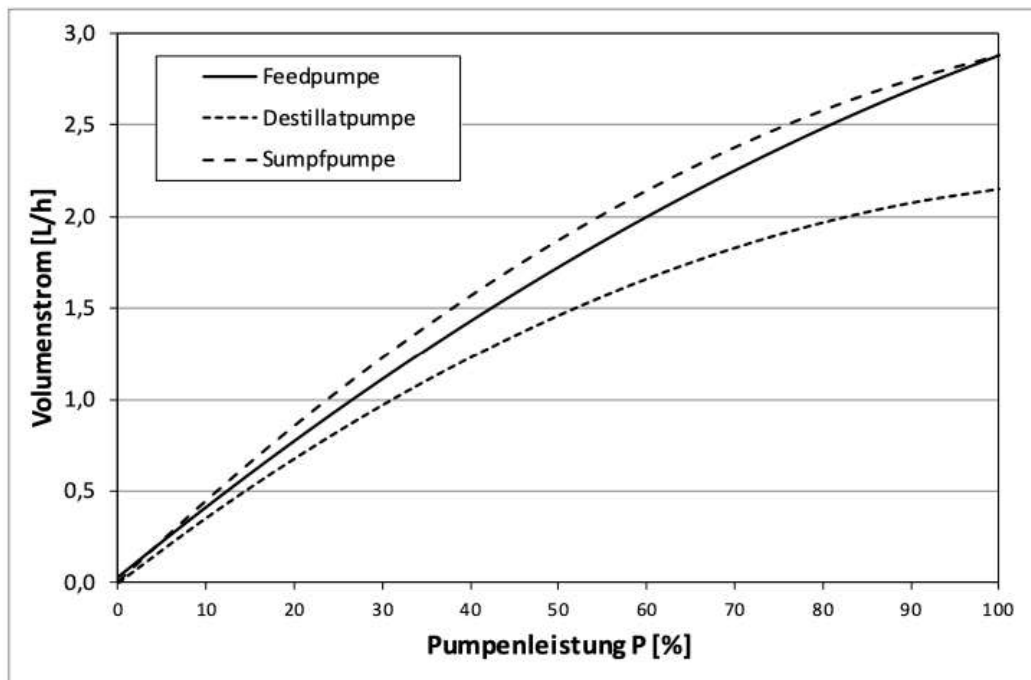
$$\dot{V}_B = A_1 \times P_B^2 + A_2 \times P_B + A_3 \quad \text{mit } [\dot{V}_B] = \text{l/h und } [P_B] = \%$$

$$A_1 = -1.7121 \text{ E} - 04$$

$$A_2 = +4.5789 \text{ E} - 02$$

$$A_3 = +1.0273 \text{ E} - 02$$

Erwarteter Fehler Volumenstrom: $\pm 9\%$





VT1 Laborübung Rektifikation 2020SS

Beschreibung Übungsdurchführung zur Unterstützung der Auswertung und Fehlerabschätzung

V3, 02.03.2021

Einleitung

In der praktischen Übung zur Rektifikation wird ein Zweikomponentengemisch aus Ethanol und 2-Butanol (50 +/-5 mol% Ethanol) in einer Bodenkolonne, bestehend aus 10 Glockenböden aufgetrennt. In 2 Versuchen wird das Verhalten der Kolonne bei unterschiedlichen Betriebszuständen, zunächst bei unendlichem (Versuch 1) und danach bei endlichen Rücklaufverhältnis (Versuch 2) betreiben.

Ziel ist es, aus den erhaltenen Messwerten die folgenden Parameter nach Fenske Underwood und McCabe-Thiele zu bestimmen und gegenüberzustellen:

- die minimale und theoretische Trennstufenzahl
- das Mindestrücklaufverhältnis und das tatsächliche Rücklaufverhältnis
- den theoretischen Stufenwirkungsgrad

Weiters ist der thermische Wirkungsgrad für die beiden Betriebsweisen der Apparatur zu bestimmen.

Apparatur

Die Apparatur besteht aus folgenden Teilen (Abbildung 1):

- (1) Sumpfvorlage
- (2) Verdampfer mit Heizkerzen
- (3) Kolonne (10 Glockenböden, Vakuummantel, Verspiegelung)
- (4) Kolonnenkopf mit Destillatteiler
- (5) Kondensator
- (6) Feedvorwärmung mit Thermostat
- (7) Behälter für Lösungen (Feed, Kopf, Sumpf)
- (8) Schlauchquetschpumpen (Feed, Kopf, Sumpf)
- (9) Membranpumpe zur Entleerung der Sumpfvorlage
- (10) Schaltschrank mit Heizungsregler und Temperaturanzeigen

Die Sumpfvorlage ist mit Kunststoffbällen befüllt um das Volumen zu reduzieren und so die eine raschere Einstellung eines Gleichgewichts zu ermöglichen. Der Verdampfer ist mit 2 Heizkerzen zu je 1,5. kW Leistung ausgestattet. Die Heizleistung wird über einen Leistungssteller vorgegeben. Derzeit ist nur eine Heizkerze in Betrieb.

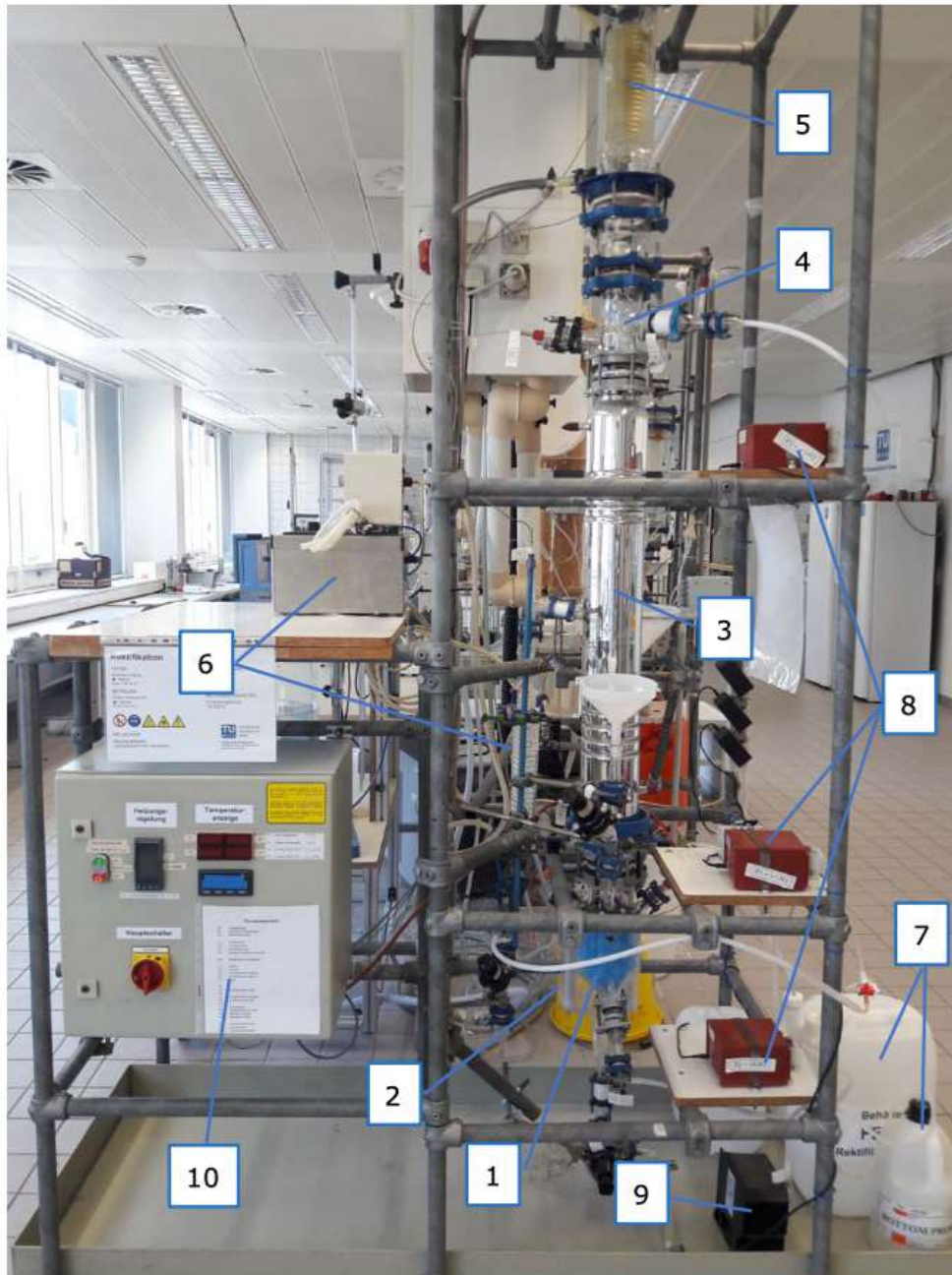


Abbildung 1: Rektifikationsapparat: 1 – Sumpfvorlage, 2 – Umlaufverdampfer mit Heizkerzen, 3 – Kolonne, 4 – Kolonnenkopf mit Destillatteilern, 5 – Kondensator, 6 – Feedvorwärmung mit Thermostat, 7 – Behälter für Lösungen, 8 – Schlauchquetschpumpen, 9 – Membranpumpe zur Sumpfentleerung, 10 – Schaltschrank mit Heizungsregelung und Temperaturanzeigen

Versuch 1 – Unendliches Rücklaufverhältnis

Für den ersten Versuch wird die Kolonne bei unendlichem Rücklaufverhältnis betrieben. Dabei wird das komplette Kondensat zurück in die Kolonnen geleitet und weder Destillat- noch Sumpflösung abgeführt bzw. Feedlösung zugeführt.

Zu Beginn der Übung wird die Sumpfvorlage mit der vorhandenen Feedlösung, bestehend aus einem 50/50-Mol%-Verhältnis von Ethanol und 2-Butanol, bis zum Erreichen der Markierung gefüllt (Abbildung 2 und 3). Das Füllvolumen beträgt etwa 3 L. Anschließend das Kühlwasser mittels Ventil auf den vorgegeben Volumenstrom eingestellt. Der Kühlwasserstrom ist im Verlauf der Übung regelmäßig am Rotameter (Abbildung 4) zu kontrollieren und gegebenenfalls zu korrigieren. Nach dem Einstellen der vorgegebenen Heizleistung am Leistungssteller wird die Heizung gestartet (Abbildung 5).



Abbildung 2: Befüllen der Sumpfvorlage

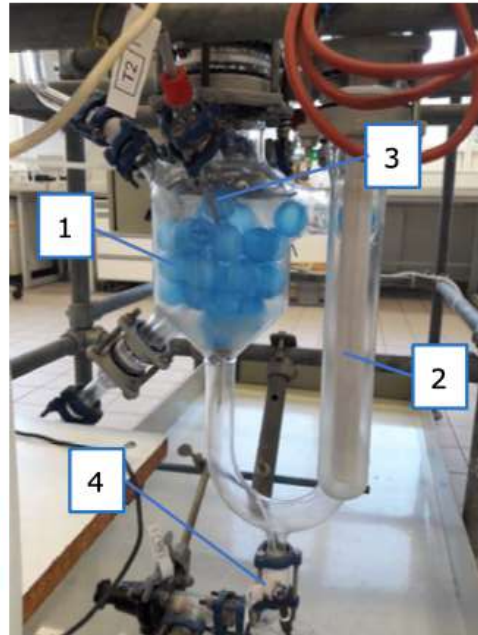


Abbildung 4: Sumpfvorlage und Umlaufverdampfer mit Heizkerzen:
1 – Sumpfvorlage 2 – Heizkerze
3 – Thermoelement, 4 – Probenahme Sumpf

Durch die Heizkerzen wird die Flüssigkeit im Sumpf des Umlaufverdampfers verdampft (Abbildung 4). Der Dampf steigt durch die Kolonne (6) in den Kolonnenkopf (Abbildung 7) und wird dann im Kondensator vollständig kondensiert (Abbildung 4). Beim Betrieb der Kolonnen mit unendlichem Rücklaufverhältnis wird das komplette Kondensat in die Kolonne zurückgeführt und als Rücklaufstrom genutzt. Es gelangt im Gegenstrom zum aufsteigenden Dampf zurück in den Kolonnensumpf und wird dort wieder verdampft.

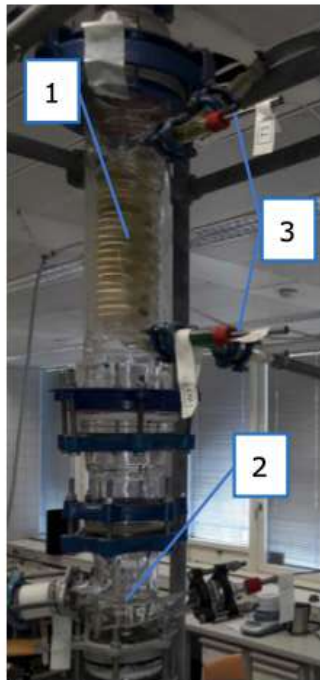


Abbildung 4: Kühler
 (Rotameter nicht sichtbar)
 1 – Kühler, 2 - Kolonnenkopf
 3 - Thermoste

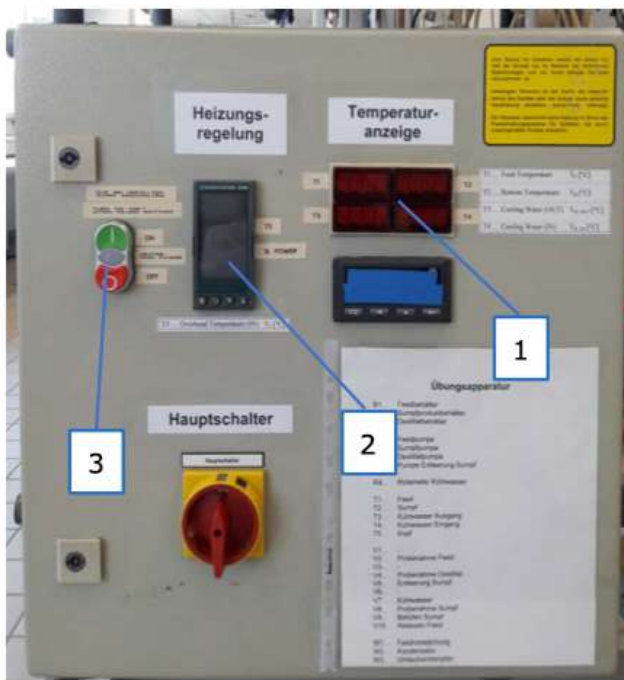


Abbildung 5: Schaltschrank:
 1 – Temperaturanzeige T1-T4
 2 – Leistungsregler und Anzeige T5
 3 – Start Heizelemente



Abbildung 6: Kolonne mit
 Vakuummantel und
 Verspiegelung

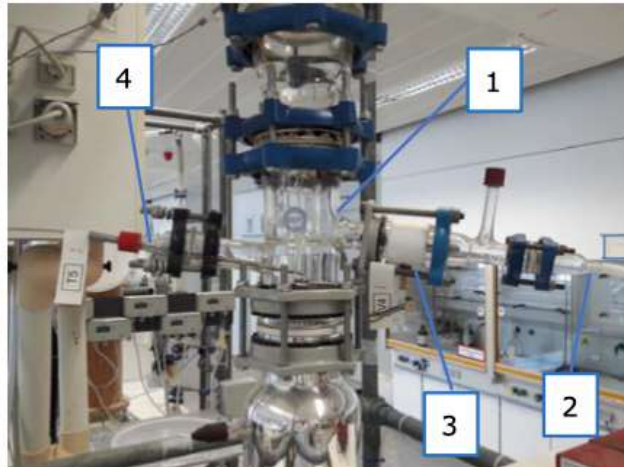


Abbildung 7: Kolonnenkopf: 1 – Destillateiler,
 2 – Abzug Kopfprodukt, 3 – Probenahme Destillat
 4 – Thermoelement

Nach Einstellung eines stationären Zustands, welcher sich durch eine konstante Temperatur in den einzelnen Kolonnenbereichen äußert. Nun kann zur Feststellung des Erreichens eines Gleichgewichtes mit der Abnahme von Kopf- und Sumpfprouden begonnen werden (Abbildung 7 und 4). In weiterer Folge werden im Abstand von 10-15 Minuten weitere Proben von Kopf- und Sumpfprouden gezogen. Das Gleichgewicht wurde erreicht, wenn sich die Zusammensetzung von Kopf- und Sumpfprouden bei zwei aufeinander folgenden Messungen nicht mehr verändert und der gemessene Brechungsindex konstant bleibt. Änderungen von maximal $\pm 0,0003$ beim Brechungsindex sind tolerierbar. Nach Erreichen des Gleichgewichtes ist der erste Versuch abgeschlossen. Haben sich nach 4-5 Messungen der Brechungsindizes keine konstanten Werte eingestellt, ist der Versuch als abgeschlossen zu betrachten und die letzten Meßwerte zur Auswertung heranzuziehen. Im Zuge des Versuchs sind die folgenden Daten zu erfassen:

- Temperaturen T1-T5 (Abbildung 5)
- n_D , Sumpf, n_D , Kopf
- Kontrolle Kühlwasserstrom und Korrektur der Einstellung

Vor der eigentlichen Probenahme für Kopf- und Sumpflösung ist ausreichend Totvolumen abzulassen um korrekte Werte für die Zusammensetzung zu erhalten. Das Totvolumen beträgt unter 10 mL.

Versuch 2 – Endliches Rücklaufverhältnis

Im zweiten Versuch wird die Kolonnen bei endlichem Rücklauf betrieben. Das heißt, ein Teil des Kondensats wird als Destillatstrom abgezogen. Nur der verbleibende Rest des Kondensats wird über den Rücklaufteiler (Abbildung 7) als Rücklaufstrom in die Kolonnen rückgeführt. Gleichzeitig wird auch ein definierter Sumpfstrom abgezogen und kontinuierlich Feedlösung ergänzt.

Vor Beginn des 2. Versuches ist zu überprüfen, ob genug Feedlösung für den Versuch verfügbar ist (Abbildung 8). Zur Abschätzung des Bedarfs an Lösung ist der vorgegebene Feedvolumenstrom und die Versuchsdauer von etwa 2,5 Stunden heranzuziehen. Reicht die verfügbare Feedlösung nicht, ist diese durch Mischen von Lösung aus dem Kopf- und Sumpfbehalter so zu ergänzen, dass sich eine Zusammensetzung von 50 mol% Ethanol ergibt. Gegebenenfalls ist mit frischem Ethanol aufzufrischen. Kommt dennoch zu wenig Feedlösung zustande, ist auf frisches 2-Butanol zurückzugreifen.



Abbildung 8: Behälter für Lösungen – Sumpf, Feed, Kopf

Als nächster Schritt ist die Temperatur am Thermostaten der Feedvorwärmung (Abbildung 9 und 10) einzustellen und die Feedvorwärmung zu starten. Danach sind die vorgegebenen Volumenstrome für Kopf-, Sumpf- und Feedstrom über die Kalibrierkurven im Skriptum auf die Reglerskalierung der Schlauchquetschpumpen umzurechnen und der gewünschte Volumenstrom an den Pumpen (Abbildung 11) einzustellen. Der Füllstand in der Sumpfblase sollte an der Markierung liegen. Dieser Füllstand ist über den weiteren Übungsverlauf zu beobachten und konstant zu halten. Wenn notwendig die Einstellung der Sumpfpumpe geringfügig anpassen.

Nun ist wieder auf das Erreichen eines stationären Zustands abzuwarten, welcher sich durch eine konstante Temperatur in den einzelnen Kolonnenbereichen äußert. Dann kann zur Feststellung des Erreichens eines Gleichgewichtes mit der Abnahme von Kopf- und Sumpfproben begonnen werden (Abbildung 7 und 4). In weiterer Folge werden im Abstand von 10-15 Minuten weitere Proben von Kopf- und Sumpfprodukt gezogen. Nach Erreichen des Gleichgewichts ist der zweite Versuch beendet. Für das Erreichen des Gleichgewichts gelten die gleichen Bedingungen wie in Versuch 1.

- Temperaturen T1-T5 (Abbildung 5)
- $\dot{V}_{D, Sumpf}$, $\dot{V}_{D, Kopf}$, $\dot{V}_{D, Feed}$
- Kontrolle Kühlwasserstrom und Korrektur der Einstellung
- Kontrolle Füllstand Sumpf und Korrektur über Volumenstrom Sumpfpumpe



Abbildung 9: Thermostat für Feedvorwärmung

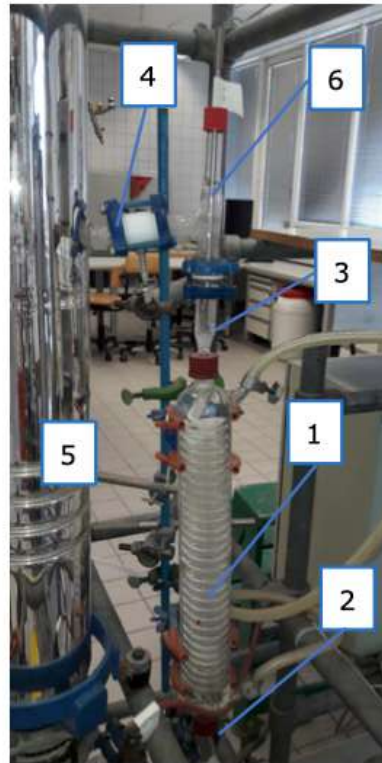


Abbildung 10: Feedvorwärmung:
1 – Wärmetauscher, 2 – Feed-In
3 – Feed-Out, 4 – Feedzulauf
5 – Kolonnenkörper, 6 - Thermoelement

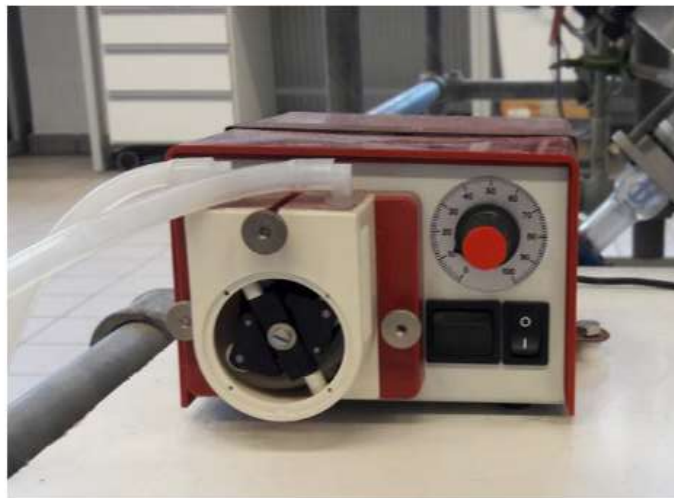


Abbildung 11: Schlauchquetschpumpe

Zum Beenden des Versuchs die Heizung von Sumpf und Feedvorwärmung abstellen. Feed- und Sumpfpumpe abstellen. Die Pumpe für des Abziehen des Kopfproduktes so lange laufen lassen, bis Rücklaufteiler und Schläuche zum Kopfbehälter vollständig geleert sind. Anlage abkühlen lassen, Dann Sumpfvorlage mit der Membranpumpe (Abbildung 12) vollständig entleeren. Kühlwasserstrom abstellen.

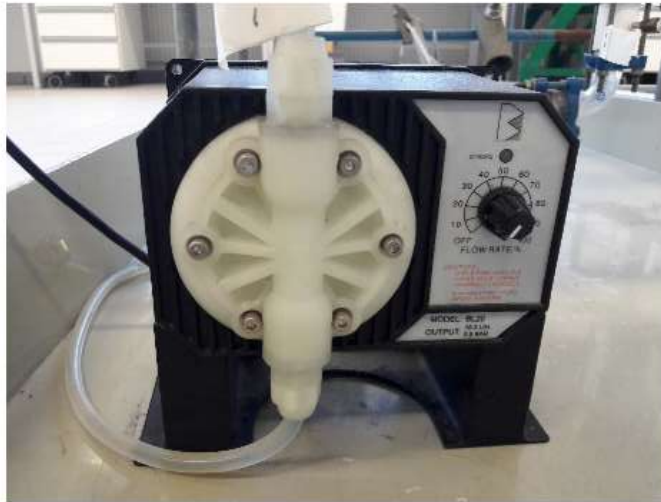


Abbildung 12: Membranpumpe zur Entleerung der Sumpfvorlage

Kalibrierung Brechungsindexmessung

Die Bestimmung der Zusammensetzung von Kopf-, Sumpf- und Feedstrom erfolgt über die Messung des Brechungsindex in einem digitalen Refraktometer (Abbildung 13). Die Korrelation von Brechungsindex und Zusammensetzung verfolgt über eine Kalibrierkurve. Zur Erstellung der Kalibrierkurve erfolgt durch die Messung des Brechungsindex von mindestens 5 Punkten über den gesamten Konzentrationsbereich, Zur Erstellung der Lösungen stehen Voll- bzw. Messpipetten mit unterschiedlichem Volumen zur Verfügung.

Zur Messung des Brechungsindex wird die Abdeckung der Messfläche abgenommen. Mit einer Kunststoffpipette werden einige Tropfen Probellösung auf das Probeglas gegeben, sodass es vollständig mit Flüssigkeit bedeckt ist. Den Deckel der Probenfläche auflegen und die Messung starten. Nach Ablesung des Meßwertes (auf 4 Nachkomastellen genau) Messfläche mit den verfügbaren Putztüchern reinigen.

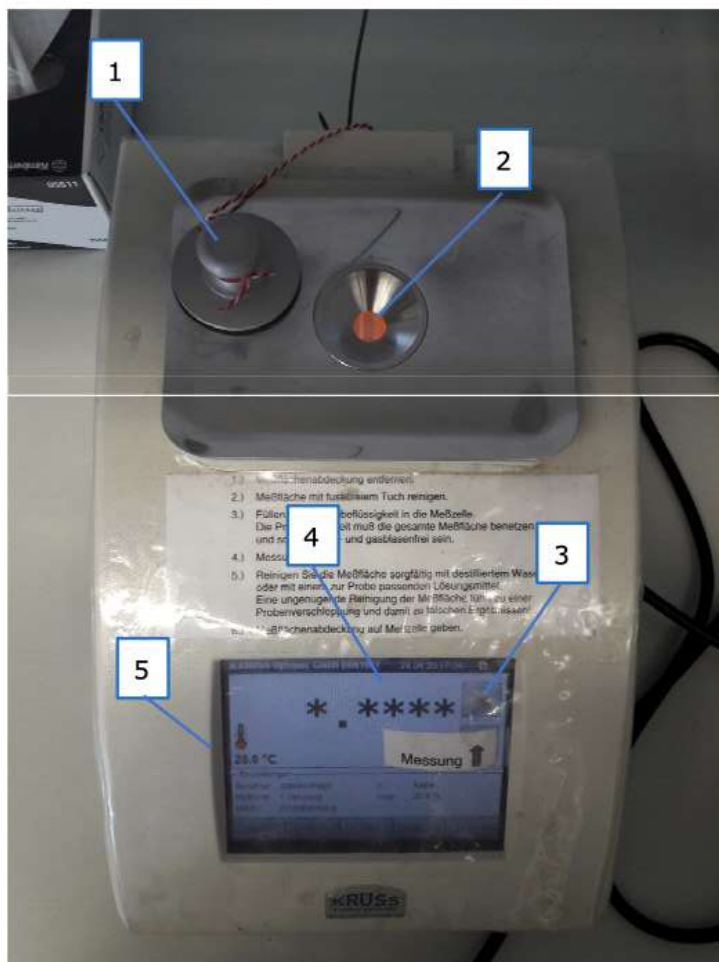


Abbildung 13: Refraktometer: 1 – Deckel Messfläche, 2 – Messfläche, 3 – Start-Button Messung, 4 – Ablesung Brechungsindex, 5 – Messtemperatur