

Christian Bradtmöller

Einfluss erhöhter Viskosität auf die Trennleistung von strukturierten Packungen in der Rektifikation



Einfluss erhöhter Viskosität auf die Trennleistung von strukturierten Packungen in der Rektifikation

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung der Würde

eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von: Christian Bradtmöller
aus: Minden

eingereicht am: 17.12.2015
mündliche Prüfung am: 27.04.2016

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Stephan Scholl
Prof. Dr.-Ing. Eugeny Kenig

2017





Vorwort und Danksagung

Diese Arbeit ist das Ergebnis von fünf Jahren Forschung am Institut für Chemische und Thermische Verfahrenstechnik und begann genau gesagt noch etwas früher mit der Ausschreibung einer Diplomarbeit zum Thema Rektifikation durch Prof. Dr.-Ing. Stephan Scholl. In dieser Zeit hatte ich viel Spaß auf der Suche nach Antworten und „der Wahrheit“ was die Rektifikation viskoser Stoffsysteme angeht. Die Wahrheit ist aber manchmal wie die Mitte eines im Nebel liegenden Flusses. Eigentlich klar definiert, mit umherziehenden Nebelschwaden und ohne Wissen wie weit das gegenüberliegende Ufer wirklich weg ist wäre es aber doch eine Anmaßung zu sagen man wüsste die ganze Wahrheit. Ebenso verhüllte der isolierende Mantel der Kolonne den direkten Blick auf den Ort der Erkenntnis. Kurzum, manchmal war der Weg steinig. Für die mentale Unterstützung, die gemeinsame Zeit auf dem Weg bis hierher und das Erdulden manchmal verquerer Gedankengänge danke ich meiner Freundin Linda von Herzen. Vielen Dank auch an meine Eltern und Familie, die meinen Drang Neues zu suchen und zu verstehen geweckt und geprägt haben. Dabei sind meine Gedanken gerade auch bei denen, die nicht mehr bei mir sein können, wenn mein Weg zur Promotion nun zu Ende geht.

Weiterhin gilt mein Dank allen Freunden und Kollegen, die zu dieser Arbeit beigetragen haben. Dies waren zu Beginn Jochen, Stefanie und Niels, die mir mit ihrer Erfahrung halfen und Robert mein langjähriger „Anlagennachbar“. Das ist Stephan Scholl, dem mein Dank für seine bei Diskussionsbedarf immer offene Tür gilt. Das sind weiterhin Georg Garnweitner, dem ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und den Start als Mitarbeiter am iPAT danken möchte, und Eugeny Kenig als Zweitprüfer und seine Mitarbeiter Anna Janzen und Tim Wolf, von denen Impulse aus der Zusammenarbeit im gemeinsamen Projekt kamen. Vor allem gilt mein Dank aber auch dem Team der Werkstatt, das viele Teile gefertigt hat, die meine Messungen erst möglich machten. Im Speziellen denke ich hier immer wieder an Arthur, der während meiner Zeit am Institut leider viel zu früh von uns gegangen ist. Mein Dank geht auch an Marion im Sekretariat, die von immer neuen Doktoranden und unserem Umgang mit sich ständig ändernden Formularen zur Weißglut getrieben wird. Ich wünsche dir Gleichmut, wir wissen es einfach nicht besser.

Vor allem möchte ich auch allen Studierenden danken, mit denen ich in den letzten Jahren gearbeitet habe. Das sind Florian Schlüter, der als wissenschaftliche Hilfskraft und in seiner Studienarbeit einen Teil der Trennleistungsmessungen durchgeführt hat, Julia Krüger, Eike Häusler und René Jagau, die im Rahmen ihrer Arbeit an der Rektifikationskolonne und bei der Messung von Phasengleichgewichten geholfen haben. Mein Dank gilt auch Janina und Frederic, die im vergangenen Jahr ihren Forschungsdrang in ihren Abschlussarbeiten mit mir geteilt haben. Danke auch an alle anderen Studierenden, durch deren Arbeiten ich fachlich und in vielen Gesprächen auch persönlich wachsen konnte.

Nicht zuletzt ein großes Danke an alle anderen Kollegen, insbesondere Maneli, Karl und Paul, für die Diskussionen in der heißen Phase der Dissertation und eine gute Zeit am Institut.



Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Kurzfassung | IV |
| Abstract | V |
| Symbol und Abkürzungsverzeichnis | VI |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Stand des Wissens | 3 |
| 2.1 Stofftrennung mittels Rektifikation | 4 |
| 2.1.1 Strömungswege und Stofftrennung in strukturierten Packungen | 6 |
| 2.1.2 Einfluss thermophysikalischer Stoffeigenschaften, geometrischer und betrieblicher Parameter auf die Stofftrennung in Packungen | 8 |
| 2.2 Testgemische zur Bewertung von Trennleistung und fluiddynamischem Verhalten | 9 |
| 2.2.1 Testgemische zur Bestimmung der Trennleistung von Rektifikationskolonnen | 9 |
| 2.2.2 Einfluss thermophysikalischer Stoffeigenschaften bei der Trennleistungsmessung | 10 |
| 2.2.3 Überblick über Reinstoffe und Gemische zur Untersuchung von Trennleistung, Benetzungseigenschaften und Fluiddynamik | 12 |
| 2.3 Trennleistung von Packungskolonnen | 13 |
| 2.3.1 Quellen für Literaturdaten der Trennleistung von Packungskolonnen | 13 |
| 2.3.2 Diskussion ausgewählter Literaturdaten der Trennleistung | 16 |
| 2.3.3 Einfluss erhöhter Viskosität | 18 |
| 2.3.4 Einfluss von Kolonnendurchmesser und Packungshöhe auf Trennleistung und Druckverlust | 19 |
| 2.4 Fluiddynamik in Packungskolonnen | 21 |
| 2.4.1 Anteil der benetzten Oberfläche | 21 |
| 2.4.2 Filmdicke der Flüssigkeit | 24 |
| 2.4.3 Fließwinkel der Flüssigkeit | 24 |
| 2.4.4 Strömungsformen | 25 |
| 2.4.5 Druckverlust und Kapazität | 28 |
| 2.5 Verweilzeit in Packungskolonnen | 29 |
| 2.6 Stofftransportmodelle zur Berechnung der Trennleistung | 32 |
| 2.6.1 Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten | 33 |
| 2.6.2 Berechnung des HETP-Wertes | 35 |
| 2.6.3 Delft-Modell | 36 |
| 2.6.4 SRP-Modell | 39 |
| 2.6.5 Hanley-Modell | 40 |
| 2.7 Zusammenfassung und Zielsetzung | 41 |
| 3 Material und Methoden | 43 |
| 3.1 Rektifikationskolonne DN50 und Geometrie der Packungen | 43 |
| 3.1.1 Beschreibung der Rektifikationskolonne | 43 |
| 3.1.2 Geometrie der verwendeten strukturierten Packungen | 46 |
| 3.2 Bestimmung der Trennleistung | 48 |
| 3.2.1 Anfahren der Kolonne und Entnahme von Proben | 48 |
| 3.2.2 Bestimmung der HETP-Werte | 49 |
| 3.3 Berechnung von Gas- und Flüssigkeitsbelastungen | 51 |
| 3.4 Bestimmung der Fluiddynamik der Kolonne | 52 |



| | |
|---|-----------|
| 3.4.1 Messung und Modellierung des spezifischen Druckverlustes | 52 |
| 3.4.2 Bestimmung des Hold-up der Flüssigkeit | 52 |
| 3.5 Modellierung der Trennleistung | 54 |
| 3.6 Bestimmung der Verweilzeit und Berechnung des Hold-up der Flüssigkeit | 56 |
| 3.7 Weitere Apparate und Messmethoden | 59 |
| 3.7.1 Phasengleichgewichtsapparatur und Bestimmung von VLE-Daten | 59 |
| 3.7.2 Gaschromatograph und Bestimmung der Gemischzusammensetzung von MB/MP | 60 |
| 3.7.3 Messung von Flüssigkeitsdichten | 61 |
| 3.7.4 Rheometer | 62 |
| 3.8 Verwendete Chemikalien | 62 |
| 4 Auswahl und Charakterisierung eines viskosen Testgemisches..... | 63 |
| 4.1 Anforderungen an ein viskoses Testgemisch zur Messung der Trennleistung unter Rektifikationsbedingungen | 63 |
| 4.2 Auswahl eines viskosen Testgemisches | 64 |
| 4.2.1 Identifizierung viskoser Reinstoffe | 64 |
| 4.2.2 Eliminierung von Kandidaten | 65 |
| 4.2.3 Identifizierung von binären Paarungen | 67 |
| 4.2.4 Auswahl einer binären Mischung | 68 |
| 4.3 Vergleich und Bewertung der Stoffeigenschaften der Testgemische..... | 68 |
| 4.3.1 Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten | 69 |
| 4.3.2 Dichte der Flüssigkeit | 71 |
| 4.3.3 Viskosität der Flüssigkeit..... | 73 |
| 4.3.4 Oberflächenspannung..... | 75 |
| 4.3.5 Diffusionskoeffizienten..... | 76 |
| 4.3.6 Weitere physikalische Stoffeigenschaften | 79 |
| 4.4 Abschließender Vergleich der Testgemische | 79 |
| 5 Bestimmung von Trennleistung, Druckverlust, Hold-up und Verweilzeit..... | 83 |
| 5.1 Einfluss der Viskosität auf Trennleistung und Druckverlust..... | 84 |
| 5.2 Einfluss der Geometrie auf Trennleistung und Druckverlust..... | 90 |
| 5.3 Einfluss betrieblicher Parameter, Stoffeigenschaften und Geometrie auf den Hold-up..... | 93 |
| 5.3.1 Einfluss von Stoffeigenschaften und Geometrie auf den statischen Hold-up..... | 94 |
| 5.3.2 Hold-up der Flüssigkeit bei den Trennleistungsmessungen für die Gemische CB/EB und MB/MP und die untersuchten Packungen..... | 96 |
| 5.3.3 Vergleich des Hold-up unter totalem Rücklauf mit Messungen ohne Gasgegenstrom und Wasser als Arbeitsmedium..... | 99 |
| 5.4 Untersuchung der Verweilzeit der Flüssigkeit | 102 |
| 5.4.1 Einfluss der Flüssigkeitsbelastung auf die Verweilzeitverteilung | 102 |
| 5.4.2 Einfluss der Gasbelastung auf die Verweilzeitverteilung | 107 |
| 5.4.3 Messung der Verweilzeit mittels Flüssigkeitsimpulsen..... | 109 |
| 5.4.4 Vergleich der Messmethoden..... | 111 |
| 5.4.5 Vergleich des aus Verweilzeiten berechneten Hold-ups mit direkten Messwerten | 112 |
| 5.4.6 Mögliche zukünftige Untersuchungen | 116 |
| 5.5 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse..... | 117 |



| | |
|---|------------|
| 6 Evaluierung der Stofftransportmodelle und der berechneten Trennleistung | 119 |
| 6.1 Anwendung der Korrelation von O'Connell für Bodenkolonnen auf die Ergebnisse | 119 |
| 6.2 Vergleich des experimentellen Hold-up mit Ergebnissen der Stofftransportmodelle | 121 |
| 6.3 Vergleich der experimentellen Trennleistung mit den Stofftransportmodellen | 123 |
| 6.3.1 Diskussion der berechneten HETP-Werte | 123 |
| 6.3.2 Diskussion von benetzter Fläche und Stoffübergangskoeffizienten | 126 |
| 6.3.3 Anteil des Stoffübergangswiderstandes der flüssigen Phase | 130 |
| 6.4 Evaluierung der Modellierung | 132 |
| 6.4.1 Einfluss der Packungsgeometrie | 132 |
| 6.4.2 Auswirkung von Modifikationen der verwendeten Korrelationen | 133 |
| 6.5 Zusammenfassung der Modellierung | 135 |
| 7 Zusammenfassung, kritische Würdigung und Ausblick | 136 |
| 7.1 Zusammenfassung | 136 |
| 7.2 Kritische Würdigung und Ausblick | 138 |
| 8 Literaturverzeichnis | 140 |
| 9 Anhang | 149 |
| 9.1 Bestimmung der Gemischzusammensetzungen | 149 |
| 9.1.1 Chlorbenzol/Ethylbenzol | 149 |
| 9.1.2 2-Methyl-2-butanol/2-Methyl-1-propanol | 149 |
| 9.2 Daten zur Auswahl eines viskosen Stoffsystems | 151 |
| 9.3 Korrelationen zur Berechnung der Reinstoff- und Gemischeigenschaften | 152 |
| 9.3.1 Reinstoffdampfdrücke und VLE-Verhalten der binären Gemische | 152 |
| 9.3.2 Verdampfungsenthalpien | 153 |
| 9.3.3 Dichte der Flüssigkeiten | 154 |
| 9.3.4 Dichte des Dampfes | 155 |
| 9.3.5 Viskosität der Flüssigkeit | 156 |
| 9.3.6 Viskosität des Dampfes | 157 |
| 9.3.7 Oberflächenspannung | 158 |
| 9.3.8 Wärmekapazitäten der Flüssigkeiten | 159 |
| 9.4 Messunsicherheiten | 159 |
| 9.4.1 Messunsicherheit der Sattdampfdrücke | 161 |
| 9.4.2 Messunsicherheit Trennfaktoren α_{12} der Gemische CB/EB und MB/MP | 162 |
| 9.4.3 Messunsicherheit des HETP-Wertes | 163 |
| 9.4.4 Messunsicherheit der Messung der Dichte | 164 |
| 9.4.5 Messunsicherheit der Messung der Viskosität | 165 |
| 9.5 Bewertung der Messunsicherheit der VLE-Daten | 166 |
| 9.5.1 Messunsicherheit der Sattdampfdrücke | 166 |
| 9.5.2 Verhalten und Messunsicherheit der Trennfaktoren der binären Gemische | 169 |
| 9.6 Rohdaten der Trennleistungsmessungen | 172 |

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss der Viskosität der flüssigen Phase auf die Leistungsfähigkeit von Rektifikationskolonnen untersucht. Am Beispiel von zwei strukturierten Packungen mit unterschiedlicher Geometrie wurden Trennleistungsmessungen mit zwei binären Testgemischen mit niedriger und hoher Viskosität durchgeführt und für beide Gemische der Einfluss der Gasbelastung bei Drücken zwischen 20 mbar und 950 mbar gemessen. Die Bewertung der gefundenen Effekte bedarf dabei der ganzheitlichen Betrachtung aller Einflussfaktoren. Dies sind neben der Packungsgeometrie, der betrieblichen Variablen Gas- und Flüssigkeitsbelastung die stofflichen Eigenschaften Viskosität, Dichte, Oberflächenspannung und das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (VLE) der aufgetrennten Mischungen.

Um den bisher nicht bzw. unzureichend untersuchten Einfluss der Viskosität auf die Trennleistung und die Fluidodynamik von Rektifikationskolonnen zu bestimmen, wurden zunächst Messungen mit dem niedrigviskosen Gemisch Chlorbenzol/Ethylbenzol (CB/EB) durchgeführt. Genauer wurden der Druckverlust, der Hold-up der Flüssigkeit und die Kapazität der Kolonne gemessen. Die Ergebnisse stimmen trotz der Versuchsdurchführung im Miniplantmaßstab gut mit Literaturwerten überein. Im zweiten Schritt wurde ein binäres Stoffsystem gesucht und ausgewählt, welches die Anforderungen an ein Testgemisch zur Trennleistungsbestimmung erfüllt und ohne Zugabe nicht verdampfbarer Komponenten eine erhöhte Viskosität aufweist. Die Eigenschaften des gewählten Gemisches 2-Methyl-2-butanol/2-Methyl-1-propanol (MB/MP) wurden bezüglich VLE, Viskosität und Dichte experimentell bestimmt und modelliert. Anschließend wurde die Trennleistung und Fluidodynamik der Kolonne mit den bereits zuvor verwendeten strukturierten Packungen vermessen. Um tiefergehende Erkenntnisse bezüglich der Wirkungszusammenhänge zwischen den Einflussfaktoren, der Fluidodynamik und Trennleistung zu ermöglichen, wurden weiterhin der statische und dynamische Hold-up der Kolonne und die Verteilung der Verweilzeit der flüssigen Phase bei verschiedenen Bedingungen bestimmt. Abschließend wurde eine Modellierung der Trennleistung unter Berücksichtigung des Maßstabs der Kolonne durchgeführt, um gefundene Effekte besser bewerten zu können.

Insgesamt konnte mit steigender Viskosität der flüssigen Phase eine signifikante Zunahme des HETP-Wertes um 50 % gegenüber dem für CB/EB erhaltenen Wert nachgewiesen werden. Dabei erlaubte die ausgeprägte Zunahme der Viskosität für niedrige Siedetemperaturen bei MB/MP bei gleichem Verhältnis der übrigen Stoffeigenschaften in Relation zu CB/EB eine eindeutige Zuordnung des Effektes. Durch vereinfachende Annahmen des Strömungsverhaltens von Gas- und Flüssigphase war eine teils gute Voraussage der Trennleistung mit Stofftransportmodellen für den Stoffübergang möglich. Von drei evaluierten Modellen zeigte ohne Modifikationen nur das Delft-Modell eine gute Vorausberechnung des Einflusses der Viskosität. Mit Hilfe der Modelle konnte gezeigt werden, dass für die richtige Bestimmung der Trennleistung bei hoher Viskosität die Berechnung des flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten k_L entscheidend ist. Dessen Anteil steigt auf bis zu 50 % des gesamten Stofftransportwiderstandes.



Abstract

In this thesis the influence of liquid viscosity on the performance of distillation columns is investigated. In detail, two structured packings with different geometry are applied in the measurement of separation efficiency, using binary test mixtures with low and increased viscosity. For both mixtures and packings the impact of gas load is determined at pressures from 20 mbar to 950 mbar. To evaluate the effects found in the experiments, an integral assessment of all variables is needed. These variables are the packing geometry, the operational variables gas and liquid load and the physical properties viscosity, density, surface tension and the vapor-liquid-equilibrium (VLE) of the mixtures under investigation.

To determine the impact of viscosity on separation efficiency and fluid dynamics, which has not or only insufficiently been investigated up to now, first experiments with a low viscous test mixture, chlorobenzene/ethylbenzene (CB/EB), were conducted. In detail, besides the HETP the pressure drop, the liquid hold-up and the capacity were determined. The results are in good agreement with literature values although experiments were conducted with a column in miniplant scale. In the next step, a screening for a binary mixture with increased liquid viscosity was conducted. The chosen mixture 2-Methyl-2-butanol/2-Methyl-1-propanol (MB/MP) meets the requirements of distillation test mixtures without using non-volatile components, such as polymers, to increase viscosity. For the pure substance and the mixture the viscosity, density and VLE were measured and modelled. Subsequently, the separation efficiency and fluid dynamics of the distillation column were determined for the structured packings used with CB/EB before. To enable more fundamental insights into the relations and interrelation between the variables, fluid dynamics, separation efficiency and further characteristic values have been measured. These are the static and the dynamic liquid hold-up of the packings and the residence time distribution of the liquid phase. Finally, the separation efficiency was modelled. Hereby, the geometrical characteristics of the miniplant scale were taken into account to improve the assessment of the experimentally found effects.

In conclusion, a significant decrease of separation efficiency was detected for increasing viscosity. This decrease corresponds to an increase of the HETP by 50 % in comparison to the results obtained for CB/EB. In this regard, the pronounced increase of viscosity of MB/MP for low boiling temperatures, accompanied with a rather constant ratio of the other physical properties, enables a reliable assignment of the results to the impact of viscosity. Adopting simplifications for the flow behaviour of the liquid and gas phase, the evaluated mass-transfer models gave varying results for the separation efficiency. Only one of the three applied models, the Delft-model, gave good estimations in comparison with the experimental results. However, the models could be used to show that the correct determination of separation efficiency depends on the calculation the liquid side mass transfer coefficient k_L . The contribution of k_L rises up to 50 % of the whole mass transfer resistance at increased viscosity.



Symbol und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Formelzeichen

| | | |
|---------------------|---|--|
| a_P | spezifische Oberfläche der Packung | $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ |
| a_{eff} | benetzte Oberfläche der Packung, Analogon zu Phasengrenzfläche | $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ |
| a_i | Assoziationsfaktor der Komponente i zur Berechnung von $D_{12,L}$ | – |
| b | Basislänge der Wellung einer strukturierten Packung | m |
| c_{Tracer} | Tracerkonzentration | mol m^{-3} |
| c_p | Wärmekapazität | $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
| D_{12} | Diffusionskoeffizient | $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ |
| d | Durchmesser | m |
| E_{OGM} | Bodenwirkungsgrad einer Bodenkolonie | % |
| $f(t)$ | Verweilzeitdichtefunktion | s^{-1} |
| $F(t)$ | Verweilzeitsummenfunktion | – |
| F_G | Gasbelastungsfaktor | $\text{Pa}^{0,5}$ |
| F'_s | empirischer Faktor in SRP-Modell für statischen Hold-up | – |
| F_{se} | empirischer Faktor in SRP-Modell für benetzte Fläche | – |
| F_t | empirischer Faktor in SRP-Modell für gesamten Hold-up | – |
| g | Schwerebeschleunigung | $9,81 \text{ m s}^{-2}$ |
| Δg_{ij} | Wechselwirkungsenergie, Parameter der NRTL-Gleichung | J mol^{-1} |
| H_P | Höhe des Packungsbettes | m |
| h | Höhe der Wellung einer strukturierten Packung | m |
| h_L | Hold-up der Flüssigkeit, volumetrisch | $\text{m}^3_L \text{m}^{-3}_P$ |
| h_{PE} | Höhe eines Packungselementes | m |
| Δh_{LG} | Verdampfungsenthalpie | kJ kg^{-1} |
| HTU_G | Höhe einer gasseitigen Übergangseinheit | m |
| HTU_{Go} | Höhe einer Übergangseinheit, bezogen auf die Gasphase | m |
| HTU_L | Höhe einer flüssigkeitsseitigen Übergangseinheit | m |
| K | Gleichgewichtskonstante | – |
| k | Stoffübergangskoeffizient | m s^{-1} |
| L | Länge | m |
| $L_{G,PE}$ | Länge des Strömungsweges der Gasphase durch die Packung | m |
| L_P | Linienlänge der Packung im Kolonnenquerschnitt | m |
| M | Stabilisierungsindex | mN m^{-1} |
| M_i | Molekulargewicht der Komponente i | kg kmol^{-1} |
| n_{th} | Anzahl theoretischer Stufen | – |
| p | Gesamtdruck, Betriebsdruck | bar |
| p_i^0 | Sattdampfdruck der Komponente i einer Mischung | bar |
| $\Delta p/\Delta z$ | spezifischer Druckverlust für Korrelation zur Berechnung des Hold-up | Pa m^{-1} |
| R | Allgemeine Gaskonstante | $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
| r | Radius | m |
| s | Seitenlänge der Wellung einer strukturierten Packung | m |
| s_0 | Seitenlänge der Wellung einer strukturierten Packung orthogonal zur Wellung | m |



| | | |
|-----------|---|---|
| T | Temperatur | K |
| T_k | kritische Temperatur | K |
| t | Zeit | s |
| t_i | charakteristischer Punkt der Verweilzeitverteilung | s |
| t_m | mittlere Verweilzeit | s |
| U | Spannung | V |
| u | Geschwindigkeit der Gas- / Flüssig-Phase | m s^{-1} |
| u_c | Kombinierte Standardmessunsicherheit | entspr. Messgröße |
| V | Volumen | m^3 |
| \dot{V} | Volumenstrom | $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ |
| V_i | molares Volumen der Komponente i am Normalsiedepunkt | $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
| w_L | Flüssigkeitsbelastung | $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ |
| x_i | Molanteil der Komponente i in der flüssigen Phase | $\text{mol}_i \text{mol}^{-1}_{\text{ges}}$ |
| y_i | Molanteil der Komponente i in der dampfförmigen Phase | $\text{mol}_i \text{mol}^{-1}_{\text{ges}}$ |
| z | Laufhöhe in Kolonnenachse, beginnend am Kopf | m |

Griechische Formelzeichen

| | | |
|-----------------------|--|------------------------------|
| α_{12} | Trennfaktor, relative Flüchtigkeit | — |
| $\bar{\alpha}_{12}$ | geometrisch gemittelter Trennfaktor | — |
| α_{ij} | Nonrandomness-Parameter der NRTL-Gleichung | — |
| α | Neigungswinkel der Wellung einer strukturierten Packung | $^\circ$ |
| α_{eff} | Fließwinkel der Flüssigkeit entsprechend der Falllinie | $^\circ$ |
| γ_i | Aktivitätskoeffizient | — |
| δ_L | Filmdicke der Flüssigkeit | m |
| ε | Porosität | $\text{m}^3 \text{m}_p^{-3}$ |
| η | Dynamische Viskosität | mPas |
| Θ | Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Oberfläche | $^\circ$ |
| Θ_t | Dimensionslose Verweilzeit | — |
| ϑ | Temperatur | $^\circ\text{C}$ |
| λ | Strippingfaktor | — |
| ζ_{GL} | Reibungskoeffizient der Gasphase | — |
| ρ | Dichte | kg m^{-3} |
| σ | Oberflächenspannung | mN m^{-1} |
| τ_{ij} | Dimensionsloser Wechselwirkungsparameter im NRTL-Modell | — |
| Φ_{ij} | Faktor zur Berechnung der Viskosität von Gasgemischen | — |
| φ | Flüssigkeitsbenetzter Anteil des Querschnittes in Strömungskanal | — |
| Ω | Flächenanteil der Lochung der strukturierten Packung | — |

Allgemeine Indices

| | |
|--------------|---|
| 1 | tiefer siedende Komponente in binärem Gemisch |
| 2 | höher siedende Komponente in binärem Gemisch |
| b | Siedezustand (boiling point) |
| dyn | dynamischer Anteil des Hold-up |



| | |
|-------------|---|
| <i>e</i> | effektive Geschwindigkeit von Flüssig- und Dampfphase |
| <i>G</i> | Bezug auf Gas / Dampf |
| <i>g</i> | gravimetrisch, Massenanteil |
| <i>h</i> | hydraulisch |
| <i>i</i> | Nummer der Komponente eines Gemisches |
| <i>K</i> | Kolonne |
| <i>k</i> | kritische Temperatur |
| <i>L</i> | Bezug auf Liquid, Flüssigkeit |
| <i>lam</i> | laminar |
| <i>o</i> | oberes Ende eines Kolonnensegmentes |
| <i>P</i> | Packung |
| <i>PE</i> | Packungselement |
| <i>s</i> | Leerrohrgeschwindigkeit (superficial) |
| <i>stat</i> | statischer Teil des Hold-up |
| <i>turb</i> | turbulent |
| <i>u</i> | unteres Ende eines Kolonnensegmentes |
| <i>V</i> | Bezug auf Dampf |

Dimensionslose Kennzahlen

| | | |
|----|----------------|------------------------------|
| Bo | Bodensteinzahl | $u L D_{ax}^{-1}$ |
| Ca | Kapillarzahl | $\eta u \sigma^{-1}$ |
| Eo | Eötvös-Zahl | $\rho g r^2 \sigma^{-1}$ |
| Fr | Froude-Zahl | $u^2 g^{-1} L^{-1}$ |
| Re | Reynolds-Zahl | $\rho u L \eta^{-1}$ |
| We | Weber-Zahl | $\rho u^2 L \sigma^{-1}$ |
| Sc | Schmidt-Zahl | $\eta \rho^{-1} D_{12}^{-1}$ |
| Sh | Sherwood-Zahl | $k L D_{12}^{-1}$ |

Abkürzungen

| | |
|-------|--|
| CB | Chlorbenzol |
| C6/C7 | Testgemisch Cyclohexan/n-Heptan |
| EB | Ethylbenzol |
| FRI | Fractionation Research Inc. |
| GC | Gaschromatograph |
| HETP | Height equivalent of one theoretical plate, Höhe einer theoretischen Trennstufe |
| LRF | Liquid resistance fraction, Anteil des Stofftransportwiderstandes am ges. Widerstand |
| MB | 2-Methyl-2-butanol |
| MP | 2-Methyl-1-propanol |
| PE | Packungselement |
| PEG | Polyethylenglykol |
| RL | Rücklauf der Rektifikationskolonne |
| SRP | Separations Research Program (Austin) |
| VLE | Vapor-Liquid-Equilibrium, Dampf-Flüssig-Gleichgewicht |



1 Einleitung

Die Rektifikation ist in der Prozessindustrie die wichtigste Methode für viele Stofftrennungen (Kister, 1992). Das „Arbeitspferd“ der Trennapparate (Fair, 1990) ist jedoch auch eine energieintensive Methode, die aber aufgrund eines sehr hohen volumenspezifischen Stofftransports geringe Apparatekosten verursacht und daher für Trennaufgaben in großskaligen Anwendungen prädestiniert ist (Fair, 1983). In Folge steigender Anforderungen an die Energieeffizienz von Produktionsprozessen auf der einen und dem Druck, bei sinkenden Produktlebenszykluszeiten Investitionen und Betriebskosten zu minimieren auf der anderen Seite, kommt der Auslegung einer Kolonne eine besondere Wichtigkeit zu. Strukturierte Packungen, die seit den 1960er Jahren erfolgreich in Rektifikation und Absorption eingesetzt werden (Spiegel und Meier, 2003), bieten in diesem Kontext eine hohe Trennleistung bei gleichzeitig geringem Druckverlust. Letzterer bestimmt unter anderem die Spreizung der Siedetemperaturen in Sumpf und Kopf der Kolonne und damit die verwendbaren Wärmequellen und Senken in einem Prozess. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit für strukturierte Packungen untersucht, welchen Einfluss die Packungsgeometrie, die Betriebsbedingungen und die physikalischen Stoffeigenschaften des zu trennenden Gemisches auf die für eine Auslegung relevanten Parameter haben.

Der Viskosität der flüssigen Phase kommt eine besondere Rolle zu, denn sie beeinflusst Fluidodynamik und Stofftransport und somit Druckverluste, die Kapazität und die Trennleistung einer Kolonne. Dieser Einfluss ist aber im Gegensatz zur Verdampfung wenig untersucht und in der freien Literatur sind vorrangig Daten für die Trennung niedrigviskoser Gemische vorhanden (Böcker und Ronge, 2005). Für die optimale Auslegung einer Kolonne muss aber die Leistung der trennwirksamen Einbauten für das jeweilige Stoffsystem und die Betriebsbedingungen bekannt sein. Insbesondere für Anwendungen wie die Reaktivdestillation müssen der Flüssigkeitsinhalt der Kolonne und die Trennleistung genau berechnet werden können. Dabei kann eine erhöhte Viskosität auftreten, wenn zum Beispiel (Bio-) polymerhaltige Gemische getrennt werden, Partikel enthalten sind oder ionische Flüssigkeiten als homogener Katalysator oder Entrainer eingesetzt werden.

Grundsätzlich erfolgt die Auslegung von Kolonnen durch experimentelle Messwerte oder die Berechnung mit Stofftransport- und Druckverlustmodellen. Letztere liefern nach (Schultes, 2013) jedoch nur für solche Einbauten und Bedingungen verlässliche Ergebnisse, für die sie entwickelt wurden und wenn die Stoffeigenschaften im industriellen Einsatz nicht zu stark von denen der Testgemische abweichen, die zur Modellvalidierung genutzt wurden. Weichen die Prozessbedingungen von denen der Validierung ab, sind Technikumsversuche notwendig. Ziel dieser Arbeit ist es daher, den Einfluss erhöhter Viskosität auf die Trennleistung von strukturierten Packungen zu bestimmen und damit eine Datengrundlage für die Überprüfung und ggf. für die Verbesserung von Stofftransportmodellen zu liefern.

Da die Wirkungszusammenhänge von Stoffeigenschaften, Packungsgeometrie, Betriebsbedingungen, fluidodynamischen Phänomenen und Stofftransport vielfältig sind, ist ein breiter Betrachtungsansatz notwendig. Ein wichtiger Aspekt ist die für den Stofftransport zur Verfügung stehende Phasengrenzfläche. Viele Untersuchungen hierzu wurden für regellose Schüttungen (Onda et al., 1968; Shi und Mersmann, 1985) mit wässrigen System durchgeführt. Es ist zu hinterfragen, ob die für wässrige Systeme entwickelten Korrelationen die Benetzung mit



organischen Lösungsmitteln bei der Rektifikation richtig abbilden. Ein weiterer Punkt ist das Auftreten verschiedener Strömungsformen in den Packungen. Wie in (Janzen et al., 2013) mittels Computertomographie gezeigt wurde, beeinflussen Viskosität und Flüssigkeitsbelastung den Anteil dieser Strömungsformen, die unterschiedliche Beiträge zum Stoffübergang leisten. In den etablierten Stofftransportmodellen für Packungen (Billet und Schultes, 1995; Olujić et al., 2004; Rocha et al., 1993, 1996) wird von der Benetzung der Oberfläche durch eine kontinuierliche Filmströmung mit gleichmäßiger Dicke ausgegangen. Dies entspricht aber zumindest für geringe Flüssigkeitsbelastungen nicht den realen Vorgängen (Bradt Müller et al., 2015). Weiterhin wird der gasseitige Stoffübergang vielfach durch Korrelationen in Analogie zur Strömung durch gerade Kanäle wie in „wetted wall column“ Experimenten modelliert. Die von (Rejl et al., 2015) gefundenen Abhängigkeiten von der Gasgeschwindigkeit zeigen jedoch Abweichungen von der zu Grunde liegenden Modellvorstellung.

Die Validierung von Stofftransportmodellen (Fair et al., 2000; Olujić et al., 2013, 2015; Olujić und Seibert, 2014) erfolgt vorzugsweise in Rektifikationskolonnen mit großem Durchmesser und mit wenigen, niedrigviskosen Standardtestgemischen (Onken und Arlt, 1990; Ottenbacher et al., 2011). Die in der Literatur für erhöhte Viskosität vorliegenden Daten lassen nur bedingt Rückschlüsse zu, da diese in Absorptionsversuchen mit wässrigen Gemischen (Hu et al., 2013; Song et al., 2014) bzw. für Bodenkolonnen (Mahiout und Vogelpohl, 1985, 1986, 1987) gemessen wurden. Böcker und Ronge (2005) untersuchten das Gemisch Chlorbenzol/Ethylbenzol (CB/EB) unter Zugabe eines Polymeres zur Erhöhung der Viskosität und stellten eine starke Abnahme der Trennleistung fest. Die Messung der Trennleistung unter totalem Rücklauf ist so aber nicht mehr möglich und es müssen große Mengen Chemikalien eingesetzt werden. Ein binäres Testgemisch mit erhöhter Viskosität der flüssigen Phase zur Untersuchung der Vorgänge bei der Rektifikation lag zu Beginn dieser Arbeit jedoch nicht vor.

Eine zentrale Aufgabe ist es daher, ein solches Gemisch zu finden und zu charakterisieren. Weiterhin ist es das Ziel den Einfluss der Viskosität auf die Trennleistung und Kapazität von strukturierten Packungen zu quantifizieren und Zusammenhänge herauszuarbeiten. Hierzu wird zunächst in Kapitel 2 der Stand des Wissens bezüglich Trennleistungsmessungen, dem Einfluss von Stoffeigenschaften, Packungsgeometrie, Gas- und Flüssigkeitsbelastung und weiteren Faktoren dargestellt. Weiterhin werden etablierte Stofftransportmodelle zur Berechnung der Trennleistung vorgestellt. Nach der Beschreibung der Versuchsanlage und der verwendeten Methoden in Kapitel 3 wird der Auswahlprozess eines viskosen Testgemisches zur Bestimmung der Trennleistung in Kapitel 4 dargestellt. Die Eigenschaften des ausgewählten Gemisches, wie das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht, wurden experimentell bestimmt und werden im Vergleich zum Referenztestgemisch CB/EB diskutiert. Die bereitgestellten Daten ermöglichen Trennleistungsmessungen bei erhöhter Viskosität. Die Ergebnisse der Messung der Trennleistung bei niedriger und erhöhter Viskosität für zwei Packungsgeometrien werden in Kapitel 5 vorgestellt. Weiterhin wird der Einfluss der Viskosität auf den Hold-up der Flüssigkeit und die Verweilzeit untersucht. Nachfolgend werden in Kapitel 6 verschiedene Stofftransportmodelle auf ihre Fähigkeit überprüft die gefundene Änderung des HETP-Wertes bei erhöhter Viskosität vorauszurechnen. In der abschließenden Zusammenfassung werden die einzelnen Erkenntnisse im Kontext betrachtet. In der kritischen Würdigung und dem Fazit werden Verbesserungspotentiale und Handlungsempfehlungen für weiterführende Forschungsaktivitäten abgeleitet.



2 Stand des Wissens

Rektifikation ist die Trennung von Stoffgemischen im Gegenstrom von Dampf und Flüssigkeit. Ein Verdampfer am Kolonnensumpf sorgt für die Erzeugung der aufwärts strömenden Dampfphase, ein Kondensator am Kopf der Kolonne kondensiert diesen Dampf. Ein Teil des Destillates wird als sogenanntes Kopfprodukt abgezogen, der Rest wird der Kolonne als Rücklauf wieder zugeführt und strömt schwerkraftgetrieben zum Sumpf. Die Rektifikationskolonne hat dabei die Aufgabe Phasengrenzfläche für den Stoffübergang bereitzustellen. Diese Bereitstellung kann durch verschiedene trennwirksame Einbauten erreicht werden. Zum einen kann auf den Sieb-, Glocken-, oder Ventilböden einer Bodenkolonne Flüssigkeit im Kreuzstrom zum aufwärts strömenden Dampf geführt werden, wobei sich eine Zweiphasenschicht ausbildet. Die Phasengrenzfläche ist durch die Anzahl und Größe der Dampfblasen und Flüssigkeitstropfen gegeben. Alternativ werden in Packungskolonnen regellose Schüttungen aus Füllkörpern oder strukturierte Packungen von Flüssigkeit überströmt und benetzt. Die Dampfphase strömt durch den freien Querschnitt, der nicht von den Füllkörpern und der sie benetzenden Flüssigkeit belegt ist. Der im letzteren Fall auftretende Druckverlust ist gegenüber Bodenkolonnen geringer bzw. können höhere Gasbelastungen eingestellt werden, bevor ein Mitreißen von Tropfen durch die Dampfphase zum Fluten und der sprunghaften Abnahme der Trennleistung führt. Im Rahmen dieser Arbeit werden strukturierte Packungen untersucht. Sie weisen im Vergleich zu Packungen aus Füllkörpern niedrigere Druckverluste bei einer hohen Trennleistung auf.

Für Bodenkolonnen gab O'Connell bereits 1946 eine einfache Korrelation zur Berechnung des Einflusses der Viskosität auf den Bodenwirkungsgrad an, bei der dieser mit dem zunehmenden Produkt aus Trennfaktor und dynamischer Viskosität $\alpha_{12} \cdot \eta_L$ abnimmt (Schweitzer, 1988). Für Siebbodenkolonnen gibt es ausführliche Untersuchungen von Mahiout und Vogelpohl (Mahiout und Vogelpohl, 1987) im Bereich $10 < \eta_L < 100$ mPas. Durch Zugabe eines Polymers zu dem Testgemisch Chlorbenzol/Ethylbenzol konnten (Böcker und Ronge, 2005) für eine Packungskolonne eine starke Abnahme der Trennleistung mit steigender Viskosität zeigen. Öffentlich ist aber nur die prozentuale Änderung zugänglich. In anderen Arbeiten wie z.B. von (Hu et al., 2013; Song et al., 2014) wurde mit strukturierten Packungen in Absorptionsversuchen und wässrigen Lösungen gearbeitet. Diese unterscheiden sich jedoch stark in ihren Benetzungseigenschaften vom Verhalten organischer Lösungsmittel bei der Rektifikation. Außerdem wurde mit den sich ändernden Anteilen von Glycerin bzw. Aminen nicht nur die Viskosität, sondern auch die Sorptionseigenschaften der Fluide verändert. Für Packungskolonnen liegt für rektifizierende Systeme zum Einfluss erhöhter Viskosität auf die Trennleistung keine systematische Untersuchung vor.

Im Rahmen von Experimenten ist es durch Variation der Gemischkomponenten kaum möglich, ausschließlich die Viskosität der Flüssigkeit zu ändern. Die sich ebenfalls ändernden übrigen stofflichen Eigenschaften wie Dichte und Oberflächenspannung stellen wichtige Einflussfaktoren dar. Des Weiteren hat die Viskosität über den flüssigkeitsseitigen Diffusionskoeffizienten direkt und durch das Verhalten der Flüssigkeitsströmung indirekt Einfluss auf die Trennleistung. Weiterhin beeinflussen die Dichte und die Oberflächenspannung die Fluiddynamik. Die Bewertung des Einflusses der Viskosität bedarf deshalb einer ganzheitlichen Betrachtung vieler Vorgänge. Daher werden zunächst die Vorgänge in einer Kolonne im Allgemeinen



und in strukturierten Packungen im Speziellen betrachtet. Anschließend werden die Stoffe und Testgemische diskutiert, die zur Bewertung von trennwirksamen Kolonneneinbauten verwendet werden. Daraufhin werden der Stand des Wissens bezüglich der Messung von Trennleistung und Fluidodynamik in Packungen sowie relevante Einflussgrößen betrachtet. Ein weiterer Zugang für die Analyse und das Verständnis der Vorgänge ist die Bestimmung der Verweilzeit in Kolonnen. Abschließend werden mehrere etablierte Stofftransportmodelle vorgestellt und verglichen, die später auf die experimentellen Ergebnisse für ein niedrig und ein viskoses Testgemisch angewendet werden.

2.1 Stofftrennung mittels Rektifikation

Wie bereits dargelegt wurde, beruht die Stofftrennung mittels Rektifikation auf dem Gegenstrom von Dampf- und Flüssigphase eines Gemisches aus Komponenten mit unterschiedlicher Flüchtigkeit. Dieser Vorgang ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Unabhängig von der Art der verwendeten Kolonneneinbauten ist zwischen den physisch vorhandenen Baueinheiten, wie einem Boden oder einem Packungselement (PE), und den theoretischen Gleichgewichtsstufen zu unterscheiden. Abbildung 2.1 A zeigt den Kopf einer mit strukturierten Packungen ausgerüsteten Kolonne. Bei totaler Kondensation entspricht die Zusammensetzung des Kondensates (L) $x_{1,0}$ der des Dampfes (V) $y_{1,1}$. Dabei referenziert der erste Index die niedrigsiedende Komponente 1 eines binären Gemisches und der zweite Index die theoretische Stufe. Der Dampfstrom $y_{1,1}$ und der Flüssigkeitsstrom $x_{1,1}$ stehen zueinander im stofflichen Gleichgewicht und verlassen die erste theoretische Stufe $n_{th} = 1$.

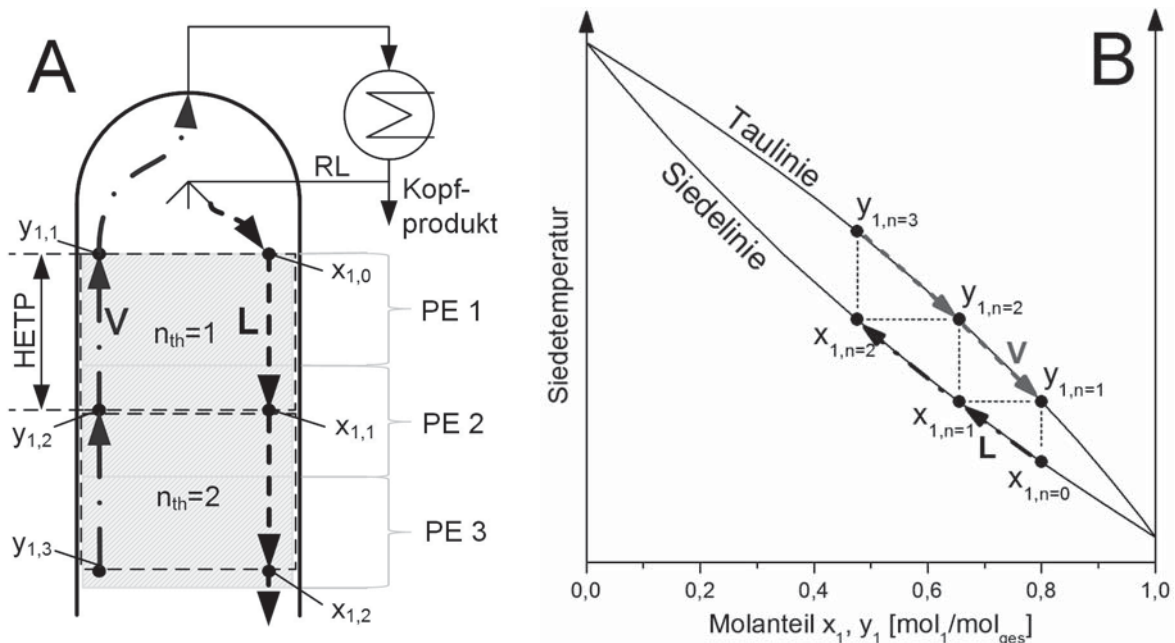


Abbildung 2.1: A: Schematische Darstellung des Gegenstroms von Dampf und Flüssigkeit in einer Rektifikationskolonne; B: Darstellung der resultierenden Molanteile an den Übergängen der theoretischen Stufen im T-xy-Diagramm

Wie Abbildung 2.1 B zeigt, weisen nach dieser idealisierten Vorstellung die sich in einem Querschnitt begegnenden Stoffströme die gleichen Molanteile auf. Die Triebkraft für den Stofftransport über die Phasengrenze ist durch das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (VLE) bedingt,



welche im Diagramm optisch durch den vertikalen Abstand von Tau- und Siedelinie beschrieben wird. Die Höhe einer theoretischen Stufe bzw. der HETP-Wert (Height equivalent to one theoretical plate) ist an der Position erreicht, an der die flüssige Phase die Zusammensetzung $x_{1,1}$ hat, die mit $y_{1,1}$ im thermodynamischen Gleichgewicht steht. In einem Querschnitt hat der Dampf somit eine höhere Temperatur als die Flüssigkeit. Es kommt daher zu Wärme- und Stofftransport. Die flüssige Phase nimmt Wärme vom heißeren Dampf auf, wobei eine gewisse Menge Dampf kondensiert. Das Kondensat enthält einen größeren Anteil der hochsiedenden Komponente, wodurch der Niedersieder im weiter aufsteigenden Dampf aufkonzentriert wird. Analog führt der Wärmeübergang im Falle der Flüssigkeit zu einer Temperaturzunahme und zu einer Verdampfung. Dieser Dampf enthält mehr Niedersieder als die verbleibende Flüssigkeit. Dieser Vorgang wird in Abbildung 2.1 B durch die auf den Gleichgewichtslinien verlaufenden gestrichelten und strichpunktierten Pfeile dargestellt.

Der in der Kolonne herrschende Absolutdruck p_{ges} kann für Versuche im Vakuum durch Kombination der Gesetze von Dalton und Raoult berechnet werden ($p_i = p_{ges} \cdot y_i$). Gl. 2.1 zeigt die um die Aktivitätskoeffizienten γ_1 und γ_2 erweiterte Form zur Berücksichtigung von Nichtidealitäten der flüssigen Phase.

$$p_{ges} = p_1 + p_2 = \gamma_1(x_1, T_b) \cdot x_1 \cdot p_1^0(T_b) + \gamma_2(x_1, T_b) \cdot x_2 \cdot p_2^0(T_b) \quad \text{Gl. 2.1}$$

Es sei darauf hingewiesen, dass im weiteren Verlauf im Zusammenhang mit VLE-Daten von Dampf gesprochen wird. In Bezug auf die Strömung des Dampfes durch die Packung, die dabei auftretenden Druckverluste, die Turbulenz in der Phase etc. werden jedoch, im Einklang mit dem üblichen Sprachgebrauch, die Begriffe Gasphase und Gasbelastung verwendet.

Der Aufwand zur Trennung eines Gemisches wird durch den Unterschied der Zusammensetzung der im Gleichgewicht stehenden Phasen bestimmt (Triebkraft für Stofftransport). Er wird durch den Trennfaktor α_{12} quantifiziert. Dieser lässt sich allgemein aus dem Quotienten der Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 bzw. den Molanteilen in Dampf- und Flüssigphase nach Gl. 2.2 berechnen.

$$\alpha_{12} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{\gamma_1(x_1, T_b) \cdot p_1^0(T_b)}{\gamma_2(x_1, T_b) \cdot p_2^0(T_b)} \quad \text{Gl. 2.2}$$

Werden die Molanteile in Dampf- und Flüssigphase entsprechend $p_i = p_{ges} \cdot y_i$ und Gl. 2.1 ausgedrückt und in Gl. 2.2 eingesetzt, wird die alternative Formulierung des Trennfaktors durch die Satttdampfdrücke und Aktivitätskoeffizienten erhalten. Diese können mit geeigneten Modellen berechnet werden, um somit den Trennfaktor für beliebige Bedingungen zu erhalten. Die Aktivitätskoeffizienten können mit verschiedenen Modellen wie Margules, Wilson, NRTL und UNIQUAC nach Anpassung von Parametern berechnet werden oder mit Gruppenbeitragsmethoden wie UNIFAC abgeschätzt werden (Lüdecke und Lüdecke, 2000).

Durch den Trennfaktor kann mit Hilfe der Fenske-Gleichung (Fenske et al., 1934) für binäre Gemische bestimmt werden, welche Molanteile in der flüssigen Phase n theoretische Gleichgewichtsstufen oberhalb (Index o) der unteren Ebene (Index u) in einer Kolonne herrschen.



$$\frac{x_{1,o}}{x_{2,o}} = \alpha^{n_{th}} \frac{x_{1,u}}{x_{2,u}} \quad \text{Gl. 2.3}$$

Umgekehrt kann durch Umstellen von Gleichung Gl. 2.3 nach n_{th} aus den Molanteilen, die bei einem Versuch gemessen werden, die Zahl der theoretischen Stufen und damit der HETP-Wert von Einbauten bestimmt werden (siehe hierzu Kapitel 3.2.2). Streng genommen ist ein über der Kolonnenhöhe konstanter Trennfaktor die Voraussetzung hierfür.

Die Trennleistung einer Kolonne bzw. ihrer trennwirksamen Einbauten, quantifiziert durch den HETP-Wert, ist die Fähigkeit bei gegebener Bauhöhe möglichst viele theoretische Trennstufen bereitzustellen. Der HETP-Wert ist gering, wenn viel Stofftransport zwischen den Phasen stattfindet. Der Stoffdurchgang nimmt mit der für diesen Vorgang zur Verfügung stehenden Phasengrenzfläche zu. Außerdem bestimmen die Stoffübergangswiderstände auf Dampf- und Flüssigseite den gesamten Stoffdurchgang. Ziel einer Optimierung von Packungen ist es somit möglichst viel benetzte Oberfläche als Phasengrenzfläche zur Verfügung zu stellen und durch geeignete Strömungsführung für eine hohe Durchmischung in den Phasen zu sorgen, um den Stofftransport zu verbessern. Dies stellt ein Optimierungsproblem dar, weil durch feinere Packungsstrukturen mit stärkerer Umlenkung der Gasphase der Druckverlust zunimmt und die maximale Belastung mit Dampf und Flüssigkeit abnimmt.

2.1.1 Strömungswege und Stofftrennung in strukturierten Packungen

Strukturierte Packungen unterscheiden sich gegenüber aus Füllkörpern bestehenden Schüttungen durch ihre regelmäßige Geometrie. Von Flüssigkeit benetzbare Oberfläche wird zumeist durch eine Faltblattstruktur erzeugt. Wie Abbildung 2.2 zeigt, ist ein Packungselement dabei aus mehreren Lagen gefalteter Bleche aufgebaut. Hersteller dieser Packungen sind Firmen wie Montz, Sulzer, Koch-Glitsch, RVT PE und viele mehr. Charakteristisch für eine Packung ist der Winkel α zwischen der Wellung und der Vertikalen, dabei sind Werte von 45° und 60° üblich. Eine Packung mit abweichendem Aufbau und guten Stofftransporteigenschaften bei geringem Druckverlust zeigen (Schultes und Chambers, 2007).

Die ersten verfügbaren strukturierten Packungen waren aus Drahtgewebe gefertigt. Später kamen solche aus dünnen Blechen (Mellapak, Montz Pak) hinzu. Etwa seit dem Jahr 2000 sind sogenannte Hochleistungspackungen auf dem Markt, die bei gleicher Trennleistung geringere Druckverluste aufweisen und somit höhere Gasbelastungen und die Erhöhung der Kapazität einer Kolonne bei gleichem Durchmesser ermöglichen (Spiegel und Meier, 2003). Dies wird durch eine lokale Erhöhung des Winkels der Wellung α an den Übergängen der Packungselemente erreicht. Hierdurch wird der Hold-up der Flüssigkeit in diesem Bereich reduziert und die Umlenkung der Gasphase verringert. In Folge dessen wird der Flutpunkt, das heißt die Gasbelastung, bei der Flüssigkeit aufgestaut wird, zu höheren Werten verschoben. Den strukturierten Packungen ist gemein, dass die Gasphase, wie in Abbildung 2.2 links dargestellt, durch die Dreieckskanäle strömt, die sich durch die Wellung bilden. Damit bestimmt der Winkel α den Strömungsweg. Dieser wird, wie Abbildung 2.1 zeigt, gegenüber der Strömung vertikal durch einen leeren Kolonnenmantel verlängert. Bei gleicher Leerrohrgeschwindigkeit nimmt dadurch die Strömungsgeschwindigkeit der Gasphase zu. In Folge dessen steigt mit geringeren Winkeln α die Turbulenz, und der Stoffübergang wird verbessert. In perforierten Packungen, wie der in



Abbildung 2.2 gezeigten Mellapak 500.Y (M500.Y), können Gas- und Flüssigphase aber auch durch die Lochung in einem im Mittel steileren Winkel zur Vertikalen strömen.

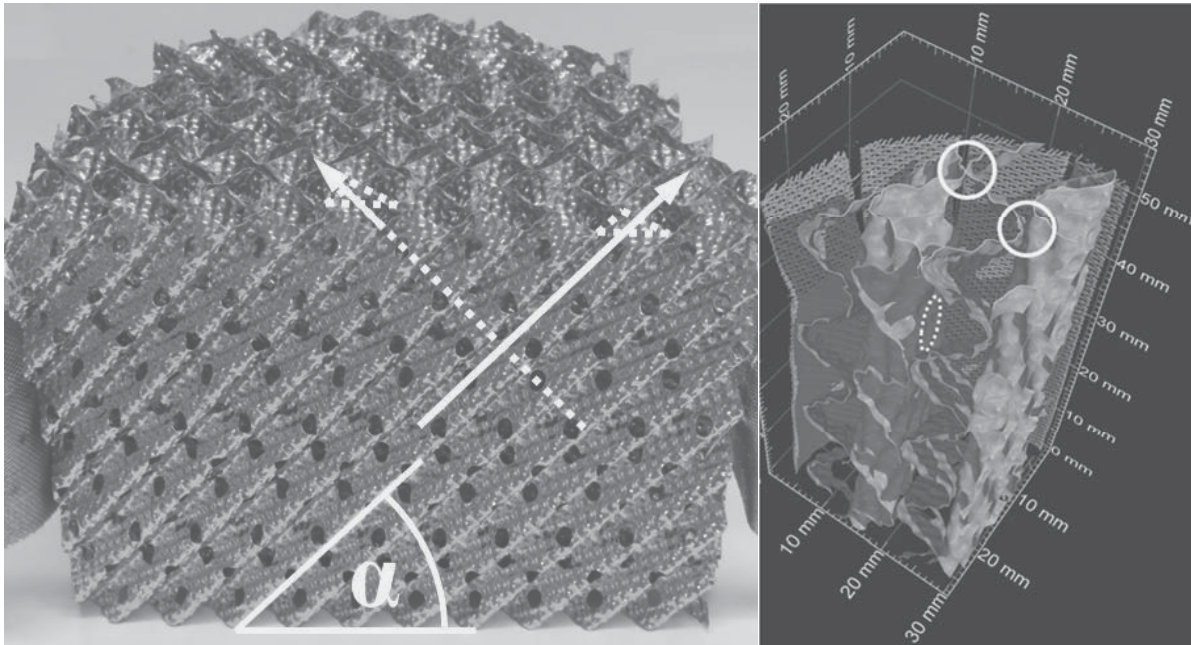


Abbildung 2.2: Links: Hälfte eines DN 150 Packungselementes (Mellapak 500.Y); Rechts: Schnitt durch ein computertomographisches Bild eines Packungselementes DN50 (Mellapak 500.Y, eigene Messung), Kreise: Kontaktpunkte der Packungslagen, gestricheltes Oval: Berührungsebene der Gasströmung durch Kanäle der Wellung

Unter Vernachlässigung der Perforation entspricht die Gasströmung weitgehend der durch ein Rohr, mit dem hydraulischen Durchmesser als charakteristische Länge. In der Modellierung des Stoffübergangs werden daher die Abhängigkeiten häufig entsprechend den Vorgängen in einer „wettered wall column“ beschrieben (Rejl et al., 2015). Allerdings ist zu beachten, dass jeweils eine Seite der Kanäle offen gegenüber der Strömung durch die Kanäle der benachbarten Lage ist und daher nicht mit Flüssigkeit benetzt ist. Die Strömungsrichtung des Gases im Nachbarkanal verläuft, wie in Abbildung 2.2 für die zweite Lage angedeutet, für $\alpha = 45^\circ$ mit einem Winkel von 90° gegenüber der ersten Lage. An diesen Kontaktstellen kann von einer Interaktion beider Gasströmungen, einer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeiten gegenüber einem geschlossenem Rohr und somit einer Erhöhung der Turbulenz ausgegangen werden. Für den Stoffübergang und seine Modellierung stellt sich die Frage, wie der offene, nicht benetzte Teil eines Dreieckskanals gegenüber der Modellvorstellung der wetted wall column zu berücksichtigen ist. Laut Olujić et al. (2012) wird die Übereinstimmung des Modelles mit experimentellen Ergebnissen verbessert, wenn die fehlende Grenzfläche bei der Berechnung der Sherwood-Zahl vernachlässigt wird. Die zu Grunde liegende These ist, dass durch den Gas/Gas-Kontakt zwischen den Kanälen den Stoffübergang entsprechend dem Anteil der offenen Seite eines Kanals am gesamten Umfang verbessert wird.

Wird die flüssige Phase betrachtet, strömt diese in der idealen Vorstellung als Film auf der Packungsoberfläche. Ihr Strömungsweg ist zwar laut Zogg steiler, folgt aber im Wesentlichen dem durch die Geometrie gegebenen Weg (Zogg, 1973). Eine Betrachtung der Strömungsformen der Flüssigkeit erfolgt in Kapitel 2.4. Der durch die Schwerkraft getriebene ablaufende Flüssig-



keitsfilm läuft für geringere Werte von α langsamer ab. Die Kontaktzeit zwischen Dampf und Flüssigkeit nimmt daher zu.

Die Packungen verschiedener Hersteller unterscheiden sich in Details der Geometrie. Generell gibt es für jedes der Produkte eine Familie mit unterschiedlich feiner Struktur, das heißt mit unterschiedlicher Dicke der Packungslagen. Es resultieren volumenspezifische Oberflächen a_p von $200 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ bis $750 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$. Die spezifische Oberfläche ist der wesentliche Parameter für die Trennleistung einer Packung, da mit ihr prinzipiell die Phasengrenzfläche und damit auch die Anzahl der theoretischen Stufen je Meter (NTSM-Wert) steigen. Dies setzt aber die vollständige Benetzung der Packungsoberfläche voraus. In Realität ist nicht die gesamte Packungsoberfläche benetzt. Weiterhin weicht die dreidimensionale Oberfläche der Flüssigkeit von der benetzten Fläche ab. Gebräuchlich ist es trotzdem, die Phasengrenzfläche als den benetzten Anteil der Oberfläche der Packung aufzufassen (Shi und Mersmann, 1985).

2.1.2 Einfluss thermophysikalischer Stoffeigenschaften, geometrischer und betrieblicher Parameter auf die Stofftrennung in Packungen

Die Leistungsfähigkeit einer Kolonne, das heißt zum einen, ihre Fähigkeit ein Stoffgemisch aufzutrennen und bestimmte Reinheiten des Kopf- und Sumpfproduktes zu realisieren, und zum anderen ihre Kapazität, das heißt einen bestimmten Mengenstrom dieser Mischung aufzutrennen, werden durch mehrere Faktoren bestimmt. Bei gegebener Höhe und Durchmesser eines Apparates beeinflusst die Geometrie der gewählten Einbauten, wie zuvor in 2.1.1 dargelegt, die Anzahl der realisierten theoretischen Trennstufen je Meter Packungshöhe und die maximale Belastung mit Dampf und Flüssigkeit. Aber auch die thermophysikalischen Eigenschaften des zu trennenden Gemisches haben einen entscheidenden Einfluss. Zunächst bestimmt das VLE-Verhalten des Stoffgemisches die Anzahl der zur Trennung notwendigen theoretischen Gleichgewichtsstufen. Die Höhe einer theoretischen Stufe, quantifiziert durch den HETP-Wert, wird auf stofflicher Seite durch Viskosität und Dichte der Flüssigkeit sowie die Oberflächenspannung beeinflusst.

Die Oberflächenspannung stellt einen wichtigen Faktor dar, weil sie Einfluss auf die Benetzung einer Packung hat. Insbesondere für Packungen mit hoher spezifischer Oberfläche, bei niedrigen Flüssigkeitsbelastungen w_L , sowie für schlecht benetzende Flüssigkeiten wie Wasser ist nur ein Teil der Packungsoberfläche benetzt. Dieser Anteil wird üblicherweise durch Korrelationen entsprechend Gl. 2.4 berechnet.

$$a_{\text{eff}} / a_p = f(w_L, \sigma, \rho_L, \eta_L, \dots) \quad \text{Gl. 2.4}$$

In den verschiedenen in der Literatur vorhandenen Korrelationen werden dabei häufig die Weber-, Froude- und Reynolds-Zahl genutzt (Onda et al., 1968; Shi und Mersmann, 1985; Tsai et al., 2009). Einfluss auf die benetzte Fläche haben neben der Flüssigkeitsbelastung, welche in die Reynolds-Zahl eingeht, also auch die Dichte der Flüssigkeit und die Viskosität. Weiterhin ist der Kontaktwinkel zwischen Oberfläche und Flüssigkeit relevant. Dieser resultiert aus der Oberflächenenergie des Packungsmaterials und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Die Korrelation von (Rocha et al., 1993) berücksichtigt beide Werte. Ist nur die Oberflächenspannung bekannt, kann der Kontaktwinkel aus dem von (Shi und Mersmann, 1984) für verschiedene Packungsmaterialien gemessenen Zusammenhang zwischen beiden Größen bestimmt werden. Es sei erwähnt, dass die entsprechenden, von Rocha et al. verwendeten Gleichungen einen Sprung



des Funktionswertes für Kontaktwinkel am Übergang zwischen den angegebenen Gleichungen enthalten. Dieser Sprung wird durch die Daten von Shi und Mersmann nicht gestützt. Auch wird die Oberflächengüte des Packungsmaterials nicht berücksichtigt. Grundsätzlich sollte eine Korrelation, bei welcher der Kontaktwinkel nicht berücksichtigt wird, nur für die untersuchten Packungstypen bzw. Materialien angewendet werden.

Des Weiteren spielen auch die Diffusionskoeffizienten von Flüssig- und Dampfphase eine Rolle, die ihrerseits unter anderem durch die zuvor genannten Stoffeigenschaften bestimmt werden. Nicht zuletzt haben betriebliche Parameter einen Einfluss auf die Leistung einer Kolonne. So variiert mit dem Betriebsdruck durch die Änderung der Dampfdichte das Verhältnis von Dampf- und Flüssigkeitsgeschwindigkeiten. Dies beeinflusst die Turbulenz in den einzelnen Phasen und somit die Stoffübergangskoeffizienten. Vor allem ändert sich aber durch Variation des Betriebsdruckes und konstant gehaltener Gasbelastung die Flüssigkeitsbelastung. Die resultierende Flüssigkeitsbelastung hat bei geringen Werten großen Einfluss auf den Anteil der benetzten Packungsoberfläche. Neben diesem Einfluss auf den Stoffübergang bedeutet eine höhere Flüssigkeitsbelastung einen größeren Hold-up der Flüssigkeit in der Kolonne. Dieser verengt den für die Gasströmung freien Querschnitt und reduziert somit die maximale Gasbelastung.

Neben der Vielzahl der genannten direkten und indirekten Einflüsse ist weiterhin die wechselseitige Kopplung dieser Faktoren zu beachten. Denn über das im Betrieb einer Kolonne gewählte Rücklaufverhältnis von wieder auf die Kolonne aufgegebenen und als Kopfprodukt abgezogener Flüssigkeit ändert sich mit dem Verlauf der Arbeitsgeraden die Anzahl der für die Trennung notwendigen Gleichgewichtsstufen. Wird in der Auslegung einer Kolonne eine zu geringe Packungshöhe gewählt, muss zur Erreichung einer festgelegten Produktqualität das Rücklaufverhältnis im Betrieb erhöht werden. Bei geringen Drücken ist die höhere Flüssigkeitsbelastung von Vorteil, da die benetzte Packungsoberfläche zunimmt. Hierdurch steigt die Anzahl der praktischen Gleichgewichtsstufen, die maximale Gasbelastung sinkt jedoch. Weiterhin erhöht sich der Energieverbrauch bei gleicher Produktmenge. Ob eine solche Änderung gegenüber der eigentlichen Auslegung kritisch ist, ist eine Frage der eingeplanten Sicherheiten und des Druckniveaus. Diese Zusammenhänge zeigen aber deutlich, dass eine genaue Kenntnis der Trennleistung für eine kosten- und energieeffiziente Auslegung von großer Bedeutung ist.

2.2 Testgemische zur Bewertung von Trennleistung und fluiddynamischem Verhalten

Nachdem wesentliche Charakteristika strukturierter Packungen betrachtet und stoffliche sowie betriebliche Einflussfaktoren für die Trennleistung diskutiert wurden, sollen im Folgenden etablierte Gemische zur Messung der Trennleistung von Rektifikationskolonnen und ihrer Fluiddynamik vorgestellt werden. Der Stand des Wissens zu Trennleistungsmessungen und dem Einfluss der Viskosität sowie zur Fluiddynamik und Strömungsmorphologie in strukturierten Packungen wird separat in den Kapiteln 2.3 und 2.4 diskutiert.

2.2.1 Testgemische zur Bestimmung der Trennleistung von Rektifikationskolonnen

Trotz des Bestrebens bezüglich Trennleistung, Druckverlust und Kapazität prädiktive Modelle zu entwickeln, ist es immer noch notwendig, Trennleistungsmessungen durchzuführen, um genaue



Daten für die Leistungsfähigkeit einer Kolonne zu erhalten (Ottenbacher et al., 2011). Diese Messungen der Trennleistung einer Rektifikationskolonne werden unter totalem Rücklauf durchgeführt, um eine vereinfachte Auswertung nach Fenske-Underwood, sowie eine hohe Messgenauigkeit zu erreichen (Olujić, 2008). Das heißt, dass der Kolonne kein Stoffstrom zugeführt wird und keine Ströme entnommen werden. Die gesamte Menge des Kondensates wird wieder im Kolonnenkopf aufgegeben. Um die Trennleistung von Kolonnen bzw. ihren trennwirksamen Einbauten zu bestimmen, wird eine begrenzte Anzahl von Testgemischen verwendet, für die (Onken und Arlt, 1990) VLE-Daten und Methoden zur Analyse zusammengestellt haben. Um Änderungen und Verbesserungen der Einbauten quantifizieren und Ergebnisse genau vergleichen zu können, ist anzustreben, nur ein Gemisch bzw. möglichst wenige Gemische zu nutzen. Die Auswahl eines geeigneten Testgemisches hängt hierbei, unter anderem, vom zu untersuchenden Bereich des Betriebsdruckes ab. Verbreitet sind die Mischungen Chlorbenzol/Ethylbenzol (CB/EB), Paraxylol/Orthoxylol (p/o-Xylol) und Cyclohexan/n-Heptan (C6/C7), aber auch Methanol/Wasser (MeOH/H₂O). Hierbei liegen viele Daten der Fractionation Research Inc. (FRI), einer Industriekooperative zur Untersuchung von Stofftransportapparaten, für das Gemisch C6/C7 vor, das auch im Überdruckbereich bis 4 bar eingesetzt werden kann. Für höhere Drücke bis 30 bar findet die Mischung Isobutan/n-Butan Anwendung. Messungen bei sehr niedrigen Drücken können mit p/o-Xylol, aber auch mit Trans-Decalin/Cis-Decalin (Trans-/Cis-Decalin) durchgeführt werden. Für Drücke von 0,1 bar bis 1,013 bar ist CB/EB bei den Firmen Bayer, BASF und Sulzer favorisiert bzw. liegen öffentlich verfügbare Daten vor (Ottenbacher et al., 2011). Für die Testgemische ist ihr VLE-Verhalten das wohl wichtigste Kriterium. Der nahezu von der Zusammensetzung unabhängige Trennfaktor stellt einen wesentlichen Vorteil der Mischung CB/EB gegenüber C6/C7 dar. Von (Valenz et al., 2013) wurde für C6/C7 eine starke Abhängigkeit des HETP-Wertes vom vorliegenden Konzentrationsbereich im Packungsbett festgestellt. Dieses Problem besteht, wenn die Gleichgewichtslinie und die Arbeitsgerade nicht parallel verlaufen. Unter totalem Rücklauf sollte die Steigung der Gleichgewichtslinie möglichst $\lambda = 1$ betragen. In diesem für CB/EB nahezu gegebenen Fall entspricht der HETP-Wert der Höhe der auf die Gasphase bezogenen Stoffübergangseinheit HTU_{Go} . Für Testgemische mit höheren Trennfaktoren α_{12} und Werten $\lambda \neq 1$ ist eine Bewertung anhand der Höhe der Übergangseinheiten vorzuziehen (Olujić und Behrens, 2007).

In dieser Arbeit wird CB/EB als niedrigviskoses Referenztestgemisch verwendet. Das zweite verwendete Gemisch mit erhöhter Viskosität hat einen im Vergleich zu CB/EB höheren Trennfaktor und weist geringe Nichtidealitäten der flüssigen Phase auf. Daher wird in Kapitel 3.2.2 geprüft, welchen Einfluss eine abschnittsweise Berechnung des HETP-Wertes mit anschließender Mittelwertbildung für die Testgemische hat.

2.2.2 Einfluss thermophysikalischer Stoffeigenschaften bei der Trennleistungsmessung

Bezüglich des Einflusses der Stoffeigenschaften auf die gemessene Trennleistung sind zwei Aspekte zu unterscheiden. Zum einen bedingen Faktoren wie die Konzentrationsabhängigkeit des Trennfaktors und Unterschiede der molaren Verdampfungsenthalpien eine Ungenauigkeit des Messwertes der Trennleistung bzw. erfordern eine komplexere Auswertungsmethodik. Die von (Valenz et al., 2013) durchgeführten Versuche mit dem Stoffsystem C6/C7 haben eine starke Abhängigkeit des HETP-Wertes vom in der Kolonne auftretenden Konzentrationsbereich



gezeigt. Dies ist dem verwendeten Stoffsystem geschuldet, für das sich die Steigung der Gleichgewichtslinie mit der Konzentration ändert. Des Weiteren wird der zu messende Wert der Trennleistung aufgrund folgender Effekte Unterschiede aufweisen:

- Mit der Oberflächenspannung einer Mischung ändert sich ihr Kontaktwinkel. Das bewirkt eine Änderung des Benetzungsverhaltens und der Phasengrenzfläche.
- Weisen die Komponenten einer Mischung unterschiedliche Oberflächenspannungen auf, kann der Marangoni-Effekt – verursacht durch Konzentrationsgradienten entlang des Strömungsweges der Flüssigkeit – zu einer Stabilisierung oder Destabilisierung der Phasengrenze führen (Zuiderweg und Yanagi, 1992) und den Stoffübergang beeinflussen.
- Aus verschiedenen molaren Massen und Flüssigkeitsdichten resultieren bei gleichem Druck und gleicher Gasbelastung abweichende Flüssigkeitsbelastungen, wodurch der Anteil der benetzten Packungsoberfläche verändert wird.
- Die Viskosität der flüssigen Phase kann Einfluss auf Benetzung und Fluiddynamik nehmen. Hierzu liegen in der Literatur unterschiedliche Befunde vor. (Nicolaiewsky et al., 1999) stellten auf geneigten Oberflächen eine Zunahme der Filmdicke für höhere Viskositäten bei gleichzeitiger Reduktion der Rinnsalbreite fest. Sie zitieren eine Studie von (Delaloye et al., 1991), die für die Korrelation von k_{LA} -Werten Exponenten zwischen -1,0 und +0,53 fanden. Sie fanden heraus, dass geprägte Oberflächen vorrangig bei erhöhten Viskositäten eine stabilisierende Wirkung auf die Benetzung haben. (Ataki und Bart, 2006) zeigten in Versuchen an einzelnen Elementen der strukturierten Packung Rombopak 4M hingegen eine Zunahme von Filmdicke und benetzter Fläche bei Erhöhung der Viskosität. Die aus Versuchen an stark vereinfachten Geometrien gezogenen Schlüsse sind also nicht eindeutig.
- Die Diffusionskoeffizienten für Gas- und Flüssigphase wirken sich auf die jeweiligen Stoffübergangskoeffizienten aus. Sie können ihrerseits als Funktionen von Flüssigkeitsviskosität und molarer Masse (D_L) sowie kritischer Temperatur und molarer Masse (D_G) betrachtet werden. (Vergl. Kap. 4.3.5)

Es existieren also viele stoffliche Einflussfaktoren für die Leistung einer Rektifikationskolonne. Bezüglich der zuvor genannten standardisierten Testgemische ist aber festzuhalten, dass bei Rektifikationsbedingungen keines dieser Gemische eine Viskosität $\eta_L > 1,5$ mPas aufweist. Typischerweise liegt die Viskosität merklich unter 1,0 mPas. Daher können Modelle bzw. Korrelationen zur Berechnung des Stoffübergangs für die Rektifikation derzeit nicht für erhöhte Viskositäten validiert werden. Inwiefern sie in dieser Hinsicht als prädiktiv anzusehen sind, ist daher weitgehend unklar.

Für Kolonnen mit Siebböden fanden Mahiout und Vogelpohl in Absorptionsexperimenten und bei der Verdampfung von Cyclohexanol in Luft einen signifikanten Einfluss der Viskosität auf den Bodenwirkungsgrad (Mahiout und Vogelpohl, 1985, 1986, 1987). Dieser sank bei Erhöhung der Viskosität von 10 mPas auf 30 mPas, veränderte sich jedoch nicht mehr signifikant bei einer weiteren Erhöhung auf 90 mPas. Genaue Daten für den Wertebereich $\eta_L < 10$ mPas liegen jedoch nicht vor. Für die Absorption von CO_2 in Wasser/Amin-Mischungen zeigten (Hu et al., 2013) eine Verbesserung des Stoffübergangs für Viskositäten $1,1 < \eta_L < 5,8$ mPas, die auf den steigenden Anteil des Amins und die damit erhöhte Reaktionsrate zurückgeführt wurde. Für



eine weitere Erhöhung des Aminanteils in der Mischung stieg die Viskosität auf 25,3 mPas, wobei die weitere Verschlechterung des Stofftransportes nicht mehr durch die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit ausgeglichen wurde.

Durch Zugabe des Polymers Polybutadien zum Testgemisch CB/EB erhöhten (Böcker und Ronge, 2005) die Flüssigkeitsviskosität. Dies machte gegenüber der für Trennleistungsmessungen bei der Rektifikation normalen Betriebsweise unter totalem Rücklauf eine Stripperfahrweise der Kolonne notwendig. Die Kolonne war mit strukturierten Packungen ausgestattet. Aus einer Erhöhung der Viskosität von 0,26 mPas auf 25 mPas resultierte eine Verringerung der Trennleistung um 50 %, bei 260 mPas betrug die Trennleistung nur noch 20 % des Wertes ohne Polymerzugabe. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass für eine Polymerlösung u.U. anstelle der Makroviskosität die lokale Viskosität heranzuziehen ist (Rondelez et al., 1987; Tsai et al., 2009), da bei geringen Konzentrationen eines langkettigen Polymers in der flüssigen Phase der Stofftransport kleiner Moleküle, d.h. der am VLE teilnehmenden Spezies, weniger stark beeinflusst wird als bei einer reinen Flüssigkeit gleicher Viskosität. Das heißt, dass die gleiche Verringerung der Trennleistung für eine binäre Mischung ohne Polymer bereits bei geringeren Viskositäten auftreten könnte. Darüber hinaus ist nicht auszuschließen, dass es zu einer Konzentrationspolarisation kommt, das heißt einer Akkumulation von Polymer an der Phasengrenze. Dies würde wiederum einen zusätzlichen Stofftransportwiderstand bedeuten, der durch die Makroviskosität nicht erfasst werden kann.

Für erhöhte Viskositäten sind für die Rektifikation mit strukturierten Packungen derzeit nur die Ergebnisse von (Böcker und Ronge, 2005) verfügbar. Daher besteht ein wesentlicher Teil dieser Arbeit darin ein Testgemisch zu finden, das die genaue Messung der Trennleistung einer Rektifikationskolonne bei erhöhter Viskosität der flüssigen Phase ermöglicht. Die Auswahl dieses Gemisches erfolgt in Kapitel 4.

2.2.3 Überblick über Reinstoffe und Gemische zur Untersuchung von Trennleistung, Benetzungseigenschaften und Fluiddynamik

Das Verhalten einer Kolonne bzw. ihrer trennwirksamen Einbauten bezüglich ihrer Fluiddynamik, das heißt den Druckverlusten und der maximaler Gasbelastung, wird in den meisten Fällen in so genannten kalten Messungen (Deibele und Dohrn, 2006) mit Wasser als flüssige Phase im Gegenstrom von Luft als gasförmige Phase ermittelt. Hierbei ist die Fluiddynamik für unterschiedliche Flüssigkeitsbelastungen zu bestimmen, da mit einer Zunahme des Volumenstromes der Flüssigkeit der Hold-up selbiger in der Kolonne steigt. Dies bewirkt eine Zunahme des Druckverlustes und eine Abnahme der maximalen Gasbelastung. Es ist anzumerken, dass aufgrund der hohen Oberflächenspannung von Wasser mit einer merklichen Abweichung des Benetzungsverhaltens gegenüber organischen Testgemischen und damit einer Auswirkung auf die zuvor genannten Messwerte zu rechnen ist. Vielfach ist jedoch das vorrangige Ziel bei moderaten Kosten Versuche in einer Kolonne mit möglichst großem Durchmesser durchzuführen, um den Einfluss von Wandeffekten zu minimieren und verlässliche Aussagen für Apparate im industriellen Maßstab zu erhalten. Der Effekt des Durchmessers wird in Kapitel 2.3.4 genauer diskutiert. Daten über den Hold-up der Flüssigkeit und entsprechende Korrelationen liegen in der öffentlich verfügbaren Literatur daher zumeist für Wasser oder wässrige Systeme vor.



Zur Messung der Phasengrenzfläche und der gas- und flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten bzw. von k_{LA} - und k_{GA} -Werten in Kolonnen mit strukturierten Einbauten und regellosen Schüttungen sind Absorptions- und Desorptionsmessungen mit wässrigen Stoffsystemen verbreitet (Onda et al., 1968; Shi und Mersmann, 1985; Tsai et al., 2008). Je nachdem, welche der vorigen Größen zu bestimmen ist, kommen gaseitig CO_2 , NH_3 , O_2 und SO_4 mit Luft zum Einsatz und auf der flüssigen Seite Wasser unter Zugabe von NaOH , H_2SO_4 bzw. CO_2 oder O_2 in gelöster Form (Kunze et al., 2012).

Ebenfalls wird zur Bestimmung von Hold-up und Phasengrenzfläche mittels Computertomographie bisher zumeist Wasser als flüssige Phase verwendet (Aferka et al., 2011; Green et al., 2007; Schmit und Eldridge, 2004; Sidi-Boumedine und Raynal, 2005). In den Experimenten von (Suess und Spiegel, 1992) wurden zusätzlich auch Triethylenglykol und wässrige Lösungen mit Monodiethanolamin mit Viskositäten $6 \text{ mPas} < \eta_L < 30 \text{ mPas}$ verwendet. Diese wurden bei der Bildung eines Modelles für den Hold-up berücksichtigt, die Daten wurden jedoch nicht direkt veröffentlicht.

Für vereinfachte Versuchsaufbauten, wie geneigte Ebenen, die gegenüber den Einbauten einer Kolonne wesentlich einfacher zu beschreiben und analytisch besser zugänglich sind, liegen Untersuchungen mit einem relativ breitem Spektrum verschiedener Stoffe vor. Hierzu gehören Wasser, wässrige Lösungen und Mischungen sowie organische Lösungsmittel. So untersuchten (Shi und Mersmann, 1985) Tetrachlormethan, Wasser, Essigsäure, Ethanol, n-Propanol, Formamid, n-Butanol, Tetrahydrofurfurylalkohol, n-Oktanol und Ethylenglykol und (Nicolaiewsky et al., 1999) verwendeten Aceton, Wasser, Ethanol, Ethylenglykol und Glycerin (Reihenfolgen in aufsteigender Viskosität). Diese Stoffe hatten bei den Versuchsbedingungen Viskositäten von $0,75 \text{ mPas} < \eta_L < 125 \text{ mPas}$, Oberflächenspannungen von $22,8 \text{ mN m}^{-1} < \sigma < 72,2 \text{ mN m}^{-1}$ und Dichten von $827 \text{ kg m}^{-3} < \rho_L < 1621 \text{ kg m}^{-3}$.

In der Literatur liegt also gegenüber den etablierten Testgemischen für Trennleistungsmessungen von Rektifikationskolonnen eine wesentlich breitere Datenbasis bezüglich der Eigenschaften der untersuchten Stoffe vor. Viele dieser Versuche wurden jedoch mit vereinfachten Geometrien durchgeführt. Für die eigentlichen, in Kolonnen verbauten Packungen sind jedoch wässrige Systeme der Standard bei der Bestimmung der Fluidodynamik. Dies zeigt die Notwendigkeit die Datenbasis für Korrelationen für den Flüssigkeitshold-up und die Phasengrenzfläche um Stoffe geringer Oberflächenspannungen zu erweitern und weiterhin ein Testgemisch erhöhter Viskosität für Rektifikationsversuche zu finden.

2.3 Trennleistung von Packungskolonnen

Im Folgenden werden zunächst wesentliche, den öffentlichen Stand des Wissens repräsentierende Ergebnisse zu Trennleistungsmessungen diskutiert. Anschließend wird auf den Stand des Wissens zur Trennleistung bei erhöhter Viskosität eingegangen und weitere Aspekte wie der Kolonnendurchmesser und die Höhe des Packungsbettes und ihr Einfluss auf die Leistung von Kolonnen diskutiert.

2.3.1 Quellen für Literaturdaten der Trennleistung von Packungskolonnen

Für Trennleistungsmessungen von strukturierten Packungen kann in drei verschiedene Quellen unterschieden werden. Dies sind erstens universitäre Einrichtungen, zweitens die Hersteller von



Packungen bzw. große Firmen mit eigenen Testeinrichtungen und drittens spezielle Forschungsvereinigungen. Da sich die Größen der verwendeten Kolonnen unterscheiden, und da vielfach gezeigt wurde, dass Kolonnendurchmesser und Betthöhe Einfluss auf Trennleistung, Druckverlust, sowie die maximale Gasbelastung haben, sollen im Folgenden kurz wichtige Testeinrichtungen ohne den Anspruch auf Vollständigkeit genannt werden. Ihnen ist gemein, dass die bereits beschriebenen standardisierten niedrigviskosen Testgemische verwendet werden. In Tabelle 2.1 wird ein Überblick der verfügbaren Daten gegeben.

Zu den Forschungsvereinigungen sind die Fractionation Research Inc. (FRI) in Stillwater, Oklahoma, USA und das Separation Research Program (SRP) in Austin Texas, USA zu zählen. Das SRP ist Teil der Universität von Texas und betreibt mit Unterstützung von Sponsoren für diese proprietäre Forschung, unter anderem an einer Kolonne mit 0,43 m Durchmesser. Die FRI führt für ihre Mitglieder Stofftransportmessungen in Kolonnen mit 1,22 m Durchmesser durch. In der öffentlich verfügbaren Literatur sind Teile der Forschungsergebnisse im Rahmen der Validierung von Stofftransportmodellen jeweils mit zeitlicher Verzögerung zugänglich. Das typischerweise verwendete Testgemisch in diesen Einrichtungen ist C6/C7, es liegen aber auch Daten für das Gemisch o-/p-Xylen vor (Olujić et al., 2013, 2015).

Die Hersteller von Packungen lassen diese teilweise durch die FRI testen, betreiben aber auch selbst Testeinrichtungen. Dabei ist zwischen Trennleistungsmessungen und fluiddynamischen Untersuchungen zu unterscheiden. Letztere sind mit Wasser im Gegenstrom von Luft wesentlich einfacher und kostengünstiger durchzuführen. Entsprechende Anlagen mit größeren Durchmessern sind daher, auch im universitären Umfeld, verbreitet. Ergebnisse von Trennleistungsmessungen von Sulzer wurden z.B. in (Bennet und Pilling, 2003) für eine Kolonne mit $d_i = 1$ m gezeigt. Von der Firma Bayer wurden Daten einer Kolonne mit 0,59 m veröffentlicht. Im europäischen Raum, so auch an beiden zuvor genannten Stellen, wird das Gemisch CB/EB bevorzugt.

Aus der Sparte universitärer Einrichtungen muss die Universität Delft genannt werden, wo im Rahmen der Arbeiten von Professor Olujić z.B. Messungen an einer Kolonne mit $d_i = 0,45$ m stattfanden (Olujić und Behrens, 2007). Weiterhin zeigte (Schultes, 2013) kürzlich Ergebnisse für die Packung Raschig Super-Pak 250, die am Prague Institute of Chemical Technology (ICT Prague) an einer Kolonne mit $d_i = 0,15$ m durchgeführt wurden. Der Kolonnendurchmesser ist vor dem Hintergrund zu betrachten, dass in kleinen Kolonnen Wandeffekte einen großen Einfluss haben können. Da die Entnahme von Proben zur Bestimmung der Trennleistung erst in einem stationären Zustand erfolgen kann, resultieren für große Kolonnen aus der notwendigen Versuchsdauer erhebliche Energiekosten. So ist für den Betrieb einer Kolonne bei 1 bar mit Chlorbenzol für eine Gasbelastung von $F_G = 2,5 \text{ Pa}^{0,5}$ bei DN50 eine Verdampferleistung von 2,9 kW ausreichend, bei DN150 sind es bereits 26 kW. Auch die Menge der einzusetzenden und zu entsorgenden Chemikalien ist zu beachten.

Ein Scale-up von Laborapparaten auf größere Kolonnen kann grundsätzlich auf Basis von Stofftransportmodellen erfolgen (Hufton et al., 1988). Ist das verwendete Modell in der Lage, Unterschiede in Einflussparametern wie der spezifischen Oberfläche, Porosität und dem Winkel der Wellung abzubilden, kann durch Bildung einfacher Quotienten der HETP-Wert einer größeren Kolonne aus Laborversuchen berechnet werden. Das Ergebnis für die großskalige Kolonne ist dann ein Wert, auf den Faktoren, wie für den negativen Einfluss von Fehlverteilung,

noch aufzuschlagen sind (Hufton et al., 1988). Wie bei regellosen Schüttungen sind auch bei strukturierten Packungen Wandeffekte zu berücksichtigen. In (Ottenbacher et al., 2011) wird als

Tabelle 2.1: Übersicht über Trennleistungsmessungen für strukturierte Packungen; M: Mellapak (Sulzer); RSP: Raschig Super-Pak; A3: Gewebepackung Montz, B1: Blechpackung Montz; fett markierte Daten werden nachfolgend diskutiert

| Packung | a_p [m ² m ⁻³] | Stoffsystem | Druck [bar] | $D_{i,Kol}$ [m] | h_{PE} [m] | Quelle |
|----------------------|--|-----------------------|---------------------|--------------------|-----------------|--|
| B1-250 | 244 | C6/C7 | 0,17/0,33/1,03/4,14 | 0,43 | 0,19 | (Olujic et al., 2003) |
| B1-250 | 244 | C6/C7 | | 0,43 | 0,19 | (Fair et al., 2000; Olujic et al., 2000) |
| B1-250M | 250 | C6/C7 | 0,17/0,33/1,03/4,14 | 0,43 | - | (Olujic et al., 2003) |
| B1-250MN | 250 | C6/C7 | 0,31/1,62 | 1,22 | 0,2 | (Olujic et al., 2013) |
| B1-250MN | 250 | CB/EB | 0,1 | 0,59 | 0,2 | (Olujic et al., 2012) |
| B1-250MN | 250 | o-/p-Xylen | 0,1 | 1,22 | 0,2 | (Olujic et al., 2013) |
| B1-250.60 | 250 | C6/C7 | 0,33/1,03/4,14 | 0,43 | 0,21 | (Fair et al., 2000; Olujic et al., 2000) |
| M250.Y | 250 | CB/EB | 0,1/0,96 | 1,00 | - | (Rocha et al., 1996) |
| M250.Y | 250 | Cis-/trans-Decalin | 0,41 | - | - | (Hanley und Chen, 2012) aus (Kister, 1992) |
| M250.Y | 250 | C6/C7 | 6,9/11,4/20,7/27,6 | 1,22 | 0,21 | (Fitz. et al., 1999) |
| M250.Y | 250 | Iso-/n-Butan | 0,34/1,65 | 1,22 | 0,21 | (Fitz. et al., 1999) |
| M250.Y | 250 | o-/p-Xylen | 0,02/0,13/1,0 | 1,22 | 0,21 | (Fitz. et al., 1999) |
| RSP 250 | 250 | C6/C7 | 1,62 | 1,22 | | (Valenz et al., 2013) |
| RSP 250 | 250 | C6/C7 | 1,65 | 0,43 | | (Valenz et al., 2013) |
| RSP 250/M250Y | 250 | C6/C7 | 1,0 | 0,15 | 0,23/ 0,21 | (Valenz et al., 2013) |
| B1-350 | 350 | C6/C7 | 0,17/0,33/1,03/4,14 | 0,43 | - | (Olujic et al., 2003) |
| B1-350M | 350 | C6/C7 | 0,17/0,33/1,03/4,14 | 0,43 | - | (Olujic et al., 2003) |
| B1-350MN | 350 | CB/EB | 0,1 | 0,59 | 0,2 | (Olujic et al., 2012) |
| B1-350MN | 350 | C6/C7 | 0,31/1,62 | 1,22 | 0,2 | (Olujic et al., 2015) |
| B1-350MN | 350 | o-/p-Xylen | 0,1/1,0 | 1,22 | 0,2 | (Olujic et al., 2015) |
| M350.Y | 350 | CB/EB | 0,1/0,96 | 1,00 | - | (Rocha et al., 1996) |
| M350.Y | 350 | CB/EB | 0,1 | - | - | (Hanley und Chen, 2012) aus (Kister, 1992) |
| B1-400 | 394 | C6/C7 | 1,03 | 0,43 | 0,2 | (Fair et al., 2000; Olujic et al., 2000) |
| B1-400.60 | 390 | C6/C7 | 0,33/1,03/4,14 | 0,43 | 0,2 | (Fair et al., 2000; Olujic et al., 2000) |
| M452.Y | - | CB/EB | 0,1/0,4/0,96 | - | - | (Del Carlo et al., 2006) |
| A3-500 | 500 | CB/EB | 0,1 | 0,59 | 0,166 | (Olujic et al., 2012) |
| A3-500 | 500 | CB/EB | 1,0 | 0,10 | 0,18 | (Shilkin und Kenig, 2005) |
| B1-500MN | 500 | CB/EB | 0,1/1,0 | 0,59 | 0,2 | (Olujic et al., 2012) |
| Flexipak 500Y | 500 | Ar/O ₂ | 2,07 | - | - | (Hanley und Chen, 2012) aus (Agrawal et al., 1992) |
| M500.Y | 500 | CB/EB | 0,1/0,96 | 1,00 | - | (Rocha et al., 1996) |
| M500.Y | 500 | CB/EB | 0,1 | - | - | (Hanley und Chen, 2012) aus (Kister, 1992) |
| M750.Y | 750 | CB/EB | 0,1 | - | - | (Hanley und Chen, 2012) aus (Bennet und Pilling, 2003) |
| M752.Y | 510 | C6/C7 | 1,013 | 0,45 | 0,2 | (Olujic und Behrens, 2007) |
| M752.Y | 510 | MeOH/H ₂ O | 1,013 | 0,45 | 0,2 | (Olujic und Behrens, 2007) |
| M752.Y | 510 | CB/EB | 0,1/0,4/0,96 | - | - | (Del Carlo et al., 2006) |



Kolonnen Durchmesser das 20-fache des hydraulischen Durchmesser der Packung empfohlen (siehe Kapitel 2.3.4).

In Bezug auf die Fragestellung dieser Arbeit, die den Einfluss mehrerer Parameter auf die Trennleistung klären soll, ist eine möglichst große Breite der variierten Parameter notwendig, um Abhängigkeiten aufzudecken und zu quantifizieren. Eine nachfolgende Prüfung der Übertragbarkeit der gefundenen Effekte für größere Apparate anhand ausgewählter Versuchsbedingungen ist aber anzustreben.

2.3.2 Diskussion ausgewählter Literaturdaten der Trennleistung

Wie bereits in den vorigen Kapiteln dargelegt wurde, haben viele Faktoren einen Einfluss auf die Trennleistung einer Packung bzw. auf den Messwert in Form des HETP-Wertes. Für die in dieser Arbeit verwendeten Packungen Mellapak 500.Y und 500.X ist nur eine begrenzte Datengrundlage in der Literatur verfügbar. In jüngeren Veröffentlichungen wurden vielfach Hochleistungspackungen untersucht (Aferka et al., 2011; Olujić et al., 2013). Darüber hinaus liegt der Fokus der öffentlichen Daten, wie Tabelle 2.1 zeigt, eher auf strukturierten Packungen mit einer spezifischen Oberfläche von $250 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ bis $350 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$. Für einen Vergleich mit den in dieser Arbeit dargestellten Ergebnissen ist zu beachten, dass die nominelle spezifische Oberfläche der verwendeten Packungen $500 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ beträgt, die tatsächlich installierte auf den Kolonneninnendurchmesser bezogene Oberfläche aber aufgrund von Randeffekten geringer ist. Daher werden im Folgenden die Trennleistungen von Packungen von $350 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ bis $750 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ diskutiert.

In Abbildung 2.3 A sind Daten für mehrere Packungen der Mellapak-Familie sowie die sehr ähnliche Flexipak und die Hochleistungspackung B1-350MN dargestellt. Für die M350.Y mit einem HETP-Wert von etwa 0,26 m sind nur wenige Wertepaare aus (Rocha et al., 1996) vorhanden, ein Einfluss des Betriebsdruckes auf den HETP-Wert ist nicht zu erkennen. Der Flutpunkt bei 0,1 bar liegt bei einem höheren F-Faktor. Die Werte für M500.Y liegen mit 0,23 m, wie zu erwarten, niedriger. Die Werte bei 1 bar Betriebsdruck markieren die untere Grenze der Streuung der übrigen Werte, was durch eine bessere Benetzung aufgrund der höheren Flüssigkeitsbelastung in Folge des höheren Betriebsdruckes nachvollziehbar ist. Die Unterschiede sind aber marginal. Deutlich ist hingegen das frühere Erreichen des Flutpunktes bei 1 bar gegenüber den Ergebnissen für 0,1 bar. Die Daten für die M750.Y setzen die Reihung der HETP-Werte mit 0,19 m fort. Interessant ist der im Vergleich sehr niedrige HETP-Wert für die Flexipak 500Y, der aber mit einem anderen Stoffsystem (Ar/O_2) bei sehr niedrigen Temperaturen und somit abweichenden Stoffeigenschaften bestimmt wurde. Bemerkenswert ist weiterhin die gute Trennleistung der B1-350MN. Sie zeigt eine starke Abnahme des HETP-Wertes für geringe F-Faktoren, wobei ihre Trennleistung bei einer spezifischen Oberfläche von $350 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ auf dem Niveau der M750.Y liegt. Der wesentlich erweiterte Betriebsbereich wird durch die am unteren Ende eines Packungselementes senkrecht verlaufende Wellung erreicht. Die bessere Trennleistung kann zum Teil auf den niedrigeren Neigungswinkel α der Wellung zurückgeführt werden. Weiterhin weist diese Packung eine geprägte Oberfläche und eine Lochung auf (Olujić et al., 2012). Der Zugewinn an Trennleistung gegenüber der M350.Y ist jedoch substantiell.

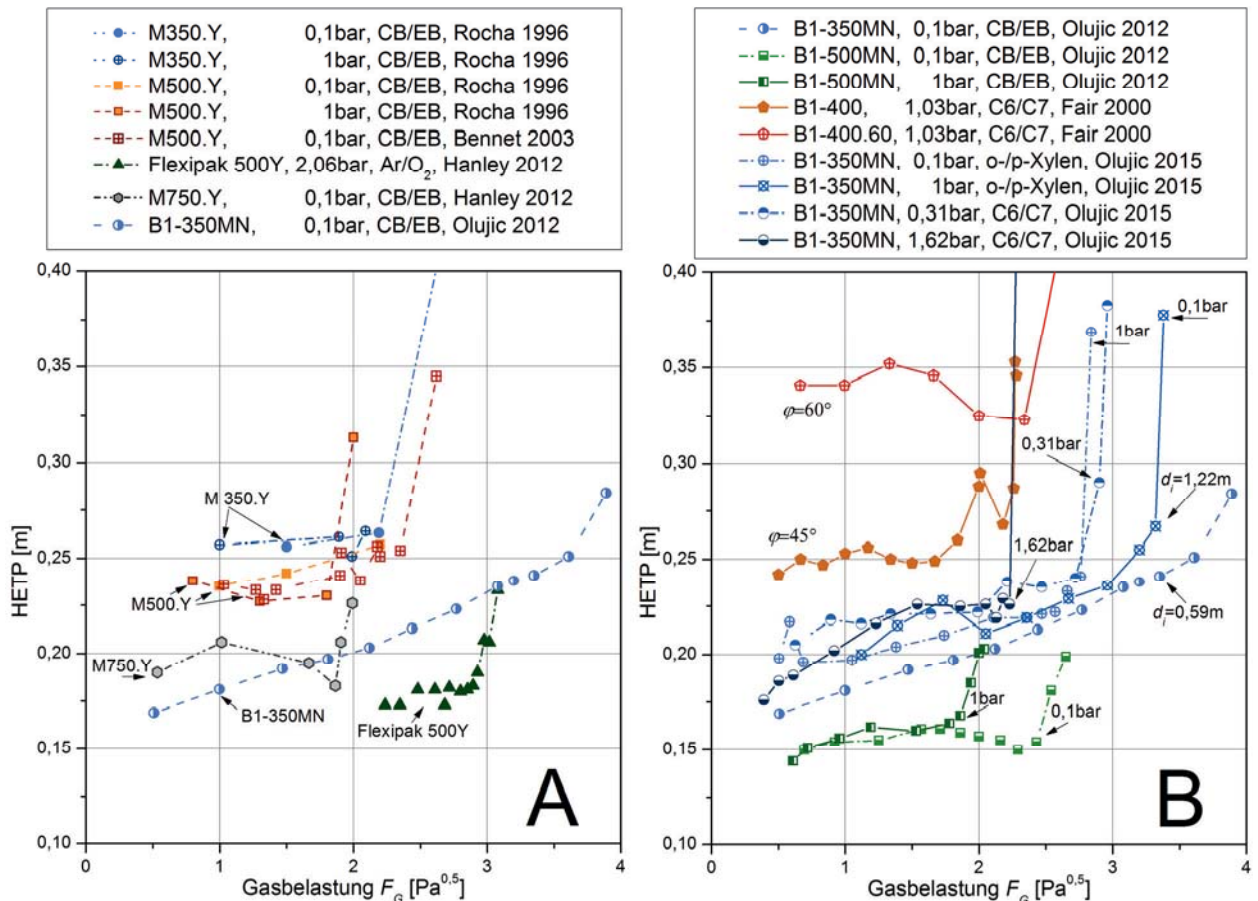


Abbildung 2.3: Vergleich von Literaturwerten der Trennleistung von strukturierten Packungen mit $350 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ bis $750 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$

In diesem Kontext sei die in Abbildung 2.3 B gezeigte Trennleistung der B1-400 herangezogen. Diese ist keine Hochleistungspackung, sondern gleicht in ihrer Geometrie der M350.Y, verfügt ebenfalls über eine geprägte Oberfläche und fügt sich mit einem HETP-Wert von 0,25 m entsprechend ihrer spezifischen Oberfläche genau zwischen M350.Y und M500.Y ein. An dieser Stelle sei angemerkt, dass in (Olujic et al., 2012) die Korrelation für den gaseitigen Stoffübergang geändert wurde, um die sehr gute Trennleistung der Montz Hochleistungspackungen richtig abzubilden. Die Änderung lieferte zwar passende Ergebnisse, ist aber nicht durch die augenscheinlich nur geringen Unterschiede zwischen der älteren B1-400 und der B1-350MN bzw. B1-500MN begründbar (für Details siehe Kapitel 2.6.3). In welchem Umfang die Verbesserung z.B. auf einer Optimierung der Prägung oder den Biegeradien der Wellung beruht, ist nicht nachvollziehbar. Unterschiede können aber auch auf dem Einfluss einer unterschiedlichen Verteilgüte bei den Messreihen aufgrund der jeweils verwendeten Verteilerbauformen beruhen.

Relevant für die Interpretation des Geometrieinflusses ist die Betrachtung der Trennleistungen der B1-400 und B1-400.60 in Abbildung 2.3 B. Diese Packungen unterscheiden sich nur im Winkel α der Wellung, der für die erste Packung 45° und für die zweite 60° beträgt. Der HETP-Wert der B1-400.60 ist etwa 33 % gegenüber der B1-400 erhöht.

Weiterhin ist ein Vergleich der Daten für die B1-350MN bei 0,1 bar Betriebsdruck und eine Kolonne mit 0,59 m Durchmesser auf der einen Seite (Olujic et al., 2012), gemessen bei Bayer, und andererseits den Daten der 1,22 m Kolonne der FRI (Olujic et al., 2015) interessant. Es wurden verschiedene Testgemische verwendet, wobei die Stoffsysteme CB/EB und o-/p-Xylen



niedrige Trennfaktoren aufweisen und auch die übrigen Eigenschaften ähnlich sind. Wird die Streuung der Daten für die gleiche Packung und die Gemische o-/p-Xylen vs. C6/C7 herangezogen, kann der HETP-Wert nicht mit Sicherheit als signifikant niedriger bezeichnet werden. Merklich besser ist hingegen die Trennleistung der B1-500MN mit einem HETP-Wert von 0,16 m. Hier ist durch die Verschiebung des Flutpunktes klar der Einfluss der bei höherem Druck ebenfalls höheren Flüssigkeitsbelastung zu erkennen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass sich die Flutpunkte, erkennbar durch die starke Zunahme des HETP-Wertes, für M500.Y und B1-500MN bei jeweils 0,1 bar entsprechen. Dies ist insofern erstaunlich, da die B1-500MN eine Hochleistungspackung ist, während die M500.Y keine Optimierung des Neigungswinkels aufweist. Es kann geschlussfolgert werden, dass die Maßnahmen zur Verbesserung des Stoffübergangs, wahrscheinlich zum Großteil eine Verbesserung auf der Gasseite, durch eine erhöhte Turbulenz der Gasströmung erkauft werden, die trotz der Optimierung der Wellung zu der in etwa gleichen maximalen Gasbelastung führt.

Abschließend ist für die spätere Diskussion der Messergebnisse dieser Arbeit die Streuung der Messwerte aus (Olujic et al., 2015) zu betrachten. Die in der gleichen Kolonne für die Packung B1-350MN gemessenen HETP-Werte steigen für die Testgemische C6/C7 und o-/p-Xylen mit zunehmender Gasbelastung für beide der untersuchten Druckniveaus an. Während die Verschiebung des Flutpunktes durch den Betriebsdruck für beide Stoffsysteme klar zu sehen ist, gibt es unterhalb des Flutpunktes keine klare Staffelung der HETP-Werte. Diese scheinen vielmehr in einem Rahmen von 0,02 m zu streuen. Diese Bandbreite entspricht mit 10 % der Absolutwerte der Aussage in (Ottenbacher et al., 2011), dass Abweichungen des HETP-Wertes von 15 % auch bei Versuchsdurchführung durch erfahrenes Personal „eher die Regel als die Ausnahme“ sind.

2.3.3 Einfluss erhöhter Viskosität

Die in Kapitel 2.3.1 gezeigten Messungen wurden mit standardisierten Testgemischen durchgeführt. Auch da typischerweise Betriebsdrücke $p \geq 100$ mbar verwendet werden, sind die aus den entsprechenden Siedetemperaturen resultierenden Viskositäten signifikant geringer als 1 mPas. Diese Daten lassen also keine Validierung von Stofftransportmodellen bezüglich einer erhöhten Viskosität zu. Da vielmehr alle gebräuchlichen Modelle auf diesen Messungen beruhen, stellt eine Viskosität der flüssigen Phase von $\eta_L > 1$ mPas eine kritisch zu betrachtende Extrapolation dar.

Wie zuvor in Kapitel 2.2.2 im Rahmen der Beschreibung des Einflusses der thermophysikalischen Stoffeigenschaften dargelegt, liegen in der öffentlichen Literatur nur wenig verfügbare Daten für den Einfluss der Viskosität auf die Trennleistung von Packungen vor. Dies sind die Messungen von (Böcker und Ronge, 2005) unter Zugabe von Polybutadien zum Testgemisch CB/EB und Absorptionsmessungen mit der Einschränkung eines abweichenden Benetzungsverhaltens der flüssigen Phase und der gleichzeitigen Beeinflussung von Viskosität und Absorptionskinetik bei Änderung des Mischungsverhältnisses von z.B. Wasser und Amin.

Die von Mahiout und Vogelpohl (Mahiout und Vogelpohl, 1984, 1985) für Siebböden durchgeführten Messungen wurden bereits angeführt. Wenngleich sich diese Arbeit mit der Trennleistung von strukturierten Packungen befasst, ist Folgendes zu beachten. In den genannten Veröffentlichungen wurde für Bodenkolonnen mit drei verschiedenen Stoffsystemen eine starke



Abnahme des Bodenwirkungsgrades gemessen. Diese Abnahme trat erstens zum Großteil für $\eta_L < 30$ mPas auf und zweitens hatten die Betriebsbedingungen, das heißt die Gas- und Flüssigkeitsbelastung der Böden, und als geometrischer Parameter die Wehrhöhe einen merklichen Einfluss auf die Stärke des Effektes der Viskosität. Ein Ziel dieser Arbeit soll es daher sein zu prüfen, ob der zu messende Einfluss erhöhter Viskosität abhängig von der Packungsgeometrie ist.

Für Bodenkolonnen liegt eine interessante Auftragsweise zur Bewertung des Viskositätseinflusses vor. O'Connell zeigte eine signifikante Korrelation des Bodenwirkungsgrades mit dem Produkt $\alpha_{12} \cdot \eta_L$ aus Trennfaktor und Viskosität (O'Connell, 1946). Diese vielfach aufgegriffene Auftragsweise (Schweitzer, 1988) zeigt eine Abnahme des Bodenwirkungsgrades auf 90 % bei $\alpha_{12} \cdot \eta_L = 0,1$ mPas und 30 % bei $\alpha_{12} \cdot \eta_L = 8$ mPas. Andere Autoren lieferten einfache empirische Gleichungen, die zwar ebenfalls den komplexen Einfluss der Bodengeometrie und der Gas- und Flüssigkeitsströmung vernachlässigen, aber weitere Stoffeigenschaften, wie Dichte und Diffusionskoeffizienten und die Oberflächenspannung, einbeziehen (Chaiyavech und Winkle, 1961). Die Berücksichtigung des Trennfaktors ist dahingehend relevant, als dass mit diesem die treibende Konzentrationsdifferenz zwischen Dampf und Flüssigkeit zunimmt, damit aber auch die zu übertragenden Stoffströme.

Um einen Vergleich der Trennleistung der in dieser Arbeit vermessenen Packungen mit Bodenwirkungsgraden zu ermöglichen, können die Trennleistungen ähnlich dem Vorgehen von Böcker und Ronge auf einen Wert normiert werden. Dieser Vergleich wird in Kapitel 6 vorgenommen.

2.3.4 Einfluss von Kolonnendurchmesser und Packungshöhe auf Trennleistung und Druckverlust

Zwei weitere, häufig diskutierte Aspekte bei der Messung von Trennleistung und Druckverlust sind der Einfluss des Kolonnendurchmessers und der Höhe eines Packungsbettes.

Die Höhe eines Packungsbettes sollte nach (Ottenbacher et al., 2011) 20 theoretische Stufen bzw. 4 m bis 6 m betragen, da dies der Umsetzung in der industriellen Praxis entspricht. Bei geringerer Höhe tritt weniger Fehlverteilung auf und es werden niedrigere HETP-Werte gemessen, welche die Trennleistung eines Packungsbettes im industriellen Maßstab überschätzen. In Bezug auf die in dieser Arbeit verwendete Miniplantkolonne mit DN50 ist diese Forderung in mehrerlei Hinsicht zu relativieren. Zum einen ist die zu erwartende Fehlverteilung aufgrund des geringen Durchmessers sehr gering. Zum anderen sollen die erzielten Ergebnisse nicht der Auslegung einer Kolonne im industriellen Maßstab, sondern vielmehr dem Vergleich zweier Stoffsysteme dienen. Drittens stellt das mögliche Auftreten einer Fehlverteilung bei großer Betthöhe eine zusätzliche Schwierigkeit für eine Stofftransportmodellierung dar. Daher wird für die Messungen in dieser Arbeit die vorhandene Kolonnenhöhe auf mehrere Betten aufgeteilt, um zwischen diesen repräsentative Proben der Flüssigkeit entnehmen zu können.

Zum Einfluss des Kolonnendurchmessers auf den Druckverlust liegen mit der umfangreichen Untersuchung von (Valenz et al., 2013) und Versuchen von (Olujic, 1999) widersprüchliche Ergebnisse vor. Nach Olujic nimmt der Druckverlust für Kolonnen mit $d_i < 1$ m mit abnehmendem Durchmesser zu, sodass im Pilotmaßstab gemessene Druckverluste die in größeren Kolonnen überschätzen. Für die Messungen wurde eine Packung ohne Lochung, mit $a_p = 250$



$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ und mit einem Winkel der Wellung von 45° in Kolonnen mit Durchmessern von 0,2 m, 0,45 m, 0,8 m und 1,4 m untersucht. Wasser als Flüssigkeit wurde im Gegenstrom von Luft verwendet. Die gefundene Zunahme des Druckverlustes wurde schlüssig auf die häufigeren Richtungswechsel der Gasströmung zwischen Packung und dem Spalt zur Kolonnenwand und Eingangseffekten zurückgeführt. Auch beim Vergleich des Druckverlustes einer Raschig Super-Pak 250 mit gleicher spezifischer Oberfläche fand (Schultes, 2013) für das Testsystem Wasser/Luft eine Abhängigkeit vom Kolonnendurchmesser, aber auch eine große Streuung zwischen den Ergebnissen verschiedener Testeinrichtungen. Für die gleiche Packung und das Testgemisch C6/C7 wurde jedoch für eine Kolonne mit 1,22 m Durchmesser ein höherer Druckverlust im Vergleich zu einem Aufbau mit 0,43 m gemessen. Beim Vergleich von Ergebnissen für Kolonnen mit 0,15 m, 0,43 m und 1,22 m Durchmesser für das Testgemisch C6/C7, Messung unter totalem Rücklauf und Packungen mit $250 \text{ m}^2 \text{m}^{-3}$, spezifischer Oberfläche fanden (Valenz et al., 2013) keinen signifikanten Einfluss des Kolonnendurchmessers. Die Unterschiede lagen im Rahmen der Streuung. Für das Testgemisch CB/EB in einer Kolonne mit 0,59 m zeigte (Olujić et al., 2013) für die Packung Montz B1-250MN beim Vergleich mit Versuchen mit der gleichen Packung in einer 1,22 m Kolonne und dem Testgemisch o-/p-Xylen bei dem gleichen Betriebsdruck einen signifikant höheren Druckverlust bei der Kolonne mit dem geringeren Durchmesser. Beim analogen Vergleich mit den jeweils gleichen Kolonnen und Testgemischen und der Packung B1-350MN war der Druckverlust für die Kolonne mit 0,59 m hingegen nur geringfügig höher und der Flutpunkt wurde erst bei einer höheren Gasbelastung erreicht.

Die HETP-Werte, die von (Valenz et al., 2013) mit dem Testgemisch C6/C7 gemessen wurden bzw. die von ihnen herangezogenen Literaturdaten, zeigten keinen signifikanten Einfluss des Kolonnendurchmessers. Dieser sollte laut (Ottenbacher et al., 2011) 0,4 m oder das 20-fache des hydraulischen Durchmessers der Strömungskanäle der Packung betragen. Für die in dieser Arbeit verwendeten Packungen mit $500 \text{ m}^2 \text{m}^{-3}$ würde dies einem Durchmesser im Bereich von 90 mm bis 100 mm entsprechen. Valenz et al. fanden jedoch für die von ihnen untersuchten Packungen mit $250 \text{ m}^2 \text{m}^{-3}$ auch für die Kolonne mit 0,15 m Durchmesser keine merkliche Abweichung der experimentellen HETP-Werte. Vielmehr wurde eine starke Abhängigkeit des HETP-Wertes von der Flüssigkeitszusammensetzung in der Kolonne gefunden. Mit steigendem Molanteil x_1 im Sumpf und zunehmender Betthöhe nimmt der HETP-Wert bei den von Valenz et al. ausgewerteten Experimenten stark zu.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass widersprüchliche Ergebnisse bezüglich des Einflusses von Kolonnendurchmesser und Betthöhe auf Druckverlust und HETP-Wert vorliegen. In der Vergangenheit diskutierte Unterschiede der HETP-Werte verschiedener Autoren, die bisher auf eine Fehlverteilung bei höheren Packungsbetten zurückgeführt wurden, könnten für das Gemisch C6/C7 zum Teil durch den Einfluss der Zusammensetzung bedingt sein. Der von (Olujić, 1999) gezeigte Einfluss des Durchmessers auf den Druckverlust lässt sich sinnvoll auf Randeffekte zurückführen. Jedoch wurden hier Packungen ohne Lochung und Wasser als Fluid verwendet. Es ist vorstellbar, dass sich die aus organischen Lösungsmitteln mit geringer Oberflächenspannung bestehenden Testgemische wie C6/C7, CB/EB etc. anders verhalten und bei vorhandener Lochung der Packungen abweichende Ergebnisse erhalten werden.



2.4 Fluidynamik in Packungskolonnen

In diesem Kapitel werden zunächst Korrelationen zur Berechnung des Anteils der benetzten Oberfläche von Packungen und der Filmdicke betrachtet, dann verschiedene Strömungsformen diskutiert.

2.4.1 Anteil der benetzten Oberfläche

Wie im Kontext des Einflusses der Stoffeigenschaften auf die Stofftrennung bereits erörtert, spielt die Benetzung der Packungsoberfläche eine zentrale Rolle für den Stoffübergang. Zur Berechnung der Trennleistung einer Packung ist es daher zentral, den Einfluss der Stoffeigenschaften und betrieblicher Größen auf die Phasengrenzfläche durch Korrelationen abzubilden. Dabei wird die Phasengrenzfläche in Relation zur installierten Packungsoberfläche gesetzt (Shi und Mersmann, 1985). Die Phasengrenzfläche kann dabei geringer als die Oberfläche der Packung sein, wenn diese nicht vollständig benetzt ist. Sie kann die Fläche der Packung aber auch übersteigen, da z.B. die Oberfläche von Rinnsalen größer als die von ihnen benetzte Fläche ist und durch Tropfen und eine Wellung der Filmoberfläche zusätzliche Oberfläche generiert wird.

Die Benetzung von Packungen kann mit Hilfe dimensionsloser Kennzahlen erfasst und beschrieben werden. Einen grundlegenden Ansatz liefern hier (Hanley und Chen, 2012), die in ihrer Dimensionsanalyse auch den Einfluss der Gasphase berücksichtigt haben. Dieser ist zumindest oberhalb des Staupunktes relevant, wenn die Gasströmung stärker mit der flüssigen Phase interagiert, diese aufstaut und z.B. zu einer erhöhten Welligkeit führt. Im Allgemeinen werden jedoch nur die Reynolds-Zahl der Flüssigkeitsströmung sowie die Froude- und Weberzahl verwendet (vergl. (Onda et al., 1968; Shi und Mersmann, 1985; Wang et al., 2005)). Für die auftretenden Formen der Flüssigkeitsströmung mit freier Oberfläche beschreibt die Weber-Zahl das Verhältnis von Trägheitskräften und Oberflächenspannung und die Froude-Zahl das Verhältnis von Trägheits- und den wirkenden Schwerkraften.

$$\text{Re}_L = \frac{\rho_L \cdot u_L \cdot L}{\eta_L} \quad \text{We}_L = \frac{\rho_L \cdot u_L^2 \cdot L}{\sigma} \quad \text{Fr}_L = \frac{u_L^2}{g \cdot L} \quad \text{Gl. 2.5}$$

In den Korrelationen verschiedener Autoren werden dabei unterschiedliche charakteristische Längen herangezogen. So wählten (Onda et al., 1968) $1/a_p$ als charakteristische Länge, (Rejl et al., 2015) den hydraulischen Durchmesser der Strömungskanäle und (Rocha et al., 1993) die Seitenlänge s der Wellung der Packung. Für die in dieser Arbeit verwendete Packung M500.Y ergeben sich $1/a_p = 2$ mm, $d_h = 7,8$ mm und $s = 8,1$ mm. Die Reynolds-Zahlen können sich damit um einem Faktor von bis zu 4 unterscheiden. Die Definition der Reynolds-Zahl über die spezifische Packungsoberfläche a_p mag historisch der Anwendung für regellose Packungen aus Füllköpern entspringen, für die der Durchmesser kein sinnvolles Maß der charakteristischen Länge ist. Die Definition entspricht aber auch dem Vorgehen in der Charakterisierung von Fallfilmen für Fallfilmverdampfer, wo der Massenstrom der Flüssigkeit auf den benetzten Umfang eines Rohres bezogen wird ($\text{Re} = \dot{m} \cdot U^{-1} \cdot \eta^{-1}$) (Arndt, 2012).

Um die Benetzungseigenschaften bzw. den Stofftransport bei gleicher spezifischer Oberfläche der Packung zu verbessern, werden nicht nur Packungen aus Blechen mit glatter Oberfläche angeboten, sondern auch durch verschiedene Prägungen (Dellen, Rillen) veränderte Oberflächen.



Die Verbesserung des Stofftransportes hierdurch untersuchten u.a. (Kohrt, 2012; Kohrt et al., 2011). Die Verbesserung des flüssigkeitsseitigen Stofftransportes wird nach (Kohrt, 2012) dabei u.a. vom Verhältnis des Abstandes und der Höhe der Dellen beeinflusst (Davies und Warner, 1969) und vom Verhältnis von Filmdicke und Amplitude der Dellen (Zhao und Cerro, 1992). Die Benetzung von Packungen aus unterschiedlichen Materialien wurde von (Nicolaiewsky et al., 1999) untersucht. Sie fanden besonders für Reinstoffe und Gemische mit erhöhter Viskosität eine Verbesserung der Benetzung durch die Strukturierung der Oberfläche. Hohe Viskositäten führten generell zu einer Zunahme der Filmdicke und Abnahme der benetzten Fläche. Diese Versuche wurden an einer optisch und mechanisch gut zugänglichen schiefen Ebene ohne die typische Wellung von Packungen durchgeführt.

Zur Berechnung des Anteils der benetzten Packungsoberfläche existiert in der Literatur eine Vielzahl von Korrelationen. Neben den Gleichungen der in Kapitel 2.6 im Detail beschriebenen Stoffübergangsmodelle (Delft, SRP, Hanley) soll hier die Korrelation von (Tsai et al., 2011) betrachtet werden. Diese beruht auf Absorptionsversuchen mit strukturierten Packungen verschiedener spezifischer Oberflächen. Die Oberflächenspannung und Viskosität der wässrigen NaOH-Lösungen zur Absorption von CO₂ aus Luft wurden durch Zugabe von Tensiden und Polymeren variiert. Daher ist anzunehmen, dass diese Korrelation gegenüber früheren Gleichungen von (Onda et al., 1968; Shi und Mersmann, 1985), die regellose Schüttungen mit niedriger spezifischer Oberfläche untersuchten, realistischere Werte liefert. In der endgültigen Form (Tsai et al., 2011) lautet die Korrelation:

$$\begin{aligned} \frac{a_{eff}}{a_p} &= 1,34 [We_L \cdot Fr_L^{-1/3}]^{0,116} = 1,34 \left[\left(\frac{\rho_L}{\sigma} \right) g^{1/3} \left(\frac{\dot{V}_L}{L_p} \right)^{4/3} \right]^{0,116} \\ &= 1,34 \left[\left(\frac{\rho_L}{\sigma} \right) g^{1/3} \left(\frac{w_L}{3600 \cdot a_p} \right)^{4/3} \right]^{0,116} \end{aligned} \quad \text{Gl. 2.6}$$

Hier ist L_p die zu benetzende Linienlänge der Packung im Querschnitt der Kolonne. Der Quotient \dot{V}_L/L_p ergibt eine Linienbelastung mit der Einheit $\text{m}^3 \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$. Die Korrelation nach Tsai et al. enthält gegenüber anderen Gleichungen explizit keinen Einfluss der Viskosität, da im untersuchten Wertebereich von 0,8 mPas bis 8 mPas keine Abhängigkeit gefunden wurde. Es sei darauf hingewiesen, dass die Viskosität in den zu Grunde liegenden Versuchen erhöht und die Oberflächenspannung durch Tensidzugabe verringert wurde, die Superposition beider Änderungen aber nicht untersucht wurde. Der Fall viskoser organischer Stoffsysteme mit typischerweise niedriger Oberflächenspannung wurde also nicht betrachtet.

Um die teils eklatanten Unterschiede zwischen den Korrelationen verschiedener Autoren aufzuzeigen, ist in Abbildung 2.4 die Änderung des Anteils der benetzten Oberfläche als Funktion der Flüssigkeitsbelastung für verschiedene Viskositäten dargestellt. Dabei zeigt A den Einfluss für einen Stoff mit niedriger Oberflächenspannung. Hier wurden die Stoffeigenschaften des Testgemisches CB/EB bei Siedebedingungen bei 200 mbar Betriebsdruck gewählt und bei konstant gehaltenen Stoffeigenschaften die Viskosität im Sinne einer Sensitivitätsanalyse variiert. Generell ist die Änderung des Benetzungsgrades bei geringen Flüssigkeitsbelastungen von $w_L < 5 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ am stärksten ausgeprägt.



die fehlenden Kontaktpunkte zwischen den Lagen. Der Vergleich zeigt jedoch, dass die absoluten Werte für reines Wasser, berechnet nach Tsai, sehr gut den experimentellen Befunden entsprechen. Der im Experiment gefundene Einfluss der Viskosität wird aber nicht abgebildet. Die nach Hanley berechneten Werte sind auch für Wasser signifikant größer als eins, was als nicht realistisch einzuschätzen ist. Die starke Abnahme des Anteils der benetzten Oberfläche auf 10 % bis 50 % laut Delft- und SRP-Modell durch Erhöhung der Oberflächenspannung entspricht jedoch ebenfalls nicht den experimentellen Beobachtungen.

Abschließend ist bezüglich der Benetzung von strukturierten Packungen mit Flüssigkeiten geringer Oberflächenspannung, wie bei der Rektifikation organischer Lösungsmittel auftretend, eine Betrachtung aus (Olujić et al., 2012) anzuführen. Grundsätzlich nimmt mit steigender spezifischer Oberfläche der Packung die Linienbelastung bei gleichen Prozessbedingungen, also gleicher Flüssigkeitsbelastung, ab. Für die Packungen Montz B1-250MN, B1-350MN und B1-500MN wurde durch die Auftragung des Produktes a_P -HETP über F_G gezeigt, dass die Flächennutzung für die Packung mit $250 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ am besten ist. Mit Erhöhung der Gasbelastung nähern sich die Ergebnisse für die drei Packungen aber an. Die Versuche wurden bei einem Betriebsdruck von 0,1 bar, also geringer Flüssigkeitsbelastung, mit dem Testgemisch CB/EB durchgeführt. Daraus kann abgeleitet werden, dass der Anteil der benetzten Oberfläche bei Packungen mit $500 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ bei den für diese Arbeit relevanten Betriebsdrücken von 20 mbar bis 200 mbar verhältnismäßig gering ist. Weiterhin wird eine Erhöhung des Betriebsdruckes für eine Zunahme der benetzten Fläche bei gleicher Gasbelastung sorgen, was in einer Verbesserung der Trennleistung resultieren würde.

2.4.2 Filmdicke der Flüssigkeit

Die mittlere Dicke eines laminar glatten Flüssigkeitsfilmes kann nach (Nusselt, 1916) beschrieben werden. Die Form in Gl. 2.7 verwendet dabei an Stelle von Volumenstrom und benetzter Länge analog dazu die Leerrohrgeschwindigkeit u_{Ls} und die spezifische Packungsoberfläche a_P und bezieht die Neigung α der Ebene mit ein, auf der die Flüssigkeit abläuft.

$$\delta_L = \left(\frac{3 \eta_L u_{Ls}}{\rho_L g a_P \sin(\alpha)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Gl. 2.7}$$

Diese Gleichung wurde zwar für laminare Rieselfilme ($Re < 3-5$) (Kohrt, 2012) hergeleitet, für die in der Rektifikation unter Vakuum auftretenden Reynolds-Zahlen von $Re_L = 0,2 \dots 35$ (siehe Tabelle 4.4) gilt sie aber in guter Näherung (Kohrt, 2012). Allerdings ist zu beachten, dass mit Erreichen des Staupunktes die Geschwindigkeitsverteilung im Flüssigkeitsfilm zunehmend von der im Gegenstrom geführten Gasphase beeinflusst wird. Entsprechend enthält etwa das Delft-Modell (siehe Kapitel 2.6.3) einen Korrekturterm zur Berechnung des Hold-up der Flüssigkeit oberhalb des Staupunktes.

2.4.3 Fließwinkel der Flüssigkeit

Für die Berechnung der Filmdicke wird im Delft-Modell (Olujić et al., 2004) nicht der Neigungswinkel der Wellung α verwendet, sondern ein effektiver Fließwinkel der Flüssigkeit entsprechend Gl. 2.8 zu Grunde gelegt. Dies entspricht der Annahme, dass die Flüssigkeit nicht



den Packungskanälen folgt, sondern der steileren Falllinie, die durch die seitliche Neigung der überströmten Fläche resultiert (Zogg, 1973).

$$\alpha_{eff} = \arctan \left[\frac{\cos(90 - \alpha)}{\sin(90 - \alpha) \cdot \cos \left(\arctan \left(\frac{b}{2h} \right) \right)} \right] \quad \text{Gl. 2.8}$$

Diese Annahme wurde für die Überströmung von Packungen mit geringer spezifischer Oberfläche getroffen und mit entsprechenden Stofftransportmessungen validiert. Ob sie auch für eine Packung mit wesentlich schmalen Kanälen zutrifft, ist nicht sichergestellt. Experimentelle Ergebnisse dieser Arbeit hierzu werden in Kapitel 5.3.3 vorgestellt.

In (Olujic et al., 2012) wird die Frage dahingehend adressiert, als dass in einer feinen Packungsstruktur mit schärferen Biegeradien der Wellung die Flüssigkeit am Überfließen der Kanten der Packung gehindert werden könne, wodurch die Benetzung verschlechtert würde. Für wässrige Lösungen konnte in Versuchen an Einzellagen gezeigt werden, dass die Flüssigkeit der Wellung gewöhnlich folgt (siehe Abbildung 2.5) und nur selten in den nächst niedrigeren Kanal übertritt (Bradt Möller et al., 2015). Allerdings fließt ein Teil der Flüssigkeit durch die Lochung in niedriger gelegene Kanäle und benetzte Kontaktpunkte zwischen zwei Packungslagen können ebenfalls zu einem im Mittel steileren effektiven Fließwinkel der Film- bzw. Rinnsalströmung führen. Im Rahmen der Modellierung der HETP-Werte in Kapitel 6 wird der in den jeweiligen Modellen vorgesehene Winkel verwendet.

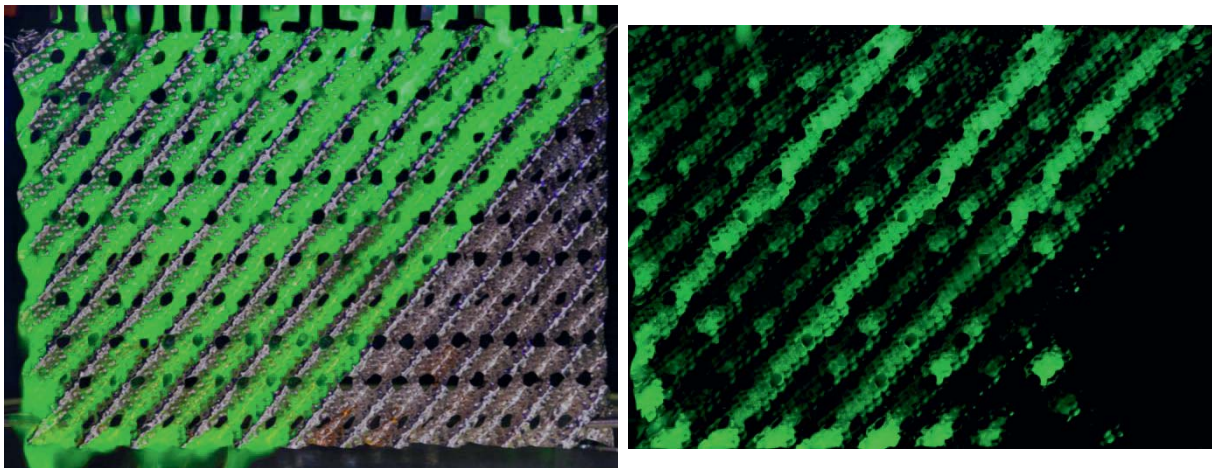


Abbildung 2.5: Benetzung einer Packungslage mit Wasser; Links: Beispielbild bei Tageslicht und hoher Flüssigkeitsbelastung; Rechts: Bildausschnitt der Packung nach Bildbearbeitung, aufgenommen unter Schwarzlicht bei verminderter Flüssigkeitsbelastung ($w_L = 12,5 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$).

2.4.4 Strömungsformen

Die zuvor beschriebenen Annahmen bezüglich Filmdicke und Benetzung gehen grundsätzlich von der Überströmung der Packungsoberfläche von einem Flüssigkeitsfilm aus. Real können auch andere Strömungsformen beobachtet werden. Dies sind Rinnsale, geflutete Packungskanäle, Tropfen sowie nicht aktiv durchmischte Flüssigkeit an den Kontaktpunkten der Packungslagen (Zwickelflüssigkeit) und in den Vertiefungen der Prägung der Packung. Da diese ein anderes Oberfläche zu Volumenverhältnis haben und bei gleichem Volumen im Vergleich zu einem



dünnen Film weniger Phasengrenzfläche zur Verfügung stellen, werden die verschiedenen Strömungsformen mit ihrer Auswirkung auf den Stoffübergang im Folgenden vorgestellt.

Tropfen

Zur Bildung von Tropfen kann es kommen, wenn durch hohe Gasgeschwindigkeiten und bei erhöhter Turbulenz der flüssigen Phase aus Wellenbergen Flüssigkeit herausgerissen wird. Dieses Phänomen konnte im untersuchten Betriebsbereich durch den Sichtstreifen der in dieser Arbeit verwendeten Kolonne nicht beobachtet werden. Weiterhin kann Flüssigkeit in Form von Tropfen auf der Packungsoberfläche ablaufen. Dieses Phänomen wurde an Versuchen mit einzelnen Lagen der in dieser Arbeit verwendeten strukturierten Packung M500.Y beobachtet und in (Bradtmöller et al., 2015) beschrieben. Der Effekt einer periodischen Benetzung der Oberfläche mit durch die Packungskanäle laufenden Tropfen tritt bei niedrigen Flüssigkeitsbelastungen auf. Für reines Wasser als Fluid wurde erst für $w_L > 20 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ein kontinuierlicher Durchfluss in allen Kanälen der Packungslage erreicht. Mit steigender Viskosität sank die für diesen Übergang notwendige Flüssigkeitsbelastung auf etwa $12 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bei 36 mPas. Es kann vermutet werden, dass der Übergang bei Flüssigkeiten mit niedriger Oberflächenspannung bereits bei merklich niedrigeren Flüssigkeitsbelastungen erfolgt. Es ist zu betonen, dass die Oberfläche durch die Prägung der Packung nicht vollständig entnetzt wird, sondern hinter den ablaufenden Tropfen eine geringe Menge an Flüssigkeit in den Vertiefungen verbleibt. Diese bietet zunächst Phasengrenzfläche für den Stofftransport. Es ist jedoch anzunehmen, dass es zu einer Minderung der Trennleistung kommt, da sich bis zur Eneuerung des Flüssigkeitsvolumens durch den folgenden Tropfen der Schwersieder in der Flüssigkeit über der Zeit anreichern wird. Dies führt zu einer Reduktion der treibenden Konzentrationsdifferenz zwischen Dampf- und Flüssigphase (vergleiche Abbildung 2.1) bzw. resultieren die Mischeffekte in einer Zunahme der axialen Dispersion für die flüssige Phase. Der trennleistungsmindernde Effekt der axialen Dispersion wurde von (Valenz et al., 2011), ohne Bezug auf die zuvor genannte Ursache, untersucht und die Auswirkung auf die notwendige Packungshöhe für die Stofftrennung quantifiziert.

Ohne einen Bezug zu strukturierten Packungen wurde die Strömung von Tropfen über geneigte Oberflächen in der jüngeren Vergangenheit u.a. vor dem Hintergrund superhydrophober Oberflächen untersucht (Miwa et al., 2000), wobei der Einfluss der Oberflächenrauigkeit betrachtet wurde. Weitere Fragestellungen sind der Einfluss und das Zusammenspiel von stofflichen Eigenschaften der Tropfen, des Kontaktwinkels zu verschiedenen Oberflächen, des Neigungswinkels der Oberfläche, auf der ein Tropfen abläuft, und der Tropfengeschwindigkeit und Form. Diese wurden experimentell von (Podgorski et al., 2001) und mittels CFD-Simulation von (Huang und Meakin, 2008) untersucht. Beide Autoren haben einen charakteristischen Zusammenhang zwischen Kapillar- und Eötvös-Zahl gefunden. Die Kapillar-Zahl beschreibt das Verhältnis von Viskositätskräften zur Oberflächenspannung mit der Geschwindigkeit des Tropfens u_L :

$$Ca = \frac{\eta_L \cdot u_L}{\sigma} \quad \text{Gl. 2.9}$$

Die Eötvös-Zahl ist für einen Tropfen entsprechend Gl. 2.10 definiert und gibt das Verhältnis von Volumenkräften zu Oberflächenkräften an.

$$Eo = \frac{\rho \cdot g \cdot r^2}{\sigma} \quad \text{Gl. 2.10}$$

Hierbei wurden Versuche und Berechnungen von (Huang und Meakin, 2008) für das Abfließen von Tropfen zwischen zwei transparenten Platten (Hele-Shaw Zelle) betrachtet. Dies vereinfacht die Bestimmung des Volumens eines Tropfens maßgeblich, da nur die zweidimensionale Kontur zwischen den Platten bestimmt werden muss. Der Zusammenhang zwischen Kapillar- und Eötvös-Zahl kann allgemein durch Gl. 2.11 beschrieben werden:

$$Ca \propto Eo \cdot \sin(\alpha) - \Delta\Theta \quad \text{Gl. 2.11}$$

Hierbei ist α der Neigungswinkel der schiefen Ebene und $\Delta\Theta$ die Differenz zwischen Fort- und Nachschreitewinkel des Tropfens. Das heißt, dass abhängig von den durch Flüssigkeit und Oberfläche bedingten Benetzungseigenschaften ein Tropfen mit einer bestimmten Masse und einem bestimmten Winkel der schiefen Ebene nicht abläuft. Oberhalb dieses Wertes bestimmen Winkel und Tropfenmasse den Wert der Kapillar-Zahl und damit die Geschwindigkeit, mit welcher der Tropfen abläuft. Dies lässt sich mit der Beobachtung des Übergangs zwischen Tropfen- und kontinuierlicher Benetzung auf der Einzellage in (Bratmöller et al., 2015) korrelieren. Ist die Breite bzw. der Durchmesser eines Tropfens durch die Geometrie der Packungskanäle in einem gewissen Wertebereich festgelegt, resultiert bei konstanter Oberflächenspannung aus der Korrelation nach Gl. 2.11 aus einer Zunahme der Viskosität bei konstanter Kapillar-Zahl eine Abnahme der Geschwindigkeit des Tropfens. Somit wird früher der Punkt erreicht, an dem sich aufeinanderfolgende Tropfen zu einem Rinnsal verbinden.

Zwickelflüssigkeit und geflutete Kanäle

In einer Untersuchung der Morphologie der Flüssigkeitsströmung in einer strukturierten Packung mittels Röntgen-Tomographie haben (Janzen et al., 2013) gezeigt, dass der Hold-up der Flüssigkeit nur zum Teil als Filmströmung vorliegt. Es wurden zwei weitere Strömungsformen definiert und unter Variation der Viskosität der Flüssigkeit und der Flüssigkeitsbelastung quantifiziert. Dies sind zum einen die Zwickelflüssigkeit und zum anderen Bereiche, in denen der gesamte Querschnitt eines Kanals mit Flüssigkeit gefüllt ist. Der Anteil des Hold-up der Flüssigkeit, der in letzterer Form für Wasser und Wasser/Glycerin-Gemische mit 1 mPas bis 20 mPas gemessen wurde, lag zwischen 2 % und 22 %. Hierbei führte eine Zunahme der Flüssigkeitsbelastung und der Viskosität zu einer Zunahme des Anteils der gefluteten Kanäle. Die verwendete Packung, eine Hochleistungspackung vom Typ Mellapak 752.X, entspricht bis auf die senkrechte Wellung an den Packungsübergängen weitgehend der in dieser Arbeit verwendeten M500.Y.

Die in gefluteten Bereichen vorliegende Flüssigkeit stellt keine Phasengrenzfläche zur Verfügung. Wird durch Messung des integralen Hold-up der Flüssigkeit im Betrieb einer Kolonne auf die Phasengrenzfläche reiner Filmströmung geschlossen, wird die Phasengrenzfläche überschätzt. Für Flüssigkeiten mit niedriger Oberflächenspannung liegt keine derartige Untersuchung vor. Es ist zu vermuten, dass sich die vorhandene Flüssigkeit bei niedrigerer Oberflächenspannung besser auf die vorhandene Oberfläche verteilt und weniger dazu neigt, einen Kanal vollständig zu verschließen. Da die in dieser Arbeit auftretenden Viskositäten geringer als 10 mPas und die Flüssigkeitsbelastungen geringer als $16 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ sind, ist der in



(Janzen et al., 2013) bei diesen Bedingungen ablesbare Wert von etwa 7 % des gesamten Hold-up als eine Obergrenze anzunehmen.

Für die Zwickelflüssigkeit wurde von (Janzen et al., 2013) ein Anteil von 22 % bis 24 % am gesamten Hold-up bestimmt, der unabhängig von Flüssigkeitsbelastung und Viskosität war. Es kann postuliert werden, dass der Anteil der Zwickelflüssigkeit für organische Lösungsmittel mit geringer Oberflächenspannung niedriger ist, da sich an den Kontaktpunkten der Packungslagen ein kleinerer Meniskus ausbilden wird. Eine Betrachtung der an den Kontaktpunkten als statischer Hold-up lokalisierten Flüssigkeit liegt durch (Sidi-Boumedine und Raynal, 2005) vor. Sie zeigten, dass das Verhältnis des statischen Hold-up von Packungen mit $\alpha = 45^\circ$ bzw. $\alpha = 60^\circ$ Neigung der Wellung dem Verhältnis der Anzahl der Kontaktpunkte entspricht. In Bezug auf die Trennleistung sind zwei Aspekte relevant. Zum einen ist das A/V -Verhältnis für Zwickelflüssigkeit geringer. Wird der gesamte Hold-up der Flüssigkeit als Filmströmung angenommen, wird die Phasengrenzfläche mit zunehmendem Anteil der Zwickelflüssigkeit überschätzt. Weiterhin stellt sich die Frage, ob die Zwickelflüssigkeit ideal durchmischt wird. Ist dies nicht der Fall, führt dies zu einer Zunahme der axialen Dispersion und damit einer Abnahme der Trennleistung durch die verringerten Konzentrationsunterschiede. Die Anwendung von sogenannten Gridpackungen (Nutter-Grid von Sulzer oder Proflux von Koch-Glitsch) bei zur Verkokung neigenden Produkten zur Verhinderung von Polymerisation durch den Wegfall der Kontaktpunkte (Nieuwoudt et al., 2014) impliziert dabei, dass die Zwickelflüssigkeit stagnierend ist und zumindest als nicht ideal durchmischt angenommen werden kann. Die Untersuchung der Verweilzeitverteilung der Flüssigkeit ist hier ein geeignetes Instrument zur Aufklärung dieses Sachverhaltes. Die Messung der Verweilzeit wird nachfolgend in Kapitel 2.5 thematisiert.

2.4.5 Druckverlust und Kapazität

Ein geringer Druckverlust ist insbesondere für Packungskolonnen von Interesse, da sie für temperatursensible Produkte eingesetzt werden und wenn eine möglichst niedrige Sumpftemperatur von Interesse ist. In diesen Fällen kann der spezifische Druckverlust je theoretischer Trennstufe bewertet werden (Schultes und Chambers, 2007). Dieser ist für strukturierte Packungen im Vergleich zu anderen trennwirksamen Einbauten niedrig und konnte durch die Entwicklung sogenannter Hochleistungspackungen wie Mellapak Plus, Montz-PakM und Flexipak HC weiter reduziert werden. Insgesamt können für den Gesamtdruckverlust folgende Mechanismen unterschieden werden (Olujć, 1999):

- Gas-Flüssigkeit: Reibungsverluste beim Gegenstrom von Gas (Dampf) gegenüber der abwärtsströmenden Flüssigkeit in den durch die Wellung geformten Kanälen.
- Gas-Gas: Verluste zwischen der Strömung in den angrenzenden, schräg zueinander verlaufenden Kanälen.
- Richtungswechsel: Richtungswechsel am Übergang zwischen Packungselementen und beim Auftreffen auf die Kolonneninnenwand.

Allgemein wird der auf die Packungshöhe bezogene spezifische Druckverlust als fluiddynamische Messgröße verwendet, um Packungen zu charakterisieren. Es können drei Betriebsbereiche unterscheiden werden, für die aber unterschiedliche Definitionen existieren (Kister, 1990, 1992; Spiegel und Duss, 2014):



- Preloading region: Bereich der Gasbelastung unterhalb des Staupunktes (loading point), geringer Einfluss der Gasphase auf die Flüssigkeitsströmung.
- Loading region: Gasbelastungen oberhalb des Staupunktes und unterhalb des Flutpunktes, Interaktion zwischen Phasen, Auswirkung auf Stofftransport.
- Flutpunkt: Punkt bzw. Gasbelastungsbereich in dem Flüssigkeit in Schwebelage gehalten wird bzw. in Richtung Kolonnenkopf transportiert wird.

Unterhalb des Staupunktes ist der Druckverlust annähernd proportional zum Quadrat der Gasgeschwindigkeit (Kister, 1992). Für Stau- und Flutpunkt werden unterschiedliche Definitionen verwendet. Der Staupunkt kann derart definiert werden, dass die Geschwindigkeit an der Filmoberfläche Null wird, integriert über die Filmdicke aber immer noch Flüssigkeit abwärts strömt. Der Hold-up erhöht sich aber bereits signifikant. Hierdurch nimmt der Druckverlust proportional zur Gasgeschwindigkeit mit einem Exponenten größer als 2 zu, wobei der Exponent steigt. Der Flutpunkt ist erreicht, wenn das Integral der Flüssigkeitgeschwindigkeit über der Filmdicke größer oder gleich Null ist, das heißt ein Transport von Flüssigkeit in Richtung der Gasströmung beginnt. Kister verweist auf verschiedene Definitionen, wobei es gebräuchlich sei jene Gasgeschwindigkeit anzugeben, ab der sich Flüssigkeit unkontrollierbar akkumuliert und ein Betrieb nicht mehr möglich ist (Kister, 1990). Eine weitere Möglichkeit ist die Gasbelastung als Kapazität anzugeben, bei der ein spezifischer Druckverlust, etwa von 1200 Pa/m, auftritt. Ein Betrieb ist an diesem Punkt noch möglich, der Flutpunkt wird bei 105 % bis 110 % dieser Belastung erreicht (Spiegel und Duss, 2014). Im Rahmen dieser Arbeit wird die durch den Flutpunkt gegebene maximale Gasbelastung als Kapazität bezeichnet und der Einfluss der Stoffdaten und Betriebsbedingungen auf die Kapazität betrachtet. Die Druckverluste werden untersucht, da sie durch Verringerung des für das Gas freien Strömungsquerschnittes mit dem Hold-up gekoppelt sind und somit Auskunft über die Fluidodynamik geben. Auch kann mit auf der Packungsgeometrie begründeten Modellen wie nach (Brunazzi und Paglianti, 1997; Olujić, 1999) eine Vorausberechnung erfolgen und es könnte der Einfluss der Viskosität mechanistisch untersucht werden. Hierauf wird im Rahmen dieser Arbeit aber verzichtet, da in diesem Fall auch die im Miniplantmaßstab komplexeren Vorgänge im Ringspalt zwischen Packung und Kolonneninnenwand zu erfassen wären.

2.5 Verweilzeit in Packungskolonnen

Die Verweilzeit der flüssigen Phase in einer Kolonne spielt insbesondere für temperaturempfindliche Produkte eine wichtige Rolle. Auch das dynamische Verhalten und damit die Regelung einer Kolonne werden durch die Verweilzeit beeinflusst (McKetta, 1993) und die Randgängigkeit von Flüssigkeit kann analysiert werden. Nicht zuletzt spielt die Verweilzeit eine zentrale Rolle in der Reaktivdestillation, bei der bei einer heterogenen Katalyse eine ausreichende Verweilzeit in den Packungsbetten gegeben sein muss (Noeres et al., 2002). Strukturierte Packungen weisen im Vergleich zu Böden als trennwirksame Einbauten einen geringen Hold-up der Flüssigkeit und damit auch geringe Verweilzeiten auf.

In Bezug auf die Trennleistung ist eine Betrachtung der Verweilzeit von Interesse, da anhand ihrer Verteilung die axiale Dispersion bestimmt werden kann. Diese führt in Gas- und Flüssigphase zu einer Verringerung der Konzentrationsgradienten, wodurch die Triebkraft des Stoff-



übergangs sinkt und die Trennleistung negativ beeinflusst wird (Macías-Salinas und Fair, 1999). Von (Valenz et al., 2011) wurde gezeigt, dass durch Beachtung dieses Effektes eine wesentliche Verbesserung der Vorhersagen von Modellen erreicht werden kann. Weiterhin können die in Modellen getroffenen Annahmen zur effektiven Geschwindigkeit der Phasen, die durch die Geometrie der Einbauten bestimmt wird, überprüft werden.

Ein allgemeines Review zum Thema Verweilzeit und ihrer Bedeutung und Nutzung im Kontext der Verfahrenstechnik liegt von (Nauman, 2008) vor. Grundlegend im Umgang mit der Verweilzeit ist die Beschreibung durch die Dichteverteilung bzw. Dichtefunktion, die angibt, welcher Anteil der Flüssigkeit eine bestimmte Verweilzeit aufweist. Die Dichtefunktion $f(t)$ und die Summenfunktion F können mittels Gl. 2.12 umgerechnet werden.

$$f(t) = \frac{dF}{dt} \quad \text{Gl. 2.12}$$

$$t_m = \int_0^{\infty} t \cdot f(t) dt \quad \text{Gl. 2.13}$$

Mit Gl. 2.13 (1. Moment) kann aus der Dichtefunktion die mittlere Verweilzeit berechnet werden. Diese ist im Kontext dieser Arbeit relevant für die Berechnung des Hold-up der Flüssigkeit. Eine einfache Berechnung des Hold-up setzt aber voraus, dass keine stagnierende bzw. nur teilweise durchmischte Flüssigkeit vorliegt. Andernfalls müssen diese Vorgänge durch geeignete Modelle erfasst werden.

Für Gegenstromapparate beschreibt (Billet, 1988) die Zusammenhänge zwischen Verweilzeit, Fluidodynamik und Trennleistung und berechnet die spezifische Verweilzeit für eine Trennstufe, eine für temperatursensible Stoffe relevante Betrachtung. Er beschreibt auf dieser Basis aber auch die Berechnung der Trennleistung.

Die Verteilung der Verweilzeit kann experimentell durch Zugabe und Detektion verschiedener Tracer wie Salz, Farbstoff und auch radioaktiver Substanzen erfolgen (Glaser und Lichtenstein, 1963). Die Zugabe kann grundsätzlich als Impuls, als Sprungfunktion oder in einer sinusförmigen Funktion erfolgen. Das gemessene Signal ist dann die Dichtefunktion, die Summenfunktion der Verweilzeit bzw. ist diese aus der Phasenverschiebung zu berechnen. Ein wichtiges Thema ist die Vermeidung bzw. Berücksichtigung von Endeffekten, denen durch Messung in zwei Querschnitten in der Kolonne begegnet werden kann (Macías-Salinas und Fair, 1999). Dies setzt aber die Zugänglichkeit eines für den Querschnitt repräsentativen Stromes voraus.

Während für regellose Schüttungen viele Studien zur Verweilzeit vorliegen, ist deren Zahl für strukturierte Packungen gering (Zhang et al., 2008). So nutzten Zhang et al. für die strukturierte Packung Flexipak gemessene Werte von (Macías-Salinas und Fair, 1999, 2000) zur Validierung einer CFD-Simulation. Von Macías-Salinas und Fair wurden zwei regellose Schüttungen aus Füllkörpern und zwei strukturierte Packungen untersucht. Für alle Einbauten wurde die Verweilzeitverteilung der Gas- und Flüssigphase experimentell bestimmt und die axiale Vermischung wurde durch Anpassung der Parameter eines Dispersionsmodelles, d.h. durch Variation der Bodensteinzahl, bestimmt. Für die flüssige Phase ist als zweiter Parameter außerdem der Hold-up der Flüssigkeit anzupassen, da die dimensionslose Verweilzeit Θ_t aus Gl. 2.14 mit der Hohlraumgeschwindigkeit u_{Le} bzw. u_{Ge} berechnet wird. Dies ist für die Gasphase

die effektive Strömungsgeschwindigkeit u_{Ge} unter Einbeziehung der Porosität der Packung, für die flüssige Phase ist es entsprechend Gl. 2.15 die effektive Strömungsgeschwindigkeit des Flüssigkeitsfilms, durch die der Hold-up der Flüssigkeit in die Berechnung eingeht.

$$\frac{c_{Tracer}}{m_{Tracer}/V_K} = \left(\frac{Bo}{\pi 4 \Theta_t} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{Bo(1-\Theta_t)^2}{4\Theta_t} \right) \quad \text{Gl. 2.14}$$

$$\Theta_t = \frac{u_{Le} \cdot t}{H_p} \quad \text{mit} \quad u_{Le} = \frac{u_{Ls}}{h_L} \quad \text{Gl. 2.15}$$

Hierbei ist Bo die dimensionslose Bodenstein-Zahl mit $Bo = u_L L D_{ax}^{-1}$, wobei D_{ax} der axiale Dispersionskoeffizient ist. Die Bodenstein-Zahl $Bo = 0$ bedeutet eine perfekte Durchmischung entsprechend einem idealen Rührkessel und $Bo = \infty$ entspricht der idealen Pfropfenströmung. Für die Gasphase wurde eine Abnahme der Bodenstein-Zahlen, also eine Zunahme der axialen Vermischung, mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit gemessen. Die Vermischung in den strukturierten Packungen war hierbei geringer. Für die flüssige Phase wurden asymmetrische Peaks erhalten, deren Tailing für geringe Flüssigkeitsbelastungen zunahm. Entsprechend wurden abnehmende Bodenstein-Zahlen erhalten. Das bedeutet eine Zunahme der axialen Vermischung für geringe Flüssigkeitsbelastungen. Dies impliziert eine Zunahme des Anteils stagnierender Flüssigkeit bzw. eine Abnahme der Durchmischung von stagnierender und frei fließender Flüssigkeit. Die höchste Vermischung wurde interessanterweise für die untersuchte Flexipak 2 gefunden, wobei die in den Kontaktpunkten der Packungslagen lokalisierte Flüssigkeit als wesentlicher Faktor für die axiale Vermischung genannte wurde. Die Geometrie der Flexipak entspricht der in dieser Arbeit verwendeten M500.Y. Ihre Struktur ist jedoch mit einer spezifischen Oberfläche von $223 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ größer. Es ist daher anzunehmen, dass die in (Janzen et al., 2013) quantifizierte Zwickelflüssigkeit aufgrund der bei $500 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ wesentlich erhöhten Anzahl der Kontaktpunkte zu einer stärkeren axialen Vermischung führt. Nach (Macías-Salinas und Fair, 2000) ist das von ihnen verwendete Diffusionsmodell bei dem entsprechenden starken Tailing nicht mehr in der Lage die Verweilzeitdichteverteilung richtig abzubilden bzw. muss zur physikalisch richtigen Beschreibung ein Kapazitätsterm eingeführt werden.

Ein Vergleich verschiedener Modelle zur Beschreibung der Verweilzeit in Rieselbetten und der Vorschlag des in Abbildung 2.6 illustrierten Modells kann (Rao und Varma, 1976) entnommen werden. Die Vorgänge in Rieselbetten können dabei analog zu den Vorgängen in Füllkörperschüttungen und strukturierten Packungen von Rektifikationskolonnen gesehen werden. Das von Rao und Varma beschriebene Modell sieht die Überlagerung der Effekte der Dispersion in einer Filmströmung mit der Vermischung stagnierender Flüssigkeit vor. Die Volumina bzw. Anteile der Filmströmung, der stagnierenden Flüssigkeit und des Volumens, in dem sich diese Strömungsformen vermischen, sind dabei neben der Anzahl der Mischungselemente die Variablen des Modelles. Es eignet sich damit potentiell, um zukünftig die von (Janzen et al., 2013) dargestellten Befunde des konstanten Anteils von Zwickelflüssigkeit mit dem Verweilzeitverhalten in Packungen zu korrelieren.

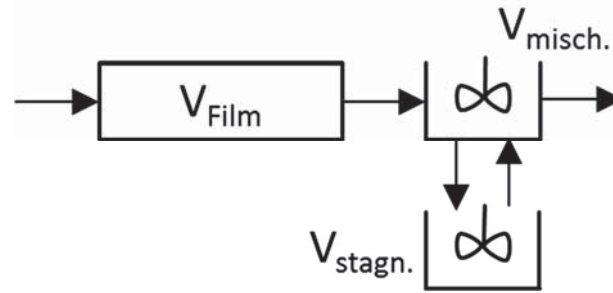


Abbildung 2.6: Schemazeichnung des Modelles nach (Rao und Varma, 1976) zur Modellierung der Verweilzeit; V_{Film} : Volumen Flüssigkeitsfilm, V_{misch} : Aktiv durchmischtes Volumen, $V_{\text{stagn.}}$: Volumen stagnerender Flüssigkeit; $V_{\text{Holdup,ges}} = V_{\text{Film}} + V_{\text{misch}} + V_{\text{stagn.}}$.

Zur Untersuchung des Einflusses der Viskosität auf die Verweilzeit in Packungen im Kontext von strukturierten Packungen und für Rektifikations- und Absorptionskolonnen typischen Schüttungen gibt es wenige Erkenntnisse. In einem in den Strömungsbedingungen abweichendem System (fluidisiertes Bett mit 2 mm bis 6 mm Kugeln) stellten (Chung und Wen, 1968) einen Einfluss der Viskosität auf den Dispersionskoeffizienten fest. Für die Berieselung von 6 mm bis 9 mm große Raschig-Ringen, Berl-Sätteln und Kugeln fanden (Ebach und White, 1958) und (Stepanek und Achwal, 1979) hingegen zwar eine Zunahme des Hold-up der Flüssigkeit, aber keine Änderung des Dispersionskoeffizienten.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Verweilzeitverteilungen für Wasser unter Zugabe von Salz als Tracer gemessen und der Einfluss der Flüssigkeitsbelastung betrachtet werden. Dabei ist die zuvor postulierte Zunahme des Tailings bei geringen Flüssigkeitsbelastungen zu überprüfen.

2.6 Stofftransportmodelle zur Berechnung der Trennleistung

Zur Berechnung der Trennleistung einer Packung muss der Stofftransport zwischen dampfförmiger und flüssiger Phase für die in einer Packung vorliegenden Strömungsbedingungen modelliert werden. Gängige Modellvorstellungen für den Stofftransport aus dem Bulk einer fluiden Phase zur Phasengrenze sind die Filmtheorie (Nernst, 1904), die Penetrationstheorie (Higbie, 1935) und die Oberflächenerneuerungstheorie (Danckwerts, 1951). Die Theorien unterscheiden sich in der Proportionalität des Stofftransportes zum Diffusionskoeffizienten der jeweiligen Phase mit D^n , wobei experimentelle Werte von $n = 0,5 \dots 0,75$ reichen (Seader et al., 2011). Der Stofftransport über die Phasengrenze wird gewöhnlich durch das Zweifilmmodell (Lewis und Whitman, 1924) abgebildet. Hierbei wird von einem Film auf jeder Seite der Phasengrenze ausgegangen und deren Widerstand summiert. Da der größere Stofftransportwiderstand im Fall der Rektifikation gewöhnlich in der Gasphase liegt, wird ein auf die Gasphase bezogener Stoffdurchgangskoeffizient verwendet.

In der Literatur existiert eine Vielzahl von sogenannten Stofftransportmodellen. Ein Modell ist im Kontext dieser Arbeit als ein konsistenter Satz von Korrelationen und Annahmen zu verstehen, mit denen die Strömung von Flüssigkeit und Dampf beschrieben wird und der Stoffübergang in den Phasen und abschließend die Trennleistung in Form des HETP-Wertes oder der Höhe einer Übergangseinheit (HTU) berechnet wird. Grundsätzlich lässt sich die Modellierung in die Beschreibung der Fluidodynamik und des Stofftransportes gliedern. Die Fluidodynamik wird durch den Hold-up der Flüssigkeit beeinflusst, da dieser den für die Gas-



strömung freien Querschnitt und die effektive Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit bestimmt. Auf eine prädiktive Modellierung von Druckverlust und Kapazität wird in dieser Arbeit verzichtet. Es sei auf die Arbeiten von (Brunazzi und Paglianti, 1997; Rocha et al., 1996) verwiesen.

Eine Übersicht von Modellen für Packungskolonnen und den verwendeten Stofftransportkorrelationen gibt Wang (Wang et al., 2005). Es wurden Modelle für strukturierte Packungen und regellose Schüttungen aus Füllkörpern betrachtet. Es ist zwischen Modellen zu unterscheiden, die ausschließlich auf der Geometrie einer Packung beruhen, wie dem Delft-Modell für strukturierte Packungen (Olujić et al., 2004), und solchen, die empirisch anzupassende Parameter verwenden, wie dem von Billet und Schultes (Billet und Schultes, 1995). Letzteres eignet sich zur Beschreibung von strukturierten Packungen und Füllkörpern. Für regellose Schüttungen entwickelte und validierte Modelle können z.B. anhand der spezifischen Oberfläche der Packung übertragen werden. Da Schüttungen aber häufig sehr geringe Werte von a_p aufweisen und sich die Fluidynamik unterscheidet, ist mit einer limitierten Genauigkeit zu rechnen. Eine Untersuchung der Genauigkeit des Modelles von Billet und Schultes und dem von Gualito (Gualito et al., 1997) (entspricht Gleichungen des SRP-Modelles (Fair et al., 2000)) liefern Fitz et al. (Fitz et al., 1999) für mehrere Stoffsysteme und einen großen Bereich des Betriebsdruckes.

Eine Einschätzung der prädiktiven Fähigkeiten von Stofftransportmodellen gibt Schultes (Schultes, 2013). Er nennt eine Streuung von $\pm 20...30\%$ für die Berechnung der Trennleistung aus Ab- und Desorptions- sowie Rektifikationsversuchen bei Verwendung der gleichen Packung. Damit verbunden ist die Schätzung, dass es für 80 % bis 90 % der industriellen Anwendungen zu dieser Abweichung zwischen der real erhaltenen und der berechneten Trennleistung kommt. Dies sind die Anwendungsfälle, in denen die Betriebsbedingungen und stoffliche Eigenschaften nur gering von den Versuchsbedingungen bei der Modellentwicklung abweichen. Für die übrigen 10...20 % der Anwendungen wird hingegen eine Abweichung von bis zu 80 % der Trennleistung genannt. Würde eine solche Kolonne somit nur anhand der Modellierung ohne Technikumsversuche mit dem zu trennenden Stoffgemisch ausgelegt, wäre ein Erreichen der Produktspezifikationen auch bei erhöhtem Energieaufwand und reduzierter Kapazität nicht möglich. Generell liegt für die standardisierten Testgemische für Rektifikation und Absorption eine breite Datenbasis vor. Wenn von deren Eigenschaften auf die eines speziellen Produktes bei einer Auslegung extrapoliert werden muss, ist aber mit großen Fehlern zu rechnen (Schultes, 2013). Eine Extrapolation stellt in diesem Sinne auch eine Änderung des Verhältnisses der Massenströme der Phasen gegenüber dem Zustand unter totalem Rücklauf dar. Auch für geringe Flüssigkeitsbelastungen ist mit einer geringen Vorhersagegenauigkeit der Modelle zu rechnen. An dieser Stelle setzt diese Arbeit an und stellt vergleichend experimentelle Daten für ein Standardtestgemisch und eines mit erhöhter Viskosität in einem weiten Druckbereich im Vakuum zur Verfügung.

2.6.1 Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten

Die Stoffübergangskoeffizienten k in der Gas- und Flüssigphase werden zumeist mit Hilfe von Korrelationen für die Sherwood-Zahl berechnet (Wang et al., 2005). Die Sherwood-Zahl quantifiziert das Verhältnis der effektiv übergehenden Stoffmenge zur durch Diffusion übergehenden Stoffmenge. Dabei ist L die charakteristische Länge und D_{12} der Diffusionskoeffizient.



$$Sh = \frac{k \cdot L}{D_{12}} = C \cdot Re^m \cdot Sc^n \quad \text{Gl. 2.16}$$

Die charakteristische Länge ergibt sich für strukturierte Packungen aus den Maßen der Packungsgeometrie und die Diffusionskoeffizienten sind für die jeweiligen Gemische zu berechnen. Die Koeffizienten und Exponenten der allgemeinen Form in Gl. 2.16 können an experimentelle Ergebnisse aus „wetted wall columns“ angepasst, unter Annahme einer laminaren Grenzschicht zu $m = 0,5$ und $n = 1/3$ bestimmt oder für die Annahme turbulenten Stofftransportes abhängig von der Geometrie zu $m = 0,585 \dots 0,8$ und $n = 1/3$ bestimmt werden (Rejl et al., 2015).

Die in der zuvor genannten Korrelation enthaltene Schmidtzahl quantifiziert das Verhältnis von Impulstransport und diffusivem Stofftransport.

$$Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D_{12}} \quad \text{Gl. 2.17}$$

Für den gas- bzw. dampfseitigen Stoffübergang liegt in der Literatur eine Vielzahl von Korrelationen vor, ein Review geben zum Beispiel (Wang et al., 2005). Bei der Verwendung eines Modelles ist darauf zu achten, wie der hydraulische Durchmesser oder eine andere Länge definiert ist und den entsprechenden Wert in Gl. 2.16 zu verwenden, da sich die in den Modellen verwendeten charakteristischen Längen unterscheiden.

Da der Ansatz der Penetrationstheorie in zwei der nachfolgend beschriebenen Modelle für den flüssigkeitsseitigen Stofftransport verwendet wird, soll an dieser Stelle kurz auf diesen eingegangen werden. Hier wird davon ausgegangen, dass Fluidelemente durch turbulenten Stofftransport zur Phasengrenze gelangen und für eine kurze, aber definierte Zeit an dieser verbleiben. Während dieser Zeit findet der Stofftransport durch instationäre Diffusion statt. Für den Stoffübergangskoeffizienten ergibt sich allgemein:

$$k = 2 \sqrt{\frac{D_{12}}{\pi \cdot t_K}} \quad \text{Gl. 2.18}$$

Hierbei ist t_K die Kontaktzeit an der Phasengrenze, die im SRP-Modell und früheren Versionen des Delft-Modelles mit $t_K = (0,9 \cdot L_{char}) / u_{Le}$ berechnet wird. Dabei ist u_{Le} die effektive Geschwindigkeit der Flüssigkeit, für deren Berechnung der Hold-up der Flüssigkeit in der Kolonne bekannt sein muss. Die charakteristische Länge ist im SRP-Modell die Seitenlänge s der Packungswellung (Fair et al., 2000) und im Delft-Modell der hydraulische Durchmesser d_h (Olujic et al., 2004). Diese Werte unterscheiden sich für die Packung M500.Y mit $s = 8,1$ mm und $d_h = 4,98$ mm. Bei gleichem Hold-up der Flüssigkeit und damit der gleichen effektiven Geschwindigkeit u_{Le} werden mit dem Delft-Modell (Version 2004) also größere Werte für k_L erhalten.

Ob diese charakteristischen Längen, die annähernd orthogonal zur Fließrichtung sind, ein sinnvolles Maß für die Kontaktzeit darstellen, ist zu hinterfragen. Für eine Füllkörperschüttung kann die Kontaktzeit bzw. die überströmte Länge mit der Größe der Füllkörper abgeschätzt werden, wenn durch das Abtropfen auf den folgenden Füllkörper von einer Durchmischung ausgegangen wird (Seader et al., 2011). Folgt die Flüssigkeit den durch die Wellung geformten Dreieckskanälen, kann analog hierzu als größter Wert für L_{char} die Länge der Dreieckskanäle $l_{G,PE}$ der Packung angenommen werden. Dieser ist für großskalige Kolonnen durch

$l_{G,PE} = h_{PE}/\sin(\alpha)$ zu berechnen, für $d_{PE} < h_{PE}$ wie in dieser Arbeit mit $l_{G,PE} = d_{PE}/\cos(\alpha)$. Für Kolonnen mit großem Durchmesser resultieren etwa 230 mm ($\alpha = 45^\circ$) und 290 mm ($\alpha = 60^\circ$). Für die in dieser Arbeit verwendeten Packungselemente ergeben sich 48 mm für M500.Y und 68 mm für M500.X. Es ist jedoch anzunehmen, dass die Flüssigkeit mit dem effektiven Fließwinkel schräg über die Oberfläche der Packung fließt oder es an den Kontaktpunkten der Packungslagen zu einer vorzeitigen Vermischung der Flüssigkeit kommt. In der jüngeren Vergangenheit wurde in (Olujić und Seibert, 2014) daher eine Modifikation der zuvor genannten Korrelation vorgeschlagen. Unter Annahme des effektiven Fließwinkels wird an Stelle von d_h der Wert $s/\sin(\alpha_{eff})$ verwendet. Es resultieren für die M500.Y $L_{char} = 10,4$ mm und für die M500.X $L_{char} = 8,6$ mm. Diese Werte werden im Rahmen der Modellierung in Kapitel 6 verwendet. Als Alternative hierzu ist das Vorgehen von (Janzen et al., 2014) zu nennen. Hier wurden die Kontaktpunkte der Packungslagen als Mischungspunkte der Flüssigkeitsströmung definiert. Auf Basis röntgentomographischer Untersuchungen wurde postuliert, dass entsprechend dem Anteil des Hold-ups der Zwickelflüssigkeit erst nach mehreren Kontaktpunkten eine vollständige Durchmischung vorliegt. Der Abstand der Punkte vollständiger Durchmischung wurde daher aus dem Quotient der Weglänge der Kontaktpunkte und dem Anteil der Zwickelflüssigkeit am gesamten Hold-up berechnet. Bei einem Anteil der Zwickelflüssigkeit von 22 Vol.-% (Janzen et al., 2013) ergibt sich eine Länge von $L_{char} = 31$ mm für M500.Y und $L_{char} = 45$ mm für M500.X.

2.6.2 Berechnung des HETP-Wertes

Als Maß der Trennleistung wird der HETP-Wert nach Gl. 2.19 berechnet. Hierzu werden die Höhe der gas- und flüssigkeitsseitigen Übergangseinheiten HTU_G und HTU_L und der Strippingfaktor λ benötigt. HTU_{G_0} ist die auf die Gasseite bezogene Höhe einer Übergangseinheit.

$$HETP = \left(\frac{\ln \lambda}{\lambda - 1} \right) \cdot HTU_{G_0} = \left(\frac{\ln \lambda}{\lambda - 1} \right) \cdot (HTU_G + \lambda \cdot HTU_L) \quad \text{Gl. 2.19}$$

$$HTU_G = \frac{u_{Gs}}{k_G \cdot a_{eff}} \quad \text{und} \quad HTU_L = \frac{u_{Ls}}{k_L \cdot a_{eff}} \quad \text{Gl. 2.20}$$

Für Versuche unter totalem Rücklauf gilt für den Strippingfaktor λ :

$$\lambda = m = \frac{\bar{\alpha}_{12}}{[1 + (\alpha_{12} - 1)x_1]^2} \quad \text{Gl. 2.21}$$

Wird nicht nur die Höhe einer Gleichgewichtsstufe (HETP) berechnet, sondern der mittlere HETP-Wert für einen größeren Bereich einer Kolonne, ist das geometrische Mittel des Trennfaktors $\bar{\alpha}_{12}$ zu verwenden. Hiermit gehen für nicht ideale Gemische Ungenauigkeiten einher. Weiterhin resultiert eine zunehmende Ungenauigkeit für weitsiedende Gemische, da sich λ über der Kolonnenhöhe ändert. Für Gemische mit hohem Trennfaktor wie MeOH/Wasser zeigt sich ein signifikanter Unterschied zwischen HETP und HTU_{G_0} (Olujić und Behrens, 2007). In diesem Fall wäre ein Vergleich zwischen Modell und Experiment ggf. auf Basis der HTU_{G_0} -Werte vorzuziehen. Hierbei müssten aber Modellierung und Auswertung der experimentellen Werte segmentweise erfolgen.

Nachfolgend werden nun die Korrelationen des Delft-, SRP- und des Modelles nach Hanley und Chen zur Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten vorgestellt. Diese werden an dieser



Stelle aufgeführt, da in den zu Grunde liegenden Veröffentlichungen einzelne Fehler vorliegen und durch Verweise keine konsistente Darstellung zu erzielen ist.

2.6.3 Delft-Modell

Das Delft-Modell zeichnet sich durch die ausschließliche Verwendung packungsspezifischer Geometriedaten aus. Es sind keine empirisch anzupassenden Parameter notwendig. Soweit nicht anders gekennzeichnet, wurden die Gleichungen (Olujć et al., 2004) entnommen. Zur Berechnung des gaseitigen Stoffüberganges wird der hydraulische Durchmesser verwendet, der wiederum eine Funktion des Flüssigkeitsvolumens in den Kanälen der Packung ist. Daher wird zunächst die Berechnung des Hold-up betrachtet.

Fluiddynamik

Der Hold-up der Flüssigkeit wird im Delft-Modell aus dem Produkt der Filmdicke δ_L und der spezifischen Oberfläche der Packung a_P berechnet.

$$h_{L,preload} = a_P \cdot \delta_L = a_P \cdot \left(\frac{3 \cdot u_{Ls} \cdot \eta_L}{a_P \cdot \rho_L \cdot g \cdot \sin(\alpha_{eff})} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Gl. 2.22}$$

Dies entspricht der Annahme, dass die gesamte Oberfläche der Packung gleichmäßig benetzt ist. Diese Annahme ist hinreichend, wenn mit dem entsprechend berechneten Wert die Verringerung des hydraulischen Durchmessers der Kanäle für die Gasströmung berechnet werden soll. Der Einfluss der Gas- auf die Flüssigkeitsströmung und damit der mit experimentellen Ergebnissen unter Rektifikationsbedingungen zu vergleichende Hold-up der flüssigen Phase wird mittels Gl. 2.23 berechnet. Im Rahmen der Modellierung in dieser Arbeit werden die experimentell bestimmten Druckverluste $\Delta p/\Delta z$ in Pa m^{-1} verwendet.

$$h_{L,load} = h_{L,preload} + 0,2 \left[1 + 150 \left(\frac{\Delta p/\Delta z}{\rho_L \cdot g} \right)^2 \right] \left(\frac{u_{Ls}^2 \cdot a_P}{g \cdot \sin(\alpha_{eff})} \right)^{0,25} \quad \text{Gl. 2.23}$$

Zur Berechnung der benetzten Fläche wird im Delft-Modell die Korrelation nach (Onda et al., 1968) verwendet.

$$\frac{a_{eff,Onda}}{a_P} = (1 - \Omega) \cdot \left\{ 1 - \exp \left[-1,45 \left(\frac{0,075}{\sigma} \right)^{0,75} \text{Re}_L^{0,1} \text{Fr}_L^{-0,05} \text{We}_L^{0,2} \right] \right\} \quad \text{Gl. 2.24}$$

Mit:

$$\text{Re}_{Ls} = \frac{u_{Ls} \cdot \rho_L}{a_P \cdot \eta_L} \quad \text{We}_{Ls} = \frac{u_{Ls}^2 \cdot \rho_L}{a_P \cdot \sigma} \quad \text{Fr}_{Ls} = \frac{u_{Ls}^2 \cdot a_P}{g} \quad \text{Gl. 2.25}$$

Hierbei ist Ω der Anteil der Packungsoberfläche, die durch eine Lochung entfällt. Da keine Erkenntnisse zu einer Abnahme der Trennleistung durch Lochung vorliegen und da sich der Lochanteil und die Oberflächenvergrößerung durch die Prägung gegenüber glatten Blechen die Waage halten, wird in dieser Arbeit mit $\Omega = 0$ gerechnet. Weiterhin wird die Modifikation der benetzten Fläche für Packungen mit hoher spezifischer Oberfläche verwendet:

$$a_{eff,Delft} = a_{eff,Onda} \cdot \left(\frac{\sin(45^\circ)}{\sin(\alpha_{eff})} \right)^n \quad \text{Gl. 2.26}$$

Mit:

$$n = \left(1 - \frac{a_P}{250}\right) \left(1 - \frac{\alpha_{eff}}{45^\circ}\right) + \ln\left(\frac{a_{eff,Onda}}{250}\right) + \left(0,49 - \sqrt{\frac{1,013}{p_{ges}}}\right) \left(1,2 - \frac{\alpha_{eff}}{45^\circ}\right) \quad \text{Gl. 2.27}$$

Dabei ist p_{ges} der Absolutdruck in bar. Wie in Kapitel 2.4.1 gezeigt wurde, ist für den in dieser Arbeit verwendeten Packungstyp ein signifikanter Teil der Oberfläche, laut Berechnung, nicht benetzt. Daher liegt es nahe den Hold-up der Flüssigkeit nicht auf Basis von Gl. 2.22 mit a_P zu berechnen, sondern den Volumenstrom der Flüssigkeit und die resultierende Dicke des Flüssigkeitsfilmes auf den benetzten Anteil der Oberfläche zu beziehen:

$$h_{L,preload} = a_{eff} \cdot \delta_L = a_{eff} \cdot \left(\frac{3 \cdot u_{Ls} \cdot \eta_L}{a_{eff} \cdot \rho_L \cdot g \cdot \sin(\alpha_{eff})}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Gl. 2.28}$$

Wird berücksichtigt, dass nicht die gesamte Oberfläche benetzt wird, steigt die Berieselungsdichte der benetzten Bereiche. In diesen resultieren dann dickere Filme. Durch diese Zunahme erreicht der nach Gl. 2.28 berechnete Hold-up aber nicht den Wert nach Gl. 2.22 (Bradtmöller und Scholl, 2015). Ein Vergleich eines experimentell bestimmten Hold-up mit beiden Berechnungsvarianten ermöglicht daher verschiedene Rückschlüsse. Entspricht der mit a_P berechnete Hold-up dem Experiment, kann i) die nach Nusselt berechnete Filmdicke zu gering sein, ii) der Anteil der benetzten Fläche nach Onda zu niedrig eingeschätzt werden oder iii) für den Stoffübergang weniger oder nicht aktive Strömungsformen, wie die Zwickelflüssigkeit, in ihrer Menge dem Volumen entsprechen, das der Flüssigkeitsfilm auf dem nicht benetzten Anteil der Oberfläche hätte.

Stoffübergang

Der Stoffübergangskoeffizient in der Gasphase wird geometrisch aus einem laminaren und einem turbulenten Term gemittelt.

$$k_G = \sqrt{k_{G,lam}^2 + k_{G,turb}^2} \quad \text{Gl. 2.29}$$

Beide Terme werden mit der entsprechenden Sherwood-Zahl und dem hydraulischen Durchmesser für die Gasphase berechnet.

$$k_{G,lam} = \frac{Sh_{G,lam} \cdot D_{G,12}}{d_{hG}} \quad \text{und} \quad k_{G,turb} = \frac{Sh_{G,turb} \cdot D_{G,12}}{d_{hG}} \quad \text{Gl. 2.30}$$

$$Sh_{G,lam} = 0,664 \cdot Sc_G^{\frac{1}{3}} \sqrt{\text{Re}_{G,rV} \frac{d_{hG}}{l_{G,PE}}} \quad \text{Gl. 2.31}$$

$$Sh_{G,turb} = \frac{\text{Re}_{G,rV} \cdot Sc_G \cdot \frac{\xi_{GL}\varphi}{8}}{1 + 12,7 \sqrt{\frac{\xi_{GL}\varphi}{8}} \cdot \left(Sc_G^{\frac{2}{3}} - 1\right)} \left[1 + \left(\frac{d_{hG}}{l_{G,PE}}\right)^{\frac{2}{3}}\right] \quad \text{Gl. 2.32}$$

Es wird der Faktor 12,7 aus (Olujić et al., 2012) verwendet (1,27 in (Olujić et al., 2004)). Die Länge eines mit Gas durchströmten Kanals $l_{G,PE}$ und der mit Flüssigkeit bedeckte Anteil eines Dreieckkanals φ berechnen sich nach:



$$l_{G,PE} = \frac{d_{PE}}{\cos(\alpha)} \quad \text{und} \quad \varphi = \frac{2s}{b+2s} \quad \text{Gl. 2.33}$$

Die Länge der Strömungskanäle der Gasphase wird hier mit $\cos(\alpha)$ berechnet, da der Durchmesser der Packungselemente deren Länge determiniert. Real sind die Kanäle für den Maßstab DN50 im Mittel kürzer, da die äußeren Packungslagen schmaler als der Durchmesser des Packungselementes sind (siehe Kapitel 3.1.2). Laut (Olujć et al., 2012) sollte $\varphi = 1$ gesetzt werden. Dort wurde mit der B1-500MN eine Hochleistungspackung untersucht und eine bessere Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen erreicht. Durch φ wird der mit Flüssigkeit benetzbare Anteil der Dreieckskanäle beschrieben, dies sind etwa 59 %. Als These wird angebracht, dass der Gas/Gas-Kontakt zwischen den Kanälen den Stoffübergang verbessert. Wenngleich dies auch für die M500-Packungen der Fall ist, wird in dieser Arbeit φ entsprechend Gl. 2.33 verwendet. Der Reibungsfaktor zwischen Gas und Flüssigkeit ξ_{GL} wird mit Gl. 2.34 berechnet. Der hydraulische Durchmesser $d_{h,G}$ wird unter Berücksichtigung der Benetzung der Wand nach Gl. 2.35 berechnet.

$$\xi_{GL} = \left\{ -2 \cdot \log \left[\frac{(\delta_L/d_{hG})}{3,7} - \frac{5,02}{\text{Re}_{Grv}} \cdot \log \left(\frac{(\delta_L/d_{hG})}{3,7} + \frac{14,5}{\text{Re}_{Grv}} \right) \right] \right\}^{-2} \quad \text{Gl. 2.34}$$

$$d_{hG} = \frac{\frac{(bh - 2\delta_L s)^2}{bh}}{\left(\left(\frac{bh - 2\delta_L s}{2h} \right)^2 + \left(\frac{bh - 2\delta_L s}{b} \right)^2 \right)^{0,5} + \frac{bh - 2\delta_L s}{2h}} \quad \text{Gl. 2.35}$$

Zur Berechnung der auf die relative Gasgeschwindigkeit bezogenen Reynolds-Zahl Re_{Grv} sind zunächst die effektiven Strömungsgeschwindigkeiten der Gas- und Flüssigphase zu berechnen.

$$u_{Ge} = \frac{u_{Gs}}{(\varepsilon - h_{L,load}) \cdot \sin(\alpha)} \quad \text{und} \quad u_{Le} = \frac{u_{Ls}}{\varepsilon \cdot h_{L,load} \cdot \sin(\alpha_{eff})} \quad \text{Gl. 2.36}$$

Hierbei ist ε der Hohlraumanteil der Packung und u_{Gs} und u_{Ls} sind die Leerrohrgeschwindigkeiten. Die Größe Re_{Grv} berücksichtigt die für den Stoffübergang relevante Relativgeschwindigkeit der Gasphase, welche durch die im Zick-Zack verlaufenden Kanäle gegenüber der Leerrohrgeschwindigkeit schneller strömt, und der effektiven Geschwindigkeit der flüssigen Phase.

$$\text{Re}_{Grv} = \frac{\rho_G \cdot (u_{Ge} + u_{Le}) \cdot d_{hG}}{\eta_G} \quad \text{Gl. 2.37}$$

Der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient k_L wird in der Version des Delft-Modells aus 2004 mit Gl. 2.38 berechnet.

$$k_{L,1} = 2 \sqrt{\frac{D_{12,L} \cdot u_{Le}}{\pi \cdot 0,9 \cdot d_{hG}}} \quad \text{Gl. 2.38}$$

Hier wird der hydraulische Durchmesser der Kanäle als charakteristische Länge verwendet. Wie zuvor in Kapitel 2.6.1 diskutiert, wurde in (Olujć und Seibert, 2014) aber dargelegt, dass wahrscheinlich von einem längeren Strömungsweg auszugehen ist. Es resultiert Gl. 2.39. Diese wird im Rahmen der Modellierung als Standard verwendet und gegenüber Gl. 2.38 evaluiert.

$$k_{L,2} = 2 \sqrt{\frac{D_{12,L} \cdot u_{Le}}{\pi \cdot \left(\frac{s}{\sin \alpha_{eff}}\right)}} = 2 \sqrt{\frac{D_{12,L} \cdot u_{Ls}}{\pi \cdot \varepsilon \cdot h_L \cdot \sin \alpha_{eff} \cdot \left(\frac{s}{\sin \alpha_{eff}}\right)}} = 2 \sqrt{\frac{D_{12,L} \cdot u_{Ls}}{\pi \cdot \varepsilon \cdot h_L \cdot s}} \quad \text{Gl. 2.39}$$

2.6.4 SRP-Modell

Als SRP-Modell wird in dieser Arbeit der Ansatz der Autoren Rocha, Bravo und Fair bezeichnet, da es auf Daten des Separation Research Program und dortigen Aktivitäten beruht. In der ursprünglichen Version (Rocha et al., 1993, 1996) werden auch Gewebepackungen betrachtet und oft mehrere Gleichungen für die gleiche Größe gegeben. Die hier aufgelisteten und zur Modellierung verwendeten Gleichungen wurden (Fair et al., 2000) für die Beschreibung strukturierter Blechpackungen entnommen.

Fluiddynamik

Im SRP-Modell existieren Korrelationen für den statischen und den dynamischen Hold-up. Der statische Hold-up, also die nach Abtropfen in einer Packung verbleibende Flüssigkeit, wird mit Gl. 2.40 berechnet.

$$h_{L,stat} = \frac{4}{s} F'_s \left[\frac{2\sigma(1 - \cos \Theta)}{\rho_L g \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_L}\right) \sin \alpha} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Gl. 2.40}$$

F'_s ist ein empirischer Faktor, für den in (Rocha et al., 1993) für strukturierte Packungen mit geprägter Oberfläche und Lochung ein Wert von 0,014 angegeben wurde. Eigene Untersuchungen ergaben einen Wert von 0,012 (siehe Kapitel 5.3.1). Zur Berechnung des Kontaktwinkels zwischen Flüssigkeit und benetzter Oberfläche verwendeten (Rocha et al., 1993) eine einfache Exponentialfunktion für Oberflächenspannungen für $\sigma > 55 \text{ mN m}^{-1}$, die wahrscheinlich auf experimentellen Daten von (Shi und Mersmann, 1984) für „VA-Stahl“ beruht. Für geringere Oberflächenspannungen wird dann ein konstanter Wert verwendet, wobei an der Grenze ein nicht nachvollziehbarer Sprung vorliegt. In der Darstellung von Shi und Mersmann sind keine Messwerte für geringe Oberflächenspannungen auf Stahl enthalten. Daher wurden von (Ataki und Bart, 2006, 2004) u.a. für CB/EB auf einer strukturierter Packung gemessene Daten zu Grunde gelegt und die Gleichungen von Rocha et al. modifiziert:

$$\begin{aligned} \cos(\Theta) &= 0,9 \quad \text{für} \quad \sigma \leq 0,028 \text{ N/m} \\ \cos(\Theta) &= 1,7125 \cdot e^{-22,923 \cdot \sigma} \quad \text{für} \quad \sigma > 0,028 \text{ N/m} \end{aligned} \quad \text{Gl. 2.41}$$

Der gesamte Hold-up im Kolonnenbetrieb, also die Summe aus dynamischem und statischem, wird analog zum Delft-Modell mit der Filmdicke nach Nusselt, aber unter Berücksichtigung einer unvollständigen Benetzung berechnet.

$$h_L = \left(\frac{4 \cdot F_t}{s}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \left(\frac{3\eta_L u_{Ls}}{\rho_L \varepsilon g_{eff} \sin(\alpha)}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Gl. 2.42}$$

Hierbei wird die effektive Schwerkraft g_{eff} mit dem Quotient des spezifischen Druckverlustes bei einer beliebigen Belastung und dem Druckverlust am Flutpunkt berechnet:



$$g_{eff} = g \left(\frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_L} \right) \left(1 - \frac{\left(\frac{\Delta p}{\Delta z} \right)_{preload}}{\left(\frac{\Delta p}{\Delta z} \right)_{flood}} \right) \quad \text{Gl. 2.43}$$

Die Berechnung des Anteils der benetzten Oberfläche erfolgt nach Gl. 2.44. Dabei ist F_t ein zur Berechnung des Hold-up verwendeter Faktor für die Benetzung der Oberfläche. Der Anteil der benetzten Oberfläche im Sinne der Phasengrenzfläche wird hingegen mit Gl. 2.44 mit dem zusätzlichen Faktor F_{se} („surface enhancement factor“ (Fair et al., 2000)) berechnet, der dort für Packungen mit analogen Oberflächeneigenschaften zu den in dieser Arbeit verwendeten Packungen mit 0,35 angegeben wurde.

$$\frac{a_{eff,SRP}}{a_p} = F_{se} \cdot F_t = 0,35 \cdot \frac{29,12 (We_{Ls} Fr_{Ls})^{0,15} s^{0,359}}{Re_{Ls}^{0,2} \varepsilon^{0,6} (1 - 0,93 \cdot \cos(\Theta)) \cdot (\sin(\alpha))^{0,3}} \quad \text{Gl. 2.44}$$

Mit:

$$Re_{Ls} = \frac{s \cdot u_{Ls} \cdot \rho_L}{\eta_L} \quad We_{Ls} = \frac{s \cdot u_{Ls}^2 \cdot \rho_L}{\sigma} \quad Fr_{Ls} = \frac{u_{Ls}^2}{s \cdot g} \quad \text{Gl. 2.45}$$

Stoffübergang

Der gaseitige Stoffübergangskoeffizient k_G wird mit Gl. 2.46 berechnet. Dabei werden die effektiven Strömungsgeschwindigkeiten der Gas- und Flüssigphase entsprechend Gl. 2.36 aus dem Delft-Modell berechnet. Für u_{Le} wird dabei der Winkel α anstelle des effektiven Fließwinkels verwendet.

$$k_G = 0,054 \left(\frac{\rho_G (u_{Ge} + u_{Le}) s}{\eta_G} \right)^{0,8} \left(\frac{\eta_G}{D_{G,12} \cdot \rho_G} \right)^{0,333} \left(\frac{D_{G,12}}{s} \right) \quad \text{Gl. 2.46}$$

Die Berechnung des flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten erfolgt mit Gl. 2.47. Diese unterscheidet sich vom Delft-Modell nur dahingehend, dass die Länge s anstelle des hydraulischen Durchmessers verwendet wird. Da näherungsweise $s \approx 2 \cdot d_h$ gilt, folgt: $k_{L,Delft} \approx 2^{0,5} \cdot k_{L,SRP}$.

$$k_L = 2 \sqrt{\frac{D_{L,12} u_{Le}}{\pi 0,9 s}} \quad \text{Gl. 2.47}$$

Der Faktor 0,9 steht laut (Fair et al., 2000) im Nenner, in einer früheren Veröffentlichung (Rocha et al., 1996) jedoch im Zähler. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Version von Fair entsprechend Gl. 2.47 verwendet.

2.6.5 Hanley-Modell

Die von Hanley und Chen (Hanley und Chen, 2012) vorgeschlagenen Gleichungen beruhen auf einer Dimensionsanalyse und Anpassung von Faktoren und Exponenten der resultierenden Korrelationen aus dimensionslosen Kennzahlen an experimentelle Daten. Dabei wurden der Betriebsbereich sehr geringer Belastung und schlechter Benetzung und eine mögliche Verbesserung der Trennleistung durch Intensivierung der Turbulenz oberhalb des Staupunktes explizit nicht betrachtet. Für strukturierte Packungen aus metallischen Blechen berücksichtigt die Korrelation für a_{eff} auch einen Einfluss der Gasphase durch Re_G und die Verhältnisse von Gas-

und Flüssigkeitsdichten, sowie der Viskositäten und unterscheidet sich damit von den zuvor beschriebenen Modellen.

$$\frac{a_{eff, Hanley}}{a_p} = 0,539 \cdot \text{Re}_{Gs}^{0,145} \text{Re}_{Ls}^{-0,153} \text{We}_{Ls}^{0,2} \text{Fr}_{Ls}^{-0,2} \left(\frac{\rho_V}{\rho_L} \right)^{-0,033} \left(\frac{\eta_V}{\eta_L} \right)^{0,090} \left(\frac{\cos(90 - \alpha)}{\cos(\pi/4)} \right)^{4,078} \quad \text{Gl. 2.48}$$

Der gasseitige Stoffübergangskoeffizient k_G wird mit Gl. 2.49 berechnet:

$$k_G = 0,0084 \cdot \text{Re}_{Gs}^1 \text{Sc}_G^{1/3} \left(\frac{D_{G,12}}{d_h} \right) \left(\frac{\cos(90 - \alpha)}{\cos(\pi/4)} \right)^{-7,15} \quad \text{Gl. 2.49}$$

und der flüssigkeitsseitige Stoffübergangskoeffizient k_L nach Gl. 2.50:

$$k_L = 0,33 \cdot \text{Re}_{Ls}^1 \text{Sc}_L^{1/3} \left(\frac{D_{L,12}}{d_h} \right). \quad \text{Gl. 2.50}$$

Hierbei ist d_h der hydraulische Durchmesser mit $d_h = 4\epsilon/a_p$. Die in den vorigen Gleichungen verwendeten dimensionslosen Kennzahlen werden wie folgt mit den Leerrohrgeschwindigkeiten berechnet.

$$\begin{aligned} \text{Re}_{Ls} &= \frac{d_h \cdot u_{Ls} \cdot \rho_L}{\eta_L} \\ \text{Re}_{Gs} &= \frac{d_h \cdot u_{Gs} \cdot \rho_G}{\eta_G} \\ \text{We}_{Ls} &= \frac{d_h \cdot u_{Ls}^2 \cdot \rho_L}{\sigma} \\ \text{Fr}_{Ls} &= \frac{u_{Ls}^2}{d_h \cdot g} \end{aligned} \quad \text{Gl. 2.51}$$

2.7 Zusammenfassung und Zielsetzung

Der Einfluss von Stoffeigenschaften auf die Trennleistung und fluiddynamische Aspekte wurde in der Vergangenheit vielfach und gut untersucht. Auch zum Einfluss geometrischer Eigenschaften der trennwirksamen Einbauten liegen viele Erkenntnisse vor. Da jedoch die standardisierten Testgemische zur Trennleistungsmessung geringe Viskositäten merklich unter 1 mPas aufweisen, ist der Wissensstand zum Einfluss der Viskosität auf die Trennleistung, insbesondere für strukturierte Packungen, gering. Die Untersuchungen von Mahiout und Vogelpohl (1985, 1986, 1987) zu Bodenkolonnen sowie von Böcker und Ronge (2005) mit einer strukturierten Packung zeigen dabei eine merkliche Abnahme der Trennleistung mit steigender Viskosität auf. Andere Untersuchungen fanden teils mit wässrigen Mischungen und an vereinfachten Geometrien statt, sodass sich die Ergebnisse schwer auf die Geometrie einer strukturierten Packung im eingebauten Zustand und das Benetzungsverhalten organischer Gemische übertragen lassen. Da Böcker und Ronge (2005) mit einem Polymer zur Erhöhung der Viskosität gearbeitet haben und nur die relativen Änderungen der Trennleistung öffentlich vorliegen, reichen diese Erkenntnisse nicht zur Validierung von Stofftransportmodellen für erhöhte Viskosität aus. Weiterhin beruhen die meisten Korrelationen zur Berechnung der Phasengrenzfläche bzw. der benetzten Oberflächen von Packungen auf der Messung des Benetzungsverhal-



tens mit wässrigen Gemischen. Darüber hinaus liegt die Vielzahl der Experimente zu Trennleistung und Benetzungsverhalten nur für strukturierte Packungen mit geringer bis mittlerer spezifischer Oberfläche vor.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher eine strukturierte Packung mit einer spezifischen Oberfläche von $500 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ ausgewählt, um den Einfluss erhöhter Viskosität der flüssigen Phase zu untersuchen. Als erstes Ziel ist ein binäres Gemisch zu identifizieren, das die Messung der Trennleistung unter totalem Rücklauf, entsprechend der etablierten Vorgehensweise, ermöglicht. Die Erhöhung der Viskosität soll explizit nicht durch Zugabe einer dritten Komponente, wie einem Polymer, erfolgen. Die Variation der Viskosität soll an Stelle dessen durch eine Änderung des Betriebsdruckes und die entsprechende Temperaturänderung erreicht werden. Die Versuche sollen es ermöglichen, etablierte Stofftransportmodelle auf ihre Fähigkeit zu überprüfen, die Trennleistung einer strukturierten Packung für erhöhte Viskosität zu berechnen. Hierzu soll eine breite Datengrundlage geschaffen werden. Die Trennleistung ist daher gezielt für mehrere Betriebsdrücke, über einen weiten Bereich der Gasbelastung und für zwei Packungstypen mit unterschiedlichem Neigungswinkel, jeweils für ein niedrig und ein höher viskoses Gemisch, zu messen.

Um das Verständnis der Ursachen für die gefundenen Effekte zu verbessern, sollen neben der Trennleistung weitere Größen erfasst werden. Dies sind der Hold-up der Flüssigkeit in der Versuchskolonne und die Verweilzeit der Flüssigkeit. Zusammenhänge sollen überprüft und der Hold-up genutzt werden, um die zu evaluierenden Stofftransportmodelle bezüglich ihrer Korrelationen für benetzte Oberfläche, Filmdicke und Hold-up zu überprüfen. Für die Berechnung der Trennleistung mit mehreren Modellen ist zu prüfen, ob und wie die besonderen Gegebenheiten in einer Miniplant-Kolonne in geeigneter Weise berücksichtigt werden können.



3 Material und Methoden

Zunächst wird die verwendete Kolonne im Miniplantmaßstab vorgestellt und die untersuchten strukturierten Packungen M500.Y und M500.X mit ihren geometrischen Eigenschaften beschrieben. Kernstück der Untersuchungen waren Versuche zur Bestimmung der Leistung der Kolonne. In den Kapiteln 3.3 bis 3.6 werden die Methoden zur Messung der Trennleistung, des spezifischen Druckverlustes, sowie des Hold-up und der Verweilzeit der Flüssigkeit in der Kolonne beschrieben. Weiterhin wird die Modellierung der Gas- und Flüssigkeitsströmung für die Modellierung der Trennleistung unter Berücksichtigung der geometrischen Besonderheiten im Miniplantmaßstab beschrieben.

Basis der Auswertungen ist die Kenntnis der Rein- und Gemischstoffdaten der verwendeten Stoffe. Zentral für die Bestimmung der Trennleistung ist insbesondere die genaue Kenntnis der VLE-Daten. Diese wurden im Rahmen der Arbeit für das neue viskose Testgemisch MB/MP gemessen. Die verwendeten Apparate, Messgeräte und Chemikalien werden in den Kapitel 3.7 und 3.8 beschrieben. Die Korrelationen zur Berechnung der Stoffdaten und deren Parameter, sowie die Methoden zur Berechnung der Messunsicherheiten sind dem Anhang, Kapitel 9.3 und 9.4, zu entnehmen. Die Gleichungen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten werden hingegen in Kapitel 4.3.5 im Rahmen der Diskussion der Eigenschaften der Testgemische beschrieben.

3.1 Rektifikationskolonne DN50 und Geometrie der Packungen

3.1.1 Beschreibung der Rektifikationskolonne

Die verwendete Rektifikationskolonne ist in Abbildung 3.1 vereinfacht dargestellt. Sie ist aus vier Schüssen aufgebaut, die mit jeweils sechs Elementen der strukturierten Packungen ausgerüstet wurden. Die insgesamt installierte Packungshöhe betrug 2,448 m. Der Innendurchmesser der Kolonne beträgt 50 mm. Unterhalb der Schüsse befinden sich die Probenahmepunkte. Hierzu dienen im Folgenden Zwischenstücke (ZS) genannte Bauteile. Diese bieten weitere Zugänge, durch die unter anderem Druck- und Leitfähigkeitsmessungen realisiert wurden. Darüber hinaus wurden Proben des Kondensates unterhalb des Hauptkondensators W3 entnommen. Deren Zusammensetzung entspricht aufgrund der totalen Kondensation der Zusammensetzung des Dampfes im Kolonnenkopf. Dem Aufbau mit vier einzelnen Packungsbetten wurde gegenüber einem einzigen Bett bzw. einer Zweiteilung der Vorrang gegeben, um durch Probenahme Konzentrationsprofile bestimmen und diese mit Modellen bzw. Simulationen (Wolf et al., 2014) abgleichen zu können.

Die Kolonnenschüsse sind aus Glas gefertigt und mit einem Vakuumdoppelmantel ausgestattet, wodurch die Wärmeverluste sehr gering sind. Der Kolonnenkopf, die Zwischenstücke und der Bereich zwischen Sumpf und Schuss 4 wurden mit einer elektrischen Begleitheizung ausgestattet, um Wärmeverluste zu minimieren und so die Stoffströme und damit Gas- und Flüssigkeitsbelastung über der Kolonnenhöhe konstant zu halten. Wenngleich entsprechende Korrekturen in der Auswertung möglich sind, erleichtert dies eine Zuordnung von durch die Belastung bedingten Effekten.

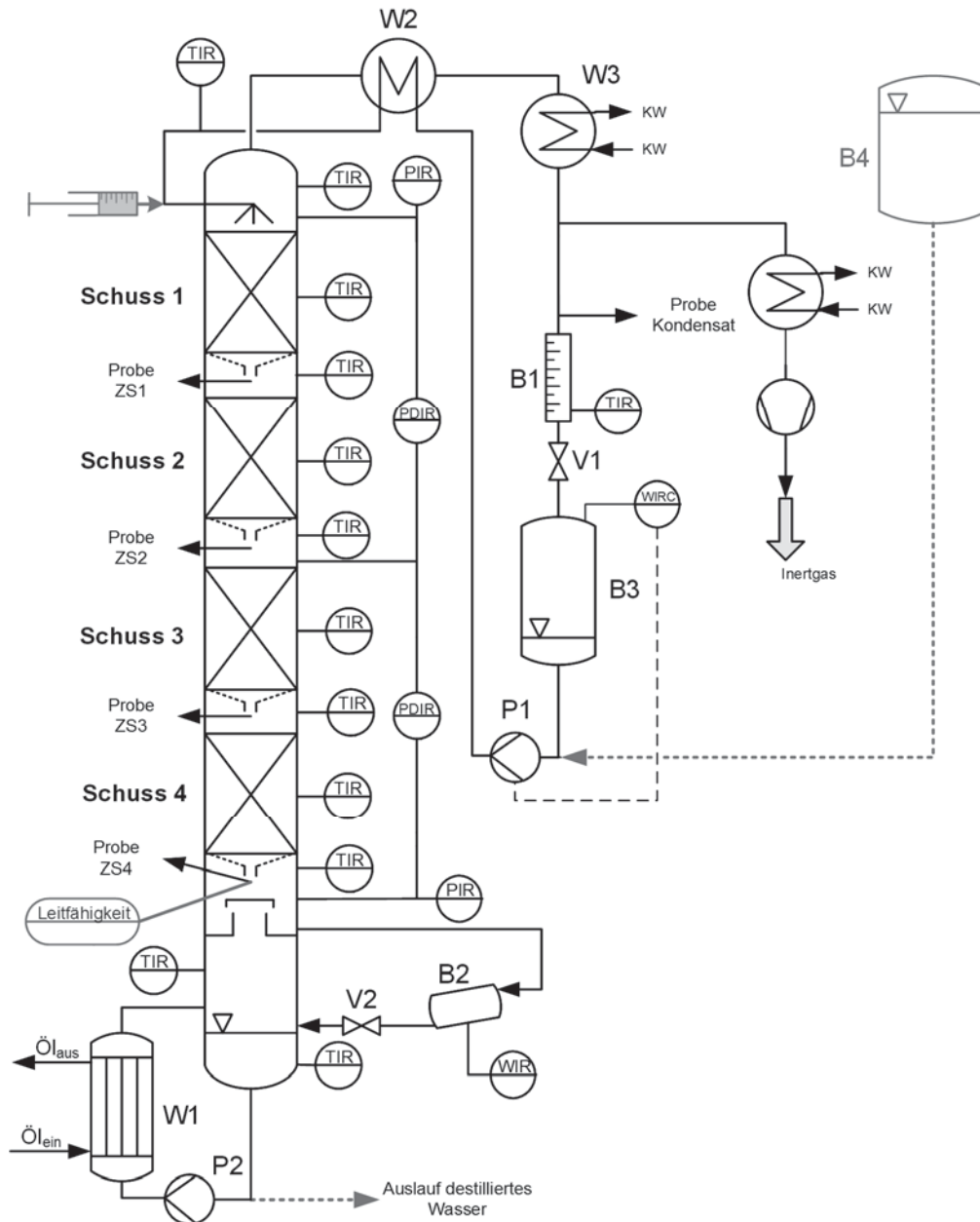


Abbildung 3.1: Vereinfachtes Fließbild der Rektifikationskolonne, basierend auf (Bratdmöller und Scholl, 2015); Option zur Messung der Verweilzeit mit grauen / gestrichelten Linien: Vorlagebehälter B4, Auslauf destilliertes Wasser im Sumpf sowie Einspritzung von NaCl-Lösung in Rücklauf und Leitfähigkeitsmessung in ZS4 zur Verweilzeitmessung

Erzeugung des Dampfes

Der verwendete Verdampfer wurde ölbeheizt realisiert, um dem großen Wertebereich der Siedetemperaturen auf der Produktseite Rechnung zu tragen. Der Wärmeübertrager wurde als Zwangsumlaufverdampfer konzipiert und betrieben, um auch bei niedrigem Betriebsdruck eine stabile Dampferzeugung zu erreichen. Dies gelang jedoch aufgrund des schlechten Wärmeüberganges auf der Heizseite nicht bei allen Drücken und Lastzuständen in gleicher Güte. Das bei niedrigen Temperaturen viskose Thermalöl verursacht beim Durchfließen der Schläuche und des Wärmeübertragers hohe Druckverluste, durch die der vom Thermostaten geförderte Volumenstrom sinkt. Für zukünftige Versuche sollte zusätzlich eine Zahnradpumpe für die Umwälzung des Ölkreislaufes vorgesehen werden.



Bestimmung der kolonneninternen Stoffströme und des Hold-up

Die Berechnung der kolonneninternen Stoffströme (Details in Kapitel 3.3) erfolgt durch Bestimmung des Kondensatvolumenstromes durch Schließen des Ventiles V1 und Aufstauen der Flüssigkeit in dem graduierten Behälter B1. Während der Messung fördert die Pumpe P1 einen einzustellenden Volumenstrom aus dem Behälter B3, der als Puffer dient. Die Messunsicherheit wird durch die Ablesbarkeit der Graduierung, das aufgestaute Volumen und die Zeitmessung bestimmt. Es resultieren Standardmessunsicherheiten von $u(\dot{V}) = 50 \text{ mL h}^{-1}$ bei $\dot{V} = 2,5 \text{ L h}^{-1}$ bis zu $u(\dot{V}) = 550 \text{ mL h}^{-1}$ bei $\dot{V} = 25 \text{ L h}^{-1}$. Durch Anpassung des aufgestauten Volumens wird damit eine relative Standardmessunsicherheit von $u_r(\dot{V}) = 0,02$ erhalten.

Zur Überprüfung der derart gemessenen Stoffströme wurden zwei weitere Methoden angewandt. Zum einen wurde die elektrische Leistung des Ölthermostaten gemessen und um die Leistung korrigiert, die notwendig ist, um ohne Dampferzeugung bei erhöhtem Betriebsdruck die gleiche Temperatur im Sumpf aufrechtzuerhalten. Diese Differenz entspricht dem Leistungsbedarf von Pumpe und Elektronik des Thermostaten und den Wärmeverlusten bis zum Flüssigkeitspegel im Sumpf. Aus der Bilanzierung von elektrischem Leistungseintrag und Kondensatvolumenstrom folgen konsistente Ergebnisse. Die Differenz lag bei geringem Betriebsdruck und entsprechend geringer Siedetemperatur innerhalb der Messunsicherheit. Bei den Betriebsdrücken 200 mbar und 950 mbar war der aus der Volumenstrommessung resultierende Massenstrom für den Querschnitt ZS4 etwa 10 % bzw. 20 % geringer als der aus Messung der elektrischen Leistung resultierende. Die entsprechenden Wärmeströme von 100 W bzw. 200 W werden auch über Wärmeverluste im Bereich der externen Flüssigkeitsführung durch Behälter B2 verursacht. Die Wärmeverluste über der Höhe der vier Packungsbetten sind damit sehr gering. Zwischenzeitlich konnte eine Onlineerfassung des Energieverbrauchs (kWh) implementiert werden. Diese sollte zukünftig zum Monitoring im Betrieb und in der Auswertung genutzt werden.

Der auf einer Waage platzierte Behälter B2 wurde genutzt, um nach Schließen des Ventils V2 aus der Massenzunahme den Gradienten $\Delta m/\Delta t$ zu bestimmen und somit den Massenstrom der Flüssigkeit am unteren Ende der Kolonne zu messen. Die Technik des Aufstauens in Behälter B2 lieferte stärker streuende Ergebnisse und wurde nicht standardmäßig angewendet, da beim Aufstauen größerer Volumina der anschließende Zufluss unterkühlter Flüssigkeit in den Sumpf zu Fluktuationen des Dampfstromes führte.

Die Möglichkeit aus der Kolonne abfließende Flüssigkeit in Behälter B2 aufzufangen wurde weiterhin genutzt, um den dynamischen Hold-up der Flüssigkeit am Ende einer Trennleistungsmessung durch Abtropfen zu bestimmen. Details der Methodik sind in Kapitel 3.4.2 beschrieben.

Druck und Temperaturmessung

Die Siedetemperaturen werden mittels gemeinsam kalibrierten Pt-100 entlang der gesamten Kolonnenhöhe gemessen. Die Standardmessunsicherheit ist bei $u(T) \leq 0,1 \text{ K}$ einzuordnen. Die Messungen erfolgten in der Mitte jedes Schusses durch ein in die Packung eingeführtes Pt-100 (Durchmesser 3 mm), in den Zwischenstücken durch dickere Pt-100, die von der abtropfenden Flüssigkeit überströmt wurden und zusätzlich ca. 10 cm ober- und unterhalb der Enden der Packungsbetten im Ringspalt zwischen Packung und Kolonneninnenwand. Letztere Messstellen sind in Abbildung 3.1 nicht dargestellt, da sie in der Auswertung nicht verwendet wurden. Die Druckmessung erfolgt entsprechend Abbildung 3.1 durch zwei Absolutdrucksensoren, die über



PTFE-Schläuche mit der Kolonne oberhalb und unterhalb der Packungsbetten verbunden sind, und durch zwei Differenzdrucksensoren für die obere und untere Kolonnenhälfte. Die Schlauchverbindungen wurden derart ausgeführt, dass es nicht zum Verschluss mit Flüssigkeit kommt (Kister, 1990). Eintretender Dampf wurde durch kleine Doppelrohrwärmeübertrager weniger als 10 cm nach Verlassen der Kolonne auskondensiert. Dadurch wurde gewährleistet, dass es keine zu berücksichtigenden Druckverluste in Folge der Dampfströmung gibt. Aufgrund der verlässlicheren Messwerte der gemeinsam kalibrierten Absolutdrucksensoren wurde der Differenzdruck aus der Differenz der Absolutdrücke bestimmt. Die Standardmessunsicherheit kann anhand der Schwankung der Messwerte ohne Gas- oder Dampfströmung in der Kolonne zu $u(\Delta p) = 0,1 \text{ mbar}$ abgeschätzt werden.

3.1.2 Geometrie der verwendeten strukturierten Packungen

Die Kolonne wurde für die Messung von Trennleistung und Fluidodynamik mit zwei strukturierten Packungen vom Typ Mellapak ausgerüstet. Die in Abbildung 3.2 dargestellten Packungen Mellapak 500.Y und 500.X unterscheiden sich im Wesentlichen im Neigungswinkel α der Wellung gegenüber der Horizontalen. Dieser beträgt 45° für M500.Y und 60° für M500.X. Beide Varianten weisen eine geprägte Oberfläche auf, sind gelocht und haben mit nominell $500 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ eine hohe spezifische Oberfläche.

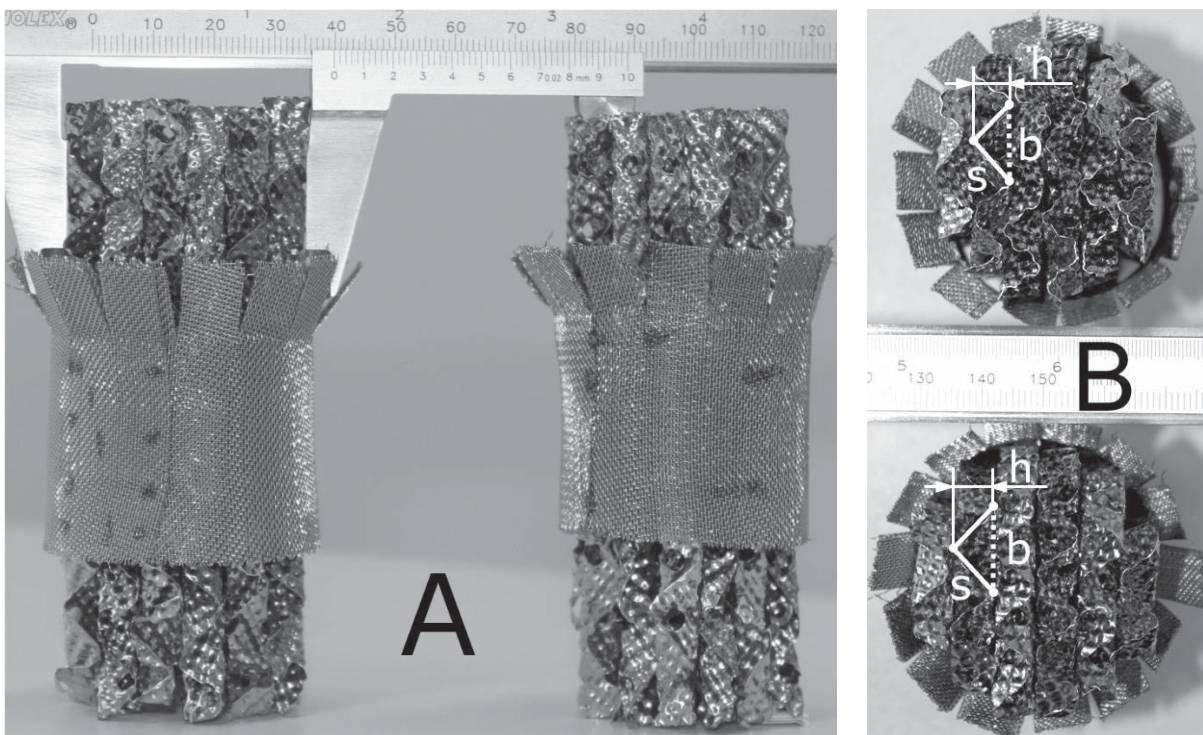


Abbildung 3.2: Verwendete strukturierte Packungen, A: Seitenansicht, links: M500.Y, rechts: M500.X; B: Draufsicht mit charakteristischen Maßen der Packungen, oben: M500.X, unten M500.Y

Die Prägung führt zu einer Zunahme der spezifischen Oberfläche gegenüber dem nach Gl. 3.1 (Olujić et al., 2004) aus der Geometrie der Wellung zu berechnenden Wert.

$$a_p = \frac{4 \cdot s}{b \cdot h} \quad \text{Gl. 3.1}$$

Die Lochung hat hingegen eine Reduktion der spezifischen Oberfläche zur Folge. Nach Aussagen des Herstellers (Sulzer) liegen beide Effekte in der gleichen Größenordnung. Daher wird davon ausgegangen, dass sich die Effekte kompensieren und die zuvor genannte Gleichung angewendet werden kann. Wie in Kapitel 2.3 diskutiert, hat die Strukturierung der Oberfläche neben einer nominellen Erhöhung der Oberfläche auch einen Einfluss auf den Stoffübergang und die Phasengrenzfläche. Diese Aspekte werden im Rahmen dieser Arbeit nicht betrachtet.

Tabelle 3.1: Geometrieparameter der verwendeten Packungen; Oberflächenbeiträge von Packung, Kolonneninnenwand und Randabweisern und resultierende mittlere spezifische Oberfläche; Zusammenstellung mit Änderungen aus (Bradtmöller und Scholl, 2015)

| Bezeichnung | Zeichen | Einheit | Mellapak 500.Y | Mellapak 500.X |
|---|--------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Höhe Packungselement | h_{PE} | [mm] | 102 | 102 |
| Nominelle spezifische Oberfläche | a_p | [m ² m ⁻³] | 507 ^a / 501 ^e | 507 / 566 ^e |
| Neigungswinkel der Wellung | α | [°] | 45 | 60 |
| Hohlraumanteil | ε | [-] | 0,975 ^a | 0,975 |
| Höhe der Wellung | h | [mm] | 6,53 ^b / 6,6 ^d | 6,53 ^c / 5,7 ^d |
| Basislänge der Wellung | b | [mm] | 9,6 ^b / 9,8 ^d | 9,6 ^c / 9,8 ^d |
| Seitenlänge der Wellung | s | [mm] | 8,1 ^b | 7,9 ^d |
| Seitenlänge senkrecht zur Kanalachse | s_0 | [mm] | 5,7 | 6,8 |
| Oberfläche je Packungselement | A_{PE} | [m ²] | 0,0675 | 0,0533 |
| Oberfläche Kolonneninnenwand | A_{Wand} | [m ²] | 0,0162 | 0,0162 |
| Oberfläche Randabweiser | A_{Abw} | [m ²] | 0,0142 | 0,0119 |
| Mittelwert der spez. Oberfläche | $a_{p,m}$ | [m ² m ⁻³] | 488 | 406 |
| Mittelwert der spez. Oberfläche | $a_{p,m,PE+RAW}$ | [m ² m ⁻³] | 408 | 326 |
| Mittelwert der spez. Oberfläche | $a_{p,m,PE}$ | [m ² m ⁻³] | 337 | 266 |
| Durchmesser Packung | d_p | [mm] | 41,0 | 34,3 |
| Äquivalentdurchmesser der Packung | $d_{p,\ddot{a}q.}$ | [mm] | 49,4 | 42,4 |
| Hydr. Durchm. $d_{hyd,1}=2bh/b+2s$ ^c | $d_{hyd,1}$ | [mm] | 4,98 | 4,36 |
| Hydr. Durchm. $d_{hyd,2}=4\varepsilon/a_p$ ^f | $d_{hyd,2}$ | [mm] | 7,80 | 6,89 |

a: (Schmit et al., 2004), b: (Tsai et al., 2009), c:(Aroonwilas et al., 2003), d: Vermessung der verwendeten Packungselemente, e: Berechnung für an Elementen gemessenen Werten für h , b und s mit $a_p=4\cdot s/(b\cdot h)$ (Olujic et al., 2004); f: (Rejl et al., 2015)

Relevant sind vielmehr die fertigungsbedingten Abweichungen des Durchmessers der Packungselemente und die real in der Kolonne für den Stoffübergang bereitgestellte Oberfläche. Wie Abbildung 3.2 zeigt, sind die Elemente beider Packungstypen aus jeweils sechs Lagen aufgebaut. Die einzelnen Lagen haben aber im Falle der M500.X eine geringere Höhe h , sodass das Element mit 34,3 mm gegenüber 41 mm für die M500.Y einen signifikant geringeren Durchmesser aufweist. Diese Durchmesser sind die Äquivalentdurchmesser zur Summe der Querschnittsfläche der sechs Packungslagen. Die wesentlichen Daten der Geometrien beider Packungen sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Aufgrund der geringeren Höhe der Strömungskanäle h hat die Packung M500.X nach Gl. 3.1 mit 566 m² m⁻³ eine höhere spezifische Oberfläche. Für die M500.Y wurde



die spezifische Oberfläche auf Basis der Ist-Maße der verwendeten Packungselemente zu $501 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ berechnet.

Mit diesen Werten wurde die mittlere spezifische Oberfläche $a_{P,m}$ berechnet, die bezogen auf den Kolonneninnendurchmesser $d_{K,i} = 50 \text{ mm}$ vorliegt. Für den Miniplantmaßstab sind hierbei folgende Aspekte zu beachten, die zu einer Abweichung der installierten Oberfläche gegenüber dem Bulk einer strukturierten Packung führen. Durch den Ringspalt zwischen Packung und Kolonne ist ein Teil der Querschnittsfläche nicht mit Packung gefüllt. Es ist jedoch auch zu berücksichtigen, dass die Kolonneninnenwand Oberfläche zur Verfügung stellt. Ebenfalls tragen die Randabweiser Oberfläche bei (Aferka et al., 2011). Da die Randabweiser aus Drahtgestrick gefertigt sind, kann von einer guten Benetzung ausgegangen werden. Es wurden Vorder- und Rückseite der Randabweiser berücksichtigt. Tabelle 3.1 zeigt die absoluten Werte der Oberflächen je Packungselement. Insbesondere für die M500.X tragen Kolonneninnenwand und Randabweiser einen wesentlichen Beitrag zur installierten spezifischen Oberfläche bei. Insgesamt ist $a_{P,m}$ für die M500.X geringer, was tendenziell zu einer Abnahme der Trennleistung führen sollte. Um den Einfluss des gegenüber der Kolonneninnenwand reduzierten Durchmessers der Packungselemente zu quantifizieren, zeigt Tabelle 3.1 auch die gemittelte spezifische Oberfläche der reinen Packung sowie die von Packung und Randabweisern jedoch ohne Kolonneninnenwand. Diese Werte sind mit $266 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ bis $408 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ signifikant geringer als die nominelle spezifische Oberfläche der reinen Packung im Bulk. In (Bradtmöller und Scholl, 2015) wurden die oben genannten Werte $a_{P,m}$ für die Berechnung der Trennleistung zu Grunde gelegt.

3.2 Bestimmung der Trennleistung

Die Trennleistung der Kolonne wird durch den HETP-Wert quantifiziert und durch Entnahme von Proben in verschiedenen Querschnitten der Kolonne bestimmt. Es wurden Proben aus dem Kondensat und an den Probenahmepunkten unterhalb jeden Schusses entnommen und deren Zusammensetzung bestimmt.

3.2.1 Anfahren der Kolonne und Entnahme von Proben

Mit der Probeentnahme wurde begonnen, nachdem sich ein stationärer Zustand bezüglich der Fluidodynamik und der Zusammensetzung in der Kolonne eingestellt hatte. Die Erwärmung des Isolationsmaterials der Kolonne führt zunächst zu einem Auskondensieren einer Teilmenge des im Verdampfer entstehenden Dampfes. Abhängig von den Versuchsbedingungen ist nach etwa 0,5 h die Solltemperatur des Thermoöls und der Begleitheizung erreicht. Etwa 1 h bis 1,5 h nach Versuchsbeginn ist der Aufheizprozess abgeschlossen und die gemessenen Druckverluste erreichten bei konstanter Thermoöltemperatur einen konstanten Wert.

Da am Ende eines Versuches der Flüssigkeitshold-up der Kolonne in den Sumpf abfließt und da die Trennleistung und damit die erreichte Spreizung der Molanteile in Kopf und Sumpf abhängig von den Versuchsbedingungen ist, entspricht die Zusammensetzung des Sumpfinhaltes und des Kondensates in der Kopfsektion zu Versuchsbeginn nicht dem Endzustand, in dem die Proben entnommen werden können. Die Erreichung eines stationären Zustandes ist von immenser Bedeutung für verlässliche Ergebnisse der Trennleistung, da die Spreizung der Molanteile zu Versuchsbeginn geringer ist als im stationären Zustand. Um eine verlässliche



Aussage bezüglich des Erreichens des stationären Zustandes zu erhalten, wurde eine Methode zur zeitaufgelösten Berechnung der Molanteile in Kopf und Sumpf auf Basis von Druck- und Temperaturmesswerten implementiert (Bradtmöller und Scholl, 2014). Es konnte gezeigt werden, dass das Erreichen einer konstanten Zusammensetzung verlässlich angezeigt wird. Damit entfallen häufige Probenahmen zum Monitoring des Prozesses. Der derart nachgewiesene stationäre Zustand wird abhängig von den Versuchsbedingungen nach 4 h bis 8 h erreicht. Maßgeblich hierfür ist der Kondensatvolumenstrom, der die Verweilzeit der Flüssigkeit im Kopfbereich bestimmt. Die benötigte Versuchsdauer entspricht etwa der dreifachen Verweilzeit und kann durch Minimierung des Flüssigkeitspegels in Behälter B3 verringert werden. Neue Versuche zur Verweilzeit der Flüssigkeit (Fürstberger, 2015) haben gezeigt, dass durch Verringerung des Strömungsquerschnittes und Vermeidung von Totzonen in der Zuführung des Rücklaufes zur Kolonne weitere Verbesserungen möglich sind.

Die Probeentnahme geschieht in einer festgelegten Reihenfolge, um eine mögliche Beeinflussung der Versuchsergebnisse zu minimieren:

- Ausschleusung der Kondensatprobe unterhalb des Kondensators W3.
- Entnahme der Probe unterhalb des Schusses 4 in ZS4 zur Berechnung von $HETP_{ges}$.
- Entnahme Probe aus ZS2 für die HETP-Werte der oberen und unteren Kolonnenhälfte.
- Entnahme der Proben aus ZS1 und ZS3.

Die Reihenfolge ist einzuhalten, da das Durchstechen der Septen bei der Probeentnahme die Gefahr des Eindringens von Luft in die Anlage birgt. Die Gasmenge und ihr Einfluss steigen hierbei mit abnehmendem Betriebsdruck. Die Bestimmung der Zusammensetzung (siehe Kapitel 9.1) erfolgt für das Gemisch MB/MP mittels GC, wofür weniger als 1 mL Volumen je Probe entnommen wurde und für das Gemisch CB/EB über die Dichte, wofür etwa 4 mL je Probe entnommen wurden.

3.2.2 Bestimmung der HETP-Werte

Die HETP-Werte als Maß der Trennleistung wurden mittels Gl. 3.2 berechnet. Die Höhe des Kolonnensegmentes wird mit $H_{P,o-u}$, die Anzahl der Packungselemente im Segment mit $n_{PE,o-u}$ und die Zahl der theoretischen Gleichgewichtsstufen, die mit der Fenske-Gleichung (Gl. 3.3) zu berechnen ist, wird mit $n_{th,o-u}$ bezeichnet.

$$HETP_{o-u} = \frac{H_{P,o-u}}{n_{th,o-u}} = \frac{n_{PE,o-u} \cdot 0,102 \text{ m}}{n_{th,o-u}} \quad \text{Gl. 3.2}$$

$$n_{th,o-u} = \frac{\log\left(\frac{x_{1,o}}{(1-x_{1,o})} \cdot \frac{(1-x_{1,u})}{x_{1,u}}\right)}{\log(\bar{\alpha}_{12})} \quad \text{Gl. 3.3}$$

Hierbei ist $\bar{\alpha}_{12}$ das geometrische Mittel des Trennfaktors im Bereich der Molanteile x_o am oberen und x_u am unteren Ende eines Segmentes. Die zu mitteln Trennfaktoren werden mittels Gl. 3.4 für die Kolonnenquerschnitte bestimmt, in denen die Proben entnommen wurden, sowie für die zwischen ihnen liegenden Querschnitte.



$$\alpha_{12}(x_1) = \frac{\gamma_1(x_1) \cdot p_1^0}{\gamma_2(x_1) \cdot p_2^0} \quad \text{Gl. 3.4}$$

Hierbei nehmen die Aktivitätskoeffizienten γ_1 und γ_2 für das Gemisch CB/EB den Wert 1 an. Für MB/MP werden sie mit Hilfe des NRTL-Modelles bestimmt.

Ein die gesamte Packungshöhe bewertender HETP-Wert wurde auf zweierlei Weisen berechnet. Zum einen wurde im Sinne von Gl. 3.2 und Gl. 3.3 die gesamte Höhe der Packung mit $x_o = x_{Kond}$ und $x_u = x_{ZS4}$ gewählt. Der resultierende HETP-Wert wird nachfolgend als $HETP_{ges}$ bezeichnet. Zum anderen wurden die HETP-Werte der oberen und unteren Kolonnenhälfte separat berechnet und arithmetisch gemittelt. Der resultierende Wert wird nachfolgend als $HETP_{ges,m}$ bezeichnet. Das letztere, segmentweise Vorgehen ist vorteilhaft, wenn sich der Trennfaktor über der Kolonnenhöhe ändert und das geometrische Mittel aufgrund nicht linearer Zusammenhänge streng genommen nicht zur Berechnung verwendet werden sollte. Optimal ist in diesem Kontext eine Rückführung auf einzelne Gleichgewichtsstufen (Hanley und Chen, 2012). Für die Bestimmung von $HETP_{ges}$ spricht jedoch neben der vereinfachten Berechnung, dass die Probe ZS4 nicht durch vorherige Probenahmen beeinflusst ist und somit geringeren Schwankungen unterworfen ist. Zur Klärung dieser Fragestellung wurden in Abbildung 3.3 beide HETP-Werte in Paritätsdiagrammen für beide untersuchten Testgemische aufgetragen. Für CB/EB ist klar zu erkennen, dass es nur sehr geringe Abweichungen von der Winkelhalbierenden gibt.

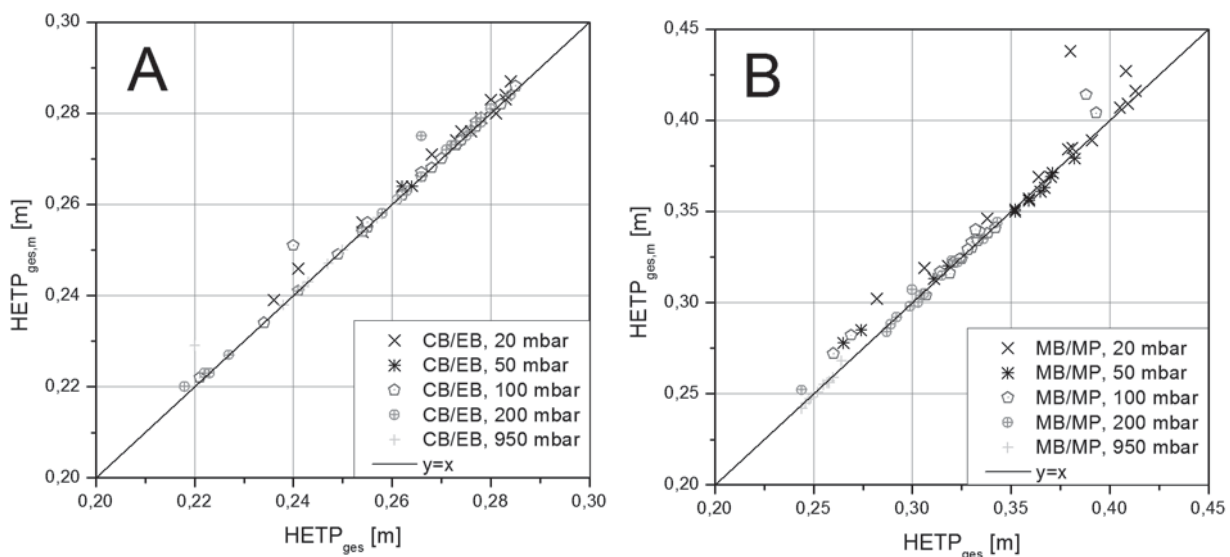


Abbildung 3.3: Vergleich der HETP-Werte aus direkter Berechnung über gesamter Kolonnenhöhe und Mittelung der HETP-Werte der oberen und unteren Kolonnenhälfte; Messwerte der Trennleistungsmessungen für die Packung M500.X

Die signifikant abweichenden Punkte können auf eine fehlerhafte Probenahme an der Position ZS2 und die entsprechend falsche Zuordnung von Gleichgewichtsstufen zu den Kolonnenhälften zurückgeführt werden. Für das Gemisch MB/MP weicht eine höhere Zahl von Einzelwerten ab. Für das Gros der Werte sind $HETP_{ges}$ und $HETP_{ges,m}$ aber ebenfalls annähernd gleich. Die höhere Anzahl abweichender Punkte kann dadurch erklärt werden, dass wenn für den Querschnitt ZS2 eine Probe entnommen und eine Zusammensetzung bestimmt wird, die nicht dem wahren stationären Zustand in diesem Querschnitt entspricht, ein größerer Fehler resultiert. Da sich das

geometrische Mittel des Trennfaktors der oberen und unteren Kolonnenhälfte beim Gemisch MB/MP stärker unterscheiden, führt ein zu geringer Wert von $x_{1,ZS2}$ zu einem höheren HETP-Wert der unteren Kolonnenhälfte, der aufgrund der nicht linearen Zusammenhänge nicht durch den niedrigeren HETP-Wert der oberen Kolonnenhälfte kompensiert wird. Auffällig ist, dass bei einer signifikanten Abweichung $HETP_{ges} < HETP_{ges,m}$ gilt. Es ist festzuhalten, dass die Unterschiede zwischen beiden Bestimmungsmethoden signifikant geringer sind als der Einfluss von Betriebsdruck und Gasbelastung, die zu der Verteilung der Datenpunkte auf den Diagonalen führen. Aufgrund der geringeren Fehleranfälligkeit wird zur Quantifizierung der Trennleistung in Kapitel 5 der Wert $HETP_{ges}$ ausgewählt.

3.3 Berechnung von Gas- und Flüssigkeitsbelastungen

Aufgrund des Betriebes bei geringen Drücken bis zu 20 mbar ändert sich der Absolutdruck bei hohen Gasbelastungen über der Kolonnenhöhe signifikant. Dadurch ändert sich auch die Gasbelastung über der Höhe. Um Ergebnisse besser vergleichen zu können, werden alle Messergebnisse über dem arithmetischen Mittel der Gas- bzw. Flüssigkeitsbelastungen aufgetragen. Beide Werte beruhen auf der Messung des Kondensatvolumenstromes durch Aufstauen von Flüssigkeit im graduierten Behälter B1 und werden um den Massenstrom des Dampfes korrigiert, der im Kolonnenkopf im Kontakt mit dem unterkühlten Rücklauf kondensiert.

$$\dot{m}_{V,Kopf} = \dot{m}_{L,Kopf} = \dot{m}_{Kond} + \dot{m}_{korr} = \dot{V}_{Kond} \cdot \rho_{m,Kond} \cdot \left(1 + \frac{c_{p,m,Kond} \cdot (\vartheta_{Kopf} - \vartheta_{RL})}{\Delta h_{LG,m,Kopf}} \right) \quad \text{Gl. 3.5}$$

Dabei werden die Stoffeigenschaften für die jeweils gemessenen Temperaturen und Zusammensetzungen berechnet. Die Unterkühlung beträgt durch die Vorwärmung im Wärmeübertrager W2 und eine Begleitheizung der Verrohrung bis zum Punkt der Aufgabe des Rücklaufes typischerweise 1 K bei 20 mbar Betriebsdruck bis 10 K bei 950 mbar. Der resultierende Massenstrom, um den korrigiert wird, betrug bei den Experimenten typischerweise 0,5 % bis 3 % des Kondensatmassenstromes. Nur bei dem Betriebsdruck 950 mbar lag mit 6 % Änderung ein etwas stärkerer Einfluss der Unterkühlung vor. Der Einfluss der stattfindenden Partialkondensation auf die Zusammensetzung und resultierende Änderung der Siedetemperatur sowie der von dieser abhängigen Stoffeigenschaften wurde daher nicht berücksichtigt.

Die Wärmeverluste über der Kolonnenhöhe wurden durch Messung der Kolonnenaußentemperatur und Berechnung des Wärmeübergangs abgeschätzt. Da die Kolonnenschüsse mit einem Vakuumdoppelmantel ausgerüstet sind und die übrigen Bereiche, etwa der Kopf, über eine elektrische Begleitheizung verfügen, sind die Wärmeverluste sehr gering und können vernachlässigt werden. Die Massenströme von Dampf und Flüssigkeit können daher für die verschiedenen Kolonnenquerschnitte unter Berücksichtigung der sich mit Temperatur und Zusammensetzung ändernden Verdampfungsenthalpien nach Gl. 3.6 berechnet werden.

$$\dot{m}_{V,ZSi} = \dot{m}_{L,ZSi} = \dot{m}_{L,Kopf} \cdot \frac{\Delta h_{LG,m,Kopf}}{\Delta h_{LG,m,ZSi}} \quad \text{Gl. 3.6}$$

Der Index ZSi bezeichnet hierbei jeweils das Zwischenstück zwischen zwei Kolonnenschüssen unterhalb des Schusses i , wobei die Zählung am Kopf beginnt. Die Flüssigkeitsbelastung $w_{L,ZSi}$ in $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ kann somit durch Gl. 3.7 für beliebige Querschnitte berechnet werden.



$$w_{L,ZSi} = \frac{\dot{m}_{L,ZSi} \cdot 3600 \text{ s/h}}{\rho_{L,m,ZSi} \cdot A_{QS,K}} = \frac{\dot{m}_{L,ZSi} \cdot 3600 \text{ s/h}}{\rho_{L,m,ZSi} \cdot \pi \frac{d_{i,K}^2}{4}} \quad \text{Gl. 3.7}$$

Die Gasbelastung $F_{G,ZSi}$ [$\text{Pa}^{0,5}$] in den Querschnitten wird mittels Gl. 3.8 berechnet.

$$F_{G,ZSi} = u_{Gs,ZSi} \cdot \sqrt{\rho_{G,m,ZSi}} = \frac{\dot{m}_{G,ZSi}}{\rho_{L,m,ZSi} \cdot \pi \frac{d_{i,K}^2}{4}} \cdot \sqrt{\rho_{G,m,ZSi}} \quad \text{Gl. 3.8}$$

Die zur Auftragung verwendeten Werte der Gas- und Flüssigkeitsbelastung sind jeweils das arithmetische Mittel der Querschnitte oberhalb, unterhalb und innerhalb des betrachteten Kolonnenabschnittes.

3.4 Bestimmung der Fluidodynamik der Kolonne

Die Fluidodynamik der Kolonne wird durch zwei Messgrößen quantifiziert und bewertet. Dies sind der spezifische Druckverlust über der Packungshöhe und der Hold-up der Kolonne. Beide Größen sind dahingehend korreliert, dass eine Erhöhung des Hold-up der Flüssigkeit zu einer Verringerung des freien Strömungsquerschnittes und daher zu einer Erhöhung des Druckverlustes führt.

3.4.1 Messung und Modellierung des spezifischen Druckverlustes

Der Druckverlust ist aus dem verwendeten Versuchsaufbau auf zwei Wegen zugänglich. Zum einen kann er aus der Differenz der Messwerte des Absolutdruckes an Kolonnenkopf und unterhalb der Packungen (Zwischenstück ZS4 unterhalb des vierten Schusses) berechnet werden. Des Weiteren wurden zwei Differenzdrucksensoren verwendet, welche die Druckdifferenz in oberer und unterer Kolonnenhälfte separat messen. Letztere Sensoren lieferten jedoch nur für $\Delta p \geq 1,2$ mbar verlässliche Werte. Daher wurde der spezifische Druckverlust standardmäßig nach Gl. 3.9 berechnet.

$$\Delta p_{\text{spez, ges}} = \frac{\Delta p_{\text{ges}}}{\Delta z_{\text{ges}}} = \frac{p_{\text{abs,ZS4}} - p_{\text{abs,Kopf}}}{2,448 \text{ m}} \quad \text{Gl. 3.9}$$

Messwerte für obere und untere Kolonnenhälfte sind daher nur für $\Delta p_{\text{spez}} > 1$ mbar m^{-1} verfügbar.

3.4.2 Bestimmung des Hold-up der Flüssigkeit

Zur Bestimmung des Hold-up der während eines Versuches in der Kolonne befindlichen Flüssigkeit müssen statischer und dynamischer Hold-up berücksichtigt werden. Letzterer wurde durch Wägung in Behälter B2 (siehe Abbildung 3.1) bestimmt. Hierzu wurde mit Hilfe des Prozessleitsystems in direkter zeitlicher Folge die Rücklaufpumpe P1 abgeschaltet und das Ventil V2 geschlossen. Anschließend wurde die Vakuumpumpe ausgeschaltet, die Anlage belüftet und der Thermostat zur Erhitzung des Thermoöls und die Sumpfumlaufpumpe ausgeschaltet. So gelangte keine neue Flüssigkeit aus dem Rücklauf in die Kolonne und die Erhöhung des Druckes führte zu einem schnellen Unterschreiten der Siedetemperatur in Kolonne und Sumpf. Hierdurch wird aufgrund von Wärmeverlusten während des Abtropfvorgangs entstehendes Kondensat ausgeschlossen und es gelangt nur wenig zusätzlicher Dampf in die Kolonne, der in kondensierter Form fälschlicherweise dem dynamischen Hold-up zugeschlagen würde. Die in



Behälter B2 aufgefangene Masse der Flüssigkeit muss aber um die Masse des kondensierten Dampfes und die in Zulauf- und Ablaufleitung enthaltenen Mengen korrigiert werden. Die resultierende Gewichtszunahme des Behälters wurde durch Wägung ermittelt. Der Großteil der Flüssigkeit tropft innerhalb von etwa 30 min ab, um die gesamte Flüssigkeit zu erfassen wurde der Behälter B2 aber frühestens nach 12 h entleert und die resultierende Gewichts-differenz gemessen. Soll auf dieser Basis der gesamte Hold-up h_L berechnet werden, ist zu diesen Werten der statische Anteil zu addieren. Dieser wurde in separaten Versuchen ermittelt.

$$h_{L,stat} = h_{L,dyn} + h_{L,stat} \quad \text{Gl. 3.10}$$

Der dynamische Hold-up $h_{L,dyn}$ wurde entsprechend Gl. 3.11 aus der Masse des dynamischen Flüssigkeitsinhaltes der Kolonne berechnet. Um einen mit anderen Versuchen vergleichbaren Wert zu erhalten und von der Wand der Kolonne und den Randabweisern abfließende Flüssigkeit nicht der Packung zuzuschlagen, wurde anstelle der tatsächlichen Durchmesser der Packungselemente der Kolonneninnendurchmesser zu Grunde gelegt.

$$h_{L,dyn} = \frac{V_L}{V_P} = \frac{m_{L,dyn}}{\rho_{L,m} \cdot 24 \cdot 0,102\text{m} \cdot \pi \cdot \left(\frac{0,05\text{m}}{2}\right)^2} \quad \text{Gl. 3.11}$$

Die in Gl. 3.11 verwendete Flüssigkeitsdichte ist der Mittelwert über der Kolonnenhöhe bei Betriebsbedingungen. Die Masse $m_{L,dyn}$ des dynamischen Hold-up wurde entsprechend Gl. 3.12 durch Korrektur der im Behälter B2 aufgefangenen Masse $m_{L,wäg}$ berechnet.

$$m_{L,dyn} = m_{L,wäg} - m_{Kond} - \Delta m_{L,Zulauf} - \Delta m_{L,Ablauf} \quad \text{Gl. 3.12}$$

Die Korrekturterme sind wie folgt definiert:

$$m_{Kond} = V_{Kol} \cdot \rho_{G,m} \quad \text{Gl. 3.13}$$

$$\Delta m_{L,Zulauf} = \Delta V_{Zulauf} \cdot \rho_{L,Kopf} \quad \text{Gl. 3.14}$$

$$\Delta m_{L,Ablauf} = \Delta V_{Ablauf} \cdot \rho_{L,1} \quad \text{Gl. 3.15}$$

Hierbei sind $\Delta V_{Zulauf} = 12 \text{ mL}$ und $\Delta V_{Ablauf} = 12 \text{ mL}$ die geschätzten Änderungen des Flüssigkeitsinhaltes der Rücklaufzuführung und der Leitung zwischen Kolonne und Behälter B2 mit und ohne Durchströmung.

Berechnung des statischen Hold-up

Um den dynamischen Hold-up mit Modellen und Literaturwerten des gesamten Hold-up vergleichen zu können, muss der statische Anteil bekannt sein.

Für die Packung M752.Y liegen mittels Tomographie ermittelte Werte vor (Aferka et al., 2011). Diese Packung hat die gleiche spezifische Oberfläche und Geometrie wie M500.Y, jedoch weist die Wellung an den Übergängen der Packungselemente zur Erhöhung der Kapazität einen Winkel von 90° auf. Die von Aferka et al. mit Wasser durchgeführten Messungen ergaben Werte des statischen Hold-up im Bereich $0,01 \dots 0,02 \text{ m}^3_{Fl} \text{ m}^{-3}_P$, wobei der geringere Wert dem Bulk der Packung, der höhere Wert den Übergängen der Packungselemente und dem Drahtgestrick der Randabweiser zuzuordnen ist. Die spezifischen Abmessungen der in dieser Arbeit verwendeten Packungselemente weichen mit der geringen Höhe von 102 mm und somit zahlreicheren



Packungsübergängen und dem höheren Anteil an Drahtgewebe an der gesamten benetzbaren Oberfläche gegenüber einer Packung in großskaligen Kolonnen ab. Daher war zu klären, welcher Wert in dieser Arbeit für den statischen Hold-up anzusetzen ist. Darüber hinaus haben die physikalischen Stoffeigenschaften, insbesondere die Oberflächenspannung, einen Einfluss auf den statischen Hold-up, sodass es zu Abweichungen von den in der Literatur verfügbaren Werten für Wasser kommt.

Daher wurde der statische Hold-up im Rahmen einer Studienarbeit (Roesch, 2015) für verschiedene Fluide unter Variation von Oberflächenspannung, Dichte und Viskosität gemessen. Es wurden, entsprechend dem Aufbau eines Schusses in der Kolonne, 6 Packungselemente in einem Rohr mit $d_i = 50$ mm untersucht. Der Hold-up wurde nach vollständiger Benetzung der Elemente und Messung der Dichte des Fluids entsprechend Gl. 3.16 berechnet.

$$h_{L,stat} = \frac{m_{L,stat}}{\rho_L \cdot V_P} = \frac{m_{benetzt} - m_{trocken}}{\rho_L \cdot \left(6 \cdot 0,102\text{m} \cdot \pi \cdot \left(\frac{0,05}{2} \right)^2 \right)} \quad \text{Gl. 3.16}$$

Die Ergebnisse der Messungen sind in Kapitel 5.3.1 zum Vergleich mit einer modifizierten Version der Korrelation aus (Rocha et al., 1993) als Paritätsdiagramm aufgetragen. Eine detaillierte Betrachtung der einzelnen Einflussfaktoren auf den statischen Hold-up ist (Roesch, 2015) zu entnehmen. Als Fluide wurden unter anderem Ethanol, Wasser, Glycerin und Wasser mit Zusatz von Tensiden zur Einstellung der Oberflächenspannung verwendet. Bezogen auf einen Innendurchmesser von 50 mm wurden Werte von $0,008 \text{ m}^3_{\text{Fl}} \text{ m}^{-3}_{\text{P}}$ (Wasser mit Tensid) bis $0,038 \text{ m}^3_{\text{Fl}} \text{ m}^{-3}_{\text{P}}$ (Wasser + Glycerin) gemessen, wobei die Oberflächenspannung den wesentlichen Einflussparameter darstellte. Da die für die Trennleistungsmessungen verwendeten Gemische bei Betriebsbedingungen geringe Oberflächenspannungen zwischen 17 mN m^{-1} und 32 mN m^{-1} aufweisen, wurden die experimentell für Ethanol bestimmten Werte angewendet. Dieses wies bei Raumtemperatur eine ähnliche Oberflächenspannung wie die Testgemische bei Siedebedingungen auf. Für die Packung M500.Y wurde ein Hold-up von $h_{L,stat} = 0,023 \text{ m}^3_{\text{Fl}} \text{ m}^{-3}_{\text{P}}$ berücksichtigt, für M500.X ein Wert von $h_{L,stat} = 0,018 \text{ m}^3_{\text{Fl}} \text{ m}^{-3}_{\text{P}}$. Dieser Unterschied ist durch die Unterschiede beider Packungen bedingt. Es sei jedoch angemerkt, dass der statische Hold-up für $\sigma < 30 \text{ mN m}^{-1}$, dem bei den Versuchen auftretenden Wertebereich, u.U. starken Änderungen unterliegt (Ortiz-Arroyo et al., 2003).

3.5 Modellierung der Trennleistung

Die Trennleistung wird mit Hilfe der in Kapitel 2.6 vorgestellten Modelle berechnet. Grundlage hierfür ist die Kenntnis der Bedingungen in der Kolonne bezüglich Druck, Temperatur und Zusammensetzung von Dampf und Flüssigkeit. Weiterhin müssen die Molen- bzw. Massenströme der Dampf- und Flüssigphase bekannt sein. Alle Berechnungen werden für die im jeweiligen Experiment aufgetretenen mittleren Bedingungen durchgeführt. Hierzu werden die Druck- und Temperaturmesswerte sowie die Zusammensetzung der flüssigen Phase aus den Versuchen über der Kolonnenhöhe gemittelt. Die Gas- und Flüssigkeitsbelastungen werden auf Basis des experimentellen Rücklaufmassenstromes berechnet. Der Einfluss der über der Kolonnenhöhe variierenden Verdampfungsenthalpie wurde bei der Mittelwertbildung der Massenströme



berücksichtigt. Für diese Bedingungen werden alle Stoffdaten mit den Korrelationen in Kapitel 9.3 berechnet.

Wie in der Auswertung der Berechnung der Trennleistung in Kapitel 6.4.1 dargestellt, hat die Abbildung der Packungsgeometrie im Miniplantmaßstab und der Strömung durch diese einen wesentlichen Einfluss auf die Berechnung des Stoffübergangs. Für die Randbedingungen in dieser Arbeit, gegeben durch den Miniplantmaßstab, leiten sich daraus folgende Aufgabenstellungen ab:

- Die Unterschiede der Packungen bezüglich der Maße b , s und h sind zu berücksichtigen.
- Die Ist-Durchmesser der Packungselemente sind geringer als der Kolonneninnendurchmesser. Da der Ringspalt bei DN50 einen hohen Anteil am Kolonnenquerschnitt hat, muss dies beim Bezug der Gas- und Flüssigkeitsvolumenströme auf einen Querschnitt berücksichtigt werden.

Abbildung 3.4 zeigt die Problematik am Beispiel der Ist-Maße der M500.X. Nur ein Teil des Kolonnenquerschnittes ist mit Packung gefüllt. Wird der Volumenstrom der Flüssigkeit auf den Kolonneninnenquerschnitt bezogen, werden die real auftretenden Werte der Flüssigkeitsbelastung unterschätzt. Dies führt zu einem Fehler in der Berechnung von Stoffübergangskoeffizienten und dem Anteil der benetzten Fläche.

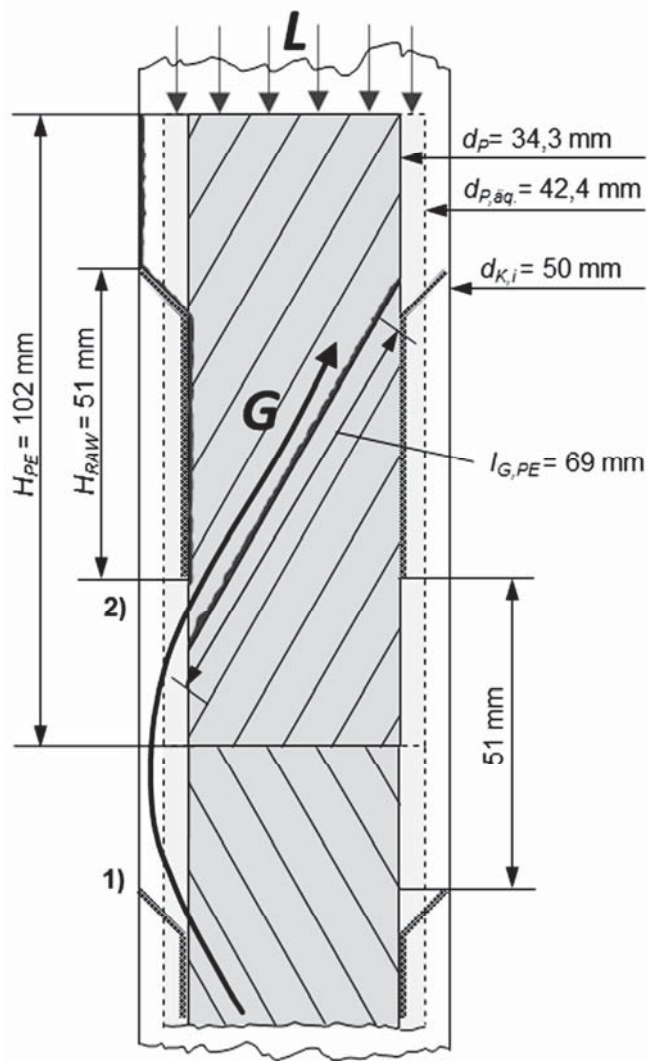
Zur Modellierung des Stoffübergangs wurde zunächst die Oberfläche von Randabweisern und Kolonneninnenwand berechnet (siehe Tabelle 3.1). Unter der Annahme, dass diese mit der gleichen spezifischen Oberfläche am Stoffübergang teilnehmen wie die Packung selbst, wird ein zusätzliches Volumen berechnet und daraus ein Äquivalentdurchmesser $A_{QS,\ddot{a}q}$ bestimmt (hellgraue Fläche, Kontur gestrichelt).

Vorgehen Flüssigkeitsströmung

Der Volumenstrom der Flüssigkeit wird auf den Querschnitt $A_{QS,\ddot{a}q}$ bezogen. Dieser entspricht für die M500.Y annähernd $A_{QS,K}$. Die äquivalente Leerrohrgeschwindigkeit für M500.X ist jedoch um 39 % höher. Mit dem Wert $u_{Ls,\ddot{a}q}$ werden dann die dimensionslosen Kennzahlen berechnet. Dies führt zu einem höheren Anteil der benetzten Fläche und dickeren Filmen. Dieses Vorgehen ist notwendig, da die Modelle teils mit a_P als Parameter rechnen, teils mit den Maßen b , h und s . In beiden Fällen muss mit den realen Werten gerechnet werden. Eine Verwendung der gemittelten spezifischen Oberfläche $a_{P,m}$ würde den realen Strömungsbedingungen nicht entsprechen. Abschließend wird der für das Äquivalentvolumen erhaltene Hold-up auf den Querschnitt $A_{QS,K}$ umgerechnet.

Vorgehen Gasströmung

Für das Vorgehen im Falle der Gasströmung ist zu beachten, dass diese auch im Ringspalt zwischen Packung und Kolonneninnenwand erfolgen kann. Die Experimente in der verwendeten Miniplant haben gezeigt, dass dies in den Bereichen zwischen den Punkten 1) und 2) der Fall ist. Dies war deutlich an der Ausbildung welliger Flüssigkeitsfilme oberhalb der Randabweiser, aber nur bis zur Höhe der Position 2) zu erkennen.



Querschnittsflächen M500.X:

$$A_{QS,K} = \frac{\pi}{4} d_K^2 = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$$

$$A_{QS,PE} = \frac{\pi}{4} d_{PE}^2 = 0,92 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$$

$$A_{QS,\ddot{a}q.} = \frac{\pi}{4} d_{\ddot{a}q.}^2 = 1,41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$$

Flüssigkeitsströmung

$$\begin{aligned} u_{Ls,\ddot{a}q.} &= u_{Ls,K} \cdot \frac{A_{QS,K}}{A_{QS,\ddot{a}q.}} \\ &= u_{Ls,K} \cdot 1,39 \end{aligned}$$

Umrechnung Hold-up:

$$h_L = h_{L,\ddot{a}q.} \cdot \frac{A_{QS,\ddot{a}q.}}{A_{QS,K}} = h_{L,\ddot{a}q.} \cdot 0,719$$

Gasströmung:

$$\begin{aligned} u_{Gs,\ddot{a}q.} &= u_{Gs,K} \cdot \frac{2A_{QS,K}}{A_{QS,\ddot{a}q.} + A_{QS,K}} \\ &= u_{Gs,K} \cdot 1,16 \end{aligned}$$

Abbildung 3.4: Schema der Modellierung von Gas- und Flüssigkeitsströmung im Miniplantmaßstab DN50; Alle dargestellten Werte entsprechen den verwendeten Packungselementen M500.X

Das Drahtgestrick der Randabweiser scheint im Vergleich zur Packung einen hohen Strömungswiderstand darzustellen. Der möglicherweise vorhandene aber geringe Gasvolumenstrom im Bereich H_{RAW} wird vernachlässigt. Da die Höhe H_{RAW} der Hälfte der Packungselementhöhe entspricht, kann die äquivalente Leerrohrgeschwindigkeit der Gasphase $u_{Gs,\ddot{a}q.}$ mit dem Mittelwert von $A_{QS,K}$ und $A_{QS,\ddot{a}q.}$ berechnet werden. Der Wert $u_{Gs,\ddot{a}q.}$ geht dann in die Reynolds-Zahl Re_G ein und führt im Vergleich zu $u_{Gs,K}$ zu einer Erhöhung des gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten für M500.X. Der Effekt für M500.Y ist sehr gering.

Vorgehen HTU-Berechnung

In der Berechnung der gas- und flüssigkeitsseitigen HTU-Werte kann abschließend wieder mit den Leerrohrgeschwindigkeiten u_{Ls} und u_{Gs} und dem gemittelten Wert der spezifischen Packungsoberfläche $a_{P,m}$ gerechnet werden.

3.6 Bestimmung der Verweilzeit und Berechnung des Hold-up der Flüssigkeit

Zur Bestimmung der Verweilzeit und ihrer Verteilung wurden zwei unterschiedliche Methoden verwendet. Zum einen wurde mit Wasser als Arbeitsmedium die Verteilung der Verweilzeit unter Zugabe von Natriumchlorid als Tracer gemessen. Zum anderen wurde für Wasser und eine



Mischung aus Chlorbenzol/Ethylbenzol die Zeit bestimmt, die, entsprechend der Laufzeit einer Welle, zwischen der Änderung des Volumenstromes der Flüssigkeit am Kolonnenkopf und der Detektion dieser Änderung unterhalb der trennwirksamen Einbauten verstreicht. Diese Detektion der Änderung des Volumenstromes mittels Wägung ermöglicht die Untersuchung beliebiger Fluide, da kein zum Fluid kompatibler Tracer und die entsprechende Möglichkeit zu dessen Detektion benötigt werden. Eine Anwendung dieser Methode ist aus der Literatur nicht bekannt.

Zur Messung der Verweilzeitverteilung wurde Natriumchlorid in Form eines Impulses in den Rücklauf eingespritzt. Die Einspritzmenge wurde dabei proportional zum zuvor gemessenen Volumenstrom gewählt. Die Konzentration der Salzlösung betrug $300 \text{ g}_{\text{NaCl}} \text{ L}^{-1}_{\text{Wasser}}$ für alle Versuche. Für die Versuche wurde VE-Wasser verwendet, das aus dem Behälter B4 oberhalb der Kolonne mittels Pumpe P1 zur Aufgabe des Rücklaufes gepumpt wurde. Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte unterhalb des vierten Schusses an der Entnahmestelle von Probe 4 (siehe Abbildung 3.1). Ein Teil dieser Messungen wurde im Rahmen einer Studienarbeit durchgeführt (Roesch, 2015). Dieser können weiterführende Informationen entnommen werden. Die im Prozessleitsystem aufgezeichnete, vom Leitfähigkeitsdetektor ausgegebene Spannung wurde mit der Peakfläche entsprechend Gl. 3.17 (Nauman, 2008) unter der Annahme eines linearen Zusammenhanges von Leitfähigkeit und Salzkonzentration normiert.

$$f(t) = \frac{U(t)}{\int_0^{\infty} U(t) dt} \quad \text{Gl. 3.17}$$

Dabei wurde gegenüber (Roesch, 2015) analog zur Verarbeitung von Chromatogrammen eine Drift der Basislinie durch lineare Korrektur ausgeglichen. Die Verteilungen erreichen so wieder einen Wert von $f(t \rightarrow \infty) = 0$ und es konnte eine bessere Vergleichbarkeit der höheren Quantile der Verteilungen erreicht werden. Für eine Berechnung des Hold-up aus den Verweilzeitverteilungen ist grundsätzlich die mittlere Verweilzeit t_m zu Grunde zu legen. Sie wird aus dem ersten Moment einer Verteilung entsprechend Gl. 3.18 berechnet.

$$t_m = \int_0^{\infty} t \cdot U(t) dt \quad \text{Gl. 3.18}$$

Aus den Summenverteilungen $F(t)$ wurden weiterhin die folgenden Quantile bestimmt: 25, 50, 67, 75 und 95. Diese geben an, zu welcher Zeit ein bestimmter Anteil des Tracers aus der Kolonne eluiert ist. Als weitere charakteristische Punkte wurden die Zeit des Beginns des Anstiegs der Leitfähigkeit t_{Anstieg} und der Zeitpunkt des Maximums bzw. des Peaks t_{Peak} bestimmt. Da die Salzlösung nicht direkt über den Packungen eingespritzt werden konnte, werden die charakteristischen Verweilzeiten an den Punkten a) bis f) für die weitere Analyse korrigiert. Hierzu wird von den gemessenen Zeiten die Zeit abgezogen, welche die Flüssigkeit für die Durchströmung des Volumens zwischen dem Punkt der Einspritzung und dem Flüssigkeitsverteiler benötigt. Das durchströmte Volumen wurde gemessen und ein Wert von 110 mL erhalten. Es wurde eine ideale Pfropfenströmung angenommen, eine Verteilung der Verweilzeit im Zulauf wurde nicht berücksichtigt.

$$t_{i,\text{korr}} = t_{i,\text{Messung}} - \frac{V_{\text{Rücklaufleitung}}}{\dot{V}_{\text{Rücklauf}}} \quad \text{Gl. 3.19}$$

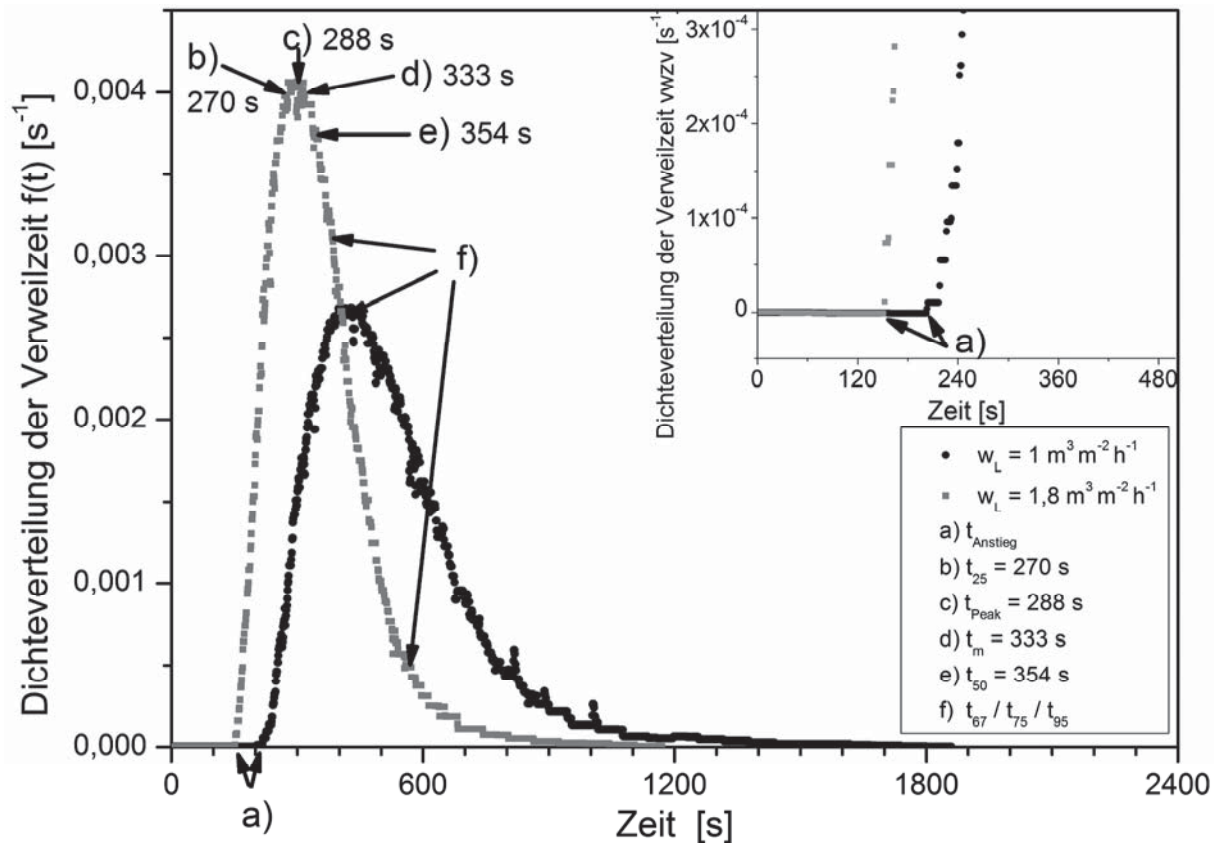


Abbildung 3.5: Dichteverteilungen der Verweilzeit, normierte Signale der Leitfähigkeitssonde; Typische für Analyse herangezogene Punkte und Quantile der Verteilung

Um auch für organische Lösungsmittel ohne geeigneten Tracer mit geringem Aufwand eine Verweilzeit der Flüssigkeit zu bestimmen, wurde die nachfolgend beschriebene Methode entwickelt. Flüssigkeit wird bei Raumtemperatur aus dem Sumpf der Kolonne mittels Pumpe P1 zum Kopf gepumpt. Zunächst wird der höchstmögliche Volumenstrom für 20 min eingestellt um die Packung zu benetzen. Die Flüssigkeit wird unterhalb des vierten Schusses und Zwischenstück ZS4 aus der Kolonne heraus in Behälter B2 geführt. Die Masse des Rinnsales der Flüssigkeit, das zum Zeitpunkt t durch den Behälter fließt, wird detektiert. Wird nun der Volumenstrom durch Änderung des Steuersignals der Pumpe in Form einer Sprungfunktion geändert (siehe Abbildung 3.6), nimmt der Volumenstrom unterhalb der Schüsse mit einem gewissen zeitlichen Versatz zu. Die Masse des durch Behälter B2 fließenden Rinnsales nimmt hierdurch ebenfalls zu. Der zeitliche Versatz quantifiziert die Geschwindigkeit, mit der sich die Front des aus der größeren Flüssigkeitsbelastung resultierenden Zustandes durch die Kolonne bewegt. Dies kann abhängig von der Flüssigkeitsbelastung die Geschwindigkeit von auf der Packung ablaufenden Tropfen sein oder die Geschwindigkeit von Rinnsalen bzw. der Filmströmung.

Um Einflüsse von Benetzung und Entnetzung auf Grund der Änderung der Flüssigkeitsbelastung zu berücksichtigen, wurde der Rücklaufvolumenstrom sowohl schrittweise erhöht als auch gesenkt. Abbildung 3.6 zeigt die Antwortfunktion bei Erhöhung der Flüssigkeitsbelastung. Es wurden mit den Zeiten t_1 und t_3 der Beginn und das Ende der Änderung der im Behälter B2 befindlichen Masse erfasst. Zusätzlich wurde die Zeit t_2 erfasst, bei der sich der Wägewert um 50 % geändert hat. Diese Zeit stellt den Medianwert der Verweilzeit dar, wobei aufgrund des Signal-Rausch-Verhältnisses nicht zwischen Mittelwert und Median unterschieden werden konnte. Diese Zeit wird daher im Folgenden als Verweilzeit $t_{Wägung}$ bezeichnet.

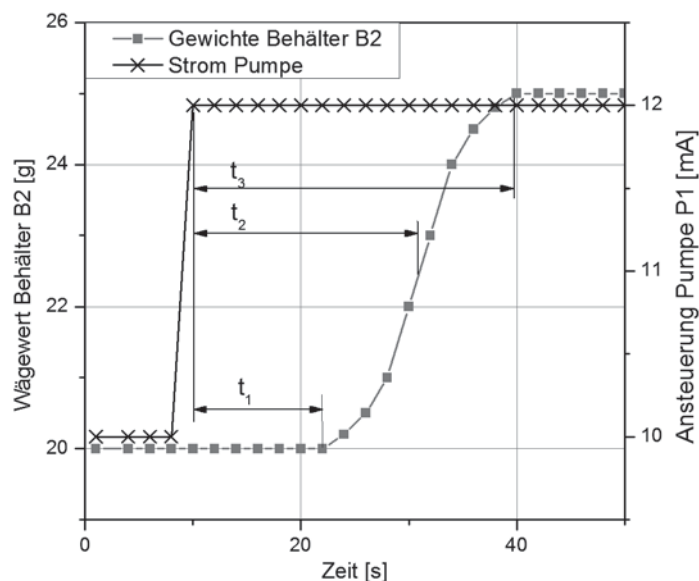


Abbildung 3.6: Aufgeprägte Sprungfunktion des Steuersignals der Rücklaufpumpe und Gewicht des Behälters B2 (siehe Abbildung 3.1) über der Zeit

Eine Normierung des Signals, wie für die Leitfähigkeit, war aufgrund der geringen Güte des Messsignals bei einigen Betriebsbedingungen nicht möglich. Auch die Verweilzeiten $t_{\text{Wägung}}$ wurden für die weitere Auswertung entsprechend Gl. 3.19 korrigiert. Das für die Korrektur verwendete Volumen ist die Flüssigkeit zwischen dem Austritt aus der Kolonne unterhalb von Schuss 4 und dem Behälter B 2. Dieses Volumen beträgt 12 mL.

Aus den so bestimmten Verweilzeiten lässt sich entsprechend Gl. 3.20 der Hold-up der Flüssigkeit berechnen (Linek et al., 2001).

$$h_L = \frac{t_i \cdot w_L}{H_p \cdot 3600} \quad \text{Gl. 3.20}$$

Hier ist t_i die Verweilzeit, w_L die Flüssigkeitsbelastung und H_p die Höhe der Packung auf deren Volumen der Hold-up bezogen wird. Für die Bestimmung des Hold-up aus der minimalen Verweilzeit wird die jeweils neu erreichte Flüssigkeitsbelastung verwendet.

3.7 Weitere Apparate und Messmethoden

Nachfolgend werden weitere im Rahmen dieser Arbeit verwendete Apparate und Messmethoden beschrieben. Dies ist die Apparatur zur Bestimmung von VLE-Daten, der zur Bestimmung von Zusammensetzungen verwendete Gaschromatograph sowie Apparate und Methoden zur Bestimmung von Flüssigkeitsdichte und Viskosität.

3.7.1 Phasengleichgewichtsapparatur und Bestimmung von VLE-Daten

Für das binäre Gemisch 2-Methyl-2-butanol/2-Methyl-1-propanol wurden isobare VLE-Daten nach dem dynamischen Messprinzip bestimmt. Hierzu wurde die in Abbildung 3.7 dargestellte Glasapparatur VLE 100, PILODIST GmbH, Meckenheim, Deutschland verwendet.

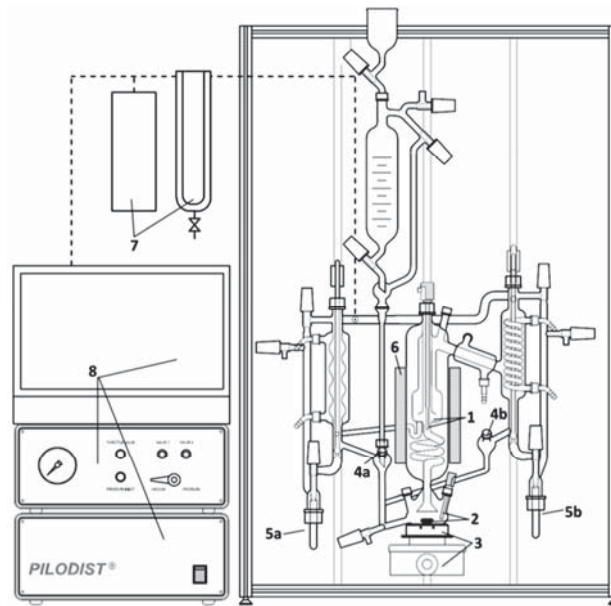


Abbildung 3.7: Phasengleichgewichtsapparatur VLE 100: 1 Gleichgewichtskammer mit Temperatursensor; 2 Mischkammer mit Magnetrührer und Temperatursensor; 3 Heizplatte mit Rührer; 4 Probenahmepunkte für (a) Flüssigkeit und (b) Kondensat mit Spritze und Kanüle; 5 Probenahmeröhrchen für (a) Flüssigkeit und (b) Kondensat; 6 Heizmantel; 7 Kühlfalle; Pufferbehälter; 8 Laptop für Messdatenerfassung, Einheiten der Mess- und Regeltechnik; Grafik aus (Bradtmöller und Scholl, 2016), basierend auf Grafik der PILODIST GmbH

Für die Messung der T-xy-Daten des Gemisches und zur Bestimmung der Dampfdruckkurven der Reinstoffe wurde ein Sollwert für den Druck vorgegeben und die resultierenden Temperaturen und Drücke gemessen. Die Apparatur wurde um einen Puffertank erweitert, um die von der Druckregelung verursachten Schwankungen in Form eines Sägezahnmodells zu minimieren. Die Temperatur wurde mit einem Pt-100 mit einer Auflösung von 0,01 K und einer kombinierten Standardmessunsicherheit von $u_c = 0,03$ K bei 10 °C bis $u_c = 0,04$ K bei 110 °C gemessen. Für Drücke $p < 1$ bar wurde ein Drucksensor mit einer Auflösung von 0,03 mbar und einer Standardmessunsicherheit von 1 mbar verwendet. Für höhere Drücke wurde ein Drucksensor mit einer Auflösung von 0,12 mbar und einer Standardmessunsicherheit von 4 mbar verwendet. Vor jeder Messung wurde nach Einstellung des Druckes ein Zeitraum von mindestens 10 min mit konstanter Temperatur eingehalten. Über diesen Zeitraum wurden der Druck und die Temperatur bei einer Messfrequenz von 10 Hz gemittelt. Der Zusammenhang von Druck und Temperatur kann im Bereich der auftretenden Druckschwankungen als linear angenommen werden. Entsprechend wurden arithmetische Mittelwerte gebildet. Anschließend wurden mittels Spritzen je 0,1 mL aus dem Kreislauf der Flüssigkeit und des Dampfes (Kondensat) entnommen. Nur bei sehr niedrigem Druck (20 mbar) war dies nicht möglich und die Probenahmeröhrchen (5a,b) wurden verwendet. Hier wurden je 0,8 mL Probe entnommen.

3.7.2 Gaschromatograph und Bestimmung der Gemischzusammensetzung von MB/MP

Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Gemisches 2-Methyl-2-butanol/2-Methyl-1-propanol wurde ein Gaschromatograph vom Typ GC2010, Shimadzu Europa GmbH, Duisburg mit einer Kapillarsäule vom Typ Optima delta-3-1.0 μm verwendet.

Trotz Methodenoptimierung erfolgte die Elution mit nur geringer Differenz der Retentionszeiten. Das in geringem Maße auftretende Tailing führte für hohe Molanteile des zuerst

eluiierenden Analyten zu einem Zusammenwachsen beider Peaks. Da durch Verringerung des verwendeten Analytvolumens keine wesentliche Verringerung des Tailings erreicht werden konnte, wurde eine feste Retentionszeit als Grenze festgelegt und die Zusammensetzung mittels einer komplexeren Kalibrierfunktion bestimmt. Hierzu wurde das Verhältnis beider Peakflächen als Maß für den Molanteil der Komponenten herangezogen. So konnten aus fluktuierenden Einspritzmengen resultierende Ungenauigkeiten signifikant reduziert werden. Aufgrund der Überlappung der Peakflächen ergibt sich aber ein nicht linearer Zusammenhang zwischen Peakflächenverhältnis und Molanteil. Die erreichte Standardmessunsicherheit beträgt für Molanteile $0,2 < x_{MB} < 0,8 \text{ mol}_{MB}/\text{mol}_{ges}$ etwa $\pm 0,001 \text{ mol}_{MB}/\text{mol}_{ges}$ und $\pm 0,0015 \text{ mol}_{MB}/\text{mol}_{ges}$ für höhere und niedrigere Leichtsiederanteile. Die verwendete Kalibrierfunktion ist im Anhang dem Kapitel 9.1.2 zu entnehmen.

3.7.3 Messung von Flüssigkeitsdichten

Flüssigkeitsdichten wurden für die im Rahmen der Trennleistungsmessungen mit Chlorbenzol/Ethylbenzol entnommenen Proben zur Bestimmung der Zusammensetzung mit dem Dichtemessgerät Mettler Toledo DE51, Mettler, Gießen, Deutschland bei 20 °C gemessen. Dieses Gerät wurde ebenfalls zur Bestimmung der Dichten des viskosen Testgemisches im Rahmen der Stoffdatenbestimmung für Temperaturen von 20 °C bis 70 °C verwendet. Die Auflösung der Dichtemessung beträgt $0,01 \text{ kg m}^{-3}$, die Temperatur in der Messzelle wird mit einer Messunsicherheit von $\pm 0,05 \text{ K}$ eingestellt. Für Dichtemessungen bei 80 °C und 90 °C wurde ein DMA 4100 M, Anton Paar, Graz, Österreich verwendet. Es weist für die Messung der Dichte eine Auflösung von $0,1 \text{ kg m}^{-3}$ auf, die Temperatur wird mit einer Messunsicherheit von $\pm 0,05 \text{ K}$ eingestellt.

Für die Bestimmung der Reinstoff- und Gemischstoffdaten des viskosen Testgemisches MB/MP erfolgten mindestens drei Messungen mit Injektion neuer Substanz. Bei starker Abweichung eines Messwertes erfolgte eine weitere Messung. Die dargestellten Dichten stellen den Mittelwert der Messungen dar. Die Kalibrierung erfolgte im Rahmen der Konzentrationsbestimmung der CB/EB-Gemische mit VE-Wasser. Im Rahmen der Gemischstoffdatenbestimmung wurde auf Grund der erhöhten Genauigkeitsanforderung Reinstwasser (Purelab UHQ-II MK3, Elga/Veolia) verwendet und durch Anlegen von Vakuum entgast.

Die verwendete Kalibrierfunktion für die Messung der Zusammensetzung des Gemisches CB/EB ist im Anhang Kapitel 9.1.1 dargestellt. Aus der Messunsicherheit des Dichtemesswertes und der Temperatur, auf die eine Probe temperiert wird, ergibt sich die Messunsicherheit der Konzentrationsbestimmung zu $\pm 0,0005 \text{ mol}_{CB} \text{ mol}^{-1}_{ges}$. Es erfolgte nur eine einmalige Einspritzung von Probenflüssigkeit und anschließende Messung der Dichte. Auf eine Mehrfachbestimmung wurde verzichtet. Zum einen ist die Messgenauigkeit hoch, zum anderen würde durch die Entnahme größerer Volumina das Konzentrationsprofil in der Kolonne zu stark beeinflusst. Die angegebene Messunsicherheit stellt nur die Unsicherheit der Bestimmung der Zusammensetzung durch die Dichtemessung dar. Relevant für die Bestimmung des HETP-Wertes ist zusätzlich die schwer zu quantifizierende Beeinflussung des Systems durch die Probenentnahme und die resultierende Abweichung vom totalen Rücklauf und Druckschwankungen durch Eindringen von Umgebungsluft. Diese Beeinflussung ist bei niedrigeren Betriebsdrücken stärker und relativiert



die geringere Messunsicherheit gegenüber der Messung des Molanteils mittels GC für das Gemisch MB/MP.

3.7.4 Rheometer

Alle Viskositätsmessungen wurden mit einem Rheometer vom Typ Physica MCR 101, Anton Paar, Graz, Österreich durchgeführt. Das Gerät war mit einer Temperierkammer vom Typ P-PTD-200 ausgestattet. Durch diese kann das verwendete Kegel-Platte-System mit einem Durchmesser von 50 mm von oben temperiert werden, wodurch eine homogene und genauere Temperierung der Probe ermöglicht wird. Des Weiteren wird die Verdampfung von Probensubstanz während der Messung bei höheren Temperaturen stark reduziert. Die in dieser Arbeit dargestellten Werte der Viskosität sind die Mittelwerte von mindestens drei Einzelmessungen mit Aufbringung einer neuen Probe. Für die Einzelmessungen wurde eine lineare Scherratenrampe von 100 s^{-1} bis 800 s^{-1} abgefahren, wobei insgesamt 30 Werte mit einer Messdauer von jeweils 3 s aufgenommen wurden. Auf diese Weise wurde geprüft, ob Newtonsches Verhalten vorliegt. Auch wurde durch die längere Messdauer für erhöhte Temperaturen eine Änderung des Messwertes durch ein Verdampfen der Probe und die resultierende Änderung der Zusammensetzung überprüft und solche Werte ausgeschlossen. Die ausgegebenen Messwerte für die Viskosität beruhen auf einer Drehmomentmessung. Diese hat eine Auflösung von $0,002 \mu\text{N}$ und eine Messunsicherheit von $0,2 \mu\text{N}$. Für den verwendeten Kegeldurchmesser resultiert in Abhängigkeit der Scherrate eine Messunsicherheit der gemessenen Viskosität von $\pm 0,07 \text{ mPa s}$ bei 100 s^{-1} bis $\pm 0,004 \text{ mPa s}$ bei 800 s^{-1} . Die Messung der Temperatur und entsprechende Regelung des Gerätes erfolgt mit einer Messunsicherheit von $\pm 0,03 \text{ K}$.

3.8 Verwendete Chemikalien

Auf die Verwendung hochreiner Chemikalien wurde verzichtet. Dies war aus Kostengründen für die benötigten Mengen nicht praktikabel und verbessert die Vergleichbarkeit mit Experimenten in großskaligen Kolonnen. Auf eine Aufarbeitung der organischen Lösungsmittel, wie durch Destillation oder Entwässerung, wurde verzichtet. Eine Analyse mittels Gaschromatographie zeigte keine Verunreinigungen. Für zukünftige Messungen sollte eine regelmäßige Kontrolle des Wassergehaltes, sowie bei Auffälligkeiten die Belüftung der Kolonne mit trockenem Stickstoff in Erwägung gezogen werden.

Chlorbenzol/Ethylbenzol wurde als Referenzstoffsystem verwendet. Es kamen Chlorbenzol (Acros Organics) mit einer Reinheit von $x_g \geq 0,99 \text{ g}_{\text{CB}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ und Ethylbenzol (Fluka) mit $x_g \geq 0,98 \text{ g}_{\text{CB}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ zum Einsatz. Als Stoffsystem mit erhöhter Viskosität wurde das Gemisch 2-Methyl-2-butanol/2-Methyl-1-propanol verwendet. 2-Methyl-2-butanol wurde mit einer Reinheit von $x_g \geq 0,99 \text{ g}_{\text{CB}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ (Acros Organics) und 2-Methyl-1-propanol mit einer Reinheit von $x_g = 0,99 \text{ g}_{\text{CB}} \text{ g}_{\text{ges}}^{-1}$ (Acros Organics) eingesetzt.



4 Auswahl und Charakterisierung eines viskosen Testgemisches

In diesem Kapitel werden die Randbedingungen für die Auswahl eines Testgemisches zur Bestimmung der Trennleistung von Rektifikationskolonnen dargelegt. Nachfolgend wird der in dieser Arbeit durchgeführte Auswahlprozess für ein Gemisch mit erhöhter Viskosität beschrieben. Die Berechnung der Trennleistung und die Bilanzierung von Stoffströmen aus experimentell gewonnenen Daten sowie die Modellierung von Stofftransportvorgängen erfordern weiterhin die Kenntnis der physikalischen Stoffdaten der Reinstoffe und ihrer Gemische im untersuchten Temperaturbereich. Daher wird die Messung und Modellierung dieser beschrieben. Der Fokus liegt auf der Charakterisierung der Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften der Reinstoffe und den Nicht-Idealitäten der Mischungen für das zuvor ausgewählte viskose Testgemisch. Das Referenzgemisch Chlorbenzol/Ethylbenzol weist in sehr guter Näherung ideales Verhalten auf und für die Reinstoffe liegt eine gute Datengrundlage vor (Ottenbacher et al., 2011; VDI-Wärmeatlas, 2013). Zur Erleichterung der Bewertung der Ergebnisse der Rektifikationsversuche erfolgt ein Vergleich beider Gemische. Die Wesentlichen, im Folgenden vorgestellten physikalischen Stoffeigenschaften sind die VLE-Daten, die Flüssigkeitsdichte, die Viskosität der Flüssigkeit und die Oberflächenspannung. Die an experimentelle Daten angepassten bzw. der Literatur entnommenen Parameter zur Beschreibung dieser und weiterer Stoffeigenschaften können dem Anhang, Kapitel 9.3, entnommen werden.

4.1 Anforderungen an ein viskoses Testgemisch zur Messung der Trennleistung unter Rektifikationsbedingungen

Die Bestimmung der Trennleistung von Kolonneneinbauten erfolgt typischerweise mit binären Stoffgemischen mit genau bekannten Eigenschaften. Um die Trennleistung mit hoher Genauigkeit zu bestimmen, wird die Kolonne unter totalem Rücklauf betrieben (Olujić, 2008). Für diesen Betriebsmodus müssen alle Komponenten einer Mischung verdampfbar sein, da z.B. Polymere fortwährend am Kopf zugemischt werden müssten und im Sumpf akkumulieren würden. Das heißt der Zusatz eines Polymers zur Erhöhung der Viskosität ist nicht möglich. Die Zahl der effektiven Trennstufen kann unter totalem Rücklauf anhand der Zusammensetzung der Flüssigkeit ober- und unterhalb einer Sektion der Kolonne durch die Fenske-Gleichung berechnet werden. Zur Erfüllung der zu Grunde liegenden Annahmen und um einen Betrieb ohne aufwendige Sicherheitsvorkehrungen und technische Maßnahmen zu ermöglichen (Temperierung produktführender Leitungen), muss ein Gemisch bzw. seine Reinstoffe folgende Kriterien erfüllen:

- Die Bestandteile der Mischung sollten gut definierte Reinstoffe hoher Reinheit sein, um Effekte von hoch- oder niedrigsiedenden Verunreinigungen auszuschließen. Insbesondere sollten keine Racemate verwendet werden.
- Die relative Flüchtigkeit sollte im Bereich $1,1 \leq \alpha_{12} \leq 2,0$ liegen, um für eine Betthöhe von 2 m bzw. 15 bis 20 theoretische Trennstufen eine ausreichende Trennung, jedoch nicht zu hohe Reinheiten in Kopf und Sumpf zu erhalten (Deibele und Brandt, 1985)
- Das Gemisch sollte im gesamten Konzentrationsbereich und dem relevanten Temperaturbereich vollständig mischbar sein.

- Ideales VLE-Verhalten, das heißt α_{12} sollte im untersuchten Konzentrationsbereich konstant über der Kolonnenhöhe sein.
- Die Viskosität soll bei Siedebedingungen hoch sein und bei geringer Konzentrationsabhängigkeit eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen, die bei Betriebsdrücken zwischen 1013 mbar und 20 mbar zu Viskositäten zwischen 0,5 mPas und 10 mPas führt.
- Das Stoffsystem soll keine nichtverdampfenden Komponenten zur Erhöhung der Viskosität enthalten, da dies zu Konzentrationspolarisation führen kann und unklar ist, ob die lokale Viskosität oder die Viskosität des Bulk (Tsai et al., 2009) zu betrachten ist, ein Einfluss auf das VLE vorliegt und die Grenzflächenspannung durch Erhöhung der Polymerkonzentration an der Phasengrenze beeinflusst werden kann.
- Die flüssige Phase sollte Newtonsches Fließverhalten aufweisen.
- Die Siedetemperaturen bei einem Betriebsdruck $p_{abs} \geq 20$ mbar sollten zwischen 30 °C und 180 °C liegen. Die untere Grenze ermöglicht Kühlwasser zur Kondensation des Dampfes zu verwenden; die maximal zulässige Temperatur der Glasanlage bedingt die obere Grenze.
- Das Gefahrenpotential (Toxizität, Brennbarkeit, Reaktivität) der Komponenten und ihrer Mischung sollte gering sein (keine toxischen Stoffe).
- Um den Anlagenbetrieb zu erleichtern, sollte der Schmelzpunkt unter 30 °C liegen.
- Der Preis und die Verfügbarkeit technisch relevanter Mengen sollten akzeptabel sein.

Auf Basis dieser Forderungen wurden entsprechende Reinstoffe gesucht und bezüglich der Forderungen an das VLE-Verhalten geeignete Mischungen dieser Stoffe identifiziert.

4.2 Auswahl eines viskosen Testgemisches

Zentrales Kriterium für die Auswahl des Testgemisches war das Erreichen einer möglichst hohen Viskosität der Flüssigkeit bei Abnahme des Betriebsdruckes und der damit einhergehenden Abnahme der Siedetemperatur. Um zunächst entsprechende Reinstoffe mit dieser Eigenschaft zu identifizieren, wurde mit Hilfe der Datenbank der Prozesssimulationssoftware CHEMCAD und den dort enthaltenen Stoffdaten ein Screening durchgeführt. Dieses Screening und die Auswahl des Testgemisches erfolgten in einem schrittweisen Prozess. Dieser wird im Folgenden beschrieben, um alternative Stoffsysteme vorzustellen und die Auswahl transparent zu machen. Es wurden folgende Auswahlsschritte durchlaufen:

- 1) Identifizierung viskoser Reinstoffe
- 2) Eliminierung von Kandidaten entsprechend der Anforderungen in Kapitel 4.1
- 3) Identifizierung von binären Paaren entsprechend der Anforderungen an das VLE-Verhalten
- 4) Auswahl einer binären Mischung

4.2.1 Identifizierung viskoser Reinstoffe

Um viskose Reinstoffe mit vertretbarem Aufwand zu finden und gleichzeitig auf eine große Datenbasis zugreifen zu können, wurde die Datenbank der Software CHEMCAD, ChemstationsTM (Chemstations, 2016) verwendet. In dieser liegen die Stoffdaten als Funktion der



Temperatur vor. Um die Viskosität unter Siedebedingungen bei einem bestimmten Druck zu bestimmen, wurden zunächst von allen Einträgen aus der Datenbank Dampfdruck und Viskosität für Temperaturen zwischen 20 °C und 180 °C mit einer Schrittweite von 1 K exportiert. Mittels linearer Interpolation wurde die Siedetemperatur bei Drücken von 20 mbar bis 950 mbar bestimmt und durch lineare Interpolation die Viskosität bei der jeweiligen Temperatur berechnet. Anschließend wurden jene Reinstoffe ausgewählt, für deren Viskosität bei der Siedetemperatur bei 100 mbar $\eta_L \geq 1$ mPas und bei 20 mbar $\eta_L \geq 2$ mPas gilt. Es wurden solche Stoffe nicht berücksichtigt, deren Siedetemperatur bei diesen Drücken außerhalb des Bereiches von 30 °C bis 180 °C liegt, da eine Verwendung mit einer Glasanlage bzw. ohne Kaltwasser oder Sole zur Kondensation des Dampfes am Kolonnenkopf nicht möglich wäre. Es wurden 66 Reinstoffe identifiziert, die diese Kriterien erfüllen.

4.2.2 Eliminierung von Kandidaten

Für die zuvor gefundenen Kandidaten wurde die Schmelztemperatur aus CHEMCAD entnommen und folgende Informationen aus Sicherheitsdatenblättern und die Onlinepreise mehrerer Anbieter von Chemikalien (Sigma-Aldrich, Acros Organics, Alfa Aesar) gesammelt: Normalsiedepunkt, Preis in € kg^{-1} , Einstufung als giftig, Einstufung als gesundheitsschädlich, Verfügbarkeit nur als Racemat, beste Reinheit bei akzeptablem Preis, verfügbare Menge.

Durch die Schmelztemperaturen, welche teils merklich über 40 °C liegen, wurden 24 Kandidaten eliminiert. Die verbleibenden Stoffe können dem Anhang, Kapitel 9.2, entnommen werden. Weitere 18 Stoffe wurden aufgrund ihrer Einstufung als giftig, ätzend und von Preisen teilweise über 400 € kg^{-1} ausgeschlossen. Es ist festzuhalten, dass die meisten viskosen Reinstoffe Alkohole sind. Diese können in drei Gruppen eingeteilt werden: zyklische Alkohole, einfache Alkohole und Diole. Die zyklischen Alkohole Cyclohexanol und 1-, 2-, 3-Cyclohexanol erreichen mit $2,2 \text{ mPas} < \eta_L(T_b(p = 20 \text{ mbar})) < 7,4 \text{ mPas}$ die höchsten Werte der Viskosität innerhalb der identifizierten Reinstoffe. Der Preis von 1-Methyl-Cyclohexanol ist jedoch hoch. Die übrigen Methylcyclohexanole haben Stereozentren und die Reinstoffe haben gegenüber den Mischungen der Enantiomere sehr hohe Preise und sind nur in geringen Mengen verfügbar. Da sich die Enantiomere, wenn auch nur gering, in ihren Dampfdrücken unterscheiden, würde die Mischung Cyclohexanol/2-Methyl-Cyclohexanol ein ternäres Gemisch darstellen und kann nicht verwendet werden. Auch in der Gruppe der Diole und Alkohole wurden mehrere der Stoffe als chiral identifiziert und die einzelnen Enantiomere sind nicht in größeren Mengen verfügbar. Hierzu gehören etwa 1,2-Propandiol, 2,3-Butandiol und 2-Methyl-1-butanol.

Um mögliche Mischungen zu identifizieren und ein viskoses Testgemisch auszuwählen, wurden zunächst Stoffeigenschaften der Reinstoffe miteinander und mit den etablierten Testgemischen CB/EB und Cis-/Trans-Decalin verglichen. Letzteres weist innerhalb der etablierten Testgemische eine relativ hohe Viskosität auf. Abbildung 4.1 zeigt diese Eigenschaften als Funktion des Betriebsdruckes auch für einige in Schritt 2) ausgeschlossene Reinstoffe, um einen Überblick über die Bandbreite der Eigenschaften der gefundenen viskosen Reinstoffe zu geben. Allgemein ist zu erkennen, dass die Diole die höchsten Siedetemperaturen aufweisen, die Alkohole die geringsten und die Derivate von Cyclohexanol mittlere Siedetemperaturen zeigen. Im Vergleich siedet Chlorbenzol und Ethylbenzol geringfügig höher als die Alkohole



und die Siedetemperaturen von Cis-/Trans-Decalin liegen zwischen denen der Diole und der Cyclohexanole.

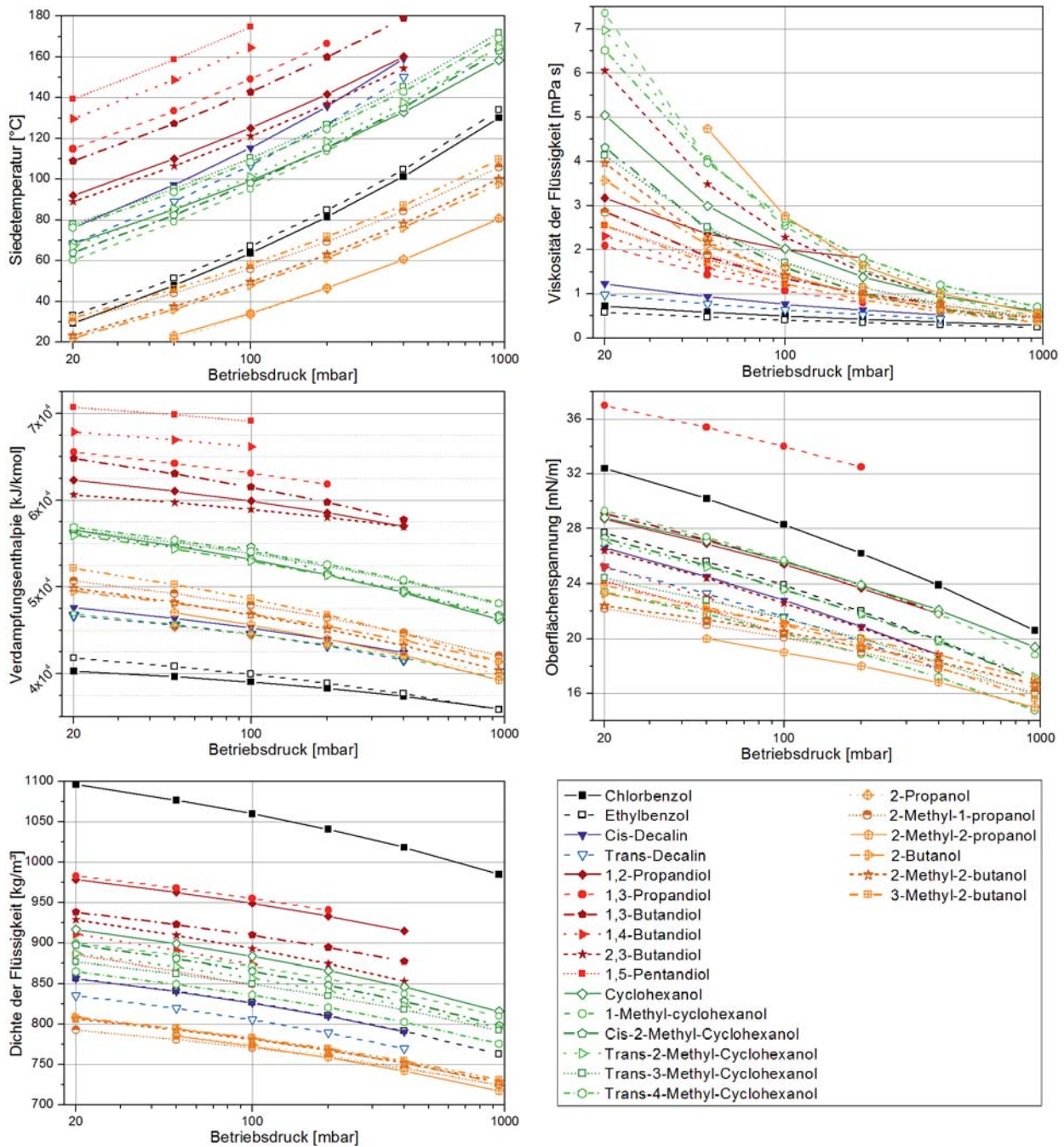


Abbildung 4.1: Stoffeigenschaften von viskosen Reinstoffen im Vergleich zu den etablierten Testgemischen CB/EB und Cis-/Trans-Decalin; Siedetemperatur, Viskosität, Verdampfungsenthalpie, Oberflächenspannung und Flüssigkeitsdichte bei Siedebedingungen in Abhängigkeit des Betriebsdruckes

Die höchsten Werte der Viskosität werden bei 20 mbar Betriebsdruck von Cyclohexanol, 1-Methyl-Cyclohexanol und Trans-2-Methylcyclohexanol erreicht. Die nicht dargestellten Cis-Enantiomere weisen jeweils eine geringere Viskosität auf. Es ist zu erkennen, dass Cis-/Trans-Decalin bei 20 mbar eine Viskosität über 1 mPas erreicht und bei hohen Betriebsdrücken alle Reinstoffe niedrige Viskositäten unter 1 mPas annehmen.



Die Betrachtung der Verdampfungsenthalpien ist in zweierlei Hinsicht relevant. Zum einen bedeutet eine hohe molare Verdampfungsenthalpie für die Realisierung einer bestimmten Gasbelastung eine höhere Heizleistung. Diese war durch den verwendeten Thermostaten auf 3,5 kW limitiert. Zum anderen liegt der Bestimmung der Trennleistung unter totalem Rücklauf nach Fenske die Annahme gleicher Verdampfungsenthalpien beider Stoffe der Mischung zu Grunde. Dies ist für CB/EB und Cis-/Trans-Decalin annähernd gegeben, da sich die Molmassen und der Verlauf der Dampfdruckkurven nur wenig unterscheiden. Die Verdampfungsenthalpien der Dirole weichen merklich voneinander ab, für die einfachen Alkohole können Kombinationen mit geringen Unterschieden gefunden werden.

Die Oberflächenspannung ist zu betrachten, da bei unterschiedlichen Werten der Bestandteile eines Gemisches der Marangoni-Effekt Auswirkung auf den Stofftransport haben kann (Moen, 1972; Proctor et al., 1998). Für das verwendete Referenzgemisch CB/EB ist diese Differenz mit etwa 2 mN m^{-1} sehr gering. Des Weiteren sollte die Oberflächenspannung des viskosen Testgemisches eine geringe Abweichung gegenüber CB/EB aufweisen, um die Benetzungseigenschaften nicht maßgeblich zu variieren. Die Dirole und die Cyclohexanole zeigen eine gewisse Streuung, die Alkohole weisen die geringsten absoluten Werte bei gleichzeitig geringer Streuung zwischen den einzelnen Alkoholen auf.

Die Dichten der Flüssigkeit sind weniger relevant für die Messung der Trennleistung, wengleich festzuhalten ist, dass die Bestimmung der Zusammensetzung einer CB/EB-Mischung durch Messung der Dichte gut möglich ist, für einige Diolmischungen möglich wäre und für die Alkohole nicht geeignet ist.

4.2.3 Identifizierung von binären Paarungen

Innerhalb der verbleibenden Reinstoffe wurden Paarungen identifiziert, deren Abweichung der Normalsiedepunkte ΔT_b im Bereich $3 \text{ K} < \Delta T_b < 19 \text{ K}$ liegt. Da für die Paarungen nicht damit gerechnet werden kann, dass in der Literatur VLE-Daten vorliegen und weil für die spätere Trennleistungsbestimmung keine oder geringe Abweichungen vom idealen Verhalten vorteilhaft sind, wurden nur Paarungen chemisch ähnlicher Moleküle berücksichtigt. Für diese Mischungen wurden die idealen Trennfaktoren $\alpha_{12,\text{id}}$ aus den Reinstoffdampfdrücken für $20 \text{ °C} \leq \vartheta_b \leq 180 \text{ °C}$ berechnet und mit Hilfe von CHEMCAD die Aktivitätskoeffizienten der Mischungen evaluiert. Hierzu wurde bei vorliegenden Parametern das NRTL-Modell herangezogen, andernfalls das UNIFAC-Modell verwendet. Es resultieren Trennfaktoren von $\alpha_{12,\text{id}} = 1,09$ für 2-Butanol/2-Methyl-2-butanol ($\Delta T_b = 3 \text{ K}$) bis $\alpha_{12,\text{id}} = 2,45$ für 1,2-Propandiol/1,3-Butandiol. Damit scheiden viele der Paarungen aufgrund eines zu hohen oder zu geringen Trennfaktors aus. Die Racemate der Cis- und Transform von 2-, 3- und 4-Methyl-Cyclohexanol können daher neben dem Problem von Verfügbarkeit und Preis nicht eingesetzt werden, da sie einen zu geringen Trennfaktor aufweisen. Für die Dirole ergeben sich durch Ausscheiden der chiralen Stoffe nur wenige Kombinationen, deren Trennfaktor innerhalb des geforderten Wertebereiches liegt. Die Gemische sind in Tabelle 4.1 mit dem möglichen Betriebsdruckbereich und der erreichbaren maximalen Viskosität aufgelistet. Die ermittelten Abweichungen vom idealen Verhalten waren für alle Gemische sehr gering. Es sei darauf hingewiesen, dass die dargestellten Werte den Informationsstand zum Zeitpunkt des Screenings zeigen. Die in der Datenbank von CHEMAD hinterlegten Korrelationen (Chemstations, 2016) unterliegen Unsicherheiten und das real auftretende VLE-



Verhalten kann merklich vom idealen Verhalten und der Abschätzung mittels UNIFAC abweichen.

Tabelle 4.1: Binäre Testgemische mit wesentlichen Eigenschaften; Trennfaktor bei niedrigem und hohem Betriebsdruck; $\eta_{L,1,max}$ und $\eta_{L,2,max}$ Viskosität der Reinstoffe bei niedrigstem Druck; Daten aus der Stoffdatenbank von CHEMCAD, Version 6.3.1

| Gemisch | Trennfaktor $\alpha_{12, id}$ [-] | Bereich möglicher Betriebsdrücke [mbar] | $\eta_{L,1,max} \dots \eta_{L,2,max}$ [mPas] |
|---|--------------------------------------|--|---|
| 1,4-Butandiol + 1,5-Pentandiol | 1,5...1,6 | 20...100 | 2,31...2,55 |
| 1,3-Propandiol + 1,4-Butandiol | 1,9...2,1 | 20...150 | 2,09...2,31 |
| 2-Methyl-2-butanol + 2-Methyl-1-propanol | 1,4...1,6 | 20...950 | 3,97...2,84 |
| 2-Methyl-2-propanol + 2-Butanol | 2,1...2,4 | 50...950 | 4,74...3,57 |

4.2.4 Auswahl einer binären Mischung

Die Mischungen aus Diolen, 1,4-Butandiol + 1,5-Pentandiol und 1,3-Propandiol + 1,4-Butandiol haben hohe Siedetemperaturen und können nur bei geringen Drücken verwendet werden. Dies reduziert die Bandbreite, innerhalb der die Flüssigkeitsbelastung variiert werden kann, und verschlechtert den Anschluss von Messergebnissen an Literaturwerte, da diese vielfach nur für Drücke $p \geq 100$ mbar vorliegen. Zudem ist der Trennfaktor für die Mischung 1,3-Propandiol + 1,4-Butandiol hoch, wodurch die Trennleistung mit verringerter Genauigkeit bestimmt würde. Die Mischung 2-Methyl-2-propanol + 2-Butanol kann aufgrund der Siedetemperatur nur bei Drücken $p \geq 50$ mbar sicher kondensiert werden, weist aber die höchsten Viskositäten aller möglichen binären Testgemische auf. Das VLE-Verhalten konnte mit hoher Sicherheit als ideal angenommen werden, da für dieses Gemisch NRTL-Parameter vorlagen. Der Trennfaktor übersteigt aber den definierten Rahmen signifikant. Messungen wären nur mit einer reduzierten Betthöhe möglich. Zudem stellt der Schmelzpunkt des reinen 2-Methyl-2-propanol mit 26 °C erhöhte Anforderungen an Versuchsdurchführung bzw. dürfen keine hohe Reinheiten des Stoffes am Kolonnenkopf erreicht werden.

Die Mischung 2-Methyl-2-butanol + 2-Methyl-1-propanol (MB/MP) erfüllt hingegen die Anforderungen an den Trennfaktor und hat gegenüber den Diolen höhere Viskositäten. Auch sind die molaren Verdampfungsenthalpien und die Oberflächenspannungen beider Stoffe sehr ähnlich. Daher wurde diese Mischung als viskoses Testgemisch ausgewählt.

4.3 Vergleich und Bewertung der Stoffeigenschaften der Testgemische

Um Trennleistungsmessungen an einer Rektifikationskolonne durchführen zu können, muss das VLE-Verhalten der Mischung im zu untersuchenden Druckbereich bekannt sein. Dieses wurde für MB/MP experimentell bestimmt, in (Bradt Müller und Scholl, 2016) beschrieben und wird hier mit dem Verhalten des Testgemisches CB/EB verglichen. Eine Darstellung der zu Grunde liegenden Satttdampfdrücke beider Stoffsysteme mit einem Vergleich mit Literaturwerten unter Berücksichtigung der Messunsicherheiten kann Kapitel 9.3.1 entnommen werden. Dort werden



weiterhin die Standardmessunsicherheiten der Trennfaktoren für beide Testgemische dargestellt und diskutiert.

Anschließend werden der Einfluss der Temperatur auf Dichte und Viskosität der Reinstoffe und der binären Gemische dargestellt und diskutiert. Weiterhin werden die Testgemische bezüglich der Oberflächenspannung der Reinstoffe auf Basis von Literaturwerten verglichen. Für Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung erfolgt jeweils die Darstellung und Bewertung der in dieser Arbeit verwendeten Korrelationen zur Berechnung der Stoffdaten. Weiterhin werden Korrelationen für die Berechnung der gas- und flüssigkeitsseitigen Diffusionskoeffizienten vorgestellt und der Einfluss weiterer Stoffeigenschaften kurz bewertet. Abschließend werden beide Testgemische unter Nutzung dimensionsloser Kennzahlen und auf Basis des Verhältnisses ihrer Stoffeigenschaften verglichen. Die Korrelationen und Parameter zur Berechnung der Stoffdaten sind Kapitel 9.3 zu entnehmen.

4.3.1 Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten

Die Messung und Modellierung der VLE-Daten ist von besonderer Bedeutung für die korrekte Bestimmung der Trennleistung. Die Berechnung des HETP-Wertes setzt hierbei die genaue Bestimmung des Trennfaktors α_{12} voraus. Dieser kann eine Funktion von Temperatur und Zusammensetzung sein. In die Berechnung des HETP-Wertes geht daher der geometrische Mittelwert für das betrachtete Segment der Kolonne ein. Für das Gemisch CB/EB kann mit hoher Genauigkeit von einem idealen Verhalten ausgegangen werden (Ottenbacher et al., 2011). In diesem Fall wird der Trennfaktor durch den Quotienten der Reinstoffdampfdrücke beschrieben und ist somit nur eine Funktion der sich über der Kolonnenhöhe ändernden Temperatur. Für das viskose Testgemisch MB/MP wurden VLE-Daten im Druckbereich von 20 mbar bis 950 mbar bestimmt, wodurch der Bereich der Trennleistungsmessungen vollständig abgedeckt wird. Für MB/MP wurden Abweichungen vom idealen Verhalten festgestellt, welche für die Berechnung der Trennfaktoren durch das NRTL-Modell beschrieben wurden (Bradtmöller und Scholl, 2016).

Um das VLE-Verhalten beider Gemische zu vergleichen, wird hier die Differenz der Molanteile $y_1 - x_1$ betrachtet. Dies ist notwendig, da aufgrund des engsiedenden Verhaltens beider Gemische im gewöhnlich verwendeten McCabe-Thiele Diagramm das Verhalten und Unterschiede nicht herausgearbeitet werden können. In Abbildung 4.2 sind für beide Gemische jeweils die Differenzen der berechneten Molanteile und experimentellen Daten bzw. der tabellierten Daten aus (Onken und Arlt, 1990) aufgetragen. Die Differenz $y_1 - x_1$ zeigt hierbei an, welche Änderung der Zusammensetzung mit einer theoretischen Trennstufe n_{th} in einer Kolonne einhergeht. Es zeigt sich, dass die Differenz analog zum Trennfaktor für beide Gemische mit abnehmendem Absolutdruck zunimmt. Im Maximum ist die Differenz für MB/MP etwa um den Faktor zwei größer gegenüber CB/EB. Der Kurvenverlauf ist für CB/EB aufgrund des idealen VLE-Verhaltens symmetrisch mit einem Maximum bei $x_{CB} = 0,5 \text{ mol}_{CB} \text{ mol}_{ges}^{-1}$. Der in Kapitel 9.5.2 diskutierte Unterschied der Trennfaktoren bei Berechnung nach (Ottenbacher et al., 2011) gegenüber (Onken und Arlt, 1990) resultiert für eine Trennstufe in sehr geringen Unterschieden der Molanteile. Demgegenüber steht die Abhängigkeit des Trennfaktors vom Leichtsiederanteil des Gemisches MB/MP mit asymmetrischem Kurvenverlauf und Maxima bei $x_{MB} \approx 0,6 \text{ mol}_{MB} \text{ mol}_{ges}^{-1}$. In Bezug auf die Genauigkeit der Bestimmung der Trennleistung wird

deutlich, dass aufgrund der Messunsicherheit bei der Bestimmung der Molanteile die in Kolonnenkopf und Sumpf auftretenden Zusammensetzungen bei $0,1 < x_1 < 0,9 \text{ mol}_1 \text{ mol}_1^{-1} \text{ ges}$ liegen sollten.

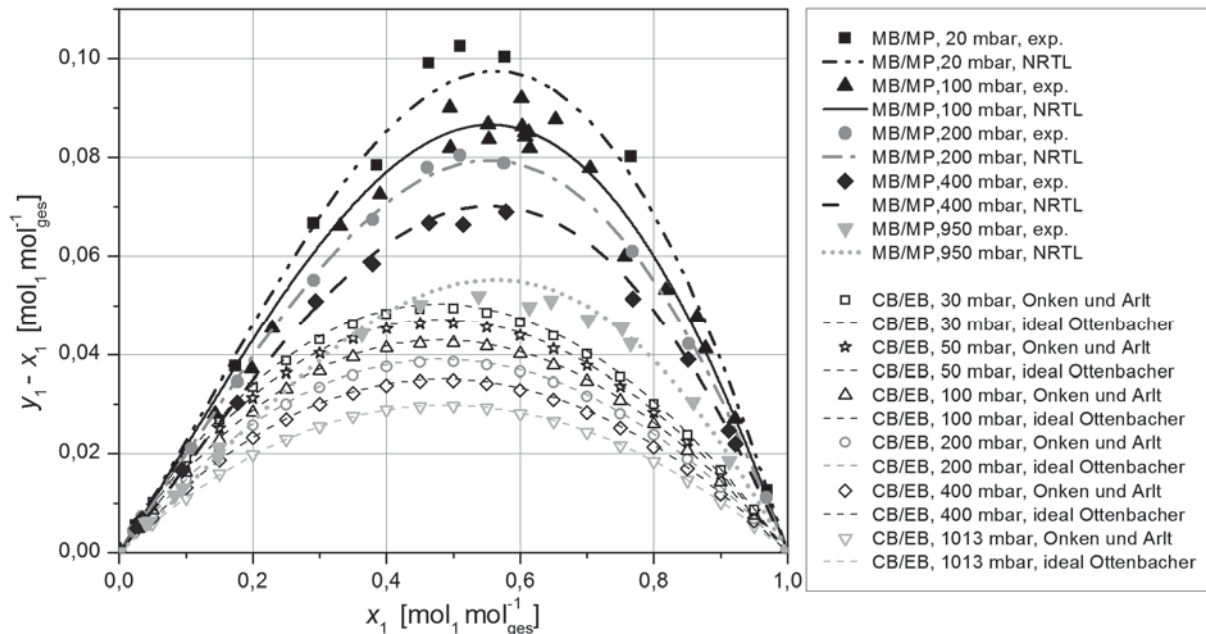


Abbildung 4.2: Differenz der Molanteile in Dampf- und Flüssigphase $y_1 - x_1$ für die Gemische MB/MP und CB/EB; Datenpunkte für MB/MP aus experimentellen Werten aus (Bradt Möller und Scholl, 2016) und für CB/EB aus tabellierten Werten von (Onken und Arlt, 1990)

Zukünftige Möglichkeiten zur Verbesserung der Genauigkeit der VLE-Daten

Die Berechnung der kombinierten Standardmessunsicherheit der HETP-Werte (siehe Kapitel 9.4.3) zeigt, dass die Messunsicherheit der Trennfaktoren für beide Gemische den wesentlichen Einflussfaktor darstellt. Aus der Messunsicherheit der Reinstoffdampfdrücke und der Temperatur resultieren für CB/EB durch die Annahme idealen Verhaltens bei geringem Betriebsdruck erhöhte Messunsicherheiten. Für das viskose Stoffsystem MB/MP ist für den gesamten Druckbereich eine genauere Datengrundlage anzustreben, um HETP-Werte genauer bestimmen und angeben zu können. Daher sollten die VLE-Daten zukünftig erneut bestimmt werden. Es sollte eine neue Kalibrierung der Sensoren der VLE-Apparatur durchgeführt werden und die Genauigkeit der Druck- und Temperaturmesswerte durch Vermessung eines bekannten Stoffes, wie Wasser, validiert werden. Bei entsprechenden Messungen in Rahmen dieser Arbeit verblieb trotz Kalibrierung eine Differenz des Wassersattdampfdruckes von etwa 1 mbar gegenüber den erwarteten Werten. Folgende Maßnahmen sollten ergriffen werden um eine höhere Genauigkeit zu erreichen:

- Verwendung eines genaueren Temperatursensors mit einer Auflösung von 0,001 K, wie das im Rahmen dieser Arbeit zur Kalibrierung verwendete Normal.
- Ggf. Verwendung eines besseren, neu kalibrierten Drucksensors.
- Bestimmung der VLE-Daten für das Gemisch CB/EB zur Validierung der Messtechnik.
- Wechsel der Trennsäule des GC und Verringerung der Analytmenge zur Reduktion des Tailing und somit Verbesserung der Genauigkeit der Bestimmung der Molanteile.

- Ggf. Verwendung von gasdichten Mikroliterspritzen mit Teflonstempel zum direkten Entnehmen und Abmessen des zur Herstellung der GC-Proben notwendigen Volumens.
- Mehrmalige Entnahme von Flüssigkeit- und Kondensatproben bei jedem Messpunkt.
- Verbesserung der Druckregelung zur genaueren Einstellung des Solldruckes und Reduktion der durch die Regelung induzierten Druckschwankungen.

Die Kombination dieser Maßnahmen sollte bei einer Wiederholung der Messungen für das Gemisch MB/MP eine wesentliche Reduktion der Streuung der Messwerte und damit eine Reduktion der anzugebenden Messunsicherheit des HETP-Wertes erlauben.

4.3.2 Dichte der Flüssigkeit

Die Dichten der Reinstoffe beider Gemische sind in Abbildung 4.3 über der Temperatur dargestellt. Experimentelle Ergebnisse sind im Vergleich zu den verwendeten Korrelationen und Daten aus der Literatur aufgetragen. Für Ethylbenzol stimmen der für 20 °C gemessene Wert, die Daten aus der Literatur und die Korrelation nach (Ottenbacher et al., 2011) sehr gut überein. Für Chlorbenzol ist der bei 20 °C gemessene Wert um $2,9 \text{ kg m}^{-3}$ geringer als der Wert der Korrelation. Die Messwerte von (Gokavi et al., 1986) übersteigen hingegen die Werte der Korrelation. Die mit den Parametern nach Ottenbacher berechneten Werte stimmen gut mit den übrigen Daten aus der Literatur überein und können als valide betrachtet werden. Insgesamt ist festzustellen, dass sich die Reinstoffdichten für das Gemisch CB/EB stark unterscheiden. Die verwendete Korrelation sollte für Chlorbenzol für $\vartheta > 60 \text{ °C}$ überprüft werden.

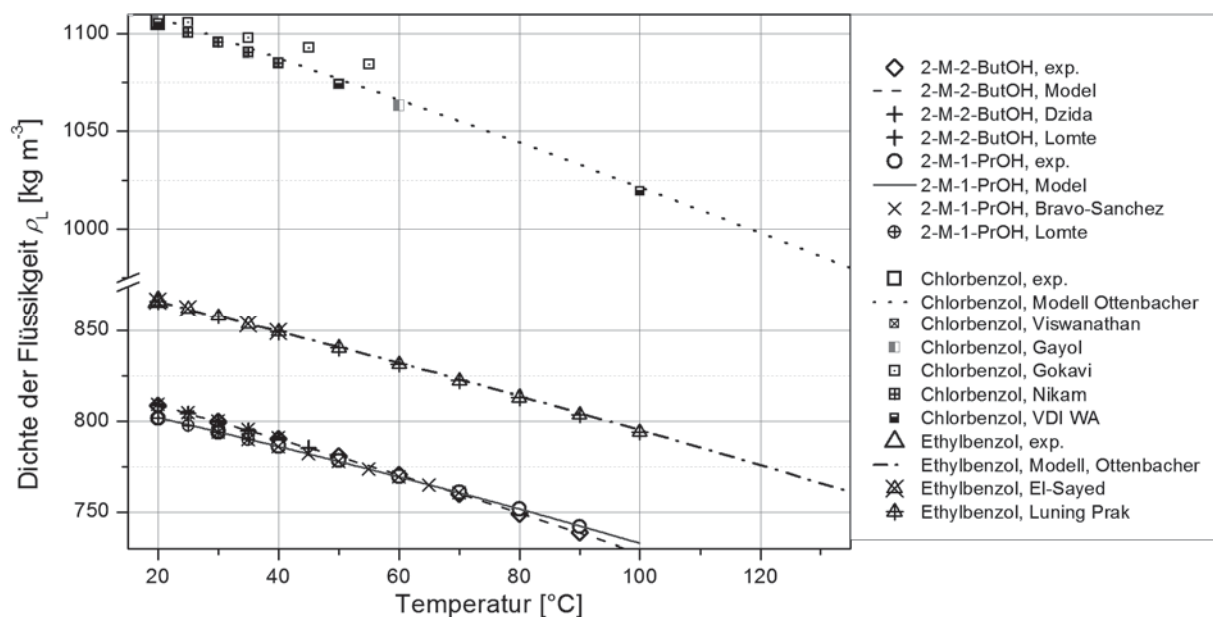


Abbildung 4.3: Flüssigkeitsdichten der Reinstoffe als Funktion der Temperatur; (Bravo-Sánchez et al., 2010; Dzida, 2009; El-Sayed, 2009; Gayol, 2012; Gokavi et al., 1986; Lomte et al., 2009; Luning Prak et al., 2014; Nikam und Kharat, 2003; Ottenbacher et al., 2011; VDI-Wärmeatlas, 2013)

Die Dichten der Reinstoffe 2-Methyl-2-butanol und 2-Methyl-1-propanol sind sehr ähnlich. Um die Temperaturabhängigkeit zu beschreiben, wurden Parameter für die verwendete modifizierte Rackett-Gleichung (Poling et al., 2008) durch Minimierung der Fehlerquadrate angepasst (Bradtmöller und Scholl, 2016). Die Regressionen bilden die Messwerte sehr gut ab und entsprechen den Literaturdaten. Zusammenfassend ist anzumerken, dass für Temperaturen



oberhalb von 55 °C nur wenige Daten vorliegen und die Genauigkeit der verwendeten Messgeräte abnimmt (siehe Kapitel 9.4.4). Dies gilt auch für die Literaturwerte.

Die Dichten der Gemische sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Für das Gemisch CB/EB sind die Messwerte der Kalibrierfunktion bei 20 °C zur Bestimmung des Molanteils aufgetragen. Die Dichten der Mischungen wurden unter Berücksichtigung eines Exzessvolumens (siehe Kapitel 9, Gl. 9.9) aus den Reinstoffdichten berechnet. Wie Abbildung 4.4 zeigt, liefert die Mischungsregel für CB/EB bei Vernachlässigung des Exzessvolumens ($V^E = 0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) bereits eine sehr gute Näherung für die gemessenen Gemischdichten. Aufgrund der großen Differenz der Reinstoffdichten sind bei der Berechnung der Gemischdichte die Unsicherheiten des Molanteils und der Korrelationen für die Reinstoffe relevant. Geringe Abweichungen vom idealen Verhalten wurden für CB/EB daher vernachlässigt. Bei der Mischung MB/MP treten hingegen Abweichungen vom idealen Verhalten auf. Diese sinken mit steigender Temperatur und betragen bei 20 °C maximal 4 kg m^{-3} . Bezogen auf die Absolutwerte der Dichten von MB und MP stellt dies eine Abweichung von etwa 0,5 % dar. Um das neue viskose Stoffsystem möglichst genau zu charakterisieren, wurden aus den experimentell gemessenen Dichten der Mischungen die Exzessvolumina berechnet und deren Abhängigkeit von Zusammensetzung und Temperatur modelliert. Details hierzu können (Bradtmöller und Scholl, 2016) entnommen werden.

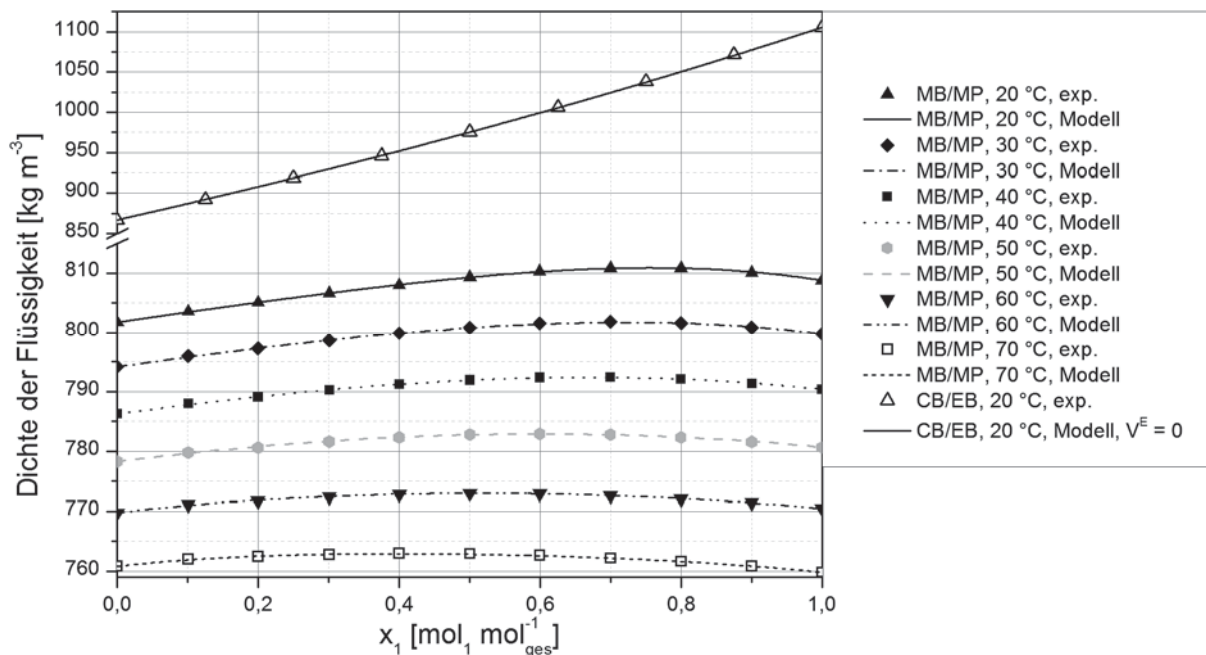


Abbildung 4.4: Flüssigkeitsdichten der Reinstoffe als Funktion der Temperatur; **B:** Flüssigkeitsdichten der binären Gemische CB/EB und MB/MP bei verschiedenen Temperaturen; Messunsicherheiten $u_c(\rho_L)$ sind nicht dargestellt, da mit $0,1 \text{ kg m}^{-3}$ bis $0,13 \text{ kg m}^{-3}$ vernachlässigbar

Das Maximum der Abweichung liegt für MB/MP bei 20 °C bei einem Molanteil von $x_1 = 0,7 \text{ mol}_{\text{MB}} \text{ mol}^{-1}_{\text{ges}}$. Hierzu korrespondiert ein Minimum des Exzessvolumens. Mit zunehmender Temperatur verschieben sich diese Extrema zu geringeren Molanteilen von MB. Um die asymmetrischen Funktionen $V^E = f(x_1)$ abzubilden, wurde ein Redlich-Kister-Ansatz mit $k = 2$ gewählt (Redlich und Kister, 1948). Um die auftretende Abhängigkeit des Verlaufes von V^E über x_1 von der Temperatur zu modellieren, wurde eine polynomische Gleichung für die Berechnung des Parameters $A_k(T)$ im Redlich-Kister Ansatz gewählt. Details zur Extrapolationsfähigkeit

können Kapitel 9.3.3 entnommen werden. Bis zu einer Temperatur von 100 °C kann die Korrelation im Rahmen der Messunsicherheiten bei der experimentellen Bestimmung als genau angenommen werden.

4.3.3 Viskosität der Flüssigkeit

Um eine Modellierung vornehmen und experimentelle Ergebnisse interpretieren zu können, wurden die Viskositäten der Reinstoffe und der binären Gemische CB/EB und MB/MP experimentell bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Für das Gemisch MB/MP kann eine detaillierte Diskussion der verwendeten Modelle (Bratdmöller und Scholl, 2016) entnommen werden. Die Gleichungen und Parameter sind in Kapitel 9.3.5 dargestellt.

Abbildung 4.5 zeigt vergleichend die Eigenschaften der Reinstoffe als Funktion der Temperatur. Für Chlorbenzol und Ethylbenzol konnten im zur Messung verwendeten Rheometer Werte bis 65 °C gemessen werden. Bei höheren Temperaturen erreicht die Verdunstung der Probe während einer Messung ein zu hohes Niveau. Die Werte werden durch die von (Ottenbacher et al., 2011) gegebenen Parameter im betrachteten Temperaturbereich gut abgebildet. Der für CB und EB dargestellte Bereich der Viskosität entspricht den zu Betriebsdrücken von 20 mbar bis 950 mbar korrespondierenden Siedetemperaturen. Die Viskosität beträgt 0,25 mPas bis 0,80 mPas.

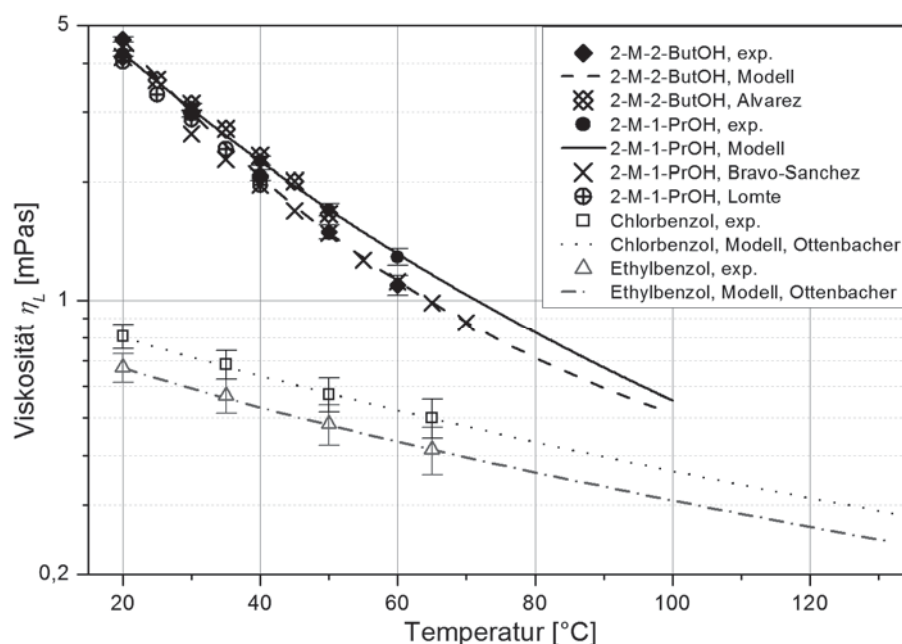


Abbildung 4.5: Viskosität der Flüssigkeit der Reinstoffe als Funktion der Temperatur, (Álvarez et al., 2006; Bravo-Sánchez et al., 2010; Lomte et al., 2009; Ottenbacher et al., 2011)

Für MB und MP konnten bis zu einer Temperatur von 60 °C Werte gemessen werden. An die experimentellen Werte wurden Modellparameter angepasst. Die erhaltene Regression beschreibt die experimentellen Werte im Rahmen der kombinierten Standardmessunsicherheit gut. Für Temperaturen $\vartheta > 50$ °C ist auch die Übereinstimmung mit den von (Bravo-Sánchez et al., 2010) gemessenen Werten gut. Für geringe Temperaturen nimmt die absolute Abweichung der experimentellen Werte gegenüber den Literaturwerten zu. Dies kann neben der Messunsicherheit der jeweiligen Analysegeräte auch aus Menge und Zusammensetzung der Verunreinigungen der



verwendeten Reinstoffe resultieren. Aufgrund der im Vergleich zu CB und EB niedrigeren Dampfdrücke werden für MB und MP bei 950 mbar Siedetemperaturen von etwa 100 °C erreicht. Die Modelle stellen bei Betriebsdrücken von 950 mbar somit für alle Reinstoffe eine Extrapolation dar. Es ist aber zu sehen, dass MB/MP eine wesentlich höhere Viskosität der Flüssigkeit aufweist als CB/EB. MB und MP erreichen bei einer Temperatur von etwa 80 °C die Viskosität von CB und EB bei 20 °C. Bei unterschiedlichen Betriebsdrücken der Rektifikationskolonne können also für beide Gemische gleiche Viskositäten eingestellt werden. Bei niedrigem Betriebsdruck und geringer Siedetemperatur werden hingegen für MB/MP wesentlich höhere Viskositäten erhalten als für CB/EB.

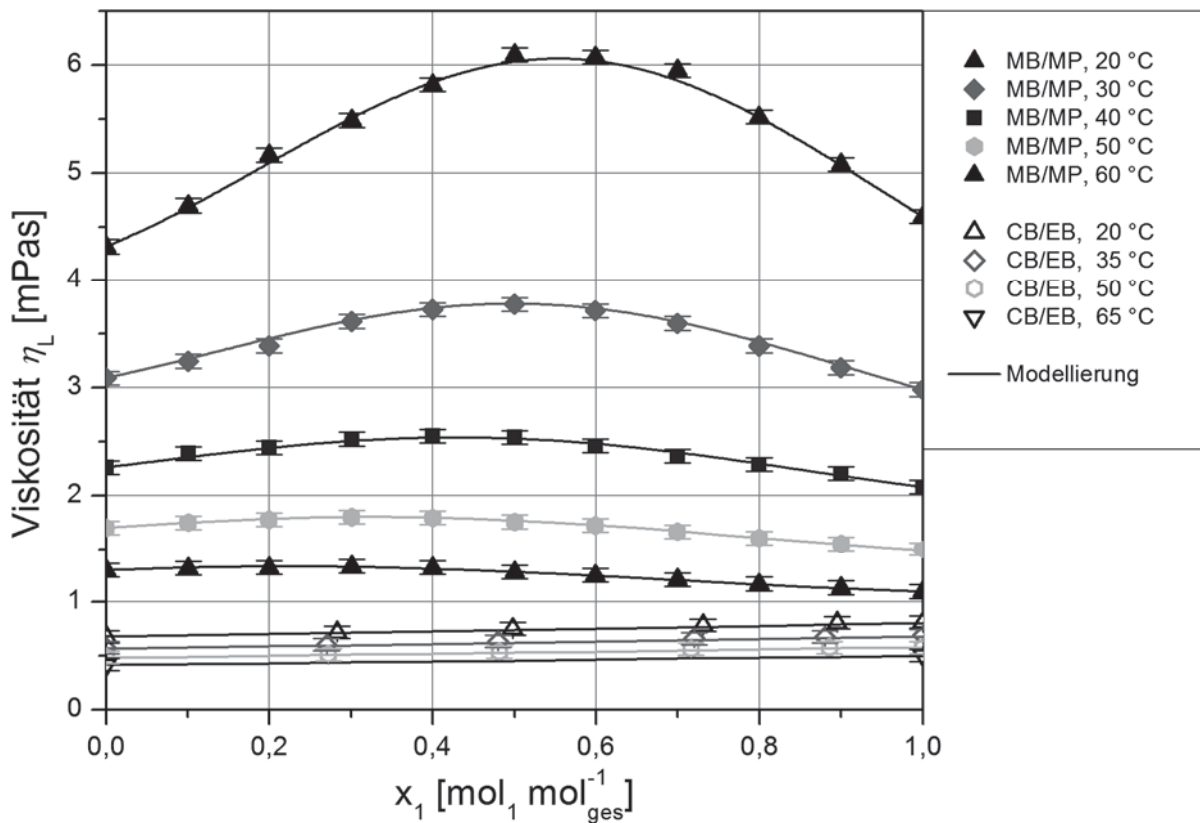


Abbildung 4.6: Viskosität der Flüssigkeit der binären Gemische CB/EB und MB/MP bei verschiedenen Temperaturen; Fehlerbalken zeigen die kombinierte Standardmessunsicherheit $u_c(\eta_L)$

Das Verhalten der binären Gemische ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Für CB/EB konnten bei allen untersuchten Temperaturen keine nennenswerten Abweichungen vom idealen Verhalten festgestellt werden. Für die Gemischviskosität wird daher $\Delta \ln(\eta) = 0$ gesetzt (siehe Anhang, Kapitel 9.3.5). Die Viskosität der Mischungen von MB und MP übersteigt hingegen den Wert bei idealem Verhalten merklich. Hierbei nehmen die Abweichungen für geringe Temperaturen stark zu. Um die komplexe Temperaturabhängigkeit zu erfassen, wurde, wie im Fall der Gemischdichten, ein Redlich-Kister-Ansatz gewählt. Es ist ersichtlich, dass dieses Modell die experimentellen Ergebnisse im Rahmen der kombinierten Standardmessunsicherheit über dem vollständigen Temperaturbereich sehr gut wiedergibt. Für eine detailliertere Diskussion sei auf (Bradtmöller und Scholl, 2016) verwiesen. Die verwendeten Korrelationen und eine Bewertung der Extrapolationsfähigkeit der Mischungseigenschaften können dem Anhang (Kapitel 9.3.5) entnommen werden.

4.3.4 Oberflächenspannung

Für die Oberflächenspannung der Reinstoffe liegen in der Literatur Werte vor. Da eine experimentelle Bestimmung einen erheblichen Aufwand darstellt, wurden diese Werte und Parameter aus der Literatur genutzt und das Verhalten der Gemische mit Korrelationen aus (Ottenbacher et al., 2011) berechnet. Abbildung 4.7 zeigt das Verhalten der Reinstoffe beider Testgemische im Vergleich mit den Korrelationen. Für CB und EB gibt (Ottenbacher et al., 2011) Parameter an, die denen im (VDI-Wärmeatlas, 2013) entsprechen. Für die gebräuchliche Chemikalie 2-Methyl-1-propanol (Isobutanol) sind im (VDI-Wärmeatlas, 2013) ebenfalls Parameter enthalten, für 2-Methyl-2-butanol wurden Parameter für Gl. 9.21 mittels Regression an einen Datensatz aus (Liessmann et al., 1995) angepasst.

Abbildung 4.7 zeigt, dass die Oberflächenspannung des viskosen Testgemisches MB/MP unter der von CB/EB liegt. Für MB/MP ist also mit einer besseren Benetzung der Packung zu rechnen. Die Oberflächenspannungen der Reinstoffe für MB/MP unterscheiden sich nur sehr geringfügig. Auch für CB/EB ist der Unterschied gering. Eine Änderung der Oberflächenspannung aufgrund der örtlichen Änderung der Gemischzusammensetzung mit resultierendem Einfluss auf die Phasengrenze, bekannt als Marangoni-Effekt, ist auch nicht zu erwarten, weil die Zusammensetzung sich aufgrund der niedrigen Trennfaktoren örtlich nur wenig ändert. Daher ist nicht mit einem Einfluss des Marangoni-Effektes auf den Stoffübergang zu rechnen (Bradt Möller und Scholl, 2015).

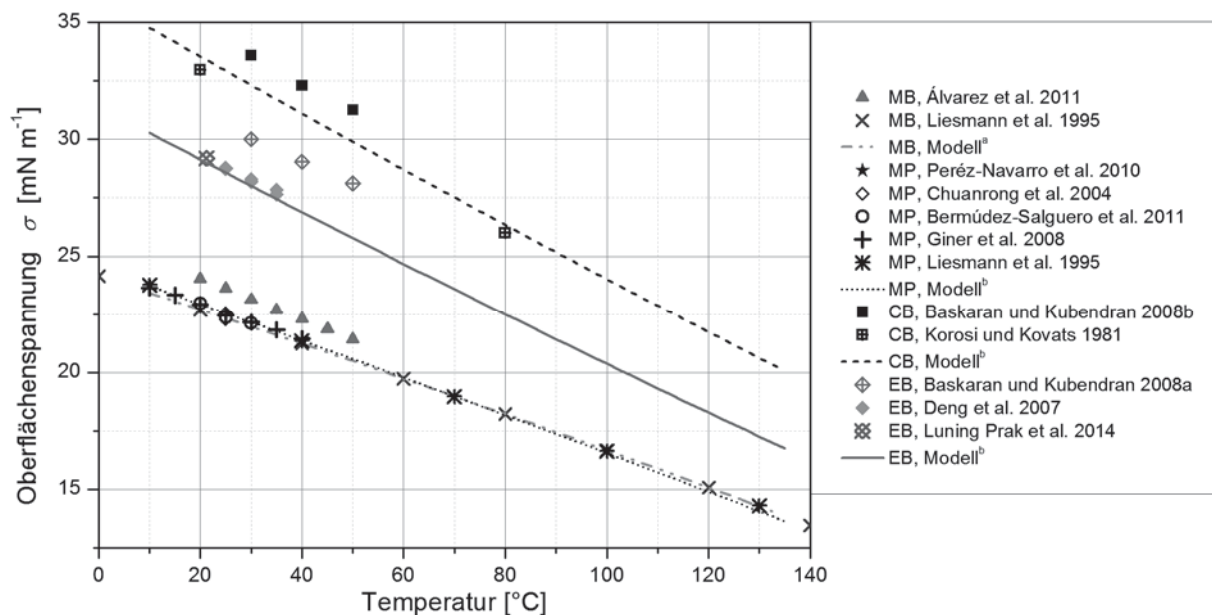


Abbildung 4.7: Oberflächenspannung der Reinstoffe 2-Methyl-2butanol, 2-Methyl-1-propanol, Chlorbenzol und Ethylbenzol in Abhängigkeit der Temperatur; ^aParameter angepasst an (Liessmann et al., 1995); ^bParameter aus (VDI-Wärmeatlas, 2013)

Die experimentell für MP bestimmten Werte von (Bermúdez-Salguero et al., 2011; Giner et al., 2008; Liessmann et al., 1995; Pan et al., 2004; Pérez-Navarro et al., 2010) werden durch die Korrelation sehr gut wiedergegeben. Für MB wurden durch (Álvarez et al., 2011) im Temperaturbereich $20^{\circ}\text{C} < \vartheta < 50^{\circ}\text{C}$ höhere Oberflächenspannungen gemessen. Diese zeigen jedoch die gleiche Temperaturabhängigkeit. Für CB (Baskaran und Kubendran, 2008a; Korosi und Kovats, 1981) und EB (Baskaran und Kubendran, 2008b; Deng et al., 2007; Luning Prak et al., 2014)

konnten in der Literatur nur Werte für Temperaturen $\vartheta < 50\text{ °C}$ gefunden werden. Diese weisen die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die Korrelationen nach (Ottenbacher et al., 2011) auf, die Messwerte aus den Veröffentlichungen von Baskaran und Kubendran liegen jedoch um 1 mN m^{-1} bis 2 mN m^{-1} über den übrigen Werten. Abweichungen von 1 mN m^{-1} konnten auch bei eigenen Messungen der Oberflächenspannung am hängenden Tropfen mittels Drop Shape Analysis¹ beobachtet werden. Die Abweichungen der Literaturwerte sind somit auf unterschiedliche Messbedingungen und Methoden der verschiedenen Autoren rückführbar. Insgesamt bilden die verwendeten Korrelationen die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung gut ab.

4.3.5 Diffusionskoeffizienten

Die Diffusionskoeffizienten D_{12} von Gas- und Flüssigphase wurden mit Modellen bzw. empirischen Korrelationen berechnet. Sie beschreiben den Stofftransport innerhalb einer Phase in Abwesenheit von Konvektion. Grundsätzlich können Druck-, Temperatur- und Konzentrationsgradienten die Triebkraft für Stofftransport sein (Poling et al., 2001), wobei im Kontext dieser Arbeit nur der Einfluss der Konzentrationsgradienten betrachtet wird. Da für die verwendeten Stoffe keine bzw. keine verlässlichen Werte für die Interaktion der charakteristischen Lennard-Jones Energie ε_{AB} und Länge σ_{AB} sowie für die Reinstoffwerte vorliegen, werden Korrelationen mit empirischen Parametern verwendet². Die Datenbasis, auf der diese Gleichungen fußen, sind zumeist Versuche mit Molekülen wie CO_2 , Edelgasen und Alkanen im Fall $D_{12,G}$ (Fuller et al., 1966) und niedrigviskosen Stoffen bei niedrigen Temperaturen (7 °C bis 40 °C) im Fall $D_{12,L}$ (Wilke und Chang, 1955). Da die in dieser Arbeit verwendeten Stoffe von diesen Eigenschaften bzw. Bedingungen abweichen und der flüssigkeitsseitige Diffusionskoeffizient mit Viskosität und Temperatur korreliert, ist die Unsicherheit der berechneten Werte D_{12} als relativ hoch einzuschätzen.

Diffusionskoeffizienten der flüssigen Phasen $D_{12,L}$

Die Diffusionskoeffizienten $D_{12,L}^0$ bei unendlicher Verdünnung wurden nach der Schätzmethode von (Wilke und Chang, 1955) berechnet, siehe auch (Poling et al., 2001). Hierbei werden der Temperatur- und Viskositätseinfluss in Gl. 4.1 durch den Faktor $T \cdot \eta^{-1}$ abgebildet. Die Streuung von 251 von Wilke und Chang betrachteten experimentellen Werten gegenüber dieser Korrelation betrug im Mittel 10 %. Wie in Poling et al., 2001 dargelegt, liegen in der Literatur aber auch andere Skalierungsansätze vor, etwa durch Verwendung der kritischen Temperatur ((Poling et al., 2001) Kapitel 11-11).

$$\frac{D_{12,L}^0}{\text{m}^2/\text{s}} = \frac{7,4 \cdot 10^{-12} \cdot \sqrt{a_1 \cdot M_2 \cdot T}}{10^3 \cdot \eta_{L,2} \cdot V_1^{0,6}} \quad \text{Gl. 4.1}$$

Die Änderung des Faktors zu 10^{-12} gegenüber 10^{-8} bei Poling et al., 2001 ist der Umrechnung des Diffusionskoeffizienten in $\text{m}^2\text{ s}^{-1}$ geschuldet. Das molare Volumen V_1 ist in $\text{cm}^3\text{ mol}^{-1}$ einzusetzen. Der Faktor 10^3 im Nenner dient der Umrechnung der Viskosität in mPas. Der Assoziationsfaktor a_i ist laut Wilke und Chang für Wasser 2,8, für Methanol 1,9, für Ethanol 1,5 und für nicht

¹ Die Oberflächenspannung kann bei bekannter Dichtedifferenz von Gas und Flüssigkeit aus der Kontur eines an einer Kapillare hängenden Tropfens (Drop Shape) bestimmt werden (Ambwani und Fort, 1979).

² Die theoretisch basierte Berechnung der Diffusionskoeffizienten setzt insbesondere eine konsistente Quelle für Lennard-Jones Längen und Energien voraus (Poling et al., 2001), dies ist für die verwendeten Stoffe nicht gegeben.

assoziiierende Stoffe wie Benzol 1,0. Abschätzend wurde gewählt: $a_{CB} = a_{EB} = 1,0$ und $a_{MB} = a_{MP} = 1,1$. Der Diffusionskoeffizient in der Mischung wurde vereinfachend durch Gewichtung mit den Molanteilen berechnet. Auf eine thermodynamische Korrektur auf Basis der Aktivität ((Poling et al., 2001) Kapitel 11-10) wurde verzichtet. Um die starke Nicht-Idealität der Viskosität der Flüssigkeit von MB/MP zu erfassen, wird folgende Mischungsregel verwendet:

$$\frac{D_{12,L}}{m^2/s} = \frac{(D_{21,L}^0 \cdot x_1) \cdot \eta_{L,1} + (D_{12,L}^0 \cdot x_2) \cdot \eta_{L,2}}{\eta_{L,m}} \quad \text{Gl. 4.2}$$

Die Korrektur der Diffusionskoeffizienten D^0 aus Gl. 4.1 mit den Viskositäten der Reinstoffe wird somit revidiert und an ihrer statt wird mit der Viskosität der Mischung $\eta_{L,m}$ skaliert.

Diffusionskoeffizienten der Gasphase $D_{12,G}$

Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten der Gasphase erfolgte nach Gl. 4.3. Die Methode von Fuller (Fuller et al., 1969, 1966; Fuller und Giddings, 1965) wird im (VDI-Wärmeatlas, 2013) und (Poling et al., 2001) empfohlen. Es wird eine durchschnittliche Abweichung der berechneten Diffusionskoeffizienten gegenüber experimentellen Werten von 4 % angegeben.

$$\frac{D_{12,G}}{m^2/s} = \frac{0,00143 \cdot 10^{-4} \cdot T^{1,75} \cdot \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)^{0,5}}{\frac{p}{bar} \cdot \sqrt{2} \cdot \left[\left(\sum_{j=1}^n \Delta v_{1,j}\right)^{1/3} + \left(\sum_{i=1}^n \Delta v_{2,i}\right)^{1/3} \right]^2} \quad \text{Gl. 4.3}$$

Tabelle 4.2: Diffusionsvolumina der verwendeten Komponenten

| | Chlorbenzol | Ethylbenzol | 2-Methyl-2-butanol | 2-Methyl-1-propanol |
|---|-------------|-------------|--------------------|---------------------|
| Diffusionsvolumina $\sum \Delta v_i$ [cm ³] | 109,65 | 132 | 113,33 | 92,81 |

Der zusätzliche Faktor von 10^{-4} gegenüber dem VDI-WA dient der Umrechnung von $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. Die hier verwendete, im VDI-WA vorgeschlagene Form weicht durch den Faktor 0,00143 im Zähler und $2^{0,5}$ im Nenner von den originalen Veröffentlichungen ab. Dies resultiert aus der Vorgabe, den Druck in bar statt atm einzusetzen. Die Ergebnisse der Berechnungsmethode weichen von der in (Bratmüller und Scholl, 2015) verwendeten Methode nach (Slattery und Bird, 1958), siehe Gl. 4.4, ab.

$$\frac{D_{12,G}}{m^2/s} = \frac{2,74 \cdot 10^{-8} \cdot \left(\frac{T}{\sqrt{T_{k,1} \cdot T_{k,2}}}\right)^{1,823} \cdot (p_{k,1} \cdot p_{k,2})^{1/3} \cdot (T_{k,1} \cdot T_{k,2})^{5/12} \cdot \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)^{0,5}}{\frac{p}{bar} \cdot 0,98692 \frac{bar}{atm}} \quad \text{Gl. 4.4}$$

Eine Druckkorrektur ist aufgrund der Versuche im Vakuum nicht notwendig. Eine Gewichtung mit der Zusammensetzung der Mischung ist für den gaseitigen Diffusionskoeffizienten ebenfalls nicht notwendig. Für die berechneten Werte gilt: $D_{12,G} = D_{21,G}$.



Bewertung der Berechnungen

Um die Unterschiede zwischen den verschiedenen Berechnungsmethoden und den Stoffsystemen zu quantifizieren, zeigt Abbildung 4.8 berechnete Werte im Vergleich zu Daten, die in der Literatur im Rahmen von Modellierungen verwendet wurden. Bei der Berechnung wurden eine äquimolare Mischung der binären Gemische und die beim jeweiligen Betriebsdruck resultierende Siedetemperatur zu Grunde gelegt. Die flüssigkeitsseitigen Diffusionskoeffizienten sind in Abbildung 4.8 A aufgetragen. Es zeigt sich, dass durch die Unterschiede der Reinstoff- und Gemischviskositäten Differenzen zwischen $D_{12,L}$ und $D_{12,L}^0$ auftreten. Diese sind für CB/EB konstant, für MB/MP ändert sich die Relation, da der Leichtsieder MB bei niedrigen Temperaturen eine höhere Viskosität ausweist als MP. Zu beachten ist die starke Abweichung und Streuung der Literaturwerte. Jene von (Del Carlo et al., 2006; Gualito et al., 1997) weichen bei niedrigen Betriebsdrücken und damit geringen Temperaturen merklich von den Korrelationen ab und weisen höhere Werte auf. Die Werte von Olujic (Olujic und Behrens, 2007; Olujic et al., 2012) stimmen jedoch gut mit der für diese Arbeit gewählten Berechnungsmethode für $D_{12,L}$ überein.

In Abbildung 4.8 B sind die gaseitigen Diffusionskoeffizienten und die prozentuale Abweichung der Werte von Fuller gegenüber Slattery aufgetragen. Die nach Fuller berechneten Werte übersteigen die nach Slattery berechneten für CB/EB um +21 %, für MB/MP um +17 %. Diese Diskrepanz übersteigt die in der Literatur angegebene durchschnittliche Abweichung der Methode von Fuller signifikant und gibt einen Eindruck der Unsicherheit, der die Modellierung der Trennleistung folglich unterliegt. Da der Stoffübergang in der Gasphase den integralen Stoffdurchgang wesentlich bestimmt, resultieren im Vergleich zu den in (Bradtmöller und Scholl, 2015) modellierten HETP-Werten durch die höheren Diffusionskoeffizienten geringere Werte. Unter Verwendung des Delft-Modelles führt die Erhöhung von $D_{12,G}$ bei $p_{ges} = 100$ mbar zu einer Erhöhung des Stoffübergangskoeffizienten k_G von etwa 10 % und einer Verringerung des HETP-Wertes um 8 %.

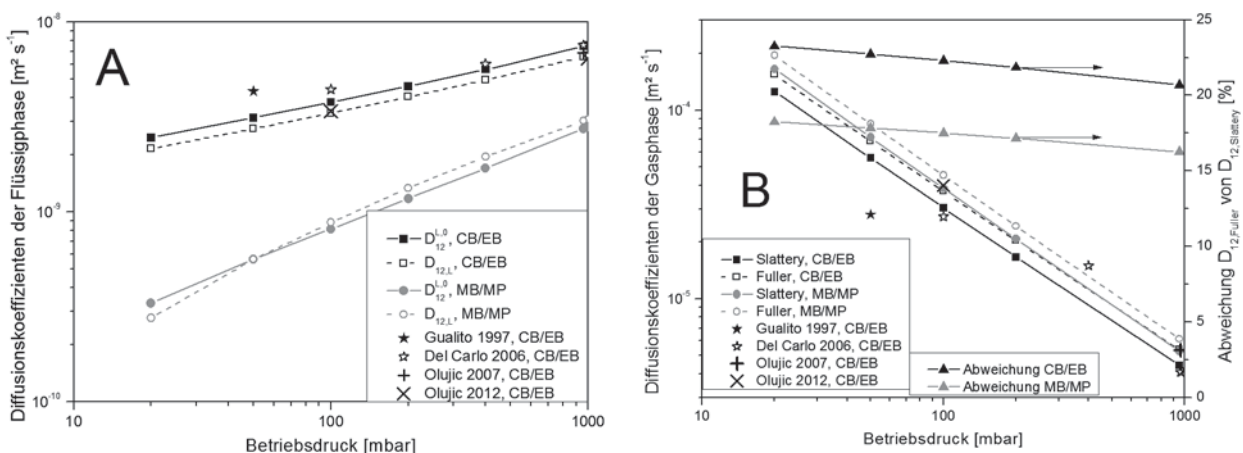


Abbildung 4.8: Vergleich der nach Slattery und Fuller berechneten Diffusionskoeffizienten $D_{12,G}$; A: Flüssigphase, B: Gasphase

Werden die stark streuenden Werte für $D_{12,G}$ aus der Literatur vor diesem Hintergrund betrachtet, ist festzuhalten, dass Ergebnisse von Modellierungen mit abweichender Stoffdatenbasis schwer vergleichbar sind. Werden die Unterschiede zwischen Korrelation und Literaturwerten als Unsicherheit betrachtet, ist zu bemerken, dass der Einfluss des gaseitigen Diffusionskoeffizienten etwa in der Größenordnung der Streuung experimenteller Ergebnisse durch Probenahme und



Analytik liegt. Für einen Vergleich der Trennleistungsmessungen beider Testgemische ist anzumerken, dass die für MB/MP um etwa 20 % höheren Diffusionskoeffizienten $D_{12,G}$ einen signifikanten Faktor darstellen, der sich positiv auf die Trennleistung auswirkt.

4.3.6 Weitere physikalische Stoffeigenschaften

Zur Auswertung von Trennleistungsmessungen und ihrer Modellierung ist die Kenntnis weiterer Stoffeigenschaften notwendig. Nachfolgend wird deren Funktion bzw. Relevanz beschrieben.

Die Verdampfungsenthalpie spielt für die Auswertung der Trennleistungsmessungen und die Modellierung eine wichtige Rolle. Da sich für CB/EB die Verdampfungsenthalpien der Reinstoffe geringfügig unterscheiden, resultiert aus der Änderung der Zusammensetzung über der Kolonnenhöhe eine Änderung von Dampf- und Flüssigkeitsströmen. Dies ist bei der Berechnung der Belastungen in verschiedenen Querschnitten zu berücksichtigen. Weiterhin wird die Bilanzierung der Wärmeströme in Kolonnensumpf und Kolonnenkopf ermöglicht. So können aus dem Kondensatmassenstrom am Kopf und der dem Thermostaten zugeführten elektrischen Energie die Wärmeverluste der Kolonne berechnet werden.

Die Dampfdichte wird benötigt, um aus dem Kondensatmassenstrom bzw. dem Rücklauf den Volumenstrom des Dampfes in der Kolonne und somit die Gasbelastung zu berechnen. Die Dichte des Dampfes wird mit Hilfe des idealen Gasgesetzes berechnet. Da sämtliche Versuche und Berechnungen im Vakuum, also bei geringem Druck, durchgeführt wurden, können die bei höheren Drücken durch Zustandsgleichungen (Virialgleichung, Van-der-Waals u.a.) zu berücksichtigenden Abweichungen vernachlässigt werden.

Die Viskosität des Dampfes geht in den Diffusionskoeffizienten der Dampfphase ein und wird auch zur Berechnung von Reynolds- und Schmidt-Zahlen im Rahmen der Modellierung des Stoffübergangs benötigt.

Die Wärmekapazität der Flüssigkeit wird verwendet, um aus der Unterkühlung des Rücklaufes die Menge des Dampfes zu berechnen, der im Kolonnenkopf kondensiert und somit nicht bei der Kondensatmessung zugänglich ist.

4.4 Abschließender Vergleich der Testgemische

Die primäre Anforderung an das in dieser Arbeit ausgewählte viskose Testgemisch war eine hohe Viskosität der flüssigen Phase gegenüber CB/EB zu erreichen. Da aber auch die übrigen Stoffeigenschaften einen Einfluss auf die Stofftransportvorgänge in einer Rektifikationskolonne haben, werden in diesem Kapitel abschließend beide Testgemische verglichen. Hierzu wird zunächst das VLE-Verhalten beider Gemische verglichen, dann wesentliche physikalische Stoffeigenschaften zueinander in Relation gesetzt und abschließend Reynolds- und Schmidtzahlen beider Gemische für Dampf- und Flüssigphase gegenübergestellt.

In Tabelle 4.3 sind wesentliche physikalische Stoffeigenschaften der Reinstoffe beider Gemische bei den Siedetemperaturen aufgelistet, die sich aus den angegebenen Betriebsdrücken ergeben. Weiterhin ist der Stabilisierungsindex M (Moens, 1972) für äquimolare Mischungen aufgelistet. Dieser stellt ein Maß für den Marangoni-Effekt dar und gibt die Änderung der Oberflächenspannung durch Änderung des Leichtsiedermolanteils entsprechend einer theoretischen Gleichgewichtsstufe wieder. Wie in (Bradtmöller und Scholl, 2015) diskutiert, kann der Stoffübergang durch den Marangoni-Effekt beeinflusst werden, wobei die Stofftrennung in der

Rektifikationskolonne, also die Änderung der Zusammensetzung über der Höhe, die Ursache für eine Stabilisierung oder Destabilisierung der Flüssigkeitsoberfläche ist. Beide Gemische weisen einen negativen Wert für M auf, sind also Marangoni negativ. Die Werte für M sind aber gering, sodass für keines der Gemische eine nennenswerte Beeinflussung durch den Marangoni-Effekt vorliegt. Dieser muss also bei der Auswertung der Trennleistungsmessungen nicht berücksichtigt werden. Weiterhin zeigt Tabelle 4.3, dass die Dichten der Reinstoffe des viskosen Gemisches MB/MP sehr ähnlich sind und unterhalb der Dichte von Ethylbenzol liegen. Auch die Siedetemperaturen und die Oberflächenspannung beider Reinstoffe der viskosen Mischung sind bei allen Betriebsdrücken geringer. Die Viskosität hingegen ist für beide Komponenten des viskosen Gemisches merklich erhöht. Dabei sind die absolute Differenz der Viskositäten zwischen den Gemischen und das Verhältnis der jeweiligen Werte bei hohem Betriebsdruck gering und steigen mit abnehmendem Druck stark an. Zur besseren Erfassung dieser Zusammenhänge sind in Abbildung 4.9 A die Quotienten der Stoffeigenschaften über dem Betriebsdruck aufgetragen.

Tabelle 4.3: Siedetemperaturen, Trennfaktoren und Stabilisierungsindex M von äquimolaren Gemischen und physikalische Stoffeigenschaften der Reinstoffe bei der Siedetemperatur der Mischung

| Betriebsdruck [mbar] | | 20 | 50 | 100 | 200 | 950 |
|---|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Siedetemperatur für $x_1=0,5 \text{ mol}_1 \text{ mol}_1^{-1} \text{ ges}$ [°C] | CB/EB | 31,2 | 49,3 | 64,9 | 82,5 | 131,5 |
| | MB/MP | 26,7 | 41,0 | 53,1 | 66,5 | 103,4 |
| Viskosität der Flüssigkeit [mPas] | CB | 0,70 | 0,58 | 0,50 | 0,42 | 0,29 |
| | EB | 0,62 | 0,53 | 0,46 | 0,41 | 0,30 |
| | MB | 3,43 | 1,98 | 1,35 | 0,95 | 0,49 |
| | MP | 3,40 | 2,19 | 1,56 | 1,12 | 0,52 |
| Dichte der Flüssigkeit [kg m ⁻³] | CB | 1097 | 1078 | 1061 | 1041 | 984 |
| | EB | 857 | 842 | 828 | 812 | 764 |
| | MB | 803 | 789 | 777 | 764 | 723 |
| | MP | 797 | 785 | 775 | 764 | 729 |
| Oberflächenspannung [mN m ⁻¹] | CB | 32,1 | 30,0 | 28,1 | 26,1 | 20,5 |
| | EB | 27,9 | 25,9 | 24,1 | 22,2 | 17,1 |
| | MB | 22,2 | 21,2 | 20,3 | 19,3 | 16,4 |
| | MP | 22,4 | 21,3 | 20,3 | 19,3 | 16,3 |
| Stabilisierungsindex M für $x_1 = 0,5 \text{ mol}_1 \text{ mol}_1^{-1} \text{ ges}$ [mN m ⁻¹] | CB/EB | -0,245 | -0,213 | -0,189 | -0,165 | -0,115 |
| | MB/MP | -0,021 | -0,029 | -0,033 | -0,037 | -0,035 |
| Trennfaktor α_{12} [-] | CB/EB | 1,23 | 1,20 | 1,19 | 1,17 | 1,13 |
| | MB/MP | 1,47 | 1,43 | 1,40 | 1,36 | 1,25 |

Zusätzlich zu den zuvor tabellierten Werten sind die Quotienten für die Diffusionskoeffizienten der Dampf- und Flüssigphase aufgetragen. Es zeigt sich, dass sich die Absolutwerte beider Testgemische unterscheiden, die Verhältnisse der Dichten, der Siedetemperatur, der Oberflächenspannung und der Viskosität und der Diffusionskoeffizient der Dampfphase jedoch nur eine geringe Änderung bei Variation des Betriebsdruckes erfahren. Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten der flüssigen Phase $D_{12,L,MB/MP} / D_{12,L,CB/EB}$ ändert sich mit einem Wert von 0,14 bei 20 mbar auf 0,36 bei 950 mbar hingegen relativ stark. Diese Änderung resultiert aus der starken Verringerung der Viskosität von MB/MP bei konstantem Unterschied der molaren Massen der

Komponenten beider Gemische. Das Verhältnis der Viskositäten liegt bei 20 mbar bei 6,6, wohingegen es bei 950 mbar nur 1,9 beträgt. Des Weiteren ist zu bemerken, dass der absolute Wert der Viskosität von MB/MP bei 950 mbar mit etwa 0,5 mPas den Wert von CB/EB bei 100 mbar erreicht.

Diese Erkenntnis ist aufgrund des Einflusses der verschiedenen Stoffeigenschaften auf die Fluidodynamik und die Trennleistung einer Kolonne wichtig. Die für MB/MP wesentlich stärker ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Viskosität erlaubt durch Vergleich der Phänomene bei verschiedenen Betriebsdrücken die Zuordnung eines Effektes zur Viskosität, trotz den Unterschieden der übrigen Stoffeigenschaften und ihren Einflüssen.

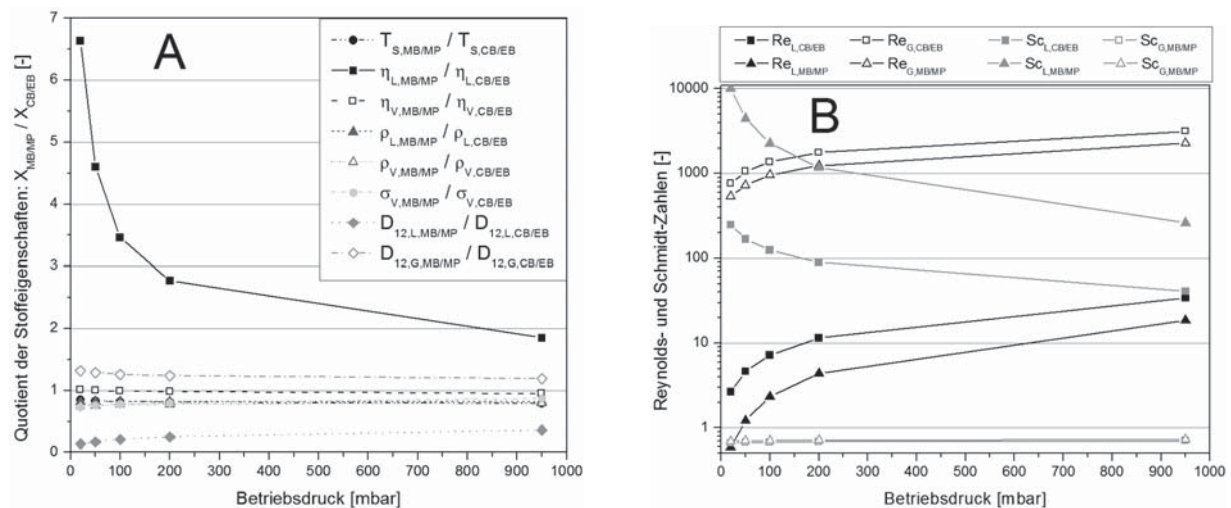


Abbildung 4.9: Vergleich der Eigenschaften der Testgemische bei verschiedenen Betriebsdrücken einer Rektifikationskolonne; A: Quotient der Stoffeigenschaften beider Gemische; B: Reynolds- und Schmidt-Zahl für Dampf- und Flüssigphase für beide Gemische, Mittelwert über der Kolonnenhöhe für M500Y bei einer Gasbelastung von $F_G = 2,5 \text{ Pa}^{0,5}$

Um den Einfluss der Stoffeigenschaften auf die Trennleistung genauer analysieren zu können, sind in Tabelle 4.4 die Reynolds- und Schmidt-Zahlen in Abhängigkeit des Betriebsdruckes für beide Gemische dargestellt. Der Minimalwert ist der Mittelwert über der Kolonnenhöhe bei einer Gasbelastung von $1 \text{ Pa}^{0,5}$, der Maximalwert der Mittelwert bei $2,5 \text{ Pa}^{0,5}$. Zur besseren Beurteilung sind die Werte in Abbildung 4.9 B aufgetragen. Die Auswahl dieser dimensionslosen Kennzahlen ist wie folgt zu begründen: Die Reynolds-Zahlen quantifizieren die Turbulenz der Phasen und erlauben damit die Bewertung von fluidodynamischen Phänomenen. Zum anderen lässt sich der Stoffübergang durch die Sherwood-Zahl berechnen, die durch den Zusammenhang $Sh = f(Re, Sc)$ ausgedrückt werden kann. Wie Abbildung 4.9 zeigt, sind die Schmidt-Zahlen Sc_G der Dampf-Phase mit Werten von 0,69 bis 0,73 für beide Gemische sehr ähnlich und steigen nur in geringem Umfang mit zunehmendem Betriebsdruck. Die Reynolds-Zahlen Re_G der Dampf-Phase weisen größere Unterschiede auf. Im Vergleich dazu sind die Unterschiede der Reynolds-Zahlen Re_L der flüssigen Phase wiederum erhöht. Die größte Diskrepanz zwischen beiden Testgemischen ist für die Schmidt-Zahl Sc_L der flüssigen Phase zu beobachten. Diese beträgt bei 20 mbar 9960 ($Sc_{L,max}$) für MB/MP gegenüber 249 für CB/EB. Das entspricht einem Faktor von 40. Dieser Faktor nimmt mit steigendem Betriebsdruck auf einem Wert von etwa 6,4 bei 950 mbar ab. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die dampfseitigen Unterschiede im Stoff-



übergang zwischen den Testgemischen gering sind, die flüssigkeitsseitigen Unterschiede jedoch hoch.

Tabelle 4.4: Reynolds- und Schmidt-Zahlen der Testgemische; Minimal- und Maximalwerte sind jeweils der Mittelwert über der Kolonnenhöhe bei Gasbelastungen von $F_{G,m} = 1 \text{ Pa}^{0,5}$ und $F_{G,m} = 2,5 \text{ Pa}^{0,5}$ und typischen Konzentrationsprofilen; (Tabelle entsprechend (Bratmöller und Scholl, 2015))

| Betriebsdruck [mbar] | | | 20 | 50 | 100 | 200 | 950 |
|----------------------------------|-------|--------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| Reynolds Zahl, Flüssigkeit | CB/EB | $Re_{L,min}$ | 0,96 | 1,76 | 2,81 | 4,52 | 13,52 |
| | | $Re_{L,max}$ | 2,66 | 4,63 | 7,21 | 11,46 | 33,97 |
| | MB/MP | $Re_{L,min}$ | 0,18 | 0,44 | 0,87 | 1,71 | 7,39 |
| | | $Re_{L,max}$ | 0,59 | 1,22 | 2,35 | 4,39 | 18,59 |
| Reynolds Zahl, Dampf | CB/EB | $Re_{V,min}$ | 286 | 409 | 535 | 697 | 1248 |
| | | $Re_{V,max}$ | 764 | 1058 | 1363 | 1766 | 3151 |
| | MB/MP | $Re_{V,min}$ | 193 | 278 | 369 | 487 | 904 |
| | | $Re_{V,max}$ | 539 | 727 | 961 | 1240 | 2.279 |
| Schmidt Zahl, Flüssigkeit | CB/EB | $Sc_{L,min}$ | 266 | 176 | 127 | 91 | 41 |
| | | $Sc_{L,max}$ | 249 | 169 | 125 | 90 | 41 |
| | MB/MP | $Sc_{L,min}$ | 12.330 | 4883 | 2.424 | 1.210 | 264 |
| | | $Sc_{L,max}$ | 9.960 | 4477 | 2.270 | 1.175 | 263 |
| Schmidt Zahl, Dampf | CB/EB | $Sc_{V,min}$ | 0,657 | 0,667 | 0,675 | 0,684 | 0,704 |
| | | $Sc_{V,max}$ | 0,659 | 0,668 | 0,676 | 0,684 | 0,704 |
| | MB/MP | $Sc_{V,min}$ | 0,692 | 0,700 | 0,707 | 0,714 | 0,730 |
| | | $Sc_{V,max}$ | 0,694 | 0,701 | 0,707 | 0,714 | 0,730 |

Das ausgewählte viskose Stoffsystem MB/MP ist also geeignet, um den Einfluss der Viskosität der flüssigen Phase auf die Trennleistung einer Rektifikationskolonne bzw. ihrer trennwirksamen Einbauten zu bestimmen. Die dimensionslosen Kennzahlen liefern in diesem Kontext einen Hinweis auf die zu erwartenden Effekte. Die Diffusionskoeffizienten haben einen Einfluss auf den Stoffübergang. Aber auch der Anteil der benetzten Oberfläche der Packung hat einen sehr starken Einfluss auf die Trennleistung. Dabei steht die aufgrund der niedrigeren Oberflächenspannung bessere Benetzung von MB/MP dem verschlechterten Stoffübergang in der flüssigen Phase gegenüber.



5 Bestimmung von Trennleistung, Druckverlust, Hold-up und Verweilzeit

In diesem Kapitel werden zunächst die Ergebnisse der Messung der Trennleistung, des Druckverlustes und der maximalen Kapazität dargestellt und diskutiert. Diese Werte wurden bereits in (Bratmöller und Scholl, 2015) präsentiert. Zunächst wird der Einfluss der Stoffeigenschaften durch Variation des Testgemisches und des Betriebsdruckes genauer untersucht, bevor die Ergebnisse bezüglich des Einflusses der Geometrie betrachtet werden. Nachfolgend werden die Ergebnisse der Messung des Hold-up im Kontext der vorigen Erkenntnisse betrachtet. Der Hold-up der Flüssigkeit in der Kolonne wurde für eine Vielzahl der Versuche mit CB/EB und MB/MP unter totalem Rücklauf gemessen und wird ergänzt durch Versuche bei Raumtemperatur ohne Gasgegenstrom, sowie Messungen mit Wasser mit und ohne Gasgegenstrom. Der Hold-up stellt ein Bindeglied für die in Kapitel 6 erfolgende Modellierung der Trennleistung dar. Des Weiteren wurde die Verweilzeit der Flüssigkeit in der Kolonne mit unterschiedlichen Messtechniken bestimmt. Die Kenntnis der Verweilzeit und ihrer Verteilung erlaubt hierbei Rückschlüsse auf die Strömungsvorgänge in den Packungselementen.

Zur Identifikation relevanter Einflussgrößen auf die Trennleistung wurden die betrieblichen Größen Druck und Gasbelastung, die geometrische Größe des Neigungswinkels α und auf stofflicher Seite im Wesentlichen die Viskosität variiert. Letztere Variation wurde durch Versuche mit dem niedrig viskosen Gemisch CB/EB und dem zuvor in Kapitel 4 beschriebenen viskosen Stoffgemisch MB/MP erreicht. Dabei nimmt die Viskosität mit sinkendem Betriebsdruck und entsprechend niedrigeren Siedetemperaturen für beide Gemische zu. Diese Abhängigkeit ist für MB/MP aber wesentlich stärker ausgeprägt.

Bei der Interpretation der gemessenen Trennleistungen sind insbesondere die folgenden Zusammenhänge zu beachten. Auf Seiten der betrieblichen Einflussgrößen sind Gas- und Flüssigkeitsbelastung durch die Messung unter totalem Rücklauf gekoppelt. In Bezug auf die Variation der stofflichen Einflussgrößen ist zu berücksichtigen, dass sich die Stoffsysteme im Wesentlichen durch die Viskosität unterscheiden. Darüber hinaus weist das viskose Stoffsystem aber einen höheren Trennfaktor, eine niedrigere Oberflächenspannung und eine geringere Dichte auf. Letztere Aspekte beeinflussen die Benetzung der Packungsoberfläche und haben Einfluss auf die zu erwartende Trennleistung. Schließlich unterscheiden sich die verwendeten Packungselemente geometrisch nicht ausschließlich in dem Neigungswinkel der Wellung. Die Packung M500.X weist im Vergleich auch einen geringeren hydraulischen Durchmesser der Strömungskanäle und einen geringeren Durchmesser der Packungselemente auf. Hierdurch unterscheidet sich die real in der Kolonne installierte Oberfläche (siehe Tabelle 3.1).

Der Zusammenhang zwischen Flüssigkeits- und Gasbelastung ist in Abbildung 5.1 für den untersuchten Bereich der Betriebsdrücke für beide Testgemische dargestellt. Es treten keine relevanten Unterschiede zwischen den Testgemischen auf. Dies ist für einen Vergleich der Ergebnisse wichtig, weil die Flüssigkeitsbelastung wesentlichen Einfluss auf den Anteil der benetzten Packungsoberfläche und damit auf die für den Stoffaustausch zur Verfügung stehende Phasengrenzfläche hat. Für die folgende Auswertung der Rektifikationsversuche ist weiterhin festzuhalten, dass bei konstanter Gasbelastung $F_{G,m}$ mit der Änderung des Betriebsdruckes eine wesentliche Änderung der Flüssigkeitsbelastung einhergeht. Insbesondere bei $p = 950$ mbar ist



diese merklich höher und beträgt mit $w_L > 7 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ für fast alle Versuche Werte, die bei den Betriebsdrücken 100 mbar und 200 mbar nur bei hohen Gasbelastungen, oberhalb des Staupunktes, erreicht werden. Für den niedrigsten untersuchten Betriebsdruck von 20 mbar liegt die maximale Flüssigkeitsbelastung hingegen bei nur $w_L = 4 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Des Weiteren führt die Änderung des Absolutdruckes über der Kolonnenhöhe für 20 mbar zu einer Abweichung von der linearen Abhängigkeit, die für die höheren Drücke vorliegt.

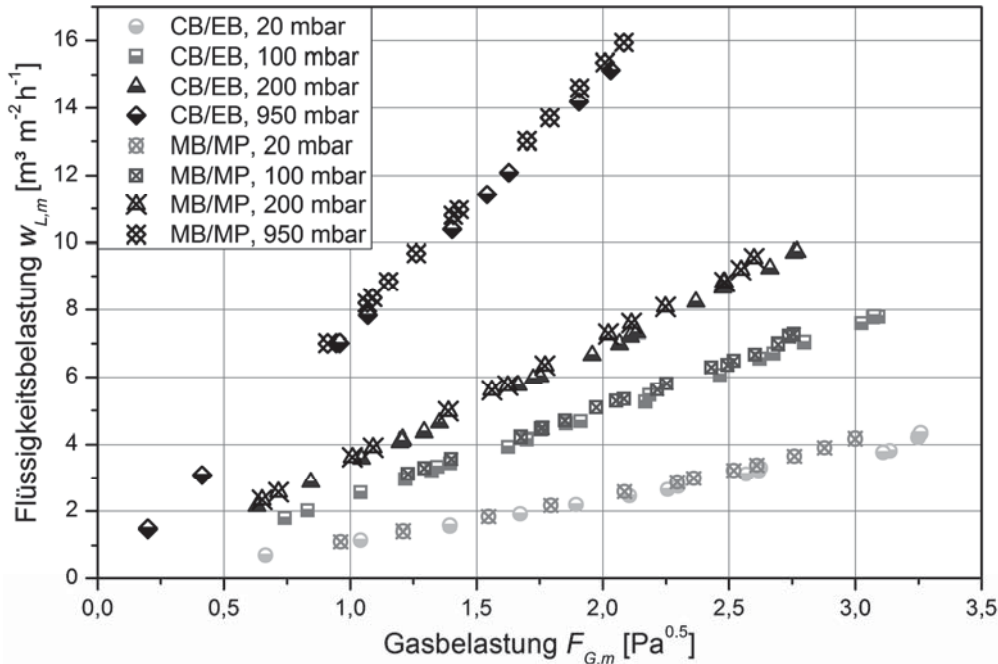


Abbildung 5.1: Flüssigkeitsbelastung in Abhängigkeit der Gasbelastung für die Gemische Chlorbenzol/Ethylbenzol und 2-Methyl-2-butanol/2-Methyl-1-propanol für die untersuchten Betriebsdrücke

Die Mehrzahl der in der Literatur zugänglichen und für die Validierung von Stoffübergangsmo-
dellen herangezogenen Messungen der Trennleistung liegt für Drücke $p_{abs} > 0,1 \text{ bar}$ vor (Del
Carlo et al., 2006; Fair et al., 2000; Rocha et al., 1996). Messungen bei geringeren Drücken sind
für Gewebepackungen, wie die Sulzer BX, vorhanden. Gewebepackungen weisen aber ein
anderes Benetzungsverhalten auf als die in dieser Arbeit verwendeten Blechpackungen.
Weiterhin wurden häufiger Versuche mit Packungen geringer spezifischer Oberfläche
($250 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$) durchgeführt. Bei der Interpretation der im Folgenden dargestellten Ergebnisse und
dem Vergleich mit anderen Untersuchungen ist daher die bei niedrigen Drücken geringe
Flüssigkeitsbelastung und die aus den hier verwendeten Packungen mit $500 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ spezifischer
Oberfläche resultierende geringe Linienbelastung³ zu berücksichtigen. Aufgrund dieser nimmt
für $w_L \leq 5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ der Anteil der benetzten Oberfläche und damit die Phasengrenzfläche stark
ab (Bradt Möller et al., 2015; Tsai et al., 2011).

5.1 Einfluss der Viskosität auf Trennleistung und Druckverlust

Um bezüglich Trennleistung, Druckverlust und Kapazität einen Vergleich der erzielten Ergeb-
nisse mit Literaturwerten für strukturierte Packungen zu ermöglichen, wurden zunächst Messun-
gen für die Packung M500.Y mit dem verbreiteten Testgemisch CB/EB (Ottenbacher et al.,

³Volumenstrom je Länge der Linien, die sich im horizontalen Querschnitt aus der Wellung der Packung ergeben.

2011) als Referenz durchgeführt. Die gemessenen HETP-Werte sind in Abbildung 5.2 A zusammen mit durch die Firma Sulzer in einer Kolonne mit 1 m Durchmesser bestimmten Werten (Bennet und Pilling, 2003) dargestellt.

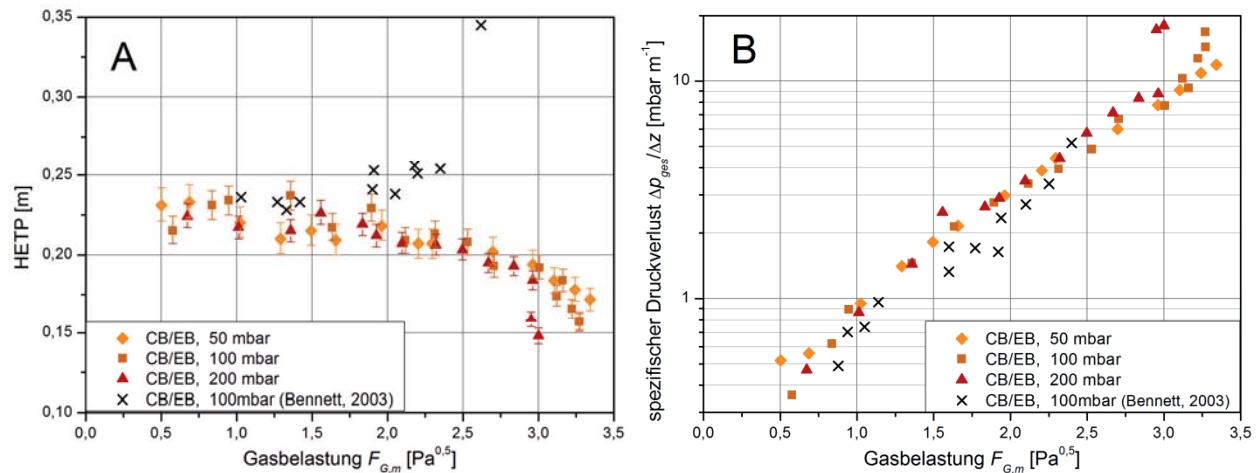


Abbildung 5.2: A: Trennleistung und B: Druckverlust in Abhängigkeit der Gasbelastung für das Testgemisch Chlorbenzol/Ethylbenzol mit M500.Y bei verschiedenen Betriebsdrücken; Werte von (Bennet und Pilling, 2003) gemessen von Sulzer $d_K = 1$ m; Fehlerbalken zeigen $u_c(\text{HETP})$

Der HETP-Wert ist für CB/EB mit der in dieser Arbeit verwendeten Miniplantkolonne geringfügig niedriger als in der größeren Kolonne. Dabei stimmen die HETP-Werte für geringe Gasbelastungen im Rahmen der Messunsicherheit überein, nehmen aber für die Miniplant bis zum Flutpunkt geringfügig ab, während die Vergleichswerte leicht zunehmen. Zwar ist in der hier verwendeten Kolonne durch den nicht mit Packung gefüllten Ringspalt zwischen Packung und Kolonneninnenwand die mittlere spezifische Oberfläche geringer, jedoch ist die Höhe der Packungselemente mit 102 mm niedriger als in der großskaligen, industriellen Anwendung üblich. Dort kommen Elemente mit Höhen von 150 mm bis 200 mm zum Einsatz. Durch die geringere Höhe der in dieser Arbeit verwendeten Packungselemente kommt es zu einer häufigeren Durchmischung von Dampf und Flüssigkeit an den Übergängen. Dies verbessert den Stoffübergang, bewirkt aber aufgrund der starken Umlenkung des Dampfes an den Übergängen höhere Druckverluste. Diese Thesen werden sowohl durch die Trennleistung, als auch durch die in Abbildung 5.2 B dargestellten, für die Miniplant höheren, spezifischen Druckverluste gestützt. Die Zunahme ist jedoch gering im Vergleich zu dem von (Olujić, 1999) gefundenen Einfluss des Kolonnendurchmessers auf den Druckverlust. Von Olujić wurde bei konstanter Höhe der Packungselemente bis zu einem Durchmesser von $d = 0,2$ m eine wesentliche Zunahme des Druckverlustes festgestellt, die der zunehmenden Umlenkung des Gasstromes an der Kolonneninnenwand zugeschrieben wurde. Es ist anzunehmen, dass der von Olujić für eine Packung mit einer geringen spezifischen Oberfläche gefundene Zusammenhang für die in dieser Arbeit verwendete Miniplantkolonne nicht ohne weiteres übernommen werden kann. Vielmehr stellt der Ringspalt zwischen Packung und Kolonneninnenwand einen wesentlichen Teil der Querschnittsfläche dar und weist in Relation zu den Strömungskanälen in der Packung einen größeren hydraulischen Durchmesser auf. Die in diesem Spalt auftretenden Umlenkungsdruckverluste sind geringer. Außerdem treten beim Gegenstrom von Flüssigkeit und Gas im Ringspalt geringere Reibungsdruckverluste auf. Dadurch wird der Flutpunkt zu höheren Gasbelastungen

verschoben. Dieser tritt in der Kolonne mit großem Durchmesser bei $F_{G,m} = 2,6 \text{ Pa}^{0,5}$ auf und ist hier mit $F_{G,m} = 3,3 \text{ Pa}^{0,5}$ bei 100 mbar merklich höher. Eine Erhöhung des Betriebsdruckes führt durch die höhere Flüssigkeitsbelastung zum Fluten bei niedrigeren Gasbelastungen.

Des Weiteren lässt sich die starke Abnahme des HETP-Wertes für CB/EB mit Erreichen des Flutpunktes für $F_{G,m} > 2,8 \text{ Pa}^{0,5}$ durch die im Miniplantmaßstab auftretende Phänomenologie erklären. Bereits oberhalb des Staupunktes ($F_{G,m} \approx 2 \text{ Pa}^{0,5}$) kommt es zum Aufstauen eines Flüssigkeitsfilmes an der Kolonneninnenwand. Dieser wird bei weiterer Erhöhung der Gasbelastung dicker und welliger, wobei es schließlich zur Bildung einer Sprudelschicht kommt. Hieraus resultiert sowohl die starke Abnahme des HETP-Wertes als auch die sehr starke Zunahme des Druckverlustes am Flutpunkt. Letztere trat bei Betriebsdrücken $p < 100 \text{ mbar}$ nicht auf. Hier kam es aufgrund der Bedingungen im Apparat zum Aufstauen von Flüssigkeit im Kolonnenkopf.

Einfluss der Viskosität für Mellapak 500.Y

In Abbildung 5.3 werden die Ergebnisse für CB/EB mit den für das viskose Stoffsystem MB/MP gefundenen Werten verglichen. Für MB/MP nimmt der HETP-Wert stark mit sinkendem Betriebsdruck zu. Für 200 mbar wurde ein Wert von etwa 0,26 m bestimmt, der für geringe Gasbelastungen niedriger ist, oberhalb $F_{G,m} = 2 \text{ Pa}^{0,5}$ signifikant abnimmt und mit Erreichen des Flutpunktes das Niveau der Trennleistung für CB/EB erreicht. Der Flutpunkt wird mit MB/MP bei allen Betriebsdrücken bei niedrigeren Gasbelastungen erreicht. Die Kapazität ist in Folge der höheren Viskosität reduziert. Die Messunsicherheiten für das viskose Stoffsystem sind höher als die für CB/EB berechneten. Für mittlere und hohe Gasbelastungen sind jedoch sowohl die Unterschiede zwischen beiden Testgemischen als auch die Abnahme der Trennleistung mit abnehmendem Betriebsdruck für MB/MP signifikant. Für das viskose Testgemisch wurden auch bei 50 mbar Messungen durchgeführt, die aus Gründen der Lesbarkeit des Diagrammes nicht dargestellt sind. Die gemessenen Trennleistungen unterliegen einer stärkeren Streuung, liegen aber mit $\text{HETP} = 0,31 \text{ m}$ bei $F_G = 1,5 \text{ Pa}^{0,5}$ zwischen den Werten für 20 mbar und 100 mbar und nehmen ebenfalls für höhere und niedrigere Gasbelastungen ab. In der Modellierung der Trennleistung in Kapitel 6.3 werden die Ergebnisse für 50 mbar berücksichtigt.

Die in Abbildung 5.4 dargestellten Druckverluste sind für das viskose Stoffsystem im Mittel 15 % höher. Für MB/MP sind bei 20 mbar die höchsten Druckverluste zu erkennen. Bei CB/EB hingegen sind die Druckverluste bei dem geringsten untersuchten Betriebsdruck von 50 mbar niedriger als bei den höheren Drücken. Für CB/EB ist also die Abnahme der Flüssigkeitsbelastung mit dem Betriebsdruck ausschlaggebend, wohingegen dieser Effekt bei MB/MP durch die Zunahme der Viskosität der Flüssigkeit und die resultierende Erhöhung des Hold-ups der Flüssigkeit überkompensiert wird. Die Zunahme des spezifischen Druckverlustes ist in der gewählten Auftragung mit über der gesamten Kolonne gemittelten Werten verhältnismäßig gering, da ein hoher Druckverlust bei geringen Betriebsdrücken am Kolonnenkopf zu einer signifikanten Zunahme des Absolutdruckes über der Kolonnenhöhe und höheren Siedetemperaturen führt. Wird nur die obere Kolonnenhälfte betrachtet, ist die Erhöhung des Druckverlustes im Vergleich zu CB/EB stärker ausgeprägt.

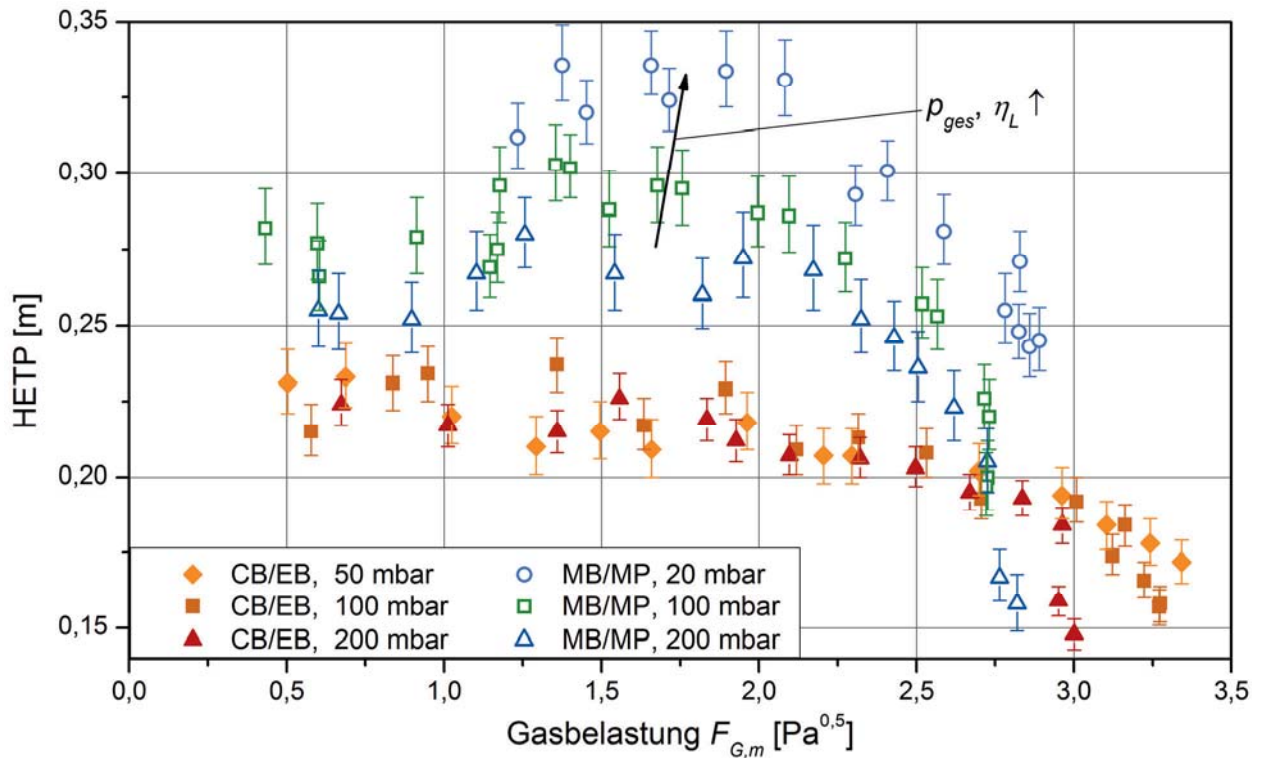


Abbildung 5.3: Vergleich der Trennleistung in Abhängigkeit der Gasbelastung für die Testgemische Chlorbenzol/Ethylbenzol und 2-Methyl-2-butanol/2-Methyl-1-propanol mit M500.Y bei verschiedenen Betriebsdrücken; Fehlerbalken zeigen die kombinierte Messunsicherheit des HETP-Wertes

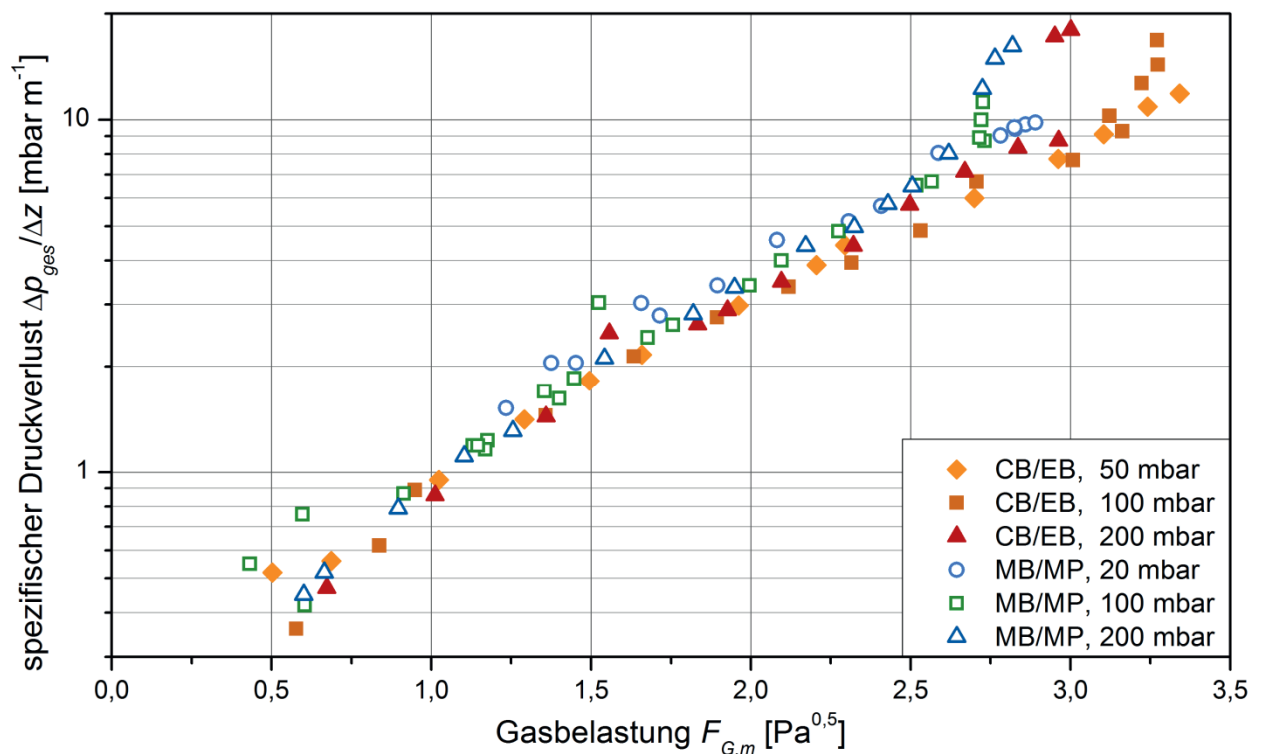


Abbildung 5.4: Vergleich der Druckverluste in Abhängigkeit der Gasbelastung für die Testgemische Chlorbenzol/Ethylbenzol und 2-Methyl-2-butanol/2-Methyl-1-propanol mit M500.Y bei verschiedenen Betriebsdrücken

Wie in Tabelle 4.3 dargestellt, nimmt die Viskosität von MB/MP mit abnehmendem Betriebsdruck, das heißt abnehmender Siedetemperatur, stark zu. Da dies für CB/EB in wesentlich

geringerem Maße der Fall ist, wächst das Verhältnis der Viskositäten zwischen MB/MP und CB/EB. Demensprechend wurde für die Drücke 100 mbar und 20 mbar für $F_{G,m} \approx 1,7 \text{ Pa}^{0,5}$ eine Zunahme des HETP-Wertes auf 0,29 m bzw. 0,33 m bestimmt. Für CB/EB liegt in diesem Bereich der Gasbelastung kein Einfluss des Betriebsdruckes und der sich entsprechend ändernden Flüssigkeitsbelastung vor. Der HETP-Wert beträgt etwa 0,22 m Die starke Zunahme des HETP-Wertes um 50 % lässt sich daher auf den Einfluss der Viskosität zurückführen. Bei höheren Gasbelastungen nimmt der HETP-Wert auch für das viskose Stoffsystem signifikant ab, erreicht aber bei den niedrigeren Betriebsdrücken 100 mbar und 20 mbar und den bei diesen Bedingungen resultierenden Viskositäten von 1,5 mPas bzw. 4 mPas nicht das Niveau der für CB/EB gemessenen Trennleistung.

Einfluss der Viskosität für Mellapak 500.X

Für die zweite strukturierte Packung M500.X sind die gemessenen Trennleistungen und Druckverluste in Abbildung 5.5 bzw. Abbildung 5.6 dargestellt. Aufbauend auf den Erkenntnissen für M500.Y wurde ein größerer Betriebsdruckbereich untersucht. Das niedrigste Druckniveau für CB/EB wurde zu 20 mbar gewählt, um eine ähnliche Dichte der Gasphase und entsprechend gleiche Flüssigkeitsbelastungen bei gleicher Gasbelastung für beide Testgemische zu erreichen. Die bei 50 mbar durchgeführten Versuche sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in Abbildung 5.5 dargestellt, werden aber bei der Modellierung der Trennleistung in Kapitel 6.3 berücksichtigt. Zusätzlich wurden weiterhin Versuche bei 950 mbar durchgeführt. Bei diesem Betriebsdruck weist das viskose Testgemisch MB/MP eine Viskosität von etwa 0,5 mPas auf, was dem Wert für CB/EB bei 100 mbar entspricht. Auch ist die Viskosität in Relation zu CB/EB (0,26 mPas) nur um den Faktor 2 erhöht.

Werden zunächst nur die mit CB/EB gemessenen HETP-Werte betrachtet, ist auffällig, dass für den niedrigsten Betriebsdruck von 20 mbar ein Maximum bei $F_{G,m} = 1,7 \text{ Pa}^{0,5}$ vorliegt. Der HETP-Wert beträgt hier 0,28 m und nimmt für niedrigere und höhere Gasbelastungen gleichermaßen ab. Mit Erhöhung des Betriebsdruckes verschiebt sich die Gasbelastung, bei der dieses Maximum auftritt, zu niedrigen F-Faktoren. Dabei nimmt der maximal erreichte HETP-Wert für 100 mbar und 200 mbar leicht, für 950 mbar stärker, auf 0,26 m ab. Für einen Druck von 950 mbar war die maximale Gasbelastung durch die Heizleistung des verwendeten Thermostaten und die bereits implementierte zusätzliche Beheizung limitiert. Insgesamt kommt es zu einer Aufspreizung der HETP-Werte bei hohen Gasbelastungen, wobei die Werte mit zunehmendem Betriebsdruck sinken. Dieser Einfluss des Betriebsdruckes für hohe Gasbelastungen ist auch unter Betrachtung der Messunsicherheiten signifikant.

Für den höchsten untersuchten Betriebsdruck von 950 mbar wurde respektive die höchste Trennleistung gemessen. Dies kann wahrscheinlich damit begründet werden, dass die Kontaktzeit zwischen Dampf und Flüssigkeit maßgeblich durch den bei niedrigem Druck im Verhältnis wesentlich schneller strömenden Dampf bestimmt wird. Bei gleichem F-Faktor nimmt somit bei steigendem Druck die Strömungsgeschwindigkeit ab, die Kontaktzeit steigt. Zwar sinkt die Turbulenz der Gasphase und die Schichtdicke der Flüssigkeit steigt, da aber der Stoffübergang stark durch die Gasphase kontrolliert wird, scheint die Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes der entscheidender Faktor zu sein.

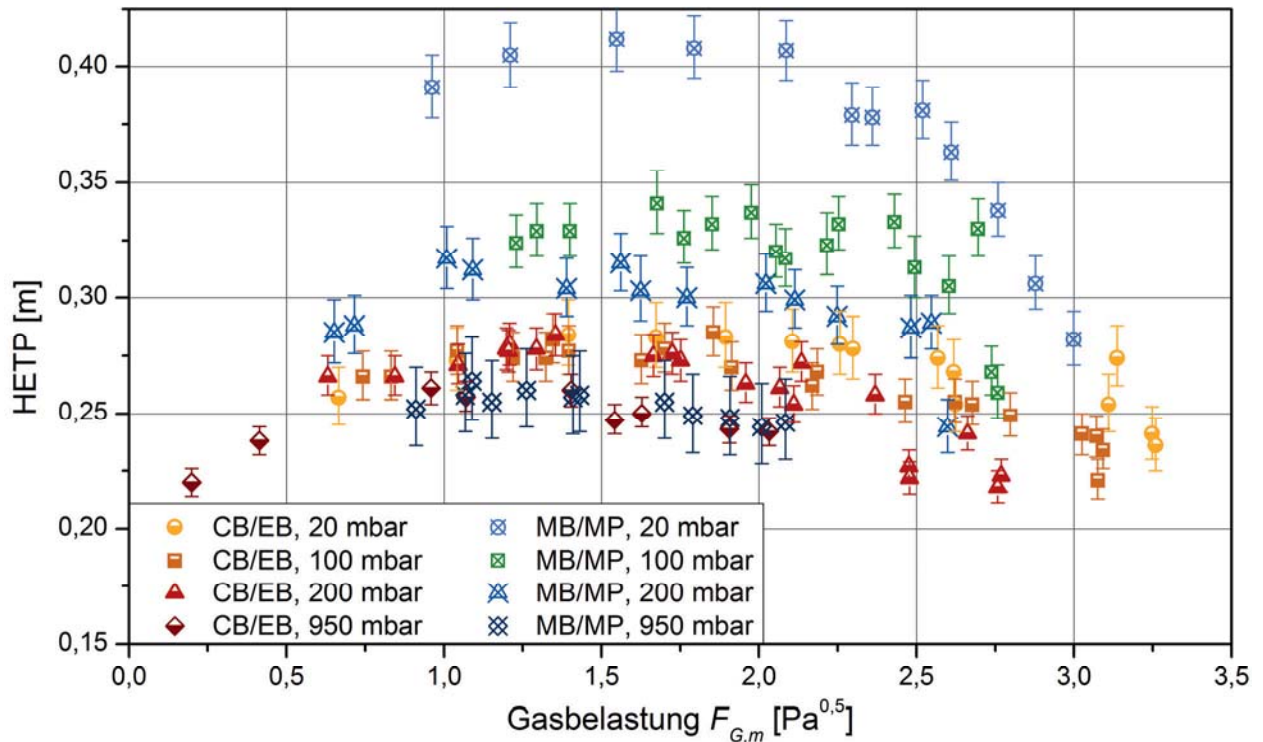


Abbildung 5.5: Vergleich der Trennleistung in Abhängigkeit der Gasbelastung für die Testgemische Chlorbenzol/Ethylbenzol und 2-Methyl-2-butanol/2-Methyl-1-propanol mit M500.X bei verschiedenen Betriebsdrücken; Fehlerbalken zeigen die kombinierte Messunsicherheit des HETP-Wertes

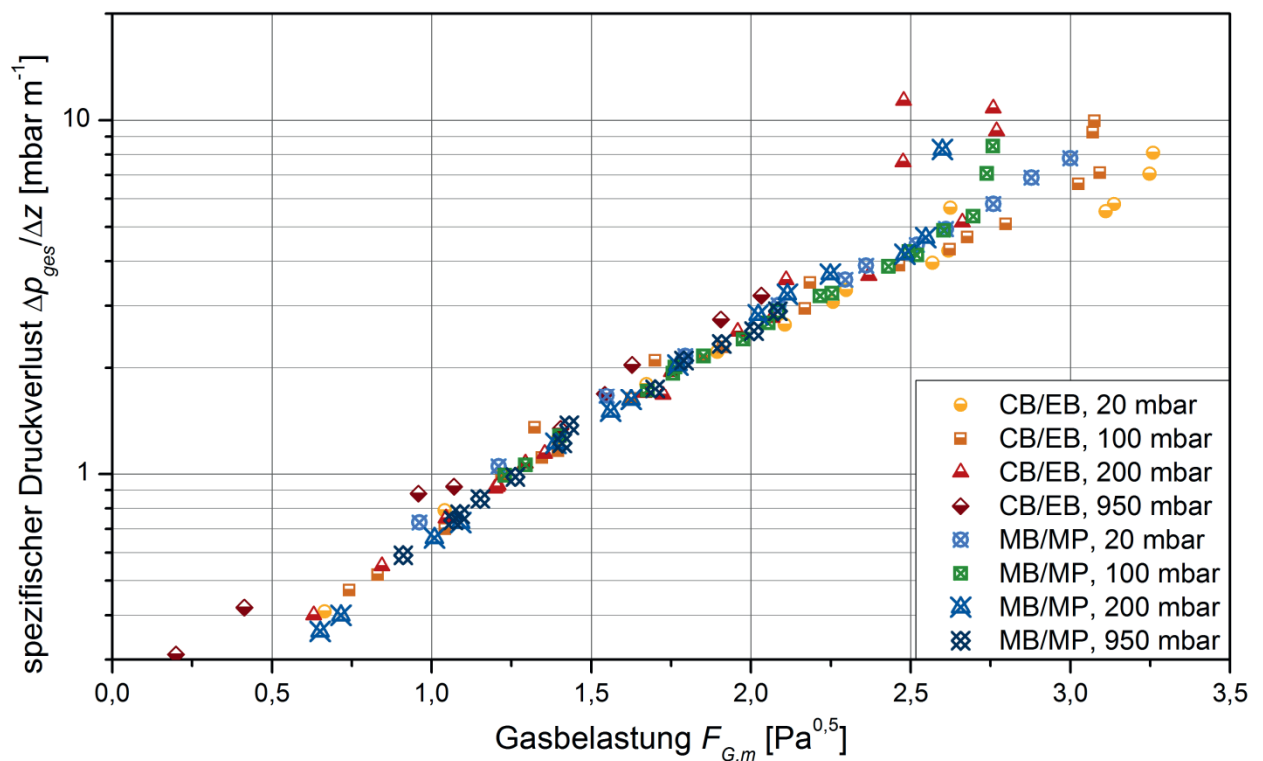


Abbildung 5.6: Vergleich der Druckverluste in Abhängigkeit der Gasbelastung für die Testgemische Chlorbenzol/Ethylbenzol und 2-Methyl-2-butanol/2-Methyl-1-propanol mit M500.X bei verschiedenen Betriebsdrücken

Die bei 950 mbar für das Testgemisch MB/MP bestimmten Trennleistungen entsprechen im Rahmen der Messunsicherheit den für CB/EB gemessenen Werten. Diese Erkenntnis ist zentral,

da bei nur geringfügig erhöhter Viskosität von MB/MP die Abweichung der übrigen Stoffeigenschaften, wie die geringere Dichte, die geringere Oberflächenspannung und der größere Trennfaktor, auch hier vorliegen. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass letztere keinen wesentlichen Einfluss auf die Trennleistung haben. Da sich Dichte und Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Temperatur für beide Gemische nur wenig mit dem Betriebsdruck verändern, kann weiterhin gefolgert werden, dass die für die Drücke 200 mbar bis 20 mbar auftretende starke Zunahme des HETP-Wertes im Wesentlichen auf die Zunahme der Viskosität zurückzuführen ist. Werden die HETP-Werte bei $F_{G,m} = 2 \text{ Pa}^{0,5}$ betrachtet und die bei 950 mbar gemessenen Werte von 0,24 m als Referenz genommen, so ist für CB/EB eine maximale Zunahme auf 0,28 m bei 20 mbar zu beobachten. Dies entspricht einer Abnahme der Trennleistung um 17 %. Bei diesem Betriebsdruck wurde für MB/MP hingegen ein HETP-Wert von 0,41 m gemessen, was einer Abnahme um 70 % entspricht. Während die für CB/EB gemessene Abnahme z.B. einer schlechteren Benetzung der Packung durch die abnehmende Flüssigkeitsbelastung bei geringem Druck zugeordnet werden kann, ist die starke zusätzliche Abnahme der Trennleistung beim viskosen Stoffsystem der Zunahme der Viskosität von 0,5 mPas auf etwa 4,5 mPas zuzuordnen. Dabei ist auch die Zunahme des HETP-Wertes zwischen den einzelnen Druckniveaus unter Beachtung der Messunsicherheiten als signifikant zu betrachten. Die Trennleistung der nicht dargestellten Versuche bei 50 mbar ordnet sich mit einem Maximum des HETP-Wertes von 0,37 m zwischen den Ergebnissen von 20 mbar und 100 mbar ein und entspricht diesen auch qualitativ im Verlauf.

Die in Abbildung 5.6 dargestellten Druckverluste zeigen keine Erhöhung dieser beim Betrieb mit dem viskosen Testgemisch. Wie zuvor für die Packung M500.Y weisen die Druckverluste für beide Gemische in der halblogarithmischen Darstellung einen linearen Verlauf mit einer geringfügigen Abflachung bei $F_{G,m} \approx 1,7 \text{ Pa}^{0,5}$ auf. Es kann angenommen werden, dass diese Gasbelastung den Staupunkt darstellt. Dies legt sowohl die in (Olujić et al., 2004) gegebene Korrelation als auch die hier beginnende Ausbildung eines welligen Flüssigkeitsfilmes an der Kolonneninnwand oberhalb der Randabweiser nahe. Während bei geringen Gasbelastungen bei einem Betriebsdruck von 950 mbar für CB/EB geringfügig höhere Druckverluste gemessen wurden, sind diese oberhalb des Staupunktes für das viskose Stoffsystem höher. Dementsprechend wird bei allen Betriebsdrücken der Flutpunkt für MB/MP bei um $0,25 \text{ Pa}^{0,5}$ geringeren Gasbelastungen erreicht, die maximale Kapazität ist reduziert.

5.2 Einfluss der Geometrie auf Trennleistung und Druckverlust

Die geometrischen Eigenschaften trennwirksamer Einbauten bestimmen wesentlich die erreichbare Trennleistung, den Druckverlust und die Kapazität. Für strukturierte Packungen sind die wichtigsten Eigenschaften ihre spezifische Oberfläche und der Neigungswinkel der Wellung. Letzterer beträgt 45° für die Packung M500.Y gegenüber der Horizontalen und 60° für M500.X. Weitere Größen, wie die Prägung der Oberfläche und die Lochung bzw. der Lochanteil, sind für beide hier untersuchten Packungstypen identisch. Obwohl die verbauten Elemente Abweichungen ihres Durchmessers und der Geometrie der Wellung aufweisen, stellt der unterschiedliche Winkel α der Wellung den entscheidenden Faktor dar. Bezüglich der Trennleistung sind zwei Effekte zu berücksichtigen. Bei gleicher Geometrie der Faltblattstruktur und gleicher Oberflächenstruktur (beide Bleche sind geprägt) resultiert für M500.X, entsprechend dem Winkel α , ein

steilerer Fließwinkel der über die Packungen fließenden Rinnsale bzw. des Flüssigkeitsfilmes. Dadurch sinkt die Filmdicke und die Fließgeschwindigkeit nimmt zu. Des Weiteren sinkt bei gleichbleibender Leerrohrgeschwindigkeit des Gasstromes seine effektive Geschwindigkeit in den durch die Packung gebildeten Strömungskanälen. Dies verringert die Turbulenz und folglich den gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten. Aufgrund beider Effekte sind höhere HETP-Werte für M500.X zu erwarten. Dies wird durch den in Abbildung 5.7 vorgenommenen Vergleich der für M500.Y und M500.X gemessenen Trennleistungen bestätigt.

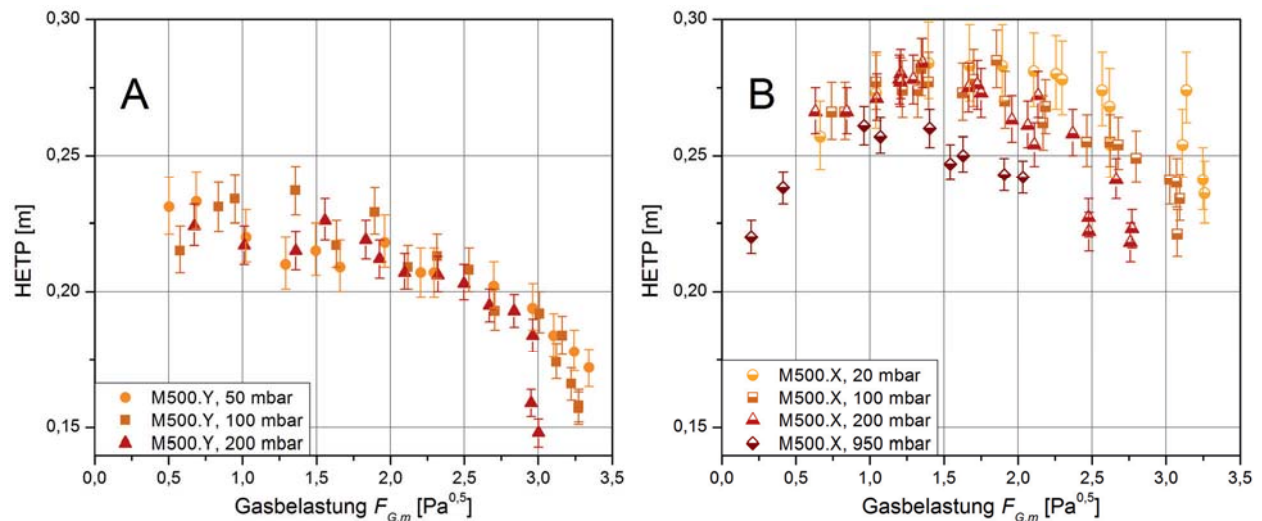


Abbildung 5.7: Trennleistung in Abhängigkeit der Gasbelastung bei verschiedenen Betriebsdrücken; Vergleich zwischen M500.Y (A) und M500.X (B) für Chlorbenzol/Ethylbenzol; Fehlerbalken zeigen die kombinierte Messunsicherheit des HETP-Wertes

Abbildung 5.7 verdeutlicht den Einfluss der Geometrie im Vergleich mit den bereits in Kapitel 5.1 präsentierten Daten für CB/EB. Bei mittleren Gasbelastungen ist der HETP-Wert für M500.X mit etwa 0,28 m in Abhängigkeit des Betriebsdruckes um bis zu 27 % gegenüber M500.Y erhöht. Werden jedoch geringere Gasbelastungen betrachtet, nimmt der HETP-Wert für M500.Y im betrachteten Wertebereich leicht zu, die HETP-Werte für M500.X nehmen, wie bereits diskutiert, nach Auftreten eines Maximums jedoch ab. Für $F_{G,m} < 0,5 \text{ Pa}^{0,5}$ wird das Niveau von M500.Y erreicht. Die deutliche Auffächerung für unterschiedliche Betriebsdrücke im Bereich $1 \text{ Pa}^{0,5} < F_{G,m} < 2,5 \text{ Pa}^{0,5}$ tritt nur für M500.X auf bzw. ist diese im Rahmen der Streuung der Werte für M500.Y nicht signifikant.

Der Einfluss des Packungstyps auf die Trennleistung für das viskose Stoffsystem ist in Abbildung 5.8 A und B gegenübergestellt. Hier liegen für niedrige Gasbelastungen weniger Daten vor. Für beide Packungen und alle Betriebsdrücke ist eine Abnahme des HETP-Wertes bei Gasbelastungen unter $F_{G,m} = 1,2 \text{ Pa}^{0,5}$ zu erkennen. Werden jeweils für mittlere Gasbelastungen die HETP-Werte beider Packungen verglichen, so ist bei einem Betriebsdruck von 200 mbar die Zunahme von 0,27 m (M500.Y) auf 0,31 m (M500.X) mit 15 % geringer als bei den Versuchsreihen mit niedrigeren Drücken und somit höherer Viskosität. So beträgt die Zunahme des HETP-Wertes bei 100 mbar etwa 18 % und bei 20 mbar 24 %. Die Verschlechterung der Trennleistung aufgrund des steileren Winkels der Wellung ist somit für MB/MP bei geringem Viskositätsunterschied weniger ausgeprägt als für CB/EB. Dies könnte auf die niedrigere Dichte

und niedrigere Oberflächenspannung zurückgeführt werden. Mit steigender Viskosität von MB/MP wird aber etwa die gleiche Abnahme der Trennleistung erreicht.

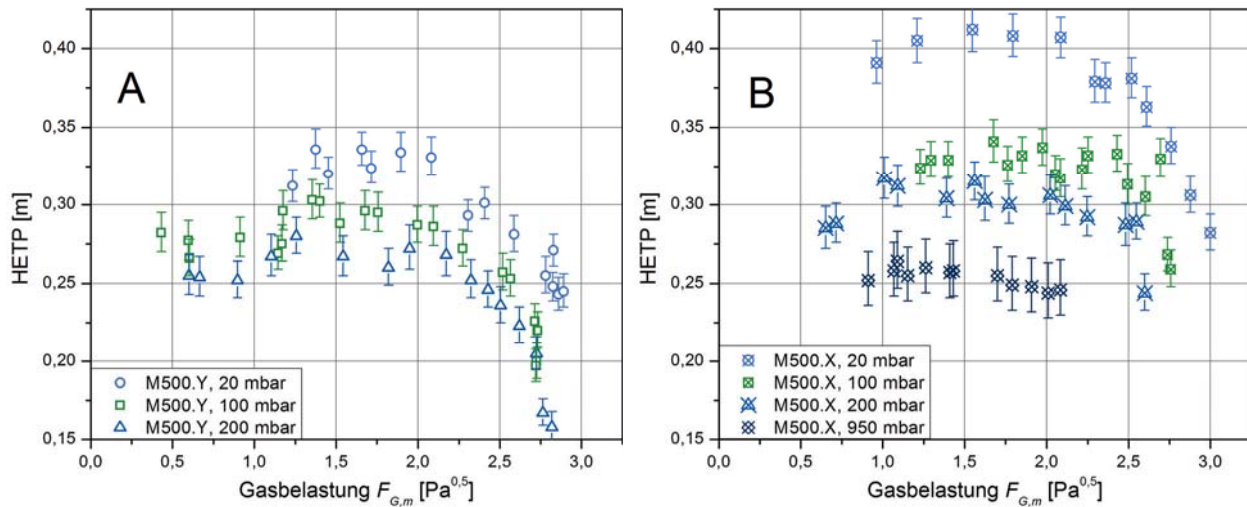


Abbildung 5.8: Trennleistung in Abhängigkeit der Gasbelastung bei verschiedenen Betriebsdrücken; Vergleich zwischen M500.Y (A) und M500.X (B) für 2-Methyl-2-butanol/2-Methyl-1-propanol; Fehlerbalken zeigen die kombinierte Standardmessunsicherheit des HETP-Wertes

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass das Erreichen eines stationären Zustandes, der zur Bestimmung des HETP-Wertes unter totalem Rücklauf notwendig ist, bei niedrigen Gasbelastungen und Drücken teils mehrere Stunden dauert. Eine sehr geringe zeitliche Änderung der Konzentrationen kann hierbei dazu führen, dass der Zustand des Systems fälschlicherweise als stationär erkannt und Proben entnommen werden. Für die Versuche mit M500.Y und CB/EB können die stärkere Streuung der einzelnen HETP-Werte gegenüber dem Verhalten bei hohen Gasbelastungen und die fehlende Abnahme bei geringer Gasbelastung aus einem unvollständigen Erreichen des stationären Zustandes resultieren. Diese Versuche wurden im zeitlichen Verlauf aller Messungen zu Beginn durchgeführt. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Stationarität noch nicht durch Berechnung der Molanteile anhand von Druck- und Temperaturmesswerten bestimmt, sondern durch Entnahme von Proben des Kondensates am Kopf. Ein Einfluss der Probennahme selbst kann zur stärkeren Streuung beigetragen haben.

Einfluss der Geometrie auf den Druckverlust

Abschließend soll der in Abbildung 5.9 dargestellte Einfluss der Geometrie auf den Druckverlust vergleichend betrachtet werden. Für beide Stoffsysteme war der bei den Versuchen mit M500.Y gemessene Druckverlust wesentlich höher. Für das niedrig viskose Stoffsystem CB/EB ist der Druckverlust im Bereich $1,5 \text{ Pa}^{0,5} < F_{G,m} < 2,5 \text{ Pa}^{0,5}$ gegenüber der M500.X etwa 25 % höher. Für das viskose Stoffsystem MB/MP liegt der Druckverlust hingegen 30 % bis 60 % oberhalb der für M500.X gemessenen Werte, wobei die Differenz mit steigender Gasbelastung zunimmt. Somit kann geschlossen werden, dass der Einfluss des Neigungswinkels der Wellung bei hoher Viskosität stärker ausgeprägt ist. Mit letzterer nimmt der Hold-up der Flüssigkeit zu, wodurch der für die Gasströmung zur Verfügung stehende freie Querschnitt abnimmt. Die Zunahme des Hold-up mit steigender Viskosität wird in Kapitel 5.3 auf Basis direkter Messwerte genauer betrachtet. Es kann aber auch anhand der unterschiedlichen Zunahme des spezifischen

Druckverlustes geschlussfolgert werden, dass der Hold-up für das viskose Stoffsystem signifikant höher ist.

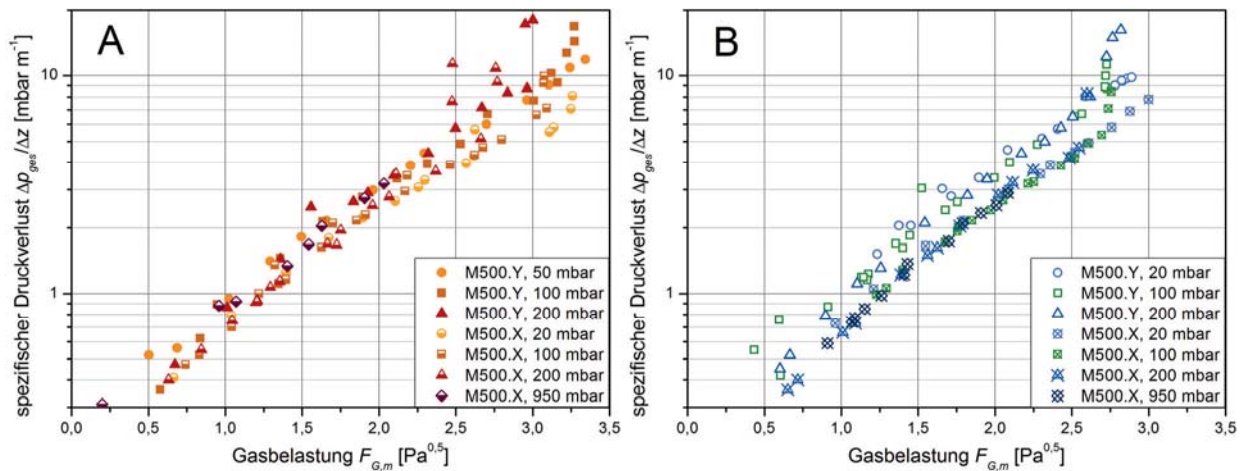


Abbildung 5.9: Druckverlust in Abhängigkeit der Gasbelastung bei verschiedenen Betriebsdrücken; Vergleich zwischen M500.Y und M500.X für A: Chlorbenzol/Ethylbenzol, B: 2-Methyl-2-butanol/2-Methyl-1-propanol

Im Vergleich aller Ergebnisse wird deutlich, dass die maximale Gasbelastung für das Gemisch CB/EB stärker durch den Betriebsdruck beeinflusst wird. Weiterhin ist für CB/EB eine starke Zunahme des Druckverlustes am Flutpunkt ersichtlich, in der halblogarithmischen Darstellung durch eine überproportionale Zunahme zu erkennen. Der Unterschied der für M500.X geringeren maximalen Gasbelastungen, gegenüber den für M500.Y gemessenen Werten, ist ebenfalls bei den Messungen mit CB/EB stärker ausgeprägt. Für beide Gemische ist der maximale auftretende spezifische Druckverlust für die Packung M500.X geringer. Er reicht beim viskosen Gemisch MB/MP von $7,8 \text{ mbar m}^{-1}$ (M500.X) bzw. $9,8 \text{ mbar m}^{-1}$ (M500.Y) bei 20 mbar Betriebsdruck bis zu $8,3 \text{ mbar m}^{-1}$ (M500.X) bzw. $16,2 \text{ mbar m}^{-1}$ (M500.Y) bei 200 mbar Betriebsdruck. Für CB/EB wurden maximale Werte von 8 mbar m^{-1} (M500.X) bei 20 mbar bzw. $11,8 \text{ mbar m}^{-1}$ (M500.Y) bei 50 mbar und $11,5 \text{ mbar m}^{-1}$ (M500.X) bzw. 18 mbar m^{-1} (M500.Y) bei 200 mbar gemessen. Die zuletzt genannten Punkte stellen insofern eine interessante Beobachtung dar, als dass für M500.X aufgrund des steileren Winkels der Wellung die Verluste durch Umlenkung der Gasströmung an den Übergängen der Packungselemente und beim Auftreffen auf die Kolonneninnenwand im Ringspalt um die Packung geringer sind. Entsprechend wäre mit einer höheren maximalen Gasbelastung zu rechnen. Dass dies nicht zutrifft, könnte dadurch bedingt sein, dass das Auftreten des Flutzustandes aufgrund der Abweichungen im Miniplantmaßstab nicht durch ein Aufstauen von Flüssigkeit im Bulk der Packung, sondern im Ringspalt bedingt wird.

5.3 Einfluss betrieblicher Parameter, Stoffeigenschaften und Geometrie auf den Hold-up

Der Hold-up der Flüssigkeit in den trennwirksamen Einbauten einer Rektifikationskolonne ist eine zentrale Größe zur Beschreibung der fluiddynamischen Vorgänge. Zum einen beeinflusst das in den Packungen vorhandene Volumen der Flüssigkeit den für die Gasströmung freien Querschnitt und kann daher mit dem Druckverlust und der maximalen Gasbelastung korreliert werden. Des Weiteren kann durch den Zusammenhang von Hold-up, benetzter Fläche und



Filmdicke bei Messung bzw. Schätzung von zwei Größen des Triplets auf die Dritte geschlossen werden. Die benetzte Fläche hat als Analogon zur Phasengrenzfläche einen starken Einfluss auf die Trennleistung, ist aber messtechnisch nur unter hohem Aufwand, etwa mittels Tomographie, und mit limitierter örtlicher und zeitlicher Auflösung zugänglich. Daher stellt die Messung des Hold-up eine gute Methode dar, den Einfluss verschiedener Parameter auf fluiddynamische Vorgänge und den Stoffübergang zu untersuchen.

5.3.1 Einfluss von Stoffeigenschaften und Geometrie auf den statischen Hold-up

Für die in dieser Arbeit verwendeten Packungen wurde der statische Hold-up experimentell für verschiedene Reinstoffe, Mischungen und Lösungen bestimmt. Die im Rahmen einer Studienarbeit (Roesch, 2015) erzielten Werte sind in Abbildung 5.10 A vergleichend mit nach (Rocha et al., 1996) berechneten Werten (Gl. 2.40) dargestellt. Für Wasser und Lösungen von Wasser und Tensiden nimmt der Hold-up mit der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten stark ab. Die Oberflächenspannung stellt den stärksten Einflussparameter dar. Für die wässrigen Lösungen zeigt das Paritätsdiagramm eine gute Korrelation durch Gl. 2.40. Hierbei ist der Hold-up bei hohen Oberflächenspannungen für die Packung M500.X größer, bei niedrigen Oberflächenspannungen für M500.Y. Dies ist durch die geringere installierte Packungsoberfläche im Fall der M500.X zu erklären, die bei hohen Oberflächenspannungen aber wahrscheinlich durch eine Zunahme der in Zwickeln bzw. Menisken lokalisierten Flüssigkeit in Folge der feineren Struktur der Packung überkompensiert wird.

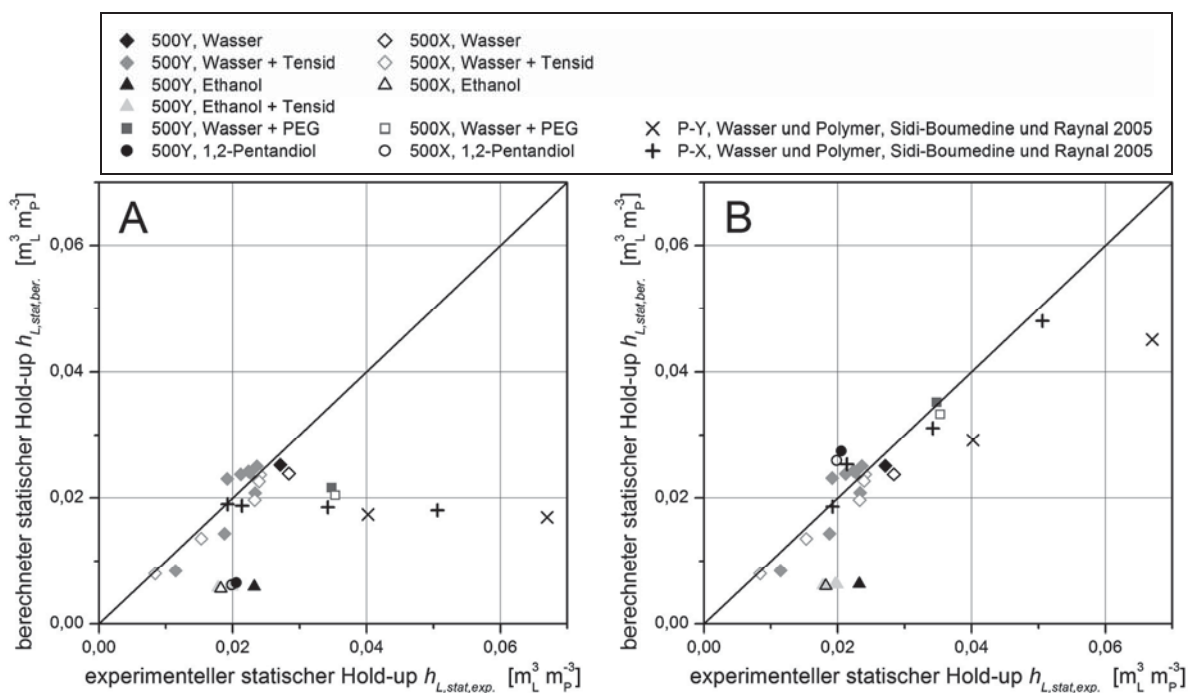


Abbildung 5.10: Paritätsdiagramme für den experimentellen und berechneten statischen Hold-up h_{Lstat} ; A: Gleichung von (Rocha et al., 1993); B: Modifiziert mit Viskositätskorrektur nach (Sidi-Boumedine und Raynal, 2005)

Der für Ethanol stark unterschätzte Hold-up sowie inkonsistente Ergebnisse bei der Mischung von Wasser mit verschiedenen Tensiden legen aber nahe, dass der Einfluss der Oberflächenspannung bzw. deren Korrelation mit dem Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Packungs-



oberfläche nicht richtig abgebildet werden. Hier ist in eine separate Messung von Kontaktwinkel und Oberflächenspannung notwendig. Für die Berechnung des gesamten Hold-up h_L wird daher nicht die Korrelation angewendet, sondern die für Ethanol gemessenen Werte. Ethanol weist eine den Testgemischen sehr ähnliche Oberflächenspannung auf. Für die hier untersuchten viskosen Stoffe 1,2-Pentandiol ($\eta_L = 79$ mPas) und eine Mischung aus Wasser und PEG ($\eta_L = 4,6$ mPas) kann, wie Abbildung 5.10 B zeigt, durch Korrektur entsprechend Gl. 5.1 der gemessene Hold-up besser abgebildet werden.

$$h_{L,\text{stat,korr.}} = h_{L,\text{stat}} \cdot \left(\frac{\eta_L}{\eta_{L,\text{Wasser}}} \right)^{1/3} \quad \text{Gl. 5.1}$$

Der Korrekturterm nach (Sidi-Boumedine und Raynal, 2005) basiert auf tomographischen Messungen mit einer Mellapak ähnlichen Packung, jedoch ohne Prägung der Oberfläche. Sie verwendeten Wasser als Fluid, dessen Viskosität mittels Polymerzugabe auf bis zu 20 mPas erhöht wurde. Der niedrigste, für reines Wasser gemessene, Hold-up für die Packung P-X ist mit $h_{L,\text{stat}} = 0,019 \text{ m}^3_{\text{Fl}} \text{ m}^{-3}_{\text{P}}$ niedriger als bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen. Dies kann auf die fehlende Prägung zurückgeführt werden. Der Messwert für die P-X wurde verwendet, um den Faktor F_S' für Gl. 2.40 zu bestimmen. Der Faktor wurde derart gewählt, dass mit dem Modell von (Rocha et al., 1996) die experimentellen Werte erhalten wurden. Der resultierende Wert von $F_S' = 0,012$ ist zwar geringer als der für die Mellapak angewendete Wert von $F_S' = 0,014$, übersteigt jedoch den in (Rocha et al., 1993) für strukturierte Packungen mit glatter Oberfläche angegebenen Wert. Für die Mischungen mit Polymerzusatz sinkt die Oberflächenspannung nur geringfügig, sodass der berechnete statische Hold-up in Abbildung 5.10 A konstant bleibt. Wie Abbildung 5.10 B zeigt, beschreibt der Exponent von 1/3 die von Sidi-Boumedine und Raynal gemessene Zunahme des statischen Hold-up bei Anwendung von Gl. 2.40 für die Packung P-X sehr gut. Die Werte für die Packung P-Y werden aber unterschätzt. Der Faktor F_S' bildet den Einfluss der Oberfläche auf den statischen Hold-up ab. Vernachlässigt wird durch Gl. 2.40 aber die sich mit dem Neigungswinkel ändernde Anzahl von Kontaktpunkten zwischen den Packungslagen. Diese ist für eine Packung mit 45° Neigungswinkel größer als bei einem Winkel von 60° . Eine Verbesserung des Modelles von Rocha et al. (Gl. 2.40) ist jedoch auf Basis der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Werte nicht möglich, da sich die Packungen M500.Y und M500.X neben der Neigung der Wellung in weiteren Punkten unterscheiden.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Fluide zeigt Abbildung 5.10 B, dass das Messergebnis für die Wasser + PEG Mischung mit hoher Oberflächenspannung sehr gut abgebildet wird, der Wert für 1,2-Pentandiol, das eine niedrige Oberflächenspannung besitzt, wird jedoch überschätzt. Für letzteren Stoff würde bei Anwendung eines Exponenten von 0,25, den (Suess und Spiegel, 1992) für Ihre Viskositätskorrektur des gesamten Hold-up angeben, ein optimales Ergebnis erzielt. In anderen Untersuchungen wurde nur ein schwacher Einfluss der Viskosität auf den statischen Hold-up festgestellt (Ortiz-Arroyo et al., 2003). Dies ist für ein nicht fließendes, statisch auf der Packung ruhendes Fluid mit newtonschem Verhalten, also ohne Fließgrenze, zu erwarten und entspricht den Messwerten für 1,2-Pentandiol. Dieses zeigt bei wesentlich höherer Viskosität den gleichen Hold-up wie Ethanol. Ein nur indirekter Einfluss der Viskosität über das Fließverhalten bei Berieselung der Packung mit Flüssigkeit kann aber aufgrund der

Versuchsdurchführung mit vollständiger Benetzung ausgeschlossen werden. Welcher wechselseitige Einfluss durch die Oberflächenspannung gegeben ist, sollte daher durch weiterführende Versuche geklärt werden.

Die für Ethanol gemessenen Werte von $0,018 < h_{L,stat} < 0,023 \text{ m}^3_{\text{Fl}} \text{ m}^{-3}_{\text{P}}$ zeigen, dass der statische Hold-up für die verwendete Packung, zumindest für geringe Flüssigkeitsbelastungen, einen wesentlichen Anteil am gesamten Hold-up hat. Im Kolonnenbetrieb kann von einer Durchmischung dieser Flüssigkeit in den Vertiefungen der Prägung mit abfließenden Tropfen, Rinnsalen und Filmen ausgegangen werden (Bradtmöller und Scholl, 2015). Somit würde dieser Anteil des Hold-up auch am Stoffübergang teilnehmen und ist für die im Rahmen der Modellierung erfolgende Berechnung des gesamten Hold-up relevant. Jedoch ist davon auszugehen, dass ein Teil dieser Flüssigkeit auch Totvolumen darstellt bzw. schlecht durchmischt wird. Da der dynamische Hold-up für geringe Flüssigkeitsbelastungen stark abnimmt, wie in den folgenden Kapiteln 5.3.2 und 5.3.3 gezeigt wird, ist mit einer immer schlechteren Durchmischung zu rechnen. Der Einfluss dieses Effektes wird in Kapitel 5.4 untersucht.

5.3.2 Hold-up der Flüssigkeit bei den Trennleistungsmessungen für die Gemische CB/EB und MB/MP und die untersuchten Packungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Hold-up, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, nach Beendigung einer Trennleistungsmessung gravimetrisch als integraler Wert für die gesamte Kolonne bestimmt. Die Anzahl der Datenpunkte ist daher limitiert. In Abbildung 5.11 sind die Ergebnisse der Messungen mit der Packung M500.X unter Variation der Flüssigkeitsbelastung für beide Testgemische und verschiedene Betriebsdrücke dargestellt.

Bei einem Druck von 950 mbar ist der Hold-up für das viskose Testgemisch nur wenig höher als für CB/EB. Hier liegen nur Messwerte unterhalb des Staupunktes vor. Die bei beiden Packungen auftretende stärkere Streuung der Werte bei 950 mbar könnte durch die Konstruktion der Phasentrennung oberhalb des Sumpfes bedingt sein. Hier sollte für zukünftige Messungen ein neues Bauteil gefertigt werden, dass ein Durchregnen von Flüssigkeit auch ohne Gegenstrom von Dampf besser verhindert. Für die übrigen Betriebsdrücke umfasst der dargestellte Bereich der Flüssigkeitsbelastungen auch Gasbelastungen zwischen Stau- und Flutpunkt. Für diesen Bereich ist die Zunahme des Hold-up mit steigender Flüssigkeitsbelastung für beide Testgemische stärker als unterhalb des Staupunktes. Diese überproportionale Zunahme ist in Abbildung 5.12 deutlicher zu erkennen und zeigt die zunehmende Beeinflussung der flüssigen Phase durch den Gegenstrom der Gasphase. Bei niedrigen Gasbelastungen, und somit geringer Interaktion von Gas- und Flüssigphase, stellt die gestrichelte Linie in Abbildung 5.11 eine untere Grenze für die Messungen mit dem Gemisch CB/EB bei verschiedenen Drücken dar. Diese Grenze stimmt gut mit Literaturwerten für die Packung M752.Y (Janzen et al., 2013) überein, die mittels Tomographie für Wasser als Fluid ohne Gasgegenstrom ermittelt wurden. Der für die Packung M500.Y gegebene Messwert (Suess und Spiegel, 1992) wurde ebenfalls mittels Tomographie bestimmt, ist jedoch geringfügig höher und stimmt besser mit den für CB/EB gemessenen Werten überein. Die höheren Werte für die M500.Y sind hierbei auf den steileren Winkel der Wellung an den Übergängen der Packungselemente der M752.Y zurückzuführen. In den Versuchen dieser Arbeit wurde beobachtet, dass sich Flüssigkeit in Form von Tropfen am Ende der Elemente sammelt, bevor diese eine kritische Größe erreichen und ablaufen. Daher ist zu



vermuten, dass die geringere Höhe der Elemente und die somit zahlreicheren Übergänge der hier verwendeten Packungen zu einer Erhöhung des Hold-up führen. Dies wird durch den Vergleich mit den Literaturwerten gestützt. Es ist anzumerken, dass die wesentlich höhere Oberflächenspannung von Wasser und wässrigen Mischungen und Lösungen, welche zumeist in fluiddynamischen Untersuchungen verwendet werden, zu einer schlechteren Benetzung der Oberfläche der Packungen führt. Die resultierenden Rinnsale bzw. Flüssigkeitsfilme können aber, auch aufgrund der im Vergleich zu CB/EB höheren Viskosität bei Siedebedingungen, wesentlich dicker sein. Aus der guten Übereinstimmung der hier für CB/EB gemessenen Werte mit den Literaturwerten kann also nicht auf gleiche fluiddynamische Bedingungen geschlossen werden. Insgesamt ist jedoch festzuhalten, dass die verwendete Messmethode und die Annahme eines statischen Hold-up von $h_{L,stat} = 0,025 \text{ m}_{Fl}^3 \text{ m}^{-3} \text{ P}$ als valide betrachtet werden können.

Der Vergleich der Ergebnisse für CB/EB und das viskose Testgemisch MB/MP in Abbildung 5.11 zeigt deutlich höhere Werte für MB/MP. Während der Hold-up bei einem Betriebsdruck von 950 mbar für das viskose Testgemisch nur geringfügig erhöht ist, liegt für 20 mbar eine Erhöhung von etwa 50 % gegenüber CB/EB vor. Mit abnehmendem Betriebsdruck steigt die Viskosität für das viskose Testgemisch stark an. Bei 20 mbar werden für CB/EB 0,65 mPas erreicht, für MB/MP hingegen 4 mPas. Die Dichte und Oberflächenspannung der Flüssigkeit unterliegen zwar ebenfalls einer Änderung, ihr Verhältnis für die beiden Testgemische ändert sich aber nur geringfügig. Somit kann die starke Erhöhung auf die Viskosität zurückgeführt werden. Abbildung 5.12 zeigt die zuvor dargestellten Werte für das viskose Stoffsystem und die Packung M500.Y im Vergleich zu den Ergebnissen für die Packung M500.X. Bei gleichem Betriebsdruck liegen keine signifikanten Unterschiede vor. Die Erhöhung des Winkels α der Wellung und der damit einhergehende höhere Fließwinkel der Flüssigkeit haben keinen signifikanten Einfluss auf den Hold-up. Dies ist nicht unbedingt zu erwarten, da der steilere Fließwinkel zu einer Verringerung der Filmdicke der ablaufenden Flüssigkeit und damit einem geringen Flüssigkeitsvolumen in der Packung führen sollte.

Die experimentelle Beobachtung stimmt aber mit den Ergebnissen von Suess und Spiegel überein, die für die Packungen M250.Y und M250.X ebenfalls keinen Einfluss der Geometrie auf den Hold-up feststellen konnten (Suess und Spiegel, 1992). Die in dieser Arbeit verwendeten Packungselemente unterscheiden sich aber nicht nur im Winkel ihrer Wellung. Die Elemente des Typs M500.X haben auch einen geringeren Durchmesser. Insgesamt ist die in der Kolonne installierte Oberfläche für M500.X etwa 17 % geringer. Jedoch weisen die Elemente auch eine feinere Struktur und resultierend einen geringeren hydraulischen Durchmesser der Strömungskanäle auf. Dies könnte zur Kompensation der geringeren Oberfläche führen. Darüber hinaus ist aufgrund der feineren Struktur der Packungslagen die Anzahl der Kontaktpunkte zwischen den Lagen, an denen sich Flüssigkeitszwickel bilden können, gegenüber dem Packungsvolumen und somit der entsprechende Beitrag zum gesamten Hold-up im Verhältnis zu M500.Y erhöht. In (Janzen et al., 2013) wurden neben der zuvor genannten Zwickelflüssigkeit zwei weitere in strukturierten Packungen vorherrschende Strömungsformen identifiziert: Filmströmung und geflutete Bereiche. Während aufgrund der geringeren installierten Oberfläche ein geringerer Beitrag der Filmströmung zum Hold-up für M500.X angenommen werden kann, spricht der geringere hydraulische Durchmesser für eine Zunahme der Flüssigkeitsmenge, die in gefluteten



Bereichen vorliegt. Der für beide Packungstypen gleiche Hold-up kann also durch ihre Unterschiede erklärt werden.

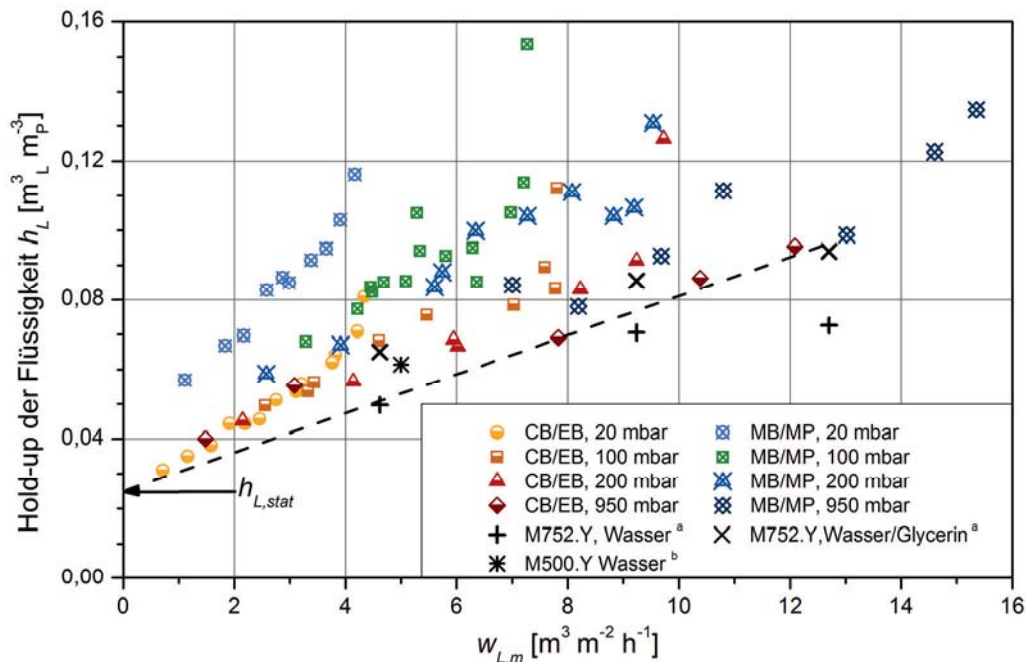


Abbildung 5.11: Hold-up der Flüssigkeit über der mittleren Flüssigkeitsbelastung; Vergleich der Ergebnisse für die Testgemische Chlorbenzol/Ethylbenzol und 2-Methyl-2-butanol/2-Methyl-1-propanol für die untersuchten Betriebsdrücke für die Packung M500.X; a: (Janzen et al., 2013), b: (Suess und Spiegel, 1992)

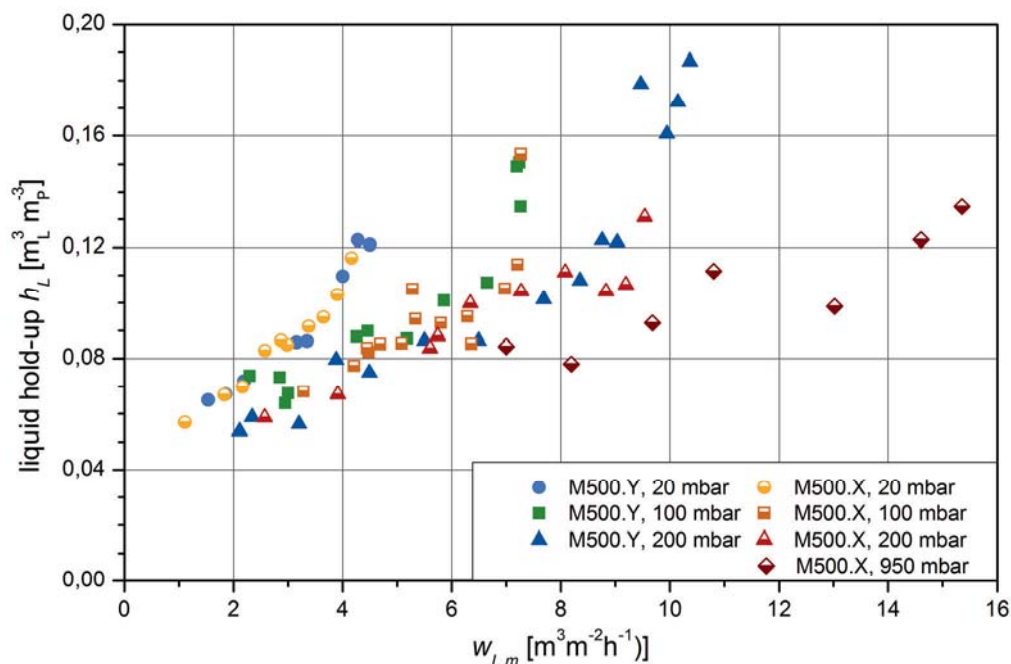


Abbildung 5.12: Hold-up der Flüssigkeit über der mittleren Flüssigkeitsbelastung; Vergleich der Ergebnisse für die Packungen M500.Y und M500.X für Messungen mit dem Gemisch MB/MP

Auch wenn der integrale Wert des gesamten Hold-up der Flüssigkeit ein relevanter Parameter zur Beschreibung der Fluidodynamik und Trennleistung einer Kolonne ist, hat die Verteilung der Flüssigkeit auf verschiedene Strömungsformen einen starken Einfluss auf den Stoffübergang und damit die Trennleistung. Zwickelflüssigkeit stellt gegenüber der Filmströmung je Volumen



weniger Phasengrenzfläche bereit und in gefluteten Bereichen lokalisierte Flüssigkeit nimmt gar nicht am Stoffübergang teil. Die zuvor getroffenen Annahmen bezüglich der Verschiebung der Anteile der Strömungsformen zu Ungunsten der Filmströmung sind also konform mit der für die Packung M500.X geringeren Trennleistung.

In gebräuchlichen Stofftransportmodellen zur Berechnung der Trennleistung werden nur integrale bzw. über dem Querschnitt einer Kolonne gemittelte Werte verwendet. Die Aufklärung der bei bestimmten betrieblichen Bedingungen und stofflichen Eigenschaften des zu trennenden Gemisches vorherrschenden Strömungsmorphologien stellt damit einen vielversprechenden Ansatz zur Verbesserung der Modelle dar. Da viele Modelle bezüglich ihrer Korrelationen für Phasengrenzfläche und Hold-up auf Versuchen mit wässrigen Systemen beruhen, wurde auch für die hier verwendete Kolonne DN50 der Hold-up für Wasser als Referenz gemessen. Weiterhin wurde die Verweilzeit der Flüssigkeit in der Kolonne bestimmt. Dies ermöglicht eine Validierung der in Modellen hinterlegten Annahmen bezüglich benetzter Fläche, Filmdicke und der resultierenden Fließgeschwindigkeit der flüssigen Phase.

5.3.3 Vergleich des Hold-up unter totalem Rücklauf mit Messungen ohne Gasgegenstrom und Wasser als Arbeitsmedium

Um die zuvor dargestellten Messergebnisse des Hold-up der Flüssigkeit besser einordnen zu können, wurden zusätzlich zu den Abtropfversuchen nach Ende der Bestimmung der Trennleistung Versuche bei Raumtemperatur und einer Kreislaufführung der Flüssigkeit durchgeführt. Dabei wurde Wasser als Fluid untersucht, da es in der Literatur vielfach bei kalten Messungen verwendet wurde und entsprechende Referenzwerte vorliegen.

In Abbildung 5.13 sind die im Rahmen der Trennleistungsmessungen für CB/EB und die Packung M500.X bestimmten Werte mit Ergebnissen der Messung des Hold-up bei Raumtemperatur ohne den Gegenstrom von Gas aufgetragen. Wie in Kapitel 5.3.2 beschrieben, führt der Gegenstrom bei den Rektifikationsversuchen zu einem starken Anstieg des Hold-up für hohe Gasbelastungen. Die Messung des Hold-up unter Umpumpung der Flüssigkeit aus dem Kolonnensumpf zum Kopf, also ohne Gegenstrom, erlaubt, im Gegensatz zur Betriebsweise unter totalem Rücklauf, die Flüssigkeitsbelastung ohne Kopplung an einen Gasstrom einzustellen. Die Messwerte für CB/EB ohne Gegenstrom bilden, wie zuvor postuliert, eine Asymptote für die Messergebnisse mit Gegenstrom. Hierbei divergieren die Werte durch das mit dem Betriebsdruck steigende Verhältnis w_L / F_G bei unterschiedlichen Flüssigkeitsbelastungen. Für beide Fluide wurden jeweils für beide Packungen sehr ähnliche Werte des Hold-up gemessen. Ein Einfluss der Geometrie, genauer des Neigungswinkels, ist also nicht vorhanden. Dies entspricht den zuvor in Kapitel 5.3.2 diskutierten Ergebnissen. Der Hold-up für Wasser ist hingegen im Vergleich zu CB/EB signifikant geringer. Da die untersuchte CB/EB-Mischung eine dem Wasser sehr ähnliche Dichte aufweist und ihre Viskosität geringer ist, kann der höhere Hold-up auf eine bessere Benetzung der Packung durch CB/EB zurückgeführt werden.

Die in Kapitel 5.3.2 zum Vergleich herangezogenen Literaturwerte von (Janzen et al., 2013) stimmen sehr gut mit dem in dieser Arbeit für Wasser gemessenen Hold-up überein. Der von Suess und Spiegel bestimmte Wert ist geringfügig höher und entspricht eher den Werten für CB/EB. Der von Janzen et al. für die Hochleistungspackung M752.Y gemessene Wert sollte aber unterhalb der Werte von M500.Y und Wasser liegen, da die Hochleistungspackung durch die



Neigung der Wellung von 90° im Bereich der Übergänge weniger Flüssigkeit enthält. Es kann daher geschlussfolgert werden, dass eher der von Suess gemessene Wert für den Bulk einer M500.Y repräsentativ ist und die geringeren, in dieser Arbeit gemessenen Werte darauf zurückzuführen sind, dass nicht der gesamte Kolonnenquerschnitt mit Packungselementen ausgefüllt ist.

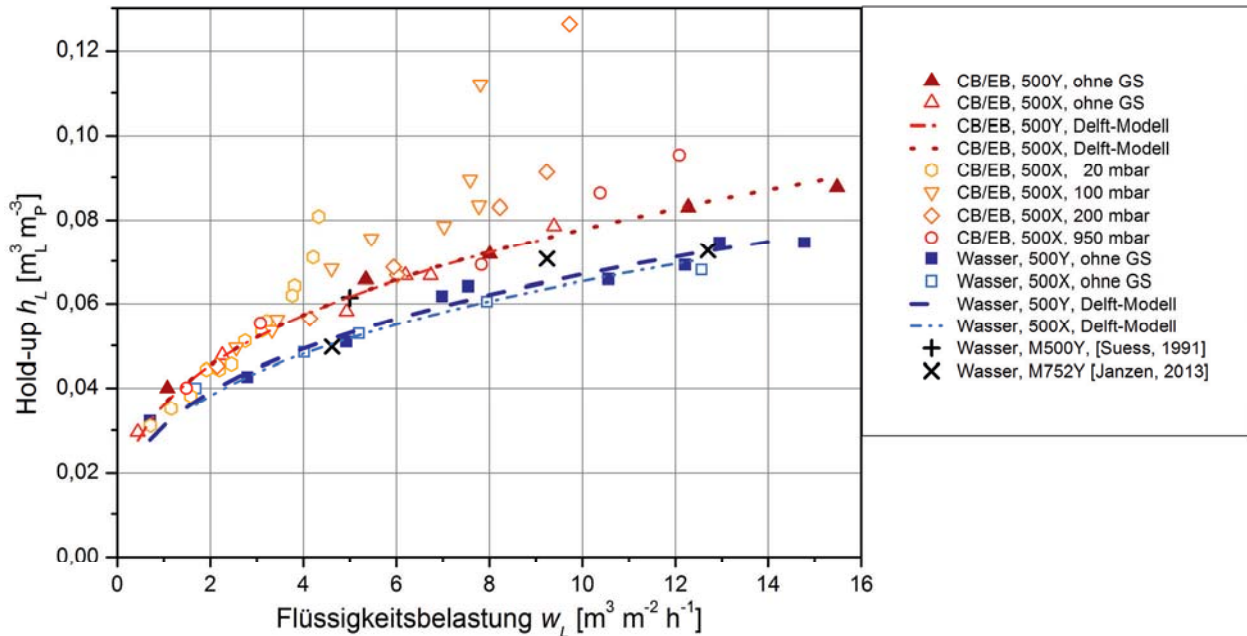


Abbildung 5.13: Vergleich des Hold-up in Abhängigkeit der Flüssigkeitsbelastung für das Fluid CB/EB mit Gegenstrom bei verschiedenen Betriebsdrücken und ohne Gegenstrom, sowie für das Fluid Wasser, die Packungen M500.Y und M500.X; Regression des Hold-up ohne Gegenstrom mit Delft-Modell (Olujic et al., 2004) mit Dichte und Viskosität der Fluide, angepasste Parameter sind in Tabelle 5.1 gegeben

Des Weiteren wurden mit Gl. 2.22, die das Delft-Modell zur Berechnung des Hold-up ohne Gasgegenstrom bzw. bei Vernachlässigung des Einflusses der Gasphase vorsieht, Regressionen für die experimentellen Werte erstellt. In dieser Korrelation wird die nach Nusselt berechnete Filmdicke mit der spezifischen Fläche der Packung a_p multipliziert. Tabelle 5.1 zeigt die variierten Parameter spezifische Fläche a_p und den Fließwinkel der Flüssigkeit α_L .

Tabelle 5.1: Angepasste Parameter für Hold-up ohne Gegenstrom für Gl. 2.22 (Delft-Modell)

| Stoffsystem | Packung | a_p [$\text{m}^2 \text{m}^{-3}$] | α_L [$^\circ$] |
|-------------|---------|--------------------------------------|-------------------------|
| CB/EB | 500.Y | 537,1 | 50,66 |
| CB/EB | 500.X | 537,6 | 50,67 |
| Wasser | 500.Y | 506,6 | 51,15 |
| Wasser | 500.X | 499,1 | 51,21 |

Dichte und Viskosität wurden konstant bei den tatsächlichen Werten der Fluide gehalten. Es zeigt sich, dass für CB/EB kein Einfluss des Packungstyps, also der Neigung der Strömungskanäle vorliegt. Auch wurde annähernd die gleiche spezifische Fläche bestimmt. Dies ist erstaunlich, da die verbauten Packungselemente vom Typ M500.X, bezogen auf den Kolonnenquerschnitt, eine geringere Oberfläche aufweisen. Auch ist der Wert mit etwa $537 \text{ m}^2 \text{m}^{-3}$, selbst unter Berücksichtigung der Oberflächen von Kolonneninnenwand und Randabweiser, signifikant

höher als die tatsächlich installierte spezifische Fläche. Für Wasser wurden geringere Werte für a_p erhalten, wobei der Wert für die M500.X den realen Gegebenheiten entsprechend niedriger ist. Beide Werte übertreffen jedoch die tatsächlich installierte Fläche stark. Die Fließwinkel sind für Wasser geringfügig höher. Die Werte von $\sim 51^\circ$ entsprechen dabei sehr gut dem effektiven Fließwinkel, der sich nach (Zogg, 1973) für einen Winkel der Wellung von 45° bei der M500.Y ergibt.

Um mögliche Ursachen für diese Abweichungen genauer zu betrachten, wurde in Abbildung 5.14 der statische und der gesamte Hold-up für die Fluide CB/EB und Wasser sowie für die Packungen M500.Y und M500.X aufgetragen. Zusätzlich wurde der gesamte Hold-up erneut mit dem Delft-Modell berechnet, wobei die tatsächlich installierten spezifischen Flächen $a_{p,m}$ und die effektiven Fließwinkel nach Zogg zur Berechnung verwendet wurden.

Die bereits in Kapitel 5.3.1 diskutierten Unterschiede des statischen Hold-up sind gering und liegen in der Größenordnung der Streuung des dynamischen Hold-up, stellen aber für geringe Flüssigkeitsbelastungen einen relevanten Beitrag zum Gesamtwert dar. Auch stellen die absoluten Werte des statischen Hold-up einen großen Beitrag zum gesamten Hold-up dar. Für Wasser wurde für die Packung M500.X ein geringfügig höherer statischer Hold-up gemessen, für CB/EB war der Wert für M500.Y größer. Die Beobachtung für CB/EB stimmt dabei mit den Ergebnissen von (Sidi-Boumedine und Raynal, 2005) für Wasser und wässrige Lösungen überein. Die von Sidi-Boumedine und Raynal untersuchte Packung hatte eine der in dieser Arbeit verwendeten Mellapak 500 ähnliche, hohe spezifische Oberfläche, wies aber keine Prägung auf. Des Weiteren ist, wie bereits diskutiert, die Struktur der in dieser Arbeit verwendeten Packungselemente vom Typ M500.X feiner.

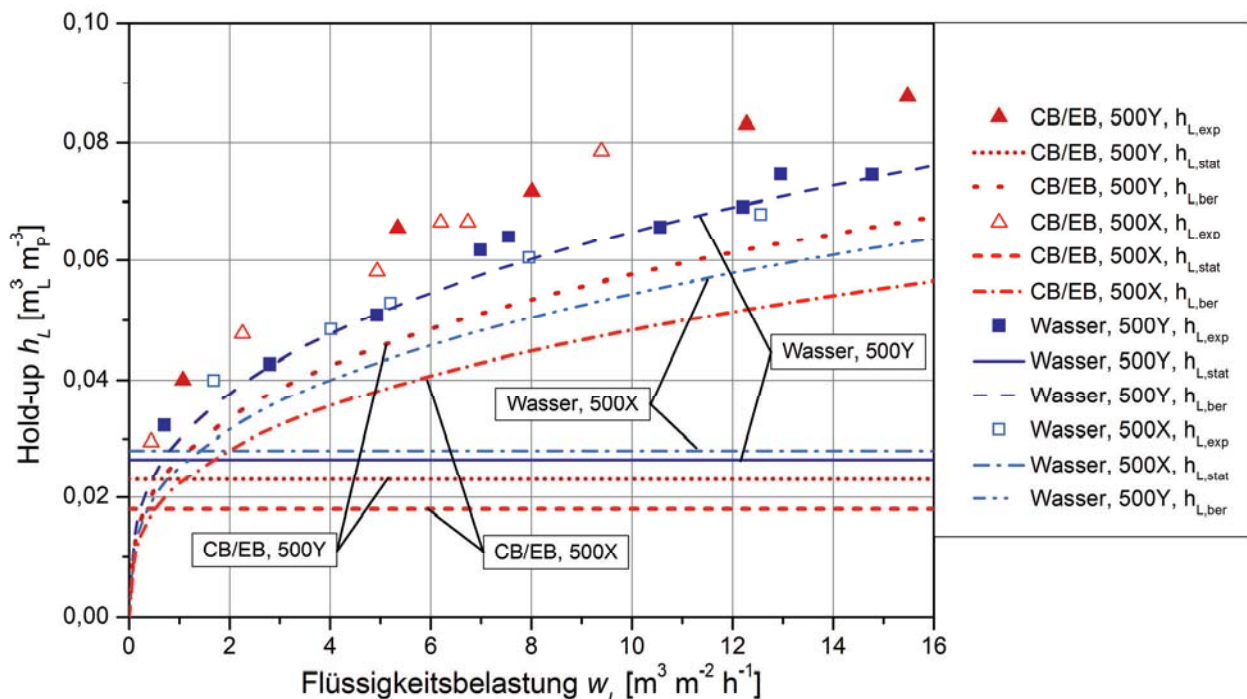


Abbildung 5.14: Vergleich des statischen und des gesamten Hold-up der Flüssigkeit in Abhängigkeit der Flüssigkeitsbelastung für die Packungen M500.Y und M500.X und die Fluide Wasser und die Mischung Chlorbenzol/Ethylbenzol; $h_{L,ber}$: Werte des gesamten Hold-up wurden mit der Gleichung des Delft-Modell für den Bereich unterhalb des Staupunktes mit den Stoffdaten der Fluide bei Raumtemperatur und den in Tabelle 3.1 gegebenen spezifischen Flächen $a_{p,m}$ der verwendeten Packungselemente berechnet



Stärkeren Einfluss auf den gesamten Hold-up haben die sich in ihrem Benetzungsverhalten unterscheidenden Stoffsysteme auf $h_{L,stat}$. Obwohl der statische Hold-up für CB/EB niedriger ist, zeigt Abbildung 5.14, dass der dynamische Hold-up für CB/EB signifikant höher ist und bereits ab Flüssigkeitsbelastungen $w_L > 1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ der gesamte Hold-up für CB/EB den für Wasser bestimmten Wert übersteigt. Die in Abbildung 5.14 aufgetragenen, nach Gl. 2.22 berechneten Werte zeigen für die Packung M500.Y und Wasser eine gute Übereinstimmung. Da die Elemente der Packung M500.X einen geringeren Durchmesser aufweisen und so auch die installierte, zur Berechnung herangezogene, spezifische Fläche geringer ist, resultiert ein niedrigerer Hold-up. Die im Experiment gemessenen Werte werden daher signifikant unterschätzt. Die in die Berechnung der Filmdicke eingehende niedrigere Viskosität von CB/EB gegenüber Wasser führt zu einem niedrigeren Hold-up. Der im Vergleich zu Wasser höhere experimentelle Hold-up für CB/EB wird durch das Modell daher unterschätzt.

Die Betrachtung der Ergebnisse zeigt, dass das Delft-Modell die Abhängigkeit des gesamten Hold-up von der Flüssigkeitsbelastung insgesamt gut abbildet, bei niedrigeren Flüssigkeitsbelastungen der Menge des statischen Hold-up aber nicht Rechnung trägt. In (Bratmöller und Scholl, 2015) konnte gezeigt werden, dass der Einfluss erhöhter Viskosität auf den Hold-up mit dem Delft-Modell bei Berücksichtigung des Gegenstromes von Gas gut beschrieben werden kann, bei Anwendung der im Modell definierten Korrelation für die benetzte Fläche anstelle der gesamten Fläche aber zu niedrige Werte für den Hold-up resultieren. Für die Modellierung des Stoffübergangs bedeutet dies, dass für geringe Flüssigkeitsbelastungen, also insbesondere für die Versuche bei 20 mbar, mit einer Verschlechterung der Ergebnisse gerechnet werden muss.

5.4 Untersuchung der Verweilzeit der Flüssigkeit

Im folgenden Kapitel wird die Verweilzeit der Flüssigkeit in der Kolonne untersucht. Zunächst werden die Verteilung der Verweilzeit und der Einfluss der Flüssigkeitsbelastung auf die Verteilung betrachtet, wobei Wasser als Fluid verwendet wurde, um Natriumchlorid als Tracer nutzen zu können. Anschließend wird die Auswirkung des Gegenstromes von Wasserdampf auf die Verweilzeit der Flüssigkeit anhand charakteristischer Quantile der Verteilung diskutiert. Des Weiteren werden Ergebnisse der Messung der Verweilzeit durch eine sprunghafte Änderung der Flüssigkeitsbelastung am Kopf und Messung der Antwortfunktion unterhalb der Packungsbetten vorgestellt. Diese Methode wurde für Wasser und eine CB/EB Mischung angewendet und zeigte deutliche Unterschiede für diese Fluide. Abschließend werden die verschiedenen Verweilzeiten bzw. Quantile genutzt, um korrespondierende Werte des Hold-up der Flüssigkeit zu berechnen. Auf dieser Basis erfolgt ein Vergleich beider Methoden zur Messung der Verweilzeit untereinander und mit den zuvor präsentierten Ergebnissen der Messung des statischen und dynamischen Hold-up. Der Vergleich ermöglicht weiterhin Rückschlüsse auf die Durchmischung der Flüssigkeit, die in der Kolonne in unterschiedlichen Strömungsmorphologien vorliegt bzw. diese durchfließt.

5.4.1 Einfluss der Flüssigkeitsbelastung auf die Verweilzeitverteilung

Zunächst soll die Verteilung der Verweilzeit der Flüssigkeit in der verwendeten Miniplant-Kolonne betrachtet werden. Diese Messungen wurden mit der Packung M500.Y mit Wasser als Fluid bei Umgebungsbedingungen durchgeführt. Abhängig von der durch die Pumpe

eingetragenen Leistung und der Raumtemperatur resultierten Temperaturen zwischen 19 °C und 22 °C. Am Kopf der Kolonne wurde dem Rücklauf eine konzentrierte Salzlösung in Form eines Impulses zugegeben und die Salzkonzentration unterhalb der Packungen durch Messung der Leitfähigkeit detektiert. Vor der Verteilung der Flüssigkeit auf der Packung floss die Flüssigkeit dabei zunächst durch ein Glasrohr, das ein Flüssigkeitsvolumen von etwa 110 mL enthielt. Die erhaltenen Verteilungen beinhalten daher den Einfluss dieses Strömungsweges. Abbildung 5.15 A zeigt eine Auswahl der gemessenen Dichteverteilungen. Allgemein weisen die Verteilungen die Form einer logarithmischen Normalverteilung auf. Nach etwa 40 s wurden die ersten Änderungen der Leitfähigkeit detektiert, was der minimalen Verweilzeit eines Flüssigkeitselementes entspricht. Daraufhin nimmt die Konzentration des Salzes sprunghaft zu und erreicht in Abhängigkeit der Flüssigkeitsbelastung nach 60 s bis 200 s ein Maximum, das im Folgenden als Peak bezeichnet wird. Anschließend nimmt die Salzkonzentration wieder ab, wobei der Gradient geringer ist als bei der vorigen Zunahme und die Verteilungen für geringe Flüssigkeitsbelastungen zunehmend flacher auslaufen.

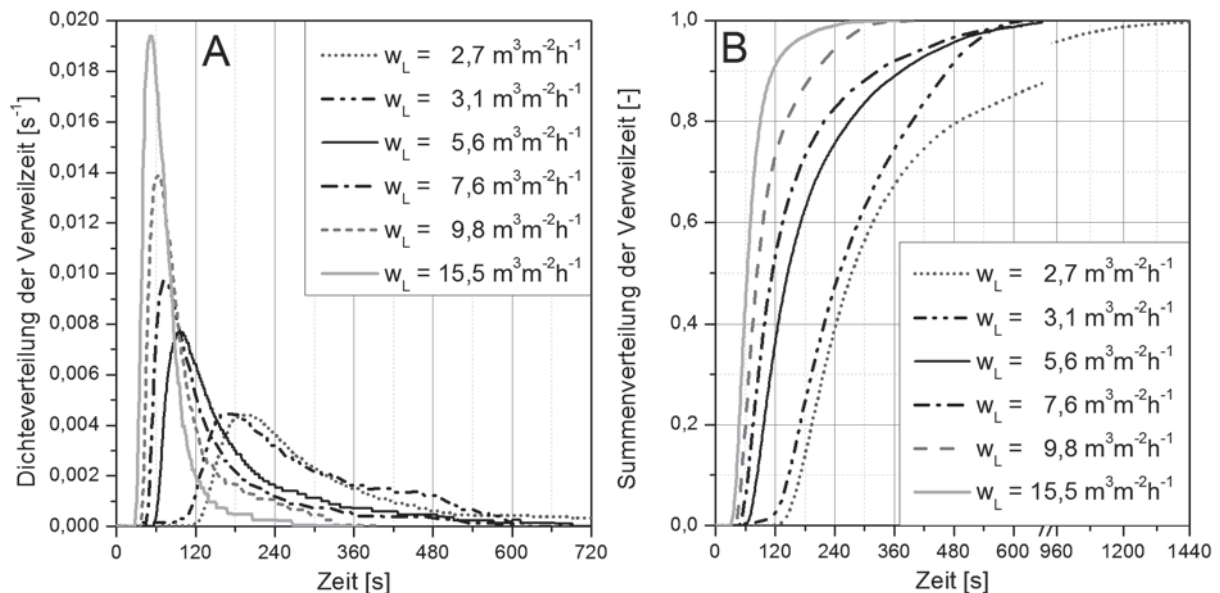


Abbildung 5.15: Einfluss der Flüssigkeitsbelastung auf die Verweilzeitverteilung; A: Dichteverteilungen, B: Summenverteilungen

Entsprechend der Verbreiterung nimmt die Höhe der Peaks ab. Mit abnehmender Flüssigkeitsbelastung ist eine Verschiebung der linken Flanke der Peaks zu höheren Verweilzeiten zu beobachten. Dies resultiert für die in Abbildung 5.15 B dargestellten Summenkurven in einem späteren Anstieg der Kurven. Die zunehmende Breite der Peaks hingegen bedingt das zu beobachtende Abflachen der Summenkurven. Beide Effekte bedingen, dass gleiche Quantile bei höheren Verweilzeiten erreicht werden. Zu beachten ist weiterhin die für $w_L < 5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ sehr starke Zunahme der Zeit des Beginns des Anstiegs der Dichteverteilungen t_{Anstieg} . Dies deutet auf eine Änderung des Mechanismus der Benetzung der Packungsoberfläche hin und ließe sich durch eine diskontinuierliche Benetzung der Oberfläche erklären, bei welcher einzelne Tropfen über die Oberfläche der Packung laufen. Die in diesem Fall zu leistende Benetzungsarbeit würde die Verschiebung des Peaks zu höheren Verweilzeiten erklären. Die fortwährende Vermischung eines am Kolonnenkopf aufgegebenen, salzhaltigen Tropfens mit stagnierender, salzloser

Flüssigkeit in der Prägung der Packung würde die starke Verbreiterung der Peaks erklären. So ist das 50 % Quantil bei $w_L = 3,1 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ erst nach etwa 240 s erreicht, während nach dieser Zeit für $w_L = 15,5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bereits fast die gesamte Salzmenge aus der Kolonne eluiert ist.

Grundsätzlich ist aufgrund verschiedener Effekte mit einer Abweichung der Verweilzeit von einer schmalen, impulsförmigen Antwort zu rechnen. Zunächst erfordert die Einspritzung der Salzlösung eine gewisse Zeit. Die Einspritzung erfolgt innerhalb von $t \approx 1 \text{ s}$, wodurch eine Abweichung von einem idealen Dirac-Impuls entsteht. Auch wird es auf dem Strömungsweg des Rücklaufes vom Punkt der Einspritzung bis zum Flüssigkeitsverteiler oberhalb der Packungen in Abhängigkeit der Turbulenz bereits zu einer Verbreiterung des Impulses kommen. Dieser sollte in zukünftigen Messungen durch eine separate Messung der Leitfähigkeit direkt unterhalb des Verteilers erfasst werden. Diese Position ist derzeit jedoch schwer zugänglich. Es ist aber anzunehmen, dass weiterhin die folgenden Punkte maßgeblich für die gefundene Ausbildung der Verteilung der Verweilzeit sind:

- Abhängig von der Position einer Packungslage innerhalb eines Packungselementes weisen die Lagen eine unterschiedliche Breite auf. Strömt Flüssigkeit nicht in einer idealen Zig-Zag-Linie durch die Kanäle jeweils gegenüberliegender Lagen, sondern durch eine schmale Packungslage und am Rand der Packung herab (siehe senkrecht abfließende Flüssigkeit links in Abbildung 2.5), resultiert ein kürzerer Strömungsweg. Auch fließt diese Flüssigkeit mit einer höheren Strömungsgeschwindigkeit.
- Flüssigkeit, die an der Kolonneninnenwand abläuft hat einen geringeren Strömungsweg und eine höhere Geschwindigkeit als auf der Packung ablaufende und wird erst durch den nächsten Randabweiser wieder in die Packung gefördert.
- Sind nicht alle Kanäle gleich stark mit Flüssigkeit beaufschlagt, resultieren unterschiedliche mittlere Strömungsgeschwindigkeiten der Film- bzw. Rinnsalströmung.
- Bei niedrigen Flüssigkeitsbelastungen sind wahrscheinlich einzelne Kanäle besser benetzt als andere. In ersteren herrscht eine höhere Strömungsgeschwindigkeit. Besonders aus dem Aufbrechen der Rinnsal- oder Filmströmung und dem Übergang in das Tropfenregime resultieren starke Unterschiede.

Während die ersten Effekte stark durch den Durchmesser der Packungselemente beeinflusst werden und durch den im Miniplantmaßstab geringen Durchmesser zu einer Verbreiterung der Verteilungen beitragen könnten, ist anzunehmen, dass die zuletzt genannten Effekte durch Fehlverteilung bei hohen Durchmessern zunehmen. Inwiefern der Beginn eines Peaks der Dichteverteilungen, der Peak, die mittlere Verweilzeit oder verschiedene Quantile den Hold-up in der Kolonne abbilden wird in Kapitel 5.4.5 betrachtet.

Unabhängig von diesen Effekten, welche die Breite und Form eines idealen Peaks beeinflussen, ist die Asymmetrie der Verteilungen in Form einer logarithmischen Verteilung zu betrachten. Es ist anzunehmen, dass diese Asymmetrie und die resultierende Verschiebung der mittleren Verweilzeit t_m zu Zeiten $t_m > t_{Peak}$ durch in der Packung vorhandene Flüssigkeitsvolumina herbeigeführt wird, die statisch vorliegen und nicht ideal mit der ablaufenden Flüssigkeit durchmischt werden. In zukünftigen Arbeiten könnte eine Modellierung der Verweilzeit als Funktion des Anteils verschiedener Strömungsformen und der Mischvorgänge genutzt werden, um Ergebnisse aus der Messung der Verweilzeit mit tomographischen Untersuchungen und

Ansätzen zur Berechnung des Stoffübergangs, wie den Hydrodynamischen Analogien (Shilkin und Kenig, 2005), zu verknüpfen. So wurden in der Arbeit von (Janzen et al., 2014) Erkenntnisse aus tomographischen Untersuchungen genutzt, um in einer Modellierung verschiedene Strömungsformen zu berücksichtigen. Hierbei wurde die Zwickelflüssigkeit (contact-point liquid) bzw. ihr Anteil am gesamten Hold-up verwendet, um die Abstände von Mischungspunkten in der Packung zu modifizieren. Diese würden andernfalls nur durch die Geometrie und die spezifische Oberfläche der Packung bestimmt. Die Messung und Modellierung der Verweilzeit und ihrer Verteilung bietet dabei eine Ergänzung zur Tomographie bzw. eine Möglichkeit zur Vertiefung des Verständnisses der Fluidodynamik und damit einer Verbesserung der Berechnung des Stofftransportes.

Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einfluss der Flüssigkeitsbelastung auf die Verweilzeitverteilungen untersucht werden. Hierzu wurden die mittlere Verweilzeit t_m und die aus den Summenkurven zugänglichen Quantile t_x sowie weitere charakteristische Punkte bestimmt. Diese Punkte sind der Beginn des Anstiegs $t_{Anstieg}$ der Leitfähigkeit und der Peak, das heißt der Zeitpunkt t_{Peak} des Maximums der Verteilung. Diese sind in Abbildung 5.16 aufgetragen. Die enthaltenen Regressionen sind einfache Potenzfunktionen und dienen lediglich der Verdeutlichung der Trends. Der Beginn des Anstiegs der Leitfähigkeit $t_{Anstieg}$ erfolgt bei niedrigen Flüssigkeitsbelastungen nach etwa 40 s und sinkt für höhere Belastungen auf ein Niveau von 17 s.

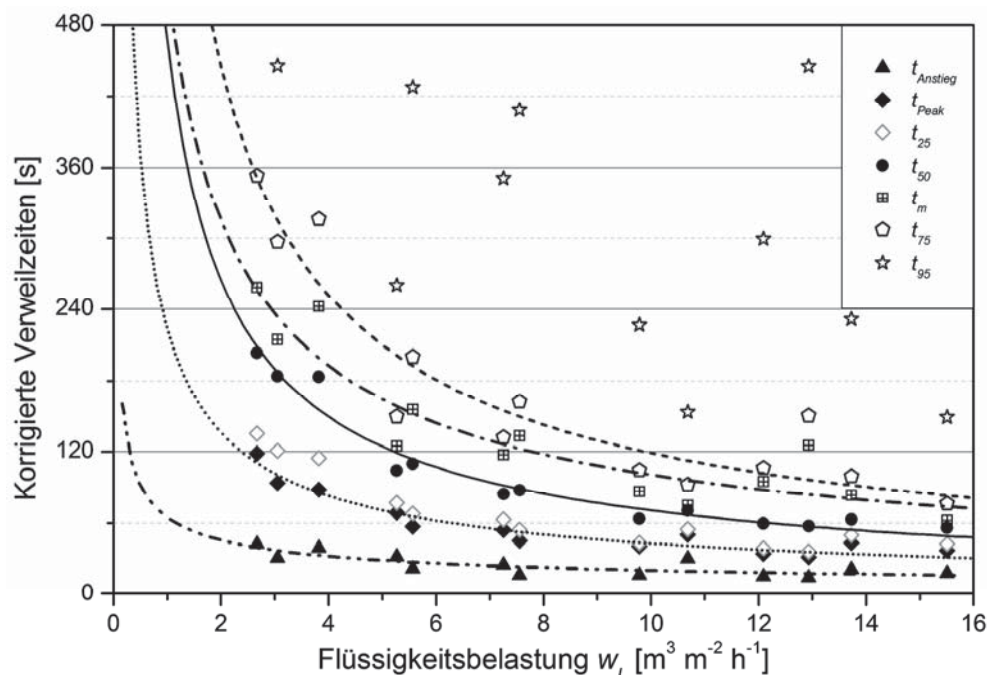


Abbildung 5.16: Quantile und charakteristische Punkte der Verweilzeitverteilung in Abhängigkeit der Flüssigkeitsbelastung; Messung mit NaCl als Tracer in Wasser bei Raumtemperatur

Das 25 % Quantil t_{25} der Verweilzeitverteilung entspricht sehr gut den Zeitpunkten t_{Peak} , welche für die Maxima der Peaks bestimmt wurden. Mit Werten von 120 s bis 40 s der Verweilzeit t_{Peak} kann eine Relation von $t_{Peak} = 2,3 \cdot t_{Anstieg}$ beobachtet werden. Es ist hervorzuheben, dass dieses Verhältnis unabhängig von der Flüssigkeitsbelastung ist. Die Verweilzeit t_{50} ist im untersuchten Bereich der Flüssigkeitsbelastung mit 200 s bis 57 s um einen Faktor von 1,7 gegenüber t_{Peak}



erhöht, der ebenfalls unabhängig von der Flüssigkeitsbelastung ist. Die für eine Bestimmung des durchströmten Flüssigkeitsvolumens maßgebliche mittlere Verweilzeit weist Werte größer als t_{50} auf und ist um einen Faktor von 2,4 größer als t_{Peak} . Auch die weiteren Quantile weisen feste Faktoren in Bezug auf t_{Peak} auf, jedoch nimmt die Streuung der Einzelwerte stark zu. Generell ist die Abnahme der Verweilzeiten für $w_L < 5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ am stärksten ausgeprägt.

Die Verhältnisse der Verweilzeiten sind in Abbildung 5.17 über der Flüssigkeitsbelastung dargestellt. Auch für sehr geringe Flüssigkeitsbelastungen $w_L < 5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ sind keine Abweichungen der Verhältnisse festzustellen. Die festen Verhältnisse in Relation zu t_{Peak} können auf die Überlagerung von zwei der eingangs genannten Vorgänge zurückgeführt werden. Zum einen kann die Flüssigkeit auf Strömungswegen unterschiedlicher Länge mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durch die Packung fließen. An der Kolonneninnenwand abfließende Flüssigkeit hat einen kürzeren Weg zurückzulegen und strömt bei gleicher Flüssigkeitsbelastung schneller. Für ein dort abfließendes Volumenelement besteht bei jedem Randabweiser eine gewisse Wahrscheinlichkeit in die Packung gefördert zu werden. Aber auch innerhalb der Packung werden unterschiedlich lange Strömungswege auftreten. Über die Höhe aller 24 Packungselemente ergibt sich hieraus wahrscheinlich bereits eine stetige Dichteverteilung der Verweilzeit.

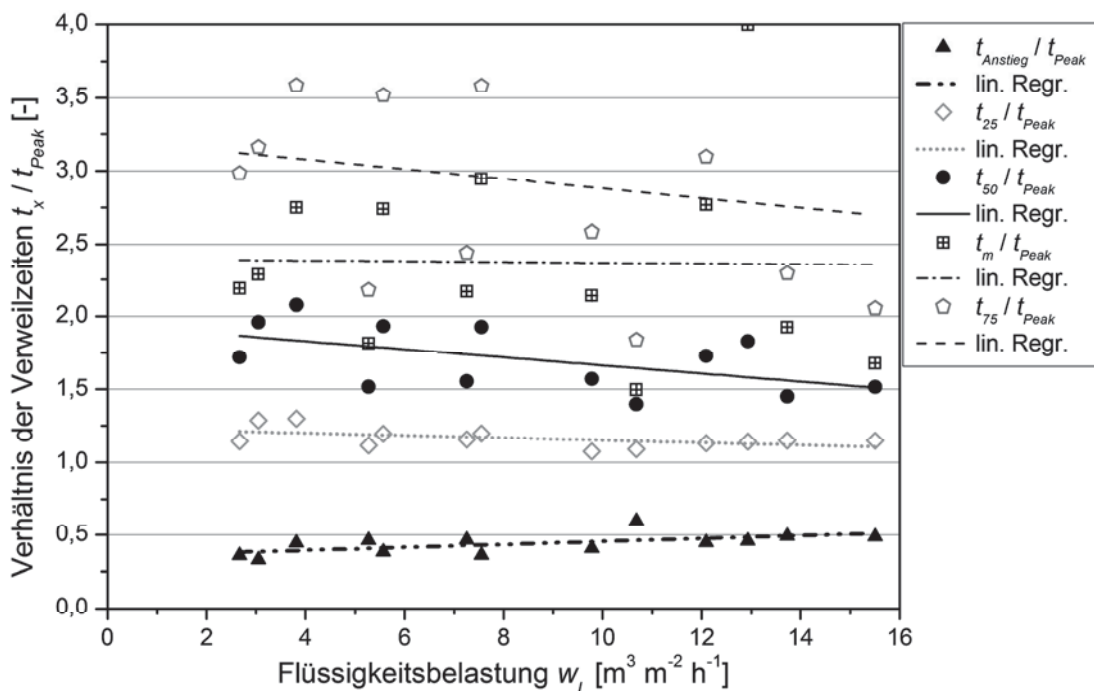


Abbildung 5.17: Verhältnis verschiedener Quantile und Punkte der Verweilzeitverteilungen in Abhängigkeit der Flüssigkeitsbelastung

Zum anderen kommt es in Rinnsalen und Filmen zu einer Verteilung der Strömungsgeschwindigkeit über der Filmdicke. Die maximale Geschwindigkeit u_{max} im Rieselfilm ohne Gasgegenstrom tritt an der Filmoberfläche auf. Für diese gilt nach (Brauer, 1971)⁴ im Fall dünner Filme in guter Näherung ein Verhältnis von $u_{max}/u_m = 1,5$ zur mittleren Filmgeschwindigkeit. Es kann daher postuliert werden, dass sich die gemessenen Verteilungen aus der Kombination dieser Effekte ergeben. Die Asymmetrie der Verteilungen mit teils stark ausgeprägtem Tailing ist aber

⁴ Kapitel 14



wahrscheinlich auch auf den Einfluss stagnierender Flüssigkeit zurückzuführen. Aus der Auftragung in Abbildung 5.17 wird auch deutlich, dass die Werte der mittleren Verweilzeit t_m relativ stark streuen und daher im Sinne einer Berechnung des Hold-up nicht gut geeignet sind.

Die starke Streuung dieser Werte resultiert aus dem Zusammenspiel von Tailing und einer Drift der gemessenen Leitfähigkeit bei unvollkommener Korrektur der Basislinie. Das Tailing muss teilweise auch auf den Einfluss des Zulaufbereiches zwischen der Position der Einspritzung und der Aufgabe auf die Packung zurückgeführt werden, in dem es Totzonen gab. Zwischenzeitlich durchgeführte Messungen mit einer verbesserten, das heißt im Querschnitt wesentlich reduzierten Zuführung des Rücklaufs und damit einem engeren Verweilzeitverhalten legen dies nahe. Nachfolgend wird in Kapitel 5.4.5 überprüft, inwiefern die mittlere Verweilzeit t_m als Maß für den Hold-up der Flüssigkeit in der Kolonne geeignet ist.

5.4.2 Einfluss der Gasbelastung auf die Verweilzeitverteilung

Um zu betrachten, welchen Einfluss der Gegenstrom von Gas bzw. Dampf auf die Verweilzeit und ihre Verteilung hat, wurden Versuche mit Wasser als Betriebsstoff unter Siedebedingungen, also im Gegenstrom von flüssigem und dampfförmigem Wasser durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.18 vergleichend mit ausgewählten Punkten der bereits diskutierten Verweilzeitverteilungen ohne Gegenstrom bei Raumtemperatur dargestellt. Bei den Versuchen mit Gegenstrom wurde Wasser bei Drücken von 100 mbar und 200 mbar zum Sieden gebracht und Gasbelastungen zwischen $1 \text{ Pa}^{0,5}$ und $2 \text{ Pa}^{0,5}$ eingestellt. Für den Betriebsdruck 100 mbar kam es für Belastungen geringfügig oberhalb $2 \text{ Pa}^{0,5}$ zum Fluten, bei 200 mbar wurde der Flutpunkt etwas früher erreicht. Die maximale Gasbelastung ist also signifikant geringer als der für die Testgemische CB/EB und MB/MP bestimmte Wert von $F_{G,max} > 3 \text{ Pa}^{0,5}$. Dies kann wahrscheinlich auf das abweichende Benetzungsverhalten von Wasser und Unterschiede des Verhaltens der Flüssigkeitsfilme bzw. sich ablösender Tropfen zurückgeführt werden. Für die Interpretation der Ergebnisse ist einschränkend anzumerken, dass die Versuche ohne Gegenstrom bei Raumtemperatur durchgeführt wurden und entsprechende Unterschiede der physikalischen Stoffeigenschaften gegenüber dem Verhalten bei den jeweiligen Siedetemperaturen vorliegen. Die Unterschiede sind jedoch gering und werden in der weiteren Diskussion nicht berücksichtigt.

Werden zunächst die mit Gegenstrom von Wasserdampf gemessenen Verweilzeiten $t_{Anstieg}$ betrachtet, so entsprechen die bei Gasbelastungen $1 \text{ Pa}^{0,5} < F_G < 1,8 \text{ Pa}^{0,5}$ gemessenen Zeiten der extrapolierten Potenzfunktion der Werte ohne Gegenstrom oder sind geringer. Die mit Pfeilen markierten Verweilzeiten wurden im Zustand des Flutens der Kolonne gemessen. Die Streuung der Messwerte im Flutzustand bei 100 mbar resultiert zum einen aus einer unterschiedlich stark ausgeprägten Ausdehnung des Bereiches, in dem Flüssigkeit aufgestaut wurde, und zum anderen aus einem nicht definiert wiederholbarem Zustand unter diesen Bedingungen. Für die Werte bei 100 mbar und 200 mbar ist eine Zunahme der Verweilzeit gegenüber dem Verhalten ohne Gegenstrom zu erkennen. Die Verweilzeiten t_{Peak} unterhalb des Flutpunktes folgen ebenfalls der Extrapolation der Zeiten ohne Gegenstrom sehr gut, während die im Zustand des Flutens gemessenen Werte klar oberhalb der Regression liegen. Für die Zeiten t_{50} ist eine starke Streuung der Ergebnisse zu beobachten. Die Verweilzeiten im Flutzustand sind signifikant größer als jene bei niedrigerer Gasbelastung. Jedoch liegen für t_{50} viele der Werte bei niedrigerer Gasbelastung unterhalb der extrapolierten Korrelation ohne Gasgegenstrom.

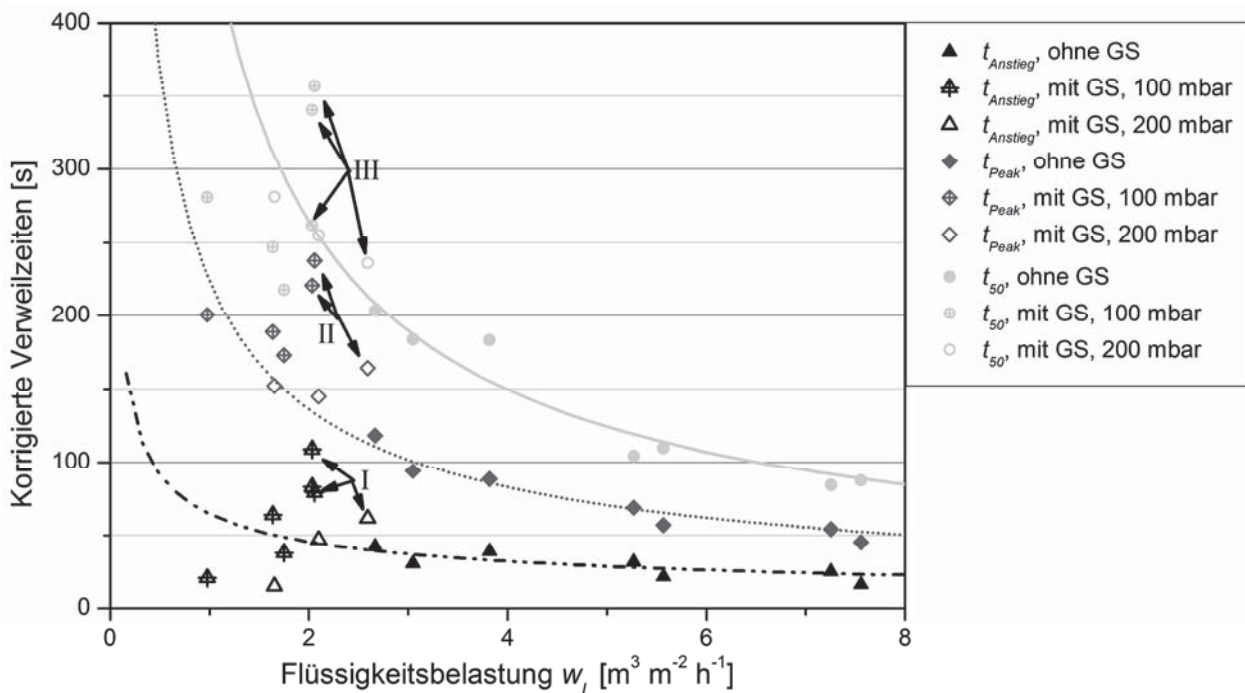


Abbildung 5.18: Vergleich charakteristischer Punkte der Verweilzeitverteilung mit und ohne Gegenstrom; die im Zustand des Flutens durchgeführten Messungen sind jeweils mit Pfeilen markiert

Interessant ist die Feststellung, dass nur im Falle des Flutens eine signifikante Zunahme der Verweilzeit gemessen werden konnte, während die in Abbildung 5.13 dargestellten Messwerte des Hold-up bereits für Gasbelastungen oberhalb des Staupunktes eine Zunahme zeigen. An dieser Stelle sind weitere Messungen der Verweilzeit ohne Gegenstrom im Bereich der Flüssigkeitsbelastung $w_L < 2,7 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ und Versuche mit Gegenstrom bei höheren Betriebsdrücken und damit höheren Flüssigkeitsbelastungen notwendig. Es kann jedoch festgehalten werden, dass die durch die Interaktion der Phasen an ihrer Grenzfläche erwartete Abnahme der maximalen Strömungsgeschwindigkeit der flüssigen Phase durch Zunahme der Verweilzeiten t_{Anstieg} und t_{Peak} gut abgebildet wird. Die für größere Quantile nicht beobachtete Zunahme der Verweilzeit könnte dadurch bedingt sein, dass in diesem Bereich der Verweilzeitverteilung der Anteil und die Durchmischung der stagnierenden Flüssigkeit dominant sind. So kann das vom Gegenstrom unabhängige Verweilzeitverhalten dahingehend interpretiert werden, dass eine Abnahme der mittleren Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit durch eine bessere Durchmischung mit der Zwickelflüssigkeit kompensiert wird. Um diesen Zusammenhang aufzuklären, sollte in Zukunft eine gleichzeitige Messung der Leitfähigkeit in mehreren Querschnitten der Kolonne erfolgen. Dies erlaubt eine genauere Betrachtung der Vorgänge in den Schüssen, in denen es zum Aufstauen von Flüssigkeit bzw. der Ausbildung einer Sprudelschicht kommt.

Auch in Bezug auf das Verhalten der Verweilzeit im Gegenstrom ist eine zukünftige Untersuchung des Einflusses erhöhter Viskosität und die Betrachtung von Mischungen mit gegenüber Wasser verringerter Oberflächenspannung von großem Interesse. Die Absenkung der Oberflächenspannung ist dabei von Relevanz, da die zuvor dargestellten Versuche gezeigt haben, dass die maximale Gasbelastung wesentlich niedriger ist und der Hold-up mit Wasser signifikant vom Hold-up organischer Lösungsmittel abweicht. Daher ist grundsätzlich zu klären, ob die zuvor diskutierten Zusammenhänge auch bei Fluiden mit geringer Oberflächenspannung und daher abweichendem Benetzungsverhalten auftreten.

5.4.3 Messung der Verweilzeit mittels Flüssigkeitsimpulsen

Durch die Messung der Zeit zwischen einer Systemanregung am Kolonnenkopf in Form einer Sprungfunktion des Volumenstromes bis zur Detektion der Sprungantwort unterhalb der Packungen wurde die Zeit quantifiziert, welche die Flüssigkeit zur Durchströmung der Kolonne, genauer der Packungen, benötigt. Die entsprechend Gl. 3.19 um die Zeit zwischen dem Verlassen der Kolonne und dem Ort der Erfassung des Signals durch Wägung korrigierten Messwerte sind in Abbildung 5.19 für die Fluide Wasser und CB/EB in Abhängigkeit der Flüssigkeitsbelastung dargestellt.

Wenngleich mit etwa 5 s eine gewisse Streuung vorliegt, zeigen sich ein deutlicher Einfluss der Flüssigkeitsbelastung sowie Unterschiede zwischen den Fluiden. Für beide Fluide wurde der Volumenstrom des Rücklaufes sprunghaft erhöht und erniedrigt. Für geringe Flüssigkeitsbelastungen ist insbesondere für CB/EB ein deutlicher Einfluss der entsprechenden Benetzung und Entnetzung der Oberfläche zu erkennen, der für beide Fluide in längeren Zeiten für die Benetzung resultiert. Für CB/EB wurden für Flüssigkeitsbelastungen $w_L > 12 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ gleiche Verweilzeiten gemessen, für Wasser streuen die Zeiten bereits für $w_L > 9 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ um einen gemeinsamen Mittelwert von etwa 20 s. Dieser Wert wird ebenfalls von der Mischung CB/EB erreicht. Für geringere Flüssigkeitsbelastungen nimmt die Verweilzeit stark zu. Diese Zunahme deckt sich mit den Ergebnissen der Verweilzeitbestimmung mit NaCl als Tracer in Wasser, die zuvor dargestellt wurden. Wird die gemessene Zunahme für $w_L \rightarrow 0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ extrapoliert, steigt die Zeit im Fall der Benetzung für CB/EB auf 80 s an, für Wasser auf etwa 45 s. Bei Erniedrigung des Volumenstromes und resultierender Entnetzung erfolgt die Detektion der Reaktion zwischen 10 s und 15 s früher.

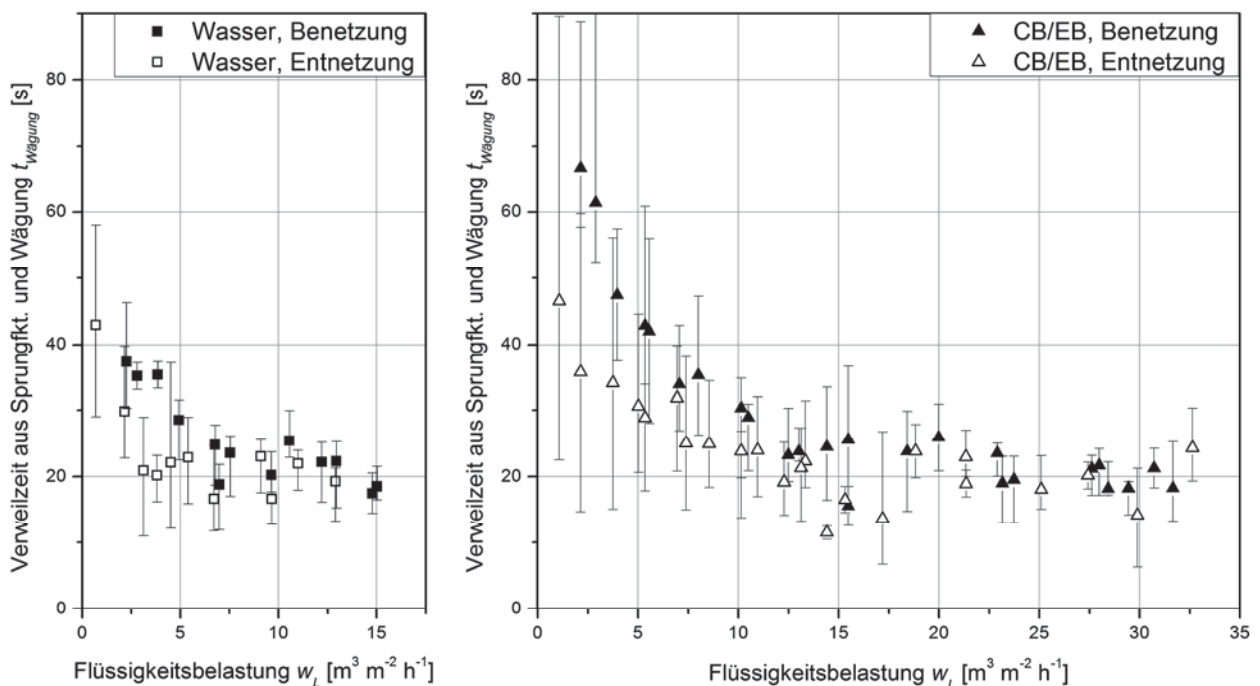


Abbildung 5.19: Laufzeit $t_{\text{Wägung}}$ zwischen einer Sprungfunktion des Volumenstromes der Flüssigkeit am Kolonnenkopf und der Sprungantwort unterhalb der Packungen bei Benetzung und Entnetzung für M500.Y; Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt; Fehlerbalken zeigen Beginn und Ende der Sprungantwort unterhalb der Packungen

Die Fehlerbalken in Abbildung 5.19 geben Beginn und Ende der Sprungantwort an. Eine genauere Betrachtung der Fehlerbalken zeigt, dass sich der Beginn der sigmoidal verlaufenden Sprungantwort, dargestellt durch das untere Ende der Fehlerbalken, in Abhängigkeit der Flüssigkeitsbelastung für die Entnetzung nur geringfügig verändert. Nur bei sehr geringen Werten $w_L < 4 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ steigt die Zeit von etwa 15 s auf 20 s bis 30 s an. Bei den Benetzungsversuchen nimmt die Zeit hingegen stärker zu. Werden die auf einer Einzellage gefundenen Vorgänge (Bradtmöller und Scholl, 2015) bei geringen Flüssigkeitsbelastungen betrachtet, genauer die intermittierende Benetzung der Packung durch ablaufende Tropfen, so kann angenommen werden, dass der gemessene Beginn der Sprungantwort die Geschwindigkeit dieser Tropfen charakterisiert. Da sich durch die unterschiedlichen Längen der Strömungskanäle verschiedene Strömungswege mit unterschiedlichen Weglängen ergeben, resultiert nicht eine sprungförmige Antwortfunktion, sondern der gemessene sigmoidale Verlauf (siehe hierzu Abbildung 3.6). Wird beachtet, dass die verwendeten Packungselemente vom Typ M500.Y nur etwa 70 % der Querschnittsfläche der Kolonne füllen (siehe Tabelle 3.1), korrespondiert der Bereich mit unterschiedlichen Verweilzeiten bei Be- und Entnetzung und Abnahme der Verweilzeit mit steigender Flüssigkeitsbelastung sehr gut mit dem für die Einzellagen gefundenen Übergangsbereich zu einer kontinuierlichen Film- bzw. Rinnsalströmung. Die unterschiedlichen Verweilzeiten unterhalb dieses Bereiches können dadurch erklärt werden, dass im Falle der Erhöhung der Flüssigkeitsbelastung zusätzliche Strömungskanäle benetzt werden. Das heißt es wird neue Packungsoberfläche überflossen, die zuvor nicht oder nur sehr geringfügig innerhalb der Vertiefungen der Prägung benetzt war. Das Abfließen durch Kanäle mit benetzten Vertiefungen der Prägung kann mit der von (Podgorski et al., 2001) beschriebenen höheren Geschwindigkeit von Tropfen bei hohen Ca-Zahlen verglichen werden. Für diesen Fall lösen sich von einem großen Tropfen kleine zurückbleibende Tröpfchen, welche die nachfolgenden Tropfen schneller abfließen lassen. Oberhalb des Übergangsbereiches ist von ablaufenden Filmen bzw. Rinnsalen auszugehen, für welche die in Abbildung 5.19 gezeigte konstante Verweilzeit unter Vernachlässigung des Anteils der benetzten Oberfläche eine konstante mittlere Filmgeschwindigkeit bedeuten würde. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass die benetzte Oberfläche oberhalb des Umschlagpunktes, wenn auch in geringerem Maße, mit der Flüssigkeitsbelastung weiter zunimmt.

Das unterschiedliche Verhalten der beiden Fluide Wasser und CB/EB ist wahrscheinlich auf die höhere Oberflächenspannung von Wasser zurückzuführen. Diese führt zu einem geringeren Anteil der benetzten Packungsoberfläche und größeren Tropfen, die entsprechend des von (Podgorski et al., 2001) gezeigten Zusammenhanges von Eötvös-Zahl und Kapillar-Zahl mit einer höheren Geschwindigkeit abfließen. Das Erreichen einer konstanten Verweilzeit $t_{\text{Wägung}}$ bzw. des postulierten Übergangs zur Filmströmung für CB/EB bei einer höheren Flüssigkeitsbelastung könnte durch die niedrigere Oberflächenspannung bedingt sein. So ist anzunehmen, dass sich an den Übergängen der Packungselemente im Falle von CB/EB kleinere Tropfen ablösen, die bei gleichem Volumenstrom eine höhere Anzahl von Strömungskanälen durchfließen und diese auf einer größeren Breite benetzen. Damit muss mehr Benetzungsarbeit geleistet werden, die Tropfen sind langsamer und der Übergang zur Rinnsal- bzw. Filmströmung erfolgt erst, wenn die Flüssigkeitsbelastung so hoch ist, dass alle Kanäle ausreichend stark benetzt sind. Für Wasser ist in Abgrenzung hierzu ein Mechanismus vorstellbar, bei dem zunächst einige Kanäle konti-

nuierlich durchflossen werden und durch eine weitere Erhöhung der Flüssigkeitsbelastung zusätzliche Kanäle benetzt werden. Für genauere Aussagen ist jedoch eine systematische Untersuchung des Einflusses der Oberflächenspannung auf die Strömungsformen auf Einzellen oder in Packungen mittels Tomographie notwendig.

5.4.4 Vergleich der Messmethoden

In Abbildung 5.20 sind die Ergebnisse beider Methoden der Verweilzeitbestimmung vergleichend dargestellt. Die Zeit bis zum Anstieg der Leitfähigkeit $t_{Anstieg}$ stimmt sehr gut mit der mittels Wägung bestimmten Verweilzeit $t_{Wägung}$ überein. Geringe Unterschiede können auf die Korrekturen der Verweilzeiten zurückgeführt werden. Es sei darauf hingewiesen, dass die Fehlerbalken für die durch Wägung erhaltenen Verweilzeiten das obere und untere Ende dieser Verteilungen darstellen. Dahingegen entspricht die Zeit t_{Peak} etwa dem 25 % Quantil der durch Leitfähigkeit gemessenen Verteilungen. Die Absolutwerte der Verweilzeit t_{Peak} nähern sich für hohe Flüssigkeitsbelastungen den Werten der Wägemethode und $t_{Anstieg}$ an, sind aber, wie bereits diskutiert, etwa um einen Faktor von 2,3 höher.

Es ist festzuhalten, dass mit den unterschiedlichen Messmethoden ggf. verschiedene Vorgänge erfasst werden. In beiden Fällen werden Verteilungen gemessen, die eine analoge Abhängigkeit von der Flüssigkeitsbelastung aufweisen. Die Rückvermischung zwischen am Kopf in die Kolonne eintretenden Volumenelementen, die bei geringen Flüssigkeitsbelastungen als Tropfen über die Packung laufen, mit statisch vorliegender Flüssigkeit spielt im Falle der sprunghaften Änderung des Volumenstromes wahrscheinlich keine Rolle. Diese läuft in Form einer Wellenfront durch die Packung. Es kann angenommen werden, dass die Verteilung der Verweilzeit aus unterschiedlich langen Strömungswegen resultiert.

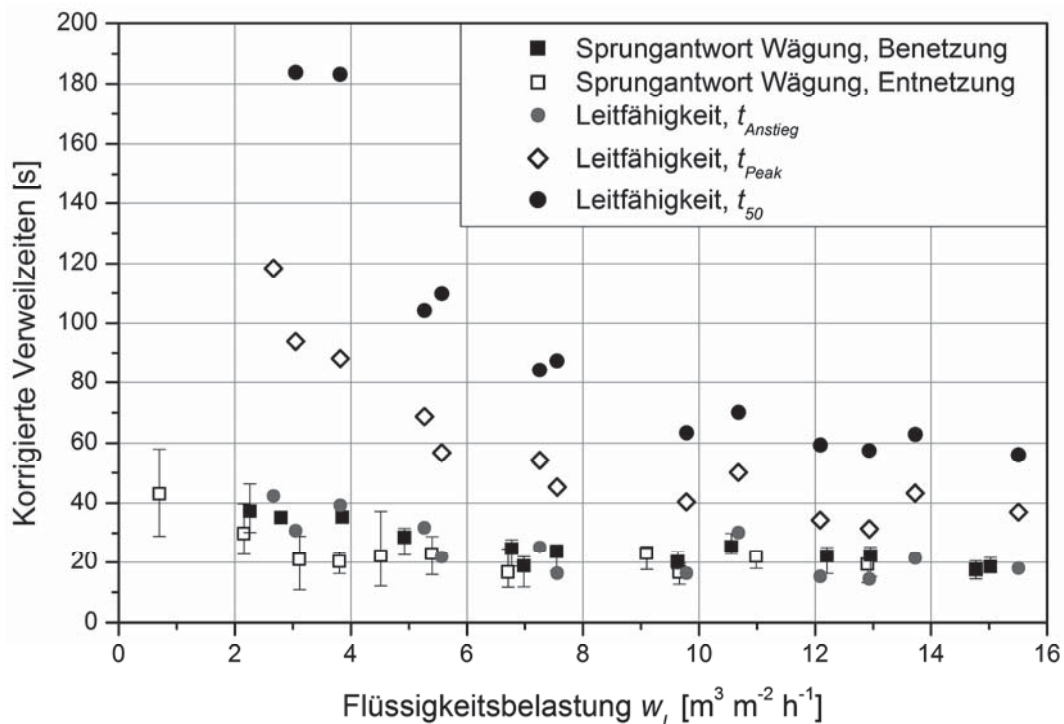


Abbildung 5.20: Vergleich der Verweilzeit $t_{Wägung}$ aus Messung über Wägung mit ausgewählten Punkten der Messung mittels Tracerinjektion; Für alle dargestellten Versuche wurde Wasser bei Raumtemperatur als Fluid und die Packung M500.Y verwendet



Die Verteilungen sind entsprechend symmetrisch, nur für den Fall der Benetzung und geringe Flüssigkeitsbelastungen kommt es zu Abweichungen. Es wird bei niedrigen Flüssigkeitsbelastungen der Anteil des Hold-up erfasst und charakterisiert, der als Tropfen-, Rinnsal- oder Filmströmung vorliegt. Dahingegen erfasst die Messung mittels Tracer auch die Vermischung der in diesen Strömungsformen vorliegenden Flüssigkeit mit statischer Flüssigkeit, wie der Zwickelflüssigkeit und der in der Prägung der Packung verharrenden Flüssigkeit. Die gute Übereinstimmung von $t_{Anstieg}$ und $t_{Wägung}$ kann derart interpretiert werden, dass die Impulse der Volumenstromänderung sich mit der Strömungsgeschwindigkeit an der Filmoberfläche fortpflanzen, die auch für den Zeitpunkt der ersten Detektion des Tracers relevant ist. Diese Größen können daher als Maß für die maximale Filmgeschwindigkeit angesehen werden. Dies wird dadurch gestützt, dass in den Versuchen mit Gasgegenstrom für $t_{Anstieg}$ die stärkste Änderung gefunden wurde.

Die Güte der Messmethode der Wägung war für hohe Flüssigkeitsbelastungen durch die Querschnitte der zum Behälter B2 führenden Schläuche und die resultierende Pulsation der Strömung beim Eintritt in den Behälter limitiert. Die Messungen wurden in einem System durchgeführt, das in erster Linie den Anforderungen des Vakuumbetriebes genügen musste. Durch Erhöhung des Durchmessers der Schläuche, Verwendung eines weicheren Materials, einer Waage mit höherer Auflösung oder einer alternativen direkten Messung des Volumen- oder Massenstromes der Flüssigkeit ließe sich eine merkliche Verbesserung erreichen. So würde die Streuung der Einzelwerte abnehmen, es wären geringere Änderungen des Volumenstromes zum Erhalt einer messbaren Änderung notwendig und aus dem zeitlichen Verlauf der Sprungantwort könnte die Übertragungsfunktion, also das Verhalten der Flüssigkeitsströmung in der Kolonne in Form einer Dichteverteilung, bestimmt werden. Beide hier untersuchte Fluide weisen eine geringe Viskosität bei unterschiedlichem Benetzungsverhalten auf. Die Messmethode bietet im Zusammenhang mit anderen Methoden ein großes Potential, den Einfluss der Viskosität auf das Fließverhalten zu untersuchen und für eine Modellierung der Fluidodynamik zukünftig Rückschlüsse auf die Strömungsmorphologie zu ziehen.

Zusammenfassend gibt der in den Verweilzeitmessungen erkannte Übergang zu konstanten Verweilzeiten bei Erhöhung der Flüssigkeitsbelastung für $t_{Wägung}$ zusammen mit analogen Ergebnissen aus den Versuchen mit Injektion eines Tracers einen Hinweis, in welchem Bereich der Flüssigkeitsbelastung mit einer starken Zunahme von a_{eff} zu rechnen ist und ab wann stattdessen eher eine Zunahme der Filmdicke δ_L resultiert. In Stofftransportmodellen, etwa dem Delft-Modell (Olujic et al., 2004), wird zur Berechnung der Filmdicken davon ausgegangen, dass die Flüssigkeit die gesamte Packungsoberfläche benetzt. Aus den hier dargestellten Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass dieses Modell für die hier untersuchte Packung für $w_L > 12 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ gute Werte für δ_L liefern wird, unterhalb sollte der Volumenstrom der Flüssigkeit zur Ermittlung der Filmdicke jedoch auf die benetzte Fläche bezogen werden.

5.4.5 Vergleich des aus Verweilzeiten berechneten Hold-ups mit direkten Messwerten

Die zuvor in Kapitel 5.4.1 und 5.4.3 dargestellten Verweilzeiten können unter Kenntnis des Volumenstromes der Flüssigkeit und der Höhe des Packungsbettes genutzt werden, um entsprechend Gl. 3.20 den Hold-up der Flüssigkeit zu berechnen. Für die Berechnung wurde eine Packungshöhe von 2,5 m zu Grunde gelegt. Diese setzt sich aus der Höhe der eigentlichen

Packung mit 2,448 m und einem Beitrag der trichterförmigen Flüssigkeitssammler unterhalb der Packungsbetten in Höhe von 0,052 m zusammen. Aus der Oberfläche der Flüssigkeitssammler wurde hierzu die Höhe eines Packungselementes gleicher Oberfläche berechnet. Für eine ideale Durchströmung der Packung in Form von Rinnsalen oder Filmen, ohne Totvolumen mit unvollständiger Durchmischung mit der ablaufenden Flüssigkeit, quantifiziert die mittlere Verweilzeit t_m den Hold-up. Abweichungen von diesem Zusammenhang können daher als Hinweis auf stagnierende Flüssigkeit herangezogen werden.

Abbildung 5.21 zeigt den Hold-up für das Fluid Wasser, der aus verschiedenen Punkten der Verweilzeitverteilungen (Messung mit Tracer) berechnet wurde und die entsprechenden Ergebnisse aus der Verweilzeitbestimmung mittels Volumenstromänderung (Detektion unterhalb der Packungen mittels Wägung) im Vergleich zu dem für Wasser durch direkte Wägung bestimmten Hold-up. Letzterer setzt sich aus dem statischen, in externen Versuchen bestimmten Wert $h_{L,stat}$ und dem dynamischen Hold-up $h_{L,dyn}$ zusammen, welcher mit der aus der Kolonne abtropfenden Flüssigkeit bestimmt wurde.

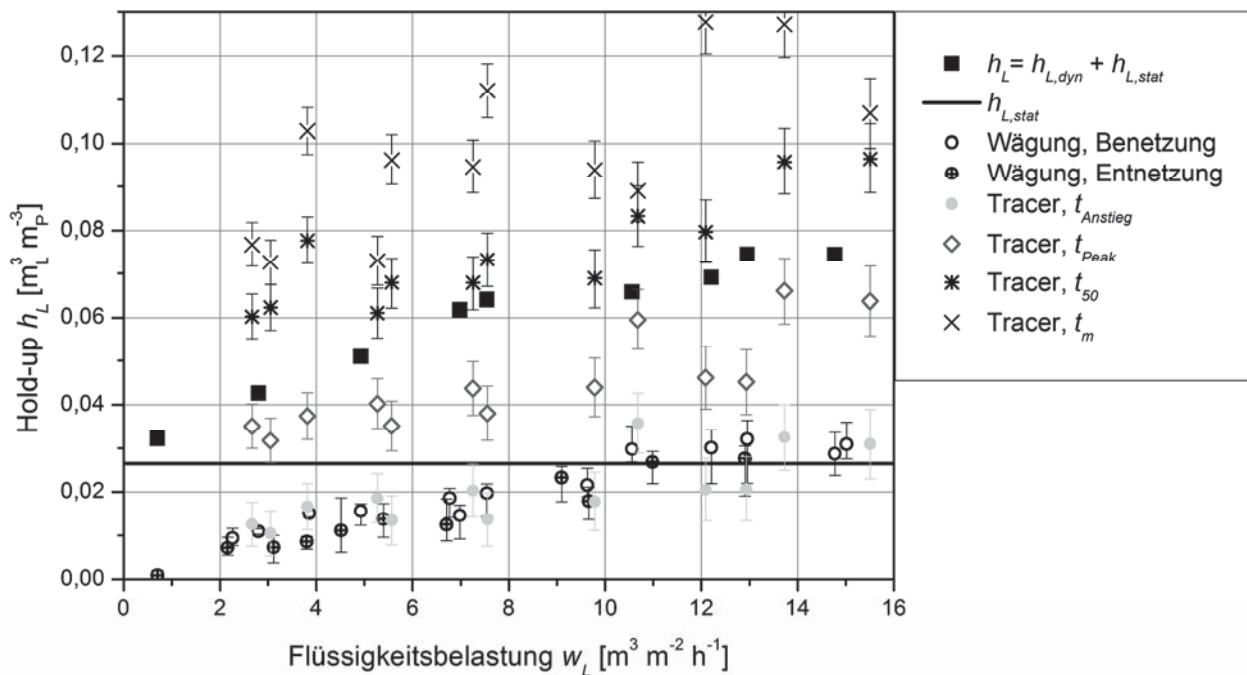


Abbildung 5.21: Vergleich des Hold-up aus direkter Messung von dynamischem und statischem Anteil und Hold-up berechnet aus Verweilzeiten $t_{Wägung}$, $t_{Anstieg}$, t_{Peak} und t_{50} in Abhängigkeit der Flüssigkeitsbelastung; Fehlerbalken $t_{Wägung}$: Beginn und Ende der Sprungantwort; Fehlerbalken $t_{Anstieg}$, t_{Peak} und t_{50} : Einfluss Messunsicherheit der Zeit von ± 2 s und Änderung Zeitkorrektur um ± 20 %

Es ist klar zu erkennen, dass die geringen Verweilzeiten aus der Wägung des Volumenstromes und aus $t_{Anstieg}$ zu einem Hold-up führen, der signifikant unterhalb der direkt gemessenen Werte h_L liegt. Die aus den Benetzungs- und Entnetzungsversuchen resultierenden Werte unterscheiden sich nur geringfügig. Für die Benetzungsversuche ist der berechnete Hold-up über dem gesamten Bereich der Flüssigkeitsbelastung etwa $0,005 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ P}$ höher. Auch die Fehlerbalken zeigen einen konstanten Wert. Dies ist zunächst erstaunlich, da die Diskrepanz der Verweilzeit bei Be- und Entnetzung bei geringen Flüssigkeitsbelastungen wesentlich höher ist und in diesem Bereich auch Beginn und Ende der Sprungantwort, welche die Fehlerbalken quantifizieren, stärker



divergieren. Die Faktorisierung der Verweilzeiten mit der Flüssigkeitsbelastung gleicht dies jedoch aus.

Der für Be- und Entnetzung berechnete Hold-up erreicht nur einen Wert von $0,03 \text{ m}^3_{\text{L}} \text{ m}^{-3}_{\text{P}}$, was 40 % des mittels direkter Wägung bestimmten Wertes h_{L} entspricht. Gegenüber den Ergebnissen aus der Verweilzeitbestimmung mittels Tracer ist zu bemerken, dass die Werte für $w_{\text{L}} \rightarrow 0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ gegen Null streben. Die aus der Verweilzeitbestimmung mittels sprunghafter Änderung des Volumenstromes und t_{Anstieg} berechneten Werte bilden den dynamischen Hold-up gut ab. Werden die Ergebnisse mit dem Wert $h_{\text{L,dyn}}$ verglichen, ist ein ähnlicher Verlauf mit etwas geringerer Steigung zu erkennen. Die hier nicht dargestellten Verhältnisse $h_{\text{L,dyn}} / h_{\text{L,ber.,Benetzung}}$ und $h_{\text{L,dyn}} / h_{\text{L,ber.,tAnstieg}}$ betragen unabhängig von der Flüssigkeitsbelastung etwa 1,55. Wird für den dynamischen Hold-up in erster Näherung angenommen, dass Filmströmung die vorherrschende Strömungsform ist, muss der Hold-up $h_{\text{L,dyn}}$ der mittleren Strömungsgeschwindigkeit im Film entsprechen. Die Verhältnisse von 1,55 entsprechen somit dem für dünne Rieselfilme zu erwartenden Verhalten und stützen die These, dass sowohl t_{Anstieg} , als auch die mittels Wägung ermittelten Werte aus der maximalen Filmgeschwindigkeit resultieren.

Werden nun die mittels Tracerzugabe gemessenen Quantile bzw. Punkte der Verweilzeitverteilungen zur Berechnung des Hold-up herangezogen, ist festzuhalten, dass die Verweilzeit t_{Peak} einen zu geringen Hold-up ergibt. Für den Medianwert der Verweilzeit t_{50} wird im Rahmen der Messunsicherheit die beste Übereinstimmung mit h_{L} erreicht. Für die Annahme eines Strömungsrohres, eines idealen Rührkessels oder die Kombination beider Elemente sollte jedoch die mittlere Verweilzeit t_{m} mit dem gesamten Hold-up h_{L} korrelieren. Die berechneten Werte sind aber wesentlich höher als der direkt gemessene Hold-up. In den tomographischen Untersuchungen von (Janzen et al., 2013) wurde festgestellt, dass der als Zwickelflüssigkeit vorliegende Anteil des Hold-up bei etwa 22 % des gesamten Hold-ups liegt. Auf diesen relativ hohen Anteil und die Auswirkung auf die Verweilzeitverteilung bei nicht idealer Vermischung könnte die Diskrepanz zwischen h_{L} und $h_{\text{L,m}}$ zurückgeführt werden. Mit geeigneten Verweilzeitmodellen, wie dem von (Rao und Varma, 1976), wäre dies möglich. Voraussetzung ist aber, dass ausschließlich das Verweilzeitverhalten der Packung erfasst wird. Wie zuvor dargelegt, haben Versuche von (Fürstberger, 2015) zwischenzeitlich gezeigt, dass die Rücklaufzuführung zu einer signifikanten Abweichung von einem idealen Tracerimpuls führt. In dieser Hinsicht sind daher weitere Untersuchungen notwendig. Insbesondere sollte die Verweilzeit entsprechend dem Vorgehen von (Macías-Salinas und Fair, 1999) am oberen und unteren Ende des untersuchten Packungsabschnittes gemessen werden, um Einlaufeffekte genau zu quantifizieren und abzugleichen. Auch sollte der in (Janzen et al., 2013) untersuchte Einfluss der Viskosität auf die Verweilzeitverteilungen betrachtet werden. Die gefundenen Zusammenhänge zeigen jedoch das Potential dieser Messmethode. Die Fehlerbalken in Abbildung 5.21 zeigen weiterhin das Verbesserungspotential bei automatisierter Einspritzung bzw. der Erfassung der Leitfähigkeit direkt vor Aufgabe der Flüssigkeit auf die Packung. Dies war für die verwendete Glaskolonnen DN50 aus Gründen der Zugänglichkeit problematisch, für Messungen in einem größeren Maßstab, etwa DN150, könnten aber sehr gute Resultate erzielt werden.

Betrachtung des dynamischen Anteils des Hold-ups

In Kapitel 5.3.3 wurde gezeigt, dass es signifikante Unterschiede zwischen dem Hold-up bei Verwendung von Wasser und CB/EB als Fluid gibt. So wurde für CB/EB ein signifikant höherer dynamischer Hold-up gemessen, der wahrscheinlich durch die bessere Benetzung der Packungsoberfläche bedingt wird. Zum anderen wurde am Beispiel von Wasser gezeigt, dass die Verweilzeiten aus der Änderung der Flüssigkeitsbelastung und Messung der Sprungantwort mittels Wägung in einem Hold-up resultieren, der in seiner Abhängigkeit von der Flüssigkeitsbelastung dem dynamischen Hold-up entspricht, jedoch geringere Werte liefert. Nachdem die Verweilzeiten für beide Fluide bereits in Kapitel 5.4.3 (siehe Abbildung 5.19) diskutiert wurden, werden nun die jeweils berechneten Werte des Hold-up in Abbildung 5.22 mit dem durch Abtropfen gravimetrisch erfassten dynamischen Hold-up verglichen.

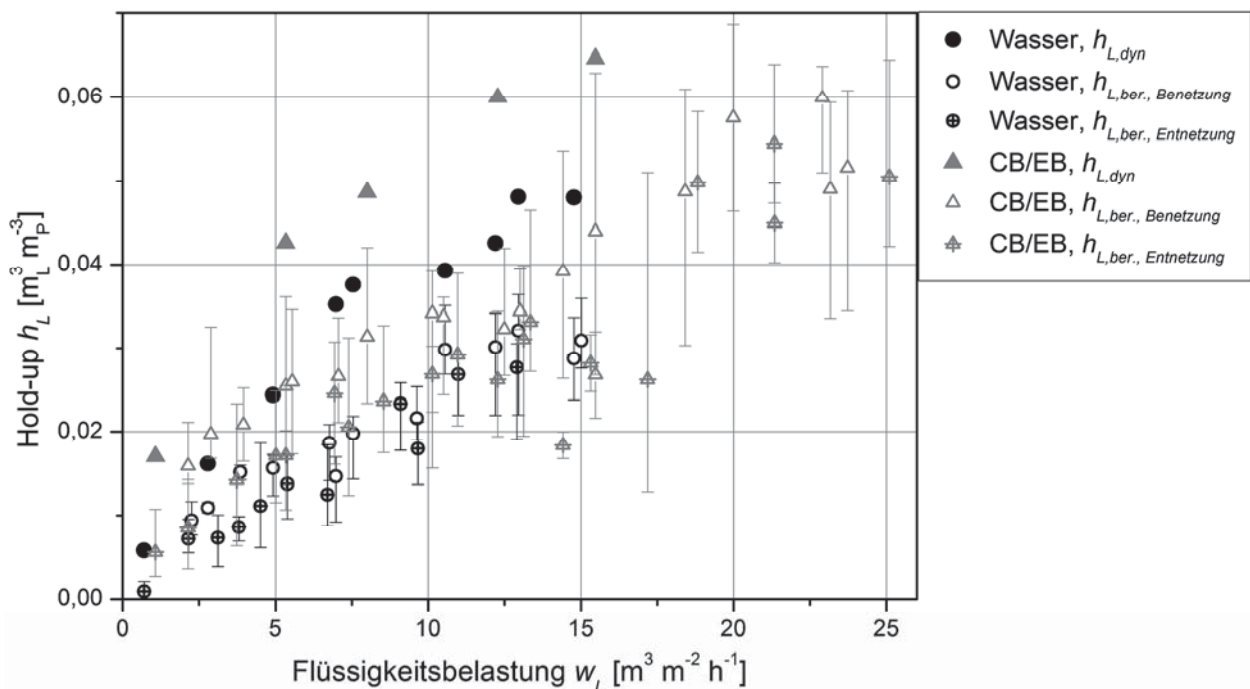


Abbildung 5.22: Vergleich des durch Abtropfen gemessenen dynamischen Hold-ups für Wasser und CB/EB mit Werten, die aus der Verweilzeit $t_{\text{wägung}}$ berechnet wurden in Abhängigkeit der Flüssigkeitsbelastung; Fehlerbalken $t_{\text{wägung}}$: Beginn und Ende der Sprungantwort

Es ist zu erkennen, dass für CB/EB die bei geringer Flüssigkeitsbelastung längeren Verweilzeiten im Falle der Benetzung in einem höheren berechneten Wert des Hold-up resultieren. Auffällig ist die größere Streuung der Werte für CB/EB und die ebenfalls größere Spreizung zwischen Beginn und Ende der Sprungantwort, die durch die Fehlerbalken angezeigt wird. Im Fall von CB/EB erreicht der aus dem Ende der Sprungantwort berechnete Hold-up teilweise die durch direkte Wägung gemessenen Werte. Der direkt gemessene Hold-up ist für CB/EB gegenüber dem Wert aus der Wägung bei Be- und Entnetzungsversuchen höher. Wird für beide Fluide jeweils ein mittlerer Wert zwischen den Ergebnissen für Be- und Entnetzung mit $h_{L,dyn}$ verglichen, so ist für CB/EB festzuhalten, dass ein Faktor von etwa 1,7 erreicht wird. Dieser ist somit geringfügig höher als für Wasser (1,55), ändert sich im Rahmen der Messgenauigkeit aber ebenfalls nicht mit der Flüssigkeitsbelastung. Die Unterschiede und Charakteristika des aus den Verweilzeiten berechneten Hold-ups, basierend auf Wägung und Tracer, sind für die Beurteilung



der fluiddynamischen Vorgänge in der Packung dahingehend von Interesse, als dass der Hold-up im ersten Fall für geringe Flüssigkeitsbelastungen gegen Null strebt, dies für die dargestellten Zeiten aus der Messung mittels Tracer aber nicht der Fall ist. Dies impliziert, dass die Messung mittels Tracer durch Strömungsformen wie die Zwickelflüssigkeit beeinflusst wird, die Erhöhung des Volumenstromes jedoch nicht. Letzteres ist naheliegend, wenn davon ausgegangen wird, dass die Zwickelflüssigkeit im Sinne des Strömungsweges der Flüssigkeit eine geringe räumliche Ausdehnung bzw. Länge aufweist und in Bezug auf einen Impuls gegenüber einem Rinnsal keine oder eine geringe Abweichung des Übertragungsverhaltens aufweist. Da aufgrund von Kapillarkräften an den Kontaktpunkten der einzelnen Packungslagen lokalisierte Zwickelflüssigkeit in Relation zu Filmen und Rinnsalen bei gleicher benetzter Packungsoberfläche ein wesentlich größeres Volumen aufweist, wäre eine merkbare Erhöhung der Verweilzeit für den Fall der Durchmischung dieser Strömungsformen eine logische Konsequenz. In (Janzen et al., 2013) konnte die Frage, ob die Zwickelflüssigkeit nur „sporadisch erneuert“ wird, nicht beantwortet werden, da die Tomographie keine hinreichende zeitliche Auflösung bietet. Auf Basis der vorangegangenen Argumentation und den Ergebnissen aus Kapitel 5.4.1 kann gefolgert werden, dass die Zwickelflüssigkeit durch die anderen Strömungsformen durchmischt wird, die Durchmischung aber nicht ideal ist.

5.4.6 Mögliche zukünftige Untersuchungen

Zur Untersuchung der Durchmischung der Zwickelflüssigkeit ist ein Versuchsaufbau mit zwei transparenten, gewellten Platten, etwa aus Glas, vorstellbar. In diesem Aufbau könnte durch Zugabe eines fluoreszierenden Farbstoffes das Verweilzeitverhalten der Zwickelflüssigkeit untersucht werden. Einen analogen Versuchsaufbau mit Verwendung von zwei Packungslagen, nutzten auch (Stoter, 1993) und (Eiswirth et al., 2014) um die Fehlverteilung in strukturierten Packungen zu untersuchen. Des Weiteren können Modelle, welche die stagnierende Flüssigkeit, ihre Durchmischung und ihr Volumen abbilden (Rao und Varma, 1976) genutzt werden, um quantitative Informationen aus Verweilzeitmessungen in Kolonnen zu gewinnen. Es sollte in diesem Fall eine Messung der Verweilzeitverteilung an der Aufgabestelle des Rücklaufes direkt über der Packung implementiert werden, um das Verweilzeitverhalten der Rücklaufleitung nicht berücksichtigen zu müssen. Eine wesentliche Verbesserung des Einlaufs im Sinne einer engen Verweilzeitverteilung wurde zwischenseitlich bereits in der Arbeit von (Fürstberger, 2015) vorgenommen.

Weiterhin ist die Untersuchung des Einflusses der Viskosität der Flüssigkeit auf die Verweilzeitverteilung von Interesse, wobei der betrachtete Bereich der Flüssigkeitsbelastung zu sehr geringen Belastungen und bis auf $25 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ erweitert werden sollte. Auch ist der Einfluss der Oberflächenspannung auf die Verweilzeit relevant, da sich hieraus Rückschlüsse auf das Benetzungsverhalten ziehen lassen. So wird eine bessere Anwendung von Erkenntnissen aus Versuchen mit wässrigen Systemen, etwa aus Ab- und Desorptionsversuchen, auf das Verhalten organischer Lösungsmittel ermöglicht. Hier konnte in (Fürstberger, 2015) bereits gezeigt werden, dass unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Tracer auch organische Flüssigkeiten mittels Leitfähigkeitsmessung untersucht werden können. Des Weiteren stellen die Packungsgeometrie, das heißt der Neigungswinkel der Wellung, die Höhe der Packungselemente und die spezifische Oberfläche, sowie der Kolonnendurchmesser relevante Einflussfaktoren dar. Eine



Vergrößerung des Durchmessers auf z.B. DN150 würde die Randeinflüsse bereits wesentlich reduzieren und eine bessere Zugänglichkeit für Messungen ermöglichen. Im Sinne einer Anwendung der Versuchsergebnisse auf Kolonnen im industriellen Maßstab wären Höhen der Packungselemente von $0,15 \text{ m} < h_{PE} < 0,2 \text{ m}$ und daraus resultierend ein Durchmesser von $d \geq 0,2 \text{ m}$ anzustreben.

5.5 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Es konnte mit den ausgewählten Testgemischen und Betriebsbedingungen gezeigt werden, dass die Viskosität der Flüssigkeit einen wesentlichen Einfluss auf die Trennleistung hat. Diese sinkt für beide Packungstypen signifikant. Im Vergleich der Ergebnisse für das niedrig viskose Testgemisch CB/EB mit den Werten für MB/MP bei niedrigem Betriebsdruck und folglich hoher Viskosität war die Trennleistung um bis zu 30 % reduziert. Das viskose Testgemisch MB/MP weist hier eine Viskosität von 4 mPas der flüssigen Phase auf. Etablierte Testgemische haben bei den jeweils typischen Bedingungen hingegen eine Viskosität von 0,3...0,7 mPas. Die in dieser Arbeit beobachtete Abnahme der Trennleistung für das viskose Testgemisch kann dabei auf die Erhöhung der Viskosität der flüssigen Phase zurückgeführt werden, da i) für CB/EB die Variation von η_L mit dem Betriebsdruck wesentlich geringer ist und nur eine sehr geringe Änderung des HETP-Wertes gemessen wurde und ii) das Gemisch MB/MP bei 950 mbar eine niedrige Viskosität von 0,5 mPas hat und hier für beide Gemische annähernd gleiche HETP-Werte gemessen wurden. In Zukunft sollte sich die Auswahl der Druckniveaus derart an den Flüssigkeitsbelastungen orientieren, dass jeweils 50 % des Maximalwertes des nächst höheren Druckniveaus erreicht werden. Auf Messungen bei 50 mbar oder 100 mbar könnte somit verzichtet werden.

In zukünftigen Arbeiten sollte eine Bestimmung des Hold-ups am Versuchsende weiterhin erfolgen. Zum einen zeigen die erhaltenen Ergebnisse sehr gut den Einfluss der betrieblichen Variablen Gas- und Flüssigkeitsbelastung, zum anderen konnte deutlich gezeigt werden, dass der Hold-up für MB/MP signifikant größer ist als für CB/EB bei gleichen Betriebsbedingungen. Unterschiede zwischen den Packungen M500.Y und M500.X konnten hingegen in Übereinstimmung mit der Literatur nicht gefunden werden. In jedem Fall bietet der Hold-up eine gute Möglichkeit, Stofftransportmodelle bezüglich ihrer Korrelationen für den Hold-up und den Anteil der benetzten Oberfläche der Packung zu validieren. Im SRP- und Delft-Modell wird der Hold-up benötigt, um die effektiven Strömungsgeschwindigkeiten der Gas- und Flüssigphase sowie ihre Differenz zu berechnen. Somit ist die richtige Berechnung des Hold-ups, insbesondere bei erhöhter Viskosität und oberhalb des Staupunktes, eine wichtige Grundlage für die nachfolgende Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten.

Die Verweilzeit der Flüssigkeit und ihre Verteilung wurden mit zwei unterschiedlichen Methoden untersucht, mittels Injektion von NaCl als Tracer und Messung der Leitfähigkeit sowie durch Impulse des Rücklaufvolumenstromes, die gravimetrisch erfasst wurden. Wenn gleich für die Messung mittels Tracer eine Verbesserung der Injektion bzw. der Strömungsführung in die Anlage notwendig ist, konnten interessante Zusammenhänge zwischen den charakteristischen Verweilzeiten und dem Hold-up der Flüssigkeit aufgedeckt werden. So weisen verschiedene Quantile der Verweilzeitverteilung von der Flüssigkeitsbelastung unabhängige, konstante Verhältnisse auf, was Rückschlüsse auf die Strömung der Flüssigkeit zulässt. Es wurde

weiterhin ein signifikanter Unterschied des gravimetrisch gemessenen Hold-ups von Wasser und einer CB/EB Mischung gezeigt, der sich mit merklichen Unterschieden bei der Messung der Verweilzeit mittels Flüssigkeitsimpulsen deckt. Die Ergebnisse dieser Methode stimmen dabei mit dem Peak-Beginn bei Nutzung des Tracers überein. Letztere Messwerte konnten als Maß für die maximale Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit identifiziert werden. Damit ermöglichen die hier erarbeiteten Messmethoden bei weiterer Optimierung in Zukunft eine genauere Modellierung der Flüssigkeitsströmung vorzunehmen.



6 Evaluierung der Stofftransportmodelle und der berechneten Trennleistung

In diesem Kapitel werden die in Kapitel 2 vorgestellten Stofftransportmodelle für die untersuchten Packungen und Testgemische angewendet. Die Modelle werden wie in der Literatur beschrieben verwendet, um ihre Fähigkeit zur Vorausberechnung bei Bedingungen zu testen, die von denen der Modellvalidierung in Bezug auf die Viskosität signifikant abweichen. Zusätzlich zum Vergleich experimenteller und berechneter HETP-Werte werden weiterhin die berechneten Stoffübergangskoeffizienten und laut den Modellen benetzten Flächen analysiert. Letztere Betrachtung wird unter der Annahme einer mittleren Filmdicke nach Nusselt mit den Messergebnissen des Hold-up der Flüssigkeit in der Kolonne kombiniert.

6.1 Anwendung der Korrelation von O'Connell für Bodenkolonnen auf die Ergebnisse

Bevor eine detaillierte Modellierung der Trennleistung auf Basis von Stoffübergangskoeffizienten und der Phasengrenzfläche erfolgt, sollen die zuvor in Kapitel 5 präsentierten Daten zusammenfassend mit anderen Literaturwerten betrachtet werden. Des Weiteren sollen die Ergebnisse dieser Arbeit mit dem für Bodenkolonnen gefundenen Einfluss der Viskosität der flüssigen Phase verglichen werden. Diesen Einfluss genau zu erfassen ist dahingehend nicht direkt möglich, als dass Bodenwirkungsgrade auf der einen Seite und HETP- bzw. NTSM-Werte auf der anderen Seite zu vergleichen sind. Auch haben der verwendete Packungstyp, die übrigen Stoffeigenschaften der Testgemische, der Kolonnendurchmesser und die Güte der Flüssigkeitsverteilung einen Einfluss. Daher wird in Abbildung 6.1 die prozentuale Änderung des NTSM-Wertes gegenüber einem zu wählenden Referenzpunkt betrachtet. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit sind zusammen mit Werten von (Böcker und Ronge, 2005) entsprechend dem Ansatz von (O'Connell, 1946) für den Wirkungsgrad von Bodenkolonnen über dem Produkt $\alpha_{12} \cdot \eta_L$ aufgetragen. Nach O'Connell beschreibt die sehr einfache Gl. 6.1 die Korrelation von Trennfaktor und Viskosität mit dem Bodenwirkungsgrad. Es sind $a = 0,492$ und $b = -0,245$ einzusetzen.

$$E_{OGM} = a(\alpha_{12} \cdot \eta_L)^b \quad \text{Gl. 6.1}$$

Die Einflüsse weiterer Variablen auf den Stoffübergang auf Böden wie Oberflächenspannung, Wehrhöhe und Gasbelastung bleiben unberücksichtigt. Wie Abbildung 6.1 zeigt, besteht trotz der Streuung der Daten von O'Connell (entnommen aus (Schweitzer, 1988)) eine signifikante Korrelation.

Die Auftragung der in dieser Arbeit experimentell bestimmten Trennleistung in Abbildung 6.1 zeigt einen ähnlichen Zusammenhang. Da für diese Bedingungen Messergebnisse für beide Packungstypen und beide Stoffsysteme vorliegen, wurde der über die Versuche gemittelte NTSM-Wert bei 200 mbar Betriebsdruck für das Gemisch CB/EB als Referenzpunkt gewählt (siehe Markierung in Abbildung 6.1). Alle anderen Ergebnisse wurden auf diesen Wert bezogen. Um einen genauen Vergleich der prozentualen Änderung der NTSM-Werte mit den Daten von O'Connell zu ermöglichen, wurden die Ergebnisse weiterhin mit dem nach Gl. 6.1 berechneten Bodenwirkungsgrad bei dem für CB/EB bei 200 mbar vorliegenden Wert für $\alpha_{12} \cdot \eta_L$ normiert.



Messergebnisse für $F_G > 2,4 \text{ Pa}^{0,5}$ wurden nicht berücksichtigt, da die bei beginnendem Fluten herrschenden Bedingungen signifikant vom relevanten Verhalten abweichen. Die Streuung der dargestellten Werte resultiert im Wesentlichen aus dem Einfluss der betrieblichen Parameter. Dies sind die Gasbelastung und die an diese gekoppelte Flüssigkeitsbelastung, mit denen sich die Strömungsgeschwindigkeiten, die Stoffübergangskoeffizienten beider Phasen und die Phasengrenzfläche ändern.

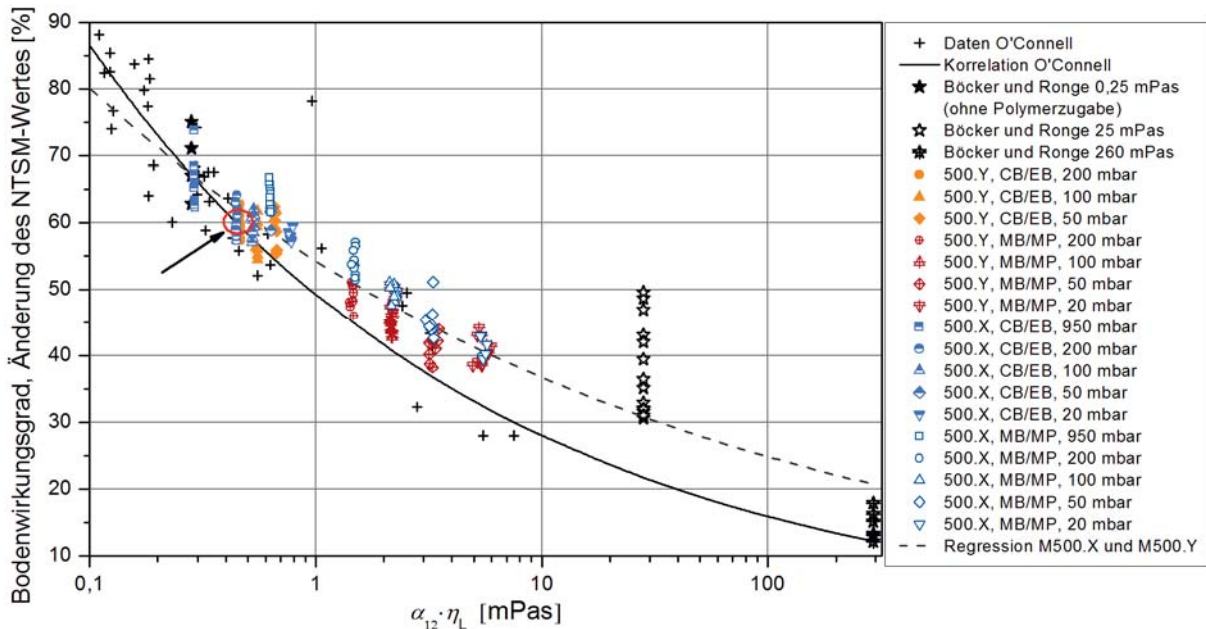


Abbildung 6.1: Einfluss von $\alpha_{12} \cdot \eta_L$ auf den Wirkungsgrad von Bodenkolumnen und die normierte Änderung des NTSM-Wertes von strukturierten Packungen; Daten O'Connell aus (Schweitzer, 1988); Normierung mit Bodenwirkungsgrad nach O'Connell am Punkt $\alpha_{12} \cdot \eta_L$; Daten aus dieser Arbeit für M500.X und M500.Y: Änderung des NTSM-Wertes bezogen auf Trennleistung bei 200 mbar; Daten von Böcker und Ronge: Änderung des NTSM-Wertes bezogen auf Trennleistung bei 0,25 mPas

Werden die prozentualen Änderungen der Trennleistung im Einzelnen betrachtet, sind die folgenden Resultate festzuhalten. Die Werte bei 950 mbar sind höher und entsprechen der Korrelation nach O'Connell. Die prozentuale Abnahme der NTSM-Werte für CB/EB für 100 mbar bis 20 mbar ist jedoch geringer ausgeprägt. Dem entsprechend liegt die für MB/MP bei 950 mbar gemessene Trennleistung oberhalb der Korrelation von O'Connell. Die übrigen Werte für MB/MP liegen in einem Bereich, für den für Bodenkolumnen wenig Werte vorliegen, und nehmen signifikant über $\alpha_{12} \cdot \eta_L$ ab. Die Abnahme ist jedoch weniger stark ausgeprägt. Dabei ist erkennbar, dass die Abnahme der Trennleistung für die Y-Packung bei 200 mbar bis 50 mbar geringfügig stärker ist, bei 20 mbar aber die gleiche Änderung verzeichnet wird. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit ergeben die gestrichelt dargestellte Regression, die für Gl. 6.1 die Parameter $a = 54,25$ und $b = -0,169$ ergibt.

Die Grafik zeigt weiterhin die Messergebnisse von Böcker und Ronge. Für diese liegen keine genauen Informationen über den Packungstyp und nur die prozentuale Änderung der Trennleistung gegenüber jener mit CB/EB bei 1 bar Betriebsdruck ohne Polymerzugabe (0,25 mPas) vor. Nach Normierung mit dem Bodenwirkungsgrad nach O'Connell liegen die durch den Einfluss der Gasbelastung stark streuenden Ergebnisse mit wenig Polymer und 25 mPas Viskosität oberhalb der Korrelation nach O'Connell und der Regression der Werte dieser Arbeit. Die Werte für 260 mPas liegen zwischen beiden Korrelationen.



Natürlich ist einzuwenden, dass die fluiddynamischen Vorgänge in einer Bodenkolonnen und einer strukturierten Packung sehr unterschiedlich sind. Gerade vor diesem Hintergrund ist die Übereinstimmung der jeweiligen Abhängigkeit von $\alpha_{12} \cdot \eta_L$ bemerkenswert. Auch wenn real etwa die Oberflächenspannung und der Diffusionskoeffizient der Gasphase einen großen Einfluss haben, ermöglicht die gefundene Korrelation eine sehr einfache Möglichkeit, die Trennleistung bei mittlerer Gasbelastung mit etwa $\pm 10\%$ Abweichung abzuschätzen. Liegen für eine Packung Daten für ein Stoffsystem mit niedriger Viskosität und Trennfaktor vor, z.B. CB/EB, kann die Trennleistung bei erhöhter Viskosität mit der Korrelation ohne aufwendige Berechnungen geschätzt werden. Es sollte aber beachtet werden, dass speziell für schlecht benetzende wässrige Systeme signifikante Abweichungen nicht auszuschließen sind.

6.2 Vergleich des experimentellen Hold-up mit Ergebnissen der Stofftransportmodelle

Da über den Hold-up der Flüssigkeit unter Annahme einer mittleren Filmdicke auf die benetzte Oberfläche geschlossen werden kann, soll zunächst der experimentell gemessene Hold-up mit den berechneten Werten der in Kapitel 2.6 vorgestellten Modelle verglichen werden. Im Delft- und SRP-Modell wird die Interaktion von Gas- und Flüssigphase durch die spezifischen Druckverluste erfasst, wobei das SRP-Modell weiterhin den Druckverlust am Flutpunkt als Parameter benötigt. Die zur Berechnung verwendeten Druckverluste sind die experimentellen Werte des jeweiligen Versuches bzw. der Messreihe. Im Modell von Hanley wird keine Korrelation für den Hold-up gegeben, da alle dimensionslosen Kennzahlen mit den Leerrohrgeschwindigkeiten berechnet werden. Daher wurde für h_L das Produkt der vorhandenen Korrelation für a_{eff} und der mittleren Filmdicke nach Nusselt verwendet. Eine Berücksichtigung der Gasströmung ist somit nicht gegeben.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.2 in Paritätsdiagrammen dargestellt. Es sind jeweils die Daten für eine Kombination aus Packung und Stoffsystem aggregiert aufgetragen. Für die Packung M500.Y wurden mit dem Stoffsystem CB/EB keine Daten erfasst. Für den experimentell bestimmten Hold-up ist das Flüssigkeitsvolumen auf das Kolonnenvolumen, nicht das Packungsvolumen bezogen. Die Berechnung des Hold-up erfolgte unter Anwendung der in Kapitel 3.5 beschriebenen Annahmen der Verteilung von Flüssigkeit und Gas in der Kolonne bzw. der Packung. Dies ist insbesondere für die Packung M500.X relevant. Es wurde die real vorhandene, im Vergleich zu M500.Y feinere Geometrie zur Berechnung der dimensionslosen Kennzahlen verwendet und der Hold-up innerhalb des Packungsvolumens, unter Berücksichtigung der Beiträge von Kolonneninnenwand und Randabweisern, auf den Kolonnenquerschnitt umgerechnet.

Der für M500.X, CB/EB gemessene Hold-up beträgt $0,03 \text{ m}^3_L \text{ m}^{-3}_P$ bis $0,1 \text{ m}^3_L \text{ m}^{-3}_P$. Die mit dem Delft-Modell berechneten Werte entsprechen dem mit Abweichungen von $-20 \dots 0\%$ sehr gut. Die Berechnungen nach Hanley liefern ebenfalls gute Werte. Die für alle Datenreihen nach Hanley bei hohem Hold-up auftretende negative Abweichung von den experimentellen Werten resultiert aus der fehlenden Berücksichtigung der Interaktion mit der Gasphase bei hohen F-Faktoren. Mit dem SRP-Modell werden insgesamt zu niedrige Werte erhalten. Die Messungen für M500.X, MB/MP ergaben mit $0,05 \text{ m}^3_L \text{ m}^{-3}_P$ bis $0,13 \text{ m}^3_L \text{ m}^{-3}_P$ einen gegenüber CB/EB signifikant höheren Hold-up. Alle Modelle bilden diesen generellen Trend ab. Nach Hanley wird



aber ein zu hoher Hold-up berechnet, während mit dem Delft-Modell wieder Abweichungen von -20...0 % bestehen. Das SRP-Modell liefert für das viskose Stoffsystem sehr gut zu den Experimenten passende Werte, was durch den stärkeren Einfluss der Viskosität in der Korrelation von a_{eff} bedingt ist (vergleiche Kapitel 2.4.1).

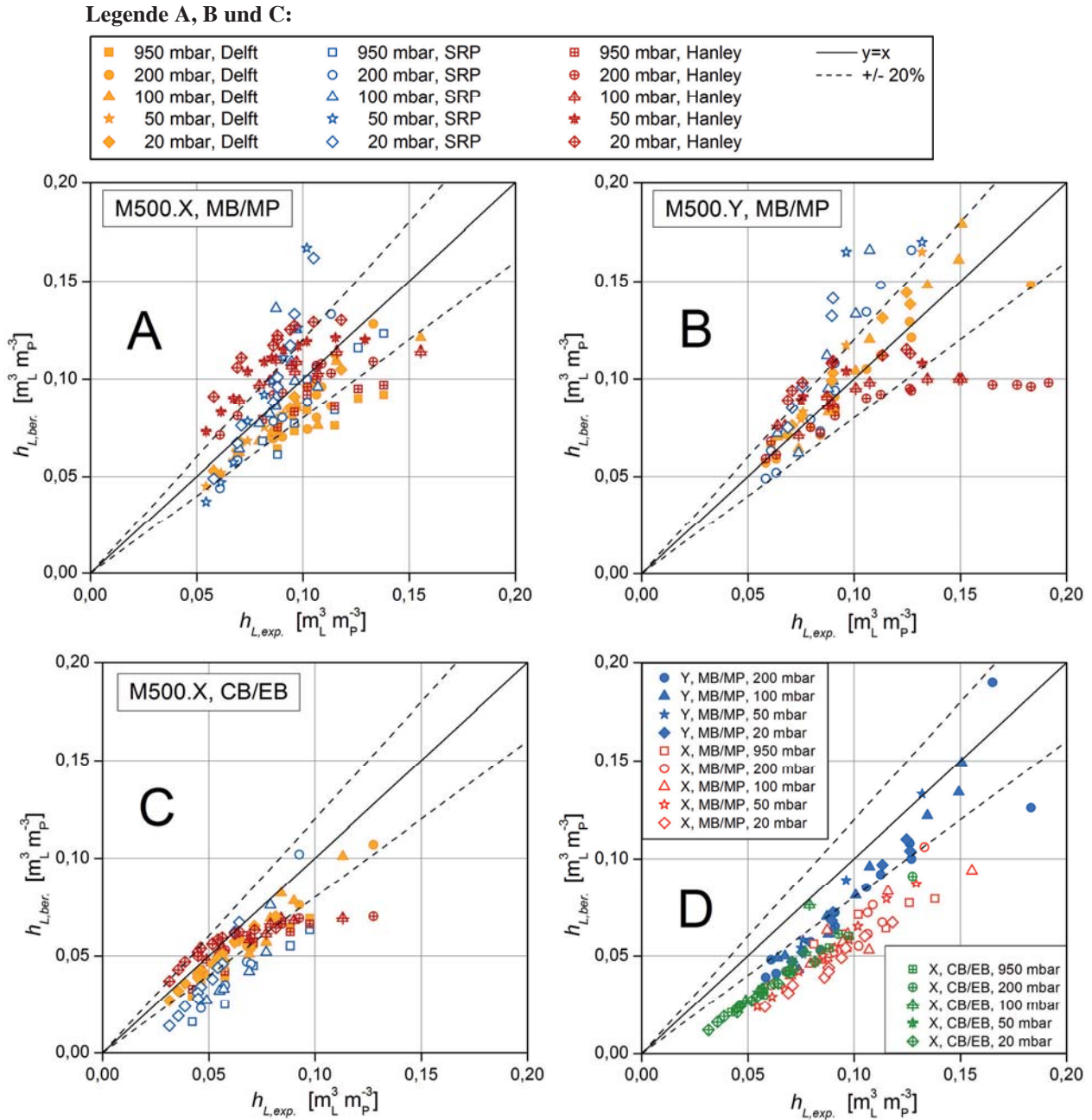


Abbildung 6.2: A, B, C: Paritätsdiagramme mit experimentell bestimmtem Hold-up h_L und berechneten Werten mit den Modellen Delft, SRP und Hanley, D: Paritätsdiagramm mit experimentellem und mit dem Delft-Modell berechnetem Hold-up bei Bezug auf a_{eff} statt a_p

Die hohen, nach Hanley für die M500.X berechneten Werte resultieren aus einem sehr hohen Wert von $a_{eff} \approx 1400 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}_p$ für beide Stoffsysteme. Dieser Wert beträgt etwa das Dreifache der installierten Packungsoberfläche. Die Berechnung des Hold-up aus $h_L = a_{eff} \cdot \delta_L$ ist in diesem Fall nicht sinnvoll. Auch wenn die Phasengrenzfläche größer als die benetzte Fläche sein kann, ist die Richtigkeit der Korrelation für diesen Wertebereich zu hinterfragen. Die Werte resultieren aus



der Berücksichtigung der Neigung der Wellung, wobei die Abweichung gegenüber einer Y-Packung sehr stark gewichtet wird. Für die Packung M500.Y wird eine wesentlich bessere Korrelation mit den experimentellen Werte für h_L erreicht (Abbildung 6.2 B). Hier basieren die Ergebnisse auf Werten von $a_{eff} \approx 850 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3} \text{ p}$. Für die nachfolgend in Kapitel 6.3 erfolgende Modellierung des HETP-Wertes kann daher für die X-Packung von einer zu starken Berücksichtigung der Wellungsneigung im Modell von Hanley ausgegangen werden. Das Delft-Modell liefert für MB/MP und M500.Y h_L -Werte, die weniger als $\pm 20\%$ von den experimentellen Ergebnissen abweichen. Das SRP-Modell ergibt einen tendenziell zu hohen Hold-up.

Eine Bewertung der jeweiligen Korrelationen für a_{eff} ist dahingehend problematisch, als dass beim Delft-Modell mit a_p gerechnet wird (hier mit $a_{p,m}$) und im SRP-Modell ebenfalls nicht direkt der Wert a_{eff} verwendet wird. Um die Berechnung von a_{eff} im Delft-Modell näher zu betrachten, wurde für die in Abbildung 6.2 D dargestellten Werte die benetzte Oberfläche anstelle von $a_{p,m}$ zu Grunde gelegt. Es zeigt sich, dass der berechnete Hold-up signifikant zu niedrig ist. Dies wurde in (Bratmöller und Scholl, 2015) für das viskose Testgemisch und die M500.Y gezeigt. Es ist jedoch festzustellen, dass die Abweichung für die M500.X noch stärker ausgeprägt ist. Wird, wie in (Janzen et al., 2013) gezeigt, von einem Anteil der Filmströmung von etwa 70 % des gesamten Hold-ups ausgegangen und weiterhin unterstellt, dass die Filmströmung die relevante Phasengrenzfläche bereitstellt und nur diese von $a_{eff,Delft}$ erfasst wird, ist die Abweichung von den experimentellen Werte grundsätzlich nachvollziehbar. Die für M500.X wesentlich niedrigeren Werte von h_L gegenüber den Experimenten können durch die feinere Struktur der Packung bedingt sein, die durch die Korrelationen nicht vollständig abgebildet wird.

Zusammenfassend ist für die weiteren Berechnungen festzustellen, dass die getroffenen Modellannahmen bezüglich der Abweichung des Durchmessers der Packungselemente und Kolonneninnenwand einen Hold-up liefern, der gut mit den experimentellen Befunden übereinstimmt. Insbesondere für das viskose Stoffsystem ist dies eine wichtige Grundlage, da mit einer Zunahme des Anteils des Stofftransportwiderstandes in der flüssigen Phase zu rechnen ist.

6.3 Vergleich der experimentellen Trennleistung mit den Stofftransportmodellen

6.3.1 Diskussion der berechneten HETP-Werte

Zunächst sollen die berechneten HETP-Werte mit den experimentellen Befunden verglichen werden. Hierzu sind die Ergebnisse analog der Betrachtung des Hold-up in Abbildung 6.3 aufgetragen. Die Diskussion der diesen Ergebnissen zugrunde liegenden Stoffübergangskoeffizienten und der Phasengrenzfläche erfolgt anschließend. Während für den Hold-up alle im Rahmen dieser Arbeit erzielten Messpunkte dargestellt wurden, werden hier Daten mit $F_G > 2,4 \text{ Pa}^{0,5}$ nicht berücksichtigt, da die auftretenden Strömungsformen in der Kolonne nicht von den Modellen abgebildet werden können. Ergebnisse für niedrige Gasbelastungen sind hingegen enthalten.

Als Referenzfall sind zu Beginn die Ergebnisse für die Packung M500.Y und das Stoffsystem CB/EB in Abbildung 6.3 D zu betrachten, da die verwendeten Packungselemente die Kolonne besser ausfüllen, die installierte Fläche mit $488 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3} \text{ p}$ annähernd dem Sollwert der Packung



entspricht und die untersuchten Modelle unter anderem anhand von Messungen mit eben diesem Stoffsystem validiert wurden. Alle Modelle erreichen, mit Ausnahme eines Wertes des Delft-Modelles bei geringem F_G , für sämtliche Betriebsdrücke eine Abweichung unter 20 % des experimentellen HETP-Wertes.

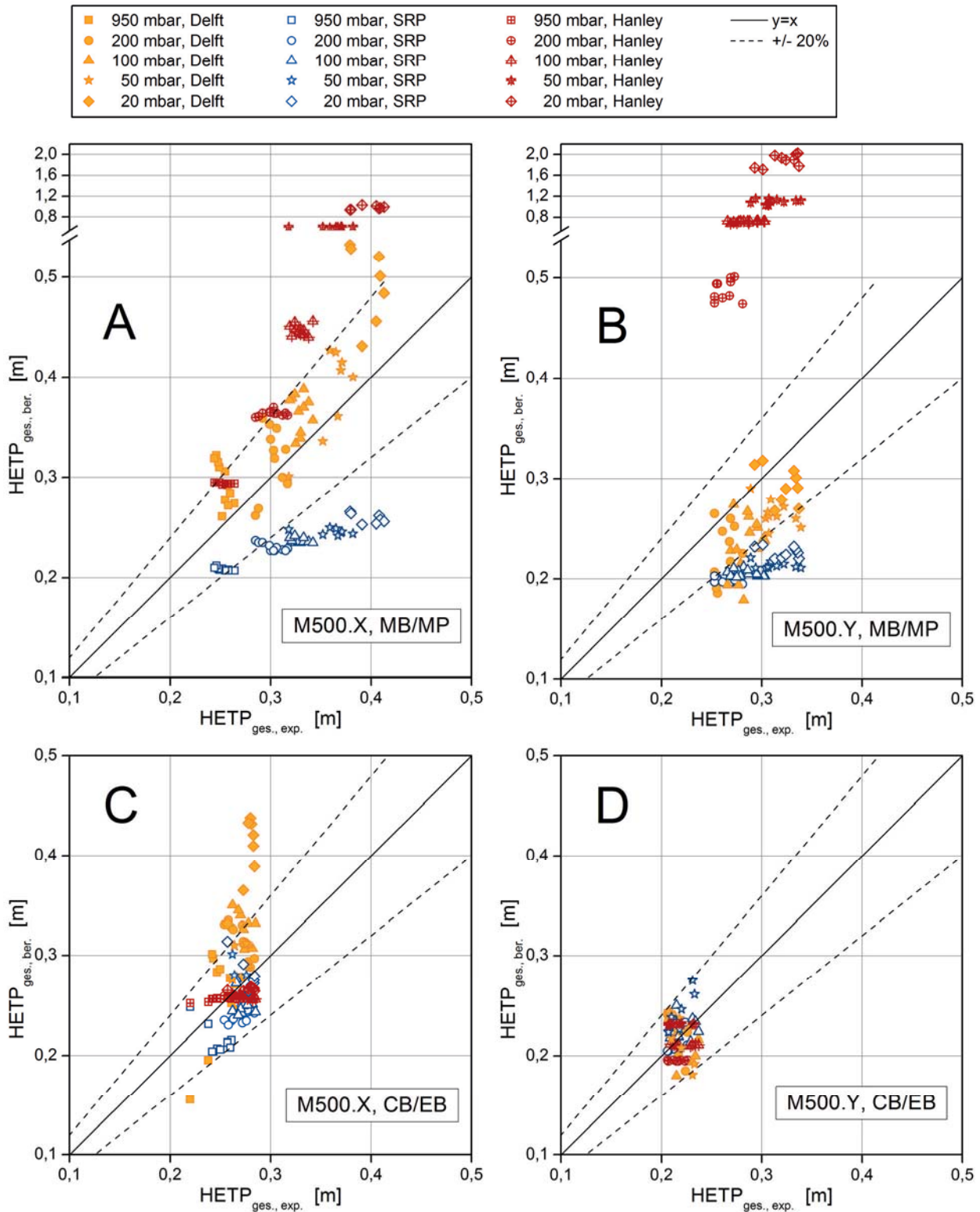


Abbildung 6.3: Vergleich der experimentellen HETP-Werte mit der Modellierung der Trennleistung; Delft-Modell mit modifizierter Berechnung von k_L entsprechend (Olujć und Seibert, 2014)



Das Delft-Modell liefert dabei im Mittel etwas geringere Werte, das SRP-Modell höhere. Die Streuung der Einzelwerte ergibt sich für beide Modelle daraus, dass die Änderung des HETP-Wertes über dem F-Faktor mit einem Maximum bei einer mittleren Gasbelastung nicht abgebildet wird. Die nach Hanley berechneten Werte steigen von $HETP = 0,196$ m bei 200 mbar auf 0,231 m bei 50 mbar ohne signifikanten Einfluss der Gasbelastung. Die Qualität der Modelle kann also insgesamt als gut bezeichnet werden.

Wird nun Abbildung 6.3 C betrachtet, steht für das gleiche Stoffsystem und M500.X ein vergrößerter Bereich der Betriebsdrücke zur Verfügung. Hieraus ergibt sich im Wesentlichen die stärkere Streuung. Bemerkenswert ist, dass für das niedrigviskose Referenzstoffsystem CB/EB durch die Modellierung der realen Packungsgeometrie wiederum Ergebnisse mit weniger als ± 20 % Abweichung erhalten werden. Nur für 20 mbar werden nach dem Delft-Modell zu hohe und für zwei einzelne Datenpunkte bei 950 mbar bei sehr niedriger Gasbelastung zu niedrige HETP-Werte berechnet. Es ist festzuhalten, dass die Ergebnisse für das Hanley-Modell sogar innerhalb einer Abweichung von ± 10 % liegen. Im Detail ist anzumerken, dass gegenteilig zum Verhalten bei der M500.Y mit dem Delft-Modell nun positive Abweichungen vom experimentellen HETP vorliegen und negative für das SRP-Modell. Die Schlussfolgerung, dass der Einfluss des Neigungswinkels der Packungswellung α zu stark berücksichtigt wird liegt nahe. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass der Effekt durch die leicht abweichende Geometrie mit geringeren Abmessungen der X-Packung bedingt wird. Insgesamt nimmt der HETP-Wert auch im Experiment mit abnehmendem Druck zu. Dieser Effekt ist jedoch bei Delft- und SRP-Modell zu stark ausgeprägt. Der Einfluss des Betriebsdruckes ist beim Hanley-Modell sehr gering und bildet die experimentellen Befunde gut ab.

Werden nun die berechneten und experimentellen Werte für das viskose Stoffsystem MB/MP betrachtet, zeigt sich, dass alle Modelle eine Zunahme des HETP-Wertes mit sinkendem Betriebsdruck und damit steigender Viskosität vorhersagen. Sie unterscheiden sich aber in der Steigung von $HETP_{ges.,ber.}$ über $HETP_{ges.,exp.}$ und in den absoluten HETP-Werten deutlich. Eine gute Übereinstimmung ist für beide Packungstypen für das Delft-Modell gegeben, während mit dem SRP-Modell zu niedrige HETP-Werte berechnet werden und nach Hanley teils deutlich zu hohe Werte. Das SRP-Modell zeigt für beide Packungen bei den höchsten untersuchten Betriebsdrücken jeweils eine Abweichung von ca. -20 %. Der Verlauf der berechneten Werte über den experimentellen ist jedoch zu flach, sodass die für 20 mbar Betriebsdruck berechneten Werte etwa um -35 % abweichen. Das Delft-Modell weist eine stärkere Streuung der Einzelwerte je Druckniveau auf. Diese resultiert aus dem Einfluss der Gasbelastung in den Korrelationen. Wird aber jeweils ein Mittelwert betrachtet, entspricht deren Steigung sehr gut der Steigung der Diagonalen. Für die M500.Y streuen die Einzelwerte unterhalb der Diagonalen, für M500.X oberhalb, was dem Verhalten für das niedrigviskose Stoffsystem entspricht. Dieser Effekt kann daher auf den Einfluss des Neigungswinkels der Packung zurückgeführt werden. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass für die dargestellten Werte des Delft-Modelles die jüngst modifizierte Form der Berechnung des k_L -Wertes verwendet wurde (Olujić und Seibert, 2014). Wird die ursprüngliche Gleichung angewandt, die der Gleichung im SRP-Modell entspricht, wird für M500.X, MB/MP ein sehr gutes Ergebnis erhalten. Für M500.Y, MB/MP entsprechen sich Delft- und SRP-Modell dann jedoch nahezu, der experimentelle HETP-Wert würde also um mehr als 20 % unterschätzt. Dies spricht für die Verwendung der neueren Gl. 2.39 für k_L , da die für M500.X höheren HETP-Werte stark durch den Einfluss des Neigungswinkels der Packung auf



a_{eff} bestimmt werden und der Neigungswinkel der M500.Y als Basisfall zu sehen ist. Im Gegensatz zu der sehr guten Übereinstimmung des Hanley-Modelles für CB/EB bei beiden Packungen wird der Einfluss der bei MB/MP erhöhten Viskosität wesentlich überschätzt. So wird in Abbildung 6.3 A für 950 mbar der gleiche HETP-Wert berechnet wie durch das Delft-Modell. Für die niedrigeren Betriebsdrücke steigen die HETP-Werte aber stark auf bis zu 0,95 m an. In Kombination mit der bereits für CB/EB beobachteten stärkeren Änderung des HETP-Wertes mit dem Betriebsdruck bei der M500.Y sind die resultierenden Werte mit 0,5 m bis 2 m stark überhöht. Die extreme Zunahme im Hanley-Modell ist wesentlich durch den Exponenten der Schmidt-Zahl in der Korrelation für k_L bedingt. Dieser beträgt $1/3$. Ein Wert von $1/2$ ergäbe für MB/MP eine gute Abbildung der experimentellen Ergebnisse, jedoch auch einen um etwa 30 % zu niedrigen HETP-Wert für den Referenzfall M500.Y, CB/EB. Es ist festzuhalten, dass den empirischen Parametern im Modell nach Hanley eine relativ geringe Datenbasis typischer Testgemische niedriger Viskosität zugrunde liegt und die Bedingungen für das Stoffsystem MB/MP somit eine starke Extrapolation darstellen.

Abschließend sollen die Resultate der Modellierung mit der Ergebnissen von (Wolf et al., 2014) verglichen werden. Dort wurde der Ansatz der Hydrodynamischen Analogien verwendet, um die Trennleistung für die hier dargestellten Ergebnisse für die M500.Y zu berechnen. Es wurde für beide Stoffsysteme übereinstimmend eine Abweichung von etwa $\pm 20\%$ erhalten. Dieses Ergebnis wird vom Delft-Modell in der hier gezeigten Umsetzung ebenfalls erreicht. Bezüglich der Fähigkeiten des Delft-Modelles ist aber einschränkend zu ergänzen, dass in (Wolf et al., 2014) auch Werte bei Gasbelastungen $F_G > 2,5 \text{ Pa}^{0,5}$ berücksichtigt wurden. Für diese Gasbelastungen sinkt der experimentelle HETP-Wert signifikant. Diese Abnahme wird durch den Ansatz der Hydrodynamischen Analogien erfasst. Das Delft-Modell ergibt hingegen eine Zunahme des HETP-Wertes mit F_G . Für die in Abbildung 6.3 nicht dargestellten hohen Gasbelastungen würde mit dem Delft-Modell eine Abweichung des berechneten HETP-Wertes von mehr als $+40\%$ resultieren. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Delft-Modell den Einfluss der Viskosität unter der Voraussetzung der richtigen Modellierung der realen Packungsgeometrie gut abbildet, die Verwendung der Hydrodynamischen Analogien aber insbesondere bei hohen Gasbelastungen oberhalb des Staupunktes wesentliche Vorteile hat.

6.3.2 Diskussion von benetzter Fläche und Stoffübergangskoeffizienten

Die zuvor dargestellten HETP-Werte werden aus der benetzten Packungsoberfläche als Analogon zur Phasengrenzfläche und den Stoffübergangskoeffizienten in der Gas- und Flüssigphase berechnet. Grundsätzlich kann die Unterschätzung einer Größe durch die Überschätzung der anderen kompensiert werden bzw. resultieren. Daher werden im Folgenden die benetzte Fläche a_{eff} sowie k_L und k_G für die verschiedenen Packungen und Stoffsysteme verglichen.

Die benetzten spezifischen Flächen a_{eff} sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Während die Ergebnisse von Delft- und SRP-Modell die typische starke Zunahme bei geringer Flüssigkeitsbelastung mit abnehmender Steigung bei Annäherung an die real installierte spezifische Oberfläche der Packung $a_{P,m}$ zeigen, weichen die Ergebnisse der Korrelation des Hanley-Modelles stark ab. Wesentlich sind die sehr hohen Werte für a_{eff} . Sie übersteigen mit $750 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}_P$ bis $950 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}_P$ für die Packung M500.Y den Wert der zugrunde liegenden installierten spezifischen Oberfläche von $488 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}_P$ um einen Faktor von 1,5 bis 2. Für die Packung M500.X mit Werten von

$a_{eff} = 1250 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3} \text{ p}$ bis $1650 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3} \text{ p}$ ist der Faktor mit Werten von 3 bis 4 noch höher. Während durch die Wellung der Oberfläche von Flüssigkeitsfilmen, sowie Tropfen und Rinnsale vorstellbar ist, dass die eigentlich durch die Korrelationen abgebildete Phasengrenzfläche um einen Faktor von 1,5 größer als die Packungsoberfläche ist, ist dies für die Werte der X-Packung zu bezweifeln. Weiterhin spricht die Zunahme von $a_{eff,Hanley}$ mit abnehmendem Betriebsdruck dafür, dass eine ebenfalls falsche Abhängigkeit der Stoffübergangskoeffizienten ausgeglichen wird.

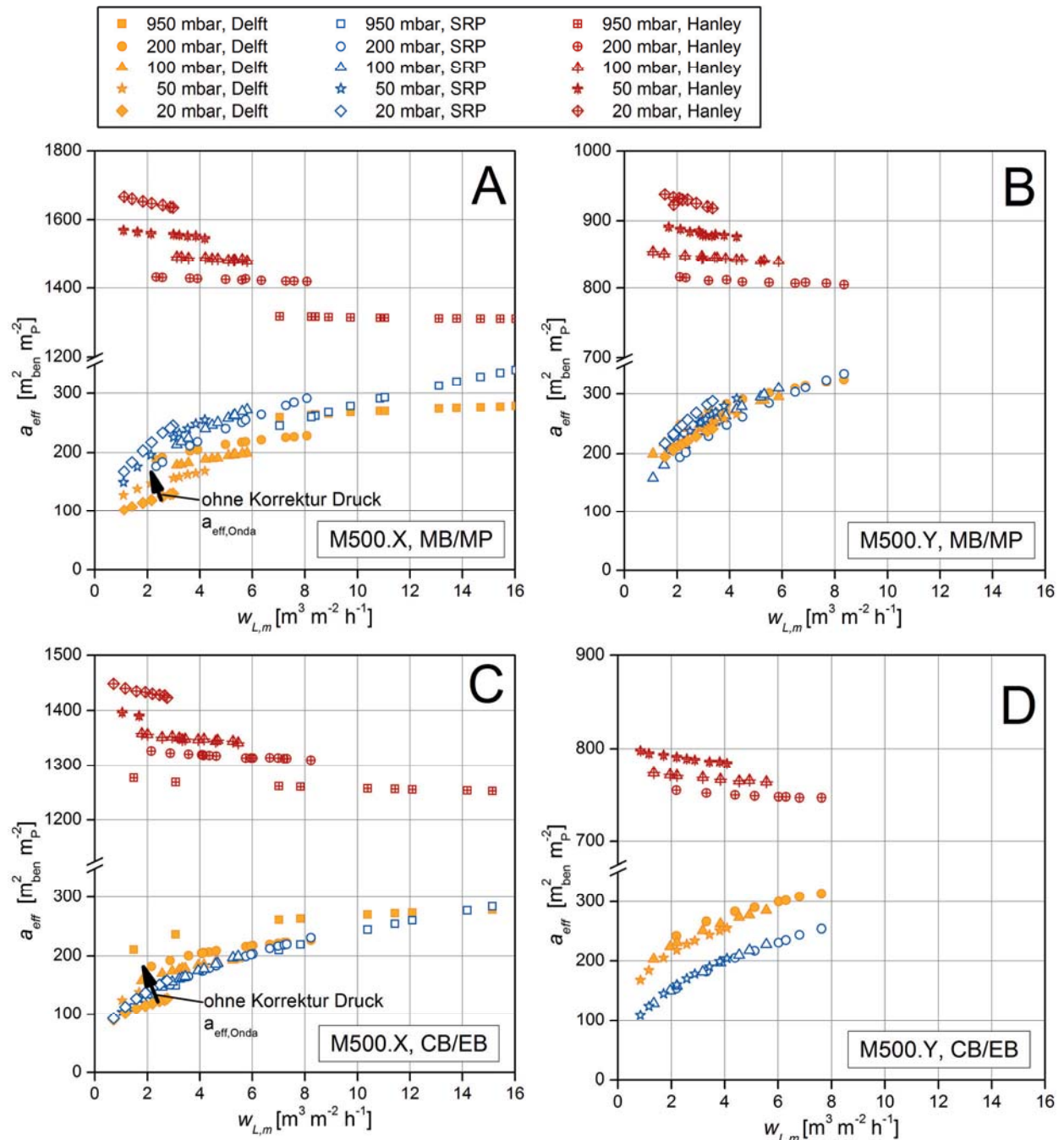


Abbildung 6.4: Vergleich der berechneten benetzten Flächen a_{eff} ; Berechnung des Anteils der benetzten Fläche mit realer Geometrie der Packung, Berechnung von a_{eff} mit installierter Fläche $a_{P,m}$ unter Berücksichtigung der Flächen von Kolonneninnenwand und Randabweisern

Die Berücksichtigung der Reynolds-Zahl der Gasphase kann die sichtbare Staffelung der Werte für die unterschiedlichen Druckniveaus nicht erklären und aufgrund der mit der Siedetemperatur



zunehmenden Dichte und Oberflächenspannung der Flüssigkeit wäre eher mit einer Abnahme von a_{eff} zu rechnen. Eine genauere Betrachtung der Werte aus Delft- und SRP-Modell zeigt erstaunlicherweise für M500.Y, CB/EB klare Unterschiede, obwohl in diesem Fall die HETP-Werte beider Modelle ähnlich sind. Die im SRP-Modell etwa $70 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3} \text{ p}$ niedrigere benetzte Oberfläche wird dabei durch höhere k_L und k_G -Werte ausgeglichen. Für die übrigen Kombinationen aus Packung und Stoffsystem zeigen sich unterschiedliche Verhältnisse, die sich aus der abweichenden Berücksichtigung von Neigungswinkel α und den Stoffeigenschaften in den Modellen ergeben. Für das Delft-Modell kommt als weitere Variable der Betriebsdruck selbst hinzu, der in Gl. 2.27 zur Modifikation der benetzten Fläche gegenüber der Korrelation von Onda verwendet wird. Die Korrektur skaliert im Modell mit der Abweichung des effektiven Fließwinkels der Flüssigkeit von 45° , ist also für M500.X wesentlich stärker ausgeprägt. Dadurch entsprechen die Werte für a_{eff} bei der M500.X für CB/EB den Ergebnissen des SRP-Modelles und sind für MB/MP sogar geringer. Die Pfeile in Abbildung 6.4 zeigen den Verlauf mit Korrekturterm, aber ohne Berücksichtigung des Betriebsdruckes ($p_{ges} = 1,013 \text{ bar}$). Bei 20 mbar wäre a_{eff} ohne die Druckkorrektur um etwa $50 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3} \text{ p}$ höher. Die in Abbildung 6.3 dargestellte starke Zunahme der HETP-Werte des Delft-Modelles bei geringen Drücken ist das Resultat der Druckkorrektur. Ohne diese würde für M500.X, CB/EB eine sehr gute Übereinstimmung erreicht. Da ebenfalls nicht einsichtig ist, warum ein möglicher Einfluss des Betriebsdruckes stark von der Neigung der Wellung abhängt, wird in Kapitel 6.4 nachfolgend der Effekt von Modifikationen am Delft-Modell dargestellt.

Die flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten sind in Abbildung 6.5 aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die k_L -Werte für das viskose Stoffsystem mit $2 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1} \dots 2 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ gegenüber Werten von $7 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1} \dots 3 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ für CB/EB bei 20 mbar um einen Faktor von bis zu 3,5 niedriger sind. Die Unterschiede zwischen Delft- und SRP-Modell erscheinen in der logarithmischen Auftragung außer für M500.Y, CB/EB gering, bestimmen aber für das viskose Stoffsystem wesentlich die Zunahme des HETP-Wertes mit abnehmendem Betriebsdruck.

In der älteren Form des Delft-Modelles wurde zur Berechnung von k_L der hydraulische Durchmesser $d_h \approx 4,8 \text{ mm}$ anstelle von $s/\sin(\alpha_{eff}) = 11,3 \text{ mm}$ verwendet. Ohne diese Änderung würden die k_L -Werte z.B. für M500.Y, MB/MP größer sein, als die des SRP-Modelles, in dem $s = 8,1 \text{ mm}$ als charakteristische Länge verwendet wird. Im Resultat würden sich die HETP-Werte beider Modelle für M500.Y, MB/MP nahezu entsprechen und damit die Zunahme des HETP-Wertes im Experiment nicht abbilden. Die jüngste Änderung des Delft-Modelles ist damit vor dem Hintergrund der Messungen dieser Arbeit vorteilhaft. Werden nun die Werte aus dem Hanley-Modell im Vergleich betrachtet, fällt auf, dass diese gegenüber den anderen Modellen um einen Faktor von etwa 20 für CB/EB und etwa 100 für MB/MP niedriger sind. Der besondere für MB/MP starke Unterschied ist die Ursache für die hohen HETP-Werte, die das Hanley-Modell für das viskose Stoffsystem vorhersagt. Die Werte sind auch im Kontext der berechneten spezifischen Oberfläche zu sehen, da sie einen Ausgleich für die zu hohen Werte von a_{eff} darstellen.

Abschließend sollen nun die in Abbildung 6.6 dargestellten Stoffübergangskoeffizienten der Gasphase betrachtet werden. Der Einfluss des Betriebsdruckes auf den Stoffübergang ist für die Gasseite wesentlich höher und teils größer als die Unterschiede zwischen den Modellen. Für alle Modelle und beide Stoffsysteme sowie Packungen nimmt k_G mit steigendem Betriebsdruck und

sinkender Gasbelastung ab. In linearer Auftragung liegt eine lineare Abnahme über F_G vor. Die Abnahme dk_L/dF_G nimmt dabei mit sinkendem Betriebsdruck zu. Für alle Versuche liefert das SRP-Modell die höchsten Werte für k_G . Die mit dem Delft-Modell berechneten Werte weichen jedoch nur geringfügig ab. Werden die Werte bei niedrigen Gasbelastungen betrachtet, ist erkennbar, dass sich die Werte beider Modelle annähern. Auch für den gaseitigen Stoffübergang liefert das Hanley-Modell die geringsten Werte.

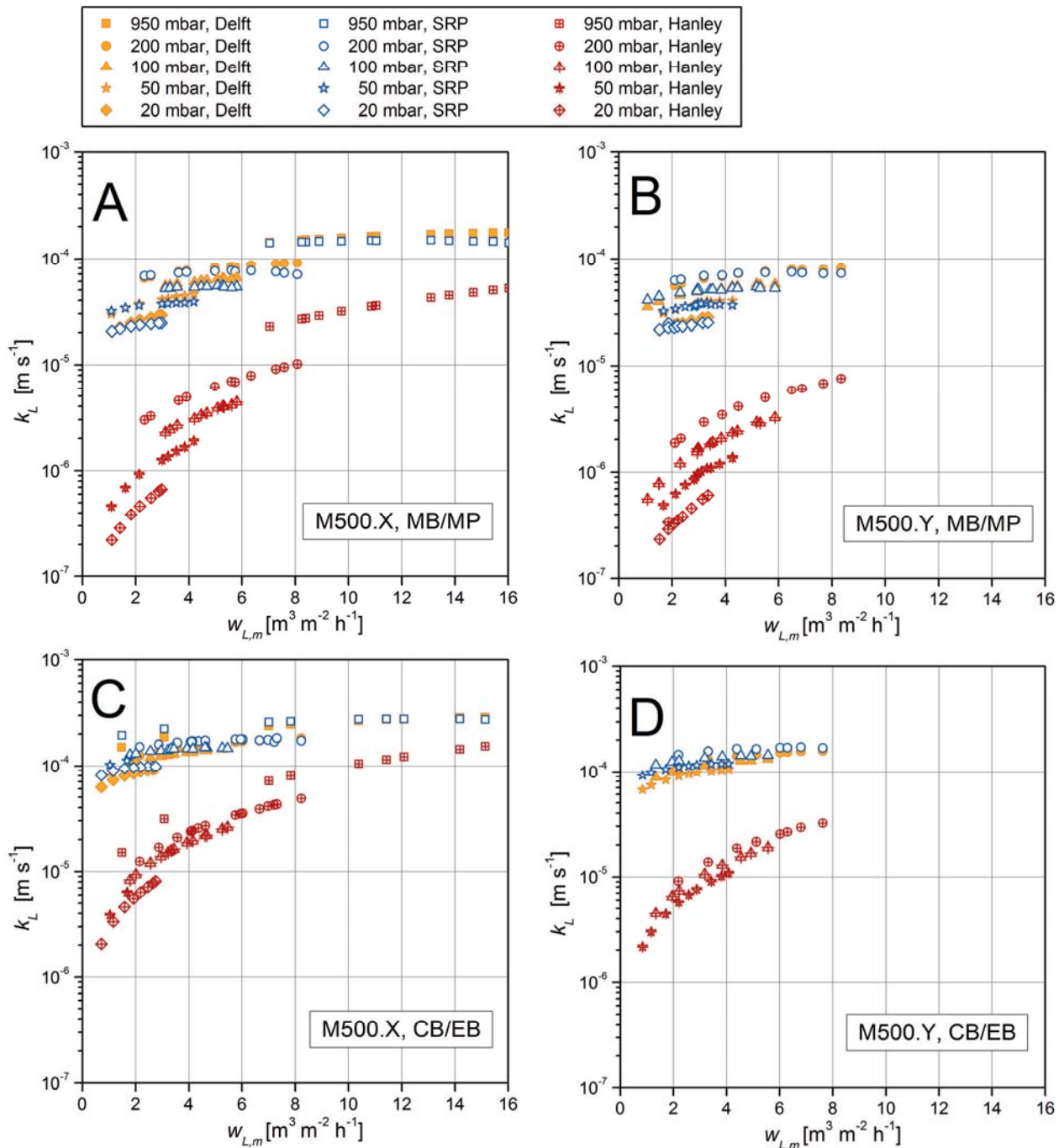


Abbildung 6.5: Vergleich der Stoffübergangskoeffizienten der flüssigen Phase k_L für die untersuchten Packungen, Stoffsysteme und Betriebsbedingungen

Sie sind um einen Faktor von 10 niedriger, wodurch der nach Hanley für 20 mbar berechnete Werte etwa dem Ergebnis der anderen Modelle bei 950 mbar entspricht. Auch die sehr niedrigen Werte $k_{G,Hanley}$ sind in Verbindung mit der zu hohen benetzten Fläche zu sehen. Für Standardbe-



dingungen für Trennleistungsmessungen, das heißt niedrige Viskosität der flüssigen Phase, gleichen sich die Unterschiede der einzelnen Einflussgrößen aus. Wird aber bezüglich dem Bereich, in dem die Modellparameter angepasst wurden, extrapoliert, werden in Folge die zuvor dargestellten wesentlich überhöhten HETP-Werte erhalten.

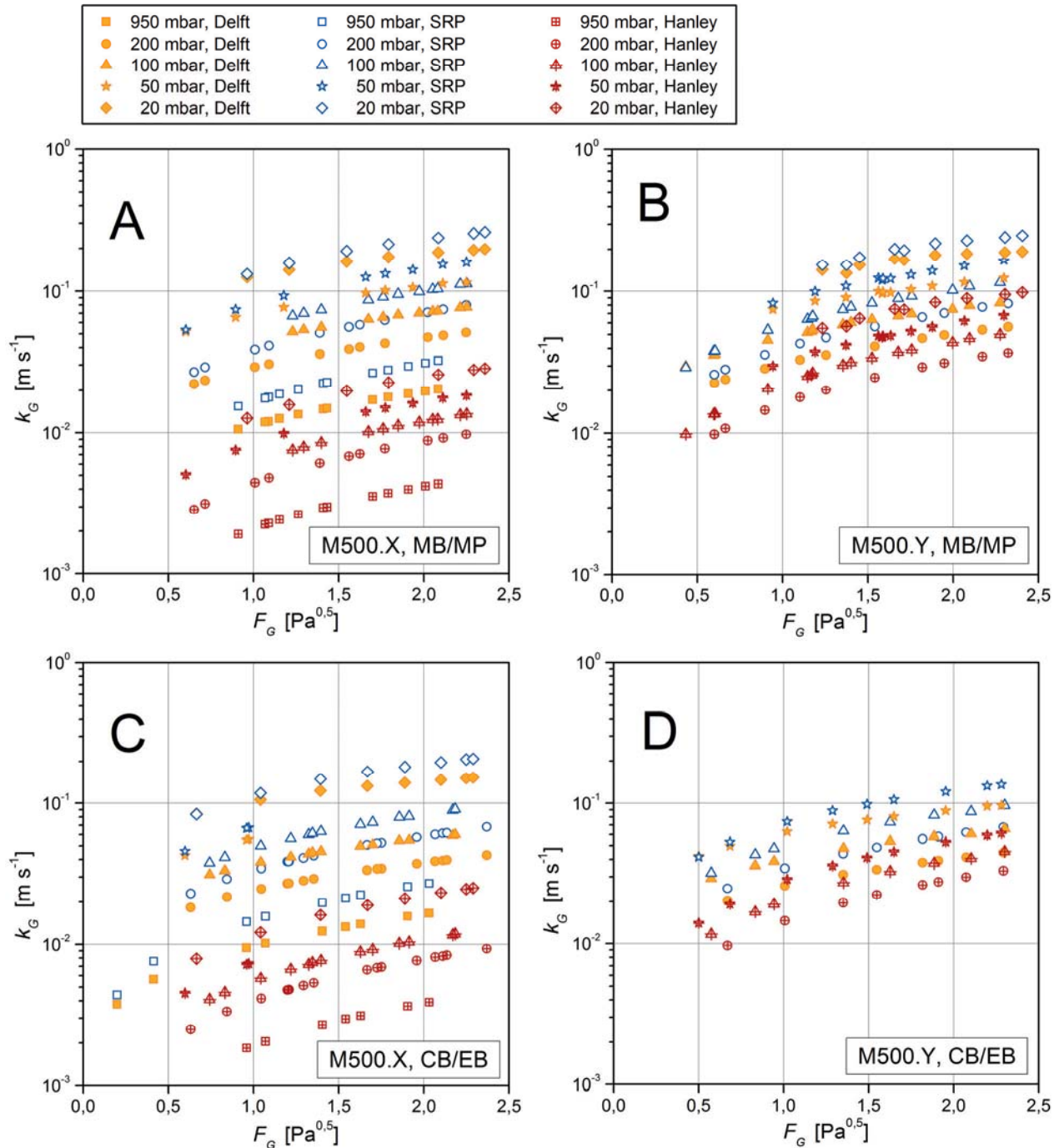


Abbildung 6.6: Vergleich der Stoffübergangskoeffizienten der gasförmigen Phase k_G für die untersuchten Packungen, Stoffsysteme und Betriebsbedingungen

6.3.3 Anteil des Stoffübergangswiderstandes der flüssigen Phase

Nachdem gezeigt wurde, dass der Einfluss der Viskosität auf die Trennleistung mit dem Delft-Modell in geeigneter Weise abgebildet werden kann, soll betrachtet werden, welchen Anteil der Stofftransportwiderstand der flüssigen Phase LRF für die Stoffsysteme bei den unterschiedlichen

Betriebsdrücken hat. Die Berechnung wurde entsprechend (Olujić und Seibert, 2014) durchgeführt. Angewendet wurde das Delft-Modell mit der zuvor verwendeten, 2014 eingeführten Korrektur des k_L -Wertes.

In Abbildung 6.7 A sind die Ergebnisse für das Gemisch CB/EB über der Gasbelastung aufgetragen. Die Werte entsprechen den in (Olujić und Seibert, 2014) dargestellten. Mit zunehmendem Druck nimmt die Steigung $dLRF/dF_G$ leicht zu. Für M500.Y ist der Anteil des Widerstandes in der flüssigen Phase höher, da die Abnahme der Werte von k_G durch die höhere effektive Gasgeschwindigkeit in Folge der geringeren Neigung der Wellung stärker ausgeprägt ist als der Effekt auf k_L . Der Anteil am Gesamtwiderstand ist mit 10... 20 % gering. Dies ist für das viskose Gemisch MB/MP nicht zutreffend. Während LRF für 950 mbar in Abhängigkeit der Gasbelastung nur geringfügig auf 20...30 % erhöht ist, fällt der Anteil beim niedrigsten hier untersuchten Betriebsdruck mit 40 % für M500.X und 50 % für M500.Y sehr hoch aus. Hier hat die flüssige Phase eine Viskosität von 3,5...4,5 mPas. Auch wenn die Beweisführung nur indirekt über die Modellierung möglich ist, kann mit der insgesamt guten Abbildung der experimentellen Trennleistung durch das Delft-Modell gefolgert werden, dass die flüssige Phase bereits bei einer Viskosität von 1...5 mPas einen wesentlichen Einfluss auf die Trennleistung hat. Durch die Modifizierung der Berechnung des k_L -Wertes in (Olujić und Seibert, 2014) wurde ein wesentlicher Schritt getan, um den Effekt besser abzubilden.

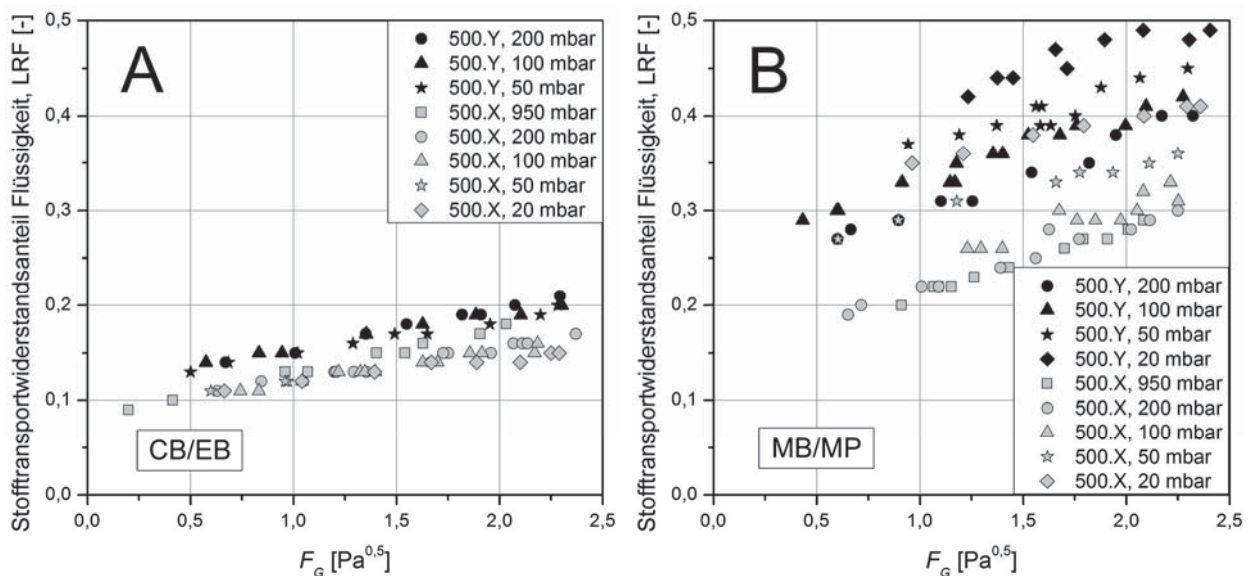


Abbildung 6.7: Anteil des Stofftransportwiderstandes der flüssigen Phase LRF am Gesamtwiderstand; Berechnung mit dem Delft-Modell entsprechend der Berechnung HETP-Werte in Abbildung 6.3

Stofftransportmodelle zur Berechnung der Trennleistung von Destillationskolonnen zeigen häufig Abweichungen von 10...20 % (Schultes, 2013). Der Anteil LRF entspricht für CB/EB und andere typische Testgemische dieser Streuung. Zumindest durch Versuche im Vakuum kann ein Stofftransportmodell bezüglich der Berechnung der k_L -Werte daher nicht verlässlich validiert werden. Das in dieser Arbeit gefundene und untersuchte Testgemisch stellt daher trotz der nur moderat erhöhten Viskosität eine wichtige und gute Möglichkeit zur Verbesserung des allgemeinen Verständnisses der Stofftransportvorgänge in der Rektifikation dar.



6.4 Evaluierung der Modellierung

Nachfolgend wird an zwei Beispielen die Wichtigkeit der im Rahmen der Modellierung getroffenen Annahmen aufgezeigt. Dies ist zum einen die Berücksichtigung der Geometrie der verwendeten Packung M500.X mit geringerem Durchmesser der Packungselemente und der feineren Struktur. Zum anderen wird an zwei Modifikationen des Delft-Modelles gezeigt, wie sensitiv die Vorhersagegüte von der Korrelation der benetzten Fläche abhängt.

6.4.1 Einfluss der Packungsgeometrie

In allen zuvor dargestellten Modellierungsergebnissen wurden Hold-up und Stoffübergangskoeffizienten mit der für M500.X erhöhten spezifischen Oberfläche $a_P = 566 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}_P$ und dem Äquivalentdurchmesser der Packungselemente $d_{PE,\ddot{u}q.} = 42,4 \text{ mm}$ unter Berücksichtigung der Flächen von Kolonneninnenwand und Randabweisern berechnet. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 6.8 A für beide Stoffsysteme zusammenfassend für alle Betriebsdrücke. Das Delft-Modell zeigt insgesamt die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Nur für sehr niedrige Drücke wird der HETP-Wert für CB/EB um mehr als +20 % überschätzt. In Abbildung 6.8 B sind die Werte aufgetragen, die resultieren, wenn die für den Kolonnenquerschnitt gemittelte spezifische Oberfläche $a_{P,m}$ in allen Berechnungen verwendet wird und Gas- und Flüssigkeitsströmung auf den gesamten Querschnitt der Kolonne bezogen werden, also d_{PE} zu 50 mm gesetzt wird.

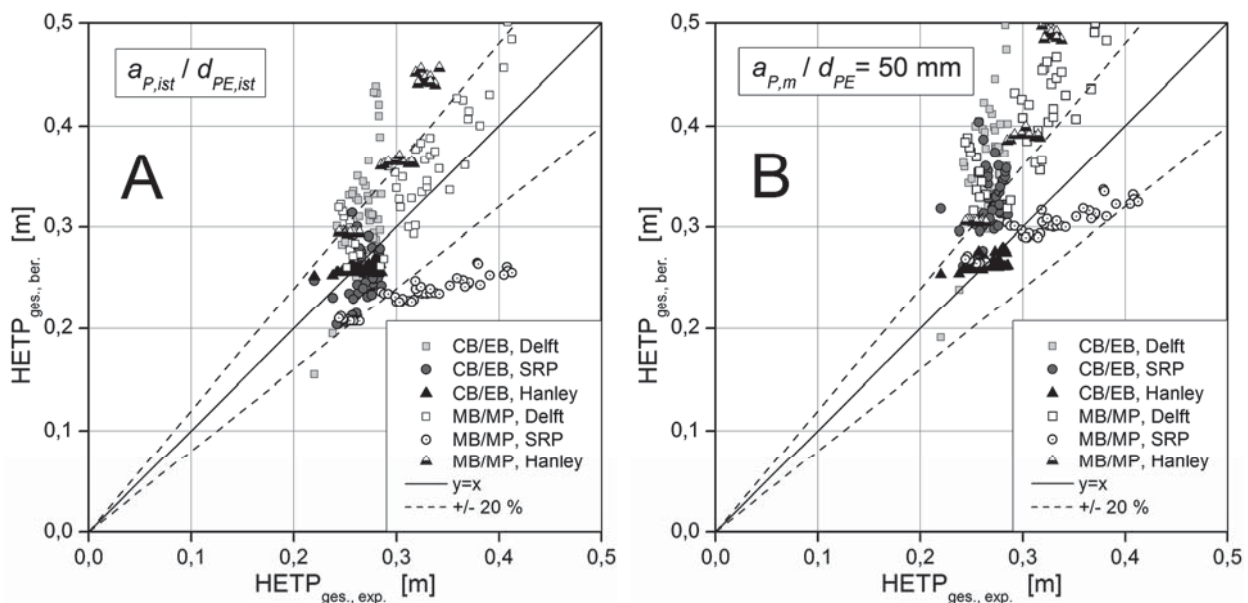


Abbildung 6.8: Zusammenfassung der HETP-Werte aller Druckniveaus für M500.X; A: Verwendete Modellierung der realen Geometrie der Packungselemente; B: Vereinfachte Berechnung mit gemittelter spezifischer Oberfläche

Es wurde weiterhin mit den realen Maßen der Wellung b , h und s gerechnet. Für das Delft- und SRP-Modell zeigt sich eine deutliche Zunahme der HETP-Werte. Für das Hanley-Modell sind die Änderungen für CB/EB gering, für MB/MP ist jedoch eine signifikante Erhöhung der HETP-Werte zu verzeichnen. Mit Ausnahme der Daten für MB/MP des SRP-Modelles ist insgesamt eine Verschlechterung der Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu erkennen. Die Mittelwertbildung und Verwendung von $a_{P,m}$ führt zu einer Unterschätzung der dimensionslosen



Kennzahlen, in die der Wert eingeht. Auch die geringere Leerrohrgeschwindigkeit der Gasphase hat diesen Effekt und führt zu der Unterschätzung der Trennleistung. Es ist zu schlussfolgern, dass die Modellierung der Trennleistung von Kolonnen mit geringem Durchmesser möglich ist, wenn Wert auf die Abbildung der realen Geometrie der Einbauten gelegt wird und Strömungszustände beider Phasen entsprechend beschrieben werden.

6.4.2 Auswirkung von Modifikationen der verwendeten Korrelationen

Da das Delft-Modell eine sehr gute Vorhersage für den Einfluss der in den Versuchen variierten geometrischen, betrieblichen und stofflichen Eigenschaften lieferte, wird für dieses Modell an zwei Beispielen gezeigt, welchen Einfluss geringe Änderungen der zu Grunde liegenden Korrelationen haben. Das SRP-Modell überschätzte die Trennleistung für das viskose Gemisch. Daher wird an diesem Modell die mögliche Verbesserung der Vorhersage durch Modifikation der Korrelation von k_L untersucht.

Den Einfluss der charakteristischen Länge für die Berechnung des Stoffübergangskoeffizienten der flüssigen Phase auf den HETP-Wert im Delft-Modell zeigt Abbildung 6.9 A. Es werden die neue Korrelation mit $L_{char} = s/\sin(\alpha_{eff})$ und die alte Korrelation mit $L_{char} = d_{hG}$ verglichen. Für das Testgemisch CB/EB mit geringer Viskosität und niedrigem LRF resultieren sehr ähnliche Werte. Für das viskose Testgemisch MB/MP tritt für M500.Y hingegen eine signifikante Überschätzung der Trennleistung auf (siehe Markierung). Die aktuelle Form des Delft-Modelles ist daher vorzuziehen. Diese wurde zur Berechnung der Werte in Kapitel 6.3 verwendet.

Beispielhaft zeigt Abbildung 6.9 B, welchen Einfluss eine geringe Modifikation der Berechnung der benetzten Fläche haben kann. In den vorigen Auftragungen wurde die in (Olujić et al., 2004) eingeführte Modifikation der Berechnung der benetzten Fläche nach Onda verwendet. Wird in Gleichung Gl. 2.27 für den Ist-Wert des Betriebsdruckes ein konstanter Wert von 1,013 bar eingesetzt, das heißt der von der Korrelation unterstellte Einfluss der Druckes vernachlässigt, ist die Änderung der Ergebnisse für M500.Y gering. Dies resultiert daraus, dass die Abweichungen von a_p , p_{ges} und α_{eff} von den als Referenz definierten Werten $250 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3} \text{ p}$, 1,013 bar und 45° laut Gl. 2.27 auf den Quotienten $\sin(45^\circ)/\sin(\alpha_{eff})$ bezogen werden. Dieser Quotient ist für die M500.X wesentlich größer. Entsprechend wird der HETP-Wert für M500.X, CB/EB bei 20 mbar nicht mehr überschätzt (siehe Markierung). Es weisen nahezu alle Werte weniger als $\pm 20 \%$ Abweichung auf. Die mit Kreisen dargestellten HETP-Werte für M500.X, MB/MP zeigen nun aber für 50 mbar und 20 mbar tendenziell zu niedrige Werte. Die Zunahme des berechneten HETP-Wertes mit abnehmendem Betriebsdruck ist geringer als im Experiment, aber immer noch innerhalb der $\pm 20 \%$ Marge. Ohne die Druckkorrektur ist die Übereinstimmung von Experiment und Modell tendenziell besser.

Das SRP-Modell ergab für CB/EB für beide Packungstypen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen HETP-Werten. Für das viskose Gemisch MB/MP wurden aber zu niedrige HETP-Werte berechnet. Die Abweichung nimmt mit sinkendem Betriebsdruck und steigender Viskosität der Flüssigkeit zu. Da der Stofftransportwiderstand der flüssigen Phase für das Gemisch MB/MP bei niedrigem Betriebsdruck einen verstärkten Einfluss hat, liegt Vermutung nahe, dass die Abweichung aus einer Überschätzung der Werte für k_L resultiert. In Abbildung 6.10 sind die zuvor im Vergleich der Modelle dargestellten Ergebnisse ($L_{char} = s$) aggregiert im Vergleich zu einer Modifikation der Korrelation für k_L aufgetragen.

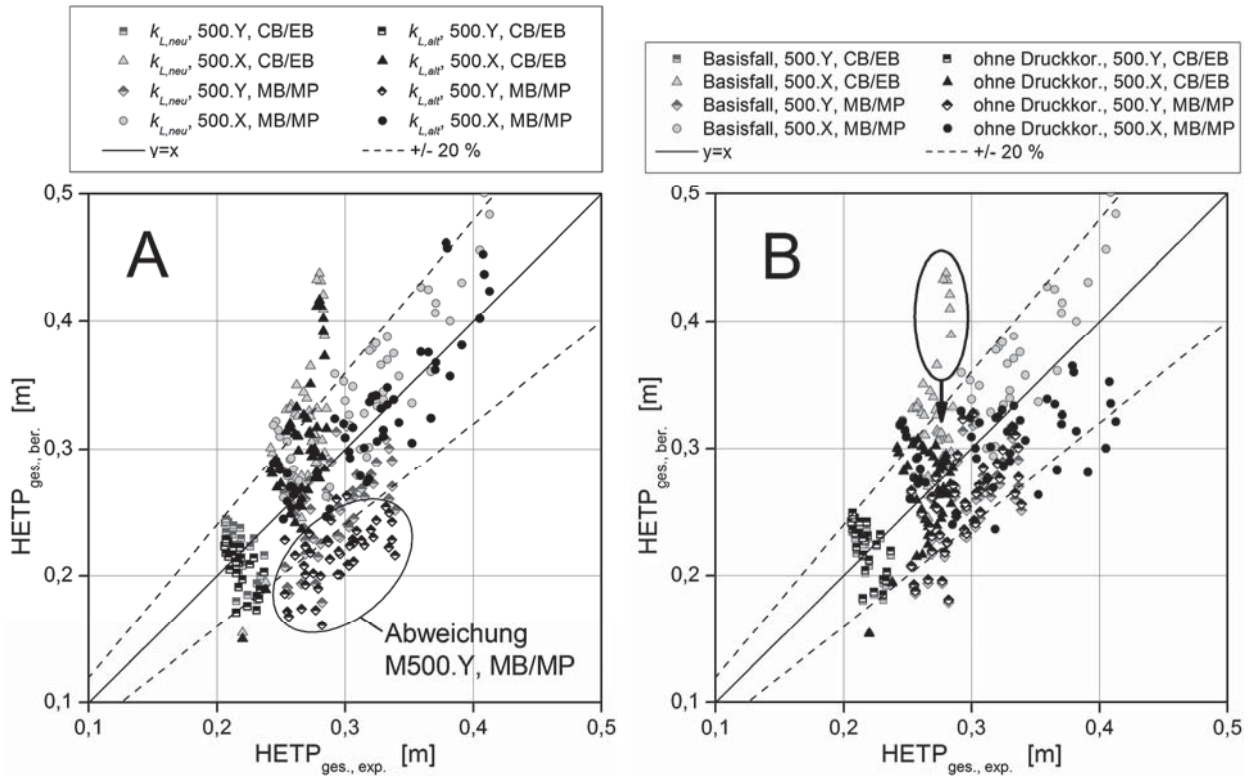


Abbildung 6.9: Vergleich von Basisfall Delft-Modell mit neuer, modifizierter Berechnung von k_L nach (Olujic und Seibert, 2014) mit A: alter Form mit d_{hG} als charakteristische Länge und B: Korrelation für a_{eff} ohne Berücksichtigung des Druckeinflusses nach (Olujic et al., 2004) ($p_{ges} = 1,013$ bar in Gl. 2.27)

Wie in Kapitel 2.6.1 diskutiert wurde, wird häufig die Seitenlänge der Wellung einer strukturierteren Packung (SRP) bzw. der hydraulische Durchmesser (Delft) als Länge zur Berechnung der Kontaktzeit in der Korrelation von k_L verwendet.

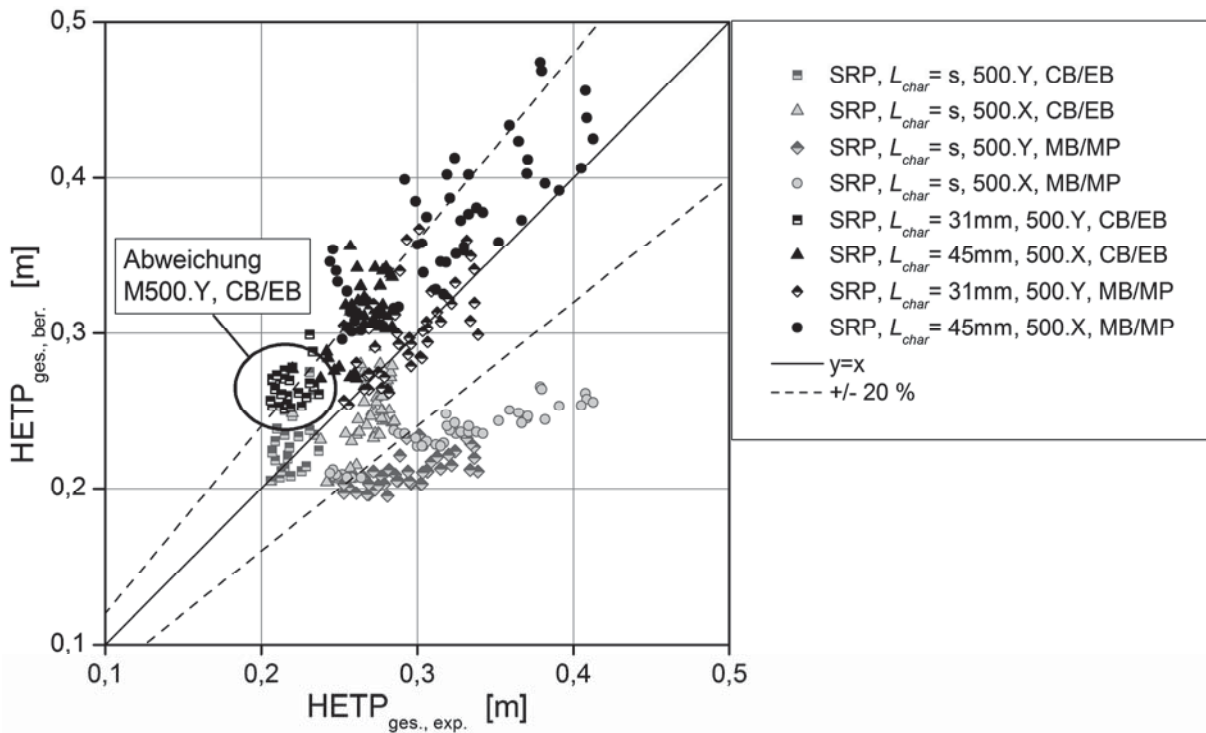


Abbildung 6.10: Vergleich von Basisfall des SRP-Modelles ($L_{char} = s$ für Korrelation k_L) mit Modifikation entsprechend (Janzen et al., 2014): $L_{char,M500.Y} = 31$ mm und $L_{char,M500.X} = 45$ mm



Alternativ bietet es sich an, die Annahme von (Janzen et al., 2014) der Vermischung der Flüssigkeit an benetzten Kontaktpunkten der Packungslagen (Zwickelflüssigkeit) anzuwenden. Wie Abbildung 6.10 zeigt, wird mit dieser Annahme eine wesentliche Verbesserung erreicht. Die Zunahme des berechneten HETP-Wertes entspricht den experimentellen Werten für das viskose Gemisch MB/MP nun sehr gut. Lediglich für die Packung M500.Y wird der HETP-Wert für CB/EB etwas zu konservativ abgeschätzt. Für M500.X beträgt die Übereinstimmung auch für CB/EB weniger als $\pm 20\%$. Hierzu ist anzumerken, dass die Berechnung der Abstände der Mischungspunkte der Flüssigkeit von 31 mm (M500.Y) und 45 mm (M500.X) auf der tomographischen Untersuchung von wässrigen Gemischen in (Janzen et al., 2013) beruht. Durch die niedrigere Oberflächenspannung der in dieser Arbeit verwendeten Testgemische ist mit einer Abweichung des Anteils der Zwickelflüssigkeit am gesamten Hold-up zu rechnen. Weiterhin wären die Resultate von Janzen et al. für eine X-Packung zu überprüfen.

6.5 Zusammenfassung der Modellierung

Es wurden drei Stofftransportmodelle auf ihre Fähigkeit untersucht, ohne Anpassung von empirischen Parametern, die Trennleistung für zwei geometrisch unterschiedliche, strukturierte Packungen und zwei Gemische mit unterschiedlicher Viskosität der Flüssigkeit vorzuberechnen. Mit dem gewählten Ansatz der Berücksichtigung der Oberfläche von Kolonneninnenwand und Randabweisern konnten sowohl für den Hold-up der Flüssigkeit, als auch für die Trennleistung in Form des HETP-Wertes sehr gute Ergebnisse erzielt werden. Das Delft-Modell hat sich hierbei als das Beste herausgestellt. Für CB/EB wurden mit allen Modellen für beide Packungen HETP-Werte erhalten, die weniger als $\pm 20\%$ von den experimentellen Werten abweichen. Insgesamt muss aber angemerkt werden, dass die Modelle sehr sensitiv auf geringe Änderungen der Korrelation für die benetzte Fläche reagieren. Dies konnte am Beispiel des Delft-Modelles gezeigt werden. Für das viskose Testgemisch überschätzt das Modell nach Hanley den Einfluss der Viskosität signifikant, während das SRP-Modell den Einfluss unterschätzt. Die gute Leistung des Delft-Modelles ist insbesondere beachtlich, da es keine empirisch zu bestimmenden Parameter benötigt. Für das Hanley-Modell scheint hingegen eine Anpassung neuer Parameter anhand einer breiteren Datenbasis notwendig zu sein. Das SRP-Modell würde den Einfluss der Viskosität wesentlich besser abbilden, wenn in der Korrelation für k_L anstelle der Seitenlänge der Wellung $0,9 \cdot s = 7,3$ mm Werte im Bereich von 31...45 mm im Sinne der Annahmen von (Janzen et al., 2014) verwendet werden. Im Vergleich mit dem aufwendigeren Ansatz der Hydrodynamischen Analogien (Shilkin und Kenig, 2005; Wolf et al., 2014) zeigte das Delft-Modell für niedrige bis mittlere Gasbelastungen ein insgesamt gutes Ergebnis. Für hohe Gasbelastungen von $F_G > 2,5$ ist aber den Hydrodynamischen Analogien der Vorzug zu geben, bzw. besteht die Notwendigkeit der Verbesserung der hier verwendeten Modelle.

Als wesentliches Resultat der Modellierung der Trennleistung ist weiterhin die Bestimmung des Anteils der flüssigen Phase am gesamten Stofftransportwiderstand zu nennen. Dieser ist laut dem Delft-Modell für CB/EB mit 10...20 % gering, nimmt aber für das viskose Testgemisch MB/MP bei niedrigem Betriebsdruck und damit hoher Viskosität der flüssigen Phase auf bis zu 50 % zu.



7 Zusammenfassung, kritische Würdigung und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es den Einfluss stofflicher, geometrischer und betrieblicher Parameter auf die Leistungsfähigkeit von strukturierten Packungen in Rektifikationskolonnen zu untersuchen. Der Fokus lag dabei auf dem Einfluss der Viskosität der Flüssigkeit auf die Trennleistung. Da typische binäre Testgemische für Trennleistungsmessungen eine Viskosität von $\eta_L < 0,7$ mPas haben, wurde zunächst ein Screening nach einer geeigneten Mischung mit erhöhter Viskosität durchgeführt. Als zentrale Anforderungen an die auszuwählende Mischung wurden neben der Viskosität ein niedriger Trennfaktor, möglichst ideales VLE-Verhalten, ein geringes Gefährdungspotential und die Verfügbarkeit in ausreichender Reinheit identifiziert. Durch die Restriktion der Betriebsweise im totalen Rücklauf entfällt die Möglichkeit Polymere zur Viskositäts-erhöhung einzusetzen. Als am besten geeignet wurde die binäre Mischung der Alkohole 2-Methyl-2-butanol/2-Methyl-1-propanol (MB/MP) ausgewählt. Für diese Mischung wurden isobare VLE-Daten bei 20 mbar bis 950 mbar aufgenommen und die Viskosität und Dichte der Reinstoffe und ihrer Mischungen als Funktion der Temperatur gemessen. Die Viskosität der Mischung erreicht bei einem Betriebsdruck von 20 mbar 4 mPas. Dies entspricht einer Erhöhung um den Faktor 6 gegenüber der Viskosität des verwendeten Referenztestgemisches Chlorbenzol/Ethylbenzol (CB/EB). Um die Stoffdaten in der Auswertung der Trennleistungsmessungen und für eine Modellierung einsetzen zu können, wurden geeignete Modelle zur Beschreibung der temperaturabhängigen Nichtidealitäten der Gemische ausgewählt und Parameter für die Korrelationen angepasst.

Mit den Testgemischen CB/EB und MB/MP wurden Trennleistungsmessungen in einer Miniplantkolonne DN50 für zwei strukturierte Packungen, Mellapak 500.Y und 500.X, durchgeführt. Dabei wurden mehrere Betriebsdrücke am Kolonnenkopf zwischen 20 mbar und 950 mbar eingestellt und auf diesem Wege mit der sich ändernden Siedetemperatur die Viskosität der Flüssigkeit variiert. Für jeden Betriebsdruck wurde weiterhin der Einfluss der Gasbelastung bis zum Erreichen des Flutpunkts untersucht. Für einen Druck von 20 mbar wurde mit dem Testgemisch MB/MP eine Erhöhung des HETP-Wertes um 50 % gegenüber den Versuchen mit CB/EB gemessen, was einer Reduktion der Trennleistung von bis zu 33 % entspricht. Für die Packung M500.X entspricht diese Abnahme HETP-Werten von 0,27 m für CB/EB gegenüber 0,41 m für MB/MP. Die Zunahme des HETP-Wertes kann hierbei auf die Viskosität zurückgeführt werden, da der Wert für MB/MP mit Erhöhung des Betriebsdruckes stark abnimmt und bei 950 mbar das Niveau von CB/EB erreicht. Unter diesen Bedingungen weisen beide Testgemische eine ähnliche und relativ geringe Viskosität auf und es wurden für beide Gemische annähernd die gleichen HETP-Werte gemessen. Die Variation der Geometrie, genauer des Neigungswinkels der Wellung, führt zu signifikant höheren HETP-Werten für M500.X. Dies entspricht dem zu erwartenden Verhalten. Die Abnahme der Trennleistung bei Erhöhung der Viskosität ist bei beiden Packungen nahezu identisch. Weiterhin wurden der integrale Hold-up der Flüssigkeit, die Druckverluste und die maximale Gasbelastung bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass der Hold-up mit steigender Viskosität stark zunimmt. Diese Daten wurden im Rahmen der Modellierung der Trennleistung als wichtige Grundlage für die Validierung der



Berechnung der effektiven Strömungsgeschwindigkeiten beider Phasen genutzt. Darüber hinaus wurde die Verweilzeit der Flüssigkeit in der Kolonne gemessen. Mittels Injektion eines Tracers im Rücklauf wurden Verweilzeitverteilungen ermittelt und der Einfluss der Flüssigkeitsbelastung gezeigt. Zusätzlich wurde die Verweilzeit durch Detektion einer Änderung des Rücklaufvolumenstromes gemessen. Charakteristische Punkte beider Messmethoden konnten zueinander in Beziehung gesetzt und dem für dünne Filme typischen Verhältnis der maximalen und mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 1,5 zugeordnet werden. Dadurch kann zukünftig die Modellierung der Flüssigkeitsströmung in Packungen untersucht und bewertet werden. Die Messmethoden stellen weiterhin relevante Parameter bereit, um den Einfluss von Viskosität, Packungsgeometrie und der Gas-Flüssig-Interaktion im Gegenstrom zu bewerten. Die Modellierung des Verweilzeitverhaltens ermöglicht darüber hinaus die Identifikation verschiedener Strömungsformen wie Filmströmung und Zwickelflüssigkeit.

Insgesamt ist die gefundene Abnahme der Trennleistung in Anbetracht der nur moderat erhöhten Viskosität bemerkenswert und von hoher Relevanz für die bestimmungsgemäße Auslegung der Trennstufenzahl einer Kolonne.

In diesem Kontext wurde die Fähigkeit etablierter Stofftransportmodelle überprüft den experimentell gefundenen Effekt der Viskosität abzubilden bzw. ohne gezielte Anpassungen vorauszuberechnen. Hierzu wurden drei Modelle betrachtet. Das Delft-Modell (Olujić 2004), das SRP-Modell (Fair 2000) sowie ein neueres Modell nach Hanley und Chen (2012). Die insgesamt beste Übereinstimmung zwischen experimentellen Ergebnissen und den berechneten HETP-Werten konnte mit dem Delft-Modell erreicht werden. Voraussetzung hierfür war allerdings die Geometrie der Packungselemente richtig zu berücksichtigen. Diese füllten den Kolonnenquerschnitt nicht vollständig aus, mit größeren Abweichungen bei der Packung M500.X. Um den Stoffübergang nicht orts aufgelöst mit Unterscheidung zwischen Packung und dem Spalt zur Kolonneninnenwand berechnen zu müssen, wurde ein vereinfachtes Modell mit über der Kolonnenhöhe und dem Kolonnenquerschnitt gemittelten Werten erstellt. Dieses Modell war die Basis für gute bis sehr gute Ergebnisse aller Stofftransportmodelle für das Referenzstoffgemisch CB/EB für beide Packungstypen. Für das viskose Stoffgemisch unterschätzte das SRP-Modell den Einfluss der Viskosität und lieferte zu geringe HETP-Werte, während das Modell nach Hanley signifikant zu hohe HETP-Werte ergab. Das auch für erhöhte Viskosität geeignete Delft-Modell wurde genutzt um zu zeigen, dass der Anteil des Stoffübergangswiderstandes der flüssigen Phase mit 10...20 % für CB/EB gering ist, bei der Mischung MB/MP und 20 mbar Betriebsdruck aber auf bis zu 50 % ansteigt. Dementsprechend wurde gezeigt, dass die in den Modellen verwendeten Korrelationen für den k_L -Wert wesentlich für die richtige Berechnung der Trennleistung sind. Hier ist explizit die Verbesserung des Delft-Modelles durch die jüngste Anpassung dieser Korrelation zu nennen (Olujić und Seibert, 2014). Eine Untersuchung des Einflusses der Korrelationen für a_{eff} und ein Vergleich mit der Modellierung mittels Hydrodynamischen Analogien (HA) (Wolf et al., 2014) hat aber auch gezeigt, dass bezüglich der Stofftransportmodelle Verbesserungsbedarf besteht. Insbesondere für hohe Gasbelastungen oberhalb des Staupunktes, liefert die Modellierung mittels Hydrodynamischen Analogien signifikant bessere Ergebnisse.



7.2 Kritische Würdigung und Ausblick

Für die Übertragung der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse auf Kolonnen im industriellen Maßstab ist grundsätzlich die Frage zu stellen, welchen Einfluss die für den Miniplantmaßstab spezifischen Abweichungen von größeren Kolonnen haben. Dies sind im Wesentlichen der Kolonnen- bzw. Packungsdurchmesser und die Höhe der Packungselemente. Eine Verstärkung oder Abschwächung des Viskositätseinflusses kann nicht vollständig ausgeschlossen werden. Ob die Verschlechterung der Trennleistung bei hoher Viskosität durch stärkere Fehlverteilung bei größerem Durchmesser und Höhe der Packungsbetten noch verstärkt wird ist zu prüfen. Nimmt der Einfluss des gaseitigen Stoffübergangs bei höheren Packungselementen zu, würde der Effekt erhöhter Viskosität hingegen geringer ausfallen. Da im Rahmen einer Prozessentwicklung typischerweise zunächst Kolonnen mit geringem Durchmesser verwendet werden, sollte in den Entwicklungsabteilungen entsprechender Unternehmen aber das Know-how vorliegen, um die Erkenntnisse dieser Arbeit auch auf Kolonnen mit größerem Durchmesser anzuwenden. Die erfolgreiche Modellierung bei Berücksichtigung aller Oberflächen im Kolonnenquerschnitt, wie die der Randabweiser und der Kolonneninnenwand, haben gezeigt, dass der Skale-up eine lösbare Herausforderung darstellt.

Auf experimenteller Seite sollte der Bestückung der Kolonne mit zwei Packungsbetten mit je 13-14 Packungselementen der Vorzug vor dem in dieser Arbeit gewählten Aufbau aus vier Betten gegeben werden. Im Zusammenhang mit der eingeführten Berechnung des HETP-Wertes auf Basis der Druck und Temperaturmesswerte zur Bestimmung des stationären Zustandes würde dies den Versuchsaufwand und die Beeinflussung des Apparates durch die Probenahme reduzieren. Dadurch wird eine Mehrfachbestimmung ermöglicht und die Streuung der experimentellen Werte kann reduziert werden. Grundsätzlich wäre eine Überprüfung der hier dargestellten Trennleistungen durch die Wiederholung einzelner Messreihen mit höheren Packungselementen und einem neuen Satz Packungselemente vom Typ M500.X mit größerem Durchmesser ohne Abweichung der Geometrie der Wellung zu begrüßen. Weiterhin sollte zukünftig der Betriebsdruck, wie für die Packung M500.X, in einem größeren Wertebereich mit gleicher oder reduzierter Anzahl der Druckniveaus untersucht werden. Um eine größere Bandbreite der Flüssigkeitsbelastung zu erreichen und Daten für die Modellierung des Stofftransportes zu erzeugen, bieten sich die Drücke 20 mbar, 100 mbar, 300 mbar und 950 mbar an. Um bei hohem Druck den Flutpunkt zu erreichen, sollte ein leistungsstärkerer Thermostat verwendet werden. Für die einfachere und reproduzierbarere Einstellung von Betriebspunkten sollte weiterhin eine Zahnradpumpe zur Heizölumwälzung verwendet werden, um den heizseitigen Wärmeübergang im Verdampfer zu verbessern. Dies ist insbesondere bei weiterer Erhöhung der Produktviskosität notwendig. Um schneller einen stationären Zustand der Kolonne zu erreichen und die Trennleistungsmessung damit einfacher und genauer zu gestalten, sollte der verwendete Rücklaufvorwärmer gegen eine eingängige Variante getauscht und dadurch der Hold-up im Rücklauf zur Kolonne weiter reduziert werden. Dies wird auch die Güte der experimentellen Ergebnisse bei einer Verweilzeitmessung maßgeblich verbessern.

Werden Polymere zur Erhöhung der Viskosität verwendet, sind für zukünftige Forschungsarbeiten zwei Aspekte von besonderem Interesse. Dies ist zum einen die weitere Erhöhung der Viskosität auf Werte von über 10 mPas und zum anderen die Einstellung der Viskosität des



Gemisches MB/MP bei einem Betriebsdruck durch Zugabe der entsprechenden Menge Polymer zu der Mischung CB/EB. Während erstere Maßnahme die Anknüpfung an Untersuchungen von Absorption- und Desorptionssystemen ermöglicht, können durch die zweite Untersuchung die Stofftransportvorgänge in der flüssigen Phase genauer untersucht werden. Es wäre zu prüfen, ob durch den Einfluss von Makro- und Mikroviskosität bei gezieltem Einsatz von Polymeren unterschiedlicher Kettenlänge zwischen dem Einfluss der Viskosität auf den Stofftransport z.B. in Flüssigkeitsfilmen und dem indirekten Einfluss durch Ausbildung verschiedener Strömungsformen unterschieden werden kann. Die Verwendung von Polymeren erfordert aber eine Stripper-Fahrweise oder zumindest eine Fahrweise mit nicht vollständigem Rücklauf, da diese nicht verdampfen und daher im Sumpf akkumulieren würden, was zusätzliche Herausforderungen und eine Zunahme der Messunsicherheit der Trennleistung bedingt.

Ein sehr interessantes Forschungsfeld wurde durch die Verweilzeitmessungen begonnen. Es ist anzumerken, dass die in dieser Arbeit mittels Tracerzugabe erhaltenen Daten signifikant durch die Verbreiterung des aufgegebenen Impulses zwischen dem Ort der Einspritzung des Tracers und der Aufgabe der Flüssigkeit auf die Packung beeinflusst sind. Die als Messgröße verwendete Leitfähigkeit sollte zukünftig direkt ober- und unterhalb der Packung gemessen werden. Zwischenzeitliche Versuche haben gezeigt, dass durch Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Tracer nicht nur Wasser, sondern auch organische Flüssigkeiten untersucht werden können. Dies sollte als separater Ansatz, mindestens jedoch ergänzend zu zukünftigen Rektifikationsversuchen verfolgt werden. Auf Basis bereits begonnener apparativer und messtechnischer Verbesserungen der in dieser Arbeit vorgestellten Methoden bietet sich ein zusätzlicher Zugang für das Verständnis der Strömungsformen der Flüssigkeit in einer Kolonne und der Beeinflussung durch die Gasphase. Diese können und sollten als Ansatzpunkt genutzt werden, um auf Seiten der Modellierung der Trennleistung Fortschritte zu erreichen. Die derzeitigen Modelle lieferten im Rahmen dieser Arbeit nur teilweise gute Ergebnisse. Verbesserungspotential ist hier bei der Abbildung des Einflusses der Gasbelastung oberhalb des Staupunktes und für den Stofftransportwiderstand der flüssigen Phase gegeben. In diesem Kontext ist eine Kopplung von Rektifikationsversuchen, Verweilzeitmessungen, Computertomographie und Modellierung anzustreben. Die Modellierung sollte dabei das Verweilzeitverhalten, ggf. CFD-Simulationen, einfache Stofftransportmodelle und komplexere Ansätze wie die Hydrodynamischen Analogien beinhalten. Auf Seiten der etablierten Stofftransportmodelle sollte zukünftig eine orts aufgelöste Abbildung der Kolonne erfolgen, um dem Einfluss des Randbereiches besser Rechnung zu tragen.



8 Literaturverzeichnis

- Aferka, S., Viva, A., Brunazzi, E., Marchot, P., Crine, M. und Toye, D. (2011). „Tomographic measurement of liquid hold up and effective interfacial area distributions in a column packed with high performance structured packings". *Chem. Eng. Sci.*, 66 (14), 3413–3422. doi:10.1016/j.ces.2011.01.022
- Agrawal, A., Woodward, D., Ludwig, K. und Bennet, D. (1992). „Impact of low pressure drop structure packing on air distillation". *Paper presented at Distillation and Absorption: IChemE Symposium Series 128*. Maastricht, The Netherlands.
- Álvarez, E., Cancela, Á., Maceiras, R., Navaza, J.M. und Táboas, R. (2006). „Density, Viscosity, Excess Molar Volume, and Viscosity Deviation of Three Amyl Alcohols + Ethanol Binary Mixtures from 293.15 to 323.15 K". *J. Chem. Eng. Data*, 51 (3), 940–945. doi:10.1021/je050416y
- Álvarez, E., Correa, A., Correa, J.M., García-Rosello, E. und Navaza, J.M. (2011). „Surface Tensions of Three Amyl Alcohol + Ethanol Binary Mixtures from (293.15 to 323.15) K". *J. Chem. Eng. Data*, 56 (11), 4235–4238. doi:10.1021/je200793z
- Ambrose, D. und Sprake, C.H.S. (1970). „Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXV. Vapour pressures and normal boiling temperatures of aliphatic alcohols". *J. Chem. Thermodyn.*, 2 (5), 631–645. doi:10.1016/0021-9614(70)90038-8
- Ambwani, D.S. und Fort, T. (1979). „Pendant Drop Technique for Measuring Liquid Boundary Tensions". In R.J. Good & R.R. Stromberg (Hrsg.), *Surface and Colloid Science: Volume 11: Experimental Methods* S. 93–119. Boston, MA: Springer US. doi:10.1007/978-1-4615-7969-4_3
- Arndt, S. (2012). *Fallfilmverdampfung viskoser Reinstoffe unter Berücksichtigung der Einlaufgeometrie*: Dissertation. 1. Aufl. Bd. 13. ICTV-Schriftenreihe. Göttingen: Cuvillier.
- Aroonwilas, A., Chakma, A., Tontiwachwuthikul, P. und Veawab, A. (2003). „Mathematical modelling of mass-transfer and hydrodynamics in CO₂ absorbers packed with structured packings". *Chem. Eng. Sci.*, 58 (17), 4037–4053. doi:10.1016/S0009-2509(03)00315-4
- Ataki, A. und Bart, H.-J. (2006). „Experimental and CFD Simulation Study for the Wetting of a Structured Packing Element with Liquids". *Chem. Eng. Technol.*, 29 (3), 336–347. doi:10.1002/ceat.200500302
- Ataki, A. und Bart, H.J. (2004). „The use of the VOF-model to study the wetting of solid surfaces". *Chem. Eng. Technol.*, 27 (10), 1109–1114. doi:10.1002/ceat.200402091
- Aucejo, A., Burguet, M.C., Monton, J.B., Munoz, R., Sanchotello, M. und Vazquez, M.I. (1994). „Vapor-Liquid Equilibria for Systems of 1-Butanol with 2-Methyl-1-butanol, 3-Methyl-1-butanol, 2-Methyl-2-butanol, and 3-Methyl-2-butanol at 30 and 100 kPa". *J. Chem. Eng. Data*, 39 (2), 271–274. doi:10.1021/je00014a017
- Bagga, O.P., Rattan, V.K., Singh, S., Sethi, B.P.S. und Raju, K.S.N. (1987). „Isobaric vapor-liquid equilibria for binary mixtures of ethylbenzene and p-xylene with dimethylformamide". *J. Chem. Eng. Data*, 32 (2), 198–201. doi:10.1021/je00048a021
- Baskaran, R. und Kubendran, T.R. (2008a). „Thermophysical Properties of para-Anisaldehyde (1) + Chlorobenzene (2) at Temperatures of (303.15, 313.15, and 323.15) K and a Pressure of 0.1 MPa". *J. Chem. Eng. Data*, 53 (4), 978–982. doi:10.1021/je700714m
- Baskaran, R. und Kubendran, T.R. (2008b). „Thermo Physical Properties of 4-Hydroxy 4-Methyl Pentanone with Nitrobenzene or Ethyl Benzene at Temperatures of (303.15, 313.15, and 323.15) K and a Pressure of 0.1 MPa". *J. Chem. Eng. Data*, 53 (8), 1956–1961. doi:10.1021/je8002699
- Bejarano, A., Quezada, N. und de la Fuente, J.C. (2009). „Complementary vapor pressure data for 2-methyl-1-propanol and 3-methyl-1-butanol at a pressure range of (15 to 177) kPa". *J. Chem. Thermodyn.*, 41 (9), 1020–1024. doi:10.1016/j.jct.2009.04.009
- Bennet, M. und Pilling, M. (2003). „Efficiency Benefits of High Performance Structured Packings". *Paper presented at Texas Technology Showcase 2003, D2: Separations or Distillation Technologies*. Houston. Zugriff am 23.11.2015. Verfügbar unter: <http://texasiof.ceer.utexas.edu/texasshowcase/pdfs/presentations/d2/mpilling.pdf>
- Bermúdez-Salguero, C., Gracia-Fadrique, J., Calvo, E. und Amigo, A. (2011). „Densities, Refractive Indices, Speeds of Sound, and Surface Tensions for Dilute Aqueous Solutions of 2-Methyl-1-propanol, Cyclopentanone, Cyclohexanone, Cyclohexanol, and Ethyl Acetoacetate at 298.15 K". *J. Chem. Eng. Data*, 56 (10), 3823–3829. doi:10.1021/je200468r

- Berro, C., Laichoubi, F. und Rauzy, E. (1991). „Isothermal vapor-liquid equilibria and excess volumes for the systems n-hexane + ethylbenzene, 2-methylpentane + n-heptane, and 2-methylpentane + n-octane". *J. Chem. Eng. Data*, 36 (4), 474–478. doi:10.1021/je00004a037
- Biddiscombe, D.P., Collerson, R.R., Handley, R., Herington, E.F.G., Martin, J.F. und Sprake, C.H.S. (1963). „364. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part VIII. Purification and vapour pressures of the propyl and butyl alcohols". *J. Chem. Soc.*, 1954–1957. doi:10.1039/JR9630001954
- Billet, R. (1988). „Relationship between residence time, fluid dynamics and efficiency in countercurrent flow equipment". *Chem. Eng. Technol.*, 11 (1), 139–148. doi:10.1002/ceat.270110119
- Billet, R. und Schultes, M. (1995). „Fluid dynamics and mass transfer in the total capacity range of packed columns up to the flood point". *Chem. Eng. Technol.*, 18 (6), 371–379. doi:10.1002/ceat.270180602
- Böcker, S. und Ronge, G. (2005). „Distillation of viscous systems". *Chem. Eng. Technol.*, 28 (1), 25–28. doi:10.1002/ceat.200407050
- Bradtmöller, C., Janzen, A., Crine, M., Toyé, D., Kenig, E.Y. und Scholl, S. (2015). „Influence of Viscosity on Liquid Flow Inside Structured Packings". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54 (10), 2803–2815. doi:10.1021/ie502015y
- Bradtmöller, C. und Scholl, S. (2014). „Zeitaufgelöste Trennleistungsbestimmung einer Rektifikationskolonne auf Basis kontinuierlicher Druck- und Temperaturmessungen". *Jahrestreffen der Fachgruppen Extraktion und Fluidverfahrenstechnik*. 27. – 28. März 2014, Fulda, Deutschland.
- Bradtmöller, C. und Scholl, S. (2015). „Geometry and viscosity effects on separation efficiency in distillation". *Chem. Eng. Res. Des.*, 99, 75–86. doi:10.1016/j.cherd.2015.03.013
- Bradtmöller, C. und Scholl, S. (2016). „Proposal for a viscous test mixture – Densities, viscosities and VLE data of the binary mixture 2-Methyl-2-butanol + 2-Methyl-1-Propanol". *Chem. Eng. Data*, *accepted*. doi:10.1021/acs.jced.5b00537
- Brauer, H. (1971). „Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen". 1. Aarau: Sauerländer.
- Bravo-Sánchez, M.G., Iglesias-Silva, G.A., Estrada-Baltazar, A. und Hall, K.R. (2010). „Densities and Viscosities of Binary Mixtures of n-Butanol with 2-Butanol, Isobutanol, and tert-Butanol from (303.15 to 343.15) K". *J. Chem. Eng. Data*, 55 (6), 2310–2315. doi:10.1021/je900722m
- Brown, I., Fock, W. und Smith, F. (1969). „The thermodynamic properties of solutions of normal and branched alcohols in benzene and n-hexane". *J. Chem. Thermodyn.*, 1 (3), 273–291. doi:10.1016/0021-9614(69)90047-0
- Brunazzi, E. und Paglianti, A. (1997). „Mechanistic pressure drop model for columns containing structured packings". *AIChE J.*, 43 (2), 317–327. doi:10.1002/aic.690430205
- Butler, J.A. V., Ramchandani, C.N. und Thomson, D.W. (1935). „58. The solubility of non-electrolytes. Part I. The free energy of hydration of some aliphatic alcohols". *J. Chem. Soc.*, 280–285. doi:10.1039/JR9350000280
- Del Carlo, L., Olujić, Ž. und Paglianti, A. (2006). „Comprehensive Mass Transfer Model for Distillation Columns Equipped with Structured Packings". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (23), 7967–7976. doi:10.1021/ie060503z
- Chaiyavech, P. und Winkle, M.V. (1961). „Effect of System Properties on Small Distillation Column Efficiency". *Ind. Eng. Chem.*, 53 (3), 187–190. doi:10.1021/ie50615a020
- Chemstations. (2016). „Chemstations". *PHYSICAL PROPERTIES, User Guide, Version 5.6*, 108. Zugriff am 1.10.2016. Verfügbar unter: <http://www.chemstations.com/content/documents/Archive/CCFmanual56.pdf>
- Chung, S.F. und Wen, C.Y. (1968). „Longitudinal dispersion of liquid flowing through fixed and fluidized beds". *AIChE J.*, 14 (6), 857–866. doi:10.1002/aic.690140608
- Dankwerts, P. V. (1951). „Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption". *Ind. Eng. Chem.*, 43 (6), 1460–1467. doi:10.1021/ie50498a055
- Davies, J.T. und Warner, K. V. (1969). „The effect of large-scale roughness in promoting gas absorption". *Chem. Eng. Sci.*, 24 (2), 231–240. doi:10.1016/0009-2509(69)80032-1
- Deibele, L. und Brandt, H.-W. (1985). „Fehlerbetrachtung bei der Messung der theoretischen Bodenzahl von Destillationskolonnen". *Chem. Ing. Tech.*, 57 (5), 439–442. doi:10.1002/cite.330570510
- Deibele, L. und Dohrn, R. (2006). „Miniplant-Technik: in der Prozessindustrie". 1. Auflage. Weinheim: WILEY-VCH Verlag.



- Dejz, A., González-Alfaro, V., Llopis, F.J., Miguel, P.J. und Vázquez, M.I. (1997). „Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium of Binary Mixtures of 1-Butanol + Chlorobenzene and 2-Butanol + Chlorobenzene at 20 and 100 kPa". *J. Chem. Eng. Data*, 42 (2), 374–378. doi:10.1021/je960320r
- Delaloye, M.M., von Stockar, U. und Xiao-ping, L. (1991). „The influence of viscosity on the liquid-phase mass transfer resistance in packed columns". *The Chem. Eng. J.*, 47 (1), 51–61. doi:10.1016/0300-9467(91)85007-I
- Deng, J., Tan, H., Yang, Y., Zai, S., Ouyang, G. und Huang, Z. (2007). „Densities and Surface Tensions of Propyl Acetate + Xylenes or + Ethylbenzene from (298.15 to 308.15) K". *J. Chem. Eng. Data*, 52 (3), 1131–1135. doi:10.1021/je060485s
- Deutsches Institut für Normung e.V. (1999). „Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen: Deutsche Übersetzung des Guide to the expression of uncertainty in measurement.". Berlin: Beuth Verlag. Verfügbar unter: http://www.ptb.de/cms/fileadmin/internet/fachabteilungen/abteilung_8/8.4_mathematische_modellierung/8.40/JCGM_104_2009_DE_2011-03-30.pdf
- Dias, T.P.V.B., Fonseca, L.A.A.P., Ruiz, M.C., Batista, F.R.M., Batista, E.A.C. und Meirelles, A.J.A. (2014). „Vapor–Liquid Equilibrium of Mixtures Containing the Following Higher Alcohols: 2-Propanol, 2-Methyl-1-propanol, and 3-Methyl-1-butanol". *J. Chem. Eng. Data*, 5 (3), 659–665. doi:10.1021/je400581e
- Dzida, M. (2009). „Study of the Effects of Temperature and Pressure on the Thermodynamic and Acoustic Properties of Pentan-1-ol, 2-Methyl-2-butanol, and Cyclopentanol in the Pressure Range from (0.1 to 100) MPa and Temperature from (293 to 318) K". *J. Chem. Eng. Data*, 54 (3), 1034–1040. doi:10.1021/je8009418
- Ebach, E.A. und White, R.R. (1958). „Mixing of fluids flowing through beds of packed solids". *AIChE J.*, 4 (2), 161–169. doi:10.1002/aic.690040209
- Eiswirth, R., Shilkin, A., Keller, T., Knösche, C., Pavlenko, A., Pecherkin, N. und Zhukov, V. (2014). „Flüssigkeitsfehlverteilung in Kolonnen – Die alleinige Antwort auf die Frage nach der Trennleistung?". *Jahrestreffen der Fachgruppen Extraktion und Fluidverfahrenstechnik*. 27. – 28. März 2014, Fulda, Deutschland.
- El-Sayed, H.E.-S.M. (2009). *Viscosities and Densities of Some Multi-Component Regular Liquid Solutions at Different Temperature Levels*: Dissertation. University of Windsor. Verfügbar unter: <http://scholar.uwindsor.ca/cgi/viewcontent.cgi?article=1405&context=etd>
- Fair, J.R. (1983). „Historical Development of Distillation Equipment". *AiChE Symp. Ser.*, 79, 235.
- Fair, J.R. (1990). „Distillation: King in Separations". *Chem. Proc.*, 53 (11), 23–30.
- Fair, J.R., Seibert, A.F., Behrens, M., Saraber, P.P. und Olujic, Z. (2000). „Structured Packing Performance - Experimental Evaluation of Two Predictive Models". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 (6), 1788–1796. doi:10.1021/ie990910t
- Fenske, M.R., Tongberg, C.O. und Quiggle, D. (1934). „Packing Materials for Fractionating Columns". *Ind. Eng. Chem.*, 26 (11), 1169–1177. doi:10.1021/ie50299a010
- Fitz., C.W., John G. Kunesch und Ahmad Shariat. (1999). „Performance of Structured Packing in a Commercial-Scale Column at Pressures of 0.02–27.6 bar". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (2), 512–518. doi:10.1021/ie9709300
- Free, K.W. und Hutchinson, H.P. (1959). „Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for the Ternary System Acetone-Benzene-Chlorobenzene". *J. Chem. Eng. Data*, 4 (3), 193–197. doi:10.1021/je60003a001
- Fuller, E.N., Ensley, K. und Giddings, J.C. (1969). „Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections". *J. Phys. Chem.*, 73 (11), 3679–3685. doi:10.1021/j100845a020
- Fuller, E.N. und Giddings, J.C. (1965). „A Comparison of Methods for Predicting Gaseous Diffusion Coefficients". *J. Chromatogr. Sci.*, 3 (7), 222–227. doi:10.1093/chromsci/3.7.222
- Fuller, E.N., Schettler, P.D. und Giddings, J.C. (1966). „New Method for Prediction of Binary Gas-Phase Diffusion Coefficients". *Ind. Eng. Chem.*, 58 (5), 18–27. doi:10.1021/ie50677a007
- Fürstberger, F. (2015). „Bestimmung von stofflichen und betrieblichen Einflüssen auf Hold-up und Verweilzeitverteilung der Flüssigkeit in einer Packungskolonne". Masterarbeit am ICTV, TU Braunschweig.
- Gayol, A. (2012). „Effect of temperature on thermophysical properties of chlorobenzene + linear aliphatic alkanes (C6–C8)". *Phys. Chem. Liq.*, 50 (4), 546–556. doi:10.1080/00319104.2012.673612

- Giner, B., Bandrés, I., Giner, I., Montaña, D.F. und López, M.C. (2008). „Temperature dependence of surface tension of 2-methyl-1-propanol and 2-methyl-2-propanol+n-hexane mixtures". *Phys. Chem. Liq.*, 46 (6), 643–652. doi:10.1080/00319100802126528
- Glaser, M.B. und Lichtenstein, I. (1963). „Interrelation of packing and mixed phase flow parameters with liquid residence time distribution". *AIChE J.*, 9 (1), 30–34. doi:10.1002/aic.690090107
- Gokavi, G.S., Raju, J.R., Aminabhavi, T.M., Balundgi, R.H. und Muddapur, M. V. (1986). „Viscosities and densities of binary liquid mixtures of dimethyl sulfoxide with chlorobenzene, pyridine, and methyl ethyl ketone at 25, 35, 45 and 55.degree.C". *J. Chem. Eng. Data*, 31 (1), 15–18. doi:10.1021/je00043a004
- Green, C.W., Farone, J., Briley, J.K., Eldridge, R.B., Ketcham, R.A. und Nightingale, B. (2007). „Novel application of X-ray computed tomography: Determination of gas/liquid contact area and liquid holdup in structured packing". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (17), 5734–5753. doi:10.1021/ie0701827
- Gualito, J.J., Cerino, F.J., Cardenas, J.C. und and Rocha, J.A. (1997). „Design Method for Distillation Columns Filled with Metallic, Ceramic, or Plastic Structured Packings". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (5), 1747–1757. doi:10.1021/ie960625z
- Hanley, B. und Chen, C.-C. (2012). „New mass-transfer correlations for packed towers". *AIChE J.*, 58 (1), 132–152. doi:10.1002/aic.12574
- Harris, R.A., Wittig, R., Gmehling, J., Letcher, T.M., Ramjugernath, D. und Raal, J.D. (2003). „Vapor–Liquid Equilibria for Four Binary Systems at 363.15 K: N-Methylformamide + Hexane, + Benzene, + Chlorobenzene, and + Acetonitrile". *J. Chem. Eng. Data*, 48 (2), 341–343. doi:10.1021/je020130i
- Higbie, R. (1935). „The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure". *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 31, 365–389.
- Hu, J., Liu, J., Yu, J. und Dai, G. (2013). „CO₂ absorption into highly concentrated DEA solution flowing over a vertical plate with rectangular windows". *Int. J. Greenh. Gas Con.*, 19 (0), 13–18. doi:10.1016/j.ijggc.2013.08.007
- Huang, H. und Meakin, P. (2008). „Three-dimensional simulation of liquid drop dynamics within unsaturated vertical Hele-Shaw cells". *WATER RESOUR. RES.*, 44 (1). doi:10.1029/2007WR006158
- Huften, J.R., Bravo, J.L. und Fair, J.R. (1988). „Scale-up of laboratory data for distillation columns containing corrugated metal-type structured packing". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 (11), 2096–2100. doi:10.1021/ie00083a023
- Jadot, R. und Fraiha, M. (1992). „Isobaric vapor-liquid equilibrium of (trifluoromethyl)benzene with benzene, toluene, or chlorobenzene". *J. Chem. Eng. Data*, 37 (4), 509–511. doi:10.1021/je00008a031
- Janzen, A., Crine, M., Marchot, P., Toye, D. und Kenig, E.Y. (2014). „A study of the liquid viscosity impact on separation efficiency of structured packings using a modelling approach based on X-ray tomography". *10th International Conference on Distillation & Absorption 2014*. S. 204–210. 14.-17. September 2014, Friedrichshafen, Germany.
- Janzen, A., Steube, J., Aferka, S., Kenig, E.Y., Crine, M., Marchot, P. und Toye, D. (2013). „Investigation of liquid flow morphology inside a structured packing using X-ray tomography". *Chem. Eng. Sci.*, 102, 451–460. doi:10.1016/j.ces.2013.08.035
- Kato, M., Kodama, D., Serizawa, H., Yaginuma, C. und Ono, T. (2007). „Vapor–Liquid Equilibrium Behaviors of Vanillin in 1-Butanol, 2-Butanol, and 2-Methyl-1-propanol". *J. Chem. Eng. Data*, 52 (4), 1486–1487. doi:10.1021/je700063c
- Kister, H.Z. (1990). „*Distillation Operation*". 1. New-York: McGraw-Hill.
- Kister, H.Z. (1992). „*Distillation Design*". 1. Boston: McGraw-Hill.
- Kohrt, M. (2012). *Experimentelle Untersuchung von Stofftransport und Fluidodynamik bei Rieselfilmströmungen auf mikrostrukturierten Oberflächen*: Dissertation. Technische Universität Berlin.
- Kohrt, M., Ausner, I., Wozny, G. und Repke, J.-U. (2011). „Texture influence on liquid-side mass transfer". *Chem. Eng. Res. Des.*, 89 (8), 1405–1413. doi:10.1016/j.cherd.2011.01.010
- Korosi, G. und Kovats, E.S. (1981). „Density and surface tension of 83 organic liquids". *J. Chem. Eng. Data*, 26 (3), 323–332. doi:10.1021/je00025a032



- Kulikov, D., Verevkin, S.P. und Heintz, A. (2001). „Determination of Vapor Pressures and Vaporization Enthalpies of the Aliphatic Branched C5 and C6 Alcohols". *J. Chem. Eng. Data*, 46 (6), 1593–1600. doi:10.1021/je010187p
- Kunze, A.-K., Lutze, P., Schoenmakers, H., Müller, S., Kopatschek, M., Maćkowiak, J., Maćkowiak, J., Górak, A. und Grünewald, M. (2012). „The Need for Standardization of Mass Transfer Measurements in Absorption and Desorption". *Chem. Ing. Tech.*, 84 (11), 1931–1938. doi:10.1002/cite.201200045
- Kuus, M., Kirss, H., Siimer, E. und Kudryavtseva, L. (2003). „Thermodynamics of Ternary Liquid Mixtures Containing Toluene, Ethylbenzene, and Chlorobenzene". *J. Chem. Eng. Data*, 48 (4), 898–903. doi:10.1021/je020186c
- Lewis, W.K. und Whitman, W.G. (1924). „Principles of gas absorption". *Ind. Eng. Chem.*, 16, 1215–1220.
- Liessmann, G., Schmidt, W. und Reiffarth, S. (1995). „Recommended Thermophysical Data". Datensatz Detherm Datenbank, Quelle: Data compilation of the Saechsische Olefinwerke: Boehlen, Germany.
- Linek, V., Moucha, T. und Rejl, F.J. (2001). „Hydraulic and Mass Transfer Characteristics of Packings for Absorption and Distillation Columns. Rauschert-Metall-Sattel-Rings". *Chem. Eng. Res. Des.*, 79 (7), 725–732. doi:10.1205/026387601753192046
- Lomte, S.B., Bawa, M.J., Lande, M.K. und Arbad, B.R. (2009). „Densities and Viscosities of Binary Liquid Mixtures of 2-Butanone with Branched Alcohols at (293.15 to 313.15) K". *J. Chem. Eng. Data*, 54 (1), 127–130. doi:10.1021/je800571y
- Lüdecke, C. und Lüdecke, D. (2000). „Thermodynamik". 1. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. doi:10.1007/978-3-642-56988-3
- Luning Prak, D.J., Cowart, J.S., McDaniel, A.M. und Trulove, P.C. (2014). „Density, Viscosity, Speed of Sound, Bulk Modulus, Surface Tension, and Flash Point of Binary Mixtures of n-Hexadecane + Ethylbenzene or + Toluene at (293.15 to 373.15) K and 0.1 MPa". *J. Chem. Eng. Data*, 59 (11), 3571–3585. doi:10.1021/je500498m
- Macías-Salinas, R. und Fair, J.R. (1999). „Axial mixing in modern packings, gas and liquid phases: I. Single-phase flow". *AIChE J.*, 45 (2), 222–239. doi:10.1002/aic.690450203
- Macías-Salinas, R. und Fair, J.R. (2000). „Axial mixing in modern packings, gas, and liquid phases: II. Two-phase flow". *AIChE J.*, 46 (1), 79–91. doi:10.1002/aic.690460111
- Maher, P.J. und Smith, B.D. (1979). „Vapor-liquid equilibrium data for binary systems of chlorobenzene with acetone, acetonitrile, ethyl acetate, ethylbenzene, methanol, and 1-pentene". *J. Chem. Eng. Data*, 24 (4), 363–377. doi:10.1021/je60083a011
- Mahiout, S. und Vogelpohl, A. (1984). „Mass transfer in high viscosity media". *Chem. Eng. Process.*, 18 (4), 225–232. doi:10.1016/0255-2701(84)87004-X
- Mahiout, S. und Vogelpohl, A. (1985). „Absorption of oxygen by aqueous glycerol solutions and squalane". *Chem. Eng. Process.: Process Intensification*, 19 (4), 221–226. doi:10.1016/0255-2701(84)80025-2
- Mahiout, S. und Vogelpohl, A. (1986). „Stoffübergang in hochviskosen Gemischen". *Chem. Ing. Tech.*, 58 (1), 62–63. doi:10.1002/cite.330580121
- Mahiout, S. und Vogelpohl, A. (1987). „Zur Fluidodynamik und zum Stoffübergang Newtonscher und nicht-Newtonscher Gemische auf Siebböden". *Chem. Ing. Tech.*, 59 (9), 746–747. doi:10.1002/cite.330590915
- Martínez, S., Garriga, R., Pérez, P. und Gracia, M. (2003). „Vapor Liquid Equilibrium between (278.15 and 323.15) K and Excess Functions at T = 298.15 K for 1-Bromobutane with 2-Methyl-1-propanol or 2-Butanol". *J. Chem. Eng. Data*, 48 (2), 294–301. doi:10.1021/je020110g
- McKetta, J.J. (1993). „Unit Operations Handbook, Vol. I". 1. Auflage. New York: Marcel Dekker.
- Miwa, M., Nakajima, A., Fujishima, A., Hashimoto, K. und Watanabe, T. (2000). „Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces". *Langmuir*, 16 (13), 5754–5760. doi:10.1021/la991660o
- Moens, F.P. (1972). „The effect of composition and driving force on the performance of packed distillation columns-I". *Chem. Eng. Sci.*, 27 (2), 275–283. doi:10.1016/0009-2509(72)85064-4
- Montón, J.B. und Llopis, F.J. (1994). „Isobaric vapor-liquid equilibria of ethylbenzene + m-xylene and ethylbenzene + o-xylene systems at 6.66 and 26.66 kPa". *J. Chem. Eng. Data*, 39 (1), 50–52. doi:10.1021/je00013a014

- Nauman, E.B. (2008). „Residence Time Theory". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (10), 3752–3766. doi:10.1021/ie071635a
- Nernst, W. (1904). „Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen". *Z. Phys. Chem.*, 47, 52–55.
- Nicolaiewsky, E.M.A., Tavares, F.W., Rajagopal, K. und Fair, J.R. (1999). „Liquid film flow and area generation in structured packed columns". *Powder Technol.*, 104 (1), 84–94. doi:10.1016/S0032-5910(99)00029-7
- Nieuwoudt, I., Quotson, P. und Ferrari, A. (2014). „PROFLUX™ Severe Service Grid Dealing with challenging applications". *Book of full Papers, 10th International Conference on Distillation & Absorption 2014*. 14.-17. September 2014, Friedrichshafen, Germany.
- Nikam, P.S. und Kharat, S.J. (2003). „Densities, Viscosities, and Thermodynamic Properties of (N,N-Dimethylformamide + Benzene + Chlorobenzene) Ternary Mixtures at (298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K". *J. Chem. Eng. Data*, 48 (5), 1202–1207. doi:10.1021/je030130y
- Noeres, C., Hoffmann, A. und Górák, A. (2002). „Reactive distillation: Non-ideal flow behaviour of the liquid phase in structured catalytic packings". *Chem. Eng. Sci.*, 57 (9), 1545–1549. doi:10.1016/S0009-2509(02)00028-3
- Nusselt, W. (1916). „Die Oberflächenkondensation des Wasserdampfes". *Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure*, 60 (27), 541–546.
- O'Connell, H.E. (1946). „Plate Efficiency of Fractionating Columns and Absorbers". *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 42, 741.
- Olujić, Ž. (1999). „Effect of Column Diameter on Pressure Drop of a Corrugated Sheet Structured Packing". *Trans. IChemE*, 77 (Part A), 505–510. doi:10.1205/026387699526539
- Olujić, Ž. (2008). „Standardization of Structured Packing Efficiency Measurements". Delft University of Technology. Abrufdatum 23.11.2015. Verfügbar unter: [http://kolmetz.com/pdf/articles/Total Reflux Distillation Experiment Standardisation.pdf](http://kolmetz.com/pdf/articles/Total%20Reflux%20Distillation%20Experiment%20Standardisation.pdf)
- Olujić, Ž. und Behrens, M. (2007). „Experimental Characterization and Modeling of the Performance of a Large-Specific-Area High-Capacity Structured Packing". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 883–893. doi:10.1021/ie051146f
- Olujić, Ž., Behrens, M., Colli, L. und Paglianti, A. (2004). „Predicting the efficiency of corrugated sheet structured packings with large specific surface area". *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 18 (2), 89. doi:10.15255/CABEQ.2014.19344
- Olujić, Ž., Kaibel, B., Jansen, H., Rietfort, T. und Zich, E. (2013). „Fractionation Research Inc. Test Data and Modeling of a High-Performance Structured Packing". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (13), 4888–4894. doi:10.1021/ie302715x
- Olujić, Ž., Rietfort, T., Jansen, H., Kaibel, B., Zich, E., Frey, G., Ruffert, G. und Zielke, T. (2012). „Experimental Characterization and Modeling of High Performance Structured Packings". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 (11), 4414–4423. doi:10.1021/ie202585t
- Olujić, Ž., Rietfort, T., Jansen, H. und Zich, E. (2015). „Performance characteristics of an intermediate area high performance structured packing". *Chem. Eng. Res. Des.*, 99, 14–19. doi:10.1016/j.cherd.2015.03.004
- Olujić, Ž. und Seibert, A.F. (2014). „Predicting the Liquid Phase Mass Transfer Resistance of Structured Packings". *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 28 (4), 409–424.
- Olujić, Ž., Seibert, A.F. und Fair, J.R. (2000). „Influence of corrugation geometry on the performance of structured packings: an experimental study". *Chem. Eng. Process.*, 39 (4), 335–342. doi:10.1016/S0255-2701(99)00095-1
- Olujić, Ž., Seibert, A.F., Kaibel, B., Jansen, H., Rietfort, T. und Zich, E. (2003). „Performance characteristics of a new high capacity structured packing". *Chem. Eng. Process.*, 42 (1), 55–60. doi:10.1016/S0255-2701(02)00019-3
- Onda, K., Takeuchi, H. und Okumoto, Y. (1968). „Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns". *J. Chem. Eng. Jpn.*, 1 (1), 56–62.
- Onken, U. und Arlt, W. (1990). „Recommended test mixtures for distillation columns". second. Rugby, England: Instn. Chem. Engrs.
- Ortiz-Arroyo, A., Larachi, F. und Iliuta, I. (2003). „Method for inferring contact angle and for correlating static liquid hold-up in packed beds". *Chem. Eng. Sci.*, 58 (13), 2835–2855. doi:10.1016/S0009-2509(03)00139-8



- Ottenbacher, M., Olujić, Ž., Adrian, T., Jödecke, M. und Großmann, C. (2011). „Structured packing efficiency - Vital information for the chemical industry". *Chem. Eng. Res. Des.*, 89 (8), 1427–1433. doi:10.1016/j.cherd.2011.02.012
- Pan, C., Ouyang, G., Lin, J., Rao, Y., Zhen, X., Lu, G. und Huang, Z. (2004). „Excess Molar Volumes and Surface Tensions of 1,2,4-Trimethylbenzene and 1,3,5-Trimethylbenzene with 1-Butanol, 2-Methyl-1-propanol, 2-Butanol, and 2-Methyl-2-propanol at 298.15 K". *J. Chem. Eng. Data*, 49 (6), 1744–1747. doi:10.1021/je049807n
- Pérez-Navarro, M., Bandrés, I., Giner, I., Gascón, I. und Lafuente, C. (2010). „Surface Tensions of the Ternary Mixtures Containing an Isomeric Butanol + n-Hexane + 1-Chlorobutane at 298.15 K". *J. Chem. Eng. Data*, 55 (9), 3532–3537. doi:10.1021/je100177u
- Podgorski, T., Flesselles, J.-M. und Limat, L. (2001). „Corners, Cusps, and Pearls in Running Drops". *Physi Rev Lett*, 87 (3), 36102. doi:10.1103/PhysRevLett.87.036102
- Poling, B.E., Prausnitz, J.M. und O'Connell, J.P. (2001). „*The Properties of Gases and Liquids*". 5. Auflage. McGraw-Hill Education: New York.
- Poling, B.E., Thomson, G. h., Friend, D.G., Rowley, R.L. und Wilding, W.V. (2008). „*Perry's chemical engineers' handbook*". (D.G. Green & W.V. Rowley, Hrsg.) 8. Auflage. McGraw-Hill: New York.
- Proctor, S.J., Biddulph, M.W. und Krishnamurthy, K.R. (1998). „Effects of Marangoni surface tension forces on modern distillation packings". *AIChE J.*, 44 (4), 831–835. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company. doi:10.1002/aic.690440408
- Qozati, A. und Van Winkle, M. (1960). „Vapor-Liquid Equilibria for Ethylbenzene, Ethylcyclohexane, and Hexylene Glycol". *J. Chem. Eng. Data*, 5 (3), 269–271. doi:10.1021/je60007a009
- Rao, K.V., Raviprasad, A. und Chiranjivi, C. (1977). „Isobaric vapor-liquid equilibrium of binary mixtures of 1-propanol + chlorobenzene and 1-butanol + chlorobenzene". *J. Chem. Eng. Data*, 22 (1), 44–47. doi:10.1021/je60072a002
- Rao, V.G. und Varma, Y.B.G. (1976). „A model for the residence time distribution of liquid phase in trickle beds". *AIChE J.*, 22 (3), 612–615. doi:10.1002/aic.690220334
- Redlich, O. und Kister, A.T. (1948). „Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions". *Ind. Eng. Chem.*, 40, 345–348.
- Rejl, F.J., Valenz, L., Haidl, J., Kordač, M. und Moucha, T. (2015). „On the modeling of gas-phase mass-transfer in metal sheet structured packings". *Chem. Eng. Res. Des.*, 93, 194–202. doi:10.1016/j.cherd.2014.06.004
- Rocha, J.A., Bravo, J.L. und Fair, J.R. (1993). „Distillation columns containing structured packings: A comprehensive model for their performance. 1. Hydraulic models". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 641–651. doi:10.1021/ie00016a010
- Rocha, J.A., Bravo, J.L. und Fair, J.R. (1996). „Distillation Columns Containing Structured Packings: A Comprehensive Model for Their Performance. 2. Mass-Transfer Model". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1660–1667. doi:10.1021/ie940406i
- Rodrigues, W.L., Mattedi, S. und Abreu, J.C.N. (2005). „Vapor-Liquid Equilibria Data for Binary Systems of Ethylbenzene + Xylene Isomers at 100.65 kPa". *J. Chem. Eng. Data*, 50 (4), 1134–1138. doi:10.1021/je049701s
- Roesch, J. (2015). „*Bestimmung von dynamischem und statischem Hold-up strukturierter Packungen unter Variation der Stoffeigenschaften*". Studienarbeit am ICTV, TU Braunschweig.
- Rolemberg, M.P. und Krähenbühl, M.A. (2001). „Vapor-Liquid Equilibria of Binary and Ternary Mixtures of Benzene, Cyclohexane, and Chlorobenzene at 40.0 kPa and 101.3 kPa". *J. Chem. Eng. Data*, 46 (2), 256–260. doi:10.1021/je000059i
- Rondelez, R., Ausserré, D. und Hervet, H. (1987). „Experimental Studies of Polymer Concentration Profiles at Solid-Liquid and Liquid-Gas Interfaces by Optical and X-ray Evanescent Wave Techniques". *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 38, 317–347. doi:10.1146/annurev.pc.38.100187.001533
- Schmit, C.E. und Eldridge, R.B. (2004). „Investigation of X-ray imaging of vapor-liquid contactors. 1. Studies involving stationary objects and a simple flow system". *Chem. Eng. Sci.*, 59 (6), 1255–1266. doi:10.1016/j.ces.2003.09.045
- Schmit, C.E., Perkins, J. und Eldridge, R.B. (2004). „Investigation of X-ray imaging of vapor-liquid contactors. 2. Experiments and simulations of flows in an air-water contactor". *Chem. Eng. Sci.*, 59, 1267–1283. doi:10.1016/j.ces.2004.01.001
- Schultes, M. (2013). „Research on Mass Transfer Columns: passé?". *Chem. Eng. Technol.*, 36 (9), 1539–1549. doi:10.1002/ceat.201300192

- Schultes, M. und Chambers, S. (2007). „How to Surpass Conventional and High Capacity Structured Packings with Raschig Super-Pak". *Chem. Eng. Res. Des.*, 85 (1), 118–129. doi:10.1205/cherd06101
- Schweitzer, P.A. (1988). „*Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*". 2. Auflage. New-York: McGraw-Hill.
- Seader, J.D., Henley, E.J. und Roper, D.K. (2011). „*Separation Process Principles*". 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons.
- Senol, A. (1998). „Vapor–Liquid Equilibria of the Systems Ethyl Ethanoate + 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-1-propanol + 3-Methyl-1-butanol, and Cyclohexanol + Benzyl Alcohol at 101.32 KPa". *J. Chem. Eng. Data*, 43 (5), 763–769. doi:10.1021/je9702798
- Shi, M.G. und Mersmann, A. (1984). „Effektive Austauschfläche in Füllkörperkolonnen". *Chem. Ing. Tech.*, 56 (5), 404–405. doi:10.1002/cite.330560518
- Shi, M.G. und Mersmann, A. (1985). „Effective interfacial area in packed columns". *Ger. Chem. Eng.*, 8, 87–96.
- Shilkin, A. und Kenig, E.Y. (2005). „A new approach to fluid separation modelling in the columns equipped with structured packings". *Chem. Eng. J.*, 110 (1–3), 87–100. doi:10.1016/j.cej.2005.03.018
- Sidi-Boumedine, R. und Raynal, L. (2005). „Influence of the viscosity on the liquid hold-up in trickle-bed reactors with structured packings". *Catal. Today*, 105 (3–4), 673–679. doi:10.1016/j.cattod.2005.06.040
- Slattery, J.C. und Bird, R.B. (1958). „Calculation of the diffusion coefficient of dilute gases and of the self-diffusion coefficient of dense gases". *AIChE J.*, 4 (2), 137–142. doi:10.1002/aic.690040205
- Song, D., Seibert, A.F. und Rochelle, G.T. (2014). „Effect of Liquid Viscosity on the Liquid Phase Mass Transfer Coefficient of Packing". *Energy Procedia*, 63, 1268–1286. doi:10.1016/j.egypro.2014.11.136
- Spiegel, L. und Duss, M. (2014). „Chapter 4 - Structured Packings". In A. Górák & Ž. Olujić (Hrsg.), *Distillation: Equipment and Processes* S. 145–181. Boston: Academic Press. doi:10.1016/B978-0-12-386878-7.00004-8
- Spiegel, L. und Meier, W. (2003). „Distillation Columns with Structured Packings in the Next Decade". *Chem. Eng. Res. Des.*, 81 (1), 39–47. doi:10.1205/026387603321158177
- Stepanek, J.B. und Achwal, S.K. (1979). „Residence time distribution in a liquid flowing cocurrently with a gas through a packed bed". *Can. J. Chem. Eng.*, 57 (4), 409–415. doi:10.1002/cjce.5450570402
- Stoter, F. (1993). *Modelling of maldistribution in structured packings: from detail to column design*: Dissertation. Delft: Delft University of Technology.
- Suess, P. und Spiegel, L. (1992). „Holdup of Mellapak structured packings". *Chem. Eng. Process.*, 31 (2), 119–124. doi:10.1016/0255-2701(92)85005-M
- Sundberg, A.T., Laavi, H., Kim, Y., Uusi-Kyyny, P., Pokki, J.-P. und Alopaeus, V. (2012). „Vapor–Liquid Equilibria, Excess Enthalpy, and Excess Volume of Binary Mixtures Containing an Alcohol (1-Butanol, 2-Butanol, or 2-Methyl-2-butanol) and 2-Ethoxy-2-methylbutane". *J. Chem. Eng. Data*, 57 (12), 3502–3509. doi:10.1021/je300670n
- Tsai, R.E., Schultheiss, P., Kettner, A., Lewis, J.C., Seibert, A.F., Eldrige, R.B. und Rochelle, G.T. (2008). „Influence of Surface Tension on Effective Packing Area". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 1253–1260. doi:10.1021/ie0707801
- Tsai, R.E., Seibert, A.F., Eldridge, R.B. und Rochelle, G.T. (2009). „Influence of viscosity and surface tension on the effective mass transfer area of structured packing". *Energy Procedia*, 1, 1197–1204. doi:10.1016/j.egypro.2009.01.157
- Tsai, R.E., Seibert, A.F., Eldridge, R.B. und Rochelle, G.T. (2011). „A Dimensionless Model for Predicting the Mass-Transfer Area of Structured Packing". *AIChE J.*, 57 (5), 1173–1184. doi:10.1002/aic.12345
- Valenz, L., Haidl, J. und Linek, V. (2013). „The Effect of Column Diameter and Packing Height on the Pressure Drop and on the HETP of Structured Packings". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (17), 5967–5974. doi:10.1021/ie302397q
- Valenz, L., Rejl, F.J. und Linek, V. (2011). „Effect of Gas- and Liquid-Phase Axial Mixing on the Rate of Mass Transfer in a Pilot-Scale Distillation Column Packed with Mellapak 250Y". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50 (4), 2262–2271. doi:10.1021/ie101656m



- VDI-Wärmeatlas. (2013). „*VDI-Wärmeatlas*“. 11. Düsseldorf: VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (VDI-GVC). doi:10.1007/978-3-642-19981-3
- Wang, G.Q., Yuan, X.G. und Yu, K.T. (2005). „Review of Mass-Transfer Correlations for Packed Columns“. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (23), 8715–8729. doi:10.1021/ie050017w
- White, W.S. und Winkle, M. Van. (1954). „Vapor-Liquid Equilibria of Ethylbenzene-Styrene Binary System at 100 MM Pressure“. *Ind. Eng. Chem.*, 46 (6), 1284–1285. doi:10.1021/ie50534a047
- Wilke, C.R. (1950). „A Viscosity Equation for Gas Mixtures“. *J. Chem. Phys.*, 18 (4).
- Wilke, C.R. und Chang, P. (1955). „Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions“. *AIChE J.*, 1 (2), 264–270. doi:10.1002/aic.690010222
- Wolf, T.S., Bradtmöller, C., Scholl, S. und Kenig, E.Y. (2014). „Hydrodynamic-Analogy-Based Modeling Approach for Distillative Separation of Organic Systems with Elevated Viscosity“. *Chem. Eng. Technol.*, 37 (12), 2065–2072. doi:10.1002/ceat.201400372
- Zhang, W.W., Liu, C.J., Yuan, X.G. und Yu, G.C. (2008). „Prediction of Axial Mixing for a Structured Packed Column Using a Two-equation Model“. *Chem. Eng. Technol.*, 31 (2), 208–214. doi:10.1002/ceat.200700150
- Zhao, L. und Cerro, R.L. (1992). „Experimental characterization of viscous film flows over complex-surfaces“. *Int. J. Multiphase Flow*, 18 (4), 495–516. doi:10.1016/0301-9322(92)90048-L
- Zogg, M. (1973). „Stoffaustausch in der Sulzer Gewebepackung“. *Chem. Ing. Tech.*, 45 (2), 67–74. doi:10.1002/cite.330450205
- Zuiderweg, F.J. und Yanagi, T. (1992). „*Marangoni Effect, Liquid Phase Resistance or Maldistribution*“. *Distillation and Absorption* Band 128. Rugby, UK: Instn. Chem. Engrs. Symposium Series, No. 128, p. A181.



9 Anhang

9.1 Bestimmung der Gemischzusammensetzungen

9.1.1 Chlorbenzol/Ethylbenzol

Da sich die Dichte der Reinstoffe Chlorbenzol und Ethylbenzol sehr stark unterscheidet kann der Molanteil aus der Gemischdichte mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Der Zusammenhang ist in Abbildung 9.1 dargestellt und die Parameter des als Kalibrierfunktion gewählten Polynom dritten Grades sind in Tabelle 9.1 gegeben.

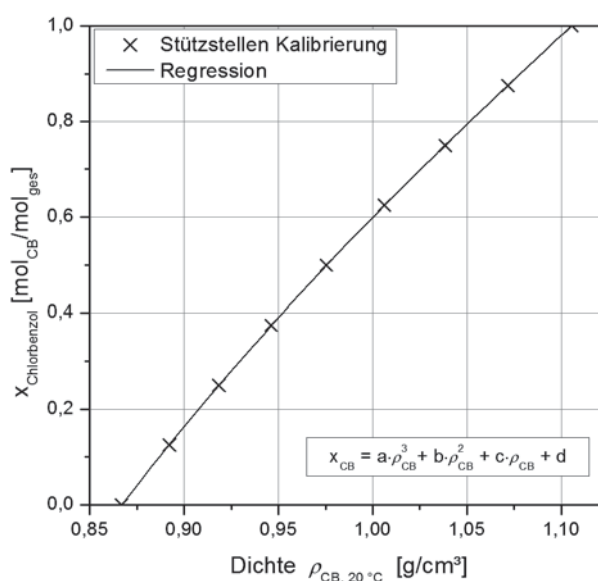


Abbildung 9.1: Kalibrierfunktion zur Bestimmung des Molanteils von Chlorbenzol aus der Gemischdichte bei 20 °C

Tabelle 9.1: Parameter der Kalibrierfunktion zur Bestimmung des Molanteils von Chlorbenzol aus der Gemischdichte

| Parameter | a | b | c | d |
|-----------|--------|----------|---------|----------|
| Wert | 6,6445 | -22,7505 | 29,5807 | -12,8749 |

9.1.2 2-Methyl-2-butanol/2-Methyl-1-propanol

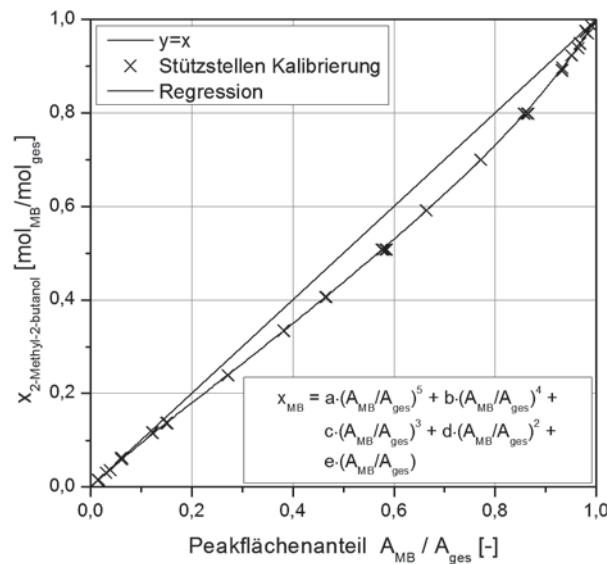
Zur Bestimmung der Zusammensetzung einer unbekannt Probe wurden 20 µL zu 1 mL Ethanol (p.A.) gegeben und vor der Messung geschüttelt, um Gradienten im verwendeten 1,5 mL Vial zu verhindern. Es wurden 0,5 µL dieser Mischung im Gaschromatograph in den auf 300 °C temperierten Injektor eingespritzt. Der Split betrug 1:50 und der Fluss für die Kapillarsäule betrug 0,73 mL min⁻¹. Der Detektor wurde auf 250 °C temperiert. Die Parameter des verwendeten Temperaturprogrammes sind in Tabelle 9.2 gegeben. Es wurde zur Trennung der chemisch und bezüglich ihres Siedeverhaltens ähnlichen Analyte optimiert.

Zur Bestimmung des Molanteils des Stoffgemisches 2-Methyl-2-butanol/2-Methyl-1-propanol wurden Proben bekannter Zusammensetzung (Bestimmung der Massen mittels Feinwaage) hergestellt und mittels Gaschromatographie analysiert.


Tabelle 9.2: Temperaturprogramm (GC) zur Bestimmung der Molanteile des Gemisches MB/MP

| Steigung [$^{\circ}\text{C min}^{-1}$] | Endtemperatur [$^{\circ}\text{C}$] | Haltezeit [min] |
|--|--------------------------------------|-----------------|
| - | 60 | 2 |
| 6 | 100 | 0 |
| 12 | 240 | 0 |

Die Probenvorbereitung erfolgte, wie in Kapitel 3.7.2 beschrieben, entsprechend der Vorbereitung der Proben der Trennleistungsmessungen. Für jede Probe erfolgten drei Injektionen in den GC. In Abbildung 9.2 sind die Molanteile von MB über dem Anteil der Peakfläche von MB an der Summe der Peakfläche von MB und MP aufgetragen. Die Abweichung von der Winkelhalbierenden resultiert aus dem Tailing sowie der resultierenden Überlappung der Peaks. Die in Tabelle 9.3 gegebenen Parameter der Regression wurden durch Minimierung der Fehlerquadrate bestimmt.


Abbildung 9.2: Kalibrierfunktion zur Bestimmung des Molanteils von MB aus dem Anteil der mittels Gaschromatographie bestimmten Peakfläche von MB an der Gesamtfläche der Analytpeaks
Tabelle 9.3: Parameter der Kalibrierfunktion zur Bestimmung des Molanteils von MB aus dem Anteil der Peakfläche von MB an der Gesamtpeakfläche der Analytpeaks

| Parameter | a | b | c | d | e |
|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| Wert | 1,122995 | -2,474705 | 2,263063 | -0,923719 | 1,012266 |

9.2 Daten zur Auswahl eines viskosen Stoffsystems

| Stoffname | Viskosität [mPas] bei Betriebsdruck [mbar] | | | | | | | | | | Schmelzpunkt [°C] | Nominalsiedepunkt [°C] | Preis [€/kg] | Gesundheits-schädlich | Racemat | Reinheit | Lieferant | Bemerkung |
|-----------------------------|--|------|------|------|------|------|------|------------|-----------|-------------------|-------------------|------------------------|--------------|-----------------------|---------|---------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| | 950 | 400 | 200 | 150 | 100 | 50 | 30 | 20 | CAS | Schmelzpunkt [°C] | | | | | | | | |
| 1,2-Propanediol | 1,76 | 1,81 | 1,88 | 2,01 | 2,36 | 2,76 | 3,18 | 57-55-6 | 188 | 34 €/L | 34 | 0 | 1 | 99,5 | Sigma | Isomere für 365 €/25g | | |
| 1,3-Propanediol | | 0,80 | 0,90 | 1,07 | 1,44 | 1,77 | 2,09 | 504-63-2 | 213 | 308 €/5kg | 62 | 0 | 0 | 99 | Alfa | | | |
| 3-Chloro-1,2-Propanediol | | 3,65 | 4,12 | 4,87 | 6,50 | 8,02 | 9,48 | 96-24-2 | 213 | 22,5 €/0,5L | 45 | 1 | 1 | 98 | Sigma | | | |
| 1,4-Butanediol | | 1,03 | 1,21 | 1,59 | 1,95 | 2,31 | 2,65 | 110-63-4 | 230 | 105 €/4L | 26 | 0 | 1 | 99+ | Acros | | | |
| 1,3-Butanediol | 0,78 | 1,01 | 1,13 | 1,34 | 1,84 | 2,35 | 2,87 | 107-88-0 | 207 | 36 €/2,5L | 14 | 0 | 0 | 99+ | Alfa | Isomere nur in g Mengen erhältlich | | |
| 2,3-Butanediol | 0,57 | 0,97 | 1,49 | 1,78 | 2,29 | 3,49 | 4,75 | 6982-25-8 | 180 | 240 €/2,5L | 96 | 0 | 0 | 98 | Acros | Meso/SS/RR nur in g Mengen erhältlich | | |
| 1,5-Pentanediol | | | | 1,36 | 1,77 | 2,17 | 2,55 | 111-29-5 | 242 | 105 €/4L | 56 | 0 | 0 | 98 | Acros | 98% ist beste erhältliche Reinheit | | |
| 2-Methyl-1,3-pentanediol | | 1,09 | 1,21 | 1,39 | 1,76 | 2,09 | 2,39 | 149-31-5 | 215 | ? | ? | ? | ? | ? | ? | ? | | |
| Cyclohexanol | 0,61 | 0,95 | 1,39 | 1,62 | 2,03 | 2,99 | 4,00 | 108-93-0 | 161 | 63 €/2,5L | 21 | 0 | 1 | 0 | 99 | Sigma | | |
| 1-Methyl-Cyclohexanol | 0,48 | 0,94 | 1,56 | 1,91 | 2,53 | 4,05 | 5,67 | 7-36 | 168 | 128 €/100g | 1320 | 0 | 1 | 96 | Acros | | | |
| Cis-2-Methyl-Cyclohexanol | 0,36 | 0,65 | 1,02 | 1,23 | 1,60 | 2,47 | 3,38 | 4,31 | 7443-70-1 | 165 | 25,8 €/1g | 25800 | 0 | 1 | 0 | 98 | Aldrich | |
| Trans-2-Methyl-Cyclohexanol | 0,62 | 1,09 | 1,70 | 2,04 | 2,62 | 4,01 | 5,46 | 6,97 | 7443-52-9 | 167 | 56 €/5g | 11200 | 0 | 1 | 0 | 99 | Sigma | |
| Cis-3-Methyl-Cyclohexanol | 0,32 | 0,55 | 0,82 | 0,97 | 1,22 | 1,80 | 2,38 | 2,96 | 5454-79-5 | -6 | ? | ? | ? | ? | ? | ? | | |
| Trans-3-Methyl-Cyclohexanol | 0,45 | 0,76 | 1,15 | 1,36 | 1,71 | 2,51 | 3,32 | 4,13 | 7443-55-2 | -1 | ? | ? | ? | ? | ? | ? | | |
| Cis-4-Methyl-Cyclohexanol | 0,47 | 0,81 | 1,23 | 1,46 | 1,85 | 2,73 | 3,62 | 4,52 | 7731-28-4 | -9 | ? | ? | ? | ? | ? | ? | | |
| Trans-4-Methyl-Cyclohexanol | 0,71 | 1,21 | 1,82 | 2,14 | 2,70 | 3,97 | 5,24 | 6,51 | 7731-29-5 | -8 | ? | ? | ? | ? | ? | ? | | |
| N-Propanol | 0,47 | 0,69 | 0,92 | 1,03 | 1,21 | 1,57 | 1,89 | 2,19 | 71-23-8 | -126 | 50 €/2,5L | 20 | 0 | 1 | 0 | 99+ | Alfa | |
| Isopropanol | 0,52 | 0,81 | 1,15 | 1,33 | 1,62 | 2,26 | 2,84 | 67-63-0 | 88 | 106 €/10L | 11 | 0 | 1 | 0 | 99,5+ | Acros | hoch brennbar, ätzend | |
| 1-Chloro-2-propanol | 0,38 | 0,62 | 0,89 | 1,03 | 1,28 | 1,81 | 2,33 | 127-00-4 | -63 | 71 €/0,1kg | 711 | 1 | 1 | 0 | 70 | Sigma | brennbar | |
| 1-Chloro-3-Propanol | 0,31 | 0,51 | 0,74 | 0,86 | 1,06 | 1,49 | 1,89 | 2,29 | 627-30-5 | -20 | 165 €/0,5kg | 336 | 0 | 1 | 0 | 98 | Alfa | |
| 1,3-Dichloro-2-Propanol | 0,41 | 0,63 | 0,89 | 1,03 | 1,25 | 1,76 | 2,25 | 2,74 | 96-23-1 | -4 | 60,6 €/1kg | 61 | 1 | 1 | 0 | 98+ | Alfa | |
| 2,3-Dichloro-1-propanol | 0,60 | 0,92 | 1,09 | 1,39 | 2,10 | 2,83 | 3,58 | 616-23-9 | -29 | 118 €/25g | 4720 | 1 | 1 | 0 | 97+ | Alfa | | |
| 1-Isopropoxy-2-propanol | 0,31 | 0,52 | 0,77 | 0,91 | 1,15 | 1,70 | 2,27 | 2,85 | 3944-36-3 | -63 | ? | ? | ? | ? | ? | ? | | |
| 2-Methyl-2-propanol | 0,57 | 1,01 | 1,65 | 2,03 | 2,76 | 4,74 | 6,20 | 75-65-0 | 26 | 195 €/10L | 20 | 0 | 1 | 99+ | Acros | | | |
| Isobutanol | 0,49 | 0,73 | 1,01 | 1,15 | 1,38 | 1,89 | 2,37 | 78-83-1 | -108 | 108 €/4L | 27 | 0 | 1 | 0 | 99+ | Alfa | ätzend | |
| 2-Butanol | 0,43 | 0,67 | 0,97 | 1,14 | 1,43 | 2,11 | 2,82 | 3,57 | 78-92-2 | -115 | 35,3 €/6L | 6 | 0 | 1 | 0 | 99+ | Sigma | brennbar |
| 2-Methyl-1-butanol | 0,40 | 0,57 | 0,78 | 0,88 | 1,05 | 1,42 | 1,78 | 2,12 | 137-32-6 | -70 | 36 €/1L | 36 | 0 | 1 | 1 | 99+ | Sigma | mit 98% billiger |
| 2-Methyl-2-butanol | 0,45 | 0,67 | 0,96 | 1,12 | 1,42 | 2,18 | 3,03 | 3,97 | 75-85-4 | -9 | 595 €/10L | 60 | 0 | 1 | 0 | 99 | Acros | mit 98% wesentlich billiger |
| 3-Methyl-2-butanol | 0,36 | 0,59 | 0,86 | 1,00 | 1,23 | 1,70 | 2,14 | 2,55 | 598-75-4 | -117 | 165 €/500mL | 330 | 0 | 1 | 1 | 98 | Acros | |
| 3-Methyl-3-pentanol | 0,35 | 0,51 | 0,71 | 0,82 | 1,01 | 1,47 | 1,95 | 2,45 | 77-74-7 | -24 | 250 €/1kg | 250 | 0 | 1 | 0 | 99+ | Sigma | |
| 3-Pentanol | 0,31 | 0,52 | 0,77 | 0,90 | 1,11 | 1,58 | 2,02 | 2,45 | 584-02-1 | -69 | 120 €/0,5L | 240 | 0 | 1 | 0 | 98 | Sigma | |
| N-Methylpyrrolid | 0,98 | 1,34 | 1,70 | 1,87 | 2,14 | 2,68 | 3,14 | 96-54-8 | -56 | 123 €/1kg | 123 | 0 | 1 | 0 | 99+ | Sigma | hoch brennbar, Ser Heterozyklus | |
| 2,4-Xylenol | 0,86 | 1,31 | 1,56 | 1,98 | 2,96 | 3,96 | 4,98 | 105-67-9 | 25 | 113 €/0,5kg | 226 | 1 | 1 | 0 | 99 | Acros | ätzend, wasserschädlich | |
| Trichloroacetylchlorid | 0,68 | 0,98 | 1,31 | 1,47 | 1,74 | 2,32 | 2,86 | 76-02-8 | -57 | 99 €/0,5kg | 198 | 1 | 1 | 0 | 99 | Sigma | ätzend | |
| Trimethylsilanol | 0,62 | 0,84 | 1,17 | 1,37 | 1,74 | 2,72 | 3,68 | 1066-40-6 | 9 | 119 €/500mL | 2380 | 0 | 0 | 0 | 98,5 | Sigma | leicht brennbar, reaktiv mit Wasser | |
| Tert-Butylformamid | 1,06 | 1,34 | 1,48 | 1,69 | 2,11 | 2,49 | 2,83 | 2425-74-3 | 16 | 57 €/25g | 2280 | 0 | 0 | 0 | 98 | Sigma | | |
| Monoethanolamin | 0,62 | 0,90 | 1,22 | 1,39 | 1,67 | 2,29 | 2,89 | 141-43-5 | 11 | 169 | 22 | 0 | 1 | 1 | 99+ | Sigma | ätzend | |
| 2-Methylaminoethanol | 0,38 | 0,62 | 0,90 | 1,05 | 1,29 | 1,85 | 2,40 | 109-93-1 | -5 | 54,5 €/2,5L | 26 | 0 | 1 | 0 | 98+ | Sigma | ätzend | |
| 2-tert-butoxypropan-1-ol | 0,35 | 0,58 | 0,87 | 1,02 | 1,28 | 1,87 | 2,47 | 94023-15-1 | ? | 51 €/2L | ? | ? | ? | ? | ? | ? | | |
| Hydroxyacetone | 0,32 | 0,54 | 0,81 | 0,96 | 1,22 | 1,81 | 2,42 | 116-09-6 | -17 | 146 | 86 | 0 | 0 | 0 | 95 | Acros | | |
| Ethylenglycol | 0,77 | 0,94 | 1,02 | 1,16 | 1,46 | 1,75 | 2,03 | 107-21-1 | -13 | 326 €/4x2,5L | 33 | 0 | 1 | 0 | 99+ | Sigma | | |
| 2-Chloroethanol | 0,49 | 0,67 | 0,87 | 1,01 | 1,14 | 1,50 | 1,85 | 129 | -68 | 156 €/2,5L | 62 | 1 | 1 | 0 | 99+ | Acros | | |

Tabelle 9.4: Liste der gefundenen viskosen Reinstoffe mit Schmelztemperaturen $T_{Schmelz} > 40^\circ\text{C}$ mit Viskositäten bei verschiedenen Betriebsdrücken und Informationen zu Preis, Toxizität und verfügbaren Reinheiten und Mengen. Dunkelgrau hinterlegte Flächen zeigen negative Eigenschaften bzw. die Stoffe, die aufgrund dessen nicht für die Auswahl eines Gemisches berücksichtigt wurden.



9.3 Korrelationen zur Berechnung der Reinstoff- und Gemischeigenschaften

Nachfolgend werden die Korrelationen und Parameter zur Berechnung der Reinstoffe und Gemischeigenschaften dargestellt. Die kritischen Temperaturen und Molmassen der verwendeten Stoffe sind in Tabelle 9.5 aufgelistet. Sie werden, wenn nicht anders angegeben, verwendet. Manche Modelle nutzen jedoch die kritische Temperatur als Fit-Parameter bzw. korrespondiert der gegebene Parametersatz zu einem abweichenden Wert.

Tabelle 9.5: Kritische Temperaturen und Molmassen der Versuchsstoffe

| Parameter | T_k [K] | p_k [bar] | M [kg kmol ⁻¹] |
|---------------------------------|---------------------|--------------------|------------------------------|
| Chlorbenzol | 632,35 ^a | 45,2 ^d | 112,56 ^a |
| Ethylbenzol | 617,15 ^a | 36,1 ^d | 106,17 ^a |
| 2-Methyl-2-butanol ^c | 545,00 ^c | 38,8 ^c | 88,150 ^c |
| 2-Methyl-1-propanol | 547,78 ^c | 43,04 ^b | 74,123 ^c |
| Wasser | 647,13 ^c | 220,6 ^d | 18,015 ^c |

^a (Ottenbacher et al., 2011), ^b (Poling et al., 2001), ^c Datenbank Chemcad, Version 6.3.1, ^d (VDI-Wärmeatlas, 2013)

Zur Auswertung der Trennleistungsmessungen und bei der Modellierung der Trennleistung wird teils mit Masse, teils mit Molmengen bzw. Strömen gerechnet. Zur Umrechnung der Stoffdaten bzw. der Ströme wird die mittlere molare Masse M_m verwendet. Für die betrachteten binären Gemische gilt:

$$M_m = \sum_{i=1}^n x_i \cdot M_i = x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2 \quad \text{Gl. 9.1}$$

9.3.1 Reinstoffdampfdrücke und VLE-Verhalten der binären Gemische

Der Dampfdruck der Reinstoffe wurde mittels Gl. 9.2 berechnet

$$\ln\left(\frac{p_i^0}{Pa}\right) = a_i + \frac{b_i}{T_b} + c_i \cdot \ln\left(\frac{T_b}{K}\right) + d_i \cdot \left(\frac{T_b}{K}\right)^{e_i} \quad \text{Gl. 9.2}$$

Hierzu wurden in Tabelle 9.6 aufgelisteten Parameter verwendet. Der Gesamtdruck p_{ges} einer Mischung ergibt sich aus der Summe der Partialdrücke p_i (Dalton), die allgemein mit Erweiterung des Raoult'schen Gesetzes um die Aktivitätskoeffizienten γ_i berechnet werden. Für das Gemisch CB/EB wird ideales VLE-Verhalten angenommen, es gilt: $\gamma_{CB} = \gamma_{EB} = 1$. Umgekehrt kann bei bekanntem Molanteil und Gesamtdruck die Siedetemperatur numerisch bestimmt werden.

$$p_{ges} = p_1 + p_2 = \gamma_1(x_1, T_b) \cdot x_1 \cdot p_1^0(T_b) + \gamma_2(x_1, T_b) \cdot x_2 \cdot p_2^0(T_b) \quad \text{Gl. 9.3}$$

Für das Gemisch MB/MP wurden die Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe des NRTL-Modelles nach Gl. 9.4 und Gl. 9.5 berechnet:

$$\ln(\gamma_1) = x_2^2 \cdot \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad \text{Gl. 9.4}$$

$$\ln(\gamma_2) = x_1^2 \cdot \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 \cdot G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} \cdot G_{21}}{(x_1 + x_2 \cdot G_{21})^2} \right] \quad \text{Gl. 9.5}$$

Mit:

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{R \cdot T}, \quad G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \cdot \tau_{ij}), \quad i, j = 1, 2, \quad i \neq j$$

Tabelle 9.6: Parameter zur Berechnung des Dampfdruckes mittels Gl. 9.2

| Parameter | a | b | c | d | e |
|----------------------------------|------------|--------------|------------|-------------------------|-----|
| Chlorbenzol ^a | 76,082903 | -7186,878 | -7,8518969 | 5,011·10 ⁻⁹ | 3 |
| Ethylbenzol ^a | -304,34252 | -10407,998 | -121,85104 | 588,662 | 0,1 |
| 2-Methyl-2-butanol ^b | 119,8540 | -10.133,6821 | -13,7178 | 0 | 0 |
| 2-Methyl-1-propanol ^b | 92,1896 | -8.983,7204 | -9,6102 | 2,6777·10 ⁻⁷ | 2 |
| Wasser ^c | 72,55 | -7206,7 | -7,1385 | 4,05·10 ⁻⁶ | 2 |

^a (Ottenbacher et al., 2011), ^b (Bradtmöller und Scholl, 2016), ^c Datenbank Chemcad, Version 6.3.1

Tabelle 9.7: NRTL-Parameter für das Gemisch 2-Methyl-2-Butanol (1) + 2-Methyl-1-propanol (2)

| Δg_{12} | Δg_{21} | α_{12} |
|-----------------|-----------------|---------------|
| 4016,4 | -3336,8 | 0,2124 |

9.3.2 Verdampfungsenthalpien

Die Verdampfungsenthalpie der Reinstoffe wurde mittels Gl. 9.6 berechnet.

$$\frac{\Delta h_{LG,i}}{kJ/kg} = \frac{a(1 - T_r)^{(b+cT_r+dT_r^2+dT_r^3)}}{M_i \cdot 1000} \quad \text{mit } T_r = \frac{T/K}{T_k/K} \quad \text{Gl. 9.6}$$

Hierzu wurden die in Tabelle 9.8 gegebenen Parameter verwendet. Die Verdampfungsenthalpie der binären Gemische wurde mit Gl. 9.7 durch Gewichtung mit den Molanteilen jeweiligen Komponente bestimmt.

$$\frac{\Delta h_{LG,m}}{kJ/kg} = x_{g,1} \cdot \Delta h_{LG,1} + x_{g,2} \cdot \Delta h_{LG,2} \quad \text{Gl. 9.7}$$

Tabelle 9.8: Parameter zur Berechnung der Verdampfungsenthalpien mittels Gl. 9.6

| Parameter | a | b | c | d | T _k |
|----------------------------------|------------------------|----------|--------|-------|----------------|
| Chlorbenzol ^a | 4,4020·10 ⁷ | -0,04300 | 0,352 | 0,047 | 632,55 |
| Ethylbenzol ^a | 5,4800·10 ⁷ | 0,39524 | 0 | 0 | 617,15 |
| 2-Methyl-2-butanol ^a | 7,8190·10 ⁷ | 0,57280 | 0 | 0 | 545,15 |
| 2-Methyl-1-propanol ^a | 7,6190·10 ⁷ | 0,50470 | 0 | 0 | 547,73 |
| Wasser ^c | 5,2053·10 ⁷ | 0,31990 | -0,212 | 0,258 | 647,13 |

^a Datenbank Chemcad, Version 6.3.1



9.3.3 Dichte der Flüssigkeiten

Die Flüssigkeitsdichte der Reinstoffe wurde mittels Gl. 9.8 und den in Tabelle 9.9 aufgeführten Parametern berechnet.

$$\frac{\rho_{L,i}}{\text{kg/m}^3} = \frac{a_i}{b_i \left(1 + \frac{T/K}{T_k/K}\right)^{c_i}} \cdot \frac{M_i}{\text{kg/kmol}} \quad \text{Gl. 9.8}$$

Die Dichten der Mischungen wurden mit Gl. 9.9 berechnet. Die Dichten der Reinstoffe sind in kg m^{-3} einzusetzen. Die molare Masse wird kg kmol^{-1} bzw. g mol^{-1} eingesetzt, daher ist V^E mit 10^{-3} zu multiplizieren, wie in Gl. 9.9 dargestellt. Die Gemischdichten können für CB/EB mit einem Exzessvolumen von $V_E = 0$ sehr genau berechnet werden.

$$\frac{\rho_{L,m}}{\text{kg/m}^3} = \frac{x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2}{\frac{x_1 \cdot M_1}{\rho_{L,1}} + \frac{x_2 \cdot M_2}{\rho_{L,2}} + V^E \cdot 10^{-3}} \quad \text{Gl. 9.9}$$

Tabelle 9.9: Parameter zur Berechnung der Flüssigkeitsdichte mittels Gl. 9.8

| Parameter | a | b | c | T_k | M |
|--------------------------|-------------|------------|--------|---------------------|--------|
| Chlorbenzol ^a | 0,836842794 | 0,26187917 | 0,2800 | 632,35 | 112,56 |
| Ethylbenzol ^a | 0,687265030 | 0,25957628 | 0,28 | 616,98854 | 106,17 |
| 2-Methyl-2-butanol | 0,1207 | 0,1020 | 0,1397 | 545,00 ^b | 88,150 |
| 2-Methyl-1-propanol | 0,4798 | 0,1903 | 0,1700 | 547,78 ^b | 74,123 |
| Wasser ^c | 5,459 | 0,30542 | 0,081 | 647,13 | 18 |

a (Ottenbacher et al., 2011), b T_k aus (Poling et al., 2001), c Datenbank Chemcad, Version 6.3.1

Für die Mischung MB/MP sind die Abweichungen mit $V_E = 0$ gering. In dieser Arbeit wurde das für Mischungen auftretende Exzessvolumen aber nach Gl. 9.10 berechnet. Die Temperatur ist in Kelvin einzusetzen, die Parameter sind in Tabelle 9.10 aufgelistet.

$$\frac{V^E}{\text{m}^3/\text{mol}} = x_1 \cdot x_2 \cdot \sum_{k=0}^2 A_k \cdot (x_1 - x_2)^k \quad \text{Gl. 9.10}$$

$$A_k = d_{k,1} + d_{k,2} \cdot T + d_{k,3} \cdot (T - d_{k,4})^2 \quad \text{Gl. 9.11}$$

Tabelle 9.10: Parameter^a zur Berechnung der Nicht-Idealitäten der Gemischdichte von MB/MP

| Parameter | $d_{k,1}$ | $d_{k,2}$ | $d_{k,3}$ | $d_{k,4}$ |
|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|
| $d_{0,i}$ | $-1,1947 \cdot 10^{-2}$ | $-6,6032 \cdot 10^{-3}$ | $1,5769 \cdot 10^{-4}$ | $2,6966 \cdot 10^2$ |
| $d_{1,i}$ | $1,3432 \cdot 10^0$ | $-3,3489 \cdot 10^{-3}$ | $-3,0258 \cdot 10^{-4}$ | $3,6403 \cdot 10^2$ |
| $d_{2,i}$ | $2,8516 \cdot 10^{-2}$ | $-8,3086 \cdot 10^{-6}$ | $-6,1951 \cdot 10^{-4}$ | $3,1844 \cdot 10^2$ |

a (Bradmöller und Scholl, 2016)

Zur Identifizierung einer Gleichung für die Parameter $A_k(T)$ und um eine Aussage über deren Extrapolationsfähigkeit für $\vartheta > 70$ °C zu ermöglichen, wurde wie folgt vorgegangen:

- Für einen Wert k wurde für jede Temperatur ein optimaler Parametersatz A_k durch Minimierung der Fehlerquadrate zu den experimentellen Werten V_{exp}^E bestimmt.

- Das Exzessvolumen $V_{\text{Modell}}^E(x_1)$ wurde für jede Temperatur berechnet und geprüft ob der Kurvenverlauf die experimentellen Werte richtig abbildet. Dies trifft für $k \geq 2$ zu.
- Eine Gleichung zur Berechnung von $A_k(T)$ wurde ausgewählt und ein Parametersatz mit einem globalen Minimum der Fehlerquadrate für alle Temperaturen gesucht.
- Beurteilung der Fähigkeit die Temperaturabhängigkeit der Parameter $A_{0-2}(T)$ abzubilden.
- Das Verhalten der Werte $A_{0-2}(T)$ für $70 \text{ °C} < \vartheta < 100 \text{ °C}$ wird beurteilt.

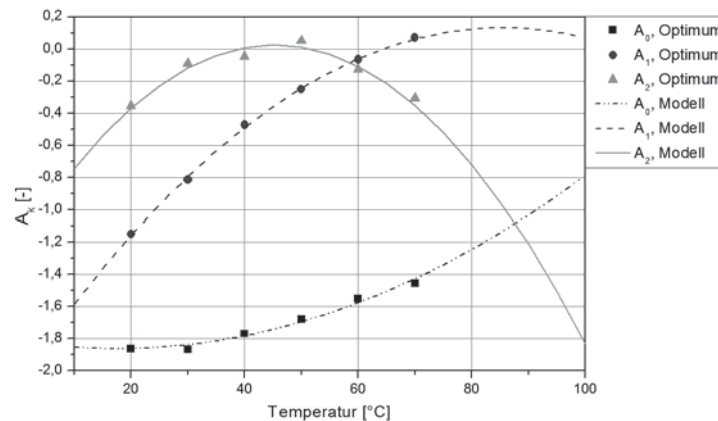


Abbildung 9.3: Temperaturabhängigkeit der Parameter A_k für die Gemischdichte von MB/MP

Abbildung 9.3 zeigt die optimalen Parameter A_k und die berechneten Parameter $A_{k, \text{Modell}}$. Für Gl. 9.11 wurde ein Polynom mit Verschiebung des Maximums ausgewählt, um den Verlauf der Werte A_2 mit einem Maximum bei etwa 40 °C abzubilden und die Verläufe von A_0 und A_1 richtig wiederzugeben. Im untersuchten Temperaturbereich werden die Werte $A_{k, \text{Optimum}}$ sehr gut abgebildet. Die Werte unterliegen einer gewissen Streuung, was eine Extrapolation von $A_{0-2}(T)$ für $70 \text{ °C} < \vartheta < 100 \text{ °C}$ erschwert. Die kombinierten Standardmessunsicherheiten der Dichtemessgeräte bestimmen die beobachtete Streuung der Werte $A_{k, \text{Optimum}}$ und verhinderte eine sinnvolle Nutzung von Messergebnissen bei 80 °C bzw. 90 °C . Ein wesentlicher Faktor ist auch durch die Verwendung zweier Messgeräte gegeben. Bis zu einer Temperatur von 100 °C liefert das entwickelte Modell mit den hier angepassten Parametern aber valide Ergebnisse, zumal die Korrektur der Dichte durch die berechneten Exzessvolumina mit weniger als 4 kg m^{-3} gegenüber der absoluten Dichte eine geringe Abweichung darstellt.

9.3.4 Dichte des Dampfes

Die Dichten der Gas- bzw. Dampfphase wurden mit dem idealen Gasgesetz berechnet. Dies ist mit ausreichender Genauigkeit zulässig, da alle Versuche im Vakuum durchgeführt wurden (VDI-Wärmeatlas, 2013).

$$\frac{\rho_{G,i}}{\text{kg/m}^3} = \frac{M_i \cdot p_{\text{ges}}}{R \cdot T} \quad \text{Gl. 9.12}$$

Dabei ist die molare Masse in kg kmol^{-1} , die Temperatur T in Kelvin, die allgemeine Gaskonstante R mit $8.314,459 \text{ J kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und der Druck p_{ges} in Pascal einzusetzen. Die Dichte des Dampfgemisches kann entsprechend der Regel von Amagat (Gesamtgasvolumen ist die Summe der Einzelvolumina) nach Gl. 9.13 berechnet werden.



$$\frac{\rho_{G,m}}{\text{kg/m}^3} = \left(\sum_i x_{g,i} / \rho_{V,i} \right)^{-1} = \frac{y_1 \cdot M_1 + y_2 \cdot M_2}{\frac{y_1 \cdot M_1}{\rho_{G,1}} + \frac{y_2 \cdot M_2}{\rho_{G,2}}} \quad \text{Gl. 9.13}$$

9.3.5 Viskosität der Flüssigkeit

Die Viskosität der Reinstoffe wurde mittels Gl. 9.14 berechnet. Werte für Wasser und wässrige Lösungen in der Arbeit wurden nicht mittels Korrelation berechnet, sondern wo angegeben oder verwendet experimentell bestimmt.

$$\ln\left(\frac{\eta_{L,i}}{\text{Pa} \cdot \text{s}}\right) = a_i + \frac{b_i}{T/K} + c_i \ln\left(\frac{T}{K}\right) + d_i \cdot \frac{T}{K} \quad \text{Gl. 9.14}$$

Tabelle 9.11: Parameter zur Berechnung der Viskosität der Flüssigkeit mittels Gl. 9.14

| Parameter | a | b | c | d | e |
|--|-------------|--------------|------------|----------|---------|
| Chlorbenzol^a | 0,15772 | 540,5 | -1,6075 | 0 | 0 |
| Ethylbenzol^a | -120,914387 | 4167,04439 | 18,9866348 | -0,02888 | 1 |
| 2-Methyl-2-butanol^b | -190,65855 | 11.481,32836 | 25,65540 | 0,15936 | 0,14858 |
| 2-Methyl-1-propanol^b | -49,84411 | 4.374,01110 | 5,29206 | -0,00917 | 0,73617 |

^a (Ottenbacher et al., 2011); ^b (Bradtmöller und Scholl, 2016)

Die Viskosität der binären Gemische wird mit Gl. 9.15 berechnet. Für die Mischungen von MB und MP treten Nicht-Idealitäten auf, die mit Gleichung Gl. 9.16 berechnet wurden, wobei Gl. 9.17 die temperaturabhängigen Parameter A_k liefert. Für CB/EB wurde die Gemischviskosität unter Annahme idealen Verhaltens bestimmt, also mit $\Delta \ln(\eta) = 0$.

$$\ln\left(\frac{\eta_m}{\text{Pa} \cdot \text{s}}\right) = [x_1 \cdot \ln(\eta_1) + x_2 \cdot \ln(\eta_2)] + \Delta \ln(\eta) \quad \text{Gl. 9.15}$$

$$\Delta \ln(\eta) = x_1 \cdot x_2 \cdot \sum_{k=0}^2 A_k \cdot (x_1 - x_2)^k \quad \text{Gl. 9.16}$$

$$A_k = g_{k,1} + g_{k,2} \cdot T + g_{k,3} \cdot (T - g_{k,4})^2 + g_{k,5} \cdot (T - g_{k,4})^3 \quad \text{Gl. 9.17}$$

Tabelle 9.12: Parameter^a zur Berechnung der Nicht-Idealitäten der Gemischviskosität von MB/MP

| Parameter | $g_{k,1}$ | $g_{k,2}$ | $g_{k,3}$ | $g_{k,4}$ | $g_{k,5}$ |
|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|
| $g_{0,i}$ | $6,3464 \cdot 10^{-2}$ | $1,6500 \cdot 10^{-4}$ | $9,6200 \cdot 10^{-5}$ | $3,6673 \cdot 10^2$ | $-1,4698 \cdot 10^{-6}$ |
| $g_{1,i}$ | $-3,9419 \cdot 10^{-2}$ | $-5,0532 \cdot 10^{-4}$ | $1,3095 \cdot 10^{-4}$ | $3,4416 \cdot 10^2$ | $-4,9472 \cdot 10^{-7}$ |
| $g_{2,i}$ | $2,9630 \cdot 10^{-2}$ | $2,2660 \cdot 10^{-5}$ | $-6,2529 \cdot 10^{-5}$ | $3,7328 \cdot 10^2$ | $-1,7430 \cdot 10^{-8}$ |

^a (Bradtmöller und Scholl, 2016)

Um die sehr stark ausgeprägte Zunahme der Nicht-Idealitäten bei geringen Temperaturen vollständig zu erfassen und gleichzeitig eine Extrapolationsfähigkeit für Werte $\vartheta > 60$ °C zu erhalten, war eine Anpassung der Berechnungsgleichung der Parameter A_k gegenüber dem Vorgehen bei der Gemischdichte (vergleiche Gl. 9.17 und Gl. 9.11) notwendig.

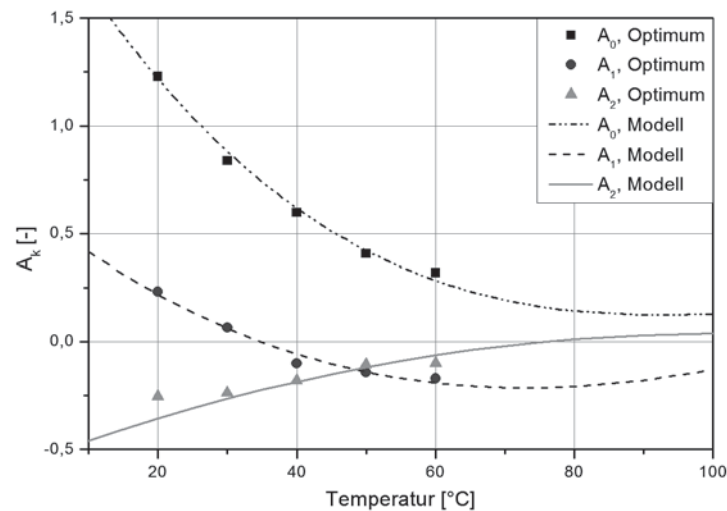


Abbildung 9.4: Temperaturabhängigkeit der Modellparameter A_k zur Beschreibung der Viskosität der Gemisches MB/MP

Die jeweils zur Beschreibung der experimentellen Werte $\Delta \ln(\eta_L)_{\text{exp}}$ für eine Temperatur optimale Parametersatz A_{0-2} ist in Abbildung 9.4 zusammen mit den Werten der Modellierung aufgetragen. Der Parameter A_0 weist im Vergleich die größten Werte auf, die trotz des Logarithmierens der Nicht-Idealitäten mit steigender Temperatur merklich abnehmen. Die Abnahme schwächt sich für höhere Temperaturen ab. Einen qualitativ ähnlichen Verlauf zeigen die Werte A_1 auf niedrigerem Niveau und mit geringerer Temperaturabhängigkeit. Die Werte A_2 nehmen hingegen zu. Ihre Streuung erlaubt keine eindeutige Aussage für den Verlauf von A_2 . Wie im Kontext der Modellierung der Dichte dargelegt wurde, beschreiben die Parameter A_k mit $k \geq 1$ die Asymmetrie des Verlaufes der Nicht-Idealitäten über dem Molanteil. A_0 beeinflusst in der Summe $\sum A_k (x_1 - x_2)^k$ den absoluten Wert der Abweichung. Der für Gl. 9.17 gewählte Ansatz erlaubt die Wiedergabe aller Parameter bei einer sinnvollen Extrapolation bis 100 °C. Hier wird funktionsbedingt ein Minimum der Werte (A_0 und A_1) bzw. ein Maximum (A_2) erreicht. Oberhalb 100 °C sollte der gewählte Parametersatz nicht verwendet werden, da nicht davon auszugehen ist, dass es bei höheren Temperaturen zu einer erneuten Zunahme der Nicht-Idealitäten kommt.

9.3.6 Viskosität des Dampfes

Die Viskosität des Dampfes der Reinstoffe wurde mittels Gl. 9.18 und den in Tabelle 9.13 gegebenen Parametern berechnet.

$$\frac{\eta_{V,i}}{\text{Pa} \cdot \text{s}} = \frac{a \cdot T^b}{1 + \left(\frac{c}{T/K} \right)} \quad \text{Gl. 9.18}$$

Die Viskosität der Gas- bzw. Dampfgemische wurde mit Gl. 9.19 nach (Wilke, 1950) berechnet. Diese Methode wird von (Ottenbacher et al., 2011) und (Poling et al., 2001) vorgeschlagen. Es ist zu bemerken, dass in einer früheren Modellierung des Stoffübergangs (Bradtmöller und Scholl, 2015) die Reinstoffviskositäten vereinfachend mit den Molanteilen gewichtet wurden.


Tabelle 9.13: Parameter zur Berechnung der Viskosität des Dampfes mittels Gl. 9.18

| Parameter | a | b | c |
|----------------------------------|------------------------|---------|--------|
| Chlorbenzol ^a | $1,0650 \cdot 10^{-7}$ | 0,79420 | 94,70 |
| Ethylbenzol ^a | $4,2231 \cdot 10^{-7}$ | 0,58154 | 239,21 |
| 2-Methyl-2-butanol ^b | $3,2711 \cdot 10^{-7}$ | 0,65250 | 276,42 |
| 2-Methyl-1-propanol ^b | $9,6050 \cdot 10^{-7}$ | 0,48560 | 381,00 |

^a (Ottenbacher et al., 2011), ^b Datenbank Chemcad, Version 6.3.1

$$\frac{\eta_{G,m}}{Pa \cdot s} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \cdot \eta_{V,i}}{\sum_{j=1}^n y_j \cdot \phi_{ij}} = \frac{y_1 \cdot \eta_{G,1}}{y_1 + y_2 \cdot \phi_{12}} + \frac{y_2 \cdot \eta_{G,2}}{y_2 + y_1 \cdot \phi_{21}} \quad \text{Gl. 9.19}$$

Für binäre Gemische mit:

$$\phi_{12} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\eta_{G,1}}{\eta_{G,2}} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \cdot \left(1 + \frac{M_1}{M_2} \right) \right]^{1/2}} \quad \text{und} \quad \phi_{21} = \phi_{12} \cdot \frac{\eta_{G,2} \cdot M_1}{\eta_{G,1} \cdot M_2} \quad \text{Gl. 9.20}$$

9.3.7 Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung der Reinstoffe wurde mittels Gl. 9.21 berechnet.

$$\frac{\sigma_{L,i}}{N/m} = a \cdot \left(1 - \frac{T/K}{T_k/K} \right)^b \quad \text{Gl. 9.21}$$

Tabelle 9.14: Parameter zur Berechnung der Oberflächenspannung mittels Gl. 9.21

| Parameter | a | b | T_k [K] |
|----------------------------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| Chlorbenzol | 0,07269 ^a | 1,24185 ^a | 632,4 ^a |
| Ethylbenzol | 0,06577 ^d | 1,26719 ^d | 617,2 ^d |
| 2-Methyl-2-butanol | 0,04238 ^b | 0,80844 ^b | 545,0 ^c |
| 2-Methyl-1-propanol ^a | 0,04451 | 0,86556 | 547,8 |

^a (VDI-Wärmeatlas, 2013); ^b Anpassung an Daten aus (Liessmann et al., 1995); ^c (Poling et al., 2001), ^d (Ottenbacher et al., 2011)

Zur Berechnung der Oberflächenspannung der Gemische wird die von (Ottenbacher et al., 2011) gegebene Mischungsregel angewendet.

$$\frac{\sigma_{L,m}}{N/m} = \left[\frac{\sum_i x_i \left(\frac{M_i}{\rho_{L,i}} \right)^4 \sqrt{\sigma_{L,i}}}{\sum_i x_i \left(\frac{M_i}{\rho_{L,i}} \right)} \right]^4 \quad \text{Gl. 9.22}$$

9.3.8 Wärmekapazitäten der Flüssigkeiten

Die Wärmekapazität der Flüssigkeit der Reinstoffe wurde mittels Gl. 9.23 berechnet

$$\frac{c_{p,i}}{kJ/(kgK)} = \frac{a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3 + e \cdot T^4}{M_i \cdot 1000} \quad \text{Gl. 9.23}$$

Tabelle 9.15: Parameter zur Berechnung der Wärmekapazität der Flüssigkeit mittels Gl. 9.23

| Parameter | a | b | c | d | e |
|---------------------|------------|----------|---------|-----------|-------------------------|
| Chlorbenzol | -1.307.500 | 15.338 | -53,974 | 0,063480 | 0 |
| Ethylbenzol | 154.040 | -142,29 | 0,80539 | 0 | 0 |
| 2-Methyl-2-butanol | -4.959.100 | 48.247 | -150,19 | 0,157390 | 0 |
| 2-Methyl-1-propanol | -180.200 | -738,00 | 2,4930 | 0 | 0 |
| Wasser ^b | 276.370 | -2.090,1 | 8,1250 | -0,014116 | 9,3701·10 ⁻⁶ |

^b Datenbank Chemcad, Version 6.3.1

Die Wärmekapazität der Mischungen wird durch Wichtung mit den Gewichtsanteilen $x_{g,i}$ berechnet.

$$\frac{c_{p,m}}{kJ/(kgK)} = \sum_{i=1}^I x_{g,i} \cdot c_{p,i} = x_{g,1} \cdot c_{p,1} + x_{g,2} \cdot c_{p,2} \quad \text{Gl. 9.24}$$

9.4 Messunsicherheiten

Die genaue Beurteilung eines Messwertes ist, besonders beim Vergleich mehrerer Werte, nur im Zusammenhang mit der Kenntnis der Messunsicherheit möglich. Dies gilt für die Ergebnisse der Trennleistungsmessungen, aber auch für die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Stoffdaten, die wiederum in viele Berechnungen eingehen. Von besonderer Wichtigkeit ist die Kenntnis der Messunsicherheit der HETP-Werte. Nachfolgend werden zunächst Begriffe definiert und die zur Berechnung der Unsicherheiten verwendeten Gleichungen gegeben. Anschließend wird für einzelne Messgrößen dargelegt, welche Einflussfaktoren zu berücksichtigen sind und beispielhaft die Messunsicherheit berechnet.

Die Berechnung der Messunsicherheiten wird entsprechend dem „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“ (Deutsches Institut für Normung e.V., 1999) durchgeführt. In diesem Kontext ist ein Messwert x als bester Schätzwert einer Messgröße X zu verstehen und unterliegt somit einer Unsicherheit. Ziel ist die Bestimmung der kombinierten Messunsicherheit $u_c(x)$, welche die Unsicherheiten aller Einflussgrößen berücksichtigt. Es werden zwei Arten von Beiträgen zur kombinierten Unsicherheit unterschieden. Fehler vom Typ A entsprechen der Streuung bei Wiederholungsmessungen bei gleichen Bedingungen und sind durch die Auswer-



tung der experimentellen Daten zugänglich. Fehler des Typs B sind ebenfalls durch Wahrscheinlichkeitsverteilungen gegeben und werden durch die Varianz bzw. Standardabweichung einer Messgröße quantifiziert, werden aber anderen Quellen wie Kalibrierscheinen und Gerätespezifikationen entnommen oder stellen Erfahrungswerte dar.

Der beste Schätzwert einer aus Wiederholungsmessungen erhaltenen Messgröße ist der arithmetische Mittelwert \bar{x} . Er stellt einen Schätzwert für den Mittelwert der Grundgesamtheit dar. Für n Wiederholungsmessungen quantifiziert die Standardabweichung $s(x_k)$ die Breite der Verteilung.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_k \quad \text{Gl. 9.25}$$

$$s(x_k) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2} \quad \text{Gl. 9.26}$$

Der nachfolgend Messunsicherheit genannte Wert $u(\bar{x})$ entspricht der Standardabweichung des Mittelwertes $s(\bar{x})$. Diese wird aus der empirischen Standardabweichung $s(x_k)$ berechnet.

$$u(\bar{x}) = s(\bar{x}) = \frac{s(x_k)}{\sqrt{n}} \quad \text{Gl. 9.27}$$

Von Interesse ist die Kenntnis der Verteilung der Grundgesamtheit. Für diese kann mit der empirischen Standardabweichung $u(\bar{x})$ aber nur einen Schätzwert gegeben werden. Eine weitere Stichprobe könnte einen anderen Mittelwert und eine andere Streuung aufweisen. Mit Zunahme der Stichprobengröße steigt zwar ggf. der Wert für $s(x_k)$, jedoch nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, mit der dieser Wert der Streuung der Grundgesamtheit entspricht. Dies wird durch das Teilen durch $n^{0,5}$ wiedergegeben.

Zusätzlich zur Streuung eines Messwertes bei Mehrfachbestimmung (Stichprobe) muss u.a. die aus der Kalibrierung eines Messmittels resultierende Unsicherheit und die Auflösung des ausgegebenen Messwertes betrachtet werden. Während erstere ggf. auch aus Wiederholungsmessungen stammt, und somit als normalverteilt angenommen werden kann, stellt letztere eine Rechteckverteilung dar. Bei einer digitalen Anzeige, aber auch durch die Skalenteilung einer analogen Anzeige sind alle Werte zwischen der Auflösung als gleich wahrscheinlich anzunehmen. Hierbei ist Δa die Halbweite der Auflösung.

$$u(x_i) = \frac{\Delta a}{\sqrt{3}} \quad \text{eine Auflösung von z.B. } 0,1 \text{ K ergibt: } u(x_i) = \frac{0,5 \cdot 0,1 \text{ K}}{\sqrt{3}} = 0,029 \text{ K} \quad \text{Gl. 9.28}$$

Liegen die Werte der Messunsicherheiten für alle bekannten Einflussfaktoren vor, kann die kombinierte Messunsicherheit bzw. kombinierte Standardunsicherheit nach Gl. 9.29 entsprechend den Gesetzmäßigkeiten zur Fehlerfortpflanzung berechnet werden:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (c_i \cdot u(x_i))^2} \quad \text{Gl. 9.29}$$

Hierbei zeigt die Verwendung der Kleinbuchstaben y und x an, dass der Erwartungswert (Schätzwert) y der Grundgesamtheit Y eine Funktion der einzelnen Unsicherheiten x ist, die wiederum Erwartungswerte sind. Allgemein ist der Empfindlichkeitskoeffizient c_i durch die partielle Ableitung

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad \text{Gl. 9.30}$$

gegeben. Dabei sollte geprüft werden ob die Funktion f im Bereich $\pm u(x_i)$ linearisierbar ist bzw. ist der Differenzenquotient bei bekannter Funktion f zu bilden.

9.4.1 Messunsicherheit der Satttdampfdrücke

Die Kenntnis der Dampfdrücke der Reinstoffe ist die Basis für eine Bewertung des VLE-Verhaltens. Hierzu wurden die Satttdampfdrücke in derselben Apparatur bestimmt, die zur Messung der T - xy -Daten verwendet wurde. Für die Berechnung der kombinierten Messunsicherheiten sind die Streuung der Einzelwerte einer Druckmessung, die Auflösung des Sensors, die Messunsicherheit des Sensors selbst und die Unsicherheit der Temperaturmessung zu berücksichtigen. Durch letztere kann einem Druckmesswert eine fehlerhafte Temperatur zugeordnet werden. Der Sensitivitätskoeffizient $c_i = \partial p_b / \partial T$ wurde aus der Steigung der Dampfdruckkurven berechnet. Weiterhin wurde die Reinheit der Alkohole von 99,5 Gew.-% berücksichtigt, indem eine zum Anteil der Verunreinigung proportionale Änderung des Dampfdruckes und eine Abweichung von diesem Dampfdruck um 20 % gegenüber den Alkoholen unterstellt wurden.

Tabelle 9.16: Berechnung der kombinierten Standardmessunsicherheit $u_c(p^0)$ für MB 70 °C

| Messgröße | Schätzwert: x_i | Standard- unsicherheit: $u(x_i)$ | Sensitivitäts- koeffizient: c_i | Unsicher- heitsbeitrag: $u_i \cdot c_i$ | Index |
|---|-------------------|--|--------------------------------------|---|----------|
| p_{Anzeige} [mbar] | 280 | 0,200 | 1 | 0,00078 | 3,097 % |
| $\Delta p_{\text{Aufl.}}$ [mbar] | 0 | 0,009 | 1 | 0,00008 | 0,006 % |
| $\Delta p_{\text{Kalibrierung}}$ [mbar] | 0 | 1,000 | 1 | 1,00000 | 77,433 % |
| $\Delta p_{\text{Reinheit}}$ [mbar] | 0 | 0,280 | 1 | 0,07840 | 6,071 % |
| $\Delta T_{T\text{-Einfluss}}$ [K] | 0 | 0,032 | 12,9 | 0,41600 | 13,393 % |
| p^0 [mbar] | 280 | 1,136 | | | |

Wie die Tabelle 9.16 und Tabelle 9.17 zeigen, ist bei geringem Druck und niedriger Siedetemperatur der Einfluss der Messunsicherheit des Drucksensors maßgeblich. Für höhere Siedetemperaturen steigt die Messunsicherheit der Temperaturmessung und die Steigung der Dampfdruckkurven nimmt zu. Der Einfluss von $\Delta T_{T\text{-Einfluss}}$ nimmt bei 100 °C auf 42 % des gesamten Budgets der kombinierten Messunsicherheit zu.

Tabelle 9.17: Berechnung der kombinierten Standardmessunsicherheit $u_c(p^0)$ für MB bei 100 °C

| Messgröße | Schätzwert: x_i | Standard- unsicherheit: $u(x_i)$ | Sensitivitäts- koeffizient: c_i | Unsicher- heitsbeitrag: $u_i \cdot c_i$ | Index |
|-------------------------------------|-------------------|--|--------------------------------------|---|----------|
| p_{Anzeige} [mbar] | 950 | 0,200 | 1 | 0,00078 | 1,179 % |
| $\Delta p_{\text{Aufl.}}$ [mbar] | 0 | 0,009 | 1 | 0,00008 | 0,002 % |
| $\Delta p_{\text{Kalibrierung}}$ | 0 | 1,000 | 1 | 1,00000 | 29,487 % |
| $\Delta p_{\text{Reinheit}}$ [mbar] | 0 | 0,950 | 1 | 0,90250 | 26,612 % |
| $\Delta T_{T\text{-Einfluss}}$ [K] | 0 | 0,035 | 34,2 | 1,44869 | 42,718 % |
| p^0 [mbar] | 950 | 1,842 | | | |



9.4.2 Messunsicherheit Trennfaktoren α_{12} der Gemische CB/EB und MB/MP

Der Trennfaktor für das Gemisch CB/EB wurde in dieser Arbeit unter Annahme idealen Verhaltens aus dem Quotienten von Niedrig- und Hochsiederdruck berechnet. Die Standardunsicherheit des Trennfaktors resultiert daher aus den Unsicherheiten der Bestimmung der Dampfdrücke bzw. der Messung der Temperatur während der Trennleistungsmessung und der Zuordnung eines Trennfaktors zu dieser Temperatur. Da sich die Sattedampfdrücke der Reinstoffe CB und EB und damit die Siedetemperaturen nur geringfügig unterscheiden, wird der Einfluss der Messunsicherheit der Temperatur bei der Bestimmung der Dampfdruckkurven und der Temperaturmessung bei der Trennleistungsmessung nicht berücksichtigt. Da keine Rohdaten der Sattedampfdrücke und keine Informationen zu Auflösung und Messunsicherheit für CB und EB vorliegen wird, die kombinierte Messunsicherheit wie nachfolgend beschrieben abgeschätzt.

In (Ottenbacher et al., 2011) ist die prozentuale Abweichung bzw. Streuung experimenteller Werte und von Werten aus (Onken und Arlt, 1990) um die erstellte Regression dargestellt. Betrachtet werden nur Abweichungen zwischen 20 °C und 130 °C, dem Siedetemperaturbereich der Versuche dieser Arbeit. Unter den Annahmen i) alle Dampfdruckmessungen, für CB und für EB, beider zuvor genannten Autoren wurden jeweils mit den gleichen Temperatur- und Drucksensoren durchgeführt und ii) die Siedetemperaturen der Reinstoffe sind ähnlich, spielt die Messunsicherheit der Temperatur und auch die Messunsicherheit des absoluten Messwertes des Dampfdruckes eine untergeordnete Rolle, da die möglichen Abweichungen für beide Reinstoffe gleich sind. Für die Bestimmung der Unsicherheit des Trennfaktors ist die Reproduzierbarkeit bzw. Präzision der Messungen und die Fähigkeit der gewählten Gleichungen den Verlauf der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes abzubilden relevant.

Tabelle 9.18 zeigt eine Schätzung der Streuung der Sattedampfdrücke und der in manchen Temperaturbereichen auftretenden Abweichung von der jeweiligen Korrelation. Die Abnahme der prozentualen Streuung der Messwerte um die Korrelationen mit steigender Siedetemperatur wurde mit Gl. 9.31 erfasst um den Einfluss auf die Messunsicherheit des Trennfaktors abzubilden.

$$u_c(p_i^0) = f(T_s) = a(T_s - b)^2 + c(T_s - b) + d \quad \text{Gl. 9.31}$$

$$= 4 \cdot 10^{-5} (T_s - 140)^2 + 1 \cdot 10^{-3} (T_s - 140) + 1,6 \cdot 10^{-1}$$

Diese beträgt bei 130 °C $u_c(\alpha_{CB/EB}) = 0,0035$ und steigt für niedrige Drücke und Siedetemperaturen auf $u_c(\alpha_{CB/EB}) = 0,0133$ bei 30 °C an. Diese Temperaturabhängigkeit wird bei der Berechnung der kombinierten Messunsicherheit des HETP-Wertes in Gl. 9.32 berücksichtigt.

Tabelle 9.18: Abschätzung der prozentualen Streuung und systematischen Abweichung der Messwerte um die Korrelationen von (Onken und Arlt, 1990; Ottenbacher et al., 2011)

| Siede- tempera- tur [°C] | CB | | | | EB | | | |
|--------------------------------|--------------------|-----------------|----------------|-----------------|--------------------|-----------------|----------------|-----------------|
| | Ottenbacher et al. | | Onken und Arlt | | Ottenbacher et al. | | Onken und Arlt | |
| | Streu- ung | Abwei- chung | Streu- ung | Abwei- chung | Streu- ung | Abwei- chung | Streu- ung | Abwei- chung |
| 25 | ± 1,5 | 0 | ± 1,0 | 0 | - 1,0 | - 0,4 | ± 0,4 | - 0,3 |
| 50 | ± 0,5 | -0,1 | ± 0,3 | 0 | - 0,3 | - 0,2 | ± 0,3 | 0 |
| 75 | ± 0,3 | 0 | ± 0,3 | + 0,2 | ± 0,2 | -0,1 | ± 0,2 | 0 |
| 100 | ± 0,2 | - 0,1 | ± 0,1 | - 0,1 | ± 0,2 | 0 | ± 0,2 | - 0,1 |
| 125 | ± 0,2 | 0 | ± 0,1 | 0 | ± 0,2 | 0 | ± 0,2 | - 0,2 |

$$u_c(\alpha_{CB/EB}) = f(T_s) = a(T_s - b)^2 + c(T_s - b) + d \quad \text{Gl. 9.32}$$

$$= 9 \cdot 10^{-7} (T_s - 140)^2 + 1 \cdot 10^{-5} (T_s - 140) + 3,5 \cdot 10^{-3}$$

Weiterhin wurde die kombinierte Messunsicherheit der Bestimmung des Molanteils x_{CB} durch Dichtemessung aus dem Beitrag der Auflösung der Dichtemessung und dem Einfluss der Probertemperatur zu $u_c(x_{CB})$ zu $0,0005 \text{ mol}_{CB} \text{ mol}_{ges}^{-1}$ abgeschätzt.

Der Trennfaktor des Gemisches MB/MP wurde, wie in Kapitel 4 bereits eingeführt, entsprechend Gl. 2.2 aus dem Quotient der experimentell gemessenen Molanteile der Komponenten in Dampf- und Flüssigphase bestimmt. Bestimmend für die kombinierte Messunsicherheit des Trennfaktors sind also die Unsicherheiten der Bestimmung der Molanteile mittels Gaschromatographie. Diese ergeben sich aus der Genauigkeit der Einwaage bei der Kalibrierung sowie der Streuung der Peakflächenverhältnisse einzelner Chromatogramme. Wird vereinfachend eine Messunsicherheit von $0,001 \text{ mol}_1 \text{ mol}_{ges}^{-1}$ angenommen, ergibt Gl. 2.2 eine vom Molanteil abhängige kombinierte Messunsicherheit des Trennfaktors. Diese kann durch Gl. 9.33 beschrieben werden.

$$u_c(\alpha_{12,MB/MP}) = f(x_{MB}) = a \cdot (x_1 - b)^2 + c \cdot (x_1 - b) + d \quad \text{Gl. 9.33}$$

$$= 0,13 \cdot (x_1 - 0,5)^2 + 0,015 \cdot (x_1 - 0,5) + 0,012$$

Diese Funktion liefert für $x_{MB} = 0,5 \text{ mol}_{MB} \text{ mol}_{ges}^{-1}$ $u_c(\alpha_{MB/MP}) = 0,012$ und für hohe und niedrige Werte von x_{MB} eine kombinierte Messunsicherheit von $u_c(\alpha_{12,MB/MP}) \leq 0,050$. Zur Validierung wurde die Streuung der experimentell bestimmten Trennfaktoren um das durch Regression der Parameter erstellte NRTL-Modell untersucht. Diese liegt typischerweise unter $u(\alpha_{MB/MP}) = 0,02$ und nur wenige Werte übersteigen $u_c(\alpha_{MB/MP}) = 0,04$. Gl. 9.33 stellt also eine gute Beschreibung für $u_c(\alpha_{12,MB/MP}) = f(x_{MB})$ dar. Damit ist die Unsicherheit für das viskose Stoffsystem höher. Die Auswirkung auf die Bestimmung der Trennleistung wird jedoch durch den höheren Wert des Trennfaktors verringert.

9.4.3 Messunsicherheit des HETP-Wertes

Die Unsicherheit der Bestimmung des HETP-Wertes wurde in Anlehnung an (Deibele und Brandt, 1985) bestimmt. Hierzu wird die Unsicherheit der theoretischen Trennstufen, welche in der Veröffentlichung als „Fehler“ bezeichnet wird, aus der Summe der Beiträge der Unsicherheiten des Trennfaktors und der Molanteile gebildet. Abweichend von Deibele und Brandt wurde aber das geometrische Mittel entsprechend Gl. 9.34 an Stelle der Summe der Beträge gebildet, da



letzteres Vorgehen nach GUM nur zu wählen ist, wenn die Unsicherheiten korreliert sind. Die Messunsicherheit der Bestimmung der Probenzusammensetzung beeinflusst die Messunsicherheit des Trennfaktors jedoch nicht. Durch Verwendung von Gl. 9.34 resultieren geringere Unsicherheiten.

$$u_c(n) = \Delta n = \sqrt{\left(\frac{\partial n}{\partial \alpha} \Delta \alpha\right)^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial x_o} \Delta x_o\right)^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial x_u} \Delta x_u\right)^2} \quad \text{Gl. 9.34}$$

Die partiellen Ableitungen wurden nach (Deibele und Brandt, 1985) durch Ableitung der Fenske-Gleichung (Fenske et al., 1934) gebildet. Da sich die positive ($\Delta HETP_+$) und negative ($\Delta HETP_-$) Abweichung des HETP-Wertes bei positiver und negativer Abweichung der theoretischen Stufenzahl Δn_{th} unterscheiden, sind diese nach Gl. 9.35 separat zu berechnen:

$$\Delta HETP_+ = \frac{h_p}{n_{th} - \Delta n_{th}} - HETP \quad \text{und} \quad \Delta HETP_- = HETP - \frac{h_p}{n_{th} + \Delta n_{th}} \quad \text{Gl. 9.35}$$

Für beide Testgemische liefert die Unsicherheit des Trennfaktors den größeren Beitrag zur Gesamtunsicherheit. Für das viskose Testgemisch MB/MP sind die Unsicherheiten geringfügig höher. Zukünftige Arbeiten sollten darauf zielen die Genauigkeit der VLE-Bestimmung und somit die Unsicherheit des Trennfaktors durch eine Verbesserung der Analytik mittels GC zu erhöhen.

9.4.4 Messunsicherheit der Messung der Dichte

Die zur Berechnung der kombinierten Messunsicherheit der Dichte zu berücksichtigenden Faktoren sind für das Mettler Toledo DE 51 (Temperaturen $T \leq 70$ °C) in Tabelle 9.19 und für das bei höheren Temperaturen verwendete Anton Paar DMA 4100 M in Tabelle 9.20 aufgeführt. Beispielhaft wurde ein Wert von 800 kg m^{-3} als Mittelwert mehrerer Einzelmessungen ausgewählt. Die exemplarisch ausgewählte Standardunsicherheit von $0,028 \text{ kg m}^{-3}$ ist der Mittelwert der Standardabweichung der Messungen. Die Auflösung der Geräte ($0,01 \text{ kg m}^{-3}$ DE 51 und $0,1 \text{ kg m}^{-3}$ DMA 4100 M) resultiert in den Werten $\Delta \rho_{L,Aufl}$. Weiterhin wurde die Proben temperierung der Geräte mit $0,03 \text{ K}$ (DE 51) und $0,05 \text{ K}$ (DMA 4100 M) berücksichtigt. Zu diesen Werten wurden je $0,01 \text{ K}$ addiert um eine unvollständige Einstellung des Sollwertes abzubilden. Der Sensitivitätskoeffizienten $c_{\Delta T}$ wurden mit Gl. 9.36 anhand der Korrelationen der konzentrationsgewichteten Reinstoffdichten abgeschätzt.

$$c_i = \frac{\partial \rho_m}{\partial T} \approx \frac{\Delta \rho_1}{\Delta T} \cdot x_1 + \frac{\Delta \rho_2}{\Delta T} \cdot x_2 \quad \text{Gl. 9.36}$$

Des Weiteren wurde eine aus der Kalibrierung der Geräte mit Luft und Reinstwasser resultierende Unsicherheit abgeschätzt. Hierbei wurde davon ausgegangen, dass die Proben temperatur bei der Kalibrierung nur auf $0,01 \text{ K}$ genau eingestellt werden kann und zusätzlich der Einfluss der jeweiligen Auflösung berücksichtigt. Real treten mit zunehmender Messtemperatur dahingehend Probleme auf, dass gelöstes Gas während der Kalibrierung ausgast und die entstehenden Bläschen die Kalibrierung verfälschen können. Durch Entgasung des Reinstwassers und eine Temperierung oberhalb der Messtemperatur wurde dem entgegengewirkt. Die Quantifizierung ist aber nicht genau möglich und wurde daher vernachlässigt. Weiterhin wurde entsprechend dem Analysezertifikat des Lieferanten der Chemikalien die Auswirkung einer Verunreinigung mit $0,05 \text{ Gew-\%}$ Wasser durch $\Delta \rho_{L,Reinheit}$ berücksichtigt. Die kombinierte Messunsicherheit



beträgt $0,11 \text{ kg m}^{-3}$ bzw. $0,123 \text{ kg m}^{-3}$ für das weniger genaue Gerät von Anton Paar. Die in der Arbeit dargestellten Messunsicherheiten wurden mit den jeweiligen Standardabweichungen der Mittelwerte berechnet.

Tabelle 9.19: Beispielhafte Berechnung der kombinierten Messunsicherheit $u_c(\rho_L)$ der Flüssigkeitsdichte für das Messgerät Mettler Toledo DE 51

| Messgröße | Schätzwert: x_i | Standardunsicherheit: $u(x_i)$ | Sensitivitätskoeffizient: c_i | Unsicherheitsbeitrag: $u_i \cdot c_i$ | Index |
|--|-------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|--------|
| $\rho_{L,Anzeige} [\text{kg m}^{-3}]$ | 800 | 0,028 | 1 | 0,028 | 6,5 % |
| $\Delta\rho_{L,Aufl.} [\text{kg m}^{-3}]$ | 0 | 0,003 | 1 | 0,003 | 0,1 % |
| $\Delta\rho_{L,Reinheit} [\text{kg m}^{-3}]$ | 0 | 0,100 | 1 | 0,100 | 82,7 % |
| $\Delta T_{T-Probe} [\text{K}]$ | 0 | 0,040 | 0,85 | 0,034 | 9,6 % |
| $\Delta\rho_{L,Kalibrierung} [\text{kg m}^{-3}]$ | 0 | 0,012 | 1 | 0,012 | 1,2 % |
| $\rho_L [\text{kg m}^{-3}]$ | 800 | 0,110 | | | |

Tabelle 9.20: Beispielhafte Berechnung der kombinierten Messunsicherheit $u_c(\rho_L)$ der Flüssigkeitsdichte für das Messgerät Anton Paar DMA 4100 M

| Messgröße | Schätzwert: x_i | Standardunsicherheit: $u(x_i)$ | Sensitivitätskoeffizient: c_i | Unsicherheitsbeitrag: $u_i \cdot c_i$ | Index |
|--|-------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|--------|
| $\rho_{L,Anzeige} [\text{kg m}^{-3}]$ | 800 | 0,028 | 1 | 0,028 | 5,2 % |
| $\Delta\rho_{L,Aufl.} [\text{kg m}^{-3}]$ | 0 | 0,029 | 1 | 0,029 | 5,5 % |
| $\Delta\rho_{L,Reinheit} [\text{kg m}^{-3}]$ | 0 | 0,100 | 1 | 0,100 | 82,7 % |
| $\Delta T_{T-Probe} [\text{K}]$ | 0 | 0,060 | 0,85 | 0,051 | 17,2 % |
| $\Delta\rho_{L,Kalibrierung} [\text{kg m}^{-3}]$ | 0 | 0,030 | 1 | 0,030 | 6,0 % |
| $\rho_L [\text{kg m}^{-3}]$ | 800 | 0,123 | | | |

9.4.5 Messunsicherheit der Messung der Viskosität

Die zur Berechnung der kombinierten Messunsicherheit der Viskosität zu berücksichtigenden Faktoren sind in Tabelle 9.21 aufgeführt. Beispielhaft wurde ein Wert von 2 mPas als Mittelwert mehrerer Einzelmessungen ausgewählt. Die ausgewählte Standardunsicherheit von 0,008 mPas ist der Mittelwert der Standardabweichung der Messungen. Der Wert $\Delta\eta_{L,Aufl.}$ ist durch die Auflösung der ausgegebenen Messwerte von 0,01 mPas gegeben. Der Wert $\Delta\eta_{L,Füllmenge}$ beschreibt den Einfluss der Benetzung des Randes des Messkegels. Der Wert $\Delta\eta_{L,Drehm.}$ resultiert aus der Unsicherheit der Drehmomentmessung (direkte Messgröße). Des Weiteren wurde berücksichtigt, dass der Messwert der Viskosität durch eine Abweichung der Proben temperatur vom Sollwert beeinflusst wird. Hier wurde die Messunsicherheit der geräteinternen Temperaturmessung von 0,03 K und die bei Messbeginn verbleibende Abweichung des Anzeigewertes vom Sollwert berücksichtigt. Letztere betrug bei 20 °C etwa 0,01 K und bei 60 °C 0,03 K. Es resultiert: $0,04 \dots \Delta T \dots 0,06$. Die Sensitivitätskoeffizienten $c_{\Delta T}$ wurden mit Gl. 9.37 anhand der Korrelationen der konzentrationsgewichteten Reinstoffviskositäten abgeschätzt.

$$c_i = \frac{\partial \eta_m}{\partial T} \approx \frac{\Delta \eta_1}{\Delta T} \cdot x_1 + \frac{\Delta \eta_2}{\Delta T} \cdot x_2 \quad \text{Gl. 9.37}$$



Die kombinierte Messunsicherheit beträgt 0,063 mPas. Die erweiterte Messunsicherheit beträgt bei 4 Einzelmessungen und einem Vertrauensniveau von 95 % : $U = k \cdot u_c = 3,182 \cdot 0,063 \text{ mPas} = 0,2 \text{ mPas}$. Die in der Arbeit dargestellten Messunsicherheiten wurden mit den jeweiligen Standardabweichungen der Mittelwerte berechnet.

Tabelle 9.21: Berechnung der kombinierten Messunsicherheit $u_c(\eta_L)$ der Flüssigkeitsviskosität mit mittleren Werten des Gemisches MB/MP

| Messgröße | Schätzwert: x_i | Standardunsicherheit: $u(x_i)$ | Sensitivitätskoeffizient: c_i | Unsicherheitsbeitrag: $u_i \cdot c_i$ | Index |
|-----------------------------------|-------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|--------|
| $\eta_{L,Anzeige}$ [mPas] | 2,000 | 0,008 | 1 | 0,008 | 1,6 % |
| $\Delta\eta_{L,Aufl.}$ [mPas] | 0 | 0,003 | 1 | 0,003 | 0,2 % |
| $\Delta\eta_{L,Füllmenge}$ [mPas] | 0 | 0,040 | 1 | 0,040 | 40,4 % |
| $\Delta\eta_{L,Drehm.}$ [mPas] | 0 | 0,037 | 1 | 0,037 | 34,6 % |
| $\Delta T_{T-Probe}$ [K] | 0 | 0,050 | 0,086 | 0,004 | 0,47 % |
| $\Delta\eta_{L,Reinheit}$ [mPas] | 0 | 0,040 | 1 | 0,030 | 22,7 % |
| η_L [mPas] | 2,000 | 0,063 | | | |

9.5 Bewertung der Messunsicherheit der VLE-Daten

9.5.1 Messunsicherheit der Satttdampfdrücke

Basis der Beschreibung des VLE der Testgemische sind die Dampfdruckkurven der Reinstoffe. Im Folgenden wird die Genauigkeit der Dampfdruckmessungen betrachtet. Hierzu erfolgt für MB/MP ein Vergleich der experimentellen Daten mit Literaturwerten, für CB/EB werden unterschiedliche Literaturdaten verglichen. Ziel ist eine Aussage über die Genauigkeit für die Berechnung des Trennfaktors abzuleiten.

Für die Dampfdrücke der Reinstoffe MB und MP zeigt Abbildung 9.5 die prozentuale Abweichung verschiedener experimenteller Daten von den gewählten Korrelationen. Die für MB und MP (Bradtmöller und Scholl, 2016) gemessenen Werte weisen eine Streuung von weniger als $\pm 0,75$ % um die Regressionen auf. Die Fehlerbalken zeigen die kombinierte Standardmessunsicherheit, die bei 25 °C $u_c(p_i^0) \approx 1 \text{ mbar}$ und damit bis zu 7 % des Messwertes beträgt. Für MB stimmen die Messwerte sehr gut mit denen von (Butler et al., 1935) überein. Durch (Kulikov et al., 2001) wurden signifikant höhere Satttdampfdrücke bestimmt, was in positiven Abweichungen gegenüber der in dieser Arbeit verwendeten Korrelation von mehr als 3 % resultiert. Kulikov et al. verwendeten eine indirekte Messmethode. Demgegenüber zeigen die Ergebnisse von (Sundberg et al., 2012) eine mit der Temperatur zunehmende negative Abweichung, welche, mit -0,8 % in geringerem Maße, auch für die Werte von (Senol, 1998) und (Aucejo et al., 1994) gegeben ist.

Für 2-Methyl-1-propanol (Isobutanol) liegen mehr Vergleichswerte vor. Während die Ergebnisse von (Martínez et al., 2003) und (Brown et al., 1969) innerhalb der kombinierten Standardmessunsicherheit der Ergebnisse dieser Arbeit liegen, wurden durch (Butler et al., 1935) höhere Satttdampfdrücke gemessen. Bei Temperaturen über 80 °C geben alle weiteren Quellen niedrigere Satttdampfdrücke an. Da dieses Verhalten analog für 2-Methyl-2-butanol vorliegt,

kann eine Ungenauigkeit in der Kalibrierkette von Druck- und Temperatursensor nicht ausgeschlossen werden.

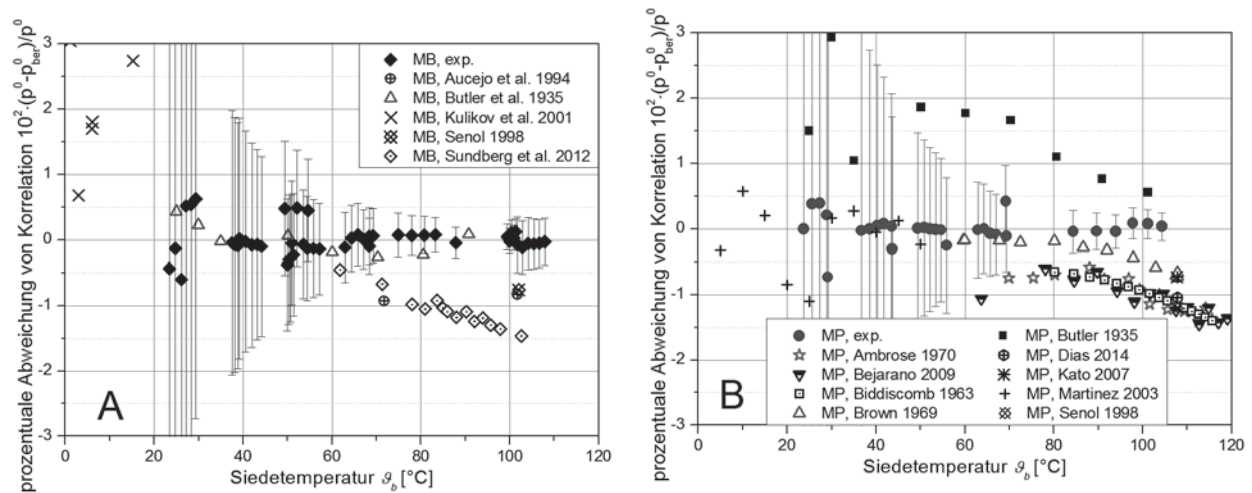


Abbildung 9.5: Prozentuale Abweichung experimenteller Sattampfdrücke (p^0) von den in dieser Arbeit verwendeten Korrelationen (p^0_{ber}); Grafiken A und B aus (Bradtmöller und Scholl, 2016); A: 2-Methyl-2-butanol (MB): (Aucejo et al., 1994), (Butler et al., 1935), (Kulikov et al., 2001), (Senol, 1998), (Sundberg et al., 2012); B: 2-Methyl-1-propanol (MP): (Ambrose und Sprake, 1970); (Bejarano et al., 2009), (Biddiscombe et al., 1963), (Brown et al., 1969), (Butler et al., 1935), (Dias et al., 2014), (Kato et al., 2007), (Martínez et al., 2003), (Senol, 1998); Fehlerbalken sind die kombinierten Standardmessunsicherheiten

Die von den Fehlerbalken gezeigte kombinierte Standardmessunsicherheit der experimentellen Werte dieser Arbeit wird im Wesentlichen durch die Messunsicherheit des Drucksensors von 1 mbar (0,1 % Fullscale) verursacht. Mit steigender Temperatur nimmt der absolute Wert der kombinierten Standardmessunsicherheit durch den Einfluss der Messunsicherheit des Temperatursensors zu. Maximal wird ein Wert von $u_c(p^0) \approx 1,9$ mbar erreicht. Bezogen auf den Wert der Sattampfdrücke sinkt die prozentuale Abweichung aber auf etwa 0,2 %. Die Abweichung der Literaturwerte von etwa -1 % entspräche einer Abweichung der Druckmessung um 10 mbar oder der Temperaturmessung um 0,3 K. Es ist zu berücksichtigen, dass auch die dargestellten Literaturwerte einer Messunsicherheit unterliegen, wobei Werte von 0,05 K bis 0,1 K für die Unsicherheit der Temperaturmessung angegeben wurden und die Druckmessung häufig nicht genauer war als in dieser Arbeit. Wird weiterhin beachtet, dass die Werte von $u_c(p^0)$ mit einem Faktor von 2 zu multiplizieren sind, um den Bereich zu erhalten, in dem der Mittelwert der Grundgesamtheit mit 95 % Wahrscheinlichkeit liegt, relativieren sich die Abweichungen bei 100 °C. Für eine zukünftige Aufklärung des Sachverhaltes sind folgende Punkte zu beachten: Der verwendete Temperatursensor weist eine 4-Leiterschaltung auf, der die Temperatureinflüsse auf die Leiter minimiert. Diese geht jedoch nicht bis zur Messspitze. Da die Eintauchtiefe der Sensoren bei der Kalibrierung technisch bedingt nicht dem Einbauzustand entsprach, kann es zu Abweichungen gekommen sein. Für eine substantielle Verbesserung sollte in Zukunft das für die Kalibrierung verwendete Normal direkt als Sensor verwendet werden. Da jedoch beide Reinstoffe zeitnah mit den gleichen Sensoren untersucht wurden, sind mögliche Abweichungen für alle Messwerte ähnlich. Relevant bei der Berechnung von Aktivitätskoeffizienten aus den Sattampfdrücken und den T - xy -Daten des binären Gemisches MB/MP ist vielmehr die Reproduzierbarkeit der Messungen. Wird hierzu die Streuung der Messwerte genauer betrachtet, ist diese signifikant geringer als die kombinierte Standardmessunsicherheit. Dies ist dadurch zu begrün-



den, dass sie aus der Wiederholgenauigkeit bzw. Präzision der verwendeten Druck- und Temperatursensoren resultiert. Diese ist zwischen der Auflösung (0,03 mbar / 0,01 K) und den Messunsicherheiten (1 mbar / 0,03 K) der Sensoren einzuordnen. Für Siedetemperaturen $\vartheta_b < 60$ °C sinken die Dampfdrücke unter 100 mbar, wodurch die Präzision der Drucksensoren der entscheidende Faktor wird und zu der beobachteten Zunahme der Streuung führt. Bei Siedetemperaturen von $\vartheta_b \approx 25$ °C werden mit etwa 20 mbar die niedrigsten Satttdampfdrücke erreicht. Hier resultiert aus der Auflösung der Druckmessung eine prozentuale Abweichung von 0,15 %. Die Wiederholbarkeit ist also entsprechend der experimentellen Streuung von 0,5 % um einen Faktor von 3 größer. Es resultiert ein Wert von 0,1 mbar für die Wiederholbarkeit der Dampfdruckmessung.

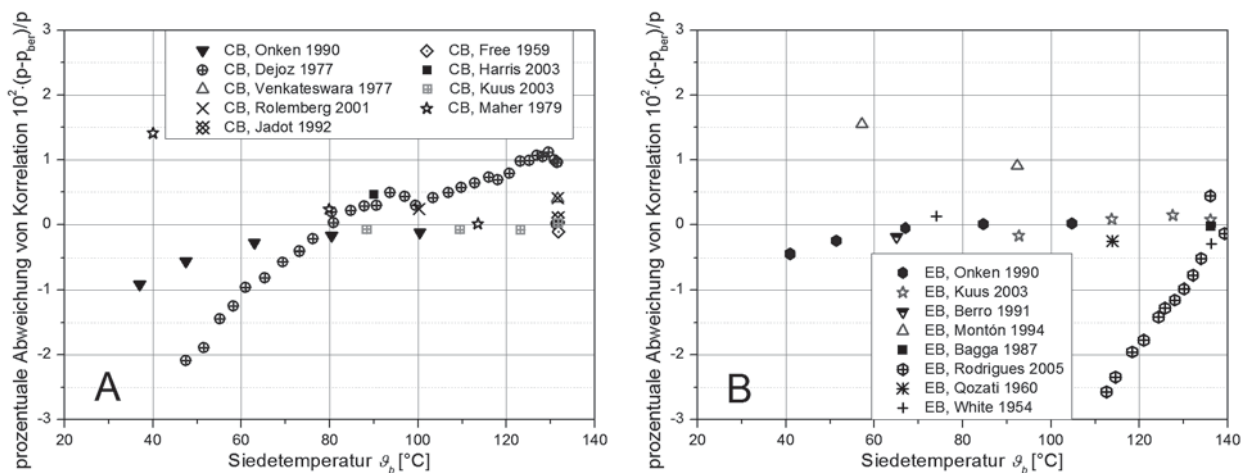


Abbildung 9.6: Prozentuale Abweichung experimenteller Satttdampfdrücke (p^0) von den in dieser Arbeit verwendeten Korrelationen (p_{ber}^0); A: Chlorbenzol (CB): (Onken und Arlt, 1990), (Dejoj et al., 1997), (Free und Hutchinson, 1959), (Harris et al., 2003), (Kuus et al., 2003), (Rao et al., 1977), (Rolemberg und Krähenbühl, 2001), (Maher und Smith, 1979), (Jadot und Fraiha, 1992); B: Ethylbenzol (EB): (Onken und Arlt, 1990), (Kuus et al., 2003), (Berro et al., 1991), (Montón und Llopis, 1994), (Bagga et al., 1987), (Rodrigues et al., 2005), (Qozati und Van Winkle, 1960), (White und Winkle, 1954); Fehlerbalken in A und B sind die kombinierten Messunsicherheiten der Messwerte, siehe Kapitel 9.4.1

Für CB und EB wurden die Korrelation und Parameter von (Ottenbacher et al., 2011) zur Berechnung der Satttdampfdrücke und der Auswertung der Rektifikationsversuche ausgewählt. Die Satttdampfdrücke aus (Onken und Arlt, 1990) weichen bei Umgebungsdruck und den resultierenden Siedetemperaturen von etwa 130 °C nicht ab, divergieren aber für niedrigere Drücke um bis zu -0,5% (EB) und -1% (CB). Da das Gemisch CB/EB sehr engsiedend ist, hat dies bereits einen Einfluss auf die Berechnung des Trennfaktors, wie in Kapitel 9.5.2 gezeigt wird. Angaben aus anderen Literaturstellen sind hauptsächlich für höhere Temperaturen und Drücke vorhanden und weichen teilweise ((Dejoj et al., 1997) für CB und (Rodrigues et al., 2005) für EB) stark von den Daten von Ottenbacher und Onken und Arlt ab. Werden die zuvor genannten stark abweichenden Quellen nicht berücksichtigt, liegt die Streuung der Werte bei $\pm 0,3 \dots 0,5$ %.

Die Abweichungen entsprechen damit etwa den experimentellen Ergebnissen für MB und MP und sind durch die Eigenschaften gebräuchlicher Druck- Temperatursensoren bedingt. Eine Verbesserung der Messgenauigkeit ist zwar möglich, aber mit erhöhten Kosten verbunden. Auch



wäre bei geringem Druck ggf. der durch die Dampfströmung zwischen Temperaturmessstelle und Kondensator auftretende Druckverlust zu berücksichtigen.

Zusammenfassend ist bei Betriebsdrücken von 20 mbar bis 50 mbar für beide Stoffsysteme mit einer verringerten Genauigkeit der Daten zu rechnen. Dabei ist zu beachten, dass die Genauigkeitsanforderungen an die Sattdampfdrücke von CB und EB höher sind, da das Gemisch sehr engsiedend ist und der Trennfaktor unter Annahme idealen Verhaltens direkt aus dem Quotienten $p^0_1(T_b) / p^0_2(T_b)$ der Sattdampfdrücke berechnet wird.

9.5.2 Verhalten und Messunsicherheit der Trennfaktoren der binären Gemische

Wie in Kapitel 9.4.3 gezeigt wurde, ist die Standardmessunsicherheit des Trennfaktors α_{12} ein Faktor für die Berechnung der kombinierten Standardmessunsicherheit des HETP-Wertes. Daher werden die Trennfaktoren und die berechneten Messunsicherheiten im Folgenden dargestellt. Das Testgemisch CB/EB weist in guter Näherung ein ideales VLE-Verhalten auf. Auch wenn sich die Moleküle des Gemisches MB/MP nur durch eine Methylgruppe unterscheiden, liegt für das neue, viskose Testgemisch kein ideales Verhalten vor.

Die nach Gl. 2.2 aus dem Quotienten der Molanteile berechneten Trennfaktoren des Gemisches MB/MP sind in Abbildung 9.7 über dem Molanteil des Leicht sieders 2-Methyl-2-butanol dargestellt. Es zeigt sich ein Anstieg des Trennfaktors mit Zunahme des Molanteils des Leicht sieders. Weiterhin steigt der Trennfaktor für geringe Drücke und die Abhängigkeit von der Zusammensetzung nimmt zu. Dabei ist der Druck die im Experiment eingestellte Variable, das Gleichgewichtsverhalten ändert sich in Abhängigkeit der resultierenden Siedetemperaturen. Diese betragen 24 °C bei 20 mbar und 106 °C bei 950 mbar.

Wie in (Bradt Möller und Scholl, 2016) beschrieben, wurden Parameter für das NRTL-Modell durch Minimierung der Fehlerquadrate zwischen den berechneten und experimentell bestimmten Trennfaktoren angepasst. Die Fehlerbalken zeigen die kombinierte Standardmessunsicherheit $u_c(\alpha_{12})$ der experimentell bestimmten Trennfaktoren. Dabei wurde $u_c(\alpha_{12})$ aus der Messunsicherheit der Bestimmung der Molanteile hergeleitet (siehe Kapitel 9.4.3). Einen weiteren Beitrag zur Messunsicherheit stellt die Probenahme bei der VLE-Bestimmung dar, bei der Proben entnommen werden können, die nicht vollständig den Gleichgewichtszuständen von Dampf- und Flüssigphase entsprechen. Dies ist aber schwer quantifizierbar.

Werden die experimentellen Daten unter Berücksichtigung der Fehlerbalken mit den berechneten Werten verglichen, kann festgehalten werden, dass das Modell die Daten allgemein gut beschreibt. Es ist anzumerken, dass $u_c(\alpha_{12})$ den Bereich angibt, in dem der Erwartungswert des Trennfaktors mit einer Wahrscheinlichkeit von $\sim 67\%$ liegt. Die Abweichung der einzelnen Datenpunkte nimmt mit abnehmendem Druck tendenziell zu. Hierfür sind zwei mögliche Ursachen zu nennen. Zum einen beinhaltet die Bestimmung der Trennfaktoren die durch NRTL berechneten Aktivitätskoeffizienten und die Sattdampfdrücke der Reinstoffe. Die Genauigkeit dieser sinkt für geringe Drücke wie zuvor diskutiert. Zum anderen mussten die Proben bei 20 mbar durch Probenahmeröhrchen ausgeschleust werden. Dabei wurde eine größere Probenmenge entnommen. Die Wahrscheinlichkeit einer Abweichung der Proben vom Gleichgewichtszustand steigt dadurch. Die Zunahme der kombinierten Standardmessunsicherheit für hohe und niedrige Leichtsiederanteile, die aus der Bestimmung der Molanteile mittels GC resultiert, findet hingegen keine Entsprechung in einer stärkeren Streuung der experimentellen Werte.

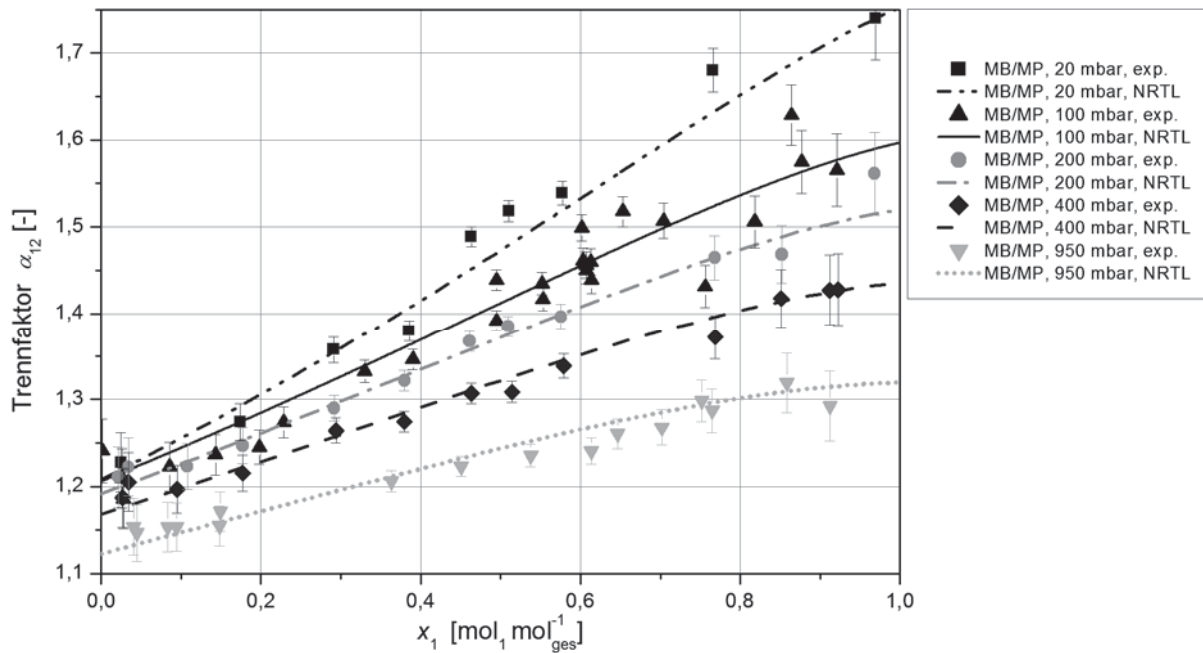


Abbildung 9.7: Trennfaktoren α_{12} des Testgemisches MB/MP aus (Bradtmöller und Scholl, 2016); Fehlerbalken stellen die kombinierte Standardmessunsicherheit $u_c(\alpha_{12})$ dar

In der Auswertung der Trennleistungsmessungen wird die hier dargestellte Messunsicherheit den Werten von $\alpha_{12} = \gamma_1/\gamma_2 \cdot p_1^0/p_2^0$ zugeordnet. Es ist festzuhalten, dass dafür strenggenommen die Messunsicherheit der Aktivitätskoeffizienten und der Satttdampfdrücke heranzuziehen wären. Auf Basis der Streuung der experimentellen Werte in Abbildung 9.7 kann jedoch die Annahme getroffen werden, dass die in dieser Arbeit gewählte Berechnungsmethode eine gute Abschätzung liefert. Es sei angemerkt, dass in der einschlägigen Literatur teilweise die Messunsicherheiten der Molanteile beim Vergleich von experimentellen Konzentrationsprofilen mit Berechnungen angegeben werden (Shilkin und Kenig, 2005), für Trennleistungsmessungen in großskaligen Kolonnen (z.B. Fractionation Research Inc.) für die HETP-Werte jedoch keine Angaben zur Messunsicherheit öffentlich zugänglich sind (Del Carlo et al., 2006; Olujčić et al., 2004, 2013; Rocha et al., 1996).

Da für das Gemisch CB/EB ideales VLE-Verhalten vorliegt, werden die Aktivitätskoeffizienten in Gl. 3.4 zu eins und der Trennfaktor kann aus dem Quotient der Satttdampfdrücke berechnet werden. In Abbildung 9.8 sind die Trennfaktoren dargestellt, die aus den von (Onken und Arlt, 1990) gegebenen Molanteilen berechnet wurden und jene, die aus dem Quotient der Satttdampfdrücke resultieren. Des Weiteren sind die Trennfaktoren dargestellt, die sich aus den Satttdampfdruckkorrelationen nach (Ottenbacher et al., 2011) ergeben.

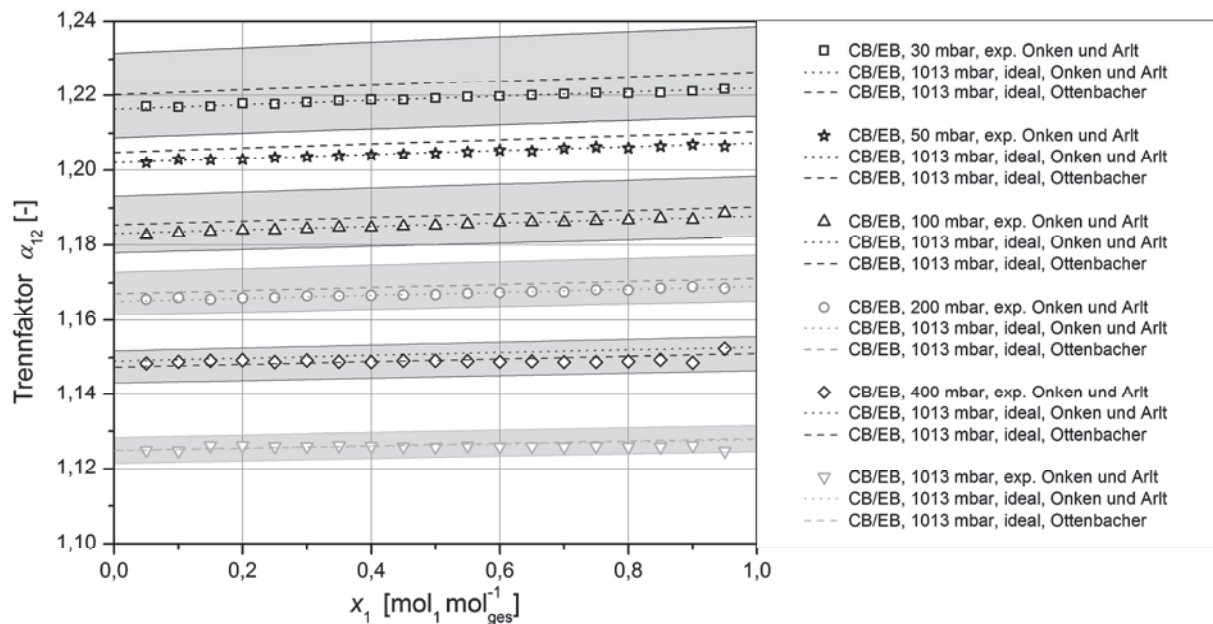


Abbildung 9.8: Trennfaktoren α_{12} des Gemisches CB/EB; Einzelwerte: berechnet aus Molanteilen aus (Onken und Arlt, 1990); Modellwert: Annahme idealen Gleichgewichtverhaltens, Parameter zur Berechnung der Satttdampfdrücke aus (Onken und Arlt, 1990) und (Ottenbacher et al., 2011); Graue Flächen: Standardmessunsicherheit des Trennfaktors

Gegenüber dem zuvor beschriebenen Testgemisch MB/MP liegt für CB/EB keine signifikante Abhängigkeit des Trennfaktors vom Molanteil des Leicht sieders bzw. der resultierenden Siedetemperatur der Mischung vor. Auch die Zunahme des Trennfaktors mit abnehmendem Druck ist sehr gering ausgeprägt. Es zeigt sich, dass die von Onken und Arlt angegebenen Dampfdruckkorrelationen sehr gut zu den xy-Daten passen. Es treten nur sehr geringe Abweichungen auf bzw. sind diese auf die Datenpaare beim höchsten Leichtsiederanteil bei den Messreihen 1013 mbar und 400 mbar beschränkt. Während die Trennfaktoren beider Autoren bei 1013 mbar übereinstimmen, werden nach Ottenbacher Werte mit zunehmender Abweichung bei abnehmendem Druck berechnet. Die absolute Abweichung ist aber auch bei 30 mbar mit $\alpha_{12, \text{Ottenbacher}} - \alpha_{12, \text{O\&A}} = 0,004$ gering. Aufgrund der größeren Datenbasis der gemessenen Satttdampfdrücke werden in dieser Arbeit Korrelation und Parameter von Ottenbacher et al. verwendet. Die Standardmessunsicherheit der Dampfdruckmesswerte wurde aus der Darstellung der Rohdaten der Satttdampfdrücke in Ottenbacher et al. abgeleitet. Auf Basis dieser Unsicherheit wurde die kombinierte Standardmessunsicherheit des Trennfaktors $u_c(\alpha_{12, \text{Ottenbacher}})$ bestimmt (siehe Kapitel 9.4.2). Diese Messunsicherheit ist in Abbildung 4.1 durch die grau gefüllten Bänder dargestellt. Die Breite der Bänder nimmt für geringe Drücke zu, wobei für alle Druckniveaus die aus xy-Daten und nach Onken und Arlt ideal berechneten Trennfaktoren erfasst werden. Die Trennfaktoren nach Ottenbacher et al. können daher gegenüber den Daten von Onken und Arlt im Rahmen der Messunsicherheiten als konsistent betrachtet werden.

Entsprechend der Zunahme von $u_c(\alpha_{\text{CB,EB}})$ nimmt die Messunsicherheit der in Kapitel 5 dargestellten HETP-Werte für das Gemisch CB/EB also für geringe Betriebsdrücke der Kolonne zu. Eine Verbesserung könnte hier erreicht werden, wenn eine Messung des VLE von CB/EB unter Verwendung eines Drucksensors durchgeführt wird, der speziell für $p < 100$ mbar eine geringere Messunsicherheit aufweist.



9.6 Rohdaten der Trennleistungsmessungen

Tabelle 9.22: Rohdaten der Trennleistungsmessungen mit Mellapak 500.Y und CB/EB

| 200 mbar | | | | | | | | | | |
|-------------------|--|--------------------|------------------|------------------|-------------|------------------|-----------|--------------------|--------------------------------|---------------------|
| $F_{G,m}$ | $w_{L,m}$ | \dot{m}_K | $x_{1,K}$ | $x_{1,ZS4}$ | $p_{ges,K}$ | $x_{1,m}$ | $T_{b,m}$ | dp/dz_m | h_L | HETP _{ges} |
| Pa ^{0,5} | m ³ m ⁻² h ⁻¹ | kg h ⁻¹ | mol ₁ | mol ₁ | bar | mol ₁ | °C | Pa m ⁻¹ | m ³ m ⁻³ | m |
| 0,67 | 2,19 | 4,126 | 0,804 | 0,426 | 0,200 | 0,615 | 82,0 | 47 | | 0,224 |
| 1,01 | 3,31 | 6,210 | 0,800 | 0,406 | 0,200 | 0,603 | 82,1 | 86 | | 0,217 |
| 1,35 | 4,39 | 8,331 | 0,789 | 0,386 | 0,200 | 0,588 | 82,3 | 144 | | 0,215 |
| 1,55 | 5,12 | 9,619 | 0,795 | 0,415 | 0,201 | 0,605 | 82,0 | 249 | | 0,226 |
| 1,82 | 6,02 | 11,257 | 0,795 | 0,403 | 0,200 | 0,599 | 82,4 | 264 | | 0,219 |
| 1,91 | 6,29 | 11,830 | 0,803 | 0,400 | 0,200 | 0,602 | 82,4 | 289 | | 0,212 |
| 2,07 | 6,80 | 12,855 | 0,785 | 0,366 | 0,200 | 0,576 | 82,7 | 348 | | 0,207 |
| 2,29 | 7,62 | 14,254 | 0,804 | 0,389 | 0,199 | 0,597 | 82,6 | 440 | | 0,206 |
| 2,47 | 8,28 | 15,499 | 0,805 | 0,386 | 0,202 | 0,596 | 82,7 | 575 | | 0,203 |
| 2,63 | 8,93 | 16,606 | 0,794 | 0,354 | 0,202 | 0,574 | 83,0 | 714 | | 0,195 |
| 2,79 | 9,52 | 17,684 | 0,801 | 0,357 | 0,202 | 0,579 | 83,2 | 834 | | 0,193 |
| 2,91 | 10,08 | 18,681 | 0,828 | 0,308 | 0,200 | 0,568 | 84,7 | 1723 | | 0,159 |
| 2,91 | 9,81 | 18,369 | 0,817 | 0,359 | 0,200 | 0,588 | 83,4 | 873 | | 0,184 |
| 2,96 | 10,28 | 19,063 | 0,841 | 0,292 | 0,200 | 0,567 | 84,9 | 1796 | | 0,148 |
| 100 mbar | | | | | | | | | | |
| $F_{G,m}$ | $w_{L,m}$ | \dot{m}_K | $x_{1,K}$ | $x_{1,ZS4}$ | $p_{ges,K}$ | $x_{1,m}$ | $T_{b,m}$ | dp/dz_m | h_L | HETP _{ges} |
| Pa ^{0,5} | m ³ m ⁻² h ⁻¹ | kg h ⁻¹ | mol ₁ | mol ₁ | bar | mol ₁ | °C | Pa m ⁻¹ | m ³ m ⁻³ | m |
| 0,57 | 1,34 | 2,559 | 0,797 | 0,355 | 0,099 | 0,576 | 64,1 | 36 | | 0,215 |
| 0,83 | 1,95 | 3,708 | 0,778 | 0,359 | 0,099 | 0,569 | 64,0 | 62 | | 0,231 |
| 0,94 | 2,21 | 4,210 | 0,780 | 0,368 | 0,099 | 0,574 | 64,1 | 89 | | 0,234 |
| 1,35 | 3,18 | 6,044 | 0,781 | 0,374 | 0,099 | 0,577 | 64,3 | 145 | | 0,237 |
| 1,63 | 3,84 | 7,295 | 0,787 | 0,346 | 0,099 | 0,567 | 64,5 | 214 | | 0,217 |
| 1,89 | 4,54 | 8,554 | 0,756 | 0,332 | 0,101 | 0,544 | 65,3 | 276 | | 0,229 |
| 2,10 | 4,92 | 9,735 | 0,873 | 0,481 | 0,104 | 0,677 | 65,7 | 337 | | 0,209 |
| 2,30 | 5,56 | 10,520 | 0,776 | 0,325 | 0,101 | 0,550 | 65,6 | 394 | | 0,213 |
| 2,51 | 5,91 | 11,345 | 0,783 | 0,323 | 0,098 | 0,553 | 65,2 | 486 | | 0,208 |
| 2,68 | 6,52 | 12,371 | 0,801 | 0,314 | 0,100 | 0,557 | 66,2 | 669 | | 0,193 |
| 2,98 | 7,32 | 13,788 | 0,787 | 0,295 | 0,099 | 0,541 | 66,4 | 770 | | 0,192 |
| 3,09 | 7,61 | 14,544 | 0,844 | 0,331 | 0,100 | 0,587 | 67,0 | 1026 | | 0,174 |
| 3,13 | 7,67 | 14,602 | 0,837 | 0,348 | 0,100 | 0,592 | 66,9 | 929 | | 0,184 |
| 3,19 | 8,01 | 15,227 | 0,838 | 0,301 | 0,102 | 0,569 | 67,9 | 1270 | | 0,166 |
| 3,25 | 8,14 | 15,587 | 0,865 | 0,317 | 0,102 | 0,591 | 68,2 | 1433 | | 0,158 |
| 3,25 | 8,23 | 15,725 | 0,865 | 0,317 | 0,102 | 0,591 | 68,8 | 1683 | | 0,157 |
| 50 mbar | | | | | | | | | | |
| $F_{G,m}$ | $w_{L,m}$ | \dot{m}_K | $x_{1,K}$ | $x_{1,ZS4}$ | $p_{ges,K}$ | $x_{1,m}$ | $T_{b,m}$ | dp/dz_m | h_L | HETP _{ges} |
| Pa ^{0,5} | m ³ m ⁻² h ⁻¹ | kg h ⁻¹ | mol ₁ | mol ₁ | bar | mol ₁ | °C | Pa m ⁻¹ | m ³ m ⁻³ | m |
| 0,50 | 0,84 | 1,630 | 0,864 | 0,458 | 0,050 | 0,661 | 47,5 | 52 | | 0,231 |
| 0,68 | 1,16 | 2,237 | 0,848 | 0,431 | 0,050 | 0,640 | 47,7 | 56 | | 0,233 |
| 1,02 | 1,71 | 3,315 | 0,855 | 0,413 | 0,049 | 0,634 | 47,5 | 95 | | 0,220 |
| 1,29 | 2,20 | 4,228 | 0,852 | 0,385 | 0,049 | 0,619 | 48,0 | 141 | | 0,210 |
| 1,49 | 2,58 | 4,959 | 0,851 | 0,396 | 0,050 | 0,623 | 48,6 | 182 | | 0,215 |
| 1,65 | 2,88 | 5,537 | 0,851 | 0,384 | 0,051 | 0,618 | 48,9 | 216 | | 0,209 |
| 1,95 | 3,43 | 6,591 | 0,845 | 0,396 | 0,051 | 0,621 | 49,3 | 298 | | 0,218 |
| 2,20 | 3,81 | 7,361 | 0,856 | 0,389 | 0,049 | 0,623 | 49,4 | 388 | | 0,207 |
| 2,28 | 4,08 | 7,816 | 0,850 | 0,379 | 0,050 | 0,614 | 50,0 | 442 | | 0,207 |
| 2,68 | 4,84 | 9,258 | 0,856 | 0,379 | 0,049 | 0,618 | 50,3 | 601 | | 0,202 |
| 2,94 | 5,44 | 10,354 | 0,857 | 0,364 | 0,050 | 0,611 | 51,3 | 775 | | 0,194 |
| 3,07 | 5,73 | 10,959 | 0,878 | 0,378 | 0,050 | 0,628 | 51,7 | 911 | | 0,184 |
| 3,07 | 5,73 | 10,959 | 0,878 | 0,378 | 0,050 | 0,628 | 51,7 | 911 | | 0,184 |
| 3,21 | 6,13 | 11,652 | 0,878 | 0,363 | 0,050 | 0,620 | 52,6 | 1090 | | 0,178 |
| 3,29 | 6,63 | 12,573 | 0,882 | 0,359 | 0,056 | 0,621 | 54,7 | 1188 | | 0,172 |

Tabelle 9.23: Rohdaten der Trennleistungsmessungen mit Mellapak 500.X und CB/EB

| 950 mbar | | | | | | | | | | |
|-------------------|--|--------------------|------------------|------------------|-------------|------------------|-----------|--------------------|--------------------------------|---------------------|
| $F_{G,m}$ | $w_{L,m}$ | \dot{m}_K | $x_{1,K}$ | $x_{1,ZS4}$ | $p_{ges,K}$ | $x_{1,m}$ | $T_{b,m}$ | dp/dz_m | h_L | HETP _{ges} |
| Pa ^{0,5} | m ³ m ⁻² h ⁻¹ | kg h ⁻¹ | mol ₁ | mol ₁ | bar | mol ₁ | °C | Pa m ⁻¹ | m ³ m ⁻³ | m |
| 0,20 | 1,48 | 2,480 | 0,533 | 0,231 | 0,951 | 0,382 | 132,2 | 31 | 0,042 | 0,220 |
| 0,41 | 3,08 | 5,151 | 0,514 | 0,234 | 0,948 | 0,374 | 132,0 | 42 | 0,057 | 0,238 |
| 0,96 | 7,01 | 11,953 | 0,558 | 0,290 | 0,950 | 0,424 | 131,9 | 88 | | 0,261 |
| 1,07 | 7,83 | 13,336 | 0,555 | 0,284 | 0,950 | 0,420 | 131,9 | 92 | 0,071 | 0,257 |
| 1,40 | 10,39 | 17,490 | 0,539 | 0,273 | 0,950 | 0,406 | 132,0 | 134 | 0,088 | 0,260 |
| 1,54 | 11,43 | 19,214 | 0,541 | 0,263 | 0,950 | 0,402 | 132,0 | 168 | | 0,247 |
| 1,63 | 12,09 | 20,286 | 0,527 | 0,255 | 0,950 | 0,391 | 132,1 | 204 | 0,097 | 0,250 |
| 1,91 | 14,18 | 23,748 | 0,522 | 0,245 | 0,950 | 0,384 | 132,2 | 274 | | 0,243 |
| 2,03 | 15,14 | 25,321 | 0,519 | 0,242 | 0,950 | 0,380 | 132,2 | 320 | | 0,242 |
| 200 mbar | | | | | | | | | | |
| $F_{G,m}$ | $w_{L,m}$ | \dot{m}_K | $x_{1,K}$ | $x_{1,ZS4}$ | $p_{ges,K}$ | $x_{1,m}$ | $T_{b,m}$ | dp/dz_m | h_L | HETP _{ges} |
| Pa ^{0,5} | m ³ m ⁻² h ⁻¹ | kg h ⁻¹ | mol ₁ | mol ₁ | bar | mol ₁ | °C | Pa m ⁻¹ | m ³ m ⁻³ | m |
| 0,63 | 2,15 | 3,872 | 0,634 | 0,292 | 0,201 | 0,463 | 82,8 | 40 | 0,046 | 0,266 |
| 0,84 | 2,87 | 5,170 | 0,618 | 0,279 | 0,200 | 0,449 | 83,0 | 55 | | 0,266 |
| 1,05 | 3,57 | 6,410 | 0,615 | 0,281 | 0,201 | 0,448 | 83,0 | 75 | | 0,271 |
| 1,20 | 4,07 | 7,341 | 0,621 | 0,293 | 0,200 | 0,457 | 82,9 | 91 | | 0,278 |
| 1,21 | 4,11 | 7,399 | 0,622 | 0,293 | 0,201 | 0,458 | 83,0 | 92 | | 0,277 |
| 1,21 | 4,14 | 7,417 | 0,597 | 0,276 | 0,201 | 0,437 | 83,2 | 93 | 0,058 | 0,280 |
| 1,29 | 4,36 | 7,932 | 0,621 | 0,293 | 0,200 | 0,457 | 82,8 | 107 | | 0,278 |
| 1,35 | 4,62 | 8,311 | 0,610 | 0,290 | 0,201 | 0,450 | 83,1 | 114 | | 0,284 |
| 1,67 | 5,75 | 10,207 | 0,559 | 0,241 | 0,200 | 0,400 | 83,3 | 169 | | 0,275 |
| 1,73 | 5,95 | 10,592 | 0,576 | 0,255 | 0,201 | 0,416 | 83,4 | 167 | 0,070 | 0,276 |
| 1,75 | 6,02 | 10,769 | 0,594 | 0,267 | 0,201 | 0,430 | 83,3 | 195 | 0,068 | 0,273 |
| 1,96 | 6,66 | 12,074 | 0,653 | 0,306 | 0,201 | 0,479 | 83,1 | 253 | | 0,263 |
| 2,07 | 6,98 | 12,722 | 0,633 | 0,285 | 0,200 | 0,459 | 83,2 | 277 | | 0,261 |
| 2,11 | 7,21 | 13,059 | 0,651 | 0,293 | 0,201 | 0,472 | 83,4 | 354 | | 0,254 |
| 2,13 | 7,31 | 13,143 | 0,620 | 0,287 | 0,201 | 0,453 | 83,2 | 205 | | 0,272 |
| 2,37 | 8,23 | 14,635 | 0,578 | 0,238 | 0,201 | 0,408 | 83,6 | 364 | 0,084 | 0,258 |
| 2,48 | 8,66 | 15,435 | 0,608 | 0,226 | 0,200 | 0,417 | 84,2 | 762 | | 0,227 |
| 2,49 | 8,82 | 15,563 | 0,570 | 0,195 | 0,200 | 0,383 | 84,9 | 1136 | | 0,222 |
| 2,66 | 9,24 | 16,480 | 0,599 | 0,235 | 0,200 | 0,417 | 83,8 | 515 | 0,093 | 0,241 |
| 2,77 | 9,70 | 17,333 | 0,620 | 0,223 | 0,200 | 0,421 | 84,7 | 1081 | | 0,218 |
| 2,78 | 9,73 | 17,334 | 0,610 | 0,222 | 0,200 | 0,416 | 84,5 | 932 | 0,128 | 0,223 |
| 100 mbar | | | | | | | | | | |
| $F_{G,m}$ | $w_{L,m}$ | \dot{m}_K | $x_{1,K}$ | $x_{1,ZS4}$ | $p_{ges,K}$ | $x_{1,m}$ | $T_{b,m}$ | dp/dz_m | h_L | HETP _{ges} |
| Pa ^{0,5} | m ³ m ⁻² h ⁻¹ | kg h ⁻¹ | mol ₁ | mol ₁ | bar | mol ₁ | °C | Pa m ⁻¹ | m ³ m ⁻³ | m |
| 0,74 | 1,79 | 3,304 | 0,655 | 0,281 | 0,100 | 0,468 | 65,2 | 47 | | 0,266 |
| 0,83 | 2,01 | 3,712 | 0,654 | 0,280 | 0,100 | 0,467 | 65,2 | 52 | | 0,266 |
| 1,04 | 2,56 | 4,628 | 0,576 | 0,230 | 0,100 | 0,403 | 65,6 | 70 | 0,049 | 0,277 |
| 1,22 | 2,95 | 5,453 | 0,650 | 0,286 | 0,100 | 0,468 | 65,4 | 100 | | 0,274 |
| 1,32 | 3,21 | 5,917 | 0,643 | 0,280 | 0,100 | 0,461 | 65,5 | 135 | | 0,274 |
| 1,35 | 3,33 | 5,984 | 0,546 | 0,214 | 0,100 | 0,380 | 65,7 | 111 | 0,055 | 0,282 |
| 1,40 | 3,44 | 6,213 | 0,569 | 0,225 | 0,100 | 0,397 | 65,7 | 116 | 0,057 | 0,277 |
| 1,63 | 3,93 | 7,279 | 0,629 | 0,268 | 0,100 | 0,448 | 65,6 | 163 | | 0,273 |
| 1,70 | 4,15 | 7,648 | 0,652 | 0,293 | 0,101 | 0,472 | 65,7 | 210 | | 0,278 |
| 1,86 | 4,60 | 8,295 | 0,554 | 0,223 | 0,100 | 0,388 | 66,0 | 216 | 0,069 | 0,285 |
| 1,91 | 4,67 | 8,616 | 0,654 | 0,285 | 0,101 | 0,469 | 65,8 | 229 | | 0,270 |
| 2,17 | 5,26 | 9,786 | 0,656 | 0,279 | 0,101 | 0,468 | 66,0 | 294 | | 0,262 |
| 2,18 | 5,46 | 9,844 | 0,563 | 0,212 | 0,100 | 0,388 | 66,4 | 348 | 0,077 | 0,268 |
| 2,46 | 6,06 | 11,194 | 0,665 | 0,278 | 0,101 | 0,471 | 66,2 | 390 | | 0,255 |
| 2,62 | 6,55 | 11,926 | 0,620 | 0,241 | 0,101 | 0,431 | 66,5 | 432 | | 0,255 |
| 2,67 | 6,70 | 12,202 | 0,620 | 0,239 | 0,101 | 0,430 | 66,6 | 468 | | 0,254 |
| 2,80 | 7,03 | 12,785 | 0,616 | 0,232 | 0,101 | 0,424 | 66,8 | 510 | 0,079 | 0,249 |
| 3,02 | 7,59 | 13,936 | 0,665 | 0,261 | 0,101 | 0,463 | 67,0 | 661 | 0,090 | 0,241 |



| $F_{G,m}$ | $w_{L,m}$ | \dot{m}_K | $x_{1,K}$ | $x_{1,ZS4}$ | $p_{ges,K}$ | $x_{1,m}$ | $T_{b,m}$ | dp/dz_m | h_L | HETP _{ges} |
|-------------------|--|--------------------|------------------|------------------|-------------|------------------|-----------|--------------------|--------------------------------|---------------------|
| Pa ^{0,5} | m ³ m ⁻² h ⁻¹ | kg h ⁻¹ | mol ₁ | mol ₁ | bar | mol ₁ | °C | Pa m ⁻¹ | m ³ m ⁻³ | m |
| 3,08 | 7,75 | 14,283 | 0,662 | 0,257 | 0,100 | 0,460 | 67,6 | 924 | | 0,240 |
| 3,09 | 7,80 | 14,357 | 0,684 | 0,249 | 0,100 | 0,467 | 67,8 | 995 | 0,113 | 0,221 |
| 3,09 | 7,78 | 14,256 | 0,662 | 0,248 | 0,101 | 0,455 | 67,1 | 711 | 0,084 | 0,234 |
| 50 mbar | | | | | | | | | | |
| $F_{G,m}$ | $w_{L,m}$ | \dot{m}_K | $x_{1,K}$ | $x_{1,ZS4}$ | $p_{ges,K}$ | $x_{1,m}$ | $T_{b,m}$ | dp/dz_m | h_L | HETP _{ges} |
| Pa ^{0,5} | m ³ m ⁻² h ⁻¹ | kg h ⁻¹ | mol ₁ | mol ₁ | bar | mol ₁ | °C | Pa m ⁻¹ | m ³ m ⁻³ | m |
| 0,60 | 1,04 | 1,951 | 0,688 | 0,275 | 0,051 | 0,481 | 49,6 | 35 | | 0,262 |
| 0,96 | 1,68 | 3,147 | 0,675 | 0,266 | 0,051 | 0,471 | 49,9 | 66 | | 0,264 |
| 0,97 | 1,69 | 3,181 | 0,676 | 0,282 | 0,051 | 0,479 | 49,8 | 66 | | 0,276 |
| 20 mbar | | | | | | | | | | |
| $F_{G,m}$ | $w_{L,m}$ | \dot{m}_K | $x_{1,K}$ | $x_{1,ZS4}$ | $p_{ges,K}$ | $x_{1,m}$ | $T_{b,m}$ | dp/dz_m | h_L | HETP _{ges} |
| Pa ^{0,5} | m ³ m ⁻² h ⁻¹ | kg h ⁻¹ | mol ₁ | mol ₁ | bar | mol ₁ | °C | Pa m ⁻¹ | m ³ m ⁻³ | m |
| 0,67 | 0,71 | 1,395 | 0,692 | 0,228 | 0,020 | 0,460 | 30,8 | 41 | 0,031 | 0,257 |
| 1,04 | 1,16 | 2,214 | 0,646 | 0,215 | 0,020 | 0,431 | 31,6 | 79 | 0,036 | 0,273 |
| 1,39 | 1,58 | 2,992 | 0,623 | 0,212 | 0,020 | 0,418 | 32,2 | 125 | 0,039 | 0,284 |
| 1,67 | 1,92 | 3,650 | 0,672 | 0,250 | 0,020 | 0,461 | 32,3 | 180 | 0,045 | 0,283 |
| 1,89 | 2,19 | 4,188 | 0,685 | 0,263 | 0,020 | 0,474 | 32,8 | 222 | 0,045 | 0,283 |
| 2,10 | 2,46 | 4,712 | 0,705 | 0,278 | 0,020 | 0,492 | 33,1 | 265 | 0,046 | 0,281 |
| 2,25 | 2,65 | 5,084 | 0,711 | 0,285 | 0,020 | 0,498 | 33,4 | 307 | | 0,280 |
| 2,29 | 2,75 | 5,187 | 0,653 | 0,232 | 0,020 | 0,443 | 34,0 | 332 | 0,052 | 0,278 |
| 2,56 | 3,11 | 5,882 | 0,649 | 0,226 | 0,020 | 0,438 | 34,8 | 396 | 0,054 | 0,274 |
| 2,59 | 3,30 | 6,191 | 0,654 | 0,209 | 0,020 | 0,431 | 36,3 | 567 | | 0,254 |
| 2,60 | 3,21 | 6,061 | 0,651 | 0,222 | 0,020 | 0,436 | 35,2 | 428 | 0,056 | 0,268 |
| 3,08 | 3,76 | 7,347 | 0,791 | 0,346 | 0,020 | 0,568 | 36,1 | 553 | 0,062 | 0,254 |
| 3,10 | 3,82 | 7,471 | 0,795 | 0,385 | 0,020 | 0,590 | 36,5 | 580 | 0,064 | 0,274 |
| 3,19 | 4,33 | 8,053 | 0,669 | 0,201 | 0,020 | 0,435 | 37,7 | 809 | 0,082 | 0,236 |
| 3,20 | 4,21 | 7,914 | 0,690 | 0,222 | 0,020 | 0,456 | 37,3 | 706 | 0,071 | 0,241 |

Tabelle 9.24: Rohdaten der Trennleistungsmessungen mit Mellapak 500.Y und MB/MP

| 200 mbar | | | | | | | | | | |
|-------------------|--|--------------------|------------------|------------------|-------------|------------------|-----------|--------------------|--------------------------------|---------------------|
| $F_{G,m}$ | $w_{L,m}$ | \dot{m}_K | $x_{1,K}$ | $x_{1,ZS4}$ | $p_{ges,K}$ | $x_{1,m}$ | $T_{b,m}$ | dp/dz_m | h_L | HETP _{ges} |
| Pa ^{0,5} | m ³ m ⁻² h ⁻¹ | kg h ⁻¹ | mol ₁ | mol ₁ | bar | mol ₁ | °C | Pa m ⁻¹ | m ³ m ⁻³ | m |
| 0,60 | 2,11 | 3,371 | 0,645 | 0,118 | 0,200 | 0,382 | 67,3 | 45 | 0,058 | 0,256 |
| 0,66 | 2,34 | 3,736 | 0,642 | 0,118 | 0,200 | 0,380 | 67,3 | 52 | 0,063 | 0,255 |
| 0,90 | 3,20 | 5,147 | 0,781 | 0,165 | 0,202 | 0,473 | 67,1 | 78,6 | 0,061 | 0,253 |
| 1,10 | 3,88 | 6,175 | 0,616 | 0,123 | 0,200 | 0,370 | 67,5 | 110,8 | 0,084 | 0,269 |
| 1,25 | 4,49 | 7,187 | 0,772 | 0,197 | 0,202 | 0,484 | 67,1 | 130,5 | 0,079 | 0,281 |
| 1,54 | 5,50 | 8,798 | 0,729 | 0,158 | 0,201 | 0,443 | 67,4 | 211,2 | 0,091 | 0,268 |
| 1,82 | 6,49 | 10,385 | 0,759 | 0,166 | 0,199 | 0,462 | 67,1 | 281,7 | 0,091 | 0,261 |
| 1,95 | 6,88 | 10,861 | 0,547 | 0,108 | 0,200 | 0,327 | 68,1 | 334,6 | | 0,273 |
| 2,17 | 7,68 | 12,133 | 0,530 | 0,102 | 0,200 | 0,316 | 68,3 | 439,5 | 0,106 | 0,269 |
| 2,32 | 8,35 | 13,374 | 0,718 | 0,141 | 0,202 | 0,430 | 67,8 | 497,9 | 0,113 | 0,253 |
| 2,43 | 8,75 | 14,045 | 0,724 | 0,137 | 0,202 | 0,430 | 67,9 | 579,3 | 0,127 | 0,247 |
| 2,50 | 9,03 | 14,523 | 0,767 | 0,144 | 0,201 | 0,456 | 67,7 | 649,2 | 0,126 | 0,237 |
| 2,62 | 9,46 | 15,274 | 0,766 | 0,132 | 0,201 | 0,449 | 68,0 | 802,8 | 0,183 | 0,224 |
| 2,72 | 9,94 | 16,104 | 0,795 | 0,123 | 0,200 | 0,459 | 68,4 | 1224,9 | 0,165 | 0,205 |
| 2,76 | 10,14 | 16,441 | 0,799 | 0,066 | 0,200 | 0,433 | 68,6 | 1491,6 | 0,177 | 0,168 |
| 2,82 | 10,36 | 16,899 | 0,819 | 0,065 | 0,200 | 0,442 | 68,6 | 1620,5 | 0,191 | 0,159 |
| 100 mbar | | | | | | | | | | |
| $F_{G,m}$ | $w_{L,m}$ | \dot{m}_K | $x_{1,K}$ | $x_{1,ZS4}$ | $p_{ges,K}$ | $x_{1,m}$ | $T_{b,m}$ | dp/dz_m | h_L | HETP _{ges} |
| Pa ^{0,5} | m ³ m ⁻² h ⁻¹ | kg h ⁻¹ | mol ₁ | mol ₁ | bar | mol ₁ | °C | Pa m ⁻¹ | m ³ m ⁻³ | m |
| 0,43 | 1,08 | 1,747 | 0,654 | 0,125 | 0,099 | 0,390 | 53,4 | 55 | | 0,282 |
| 0,60 | 1,50 | 2,434 | 0,669 | 0,127 | 0,100 | 0,398 | 53,6 | 76 | | 0,277 |
| 0,60 | 1,51 | 2,460 | 0,671 | 0,121 | 0,099 | 0,396 | 53,4 | 42,4 | | 0,266 |
| 0,91 | 2,30 | 3,714 | 0,617 | 0,113 | 0,101 | 0,365 | 54,0 | 87,4 | 0,074 | 0,279 |

| $F_{G,m}$ | $w_{L,m}$ | \dot{m}_K | $x_{1,K}$ | $x_{1,ZS4}$ | $p_{ges,K}$ | $x_{1,m}$ | $T_{b,m}$ | dp/dz_m | h_L | HETP _{ges} |
|-------------------|--|--------------------|------------------|------------------|-------------|------------------|-----------|--------------------|--------------------------------|---------------------|
| Pa ^{0,5} | m ³ m ⁻² h ⁻¹ | kg h ⁻¹ | mol ₁ | mol ₁ | bar | mol ₁ | °C | Pa m ⁻¹ | m ³ m ⁻³ | m |
| 1,15 | 2,95 | 4,820 | 0,823 | 0,184 | 0,103 | 0,503 | 53,8 | 119,5 | 0,064 | 0,269 |
| 1,17 | 3,00 | 4,892 | 0,783 | 0,165 | 0,103 | 0,474 | 53,9 | 115,7 | 0,067 | 0,275 |
| 1,18 | 2,94 | 4,742 | 0,622 | 0,126 | 0,099 | 0,374 | 53,6 | 123,3 | | 0,296 |
| 1,35 | 3,43 | 5,549 | 0,656 | 0,144 | 0,101 | 0,400 | 53,7 | 170,3 | | 0,303 |
| 1,40 | 3,52 | 5,678 | 0,620 | 0,131 | 0,100 | 0,375 | 53,9 | 162,3 | | 0,302 |
| 1,52 | 3,85 | 6,236 | 0,604 | 0,123 | 0,099 | 0,364 | 54,1 | 304,3 | | 0,288 |
| 1,68 | 4,26 | 6,900 | 0,672 | 0,143 | 0,101 | 0,408 | 54,0 | 242,0 | 0,088 | 0,296 |
| 1,76 | 4,46 | 7,197 | 0,615 | 0,126 | 0,101 | 0,370 | 54,3 | 263,4 | 0,090 | 0,295 |
| 2,00 | 5,18 | 8,418 | 0,761 | 0,169 | 0,103 | 0,465 | 54,4 | 339,9 | 0,087 | 0,287 |
| 2,10 | 5,31 | 8,560 | 0,598 | 0,113 | 0,099 | 0,356 | 54,4 | 400,2 | | 0,286 |
| 2,27 | 5,86 | 9,506 | 0,669 | 0,124 | 0,101 | 0,396 | 54,6 | 484,2 | 0,101 | 0,272 |
| 2,52 | 6,65 | 10,849 | 0,780 | 0,149 | 0,103 | 0,464 | 55,1 | 652,7 | 0,107 | 0,257 |
| 2,57 | 6,77 | 11,069 | 0,779 | 0,146 | 0,103 | 0,462 | 55,1 | 669,2 | | 0,253 |
| 2,71 | 7,27 | 11,923 | 0,798 | 0,124 | 0,103 | 0,461 | 55,5 | 891,5 | 0,134 | 0,226 |
| 2,72 | 7,20 | 11,817 | 0,699 | 0,070 | 0,101 | 0,384 | 55,9 | 1001,3 | 0,149 | 0,197 |
| 2,73 | 7,24 | 11,779 | 0,599 | 0,059 | 0,102 | 0,329 | 56,3 | 1123,8 | 0,151 | 0,200 |
| 2,73 | 7,17 | 11,646 | 0,632 | 0,075 | 0,101 | 0,353 | 55,6 | 873,4 | | 0,220 |

50 mbar

| $F_{G,m}$ | $w_{L,m}$ | \dot{m}_K | $x_{1,K}$ | $x_{1,ZS4}$ | $p_{ges,K}$ | $x_{1,m}$ | $T_{b,m}$ | dp/dz_m | h_L | HETP _{ges} |
|-------------------|--|--------------------|------------------|------------------|-------------|------------------|-----------|--------------------|--------------------------------|---------------------|
| Pa ^{0,5} | m ³ m ⁻² h ⁻¹ | kg h ⁻¹ | mol ₁ | mol ₁ | bar | mol ₁ | °C | Pa m ⁻¹ | m ³ m ⁻³ | m |
| 0,94 | 1,68 | 2,771 | 0,738 | 0,151 | 0,049 | 0,445 | 40,5 | 96 | | 0,294 |
| 1,19 | 2,13 | 3,509 | 0,714 | 0,154 | 0,049 | 0,434 | 40,7 | 141 | | 0,307 |
| 1,19 | 2,13 | 3,509 | 0,714 | 0,154 | 0,049 | 0,434 | 40,7 | 141,2 | | 0,307 |
| 1,37 | 2,49 | 4,038 | 0,637 | 0,156 | 0,050 | 0,396 | 41,8 | 171,2 | | 0,339 |
| 1,56 | 2,83 | 4,649 | 0,699 | 0,155 | 0,049 | 0,427 | 41,2 | 237,2 | | 0,315 |
| 1,58 | 2,98 | 4,914 | 0,805 | 0,190 | 0,053 | 0,498 | 42,4 | 213,5 | 0,075 | 0,304 |
| 1,59 | 2,89 | 4,678 | 0,589 | 0,136 | 0,050 | 0,363 | 42,1 | 217,2 | | 0,334 |
| 1,63 | 3,09 | 5,083 | 0,812 | 0,197 | 0,053 | 0,505 | 42,5 | 245,6 | | 0,307 |
| 1,75 | 3,31 | 5,455 | 0,795 | 0,189 | 0,053 | 0,492 | 42,6 | 265,5 | 0,076 | 0,306 |
| 1,88 | 3,46 | 5,595 | 0,618 | 0,135 | 0,051 | 0,377 | 42,5 | 322,0 | | 0,322 |
| 2,06 | 3,79 | 6,131 | 0,611 | 0,125 | 0,050 | 0,368 | 42,5 | 385,6 | | 0,309 |
| 2,30 | 4,27 | 6,951 | 0,694 | 0,134 | 0,050 | 0,414 | 42,6 | 517,6 | | 0,289 |
| 2,61 | 5,07 | 8,359 | 0,734 | 0,115 | 0,049 | 0,425 | 43,5 | 895,4 | | 0,248 |
| 2,64 | 5,21 | 8,574 | 0,790 | 0,155 | 0,053 | 0,473 | 44,2 | 662,7 | 0,096 | 0,274 |
| 2,68 | 5,13 | 8,375 | 0,712 | 0,110 | 0,050 | 0,411 | 43,6 | 798,1 | | 0,251 |
| 2,79 | 5,59 | 9,214 | 0,736 | 0,110 | 0,050 | 0,423 | 44,3 | 1123,0 | | 0,237 |
| 3,04 | 6,27 | 10,388 | 0,801 | 0,110 | 0,054 | 0,456 | 45,5 | 1057,1 | 0,132 | 0,222 |
| 3,05 | 5,98 | 9,793 | 0,803 | 0,117 | 0,050 | 0,460 | 44,0 | 1043,4 | | 0,230 |

20 mbar

| $F_{G,m}$ | $w_{L,m}$ | \dot{m}_K | $x_{1,K}$ | $x_{1,ZS4}$ | $p_{ges,K}$ | $x_{1,m}$ | $T_{b,m}$ | dp/dz_m | h_L | HETP _{ges} |
|-------------------|--|--------------------|------------------|------------------|-------------|------------------|-----------|--------------------|--------------------------------|---------------------|
| Pa ^{0,5} | m ³ m ⁻² h ⁻¹ | kg h ⁻¹ | mol ₁ | mol ₁ | bar | mol ₁ | °C | Pa m ⁻¹ | m ³ m ⁻³ | m |
| 1,23 | 1,54 | 2,572 | 0,837 | 0,208 | 0,022 | 0,522 | 28,4 | 152 | 0,069 | 0,313 |
| 1,37 | 1,87 | 3,082 | 0,648 | 0,148 | 0,026 | 0,398 | 31,4 | 205 | | 0,337 |
| 1,45 | 1,86 | 3,097 | 0,826 | 0,208 | 0,023 | 0,517 | 28,9 | 204,8 | 0,071 | 0,320 |
| 1,66 | 2,09 | 3,452 | 0,606 | 0,138 | 0,021 | 0,372 | 28,8 | 302,8 | | 0,336 |
| 1,71 | 2,20 | 3,645 | 0,813 | 0,199 | 0,022 | 0,506 | 29,4 | 279,2 | 0,076 | 0,324 |
| 1,89 | 2,40 | 3,968 | 0,635 | 0,142 | 0,021 | 0,389 | 29,0 | 340,4 | | 0,334 |
| 2,08 | 2,73 | 4,485 | 0,641 | 0,141 | 0,021 | 0,391 | 30,1 | 457,4 | | 0,332 |
| 2,30 | 3,15 | 5,252 | 0,829 | 0,187 | 0,023 | 0,508 | 31,1 | 515,5 | 0,090 | 0,293 |
| 2,40 | 3,35 | 5,537 | 0,827 | 0,187 | 0,023 | 0,507 | 31,5 | 570,8 | 0,090 | 0,301 |
| 2,59 | 3,69 | 6,073 | 0,676 | 0,121 | 0,022 | 0,399 | 32,7 | 805,9 | | 0,282 |
| 2,78 | 4,00 | 6,590 | 0,820 | 0,131 | 0,023 | 0,476 | 33,3 | 903,0 | 0,113 | 0,255 |
| 2,82 | 4,28 | 7,074 | 0,804 | 0,123 | 0,024 | 0,463 | 33,9 | 951,6 | 0,126 | 0,249 |
| 2,83 | 4,21 | 6,954 | 0,723 | 0,128 | 0,024 | 0,425 | 33,9 | 943,8 | | 0,271 |
| 2,86 | 4,22 | 6,977 | 0,700 | 0,099 | 0,023 | 0,400 | 33,6 | 971,1 | | 0,244 |
| 2,88 | 4,49 | 7,442 | 0,794 | 0,123 | 0,025 | 0,458 | 33,9 | 984,2 | 0,125 | 0,245 |



Tabelle 9.25: Rohdaten der Trennleistungsmessungen mit Mellapak 500.X und MB/MP

| 950 mbar | | | | | | | | | | |
|-------------------|--|--------------------|------------------|------------------|-------------|------------------|-----------|--------------------|--------------------------------|---------------------|
| $F_{G,m}$ | $w_{L,m}$ | \dot{m}_K | $x_{1,K}$ | $x_{1,ZS4}$ | $p_{ges,K}$ | $x_{1,m}$ | $T_{b,m}$ | dp/dz_m | h_L | HETP _{ges} |
| Pa ^{0,5} | m ³ m ⁻² h ⁻¹ | kg h ⁻¹ | mol ₁ | mol ₁ | bar | mol ₁ | °C | Pa m ⁻¹ | m ³ m ⁻³ | m |
| 0,91 | 7,04 | 10,458 | 0,577 | 0,176 | 0,953 | 0,376 | 104,2 | 59 | 0,088 | 0,252 |
| 1,07 | 8,24 | 12,224 | 0,559 | 0,174 | 0,952 | 0,366 | 104,2 | 74 | 0,081 | 0,258 |
| 1,09 | 8,40 | 12,460 | 0,553 | 0,178 | 0,952 | 0,366 | 104,3 | 77,2 | | 0,264 |
| 1,15 | 8,90 | 13,194 | 0,570 | 0,176 | 0,952 | 0,373 | 104,3 | 85,4 | | 0,255 |
| 1,26 | 9,74 | 14,435 | 0,554 | 0,175 | 0,952 | 0,364 | 104,3 | 98,4 | 0,096 | 0,260 |
| 1,41 | 10,86 | 16,103 | 0,548 | 0,169 | 0,951 | 0,359 | 104,3 | 122,2 | 0,115 | 0,257 |
| 1,43 | 11,04 | 16,343 | 0,547 | 0,170 | 0,950 | 0,359 | 104,4 | 137,4 | | 0,258 |
| 1,70 | 13,10 | 19,412 | 0,545 | 0,167 | 0,950 | 0,356 | 104,4 | 173,5 | 0,102 | 0,255 |
| 1,79 | 13,78 | 20,452 | 0,543 | 0,161 | 0,949 | 0,352 | 104,3 | 209,6 | | 0,249 |
| 1,91 | 14,69 | 21,793 | 0,540 | 0,159 | 0,949 | 0,349 | 104,3 | 234,0 | 0,126 | 0,248 |
| 2,01 | 15,44 | 22,873 | 0,511 | 0,146 | 0,950 | 0,328 | 104,5 | 253,9 | 0,138 | 0,244 |
| 2,08 | 16,03 | 23,750 | 0,515 | 0,150 | 0,950 | 0,332 | 104,5 | 289,0 | | 0,246 |
| 200 mbar | | | | | | | | | | |
| $F_{G,m}$ | $w_{L,m}$ | \dot{m}_K | $x_{1,K}$ | $x_{1,ZS4}$ | $p_{ges,K}$ | $x_{1,m}$ | $T_{b,m}$ | dp/dz_m | h_L | HETP _{ges} |
| Pa ^{0,5} | m ³ m ⁻² h ⁻¹ | kg h ⁻¹ | mol ₁ | mol ₁ | bar | mol ₁ | °C | Pa m ⁻¹ | m ³ m ⁻³ | m |
| 0,65 | 2,34 | 3,712 | 0,884 | 0,316 | 0,200 | 0,600 | 66,2 | 36 | | 0,285 |
| 0,72 | 2,57 | 4,092 | 0,881 | 0,297 | 0,200 | 0,589 | 66,2 | 40 | 0,061 | 0,288 |
| 1,01 | 3,62 | 5,728 | 0,847 | 0,293 | 0,199 | 0,570 | 66,4 | 66,2 | | 0,317 |
| 1,09 | 3,91 | 6,212 | 0,843 | 0,287 | 0,199 | 0,565 | 66,4 | 72,8 | 0,069 | 0,312 |
| 1,39 | 4,98 | 7,912 | 0,831 | 0,263 | 0,199 | 0,547 | 66,5 | 121,6 | | 0,304 |
| 1,56 | 5,60 | 8,904 | 0,820 | 0,269 | 0,200 | 0,545 | 66,6 | 150,3 | 0,086 | 0,315 |
| 1,62 | 5,74 | 9,076 | 0,598 | 0,139 | 0,200 | 0,369 | 67,8 | 162,2 | 0,090 | 0,303 |
| 1,77 | 6,34 | 10,120 | 0,814 | 0,249 | 0,199 | 0,532 | 66,8 | 204,2 | 0,102 | 0,300 |
| 2,02 | 7,27 | 11,555 | 0,810 | 0,249 | 0,200 | 0,529 | 66,9 | 283,4 | 0,106 | 0,306 |
| 2,11 | 7,59 | 12,061 | 0,810 | 0,238 | 0,200 | 0,524 | 67,0 | 323,5 | | 0,299 |
| 2,25 | 8,08 | 12,871 | 0,811 | 0,233 | 0,200 | 0,522 | 67,1 | 367,9 | 0,113 | 0,292 |
| 2,48 | 8,83 | 13,981 | 0,622 | 0,135 | 0,200 | 0,378 | 68,0 | 418,6 | 0,106 | 0,287 |
| 2,55 | 9,19 | 14,630 | 0,822 | 0,236 | 0,199 | 0,529 | 67,0 | 466,6 | 0,109 | 0,289 |
| 2,60 | 9,54 | 15,307 | 0,841 | 0,197 | 0,200 | 0,519 | 67,5 | 826,6 | 0,133 | 0,244 |
| 100 mbar | | | | | | | | | | |
| $F_{G,m}$ | $w_{L,m}$ | \dot{m}_K | $x_{1,K}$ | $x_{1,ZS4}$ | $p_{ges,K}$ | $x_{1,m}$ | $T_{b,m}$ | dp/dz_m | h_L | HETP _{ges} |
| Pa ^{0,5} | m ³ m ⁻² h ⁻¹ | kg h ⁻¹ | mol ₁ | mol ₁ | bar | mol ₁ | °C | Pa m ⁻¹ | m ³ m ⁻³ | m |
| 1,23 | 3,12 | 5,047 | 0,837 | 0,261 | 0,099 | 0,549 | 52,8 | 99 | | 0,325 |
| 1,29 | 3,29 | 5,312 | 0,832 | 0,263 | 0,099 | 0,548 | 52,8 | 106 | 0,070 | 0,330 |
| 1,40 | 3,56 | 5,770 | 0,830 | 0,308 | 0,100 | 0,569 | 53,0 | 127,9 | | 0,330 |
| 1,67 | 4,21 | 6,757 | 0,612 | 0,173 | 0,099 | 0,393 | 54,1 | 171,9 | 0,079 | 0,342 |
| 1,76 | 4,47 | 7,246 | 0,816 | 0,290 | 0,098 | 0,553 | 53,0 | 200,9 | 0,084 | 0,328 |
| 1,85 | 4,68 | 7,576 | 0,811 | 0,292 | 0,098 | 0,551 | 53,0 | 216,3 | 0,087 | 0,333 |
| 1,97 | 5,08 | 8,184 | 0,824 | 0,310 | 0,100 | 0,567 | 53,5 | 240,9 | 0,087 | 0,338 |
| 2,05 | 5,28 | 8,538 | 0,823 | 0,288 | 0,100 | 0,556 | 53,6 | 268,0 | 0,107 | 0,321 |
| 2,08 | 5,33 | 8,582 | 0,642 | 0,166 | 0,102 | 0,404 | 54,7 | 288,9 | 0,096 | 0,319 |
| 2,21 | 5,61 | 9,026 | 0,610 | 0,159 | 0,100 | 0,385 | 54,5 | 319,2 | | 0,324 |
| 2,25 | 5,80 | 9,378 | 0,807 | 0,287 | 0,100 | 0,547 | 53,7 | 325,3 | 0,095 | 0,333 |
| 2,43 | 6,28 | 10,148 | 0,810 | 0,291 | 0,100 | 0,550 | 53,8 | 386,9 | 0,097 | 0,334 |
| 2,49 | 6,35 | 10,222 | 0,604 | 0,151 | 0,100 | 0,377 | 54,7 | 425,5 | 0,087 | 0,314 |
| 2,60 | 6,67 | 10,716 | 0,615 | 0,146 | 0,100 | 0,380 | 54,8 | 488,7 | | 0,307 |
| 2,74 | 7,20 | 11,747 | 0,832 | 0,225 | 0,100 | 0,529 | 54,4 | 708,1 | 0,116 | 0,269 |
| 2,76 | 7,26 | 11,846 | 0,753 | 0,164 | 0,100 | 0,459 | 55,1 | 846,2 | 0,156 | 0,260 |
| 50 mbar | | | | | | | | | | |
| $F_{G,m}$ | $w_{L,m}$ | \dot{m}_K | $x_{1,K}$ | $x_{1,ZS4}$ | $p_{ges,K}$ | $x_{1,m}$ | $T_{b,m}$ | dp/dz_m | h_L | HETP _{ges} |
| Pa ^{0,5} | m ³ m ⁻² h ⁻¹ | kg h ⁻¹ | mol ₁ | mol ₁ | bar | mol ₁ | °C | Pa m ⁻¹ | m ³ m ⁻³ | m |
| 0,60 | 1,09 | 1,793 | 0,695 | 0,156 | 0,051 | 0,426 | 41,9 | 32 | 0,054 | 0,318 |
| 0,89 | 1,62 | 2,646 | 0,657 | 0,166 | 0,051 | 0,412 | 42,0 | 57 | 0,061 | 0,352 |

| $F_{G,m}$ | $w_{L,m}$ | \dot{m}_K | $x_{1,K}$ | $x_{1,ZS4}$ | $p_{ges,K}$ | $x_{1,m}$ | $T_{b,m}$ | dp/dz_m | h_L | HETP _{ges} |
|-------------------|--|--------------------|------------------|------------------|-------------|------------------|-----------|--------------------|--------------------------------|---------------------|
| Pa ^{0,5} | m ³ m ⁻² h ⁻¹ | kg h ⁻¹ | mol ₁ | mol ₁ | bar | mol ₁ | °C | Pa m ⁻¹ | m ³ m ⁻³ | m |
| 1,18 | 2,14 | 3,467 | 0,596 | 0,152 | 0,051 | 0,374 | 42,5 | 93,5 | 0,067 | 0,367 |
| 1,66 | 2,99 | 4,870 | 0,666 | 0,189 | 0,049 | 0,428 | 41,8 | 177,3 | | 0,382 |
| 1,77 | 3,21 | 5,236 | 0,667 | 0,183 | 0,049 | 0,425 | 41,9 | 204,5 | 0,074 | 0,370 |
| 1,93 | 3,53 | 5,758 | 0,657 | 0,180 | 0,050 | 0,418 | 42,3 | 248,7 | | 0,371 |
| 2,11 | 3,85 | 6,261 | 0,659 | 0,174 | 0,049 | 0,416 | 42,3 | 295,4 | 0,082 | 0,365 |
| 2,25 | 4,19 | 6,787 | 0,589 | 0,148 | 0,051 | 0,368 | 43,4 | 335,2 | 0,085 | 0,359 |
| 2,46 | 4,58 | 7,460 | 0,679 | 0,175 | 0,050 | 0,427 | 42,8 | 394,2 | 0,091 | 0,352 |
| 2,62 | 4,91 | 7,961 | 0,641 | 0,164 | 0,050 | 0,403 | 43,2 | 468,9 | 0,098 | 0,359 |
| 2,78 | 5,29 | 8,661 | 0,718 | 0,161 | 0,050 | 0,440 | 43,4 | 591,2 | 0,102 | 0,311 |
| 2,87 | 5,68 | 9,347 | 0,742 | 0,135 | 0,050 | 0,438 | 44,4 | 902,8 | 0,129 | 0,265 |
| 2,89 | 5,52 | 9,092 | 0,728 | 0,136 | 0,048 | 0,432 | 43,4 | 799,1 | 0,115 | 0,274 |
| 20 mbar | | | | | | | | | | |
| $F_{G,m}$ | $w_{L,m}$ | \dot{m}_K | $x_{1,K}$ | $x_{1,ZS4}$ | $p_{ges,K}$ | $x_{1,m}$ | $T_{b,m}$ | dp/dz_m | h_L | HETP _{ges} |
| Pa ^{0,5} | m ³ m ⁻² h ⁻¹ | kg h ⁻¹ | mol ₁ | mol ₁ | bar | mol ₁ | °C | Pa m ⁻¹ | m ³ m ⁻³ | m |
| 0,96 | 1,11 | 1,827 | 0,598 | 0,164 | 0,020 | 0,381 | 27,6 | 73 | 0,058 | 0,391 |
| 1,21 | 1,41 | 2,321 | 0,586 | 0,168 | 0,020 | 0,377 | 28,0 | 105 | | 0,405 |
| 1,55 | 1,83 | 3,008 | 0,580 | 0,171 | 0,020 | 0,376 | 28,5 | 166,2 | 0,069 | 0,413 |
| 1,79 | 2,16 | 3,550 | 0,610 | 0,179 | 0,020 | 0,395 | 28,9 | 216,4 | 0,071 | 0,409 |
| 2,08 | 2,58 | 4,243 | 0,675 | 0,208 | 0,020 | 0,441 | 29,1 | 301,1 | 0,086 | 0,408 |
| 2,29 | 2,87 | 4,730 | 0,654 | 0,186 | 0,020 | 0,420 | 29,8 | 355,3 | 0,088 | 0,380 |
| 2,36 | 2,98 | 4,911 | 0,692 | 0,196 | 0,020 | 0,444 | 29,8 | 389,4 | 0,088 | 0,379 |
| 2,52 | 3,22 | 5,281 | 0,673 | 0,187 | 0,020 | 0,430 | 30,2 | 444,5 | | 0,381 |
| 2,61 | 3,38 | 5,548 | 0,672 | 0,177 | 0,020 | 0,424 | 30,6 | 493,0 | 0,094 | 0,364 |
| 2,76 | 3,65 | 6,001 | 0,685 | 0,165 | 0,020 | 0,425 | 31,2 | 581,2 | 0,096 | 0,338 |
| 2,87 | 3,90 | 6,433 | 0,707 | 0,151 | 0,020 | 0,429 | 31,7 | 688,5 | 0,105 | 0,306 |
| 2,99 | 4,16 | 6,873 | 0,718 | 0,136 | 0,021 | 0,427 | 32,3 | 780,5 | 0,118 | 0,282 |





