



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 „wettered 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 $n_{th} = 1$.

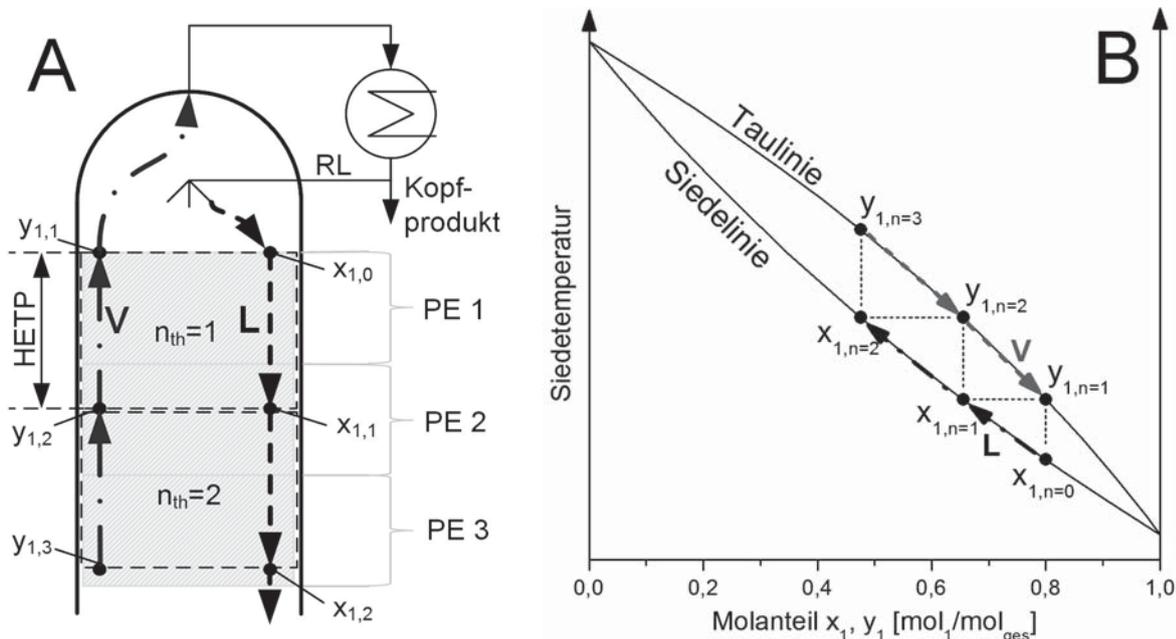


Abbildung 2.1: A: Schematische Darstellung des Gegenstroms von Dampf und Flüssigkeit in einer Rektifikationskolonne; B: Darstellung der resultierenden Molanteile an den Übergängen der theoretischen Stufen im T-xy-Diagramm

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.

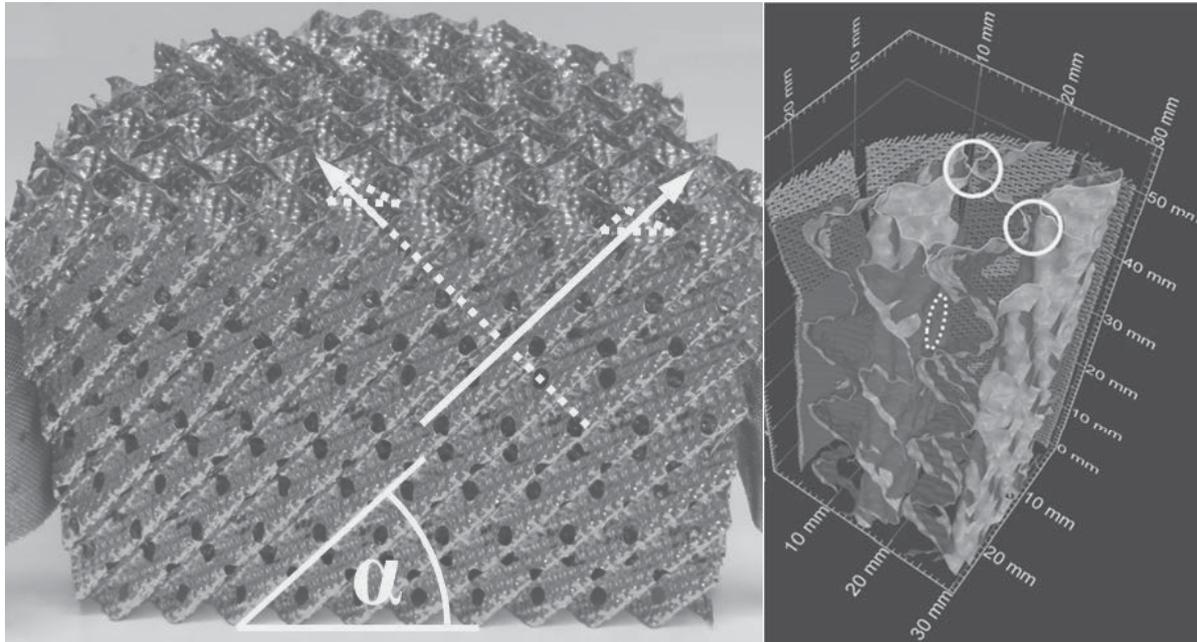


Abbildung 2.2: Links: Hälfte eines DN 150 Packungselementes (Mellapak 500.Y); Rechts: Schnitt durch ein computertomographisches Bild eines Packungselementes DN50 (Mellapak 500.Y, eigene Messung), Kreise: Kontaktpunkte der Packungslagen, gestricheltes Oval: Berührungsebene der Gasströmung durch Kanäle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